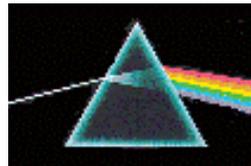


Spettrometria.

Introduzione.

Lo studio degli spettri di emissione e di assorbimento è stato sicuramente uno degli aspetti che hanno maggiormente contribuito alla crisi della meccanica classica a cavallo tra il diciannovesimo ed il ventesimo secolo.

Certo, alcuni fenomeni come la **dispersione della luce solare** nei **colori dell'arcobaleno** ad opera di un prisma di rifrazione erano già noti agli antichi, ma è alla fine del 1800 che si comincia a studiare più rigorosamente la spettroscopia di emissione e di assorbimento di diversi elementi chimici, studi che hanno delineato diversi quesiti cui non si era in grado di dare una risposta soddisfacente.



Perché **gli atomi emettono o assorbono solo a certe frequenze discrete**, per cui gli spettri atomici e molecolari sono caratterizzati da una serie di righe discrete e non da uno spettro continuo?

Se pensiamo da un **punto di vista classico** ad un atomo come un sistema in cui **all'elettrone è permesso occupare qualsiasi stato energetico**, certo non riusciamo a dare una spiegazione ad un tale fenomeno. È solo **ipotizzando che l'energia di atomi e molecole sia circoscritta a valori ben determinati** che si può spiegare il motivo per cui essi la cedono in quantità discrete.

Se un atomo, dopo aver ricevuto una certa quantità di energia dall'ambiente esterno, si trova in uno stato eccitato, ovvero in uno stato che non corrisponde ad un minimo di energia, questo emette radiazione sotto forma di fotone effettuando un “**salto quantico**” da un livello energetico discreto ad un altro. Come vedremo meglio in seguito, la differenza di energia ΔE fra questi due livelli è pari all'energia del fotone emesso secondo la relazione

$$\Delta E = h\nu$$

dove h è la costante di Planck che vale $6.626 \cdot 10^{-34}$ J Hz⁻¹ e ν è la frequenza del fotone emesso.

Questa nuova teoria della quantizzazione dell'energia ha aperto la strada alla prima formulazione della meccanica quantistica e, poiché lo **spettro di un elemento chimico** è per noi una sorta di sua **impronta digitale**, ha segnato l'inizio del grande sviluppo della spettroscopia in quanto scienza capace di fornire nuove e importanti conoscenze sulla natura fisica delle cose, da quelle che si trovano su questo pianeta alle stelle che da noi distano milioni di anni luce.

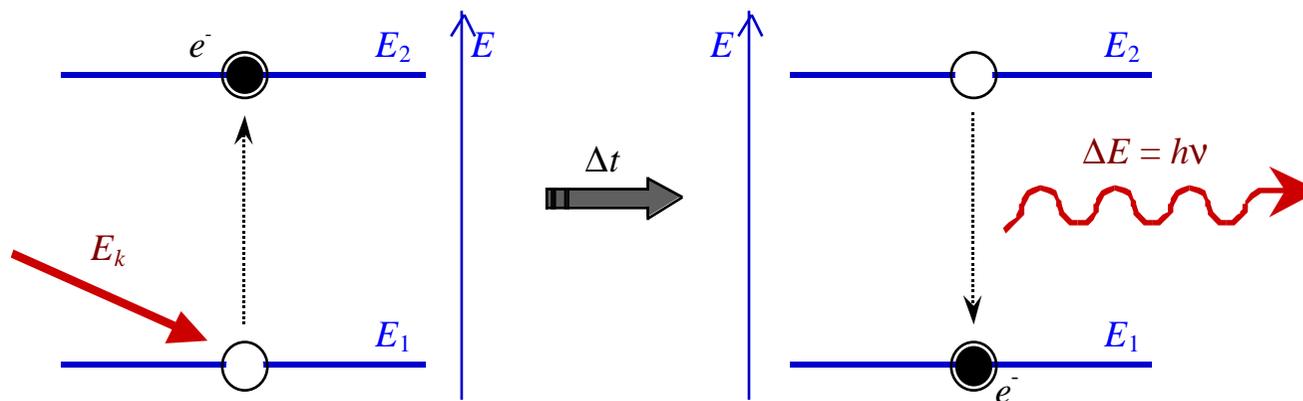
Le lampade a scarica.

L'emissione di fotoni: $\Delta E = h\nu$

sorgenti luminose classificate all'interno di due grandi categorie:

- sorgenti che emettono luce per **effetto termico**, come le lampade ad incandescenza in cui viene fatta scorrere corrente elettrica all'interno di un filamento metallico che si riscalda per effetto Joule fino a divenire incandescente (emissione approssimabile a quella di corpo nero)
- sorgenti che emettono per effetto dell'**eccitazione da parte di agenti esterni** delle molecole dei materiali di cui sono costituite, come i laser e la **lampade a scarica** dei gas.

L'emissione dalle lampade a scarica è caratterizzata dai cosiddetti **spettri a righe**, ovvero da spettri in cui sono presenti solo certe lunghezze d'onda caratteristiche dell'elemento chimico considerato.



(Fig.1) Schema dell'eccitazione e della diseccitazione di una molecola di gas con conseguente emissione di un fotone.

- nei sistemi atomici, quindi anche i gas, possono esistere solo in stati di energia ben definita.
- incremento di energia del sistema solo passando da un livello energetico consentito dalle leggi della meccanica quantistica ad un altro livello consentito da queste stesse leggi.

Nella **scarica elettrica nei gas** gli ioni positivi e negativi o gli elettroni, urtando violentemente contro le molecole del gas, cedono a queste parte della loro energia cinetica. L'energia in eccesso (ΔE) viene acquistata da un particolare elettrone che viene così promosso ad un orbitale avente energia superiore rispetto a quello occupato quando il sistema è in uno stato di quiete.

la molecola si trova, quindi, a popolare un livello energetico superiore rispetto allo stato fondamentale (si dice che **la molecola si trova in uno stato eccitato**).

Il sistema rimane in tale stato per un tempo Δt piuttosto breve poiché esso non è uno stato di equilibrio per il sistema e risulta dunque essere instabile, dopo di che la molecola torna nel suo stato fondamentale emettendo sotto forma di fotone l'energia acquistata. Poiché questa è uguale alla differenza fra i due valori di energia consentiti, chiamiamoli E_2 ed E_1 , il fotone emesso avrà energia:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

dove $\nu = c/\lambda$ è la frequenza del fotone emesso.

I processi di scarica in un gas a bassa pressione

- le molecole di un gas sono generalmente neutre, quindi di norma un gas è un isolante. In realtà è facile osservare che **ogni gas ha una debole conducibilità** dovuta al fatto che in esso sono sempre presenti degli ioni per opera di agenti esterni che, colpendo alcune molecole, riescono a strappare loro elettroni dando luogo ad un processo di ionizzazione. Si producono così ioni positivi ed elettroni.

- se il gas non contiene molecole dotate di affinità elettronica, ciascun elettrone è libero di muoversi come tale, altrimenti viene catturato da un altro atomo andando a formare uno ione negativo.

- ogni evento di ionizzazione genera una coppia di portatori di carica di segno opposto che è causa della debole conducibilità elettrica che si osserva sperimentalmente.

- i fenomeni che avvengono all'interno di un gas e lo rendono un conduttore sono in realtà assai complessi perché dipendono da molti fattori sia interni che esterni al sistema: la densità dei portatori di carica, la loro mobilità, la presenza di agenti ionizzanti o di un campo elettrico applicato.

Descrizione qualitativa dei principali fenomeni relativi a una scarica elettrica che attraversa un gas immerso in un campo elettrico.

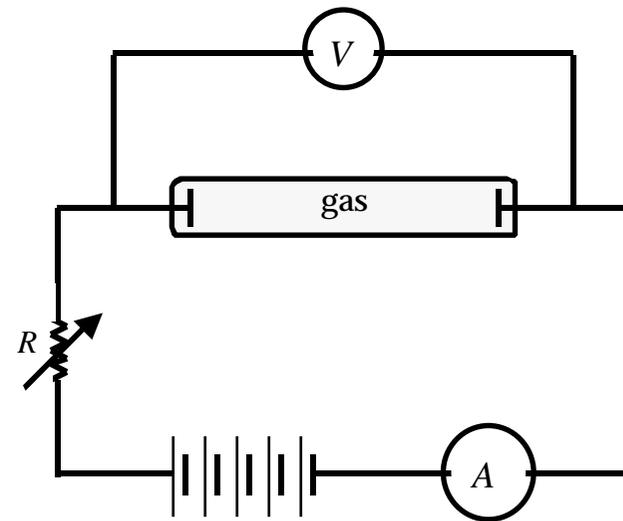
A tal fine consideriamo un'ampolla contenente un gas ai cui estremi sono presenti due elettrodi collegati ad un generatore di forza elettromotrice come quella riportata in Figura 2.

Se dall'esterno viene applicato un campo elettrico tramite gli elettrodi, il gas viene attraversato da una corrente elettrica.

Se il gas fosse un conduttore ohmico varrebbe la legge di Ohm e la corrente I_A sarebbe proporzionale alla differenza di potenziale applicata V . In realtà per un gas la **funzione che lega V ad I** è molto più complessa.

Lo studio della conduzione elettrica nei gas può essere fatto usando un dispositivo come quello mostrato in Figura 2.

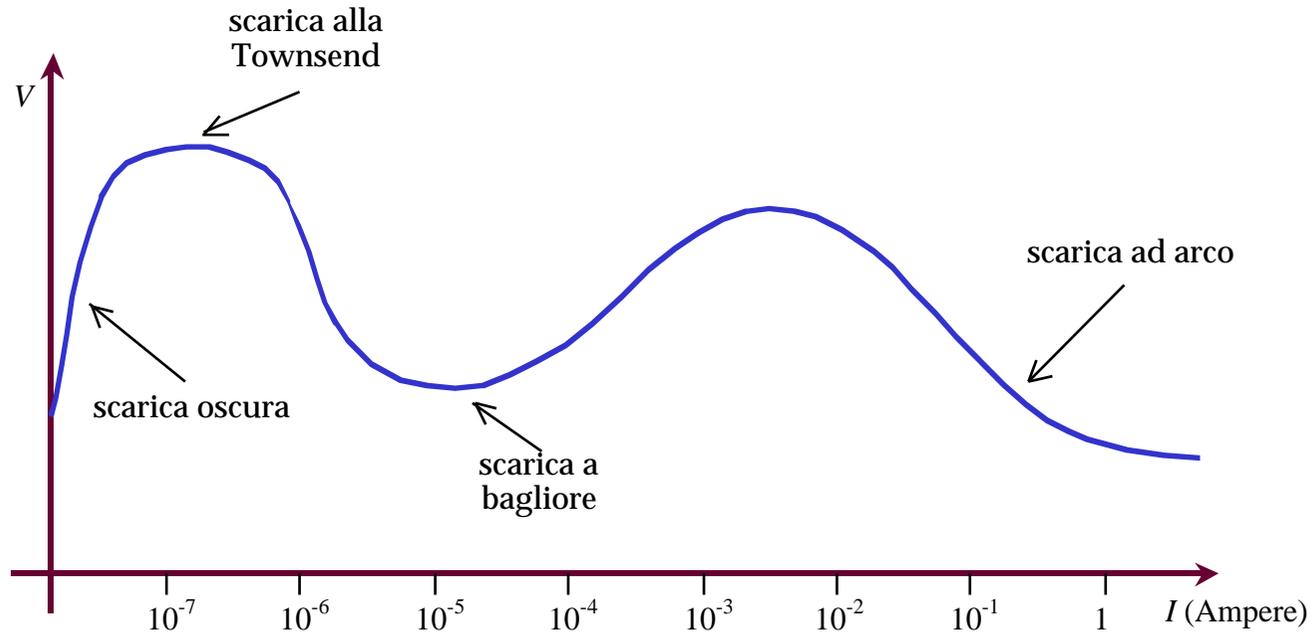
Il reostato R (detto anche potenziometro) è una resistenza variabile mediante un'opportuna regolazione meccanica; cambiando il valore di R è possibile variare la corrente che scorre nell'ampolla e che viene misurata mediante un amperometro (A); il voltmetro V permette invece di misurare la caduta di tensione ai capi degli elettrodi in funzione dell'intensità di corrente che passa attraverso il tubo.



(Fig.2) Schema dell'apparato sperimentale per produrre scariche elettriche in un'ampolla contenente un gas.

Si può quindi determinare sperimentalmente la curva $V = V(I)$ che risulta avere un andamento simile a quello riportato in Figura 3, che non si può certo definire lineare come quello dei conduttori ohmici.

Nei gas **la corrente elettrica varia** molto diversamente **a seconda della pressione** cui sono sottoposti.



(Fig.3) Grafico della curva $V = V(I)$ in un gas a bassa pressione.

Se la pressione nell'ampolla è di qualche millimetro di mercurio è possibile osservare attraverso il tubo dei fenomeni di scarica assai caratteristici che possono schematicamente suddividersi in **quattro fasi**.

- **scarica oscura.** Caratterizzata da una bassissima corrente che passa attraverso il tubo e che è dovuta ai pochi ioni che si producono all'interno del gas per effetto di agenti esterni che possono essere raggi cosmici o eventuali altre radiazioni che attraversano il tubo. In queste condizioni il potenziale – e quindi il campo elettrico applicato agli elettrodi – aumenta rapidamente ma la conducibilità rimane assai modesta poiché gli ioni presenti sono raccolti agli elettrodi ma non hanno energia sufficiente per produrre altri ioni. La scarica non è accompagnata da emissione luminosa.

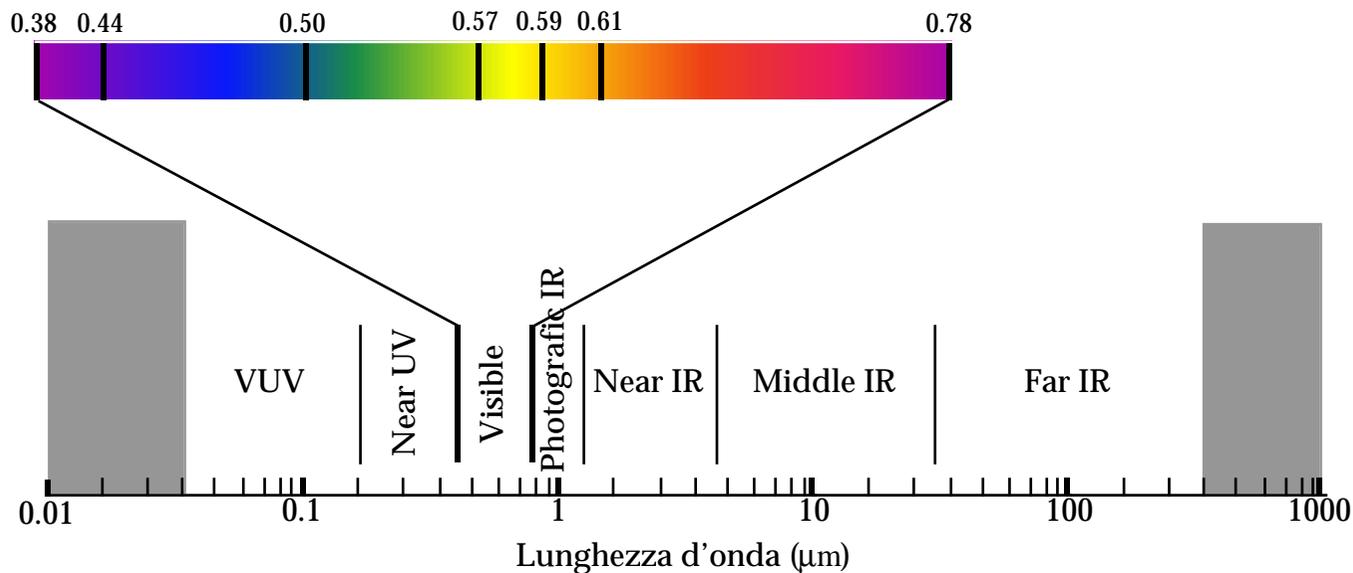
- **scarica alla Townsend.** Se si aumenta ancora la corrente, il potenziale continua a crescere velocemente e l'energia acquistata da ioni ed elettroni è tale da superare il valore richiesto affinché nell'urto successivo con un'altra molecola questa possa essere a sua volta ionizzata. Ci troviamo così in un secondo regime di conduzione chiamato Gli ioni cominciano a produrre per urto altri ioni e ad estrarre elettroni dagli atomi: in queste condizioni non c'è bisogno di un agente ionizzante esterno e la scarica si mantiene da sé. La scarica è accompagnata da una debole emissione luminosa

- **scarica a bagliore.** L'ulteriore aumento della corrente comporta un innalzamento del valore della conducibilità del gas così repentino da provocare una caduta di tensione via via decrescente ai capi degli elettrodi. Vengono prodotti molti ioni che, come nel caso precedente, sono in grado per urto di eccitare le molecole del gas dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato; gli elettroni, decadendo nuovamente nello stato fondamentale emettono radiazione elettromagnetica anche nel visibile.
- intensa illuminazione del gas nella regione centrale del tubo, detta *colonna positiva*, mentre nelle vicinanze degli elettrodi si hanno due regioni meno luminose dove il potenziale diminuisce a causa della cosiddetta *carica spaziale*, che consiste nell'accumulo in tali regioni di ioni di segno opposto a quello dell'elettrodo e che per questo è in grado di compiere azioni di schermaggio elettrostatico.
- *utilizzo nelle lampade al neon* in cui la colonna positiva si estende quasi per tutta la lunghezza del tubo e si presenta intensamente illuminata. Il colore della luce emessa dipende dal tipo di gas, per cui, cambiando il contenuto dell'ampolla, si possono ottenere tubi delle più svariate colorazioni.
- **scarica ad arco**, la sorgente predominante di ioni diventa il catodo che, bombardato da ioni positivi, si riscalda a sufficienza così da dare luogo ad un'intensa emissione termoionica di elettroni, aumentando ancor più la conducibilità del gas.

La scarica nei gas, che è stata oggetto di importanti ricerche all'inizio del ventesimo secolo, ha permesso di ottenere molte **informazioni sulla struttura degli atomi** per mezzo dello studio dei cosiddetti "potenziali critici", che sono i valori della differenza di potenziale per i quali elettroni accelerati nel tubo acquistano un'energia esattamente uguale all'energia di eccitazione dei vari livelli degli atomi, energie che hanno potuto così essere accuratamente misurate (-> cfr. **esperimento di Franck-Hertz**)

Gli spettri atomici

- **spettro di una sorgente**: insieme di tutte le onde elettromagnetiche, ordinate secondo la frequenza o la lunghezza d'onda, che tale sorgente emette.
- questo spettro può comprendere frequenze appartenenti a qualsiasi regione dello spettro elettromagnetico, che si estende dalle onde radio ai raggi γ .
- in Figura 9 é rappresentata la regione **visibile** dello spettro elettromagnetico.
- caratterizzata dal fatto che la radiazione che le appartiene può essere focalizzata, riflessa e tramite specchi e lenti in vetro o quarzo, e può essere dispersa da reticoli di diffrazione o prismi di rifrazione per misurarne opportunamente lo spettro.



(Fig.9) La regione ottica dello spettro elettromagnetico.

SPETTROSCOPIA: ANALISI IN FREQUENZA DELLA RADIATIONE EMESSA DA SORGENTI LUMINOSE (ASSORBITA O RIFLESSA).

- SPETTRO CONTINUO: ESEMPIO → CORPO NERO
- SPETTRO DISCRETO (A RIGHE): ESEMPIO → EMISSIONE O ASSORBIMENTO DA PARTE DI ATOMI

SPETTRO OTTICO DELL'ATOMO DI IDROGENO

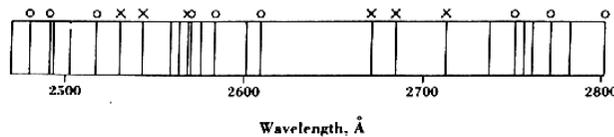


Fig. 9.1 Some lines in the ultraviolet spectrum of zinc. The lines marked X belong to one series of triplets, lines marked O belong to another series.

BALMER (1885): LE LUNGHEZZE D'ONDA DELLA SERIE DI RIGHE ERANO BEN RIPRODOTTE DALLA RELAZIONE,

$$\lambda = \left(\frac{m_1^2}{m_1^2 - 4} \right) G$$

G = COSTANTE EMPIRICA

$$m_1 = 3, 4, 5, \dots$$

ALTERNATIVAMENTE

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{G} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 3, 4, 5, \dots \\ &= R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \end{aligned}$$

$$R_H \cong 109677 \text{ cm}^{-1}$$

SONO STATE SCOPERTE E IDENTIFICATE POI ALTRE
SERIE DI RIGHE SPETTRALI:

RELAZIONE GENERALIZZATA:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m'^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$m' < m$ INTERI

LYMAN (1906)	$m' = 1,$	$m = 2, 3, 4, \dots$	ULTRAVIOLETTI
BALMER (1885)	$m' = 2,$	$m = 3, 4, 5, \dots$	VISIBILE
PASCHEN (1908)	$m' = 3,$	$m = 4, 5, \dots$	INFRA ROSSO

⇒ QUANTIZZAZIONE DEI LIVELLI

La formula determinata dagli spettroscopisti é una **legge empirica** non una relazione teorica

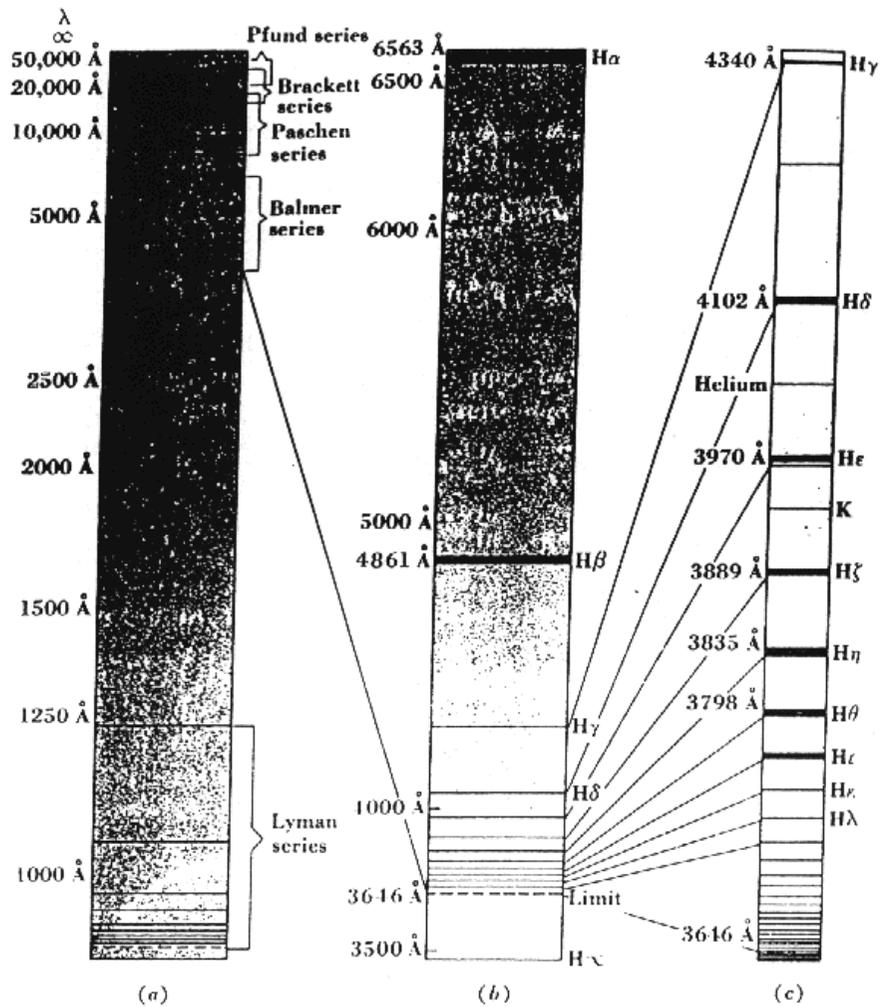


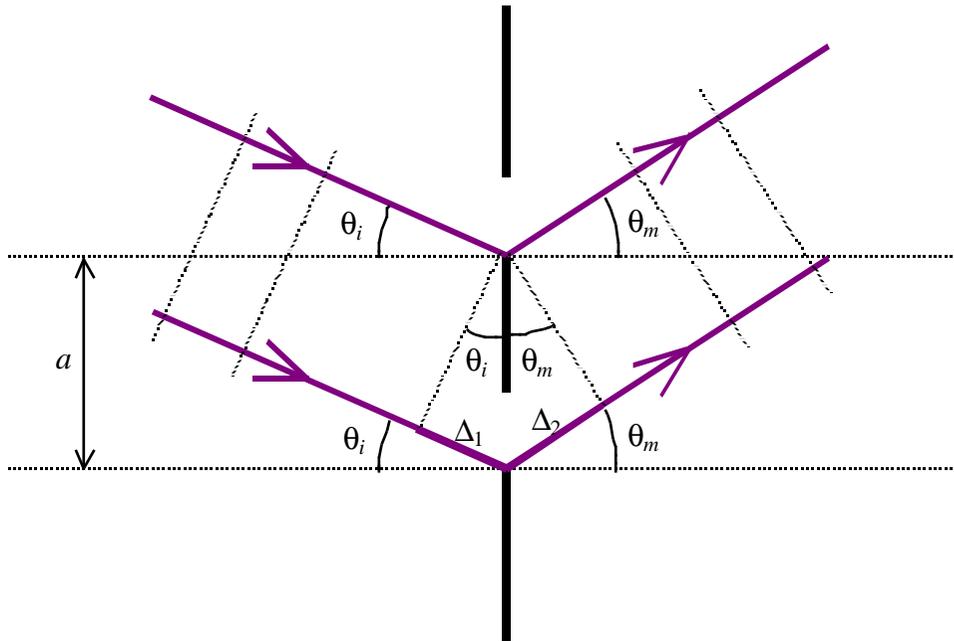
Fig. 9.2 (a) The spectrum of atomic hydrogen consists of the Lyman series in the ultraviolet, the Balmer series in the visible, and several series in the infrared region. (b) The Balmer series in greater detail. (c) A portion of the spectrum of the star ζ Tauri showing more than 20 lines of the Balmer series. (From A. W. Smith and J. N. Cooper, "Elements of Physics," 7th ed. Copyright 1964. McGraw-Hill Book Company. Used by permission.)

Come vengono osservate le righe spettrali?

Le righe spettrali possono venire osservate attraverso un prisma di dispersione o attraverso un reticolo di diffrazione. Entrambi i dispositivi permettono di “disperdere angularmente” il fascio di luce da analizzare e di mettere in relazione l’angolo di dispersione con la lunghezza d’onda della componente luminosa del fascio

Reticolo di diffrazione. Il principio di funzionamento

Per comprendere il principio di funzionamento di un reticolo, consideriamo il caso di un reticolo a riflessione e di un fronte d’onda piano incidente che forma un certo angolo θ_i con la normale al reticolo stesso, come si vede nella figura qui sotto.



(Fig.5) Schema di due fenditure vicine illuminate da raggi di luce monocromatica incidenti ad un angolo θ_i rispetto alla normale al reticolo.

La differenza di cammino fra la prima onda e la sua successiva è pari a:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = a \sin \theta_i + a \sin \theta_m \quad (9)$$

Se vogliamo avere la condizione di interferenza costruttiva dobbiamo imporre che la differenza di cammino Δ sia pari ad un multiplo intero di lunghezze d'onda, cioè dalla (9):

$$a \sin \theta_i + a \sin \theta_m = m\lambda \quad (10)$$

con $m = 0, 1, 2, \text{ ecc.}$. In questo modo infatti i raggi uscenti dal reticolo sono in fase e possono interferire costruttivamente creando zone di luce ed ombra su un eventuale schermo posto a destra del reticolo. Dalla (10) si può vedere inoltre che in caso di incidenza normale ($\theta_i = 0$) l'equazione del reticolo diventa:

$$a \sin \theta_m = m\lambda \quad (11)$$

Ancora dall'equazione (10) si deduce che l'ordine zero di interferenza, corrispondente ad $m = 0$, si ha per $\theta_m = -\theta_i$ indipendentemente da λ : dunque nell'ordine zero si sommano tutte le lunghezze d'onda che compongono la sorgente luminosa. Invece per ordini diverso da zero, corrispondenti ad $m = \pm 1, \pm 2, \text{ ecc.}$ il reticolo separa le diverse componenti spettrali della sorgente. Infatti fissato un angolo di incidenza θ_i , la direzione θ_m corrispondente a ciascun massimo principale varia al variare di λ e, contrariamente al prisma di rifrazione, tanto più grande è λ tanto maggiore è, per un determinato valore di m , la deviazione dall'ordine zero che il reticolo produce. È proprio questa la caratteristica che rende il reticolo di diffrazione uno degli strumenti migliori per l'analisi spettrale di una sorgente ottica.

Lo spettrofotometro

Il reticolo di diffrazione costituisce l'elemento principale di uno spettrofotometro, lo strumento che permette di osservare e misurare lo spettro prodotto da una sorgente luminosa, e di determinare gli elementi principali che lo compongono (righe o bande spettrali).

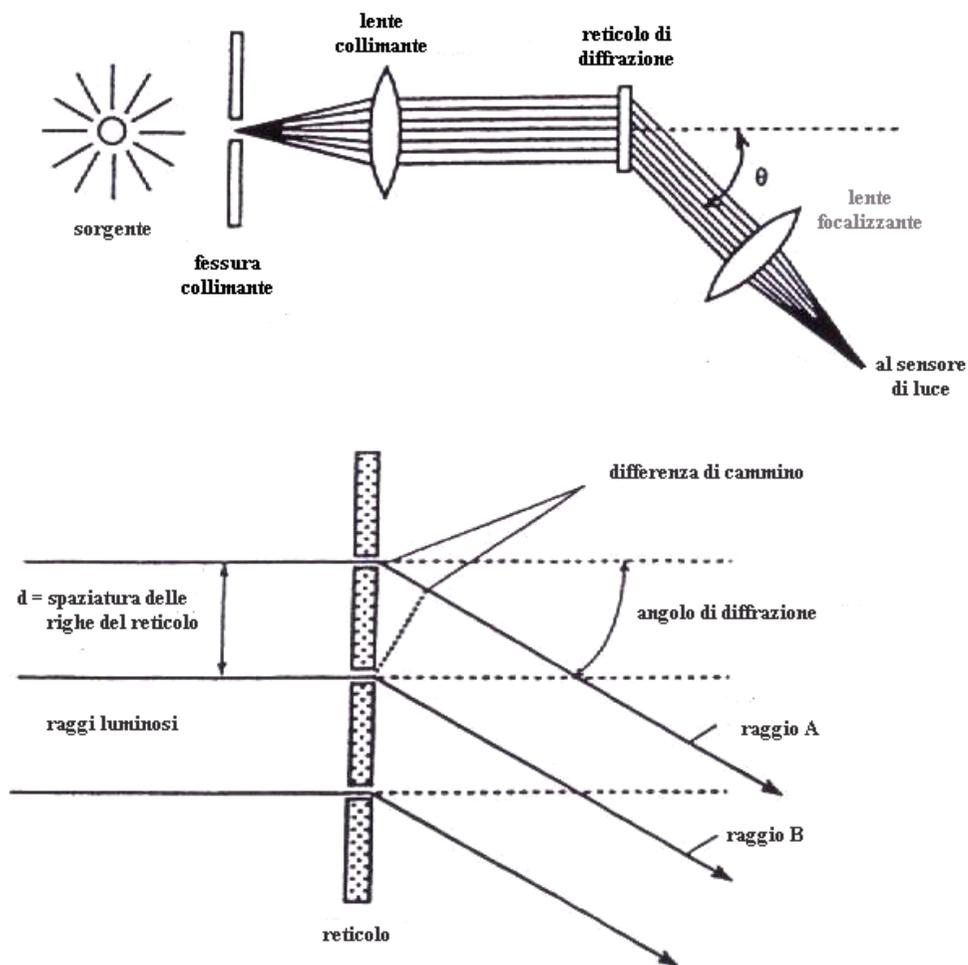


Figura 1.1 In figura è riportato lo schema di funzionamento dello spettrofotometro

La fenditura collimante produce un fascio sottile e parallelo, il reticolo di diffrazione disperde il fascio di luce in uno spettro con colori diversi per angoli diversi, ma tutti i raggi di uno stesso colore rimangono paralleli. I reticoli di diffrazione si usano per aumentare l'intensità luminosa, e per rendere più netta la separazione tra i colori dello spettro, rispetto alla diffrazione da singola fenditura. La lente posta dopo il reticolo focalizza questi fasci paralleli creando così una linea per ogni colore che prende il nome di linea spettrale. La stretta fenditura nel disco posto davanti al sensore di luce, consentendo l'ingresso di un singolo colore, permette di misurare con maggior efficacia l'intensità di radiazione in funzione dell'angolo. Tale angolo è misurato attraverso un sensore di posizione angolare.

La lunghezza d'onda, λ , di ogni colore può essere determinata usando l'angolo di diffrazione, θ , misurato con il sensore di posizione angolare, e conoscendo la distanza fra le righe del reticolo di diffrazione, d , attraverso la relazione

$$m\lambda = d\sin\theta$$

dove $m=1,2,3\dots$ è l'ordine di diffrazione.

Quello che si ottiene con lo spettrofotometro è un grafico in cui l'intensità luminosa è data in funzione dell'angolo, come quello in figura 2 (che rappresenta lo spettro di un laser a fotodiode)

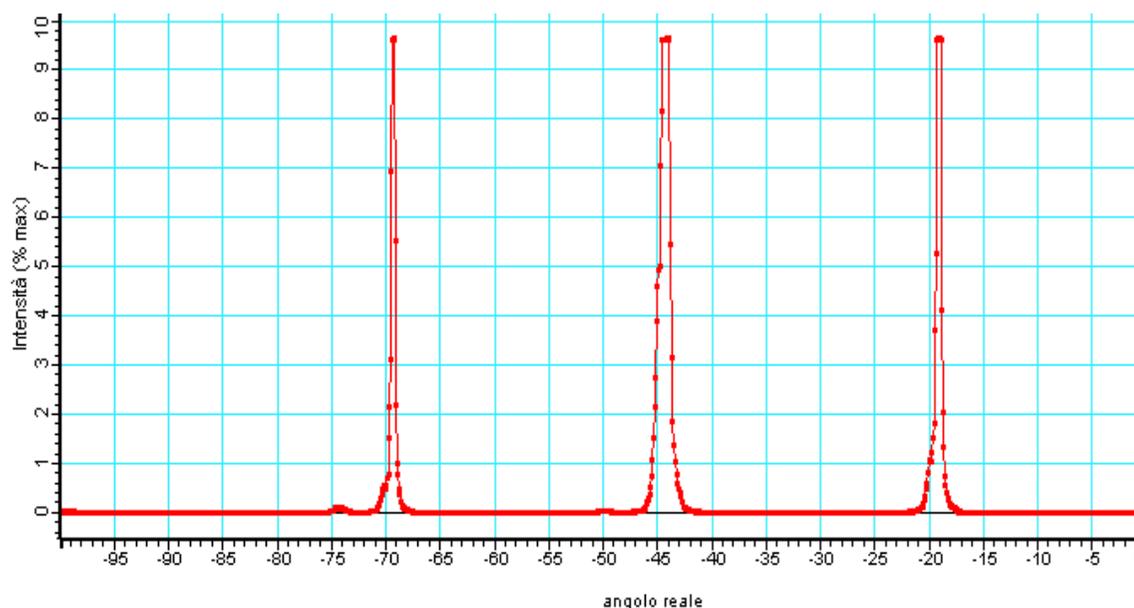


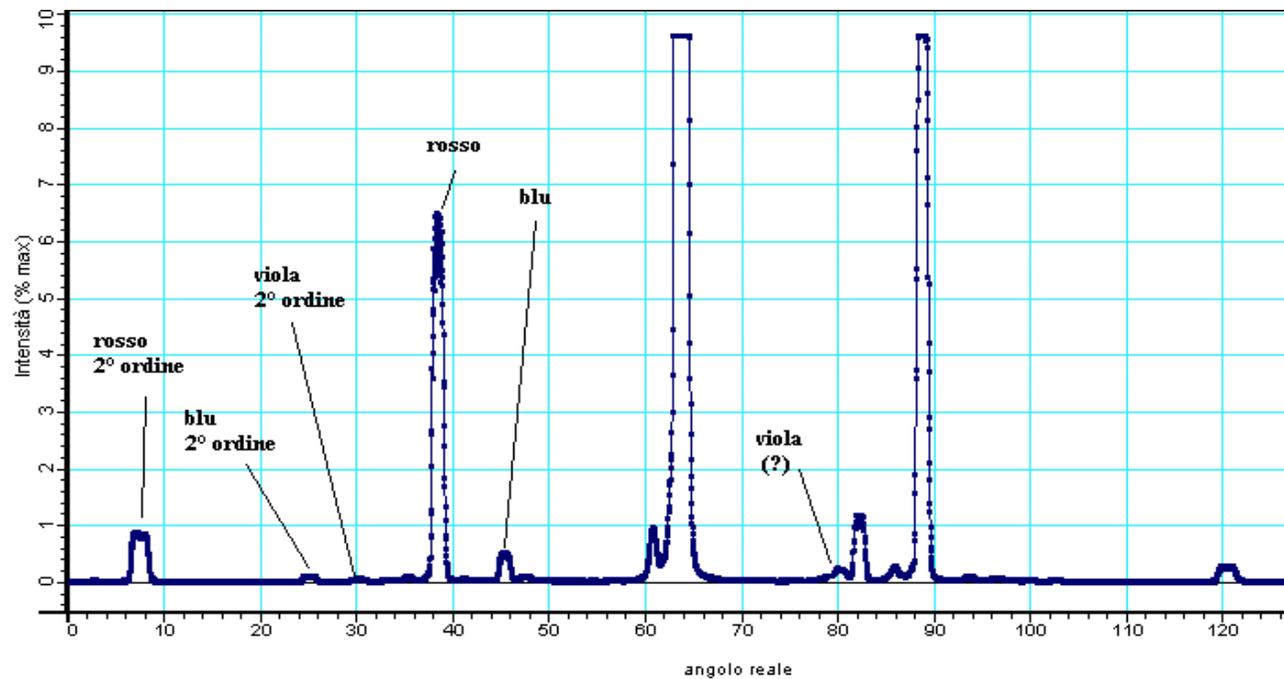
figura 1.2 In figura è riportato un esempio dello spettro del laser a fotodiode

Il picco centrale contiene tutte le componenti e serve per identificare l'angolo $\theta=0$ (infatti per $\theta =0$ non si ha diffrazione), gli altri picchi, che compaiono sempre a coppie simmetriche, individuano le componenti spettrali della sorgente (in questo caso sono solo due perché il laser è una sorgente monocromatica). Per avere una misura di θ da questi grafici si individuano le ascisse dei massimi che corrispondono alla stessa linea (solitamente quelli al primo ordine, $m=1$, che sono più intensi) e se ne fa la semidifferenza.

Nota la spaziatura tra le incisioni (fenditure) del reticolo, si può determinare la lunghezza d'onda λ della radiazione incidente dalla formula:

$$\lambda = d \sin \theta_m$$

Si noti che nel caso di una sorgente che emette diverse righe spettrali, le righe corrispondenti a maggiori lunghezze d'onda (minori frequenze) sono quelle maggiormente deviate



Le ipotesi di Bohr

Il 1913 è una data importante per la spettroscopia: è durante quest'anno infatti che il fisico danese Niels Bohr rende pubblico il suo ultimo lavoro che consiste nel tentativo di dare una spiegazione teorica e matematicamente consistente dello spettro dell'atomo di idrogeno, ottenendo risultati che possono essere applicati anche ad altri sistemi atomici.

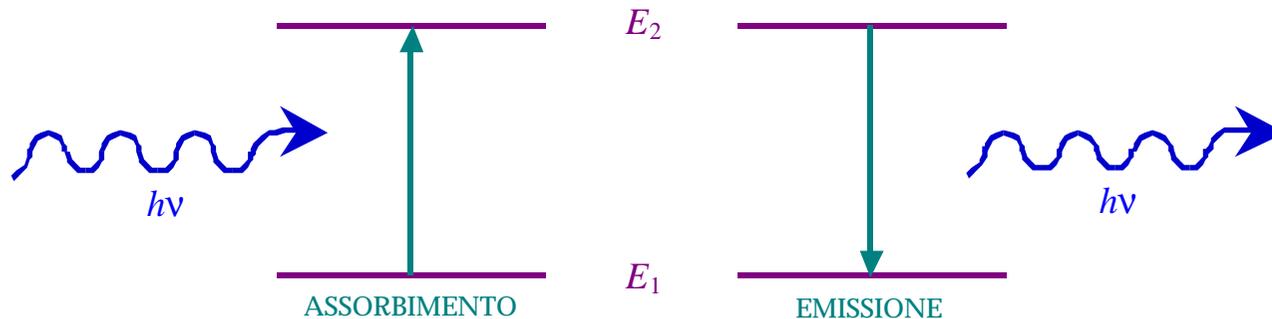
Il fatto sperimentale che la fisica classica non riesce a spiegare è che gli atomi emettono radiazione elettromagnetica solo a determinate frequenze: infatti, se all'interno del sistema atomo agli elettroni fosse permesso occupare qualsiasi livello energetico, l'atomo stesso dovrebbe emettere un continuo di frequenze e non solo alcune in particolare; inoltre le frequenze emesse da un atomo di una certa specie chimica non sono emesse a caso, ma sono le stesse ogni volta, tanto da costituire, come già si anticipava nell'introduzione, una sorta di impronta digitale di quella stessa specie chimica.

Proprio per spiegare questi fatti Bohr introduce due ipotesi fondamentali:

- 1) Gli elettroni di un atomo possono occupare solo stati quantizzati di energia (detti anche orbite); questi stati hanno energie diverse e quello con energia inferiore è detto *stato fondamentale*.
- 2) Un elettrone può operare una transizione da un livello di energia ad un altro solo assorbendo o emettendo radiazione, come si vede dal semplice schema qui sotto. La frequenza ν della radiazione è data dalla nota relazione:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

dove ΔE è la differenza di energia fra i due stati coinvolti ed h è la costante di Planck.



(Fig.10) Rappresentazione di assorbimento ed emissione di un fotone.

Dunque lo spettro di emissione o di assorbimento di un atomo può essere previsto teoricamente considerando tutte le possibili differenze di energia $|E_1 - E_2|$ e dividendole per h . Il problema si riduce allora alla determinazione di tutti i possibili livelli quantizzati dell'atomo in questione.

C. Lo spettro dell'idrogeno.

Nei suoi studi sull'atomo di idrogeno Bohr arriva alla formulazione di una **nuova ipotesi sul momento angolare** che è la chiave per ottenere le equazioni corrette dei livelli di energia dell'idrogeno stesso. Bohr infatti postula che anche il momento angolare di un elettrone è quantizzato, e in particolare è sempre un multiplo intero della quantità $h/2\pi$, dove h è la costante di Planck. Vediamo adesso come questo si applica effettivamente al modello dell'atomo di idrogeno.

Un elettrone di massa m che si muove con velocità u su un'orbita circolare di raggio r ha un momento angolare L pari a mur . Dunque la quantizzazione del momento angolare di un elettrone ipotizzata da Bohr si esprime dicendo che:

$$L = mur = \frac{nh}{2\pi} \quad (27)$$

dove $n = 1, 2, 3$, ecc. è detto *numero quantico principale*.

La seconda equazione della dinamica applicata al caso di un elettrone avente carica elettrica pari a $-e$ che si muove su un'orbita circolare di raggio r intorno ad un protone avente carica elettrica $+e$ è:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mu^2}{r} \quad (28)$$

dove al primo membro troviamo la forza di natura elettrostatica che si esercita fra il protone e l'elettrone, mentre al secondo membro l'accelerazione centrifuga a cui l'elettrone stesso è sottoposto. Ricavando u dall'equazione (27) e sostituendola nella (28) si ha:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m}{r} \cdot \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{\epsilon_0} = \frac{n^2 h^2}{m r \pi} \quad (29)$$

Da quest'ultima si ricava il valore di r che è dato da:

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = a_H n^2 \quad (30)$$

Già qui otteniamo un risultato importante: il raggio in cui il sistema si trova all'equilibrio dipende dunque dal valore di n . L'orbita più piccola, che si ha per $n = 1$, è detta **raggio di Bohr**, si denota col simbolo a_H e il suo valore numerico è pari a:

$$a_H = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (31)$$

Le orbite maggiori sono date da tutti gli altri valori di n e sono, in sequenza, $4a_H$ ($n = 2$), $9a_H$ ($n = 3$), $16a_H$ ($n = 4$) e così via.

L'energia totale E del sistema descritto che si trova in una certa orbita è data dalla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale dell'elettrone ed è quindi:

$$E = \frac{1}{2} m u^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (32)$$

Se ancora una volta sostituiamo nella (32) il valore di u ricavato dalla (27) troviamo che:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (33)$$

Questo è il valore classico dell'energia per un elettrone legato dove ogni valore di r è possibile; noi invece abbiamo visto che l'elettrone può stare solo su certe orbite il cui raggio dipende dal numero quantico principale n .

Dunque sostituendo nella (33) il valore di r calcolato nella (30) troviamo che:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2 n^2} = \frac{R}{n^2} \quad (34)$$

dove abbiamo definito R , detta costante di Rydberg, come:

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \Rightarrow \tilde{\nu} = 109678 \text{ cm}^{-1} \quad (35)$$

Poiché dall'equazione (34) si vede che il valore dell'energia dipende da n , possiamo scrivere E_n al posto di E proprio ad indicare tale dipendenza e quindi:

$$E_n = -\frac{R}{n^2} \quad (36)$$

Lo stato fondamentale per l'atomo di idrogeno, ovvero quello ad energia minore, si ottiene per $n = 1$ e il suo valore numerico è di circa 13.6 eV.

A questo punto la formula per ricavare lo spettro dell'idrogeno si ottiene combinando l'equazione (36) con la seconda ipotesi di Bohr. Se indichiamo con n_1 ed n_2 due possibili valori di n e con E_1 ed E_2 le energie corrispondenti a tali valori avremo che:

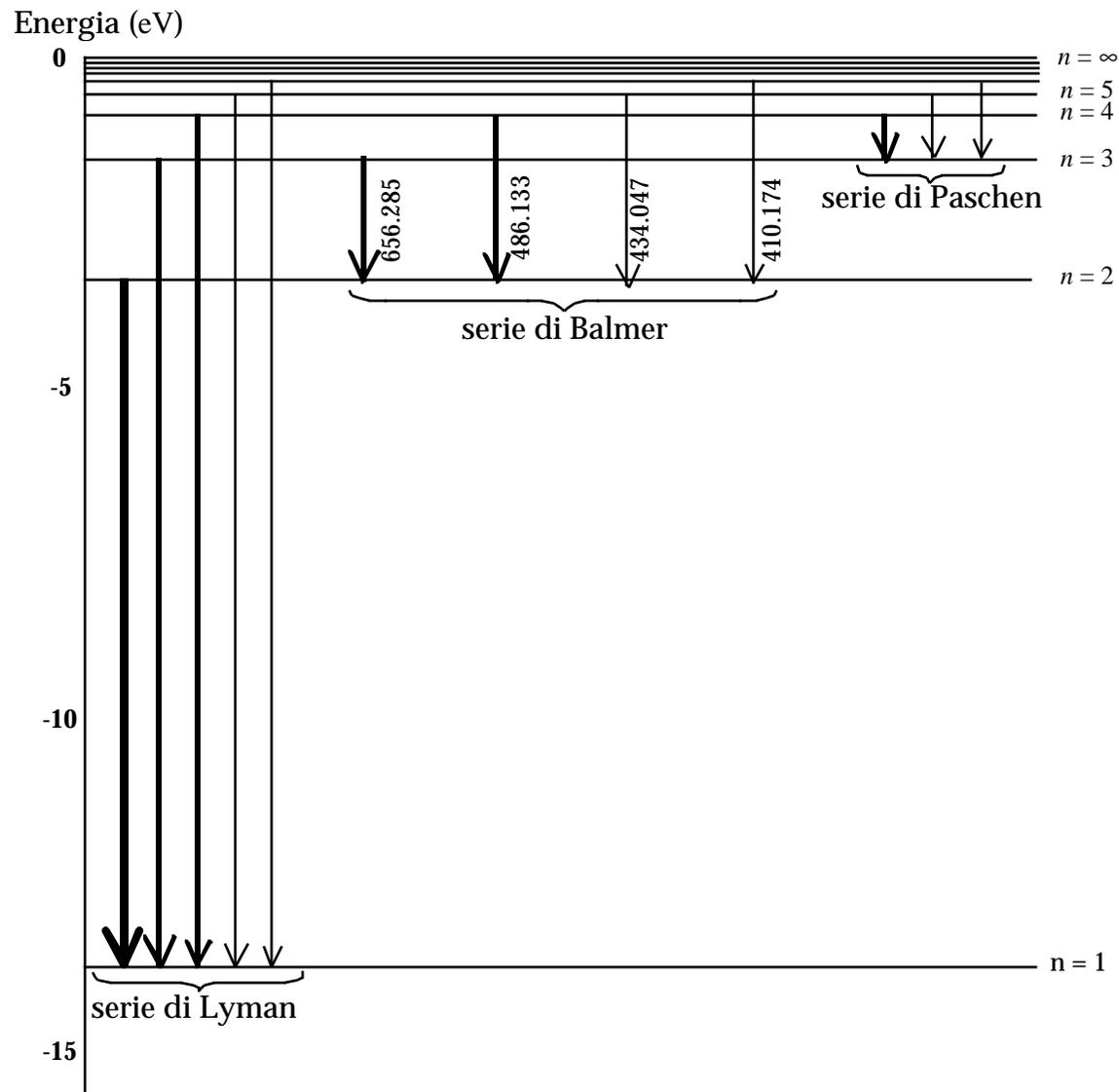
$$E_1 = -\frac{R}{n_1^2} \quad \text{e} \quad E_2 = -\frac{R}{n_2^2} \quad (37)$$

Combinando questi due valori con la condizione sulla frequenza introdotta da Bohr otteniamo che per un elettrone che compie una transizione da uno stato ad energia E_2 ad un altro con energia E_1 la frequenza della radiazione emessa o assorbita è data da:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{|E_2 - E_1|}{h} = \frac{R}{h} \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right| \quad (38)$$

dove R/h vale $3.29 \cdot 10^{15}$ Hz.

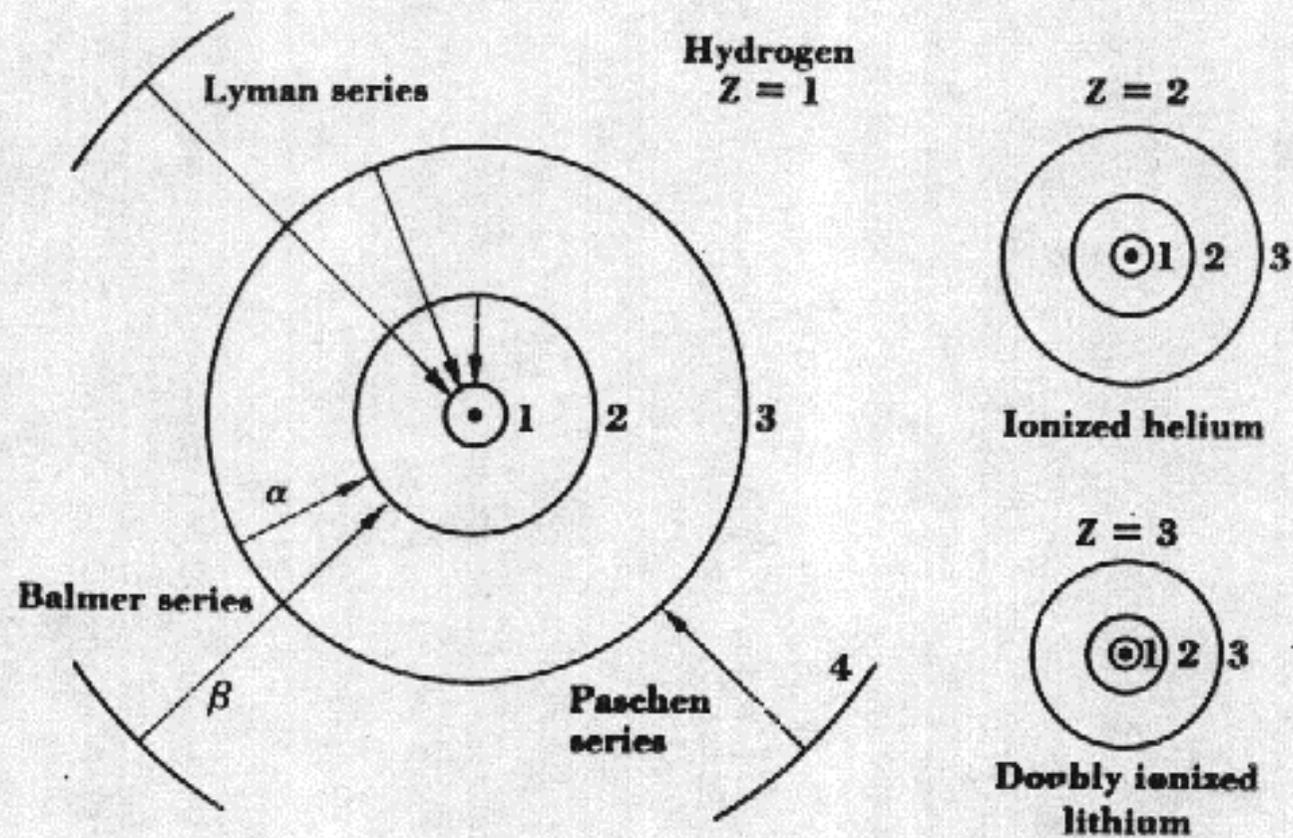
Combinando tutti i possibili valori assunti da n_1 ed n_2 si trovano le serie spettrali osservate che prendono il nome degli scienziati che per primi le hanno misurate sperimentalmente. Ne riportiamo alcune qui di seguito, mentre in figura 11 sono rappresentate le prime tre.



(Fig.11) I livelli energetici dell'atomo di idrogeno con le transizioni atomiche delle prime tre serie spettrali. Lo spessore di ciascuna riga è direttamente proporzionale all'intensità luminosa della transizione corrispondente.

- $n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \text{ ecc.}$ serie di Lyman (lontano ultravioletto)
- $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \text{ ecc.}$ serie di Balmer (visibile e vicino ultravioletto)
- $n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \text{ ecc.}$ serie di Paschen (vicino infrarosso)
- $n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \text{ ecc.}$ serie di Brackett (infrarosso)
- $n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \text{ ecc.}$ serie di Pfund (infrarosso) e così via.

La serie di Balmer è quella con emissione nel visibile. Le prime tre linee sono quelle più intense e sono: la H_α , che ha una lunghezza d'onda di 656.285 nm e corrisponde ad $n_2 = 3$, la H_β , che ha lunghezza d'onda 486.133 nm e corrisponde ad $n_2 = 4$ e la H_γ , che ha una lunghezza d'onda di 434.047 nm e corrisponde ad $n_2 = 5$.



The smallest Bohr orbits for three atoms, drawn to a common scale.

ATOMI IDROGENOIDI: He^+ , Li^{++} , ecc.

CARICA NUCLEARE: Ze

$He^+ \Rightarrow 2e$, $Li^{++} \Rightarrow 3e$, ecc.

$$\bullet \quad r_M = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi \epsilon_0}{Z e^2 m_0}$$

$$\bullet \quad E_M = - \frac{Z^2 e^4 m_0}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\bullet \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{hc} (E_M - E_{M,1}) = \frac{e^4 m_0 Z^2}{64 \pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

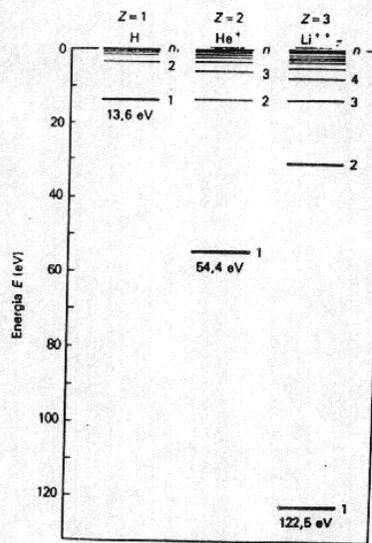


Figura 8.7
Alcuni livelli energetici di H, He^+ e Li^{++} .

1913: FRANCK - HERTZ : È POSSIBILE OSSERVARE LA QUANTIZZAZIONE DEI LIVELLI ENERGETICI SENZA FAR USO DELLA SPETTROSCOPIA OTTICA \Rightarrow ECCITAZIONE PER URTO

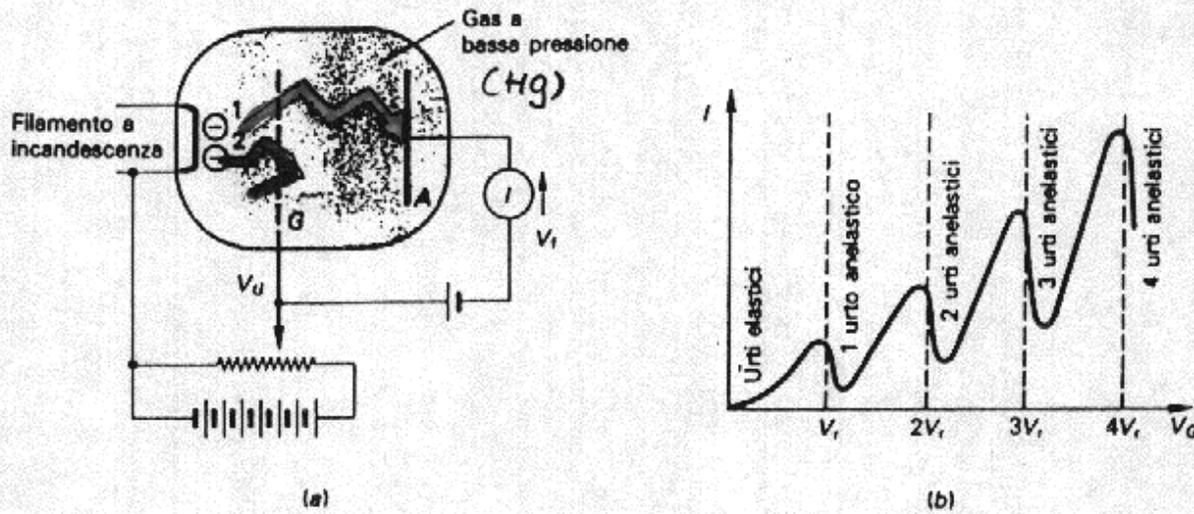


Figura 8.12

(a) Dispositivo di Franck e Hertz per lo studio degli urti anelastici tra elettroni e atomi; durante il percorso tra la griglia e l'anodo gli elettroni possono cedere la loro energia cinetica agli atomi del gas, o in parte (particella 1), o completamente (particella 2). (b) Diagramma della corrente anodica in funzione del potenziale di griglia; al crescere di V_G possono aver luogo diversi processi di trasferimento di energia.

Hg: $V_G = 5eV \Rightarrow$ DIMINUIZIONE DI CORRENTE
(O MULTIPLI)

RIGA DI ASSORBIMENTO (O DI EMISSIONE) PER $E = 4.85eV$
($\lambda = 253.7 \text{ nm}$).