

Precorso Chimica Generale, Inorganica, Organica

Dipartimento: DISSPA

Anno Accademico 2022/2023

Assegnatario: dott. Davide M.S. Marcolongo

Mail: davide.marcolongo@uniba.it

Sede: Dipartimento di Chimica, Piano 3, Lab. 313/A

Lezione 3

**Quantamonium:
dalla Meccanica Quantistica agli Atomi**

Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

La Fisica e la Chimica alla fine del 1800

«There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement.» W. Thomson



Ottica, Gravitazione e Meccanica

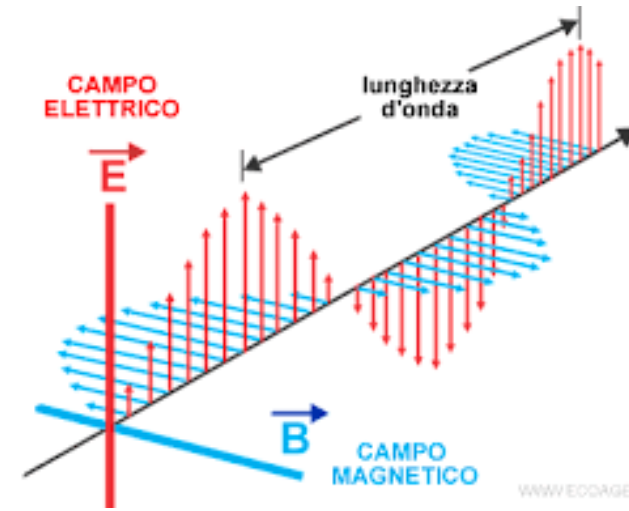
Newton
Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light

Elettromagnetismo

Maxwell
Teoria dell'Etere Luminifero



Teoria della Radiazione di Corpo Nero

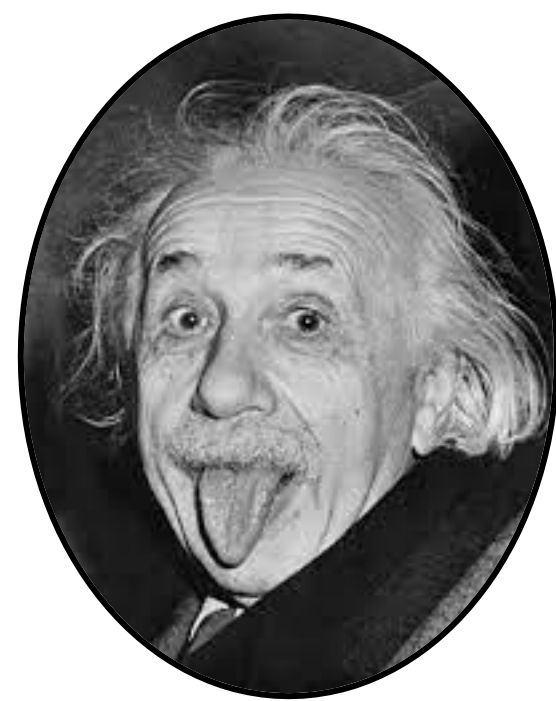


Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

**1905: Annus Mirabilis
Inizia la Rivoluzione!**

“umano”, “senza particolari talenti, ma solo appassionatamente curioso”, laureato al politecnico di Zurigo ed impiegato all’ufficio brevetti di Berna

Albert Attack Einstein!



Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

Problemi in Cerca di una Soluzione: l'etere non c'è e non si vede!

Etere Luminifero: **mezzo materiale** di propagazione delle **onde elettromagnetiche** nello spazio vuoto

Richiesto dalla **natura trasversale** delle onde elettromagnetiche, la sua esistenza come **solido** avrebbe avuto conseguenze, anche macroscopiche, ma mai osservate

Experimentum Crucis: **Esperimento di Michelson-Morley, 1887**

Dimostrazione della inesistenza dell'etere

Relatività Ristretta: lo spazio-tempo ha sue proprietà e garantisce la propagazione di onde elettromagnetiche

L'etere è stato sostituito con uno spazio-tempo con proprietà fisiche molto ben definite



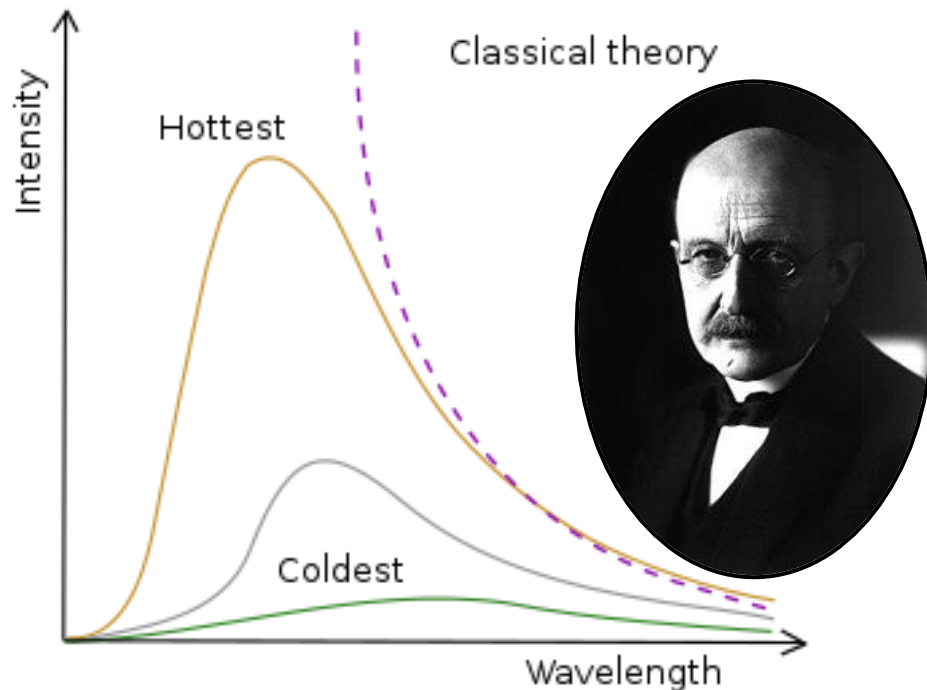
Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

Problemi in Cerca di una Soluzione: il corpo nero sì, l'ultravioletto no!

Corpo Nero: **oggetto ideale** che assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente, senza rifletterla, ma emettendola nuovamente

Teoria Classica (Maxwell, Wien, Stefan-Boltzmann): $I \propto T^4$, $\lambda_{max} \times T = cost$

Da **osservazioni sperimentali** e **considerazioni logiche** emerge l'impossibilità di tale modello: **Catastrofe UV**



1900: Max Planck interpreta lo **spettro** di corpo nero **postulando** che la radiazione è emessa ed assorbita solo in **pacchetti discreti** di energia proporzionale alla frequenza della radiazione. Il postulato ha inizialmente solo carattere matematico-teorico ma i calcoli combaciano con gli esperimenti.

Equi-ripartizione e minimizzazione dell'energia sono rispettate: minore numero di modi possibili a specifica energia totale in cavità

$$E = h \times \nu$$

Nascono il concetto di Fotone e le basi della Meccanica Quantistica

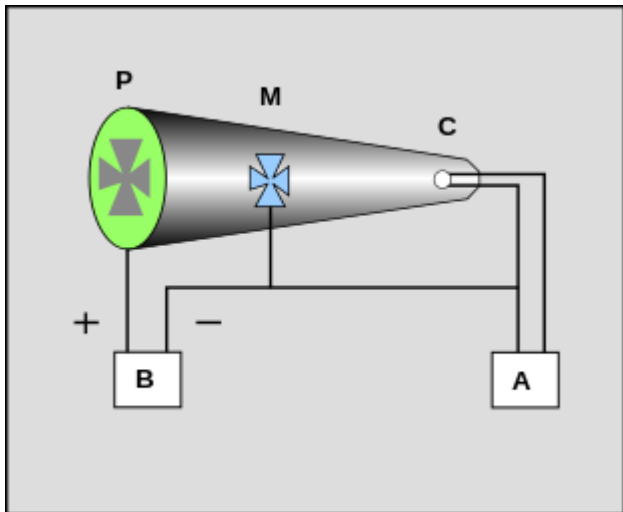
Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

Problemi in Cerca di una Soluzione: dove va la radiazione, meglio vada la pallina!

Esperimento di Lenard-Hertz con **tubo di Crookes**: la luce incidente su una **superficie metallica** induce **emissione di elettroni** la cui energia non dipende da intensità della radiazione ma solo dalla **frequenza**, ed il cui numero dipende dalla **ddp** tra anodo e catodo, purché superiore al **Potenziale di Arresto** (specifico per ogni metallo), fino ad un **massimo** proporzionale all'intensità della luce incidente

Effetto Foto-Elettrico: privo di spiegazione logica prima di **Einstein** (motivo del Nobel)

Si evidenzia la **natura quantistica** della luce: l'energia **non è distribuita in modo uniforme**, ma concentrata in **singoli quanti** (pacchetti discreti), detti fotoni. L'**interazione** avviene in rapporto 1:1, fotone:elettrone, e la cessione totale di energia, se questa è superiore al **Lavoro di Estrazione**, permette la rottura del legame elettrico tra elettrone e atomo.



Il fotone assume il suo ruolo nelle basi della meccanica quantistica e la luce non è più solo un'onda, ma può essere considerata come particella

Lezione 3: Dalla Meccanica Quantistica agli Atomi

Problemi in Cerca di una Soluzione: tesoro, dove ho messo l'anello?

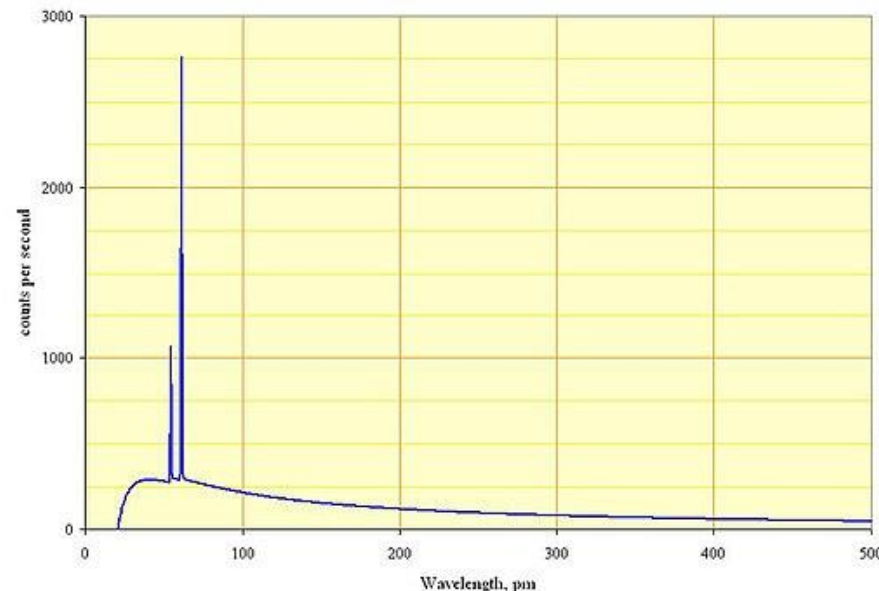
Esperimento di Lenard-Tesla con tubo di Crookes: un **campo elettrico accelera** un fascio di elettroni incidente su un **bersaglio metallico**. A seconda della pressione interna al tubo, si osserva una certa **radiazione** che, in condizioni di vuoto, sparisce (diventa **non visibile**) ma è ancora in grado di **impressionare delle lastre fotografiche** a distanza, anche **attraversando prima differenti materiali**.

Tale radiazione di natura ignota, battezzata **Raggi X** da **Röntgen (1895)**, è causata principalmente dalla **decelerazione (Bremsstrahlung)** degli elettroni a causa della loro **interazione con gli atomi** del metallo, e se ne osserva uno **spettro continuo**.

Altri **picchi**, nello spettro, sono **specifici ed indicativi** di alcuni determinati **valori energetici** associati agli atomi del bersaglio.

Applicazioni:

Medicina
Materiali



Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Problemi in Cerca di una Soluzione: una zebra multicolore?

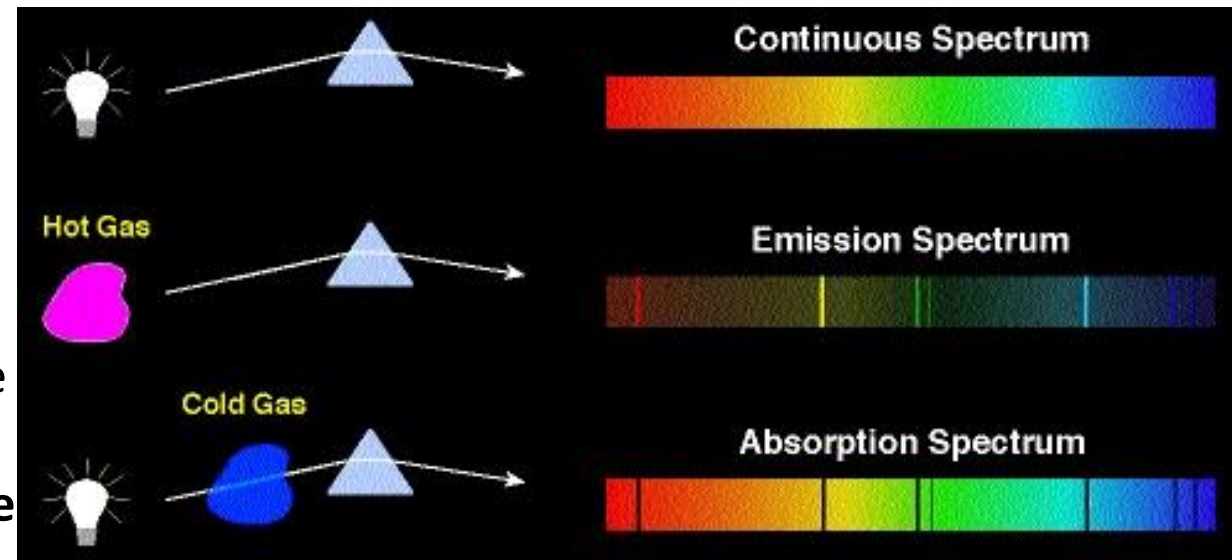
Spettri luminosi (emissione ed assorbimento) di **gas rarefatti** sono, sperimentalmente, colorati e distribuiti in modo **non continuo** (diverso da problema del corpo nero)

Gli spettri presentano **righe molto precise** dipendenti dalla sostanza in esame

Gas caldo: spettro di **emissione** nero con righe luminose

Gas freddo: spettro di **assorbimento** colorato con righe nere

Le righe dei due spettri **coincidono in modo complementare**



Spettro di **gas di idrogeno** fondamentale per sviluppi successivi ma non spiegato se non **empiricamente**

$$\text{Legge di Rydberg (1888): } \frac{1}{\lambda} = R_H \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

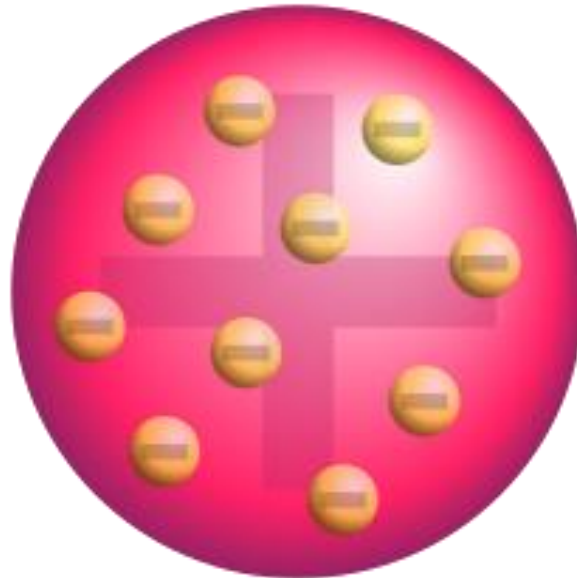
Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

**Problemi in Cerca di una Soluzione: è un panettone! No, è un sistema planetario!
No, ma qualcosa inizia a girare**

La struttura più intima della materia, e pertanto anche dell'atomo, è un argomento di moda di fine 1800.

Thomson scopre l'**elettrone** (1897), e ipotizza il proprio modello atomico «**a panettone**» (1904)

Distribuzione di carica positiva piena e continua dove, all'interno, sono **diffusi casualmente** elettroni per bilanciare la carica (**carica totale neutra**), ma questi sono anche liberi di muoversi lungo **orbite circolari** periodiche e soggetti a forze elastiche di vincolo

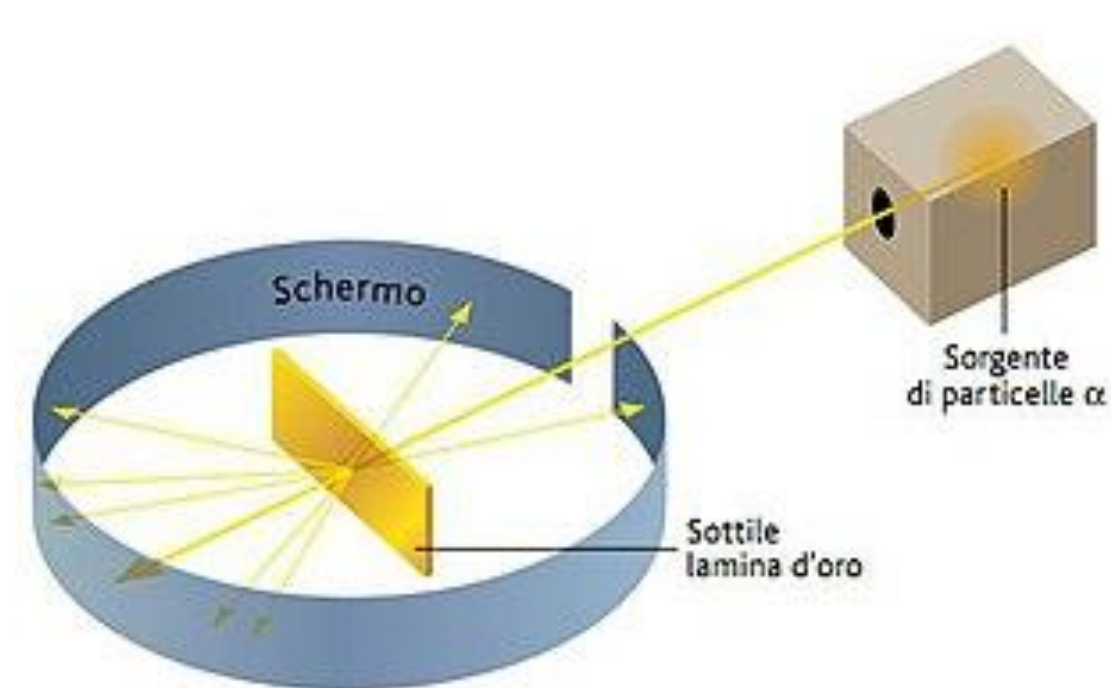


Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

**Problemi in Cerca di una Soluzione: è un panettone! No, è un sistema planetario!
No, ma qualcosa inizia a girare**

La struttura più intima della materia, e pertanto anche dell'atomo, è un argomento di moda di fine 1800.

Esperimento di Rutherford (Geiger-Marsden, 1909): **deflessione** di Nuclei di Helio (particelle α) da parte di sottile lamina d'oro produce **pattern di scattering inatteso**, con incredibile retro-riflessione totale



L'atomo è formato quasi esclusivamente da **spazio vuoto**, con **massa e carica concentrata** in una frazione di spazio molto piccola, detta **nucleo** (contenente Protoni e Neutroni), con **elettroni orbitanti** attorno ad esso: nasce il **Modello Planetario**

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Comporre il Puzzle della Natura

Einstein risolve i problemi legati ai moti relativi con la **Teoria della Relatività Ristretta**: nasce **Relativismo Epistemologico**

Planck adotta un **formalismo matematico** di tipo quantistico per risolvere il problema della **radiazione di corpo nero**: l'energia della radiazione elettromagnetica è scambiata per pacchetti definiti, ne nasce la **quantizzazione**

Einstein adotta il formalismo della quantizzazione per spiegare l'**effetto fotoelettrico**

Robert Millikan, scopritore della **carica dell'elettrone** nel 1910, osteggia la quantizzazione di Einstein

Nel 1922, Arthur Compton determina, mediante lo **scattering di radiazione ad alta energia**, che una parte dell'energia è redistribuita su **energie maggiori** in un modo che può essere spiegato solo adottando il **modello di un urto tra particelle** con massa inerziale non nulla: quindi i fotoni, trattati come quanti, hanno una **quantità di moto** con la quale interagiscono con gli atomi (elettroni nello specifico) del bersaglio **come fossero delle particelle**

Si gettano le basi di concetti ambigui tipici della Meccanica Quantistica



Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Il nuovo Quant-Atomo

Bohr applica le leggi note della **fisica classica** e dimostra che il modello di Rutherford è **instabile: spiraleggiamento dell'elettrone**. Applica allora le nuove leggi della **quantizzazione dell'energia**, senza però effettuare vere dimostrazioni: lo spettro dell'atomo di H risulta spiegato, giustificato e predetto già solo da **combinazione di energia cinetica ed elettrostatica**



Postulati di Bohr

- 1) Gli elettroni ruotano attorno al nucleo su **orbite stazionarie e stabili**
- 2) Un atomo **assorbe** o **emette energia** solo quando un elettrone transisce **da un'orbita all'altra** con una **radiazione** di frequenza $\nu = (E_2 - E_1)/h$
- 3) I **raggi delle orbite stabili** devono essere **proporzionali a quadrati di numeri interi**, possibile solo se il **momento angolare dell'elettrone** in una orbita stabile è pari a $mvr = n\hbar$: anche il **momento della quantità di moto è quantizzato**

Nonostante siano effettivamente valide solo per atomo di H, **le assunzioni** di Bohr sono state verificate in altri casi: le energie sono davvero quantizzate e spiegano anche altri fenomeni (es. righe specifiche nei raggi X)

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Crisi di Identità e Perdita di Orientamento: «du gust is megl che uan»

La radiazione ha quindi anche un **comportamento corpuscolare**, in contrasto con l'**esperimento della doppia fenditura** di Thomas Young (1801), che aveva mostrato l'**interferenza** come prova sperimentale definitiva di **comportamento ondulatorio**

Bohr introduce il **Principio di Complementarietà**:
“i due aspetti, **corpuscolare e ondulatorio**, non possono essere osservati **contemporaneamente in quanto escludentisi a vicenda**, ovvero il tipo di esperimento determina il successivo **comportamento** delle particelle in esso coinvolte”

Ipotesi delle **Onde di Materia**: agli **elettroni** si associa la **lunghezza d'onda** $\lambda = h/p$

Conferma sperimentale da **Esperimento di Davisson-Germer** (1927):
Figure di **interferenza** su **fasci di elettroni** in esperimenti simili a quello di **Young**, a costo di **non misurare** quale sia la fenditura attraversata



Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Crisi di Identità e Perdita di Orientamento: caccia al metro

La fisica classica funziona bene nel macro-mondo, ma non quando si trattano particelle e radiazione, che vivono su dimensioni minuscole.

Nasce il **Problema della Misura**, dovuto al **dualismo**, ma anche alle **dimensioni** dei sistemi studiati

Per misurare, **qualsiasi interazione** incide pesantemente sul sistema, cambiandone **irrimediabilmente** lo **stato** e le **caratteristiche**, rendendo la **misura vana**, poiché non è più possibile una misura «temporale»

$$\Delta p \times \Delta x \geq \hbar/2$$



Principio di Indeterminazione di Heisenberg (1927): la **misura classica** di **posizione e velocità** non è possibile per le particelle, poiché alcune **coppie di grandezze fisiche** non possono essere determinate allo stesso tempo e con **precisione arbitraria**.

«Tanto migliore è la precisione della misura di una delle due grandezze, tanto peggiora la precisione ottenibile sull'altra: misurare la posizione di una particella provoca una **perturbazione impossibile da prevedere** della sua velocità e viceversa»

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Quanti Meccanici a Copenaghen

Questa **fisica incerta**, che si perde tra palline e onde, ha la sua patria a Copenaghen: **Interpretazione di Copenaghen**

Patria di Bohr e Heisenberg ma anche della **Meccanica Quantistica**, cioè quella teoria fisica che descrive il **comportamento** della materia, della radiazione e le reciproche interazioni, con particolare riguardo ai fenomeni caratteristici della **scala di lunghezza o di energia** atomica e subatomica ed interpretando le stesse come **due facce della stessa medaglia** della natura



Erwin Schrödinger
il gattaro matto

La MQ **non permette** quindi di **prevedere a priori il risultato di una misurazione**, eppure ogni singola misura determina un **valore definito**. Questo è il principale **dibattito intellettuale** scatenato dalla Interpretazione di Copenaghen: il **Problema della Misura**

Quando una **osservabile è misurata**, l'evoluzione del sistema è **interrotta** e la **funzione d'onda collassa**, e si determina una **funzione della osservabile** stessa come valore che aveva una **certa probabilità** di essere davvero osservato prima della misura

Quindi la **misura perturba il sistema** ed una volta effettuata esso si trova nello **stato** in cui lo ha lasciato lo strumento di misura, ma la trattazione di Schrödinger **non riesce a descrivere** questi aspetti, poiché **strettamente deterministica per l'evoluzione temporale**

La **natura probabilistica** della meccanica quantistica si manifesta invece all'**atto della misura**

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Let's Spin: una storia di trottole

Gli elettroni sono **cariche elettriche in moto di rotazione** ma, in **analogia** con i sistemi di pianeti, è intuitivo pensare che abbiano una **rotazione attorno al proprio asse**, e questo ha portato a verificare tale proprietà, detta «**Spin**»: **analogia verificata ma falsificata!**

Esso è un **momento angolare intrinseco**, non associato alla massa, che potrebbe essere pensato come indicativo del **senso di rotazione** ma che si esprime per **interazione con campi magnetici**.

Introdotta **matematicamente** da Wolfgang Pauli (1924) per descrivere alcune proprietà degli **elettroni negli atomi** derivandone il famoso «**Principio di Esclusione**»: due elettroni non possono avere le stesse identiche proprietà in un atomo, e **differiscono** almeno per lo spin.

Eppure la **Teoria della Relatività** rende impossibile l'autorotazione degli elettroni, se non introducendo alcune correzioni, come fatto dallo stesso Pauli e poi sviluppato da Paul Dirac, esteta della fisica e della matematica, padre dell'antimateria, sino a dare a tutte le particelle un proprio **momento angolare di spin**

$$(\partial_\mu \partial^\mu + m^2)\Phi = 0$$



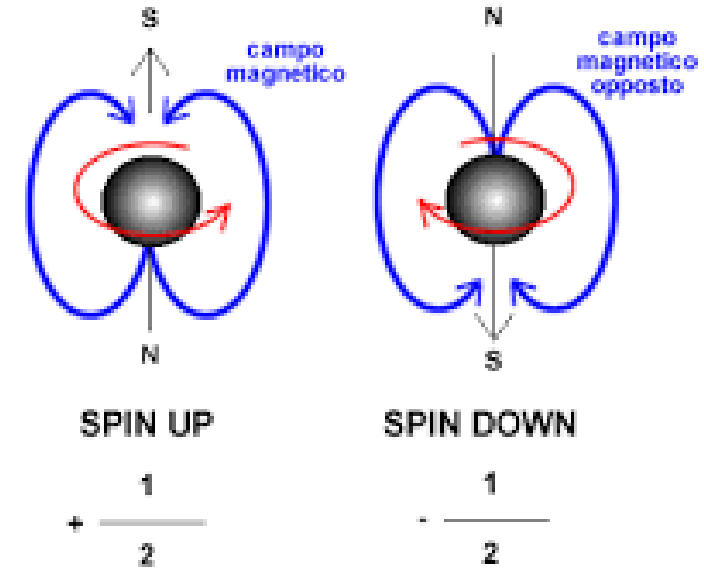
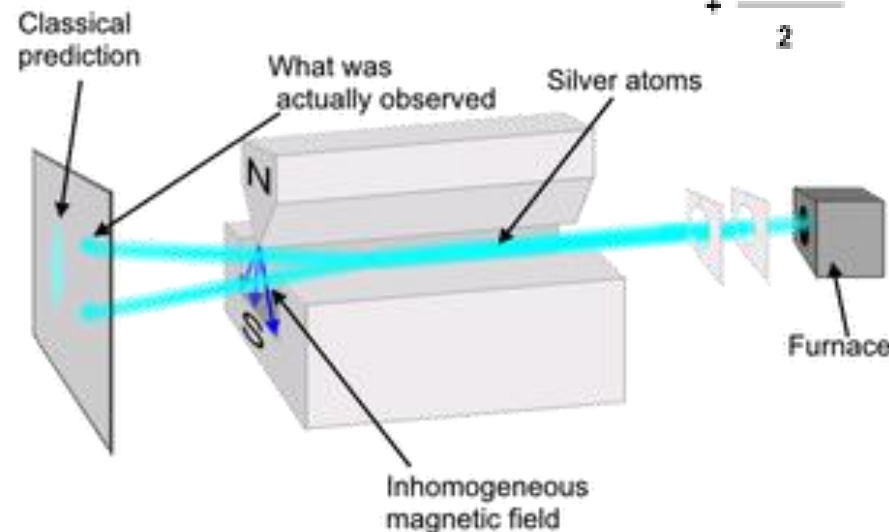
Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Let's Spin: una storia di trottole

La conferma sperimentale all'**esistenza dello spin** si deve all'esperimento (1922) di Otto Stern e Walther Gerlach, volto a verificare che anche la **direzione del momento angolare è quantizzata**

Difatti, l'equazione di Schrodinger non relativistica fornisce **risultati errati** rispetto alla proprietà di **momento magnetico proprio** dell'elettrone

Un fascio di **atomi di argento** è fatto passare in un **campo magnetico non omogeneo**; ne risulta una **inaspettata deflessione** dovuta alla **distribuzione non uniforme di momento angolare** (quantizzazione), il quale dipende dal momento angolare intrinseco, pari a $1/2$



Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

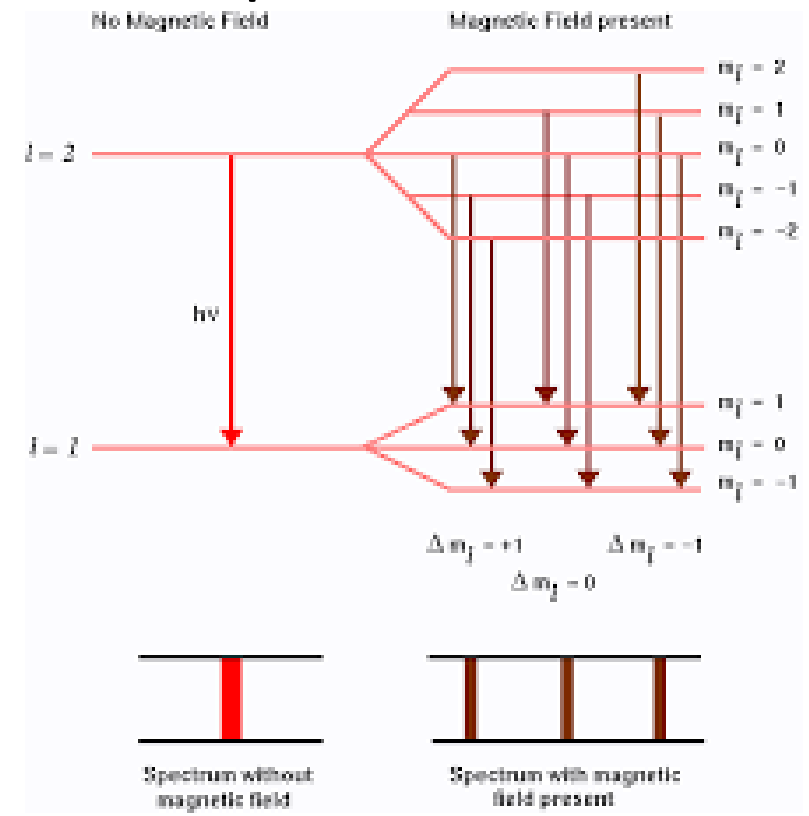
Elettroni Turbati

Come visto per il Problema della Misura, quando si vuole **misurare una proprietà** degli elettroni (o particelle in generale) è necessario applicare delle «**perturbazioni**» che ne cambino lo **stato fisico** e il comportamento e ne rendano visibili alcune proprietà

Tutte queste proprietà sono **quantizzate** e derivano dalla natura degli elettroni di **particelle cariche in moto**

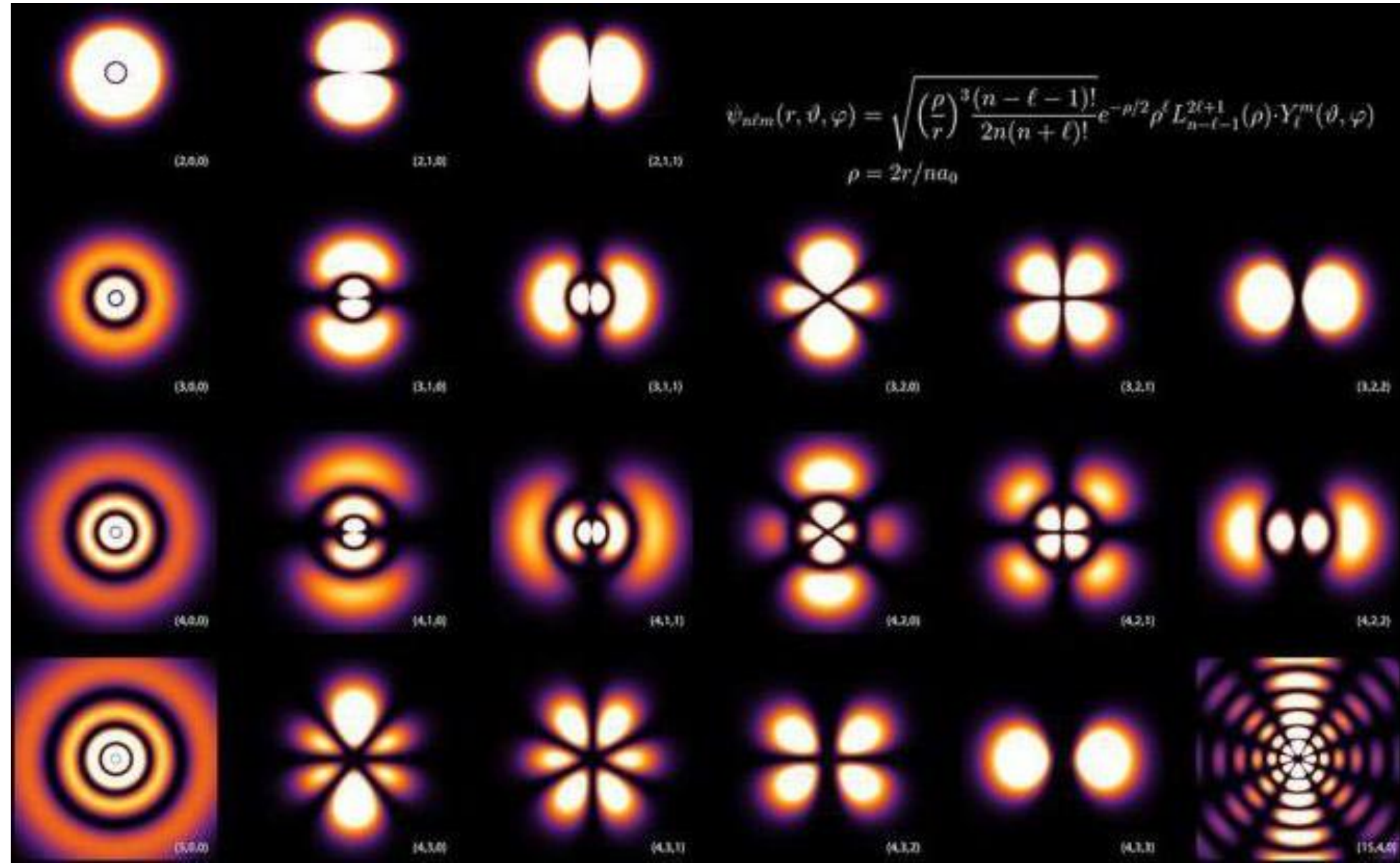
- Interazione **elettrone-elettrone**
- Interazione **spin-orbita**
- Effetto Zeeman (intenso **campo magnetico**)
- Effetto Stark (intenso **campo elettrico**)

Osservazioni sulla **struttura fine** degli spettri energetici, dovuta a **separazione e degenerazione** (associazione) dei livelli energetici occupati dagli elettroni



Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Diamo i Numeri!



$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{\rho}{r}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$
$$\rho = 2r/na_0$$

- $n (1 \rightarrow \infty)$
- $l (0 \rightarrow n - 1)$
- $m_l (-l \rightarrow l)$
- $m_s (-s \rightarrow s)$

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Una guerra di teorie, dadi ed esperimenti mentali

Molte **critiche** erano mosse, anche **internamente**, soprattutto nel merito della natura **statistico-probabilistica** della teoria, del problema della **misura-osservatore** e del contrasto **determinismo-indeterminismo**, che portano a **situazioni paradossali** in contrasto con i principi classici di località, realtà e causa-effetto. Difatti la natura risulta **intrinsecamente quantizzata, non deterministica**, e la nostra conoscenza dei sistemi è limitata: la **fisica è impotente**



Eppure la potenza **predittiva** della MQ è molto elevata e gli esperimenti **confermano sempre** tale teoria, anche se resta aperto il **problema**: quale realtà esiste quando non si misura?

"Credi davvero che tu sia un essere libero?" Einstein liberamente l'istante e la direzione in cui spiccare il salto è per me intollerabile. Se così fosse, preferirei fare il ciabattino, o magari il biscazziere, anziché il fisico" e non sono competente a tenere questa relazione, anche perché non accetto il punto di vista puramente statistico su cui si basano queste teorie" Born

"Non credo che Dio abbia scelto di giocare a dadi con l'universo" di Einstein. Bohr rispose: *"Einstein, smettila di dire a Dio cosa fare con i suoi dadi"* "Più la teoria dei quanti ha successo, più sembra una sciocchezza" e "è indubitabile, a mio parere, che questa teoria contenga un frammento della verità ultima" Einstein

"Quelli che non rimangono scioccati la prima volta che si imbattono nella meccanica quantistica, non possono averla compresa" Bohr
"il modello è inutilizzabile", Rayleigh "abbandonerei la fisica se l'ipotesi venisse mai confermata", von Laue

"alla luce di questi fatti ci si potrebbe domandare se la fisica sia ancora la più solida delle scienze naturali" Planck.
"Se credete di aver capito la teoria dei quanti, vuol dire che non l'avete capita" e "penso che si possa tranquillamente affermare che il principio di indeterminazione è un fatto" Schrödinger
"Non si può fare a meno di occuparsi anche della meccanica quantistica" Feynman

Lezione 3: Meccanica Quantistica e Atomi

Grazie a tutti!



Nasce la Fisica Moderna ma... il Quanto dove lo metto?

SOLVAY CONFERENCE 1927

A. PICARD	E. HENRIOT	P. EHRENFEST	Ed. HERZEN	Th. DE DONDER	E. SCHRÖDINGER	E. VERSCHAFFELT	W. PAULI	W. HEISENBERG	R.H FOWLER	L. BRILLOUIN
P. DEBYE	M. KNUDSEN	W.L. BRAGG	H.A. KRAMERS	P.A.M. DIRAC	A.H. COMPTON	L. de BROGLIE	M. BORN	N. BOHR		
I. LANGMUIR	M. PLANCK	Mme CURIE	H.A. LORENTZ	A. EINSTEIN	P. LANGEVIN	Ch.E. GUYE	C.T.R. WILSON	O.W. RICHARDSON		