

Dalla voce

# ATOMO: TEORIA ELETTRICA DELL'ATOMO

di Enrico Fermi  
Enciclopedia Treccani, anno 1930

- §1 [Le concezioni dell'atomo nell'Ottocento](#)
- §2 [Il modello atomico di J.J.Thomson](#)
- §3 [Modelli atomici a confronto: Thomson vs. Rutherford](#)
- §4 [L'atomo planetario di Rutherford](#)
- §5 [Il modello atomico di Bohr](#)
- §6 [I postulati fondamentali di Bohr](#)
- §7 [L'esperimento di Franck ed Hertz](#)
- §8 [Il modello di Bohr e l'atomo di idrogeno](#)
- §9 [Lo spettro dell'idrogeno](#)
- §10 [Le condizioni di Sommerfeld. Le orbite ellittiche dell'idrogeno](#)
- §11 [Struttura fine e perturbazione relativistica](#)
- §12 [Effetti Zeeman e Stark](#)
- §13 [L'esperimento di Stern e Gerlach](#)
- §14 [Difficoltà per la teoria di Sommerfeld: verso una nuova meccanica quantistica](#)
- §15 [Spettri ottici e spettri dei raggi X](#)
- §16 [Legge di spostamento degli spettri](#)
- §17 [Disposizione degli elettroni in un atomo](#)
- §18 [Spettri delle molecole](#)
- §19 [Statistica degli stati quantici](#)
- §20 [L'elettrone rotante](#)
- §21 [La nuova meccanica](#)

Nella voce originale sono state apportate lievi modifiche linguistiche; sono stati inoltre operati alcuni tagli, indicati da [...], nei passi giudicati di minore interesse per il lettore o perché troppo obsoleti o perché troppo specialistici. Le figure non esplicitamente richiamate nel testo sono state aggiunte.

# §1 Le concezioni dell'atomo dell'Ottocento

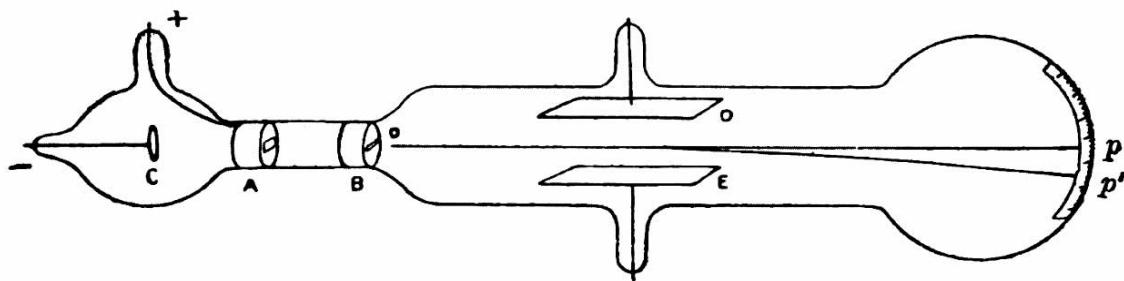


figura 1 Il tubo a raggi catodici di J.J. Thomson nella versione del 1896

Fino alla seconda metà del sec. XIX si credette generalmente che la parola atomo dovesse essere intesa nel senso etimologico di "indivisibile"; si pensava cioè che l'atomo fosse la particella ultima, non ulteriormente decomponibile, costituente la materia. Verso la fine del secolo scorso invece l'attenzione dei fisici fu richiamata sopra alcuni fenomeni, per la cui interpretazione apparve opportuno ammettere che anche l'atomo fosse costruito di elementi più piccoli; e da ciò ebbe origine la teoria della struttura dell'atomo.

Molti fenomeni indicavano infatti che nell'interno dell'atomo dovessero essere contenute delle particelle cariche elettricamente: di essi, quello noto da più tempo era il fenomeno dell'**elettrolisi** delle soluzioni. In modo ancora più espressivo poi la presenza di particelle elettrizzate nella materia veniva dimostrata dai fenomeni del passaggio dell'elettricità attraverso ai gas, il cui studio, iniziato da W. Hittorf nel 1869, condusse, specialmente per opera di W. Crookes e di J. J. Thomson, alla scoperta dei **raggi catodici** e alla nozione di **elettrone**. Inoltre, lo sviluppo contemporaneo della teoria elettromagnetica della luce da una parte, e della spettroscopia dall'altra, conducevano per altra via ad ammettere nell'atomo l'esistenza di corpuscoli elettrici, alle cui vibrazioni si attribuiva l'emissione delle onde elettromagnetiche costituenti la luce.

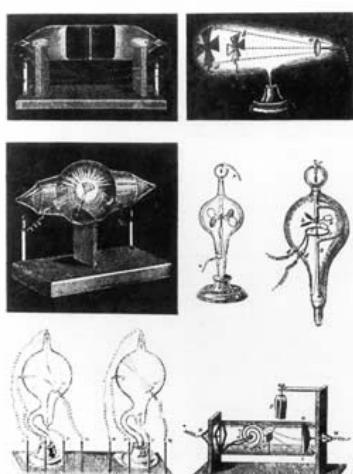


figura 2 Alcuni esperimenti di Crookes del 1879 che costituirono la base osservativa per la scoperta dei raggi catodici. Da J. Teichmann, W. Schreier, M. Segre, "Experimente die Geschichte machen", Bayerische Schulbuch-Verlag, München 1995.

Sorse per gli studiosi il problema di escogitare dei modelli atomici tali da render conto delle diverse proprietà fisiche e chimiche dell'atomo. Premessa necessaria a un tale studio fu la determinazione delle proprietà e della natura dei corpuscoli elettrizzati di cui l'atomo è costituito. Osserviamo anzitutto che, essendo l'atomo nel suo complesso elettricamente neutro, è necessario ammettere che in esso siano contenute particelle cariche alcune positivamente ed altre negativamente, per modo che la carica totale sia zero. Lo studio delle particelle negative si presenta più facile di quello delle particelle positive; ciò è dovuto alla circostanza che nel passaggio della **scarica elettrica attraverso ad un gas a**

pressione assai bassa si possono ottenere facilmente tali particelle isolate al di fuori della materia. I raggi catodici non sono altro infatti che corpuscoli elettrizzati negativamente, proiettati con una velocità variabile tra 100 e 100.000 chilometri al secondo. A questi corpuscoli negativi fu dato il nome di 'elettroni'. Il loro studio condusse ad accertarne le seguenti proprietà: tutti gli elettroni, qualunque sia la sostanza da cui essi provengono ed il metodo col quale essi vengono estratti, sono sempre eguali tra loro, ed hanno in particolare tutti la stessa carica elettrica ( $-4,77 \cdot 10^{-10}$  unità elettrostatiche [ $1,6 \cdot 10^{-19}$  C]) e la stessa massa ( $0,901 \cdot 10^{-27}$  grammi). Osserviamo a questo proposito che la massa dell'atomo più leggero, l'idrogeno, è circa  $1,66 \cdot 10^{-24}$  grammi, cioè 1800 volte circa più grande di quella dell'elettrone.

Lo studio delle particelle positive dell'atomo si presentò alquanto più difficile, perché tali particelle solo con difficoltà si possono ottenere libere al di fuori della materia.

[Torna all'indice](#)

## §2 Il modello atomico di J.J. Thomson



Una prima ipotesi sulla loro struttura fu emessa da **J.J. Thomson**. Egli ammetteva che l'atomo fosse costituito da una sfera di elettricità positiva, distribuita uniformemente in tutto il volume atomico, dentro alla quale fossero contenuti gli elettroni in equilibrio sotto l'azione delle mutue repulsioni e dell'attrazione elettrostatica verso il centro della sfera positiva; gli elettroni avevano secondo Thomson dimensioni trascurabili rispetto al raggio della sfera positiva, in modo da poter esser considerati come puntiformi; e le loro frequenze proprie di vibrazione avrebbero dovuto coincidere con le frequenze delle righe spettrali emesse dall'atomo. La teoria di Thomson dovette in seguito venire abbandonata, essendosi trovata in contrasto con numerosi fatti sperimentali, sia nel campo della spettroscopia sia in quello dei fenomeni relativi al passaggio delle particelle  $\alpha$  attraverso alla materia.

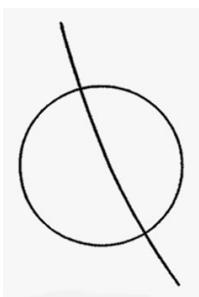
figura 3 Joseph John Thomson

[Torna all'indice](#)

## §3 Modelli atomici a confronto: Thomson vs. Rutherford

Furono appunto questi ultimi fenomeni che suggerirono a **Rutherford** quella ipotesi sopra la struttura dell'atomo che, almeno nelle sue linee essenziali, si ritiene tuttora

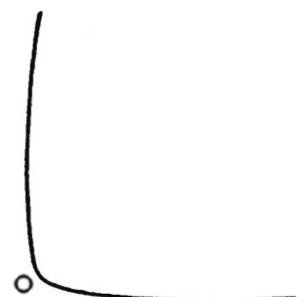
rispondente alla realtà. Ricordiamo che le particelle  $\alpha$  sono corpuscoli elettrizzati positivamente i quali hanno una carica elettrica in valore assoluto doppia di quella dell'elettrone e una massa circa 7000 volte più grande. Tali corpuscoli vengono proiettati con velocità enorme ( $10^9$  cm/s e più) dagli atomi in alcuni processi di [disintegrazione radioattiva](#) (v. "La radioattività naturale e artificiale", §10), dando luogo ai raggi  $\alpha$ . Consideriamo ora il processo dell'urto tra una particella  $\alpha$  ed un atomo. La particella, passando nelle vicinanze dell'atomo, sarà soggetta alle forze elettriche esercitate dagli elettroni e dalle parti positive dell'atomo, che tenderanno a deviarla. Siccome però gli elettroni hanno massa trascurabile rispetto a quella della particella, si ha che le uniche azioni da tenere in conto sono quelle esercitate dalle parti positive dell'atomo. Ora tali forze risultano assai differenti secondo l'ipotesi che si fa sopra la distribuzione dell'elettricità positiva. Per comprendere questo consideriamo due ipotesi estreme: la prima (a), corrispondente al modello atomico di Thomson, che l'elettricità positiva sia distribuita uniformemente entro una sfera di raggio eguale al raggio dell'atomo; l'altra (b), che l'elettricità positiva sia tutta concentrata in un punto, o, per lo meno, in una regione di dimensioni trascurabili rispetto a quelle dell'atomo.



Supponiamo ora che una particella  $\alpha$  urti un atomo penetrando nel suo interno fino ad una distanza molto piccola dal centro dell'atomo.

Nel primo caso la forza elettrica repulsiva alla quale è soggetta la particella nell'interno dell'atomo tende a zero avvicinandosi al centro, ed è precisamente proporzionale alla distanza dal centro; cosicché una particella  $\alpha$  che subisca un urto quasi centrale sarà, secondo l'ipotesi (a), soggetta ad una forza relativamente piccola, e la sua traiettoria avrà dunque, per effetto dell'urto, soltanto una lieve inflessione.

Nella seconda ipotesi invece, essendo tutta la carica positiva concentrata nel centro O dell'atomo, la forza a cui è soggetta la particella risulterà inversamente proporzionale al quadrato della distanza dal centro dell'atomo, e assumerà quindi nelle vicinanze di O dei valori grandissimi; in conseguenza di ciò la traiettoria della particella dovrà subire una deflessione assai considerevole per il caso di un urto quasi centrale. Rutherford studiò sperimentalmente le deviazioni subite dalle particelle  $\alpha$  nell'urto contro gli atomi e constatò che i risultati erano pienamente conformi alle previsioni dell'ipotesi (b) e completamente in contraddizione con quelle dell'ipotesi (a).



[Per l'animazione sul Modello di Rutherford-Bohr, torna alla pagina di presentazione di questa voce]

[Torna all'indice](#)

## §4 L'atomo planetario di Rutherford

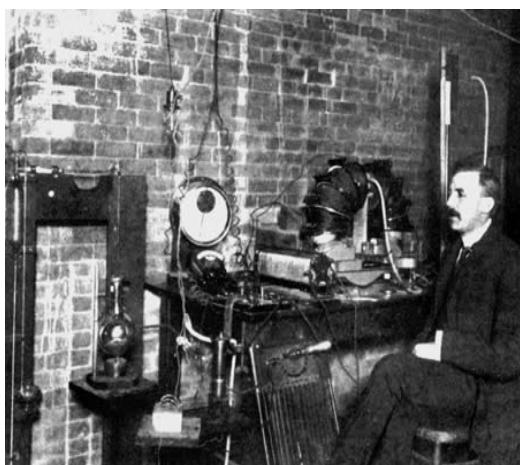


figura 4 Rutherford nel suo laboratorio a Montreal, nell'Istituto di Fisica McDonald nel 1906

In base a tali risultati Rutherford emise la seguente ipotesi sulla struttura dell'atomo. L'atomo è costituito da un certo numero  $Z$  di elettroni ( $Z$  si dice 'numero atomico'), che è differente per le varie specie di atomi e da un'unica particella elettricamente positiva, detta 'nucleo'. Dovendo l'atomo essere elettricamente neutro, la carica del nucleo deve essere eguale, salvo il segno, a  $Z$  volte la carica elettronica. Le dimensioni degli elettroni e del nucleo sono trascurabili in confronto a quelle dell'atomo, in modo che, con approssimazione grandissima, tali particelle possono considerarsi come dei punti materiali. Il numero atomico  $Z$  coincide col numero d'ordine del posto occupato dall'atomo nel **sistema periodico di Mendeleev**; ed esso

risulta espresso approssimativamente dalla metà del peso atomico. La massa dell'atomo è la somma delle masse degli elettroni e di quella del nucleo; la massa totale degli elettroni è però soltanto una frazione piccolissima della massa atomica; tale massa è dunque praticamente concentrata tutta nel nucleo, il quale viene perciò a coincidere con grande approssimazione col centro di gravità dell'atomo. Perciò, in assenza di perturbazioni esterne, il nucleo starà fermo, oppure si muoverà di moto uniforme. Se, in una prima grossolanissima approssimazione, consideriamo agente sopra ogni elettrone la sola forza centrale che lo attrae verso il nucleo, si ha che tale forza, essendo data dalla **legge di Coulomb** ed essendo quindi di tipo newtoniano, farà descrivere all'elettrone un'orbita ellittica, precisamente come l'attrazione verso il Sole fa descrivere delle ellissi ai pianeti.

Secondo il modello di Rutherford dobbiamo dunque figurarci l'atomo come una "specie di microscopico sistema planetario, in cui il nucleo ha la posizione del Sole e gli elettroni quella dei pianeti".

Gli atomi dei diversi elementi chimici si differenziano tra di loro, come s'è detto, per il differente numero atomico. L'atomo più semplice è l'idrogeno; esso ha il numero atomico 1, ed è quindi costituito dal nucleo e da un solo elettrone. L'elio, di numero atomico 2, è costituito dal nucleo e da due elettroni.... L'uranio, di numero atomico 92, è costituito dal nucleo e da 92 elettroni.

Il numero atomico definisce la carica del nucleo; se  $Z$  è il numero atomico, e con  $e$  s'indica la carica elettronica (in valore assoluto), la carica elettrica del nucleo è data da  $Ze$ ; conviene però osservare che per definire completamente un nucleo occorre darne, oltre alla carica elettrica, anche la massa. Si conoscono infatti numerosi casi di atomi i cui nuclei, pur avendo la stessa carica elettrica, hanno masse differenti. Consideriamo ora due di tali atomi; il numero di elettroni che li costituisce è lo stesso, e anche le forze che agiscono sopra gli elettroni sono, con grande approssimazione, le stesse; infatti, essendo eguali le cariche elettriche dei due nuclei, saranno anche eguali le forze elettrostatiche da essi esercitate. Invece, data la differente massa materiale dei due nuclei, saranno differenti le forze newtoniane esercitantesi tra nucleo ed elettroni; un facile calcolo dimostra però che le forze newtoniane sono, con grandissima approssimazione, trascurabili di

fronte a quelle elettrostatiche. Un'altra causa di una lievissima differenza dei due casi è la seguente: abbiamo detto che, data la grande massa del nucleo, questo resta praticamente fermo nella posizione del centro di gravità dell'atomo; ciò naturalmente è vero con tanto maggiore approssimazione quanto maggiore è la massa del nucleo; una differenza nella massa dei due nuclei ha dunque per effetto una differenza nei piccolissimi moti eseguiti dai due nuclei, e quindi anche una lievissima differenza tra le forze che agiscono sugli elettroni. Ove si trascurino tali differenze, si avrà che il movimento degli elettroni dei due atomi è identico; e, siccome le proprietà chimiche e spettroscopiche di essi sono appunto determinate dal movimento degli elettroni, si avrà che anche queste risultano praticamente eguali per i due atomi. Due atomi che si trovino in queste condizioni si dicono **isotopi** (da *ισος* “eguale” e *τοπος* “luogo”) (v. “La radioattività naturale e artificiale”, §9) perché occupano la stessa posizione nel sistema periodico di Mendeleev. In realtà moltissimi elementi chimici non sono altro che un miscuglio di isotopi che, data l'identità delle loro proprietà chimiche sono difficilissimi da separare.

[Torna all'indice](#)

## §5 Il modello atomico di Bohr

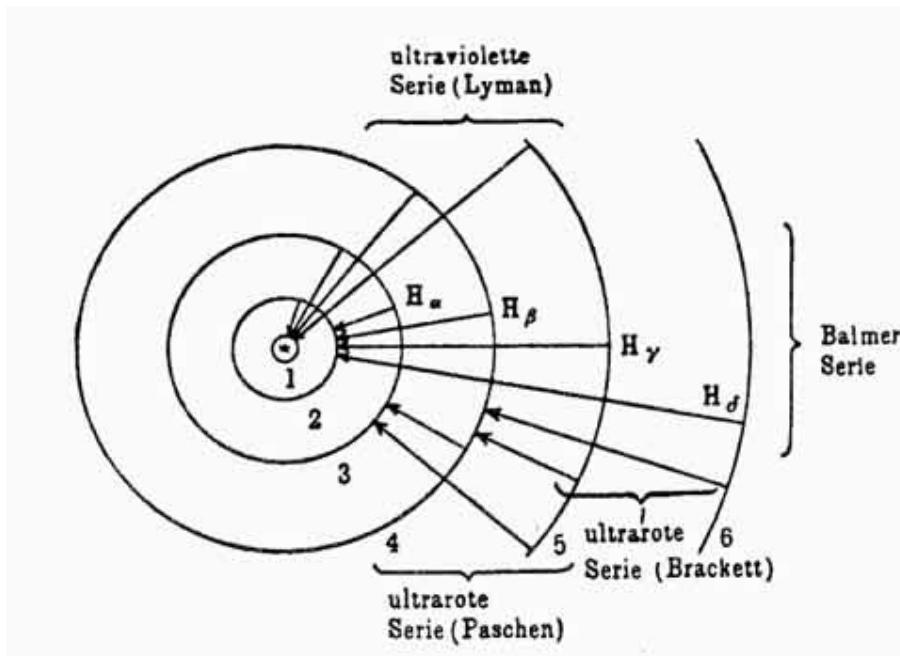


figura 5 La conferma sperimentale del modello atomico di Bohr per l'idrogeno con gli esperimenti di Franck ed Hertz. Dalla conferenza di G. Hertz per il premio Nobel, 1925.

Il modello atomico di Rutherford ci descrive, nelle sue linee essenziali, la morfologia dell'atomo; resta ancora da risolvere il più grave problema della determinazione delle leggi che ne regolano i movimenti. Per poter bene comprendere le varie difficoltà inerenti a questo problema, riferiamoci al caso più semplice, cioè all'atomo di idrogeno, il quale, come si è già accennato, è costituito dal nucleo, che consideriamo per ora come fermo, e da un solo elettrone. Sopra l'elettrone agisce l'attrazione elettrostatica verso il nucleo; essa è una forza centrale di grandezza  $e^2/r^2$  essendo  $r$  il raggio vettore dell'elettrone ed  $e$  la sua carica elettrica. Sotto l'azione di questa forza l'elettrone descriverà un'ellisse di tipo kepleriano, avente il nucleo in uno dei fuochi. Ora uno dei risultati fondamentali dell'elettrodinamica classica dice che quando una carica elettrica si muove di moto qualsiasi essa irradia nello spazio dell'energia elettromagnetica; precisamente, se  $\Gamma$  è l'accelerazione della carica e  $c$  la velocità della luce, l'energia irradiata nell'unità di tempo risulta:

$$\frac{2e^2\Gamma^2}{3c^3}$$

Vi sarà dunque irradiazione tutte le volte che l'accelerazione è differente da zero. Concludiamo da ciò che il nostro elettrone, mentre descrive la sua orbita kepleriana, dovrebbe, secondo l'elettrodinamica classica, irradiare continuamente energia elettromagnetica nello spazio; e in conseguenza di questa perdita di energia la sua orbita dovrebbe andare continuamente restringendosi, finché l'elettrone andrebbe a cadere sopra il nucleo; siccome questo non può avvenire, si conclude che le leggi dell'elettrodinamica classica non sono adatte alla descrizione dei fenomeni atomici. **Niels Bohr** ha dato nel 1913 delle leggi da sostituire a quelle classiche per il calcolo dei sistemi atomici. Già al tempo in cui sono state enunciate, queste leggi non erano date in una

forma tale da potersi considerare definitive. Esse tuttavia contenevano in sé tali elementi di verità che, pur nella loro forma incompleta, diedero impulso, per una dozzina di anni, a uno sviluppo senza precedenti della fisica atomica Il campo in cui esse si sono dimostrate più feconde è stato naturalmente quello della **spettroscopia**, i cui problemi sono più intimamente legati a quelli della struttura dell'atomo, ed in esso lo sviluppo della teoria di Bohr ha permesso di costruire da un ammasso caotico di dati incoerenti un edificio armonico e sistematico. Ma anche nei campi più svariati della fisica, dalla teoria del magnetismo alla chimica fisica, la teoria di Bohr ha portato ovunque a risultati inattesi, permettendo di coordinare, almeno per la parte qualitativa, un numero veramente enorme di fenomeni.

Restava tuttavia un notevole disagio per quanto riguarda specialmente la parte concettuale della teoria; in molti casi infatti si era costretti, per poter interpretare i diversi fenomeni, a ricorrere a dei compromessi fra le trattazioni classiche e le nuove teorie, che erano indizio sicuro che la teoria di Bohr doveva ancora subire delle modificazioni essenziali.

Dopo numerosi tentativi inutili, si riuscì finalmente, principalmente per opera di **Heisenberg** e di **Schrödinger**, a dare alla teoria una forma priva di quelle contraddizioni intrinseche che caratterizzavano la teoria di Bohr. La nuova teoria, la cosiddetta **meccanica quantistica**, oltre a permettere di raggiungere tutti i risultati della teoria di Bohr, ha permesso di andare assai oltre, sia nel campo qualitativo, sia in quello quantitativo. E, benché oggi forse sia ancora prematuro un giudizio definitivo su di essa, si può certamente affermare che essa segna un progresso essenziale verso la costruzione definitiva della meccanica atomica.

Si è potuto dimostrare che i risultati della teoria di Bohr possono considerarsi una prima approssimazione a quelli della meccanica quantistica. Per modo che molti risultati qualitativi possono ottenersi anche col metodo di Bohr che presenta il grande vantaggio di fornirci un modello di atomo facilmente accessibile all'intuito; mentre gli schemi della meccanica quantistica, allontanandosi profondamente dalla meccanica e dalla cinematica ordinarie e, perfino, dall'ordinario modo di concepire i fenomeni fisici, richiedono, per poter essere compresi nella loro essenza, una laboriosa iniziazione. Per questa ragione ci limiteremo qui ancora al metodo di Bohr, accennando solo, alla fine di questo articolo, ai criteri fondamentali su cui è basata la nuova meccanica.

[Torna all'indice](#)

## §6 I postulati fondamentali di Bohr

Le ipotesi fondamentali introdotte da Bohr possono enunciarsi nel modo seguente: i movimenti degli elettroni dell'atomo sono determinati dalle leggi della meccanica classica; non però tutti i loro movimenti meccanicamente possibili possono in realtà venire realizzati ed i movimenti realmente possibili costituiscono soltanto una successione discreta fra tutti i moti meccanicamente possibili. I moti realmente possibili si dicono ‘stati stazionari’ oppure ‘stati quantici’ dell'atomo.

Ci occuperemo più oltre dei metodi per la loro determinazione; osserviamo intanto che, dall'aver ammessa l'esistenza degli stati quantici, segue anche che l'energia interna dell'atomo può assumere soltanto certi valori discreti:

$$E_1, E_2, \dots, E_n$$

Come si è osservato, secondo l'elettrodinamica classica si dovrebbe ammettere che gli elettroni irradino continuamente nello spazio, durante il loro movimento, dell'energia elettromagnetica. Bohr ammette invece che il meccanismo dell'irradiazione sia totalmente differente, e precisamente che finché l'atomo si trova in uno stato stazionario esso non irradia affatto. L'irradiazione dell'energia elettromagnetica o, che è lo stesso, della luce, è invece secondo Bohr legata al passaggio discontinuo dell'atomo da uno stato quantico ad un altro. Se  $E_i$  ed  $E_k$  sono le energie dei due stati, l'energia interna dell'atomo viene a variare questo processo, che è detto 'salto quantico', al variare di  $E_i - E_k$ ; tale differenza di energia viene, secondo Bohr, emessa sotto forma di radiazione monocromatica, la cui frequenza si calcola con la formula

$$\nu = \frac{E_i - E_k}{h} \quad (2)$$

dove  $h$  è quella stessa costante universale, detta costante di Planck, che interviene nella teoria dello spettro del **corpo nero** e nella teoria dell'**effetto fotoelettrico**, ed il cui valore, secondo i dati più attendibili, è dato, in unità c.g.s., da  $h = 6.54 \cdot 10^{-27}$  [erg s; il valore attuale nel SI è  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J s].

Per ben comprendere le origini di questa ipotesi, bisogna tener presente che, quando Bohr emise la sua teoria, era già noto, specialmente in seguito ai lavori di [Einstein] sopra l'effetto fotoelettrico, che quando si ha uno scambio di energia tra la materia e la radiazione, tra l'energia  $W$  scambiata e la frequenza della radiazione passa la relazione

$$W = h\nu \quad (3)$$

La (2) non è altro che un'applicazione della (3) al processo del salto quantico. Consideriamo ora i tre salti quantici  $E_i \rightarrow E_k$ ,  $E_k \rightarrow E_s$ ,  $E_i \rightarrow E_s$ ; le frequenze corrispondenti ad essi sono:

$$\nu = \frac{E_i - E_k}{h} \quad \nu' = \frac{E_k - E_s}{h} \quad \nu'' = \frac{E_i - E_s}{h}$$

Si riconosce subito che:

$$\nu'' = \nu + \nu' \quad \nu'' - \nu = \nu'$$

cioè: la somma oppure la differenza delle frequenze di due righe spettrali può coincidere con la frequenza di una terza riga dello stesso atomo. Questa osservazione era stata fatta empiricamente assai prima della teoria di Bohr, ed è nota col nome di 'principio di combinazione di Rydberg-Ritz'. La formula (2) si presta a semplificare molto la descrizione dello spettro di un elemento; in base ad essa infatti, per conoscere le frequenze di tutte le righe spettrali che l'atomo può emettere, basta conoscerne i cosiddetti 'termini spettroscopici', che non sono altro che le energie degli stati stazionari dell'atomo divise per  $h$ . Indicando con  $\nu_i$  il termine  $i$ -esimo si avrà dunque:

$$\nu_i = \frac{E_i}{h} \quad (4)$$

Una volta noti i termini, basta formarne tutte le differenze a due a due per ottenere tutte le frequenze che l'atomo può emettere; è bene notare però che, per ragioni che discuteremo in seguito, tutte le frequenze dello spettro di un atomo possono rappresentarsi come differenze di termini, non però tutte le differenze di termini corrispondono a frequenze che l'atomo può emettere effettivamente.

[Torna all'indice](#)

## §7 L'esperimento di Franck ed Hertz



**figura 6** I fondatori della fisica atomica e nucleare, Berlino 1920: da sinistra, Otto Stern, W. Lenz, James Franck, P. Ladenburg, P. Knipping, Niels Bohr, E. Wagner, O. von Baeyer, Otto Hahn, G.V. Hevesney, Lise Meitner, W. Westphal, Hans Geiger, Gustav Hertz,

L'esistenza reale degli stati quantici e la legge espressa dalla (2) trovano la loro dimostrazione più convincente nelle esperienze che ora descriveremo e che furono eseguite per la prima volta da **J. Franck e G. Hertz** [...]. Esporremo prima l'idea base di tali esperienze, e accenneremo poi brevemente al modo per eseguirle effettivamente. Consideriamo perciò l'urto tra un elettrone ed un atomo e supponiamo che, prima dell'urto, l'atomo si trovi nello stato fondamentale, cioè nello stato quantico di energia più piccola. Secondo il valore dell'energia cinetica dell'elettrone urtante, l'urto può avvenire in modo differente; indichiamo con  $E_1, E_2, \dots, E_n$  le energie degli stati stazionari, e supponiamole disposte in ordine crescente; sia poi  $T$  l'energia cinetica dell'elettrone urtante. Per semplicità supporremo l'atomo fermo prima dell'urto e, data la sua massa relativamente molto grande, supporremo che esso resti fermo anche dopo l'urto con l'elettrone. Prima dell'urto l'atomo dovrà trovarsi nello stato di energia minima  $E_1$ ; dopo l'urto esso dovrà ancora trovarsi in uno stato quantico; la sua energia interna potrà dunque variare soltanto di uno dei valori:  $E_2 - E_1, E_3 - E_1, E_4 - E_3, \dots$ . Se ora è  $T < E_2 - E_1$  è realizzabile soltanto la prima di queste possibilità, poiché l'elettrone non ha energia sufficiente a trasportare l'atomo in nessuno stato quantico diverso da quello fondamentale; l'urto avviene dunque senza scambio di energia tra l'elettrone e l'atomo; un tale urto si dice perciò 'urto elastico'. Se invece  $T > E_2 - E_1$ , può ancoraaversi un urto elastico, ma può anche accadere che l'atomo passi dallo stato fondamentale allo stato di energia  $E_2$ , diminuendo corrispondentemente di  $E_2 - E_1$  l'energia cinetica dell'elettrone; un urto di questo secondo tipo si dice 'urto anelastico'. Via via che l'energia cinetica dell'elettrone urtante va crescendo, vengono a formarsi nuove possibilità di urti anelastici; p. es. quando  $T$  raggiunge il valore  $E_3 - E_1$  si ha la possibilità dell'eccitazione del terzo stato quantico, e

così di seguito. Un altro tipo caratteristico di urto anelastico avviene quando l'energia dell'elettrone urtante diventa sufficiente a strappare un elettrone dall'atomo urtato, diventa cioè maggiore della cosiddetta 'energia di ionizzazione'. In questo caso il risultato dell'urto può essere di spezzare l'atomo in un ione positivo e in un elettrone.

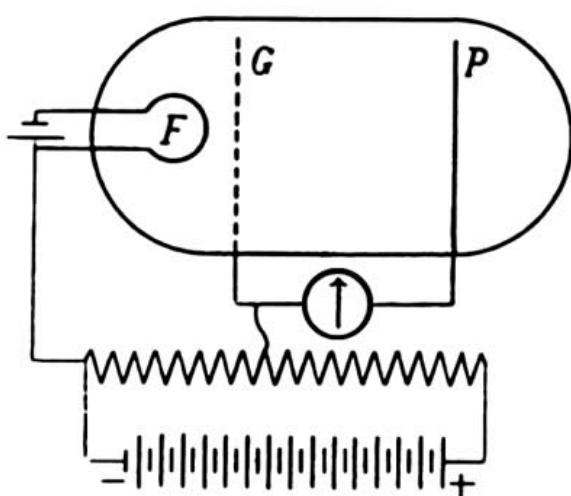


figura 7

ad accelerare gli elettroni uscenti dal filamento e ad imprimere ad essi una energia cinetica  $eV$ . (In pratica conviene generalmente tenere anche la placca ad un potenziale leggermente superiore a quello della griglia per ostacolare l'accumularsi di cariche negative tra griglia e placca). Il tubo è pieno di un gas a pressione ridotta oppure di un vapore.

L'esperienza si fa costruendo il diagramma che rappresenta la corrente di placca, segnata dal galvanometro, in funzione del potenziale  $V$ . Appena il potenziale raggiunge un valore tale che l'energia cinetica da esso impressa agli elettroni sia sufficiente a produrre urti anelastici, accade che gli elettroni che subiscono tali urti nello spazio compreso tra griglia e placca perdono gran parte della loro velocità in modo che essi si trattengono a lungo in tale spazio caricandolo negativamente. Questa **carica spaziale** negativa ha naturalmente per effetto di ostacolare l'ulteriore passaggio degli elettroni provenienti dal filamento, cosicché il diagramma potenziale-corrente viene a subire una brusco abbassamento ogni volta che l'energia impressa dal potenziale  $V$  agli elettroni diventa sufficiente ad eccitare un nuovo stato quantico. Parimenti anche il potenziale di ionizzazione dell'atomo viene contrassegnato da un angolo brusco del diagramma (questa volta in senso opposto), sicché l'esame del diagramma permette senz'altro di misurare direttamente l'energia dei vari stati quantici e l'energia di ionizzazione.

La misura diretta delle energie degli stati quantici ci dà inoltre la possibilità di verificare l'ipotesi del Bohr espressa dalla formula (2). Supponiamo infatti p. es. di misurare il potenziale  $V$  che corrisponde alla eccitazione del secondo stato quantico; l'energia cinetica dell'elettrone sarà  $eV$  ( $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$  u.e.s. [ $1,6 \cdot 10^{-19}$  C]); si avrà quindi  $E_2 - E_1 = eV$ ; se con  $v$  indichiamo la frequenza della riga emessa dall'atomo nel passaggio tra il secondo stato quantico e lo stato fondamentale dovremo dunque avere, in virtù di (2)

$$v = \frac{eV}{h} \quad (5)$$

Passiamo ora a descrivere schematicamente le esperienze che hanno permesso la verificazione delle previsioni teoriche esposte sopra, e che, come detto, furono per la prima volta eseguite da Franck e Hertz. **L'apparecchio** di Franck e Hertz [fig. 7] era costituito essenzialmente d'un tubo contenente un filamento F di tungsteno che poteva venir scaldato per mezzo di una corrente elettrica in modo da emettere elettroni per **effetto termoionico**. Il tubo conteneva inoltre una griglia G ed una placca P. Tra griglia e placca è inserito un galvanometro; tra filamento e griglia viene inserita, per mezzo di un dispositivo potenziometrico, una differenza di potenziale  $V$  regolabile a piacere, che serve

Per es. nel caso del mercurio la riga spettrale corrispondente al salto tra i detti stati quantici è la riga  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ , che ha la frequenza

$$v = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2536 \cdot 10^{-8}} = 1.18 \cdot 10^5.$$

La (5) ci dà dunque per questo caso

$$V = \frac{hv}{e} = \frac{6.54 \cdot 10^{-27} \times 1.18 \cdot 10^{15}}{4.47 \cdot 10^{-10}} = 0.0162$$

unità assolute elettrostatiche, cioè 4,86 volt. In realtà Franck e Hertz trovarono col mercurio la prima discontinuità per un potenziale di 4,9 volt che, nei limiti dell'errore sperimentale, coincide molto bene col valore teorico.

[Torna all'indice](#)

## §8 Il modello di Bohr e l'atomo di idrogeno

Il problema della determinazione teorica delle frequenze delle righe spettrali che un atomo è capace di emettere si riduce, come si è visto, alla determinazione degli stati stazionari dell'atomo; poiché noti questi, e note per conseguenza le loro energie, la (2) permette di calcolare senz'altro le frequenze. Vogliamo ora appunto occuparci di questo problema, e lo esamineremo perciò nel suo sviluppo storico. Quando Bohr espose per la prima volta la sua teoria, ne fece l'applicazione all'atomo di idrogeno. Meccanicamente l'unico elettrone dell'idrogeno può descrivere attorno al nucleo una ellisse di tipo kepleriano. Nelle sue prime considerazioni Bohr si limitò alla considerazione delle sole orbite circolari, e tra queste scelse, come orbite corrispondenti agli stati stazionari, quelle la cui quantità di moto areale (o momento angolare) è un multiplo intero di  $h/2\pi$ . Vediamo come questa ipotesi permetta effettivamente di calcolare gli stati stazionari dell'idrogeno e le loro energie. Supponiamo perciò di avere un sistema atomico costituito da un nucleo di carica elettrica  $Ze$  e da un solo elettrone; quando si faccia  $Z = 1$  questo sistema non sarà altro che un atomo d'idrogeno; per  $Z = 2$  esso è invece un ione positivo di elio ( $\text{He}^+$ ). Indichiamo con  $r$  la distanza dell'unico elettrone dal nucleo; tale distanza resterà costante durante tutto il moto, poiché ci siamo limitati alle sole orbite circolari; sia poi  $\omega$  la velocità angolare dell'elettrone. Scrivendo che la forza centrifuga equilibra l'attrazione coulombiana tra nucleo ed elettrone abbiamo:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m\omega^2 r$$

Secondo questa formula naturalmente, dato  $r$ , si può sempre trovare una velocità angolare  $\omega$  tale che essa venga soddisfatta. Ciò vuol dire che meccanicamente sono possibili orbite circolari di raggio qualsiasi; vediamo ora come la condizione di Bohr permetta di estrarre da questa infinità continua di orbite circolari una successione discreta che costituisce la successione degli stati stazionari dell'atomo. Osserviamo perciò che il momento angolare risulta espresso da  $mr^2\omega$ . Secondo Bohr dovremo dunque avere:

$$m\omega r^2 = n \frac{h}{2\pi}$$

dove  $n$  rappresenta un numero intero. Le due ultime equazioni si possono risolvere rispetto a  $r$  e ad  $\omega$ , e si trova così:

$$r = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 e^2 m Z} \quad \omega = \frac{8\pi^3 m e^4 Z^2}{h^3 n^3} \quad (6)$$

Troviamo così appunto una successione discreta di orbite, i cui raggi vanno crescendo come i quadrati dei numeri interi. Ponendo nella prima delle (6) al posto delle varie costanti universali che vi figurano i loro valori numerici, e ponendo  $Z = 1$ , si trova  $r = 0,53 \cdot 10^{-8} n^2$ . Ponendo in questa espressione  $n = 1$  troviamo che il raggio della prima orbita stazionaria dell'idrogeno è  $0,53 \cdot 10^{-8}$  cm. Questo valore coincide, come ordine di grandezza, coi valori delle dimensioni atomiche noti dalla teoria cinetica dei gas.

[Torna all'indice](#)

## §9 Lo spettro dell'idrogeno

Le formule (6) ci permettono anche di calcolare l'energia  $E_n$  dell' $n$  stato quantico. Tale energia, infatti, è la somma dell'energia cinetica  $(1/2)m r^2 \omega^2$  e dell'energia potenziale  $(-Ze^2/r)$ . Ponendo per  $r$  ed  $\omega$  i valori (6) troviamo dunque

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (7)$$

Questa formula, insieme con la (2), ci permette di calcolare la frequenza della riga spettrale emessa dall'atomo nel salto quantico tra gli stati  $n^{mo}$  e  $n^{''mo}$ . Si trova precisamente

$$\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (8)$$

Ponendo in questa formula  $Z = 1$  dobbiamo trovare le frequenze dello spettro dell'atomo d'idrogeno. E ciò è verificato molto bene dall'esperienza; ponendo infatti  $n' = 1$  e dando ad  $n$  i valori 2, 3, 4, ... si trovano le frequenze delle righe della cosiddetta 'serie di Lyman'; ponendo  $n' = 2$ ,  $n = 3, 4, 5, \dots$  troviamo invece la **serie di Balmer** (che è la più antica serie spettrale nota sperimentalmente); facendo infine  $n' = 3$  e dando ad  $n$  i valori 4, 5, 6, ... si trova la serie di righe infrarosse di 'Paschen'. Oltre allo spettro dell'idrogeno atomico, la formula (8) può anche darci, facendo in essa  $Z = 2$ , lo spettro dell' ione positivo di elio He<sup>+</sup>; in particolare facendo  $Z = 2$ ,  $n' = 4$ ,  $n = 5, 6, 7, \dots$  si trovano le righe di una serie spettrale osservata per la prima volta da 'Pickering' nello spettro di alcune stelle di elevata temperatura. Tale serie era stata in un primo tempo attribuita erroneamente all'idrogeno; dopo che Bohr ebbe riconosciuto teoricamente che essa era invece da attribuirsi all'He<sup>+</sup> riuscì effettivamente a Paschen di osservarla in un tubo di scarica contenente elio puro.

[Torna all'indice](#)

## §10 Le condizioni di Sommerfeld Le orbite ellittiche dell'idrogeno

La regola data da Bohr per la scelta delle orbite stazionarie nel caso dei moti circolari venne in seguito generalizzata da **Sommerfeld** e da Wilson in modo da poterla applicare ad una classe di movimenti assai più generale, e precisamente ai sistemi il cui moto è multiplamente periodico.

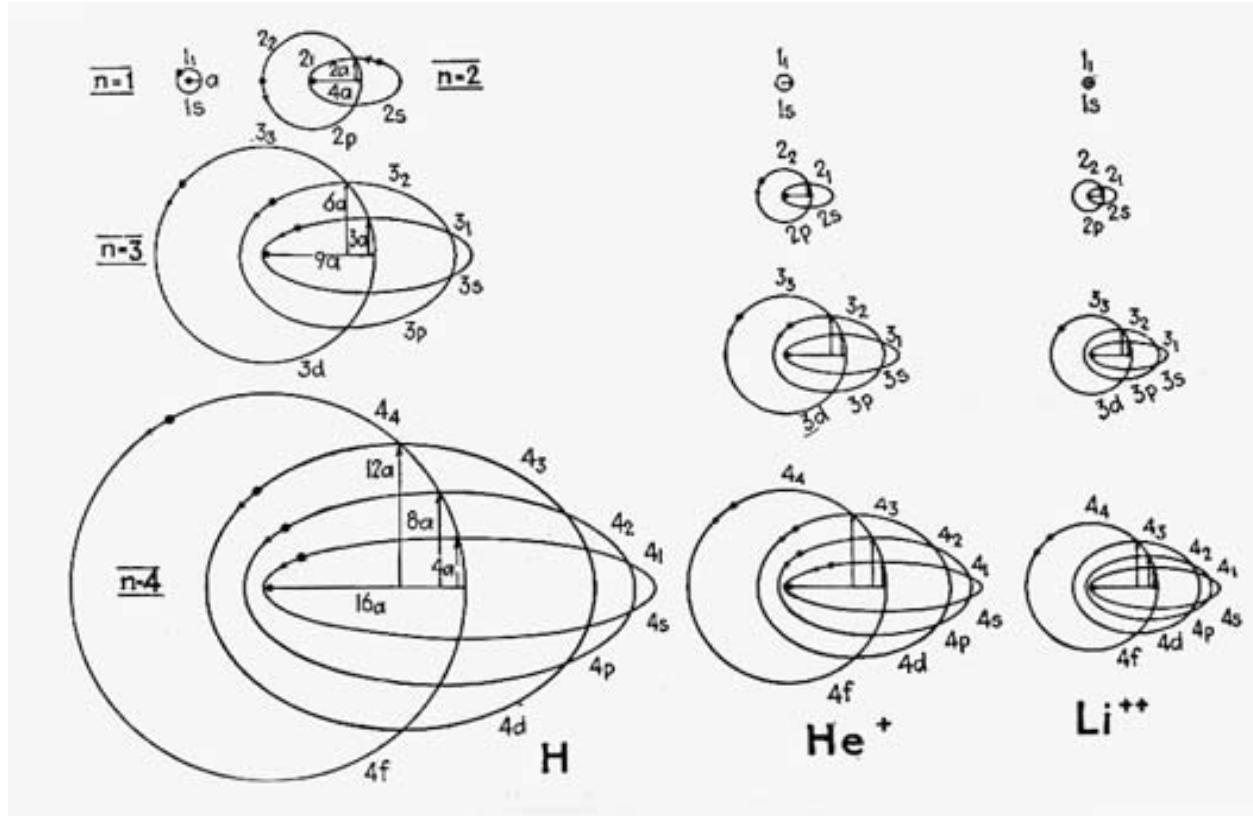


figura 8 Orbite ellittiche di Sommerfeld. Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 47

Se il sistema ha  $f$  gradi di libertà e  $q_1, q_2, \dots, q_f$  sono le coordinate generali, scelte in modo che ciascuna sia una funzione periodica del tempo, con un suo proprio periodo, e se  $p_1, p_2, \dots, p_f$  sono i momenti coniugati alle  $q$ , le condizioni di Sommerfeld si possono scrivere nella forma

$$\int p_1 dq_1 = n_1 h; \int p_2 dq_2 = n_2 h; \dots; \int p_f dq_f = n_f h \quad (9)$$

dove  $n_1, n_2, \dots, n_f$  sono numeri interi ('numeri quantici'), e gli integrali vanno estesi a un periodo della corrispondente coordinata.

Sommerfeld ha fatto vedere che le condizioni (9) permettono effettivamente di distaccare, dalla successione continua delle orbite meccanicamente possibili, una successione discreta di movimenti particolari che corrispondono agli stati quantici del sistema. Così nel caso di un oscillatore armonico, risulta dalle (9) che l'energia degli stati quantici può prendere solo uno dei valori

$$E = n \ h \nu \quad (10)$$

dove  $n$  è un intero e  $v$  è la frequenza dell'oscillatore; che cioè l'energia dell'oscillatore deve essere un multiplo intero di  $hv$ . Le condizioni di Sommerfeld ci conducono così a un risultato che, sotto diverse forme, era già stato trovato da Max Planck nelle sue classiche considerazioni sopra lo spettro del corpo nero, che lo condussero alla prima enunciazione della teoria dei quanti.

Le condizioni (9) furono poi applicate da Sommerfeld all'atomo di idrogeno. Nel caso di un sistema costituito da un nucleo di carica  $Z$  e da un elettrone si trova che l'energia dei diversi stati quantici si può ancora rappresentare con la formula (7), che può anche scriversi

$$E = -\frac{Z^2 Rh}{n^2} \quad (11)$$

ove si è indicato con

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \quad (12)$$

una costante universale, detta ‘costante di Rydberg’.

Si trova però che, per un dato valore di  $n$  e quindi dell'energia, sono diverse orbite distinte per forma e per posizione. Precisamente, per ogni valore di  $n$  esistono  $n$  possibili forme di orbita che si vogliono indicare con i simboli  $n_1, n_2, \dots, n_n$ , e che sono delle ellissi di differente eccentricità;  $n$ , è l'orbita di maggiore eccentricità;  $n_1$  è l'orbita meno eccentrica, che non è altro che un cerchio, il cui raggio è dato dalla formula (6). Il numero  $n$  che, conformemente alla (11), determina l'energia dell'orbita, prende il nome di ‘numero quantico totale’; le  $n$  orbite  $n_1, n_2, \dots, n_n$ , di differente eccentricità e di eguale energia, si distinguono mediante il loro numero d'ordine  $k = 1, 2, \dots, n$  che prende il nome di ‘quanto azimutale’ si trova che esso misura la quantità di moto areale dell'orbita [momento angolare], ove si prenda per unità  $h/2\pi$ .

[Torna all'indice](#)

## §11 Struttura fine e perturbazione relativistica

Finché si quantizza il movimento dell'atomo di idrogeno applicando per il suo calcolo la meccanica classica, non si trova dunque, con la considerazione delle orbite ellittiche, nessun termine spettroscopico in più di quelli già dati dalla teoria semplicista fatta considerando le sole orbite circolari. Le cose cambiano quando, nel calcolo del movimento, si sostituisce alla meccanica classica quella relativistica.

Secondo questa, come è noto, la massa dell'elettrone deve considerarsi come una funzione della velocità, la quale tende all'infinito quando la velocità dell'elettrone tende alla

velocità della luce, ciò che ha in particolare come effetto l'impossibilità di imprimere all'elettrone una velocità maggiore di quella della luce. L'effetto della variabilità della massa sopra il moto dell'elettrone può descriversi come una perturbazione del moto kepleriano che sarebbe descritto dall'elettrone ove valesse la meccanica classica: l'elettrone continua a descrivere un'ellisse kepleriana, soltanto questa non conserva una posizione invariabile nello spazio, ma è animata da un movimento di rotazione uniforme nel suo piano, con velocità angolare molto piccola in confronto alla frequenza del moto orbitale dell'elettrone. Oltre a questo effetto sopra l'aspetto cinematico del moto elettronico, la perturbazione relativistica ha anche un'altra conseguenza importante: abbiamo detto che, nel caso della meccanica classica, si trova che tutti gli  $n$  movimenti di numero quantico totale  $n$  hanno la stessa energia, e danno quindi luogo a termini spettroscopici

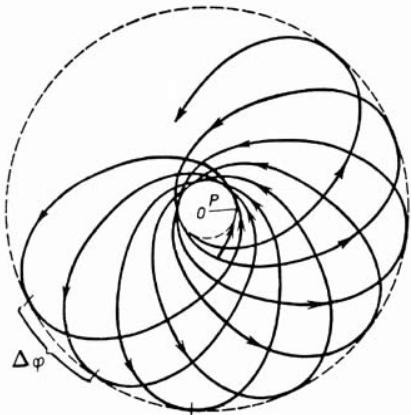


figura 9 Secondo Sommerfeld, nell'atomo di idrogeno l'elettrone descrive attorno al nucleo una ellisse in precessione ("rossetta") se si tiene conto della variazione relativistica della massa dell'elettrone. Da M. Born, "Fisica Atomica", Boringhieri, Torino 1976, p. 156.

coincidenti; ciò non è più vero per la 'meccanica relativistica'; in questo caso si trova infatti che quegli  $n$  stati quantici hanno energie leggermente differenti tra di loro, cosicché un termine che, con la meccanica classica, avremmo dovuto ritenere semplice, ci risulta invece, con la considerazione relativistica, costituito di  $n$  termini assai ravvicinati tra di loro.

Naturalmente questa molteplicità dei termini ha anche per effetto una molteplicità delle righe che la teoria precedente ci aveva date come semplici. Ora l'esperienza dimostra che le righe emesse dall'idrogeno e dall'elio ionizzato, quando le si osservino con strumenti di potere risolutivo assai elevato, risultano effettivamente costituite di numerose componenti assai vicine tra loro, presentano cioè, come si dice, una 'struttura fine'. Anche dal lato quantitativo le previsioni della teoria di Sommerfeld si mostrano in buon accordo con l'esperienza, e sono state perciò considerate, fin quasi ad oggi, una delle prove più convincenti della esattezza delle condizioni (9). A questo proposito tuttavia la situazione si è andata alquanto modificando negli ultimi tempi, ed oggi si ha ragione di ritenere che la coincidenza tra l'esperienza e la teoria di Sommerfeld della struttura fine sia piuttosto casuale; ciò dipende dal fatto che oggi si ritiene generalmente che l'elettrone, oltre alla sua carica elettrica, possieda anche un momento magnetico, e la struttura fine si interpreta come dovuta all'azione simultanea della perturbazione relativistica e di quella

dovuta al momento magnetico; per maggior chiarezza tuttavia noi rimandiamo al seguito la discussione di questa questione, accontentandoci per il momento della spiegazione relativistica della struttura fine.

[Torna all'indice](#)

## §12 Effetti Zeeman e Stark

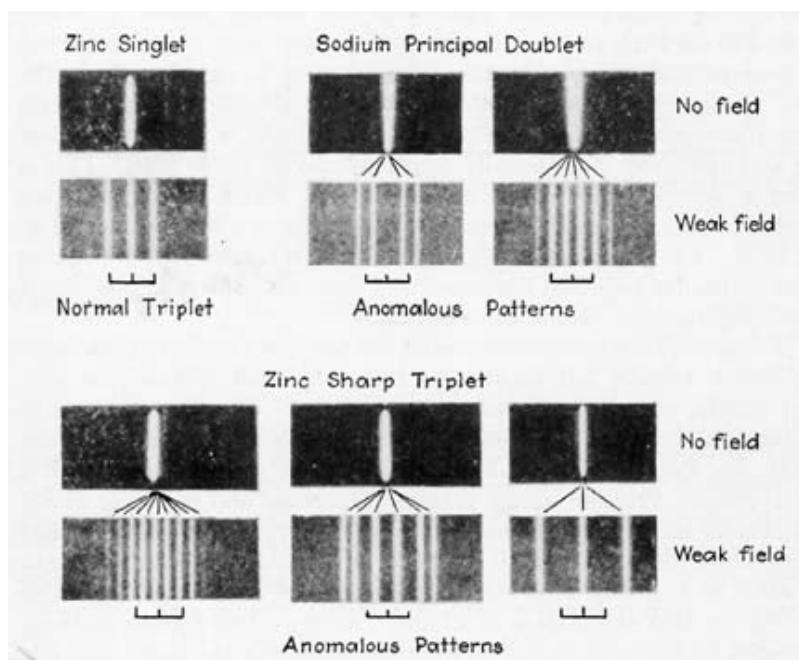


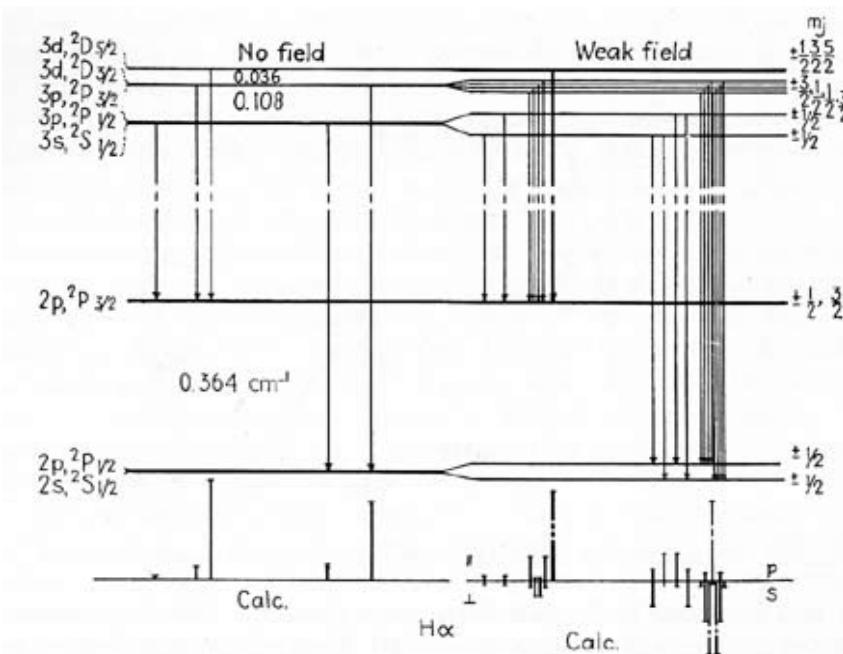
figura 10 Effetto Zeeman normale e anomalo per zinco e sodio. Vibrazioni perpendicolari al campo magnetico. Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 152.

emesse in un campo esterno può effettivamente osservarsi sperimentalmente, e prende il nome di **effetto Zeeman** per il caso del campo magnetico, e di 'effetto Stark' per il caso del campo elettrico.

La teoria quantistica dell'effetto Stark fu svolta indipendentemente da Epstein e da Schwarzschild nel 1916, e costituisce una delle più brillanti applicazioni delle condizioni di Sommerfeld. Nel caso dell'atomo di idrogeno posto in un campo magnetico esterno, la separazione delle variabili può ottenersi usando coordinate paraboliche, per modo che è possibile applicare direttamente al sistema le condizioni di Sommerfeld, e determinare in conseguenza l'energia in funzione dei numeri quantici. La teoria svolta sopra queste basi rende conto in modo completo dei risultati sperimentali ottenuti da Stark, da **Lo Surdo** e da altri, permettendo di prevedere teoricamente con grande esattezza la posizione delle numerose componenti in cui si scindono le righe dell'idrogeno.

Parimenti può svolgersi senza difficoltà e in ottimo accordo con l'esperienza la teoria dell'effetto Zeeman dell'idrogeno. Esso conduce a prevedere che quando un atomo si trova in un campo magnetico, il piano dell'orbita del suo elettrone assuma delle

Come la perturbazione relativistica porta ad una differenziazione delle energie degli  $n$  stati stazionari che hanno lo stesso numero quantico totale, così ogni altra perturbazione ha in genere lo stesso effetto. In particolare si può produrre artificialmente una tale perturbazione, ponendo l'atomo emittente in un campo esterno, elettrico o magnetico; dobbiamo dunque prevedere che i livelli energetici di un atomo di idrogeno emittente in un campo esterno elettrico o magnetico siano multipli, e che quindi siano multiple anche le righe spettrali da esso emesse in tali condizioni; è noto che una tale molteplicità delle righe

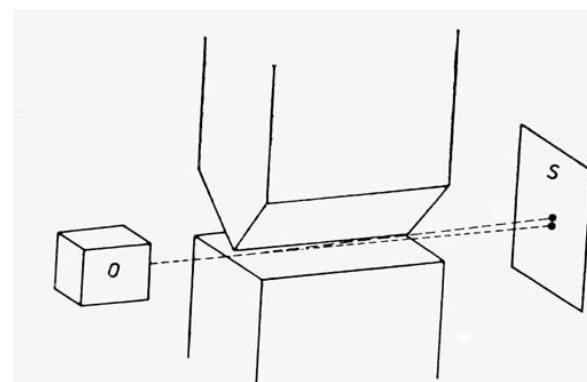


**figura 11** Effetto Stark per l' $H\alpha$  in un campo elettrico debole per i livelli di energia con  $n = 2$  e  $n = 3$ . Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 406.

[Torna all'indice](#)

## §13 L'esperimento di Stern e Gerlach

E' riuscito a Stern e Gerlach di dimostrare in modo assai diretto la reale esistenza di queste componenti discrete del momento magnetico, approfittando delle deviazioni subite da un sottile fascio di atomi, nell'attraversare un campo magnetico inomogeneo. Osserviamo perciò che un dipolo magnetico situato in un campo magnetico non omogeneo è soggetto ad una forza proporzionale alla componente del dipolo nella direzione del campo e alla inomogeneità del campo. Se dunque, come risulta dalla teoria quantistica dell'effetto Zeeman, la componente parallela al campo del momento magnetico atomico può prendere solamente certi valori discreti, dovremo attenderci che un sottile pennello di atomi proiettati attraverso a un campo magnetico disuniforme si divida in tanti fascetti separati, corrispondentemente ai diversi valori della componente del momento. Stern e Gerlach riuscirono a constatare sperimentalmente questo fatto, ed essi poterono misurare il momento magnetico dell'atomo che trovarono eguale a quello predetto dalla teoria di Bohr.



**figura 12** Schema dell'apparato di Stern e Gerlach: O è il forno da cui viene proiettato il fascio atomico che passa tra i poli del magnete. Sullo schermo S il fascio è separato in un numero finito di fasci discreti. Da M. Born, "Fisica atomica", Boringhieri, Torino 1976, p. 233.

[Torna all'indice](#)

# §14 Difficoltà per la teoria di Sommerfeld: verso una nuova meccanica quantistica

Il brillante successo delle condizioni di Sommerfeld nell'interpretazione teorica della struttura fine e dell'effetto Stark fecero sorgere per qualche tempo la speranza che gli ulteriori problemi della fisica dell'atomo dovessero ridursi semplicemente ad un'applicazione matematica delle condizioni (9). A questo proposito può osservarsi quanto segue. La applicazione diretta delle condizioni di Sommerfeld può farsi soltanto, come sopra si è osservato, a sistemi periodici e multiplamente periodici. Ora, mentre l'atomo di idrogeno imperturbato, e anche perturbato da un campo elettrico o magnetico esterno, appartiene sempre a questa categoria di sistemi e può quindi senz'altro venire trattato coi metodi esposti, ciò non avviene più appena sì passa a sistemi atomici un po' più complicati, come per esempio allo studio dell'atomo neutro di elio. Già in questo caso ci si trova infatti di fronte al **problema dei tre corpi** (il nucleo e i due elettroni) ed il sistema non è più multiplamente periodico, cosicché l'applicazione diretta delle condizioni (9), anche a prescindere dalle difficoltà matematiche, diventa ineffettuabile. In queste condizioni si pensò di applicare alla fisica dell'atomo il metodo delle perturbazioni usato nella meccanica celeste per la determinazione dei moti dei pianeti. I metodi della teoria delle perturbazioni, adattati opportunamente ai problemi della dinamica atomica, permettono di descrivere formalmente il moto di un sistema atomico qualsiasi sotto forma di moto multiplamente periodico, per mezzo di sviluppi in serie non convergenti, ma solamente semiconvergenti, tali cioè che, prendendo per ogni caso un opportuno numero di termini, si ottiene una rappresentazione del moto effettivo con approssimazione grandissima. Fatto questo, è possibile applicare formalmente le (9) anche allo studio di sistemi più complicati dell'atomo di idrogeno e, in primo luogo, all'atomo di elio. E questo fu fatto effettivamente, ma non condusse ad alcun risultato conclusivo; in quanto che i metodi elaborati si mostrarono bensì adatti alla spiegazione qualitativa dei fatti sperimentali, ma del tutto insufficienti a spiegarne i particolari quantitativi. Queste circostanze valsero a scuotere alquanto la fiducia nella verità assoluta delle condizioni di Sommerfeld e si venne formando poco alla volta la convinzione che l'accoppiamento della meccanica classica con le condizioni (9) non potesse servire ad altro che ad una interpretazione qualitativa, utilissima in pratica, ma non esatta, dei fatti sperimentali.

Furono fatti per questo negli ultimi anni numerosi tentativi per arrivare a costruire una nuova meccanica adatta alla trattazione dei problemi della fisica atomica e forse solo negli ultimissimi tempi si è giunti ad una crisi risolutiva nella trattazione di questo importantissimo problema. Riservandoci di accennare più tardi a questi studi, vogliamo ora passare ad esaminare qualitativamente la teoria degli spettri degli atomi complessi servendoci come base del metodo di Bohr-Sommerfeld, nella fiducia che questo, pur non potendoci dare una rappresentazione esatta della realtà, sia tuttavia sufficiente a fornircene le caratteristiche principali. Uno dei più validi mezzi per questo esame qualitativo ci è dato dal 'principio di corrispondenza di Bohr', che stabilisce un collegamento fra i risultati della teoria classica e i risultati quantistici.

Esso afferma che l'intensità, lo stato di polarizzazione e la frequenza delle righe che un atomo può emettere od assorbire quando si trova in un certo stato somigliano all'intensità,

allo stato di polarizzazione ed alla frequenza delle righe che l'atomo, trovandosi nello stesso stato quantico, emetterebbe secondo l'elettrodinamica classica; al limite per grandi numeri quantici, questa somiglianza tende a diventare identità.

Conviene osservare una caratteristica indeterminazione che si riscontra tutte le volte che si ricorre al principio di corrispondenza. Secondo la teoria quantistica, l'emissione di una riga spettrale è legata al passaggio tra due stati dell'atomo; nell'applicazione del principio di corrispondenza resta dunque indeterminato se fare corrispondere l'intensità e lo stato di polarizzazione della riga agli elementi analoghi della teoria classica relativi allo stato quantico di partenza o a quello di arrivo. In pratica si ottiene in genere la migliore approssimazione alla realtà prendendo una media tra gli elementi dei due stati. Ogni indeterminazione viene naturalmente a sparire per grandi numeri quantici, per il qual caso gli elementi dello stato iniziale e di quello finale sono praticamente identici; ed in questi casi il principio può condurre a risultati esatti.

Un altro caso importante in cui il principio di corrispondenza conduce a risultati rigorosamente esatti è quello in cui nello sviluppo del movimento in serie di Fourier vengano a mancare alcune delle componenti armoniche, sia per lo stato iniziale che per quello finale; in questi casi l'intensità delle righe corrispondenti è da porsi esattamente eguale a zero; o, che è lo stesso, i salti quantici che corrisponderebbero all'emissione o all'assorbimento di tali righe hanno probabilità nulla. Essi si dicono perciò 'salti quantici proibiti'. Questo caso particolare del principio di corrispondenza si dice ordinariamente principio di selezione (Auswahlprinzip).

I salti quantici proibiti sono assai frequenti nei sistemi atomici; si trova p. es. che sono proibiti i salti tra due stati quantici di un atomo, escluso il caso in cui il quanto azimutale  $k$  varia di  $\pm 1$ .

[Torna all'indice](#)

## §15 Spettri ottici e spettri dei raggi X

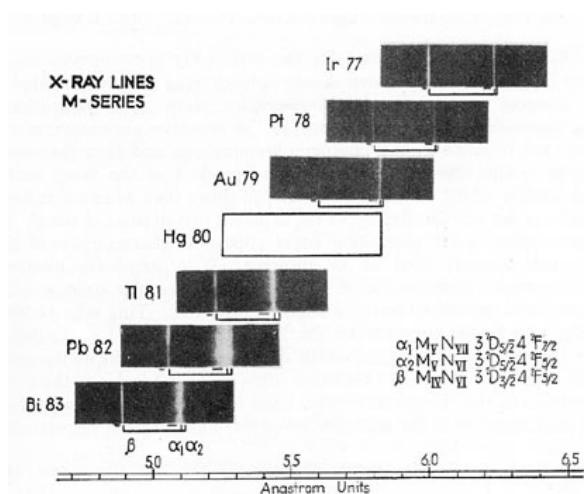


figura 13 Foto di righe della serie M di spettri di raggi X. Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 305.

Consideriamo un atomo di numero atomico  $Z$  costituito da un nucleo di carica  $Z$  e e da  $Z$  elettroni di carica  $-e$ . Ciascuno di questi si muove sotto l'azione dell'attrazione verso il nucleo e delle repulsioni esercitate dagli altri  $Z - 1$  elettroni. Ora è facile convincersi che, in una prima grossolana approssimazione, l'azione degli  $Z - 1$  elettroni si può identificare con l'azione di una distribuzione sferica di elettricità negativa circostante al nucleo, la cui carica complessiva sia appunto  $(Z - 1)e$ . La forza agente sopra un elettrone potrà dunque, con questa rappresentazione, porsi eguale alla forza che verrebbe esercitata dal solo

nucleo se questo avesse il numero di cariche  $Z - \alpha$ , dove  $\alpha$  rappresenta il numero degli elettroni che sono più vicini al nucleo dell'elettrone che si considera. Vogliamo ora esaminare due casi particolari specialmente interessanti:

1. L'elettrone che si considera è molto vicino al nucleo.
2. L'elettrone che si considera è molto lontano dal nucleo.

'Caso 1'. Nel primo caso il numero  $\alpha$  che esprime l'azione di schermo degli elettroni sopra la carica nucleare sarà molto piccolo, per modo che  $Z - \alpha$  sarà assai prossimo a  $Z$ . In prima approssimazione il moto dell'elettrone potrà dunque considerarsi come se avvenisse sotto l'azione del nucleo soltanto. A proposito della teoria dell'atomo di idrogeno noi abbiamo già studiata la quantizzazione del moto di un elettrone sotto l'azione di un nucleo di carica  $Ze$ , e abbiamo visto che le energie degli stati quantici erano date (11) da  $-(Rh Z^2/n^2)$  essendo  $R$  il numero di Rydberg ed  $n$  il numero quantico totale dell'orbita. I salti quantici degli elettroni profondi daranno dunque luogo all'emissione di righe le cui frequenze possono rappresentarsi approssimativamente con la formula

$$\nu = Z^2 R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (13)$$

Naturalmente, perché questa formula sia valida, è necessario che  $m$  ed  $n$  siano numeri interi assai piccoli, altrimenti le orbite corrispondenti diventano di raggio grande, e non è più lecita la approssimazione fatta col porre  $Z - \alpha = Z$ . Se poniamo p. es.  $n = 1$ ,  $m = 2$  si trova

$$\nu = \frac{3}{4} Z^2 R \quad (14)$$

Osserviamo che le frequenze rappresentate dalle formule (13) e (14) crescono rapidamente al crescere di  $Z$ . Cosicché per  $Z > 10$ , esse vengono a prendere dei valori che corrispondono alle frequenze dei raggi Röntgen (circa 1000 volte maggiori delle frequenze della luce visibile). E si riscontra infatti che p. es. la (14) è eguale approssimativamente alla frequenza di una delle più intense radiazioni caratteristiche dello spettro dei raggi X dell'elemento di numero atomico  $Z$  (precisamente della cosiddetta riga  $K_\alpha$ ). Naturalmente un'approssimazione migliore si trova tenendo conto dell'azione di schermo degli elettroni sopra la carica nucleare. Tenendo conto di questa, alla (14) si deve sostituire l'espressione

$$\nu = \frac{3}{4} R(Z - \alpha)^2 \quad (15)$$

dove  $\alpha$  è una costante assai prossima ad 1.

La formula (15), che fu trovata per la prima volta empiricamente dal Moseley, ha anche molta importanza in quanto permette una determinazione sperimentale sicura del numero atomico di un elemento, per mezzo della misura della frequenza della sua riga  $K_\alpha$ .

La formula (13), ove la si completi col tener conto dell'azione di schermo degli elettroni e della variazione relativistica della massa con la velocità (che nel caso dei raggi X può produrre degli effetti assai notevoli) permette di render conto in modo assai soddisfacente di tutte le proprietà spettroscopiche nel campo dei raggi Röntgen; noi non possiamo però entrare qui in dettagli relativamente ad esse.

Prima di lasciare queste considerazioni vogliamo tuttavia osservare che esse permettono una classifica degli elettroni di un atomo secondo il loro numero quantico totale; più è piccolo questo numero e più gli elettroni sono prossimi al nucleo. Il complesso di tutti gli elettroni aventi lo stesso numero quantico totale  $n$  costituisce il cosiddetto 'strato' (o 'anello') elettronico  $n^{mo}$ . Il primo di questi anelli si chiama anche anello K, il secondo anello L, il terzo anello M, ecc.

'Caso 2'. Esaminiamo il caso 2, cioè quello di un elettrone più lontano dal nucleo di tutti gli altri elettroni dell'atomo. In questo caso si potrà considerare in prima approssimazione che l'elettrone si muova sotto l'azione di un nucleo avente carica eguale alla somma algebrica della carica  $Ze$  del nucleo dell'atomo e delle cariche degli altri elettroni che sono in numero di  $Z - 1$  e hanno ciascuno carica  $-e$ . Risulta dunque che il nostro elettrone può considerarsi mobile sotto l'azione di un centro di carica  $e$ ; esso viene dunque a trovarsi, in questa approssimazione, nelle stesse condizioni dell'elettrone di un atomo di idrogeno, e la sua energia, salvo il segno, viene perciò espressa in prima approssimazione da  $R h/n^2$ ; osserviamo poi come la nostra approssimazione corrisponda tanto meglio alla realtà, quanto più l'elettrone è lontano dal resto dell'atomo, e cioè quanto più  $n$  è grande. Effettivamente l'osservazione spettroscopica ci insegna che gli spettri degli atomi possono rappresentarsi combinando tra di loro dei termini dati da formule del tipo

$$\frac{R}{(n + \alpha)^2} \quad (16)$$

dove  $n$  prende valori interi, e  $\alpha$  è una costante che dipende dall'atomo che si considera e dalla particolare successione di termini di cui ci si occupa.  $R$  ha invece sempre il valore della costante universale che abbiamo chiamata numero di Rydberg e che figura anche nella formula per lo spettro balmeriano dell'idrogeno. Ora si riconosce immediatamente che l'espressione approssimata  $R h/n^2$  per le energie degli stati quantici del nostro elettrone dà luogo al termine spettroscopico  $R/n^2$  il quale, per  $n$  assai grande, viene praticamente a coincidere col termine (16). Si trova in particolare in ciò la spiegazione dei perché la costante  $R$  della (16) ha, per tutti gli atomi, lo stesso valore che essa ha per l'atomo di idrogeno.

A conferma dell'esattezza di queste considerazioni si può prendere in esame il comportamento spettroscopico di un ione positivo, cioè di un atomo dal quale sono stati tolti uno o più elettroni (per fissare le idee supporremo che sia stato tolto un solo elettrone). Il nostro ione è costituito allora d'un nucleo di carica  $Ze$  e da  $Z - 1$  elettroni; se ci riferiamo al solito all'elettrone più esterno, esso si muoverà sotto l'azione della carica  $Ze$  del nucleo e delle  $Z - 2$  cariche  $-e$  degli altri elettroni. In prima approssimazione potremo anche qui supporre che il nucleo e gli  $Z - 2$  elettroni formino una sola carica concentrata di valore  $2e$ . In questa approssimazione dunque le energie degli stati stazionari dell'elettrone saranno date dalla (12) ove deve porsi  $Z = 2$ ; esse risultano dunque  $(4Rh/n^2)$ ; queste energie danno luogo ai termini  $(4 R/n^2)$ .

Siamo dunque indotti, con le stesse considerazioni svolte per il caso degli atomi neutri, ad attenderci che negli spettri degli ioni debbano figurare delle successioni di termini rappresentabili con la formula

$$\frac{4R}{(n + \alpha)^2} \quad (17)$$

Ora si riscontra effettivamente che, finché un atomo viene eccitato ad emettere in un modo non troppo energico, come p. es. nella fiamma oppure nell'arco elettrico, nel suo spettro sono prevalenti le righe che possono rappresentarsi per mezzo di termini del tipo (16), e che sono caratteristiche dell'atomo neutro; quando poi l'eccitazione diventa tanto forte da strappare dall'atomo un elettrone, come avviene spesso nei vapori e gas eccitati per mezzo della scintilla elettrica, si trovano nello spettro delle righe rappresentabili con termini del tipo (17), che sono caratteristiche degli ioni positivi. Per la circostanza che gli spettri degli atomi neutri sono prevalenti nell'arco elettrico, mentre gli spettri degli ioni sono prevalenti nella scintilla, si dà in genere agli spettri degli atomi neutri il nome di 'spettri d'arco', e agli spettri degli ioni il nome di 'spettri di scintilla'.

[Torna all'indice](#)

## §16 Legge di spostamento degli spettri

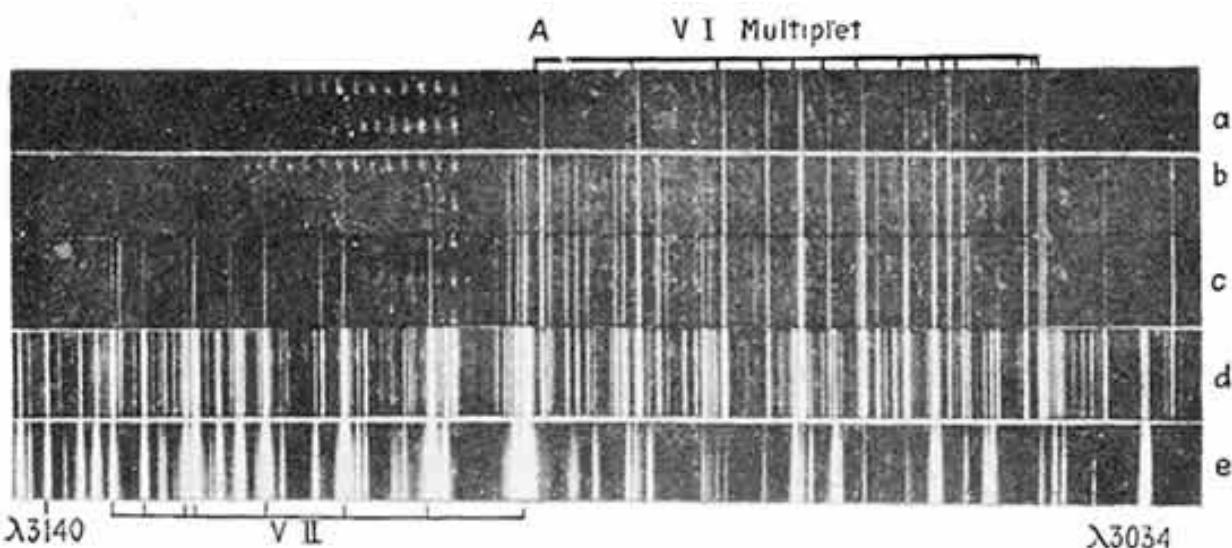


figura 14 Spettro ultravioletto del vanadio: a) a 2000 °C; b) a 2300 °C; c) a 2600 °C; d) spettro d'arco; e) spettro di scintilla. Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 349.

Ancora un'ultima osservazione a questo proposito: si osserva sperimentalmente che lo spettro di scintilla d'un elemento ha una struttura spiccatamente simile allo spettro d'arco dell'elemento che lo precede nel sistema periodico (legge di spostamento). Vediamo come può interpretarsi questa legge con la teoria di Bohr. Osserviamo perciò che due atomi contigui nel sistema periodico hanno numero atomico, e quindi numero di elettroni, differente di uno. Se quindi confrontiamo un atomo con l'ione positivo dell'elemento che lo segue nel sistema periodico, troviamo che essi hanno lo stesso numero di elettroni e differiscono solamente per la carica nucleare. Resta dunque assai comprensibile che questa analogia di struttura dei due sistemi si estrinsechi in una analogia degli spettri da essi emessi. In modo particolarmente tipico si osserva l'analogia tra lo spettro dell'idrogeno e quello dell'elio ionizzato: dalla (12) risulta infatti, come si è osservato, che i termini, e quindi anche le frequenze delle righe dell'elio ionizzato, si ottengono semplicemente moltiplicando per 4 i termini e le frequenze delle righe dell'idrogeno.

Vogliamo ora esaminare un po' più particolarmente i differenti termini che costituiscono lo spettro di un atomo. Abbiamo visto che, in prima approssimazione, l'atomo può scindersi in due parti: l'elettrone più esterno (detto 'elettrone luminoso'), e il complesso del nucleo e degli altri elettroni (che si chiama 'nocciolo'). Abbiamo poi visto che si può approssimativamente sostituire l'azione del nocciolo sopra l'elettrone luminoso con quella di una unica carica concentrata, di valore  $e$  per gli spettri d' arco,  $2e$  per gli spettri di scintilla. Un'approssimazione maggiore può poi ottenersi ammettendo che la forza esercitata dal nocciolo, pur essendo sempre una forza centrale, non obbedisca però alla legge newtoniana. In questa ipotesi si trova che l'energia degli stati stazionari, oltre che dal quanto totale  $n$  viene anche a dipendere dal quanto azimutale  $k$ ; essa può scriversi approssimativamente sotto la forma (16) (oppure (17), se si tratta di spettri di scintilla); la costante  $\alpha$  che figura in quella formula dipende soltanto da  $k$  e non da  $n$ . Si può anzi prevedere che essa debba avere valori tanto più grandi quanto più piccolo è  $k$ ; infatti per  $k$

piccolo l'orbita dell'elettrone viene ad avere una forma molto allungata e passa quindi molto vicino al nucleo; ora è appunto vicino al nucleo che la forza agente sopra l'elettrone presenta le divergenze maggiori dalla legge newtoniana, e quindi per tali orbite resta maggiore la differenza dei termini da quelli balmeriani.

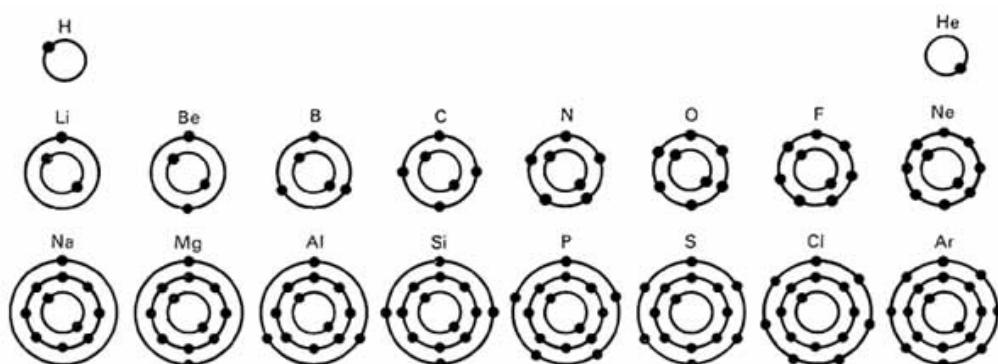
Ricordiamo ora che, fissato il valore di  $n$ , il quanto azimutale  $k$  può prendere gli  $n$  valori  $1, 2, 3, \dots, n$ , a ciascuno dei quali corrisponde un diverso valore di  $\alpha$  nella formula (16). Concludiamo dunque che ad ogni termine dello spettro dell'idrogeno vengono, in questa approssimazione, a corrispondere  $n$  termini più o meno differenti tra loro. Parimenti, se diamo a  $k$  un valore fisso,  $n$  può prendere i valori  $k, k + 1, k + 2, \dots$ ; e troviamo così una successione di termini rappresentabili con la (16). Per indicare i termini con quanto totale  $n$  e quanto azimutale  $k$  si usa spesso la notazione  $n_k$ . Un'altra notazione assai frequente è la seguente. I termini per cui  $k = 1$  si indicano con la lettera  $s$ , quelli per cui  $k = 2$  con la lettera  $p$ , quelli per cui  $k = 3$  con la lettera  $d$ , quelli per cui  $k = 4$  con la lettera  $f$ , ecc. Il numero quantico totale si suole scrivere prima della lettera che indica il quanto azimutale. Per es. il termine per cui  $n = 3, k = 2$  può indicarsi col simbolo  $3_2$ , oppure coll'altro  $3p$ .

E' importante la seguente osservazione: risulta dal principio di corrispondenza che nell'atomo imperturbato sono possibili soltanto quei salti quantici in cui il quanto azimutale  $k$  varia di  $\pm 1$ . I termini  $s$  possono dunque combinarsi soltanto coi termini  $p$ , i termini  $p$  soltanto con gli  $s$  e coi  $d$ , i termini  $d$  soltanto coi termini  $p$  ed  $f$ , ecc.

Queste considerazioni, insieme con altre in cui si tiene conto delle diverse possibili orientazioni delle orbite degli elettroni di uno stesso atomo tra di loro e rispetto agli assi magnetici degli elettroni, le quali cause danno luogo a una molteplicità dello spettro assai maggiore di quella descritta nella teoria schematica qui esposta, forniscono la chiave per la interpretazione qualitativa di tutti gli spettri atomici [...].

[Torna all'indice](#)

## §17 Disposizione degli elettroni in un atomo



**figura 15** Guscii elettronici nei primi elementi del sistema periodico. Da E. Lüscher, H. Jodl (a cura di), "Physik, Gestern, Heute, Morgen", Heinz Moos Verlag, München 1971, p. 193.

L'orbita di qualunque elettrone di un atomo può sempre classificarsi per mezzo dei suoi due numeri quantici  $n$ ,  $k$ . Si presenta allora il problema di determinare quanti sono gli elettroni di un atomo per cui  $n$  e  $k$  hanno dei valori dati. Tale problema ha un'importanza assai grande, perché la sua risoluzione permette notevoli previsioni sopra il comportamento chimico dell'atomo e sopra le sue proprietà spettroscopiche, sia nel campo degli spettri luminosi, sia in quello dei raggi X. Ci manca lo spazio per descrivere in particolare gli importantissimi studi svolti sopra questo argomento specialmente per opera di Bohr, Stoner e Pauli; ci limiteremo perciò ad un riassunto molto sommario.

Il criterio fondamentale sul quale si basa oggi la classificazione degli elettroni è il seguente: se in un atomo esiste un elettrone il cui moto è caratterizzato da certi numeri quantici, si è riconosciuto che nell'atomo non può esistere nessun altro elettrone i cui numeri quantici siano tutti eguali a quelli del primo (come numeri quantici che caratterizzano un elettrone bisogna considerare, oltre  $n$  e  $k$ , anche due altri numeri  $m_1$  ed  $m_2$  che caratterizzano l'orientazione dell'orbita e dell'asse magnetico dell'elettrone rispetto a un campo esterno). Ciascuna quaterna di numeri quantici  $n$ ,  $k$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  determina in altre parole un posto che può essere occupato al massimo da un solo elettrone. Con considerazioni che qui non riportiamo si trova che il numero dei posti per cui  $n$  e  $k$  hanno valori fissati è dato da  $4k - 2$ . Questo è dunque il limite superiore per il numero degli elettroni del tipo  $n_k$ . Ci potranno perciò essere al massimo 2 elettroni  $1_1$ , 2 elettroni  $2_1$ , 6 elettroni  $2_2$ , ecc. Ne segue che l'anello K, per cui  $n = 1$ , potrà contenere al massimo due elettroni, l'anello L, per cui  $n = 2$ , può contenere fino a 8 elettroni, ecc.

L'unico elettrone dell'idrogeno avrà come orbita più stabile un'orbita  $1_1$ , e parimenti i due elettroni dell'elio saranno entrambi legati in orbita  $1_1$ ; se però si passa a considerare il litio, che contiene tre elettroni, si trova che soltanto due di questi possono esser legati in orbita  $1_1$ , e l'altro dovrà perciò andare ad occupare un'orbita  $2_1$ ; nel berillio si hanno due elettroni in orbita  $1_1$ , due altri in orbita  $2_1$ , nel boro due elettroni  $1_1$ , due elettroni  $2_1$  uno  $2_2$ ; e se consideriamo il neon, che ha 10 elettroni, troviamo che due di essi occuperanno i due posti  $1_1$ , e gli altri 8 occuperanno gli 8 posti  $2_1$ ,  $2_2$ . [...]

[Torna all'indice](#)

## §18 Spettri delle molecole

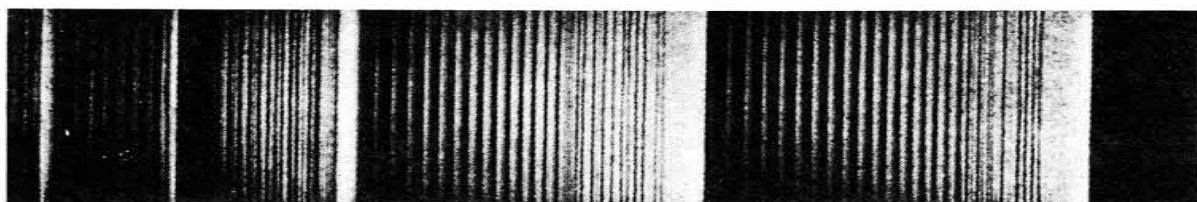


figura 16 Sistema di bande della molecola di azoto. Da M. Born, "Fisica atomica", Boringhieri, Torino 1976, p. 372.

Passiamo ora a un rapido esame degli spettri emessi dalle molecole ('spettri di bande'). Per semplicità ci limiteremo alla considerazione delle molecole biatomiche; esse sono costituite dai nuclei, nei quali è concentrata praticamente tutta la massa della molecola, e da un certo numero di elettroni, che descrivono attorno ai due nuclei orbite più o meno complicate. Data la loro piccolissima massa, gli elettroni saranno animati da moti assai più rapidi di quelli dei nuclei, cosicché, in prima approssimazione, il moto degli

elettroni potrà considerarsi indipendente dal lento movimento dei nuclei; in analogia a quanto si è visto nel caso degli atomi, noi ammetteremo che gli elettroni possano assumere soltanto certi moti quantisticamente privilegiati, ed indicheremo l'energia di uno di questi moti con  $E_{el}$ . Corrispondentemente ad ogni stato quantico del movimento elettronico, resta fissata una distanza dei due nuclei per cui questi possono essere in equilibrio; il loro moto (a prescindere da un eventuale moto traslatorio di tutta la molecola) sarà duplice: una vibrazione, in cui la distanza tra i due nuclei oscilla attorno alla distanza di equilibrio, e una rotazione attorno a un asse passante per il centro di gravità della molecola. In prima approssimazione noi considereremo separatamente il contributo di questi due tipi di movimenti all'energia della molecola. L'energia corrispondente al moto oscillatorio è data da  $nh\nu$ , essendo  $\nu$  la frequenza propria dell'oscillazione dei due nuclei; tale frequenza sarebbe costante, se la forza di legame tra i due nuclei fosse rigorosamente elastica; in realtà, essendo tale forza soltanto quasi-elastica, essa dipenderà un po' anche da  $n$ . L'energia dovuta al moto rotatorio si calcola osservando che, per le condizioni di Sommerfeld, la quantità di moto areale della molecola deve essere un multiplo intero di  $h/2\pi$ ; se  $I$  è il momento di inerzia della molecola e  $\omega$  la sua velocità angolare avremo dunque

$$I\omega = \frac{hm}{2\pi}, \quad (m = \text{numero intero}).$$

L'energia di rotazione risulta perciò espressa da

$$\frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 I}$$

Sommando l'energia dei moti elettronici con quelle del moto oscillatorio e rotatorio dei nuclei troviamo infine, come energia di uno stato stazionario della molecola,

$$E = E_{el} + nh\nu + \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 I} \quad (18)$$

Si trova in pratica che, in questa espressione dell'energia, il termine più importante è quello elettronico, viene poi quello oscillatorio e da ultimo quello rotatorio. Osserviamo anche che le posizioni di equilibrio dei due nuclei e le forze tra essi agenti dipendono in larga misura dal moto elettronico; cosicché i valori di  $\nu$  e di  $I$  verranno a variare notevolmente in un salto quantico in cui vari il moto elettronico, mentre resteranno approssimativamente costanti se cambia soltanto lo stato di oscillazione o di rotazione dei due nuclei. Si trova poi, con una semplice applicazione del principio di corrispondenza, che in un salto quantico il quanto di rotazione  $m$  può variare soltanto di  $\pm 1$  oppure di 0.

Vogliamo ora studiare le frequenze delle righe che vengono emesse corrispondentemente ad un salto tra due stati quantici del tipo (18). Cominciamo perciò con l'osservare che la differenza delle energie di due stati quantici, e quindi la frequenza emessa nel salto quantico tra di essi, avrà diverso ordine di grandezza secondo che nel salto quantico varia oppure no il tipo di movimento degli elettroni; si trova generalmente che nel primo caso la frequenza emessa appartiene allo spettro visibile e a quello ultravioletto, mentre nel secondo appartiene all'infrarosso. In questo secondo caso  $E_{el}$ ,  $\nu$  e di  $I$  non variano nel salto quantico; troviamo perciò come frequenza emessa, ricordando la (2), e indicando con accenti le quantità che si riferiscono allo stato finale,

$$\nu(n - n') - \frac{h}{8\pi^2 I} (m^2 - m'^2)$$

Risulta dal principio di corrispondenza che in questo caso  $m'$  può prendere soltanto i valori  $m \pm 1$ ; la frequenza emessa diventa dunque

$$v(n - n') - \frac{h}{8\pi^2 I} (1 \pm 2m)$$

Se teniamo costanti  $n$  ed  $n'$  e facciamo variare soltanto  $m$ , la formula precedente ci dà tante righe che hanno tra loro differenza di frequenza costante =  $h/8\pi^2 I$ ; una tale successione di righe costituisce una banda infrarossa. L'osservazione di queste bande è specialmente importante in quanto permette di misurare il momento di inerzia delle molecole.

Nel caso che nel salto quantico vari anche la configurazione elettronica (caso delle bande visibili e ultraviolette), troviamo come frequenza emessa, se  $m' = m \pm 1$ :

$$\frac{E_{el} - E'_{el}}{h} + vn - v' n' + \left( \frac{h}{8\pi^2 I} - \frac{h}{8\pi^2 I'} \right) m^2;$$

se facciamo variare  $m$  in queste formule otteniamo una successione di righe che costituisce la banda. Si riscontra subito che tali righe presentano un caratteristico addensamento per un particolare valore di  $m$ , e a questo addensamento corrisponde la cosiddetta 'testa della banda'.

[Torna all'indice](#)

## §19 Statistica degli stati quantici

Vogliamo ora accennare brevemente a un altro importante capitolo della fisica atomica, e precisamente allo studio degli equilibri che si stabiliscono ad una data

temperatura tra i vari stati quantici di un atomo. Il problema è questo: supponiamo di avere, in un ambiente mantenuto a temperatura uniforme  $T$ , un numero  $N$  molto grande di atomi eguali; indichiamo poi con  $n_1, n_2, n_3, \dots$  il numero di questi atomi che si trovano rispettivamente negli stati quantici di energia  $E_1, E_2, E_3, \dots$ . Si tratta di determinare questi numeri. Il caso più semplice è quello in cui tutti gli stati stazionari hanno energie differenti tra loro; in questo caso

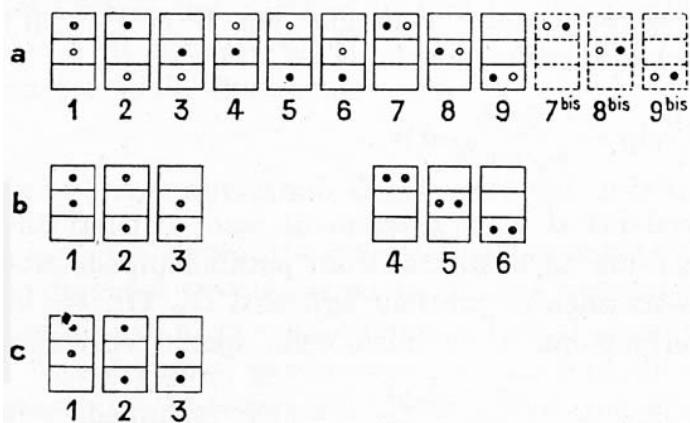


figura 17 Ripartizione possibile di due particelle secondo 3 celle: a) statistica di Maxwell-Boltzmann; b) statistica di Bose-Einstein; c) statistica di Fermi-Dirac. Da P. Fleury, J.P. Mathieu, "Atomi, molecole, nuclei", Zanichelli, Bologna, p.182.

si trova, con una applicazione della termodinamica e della meccanica statistica, che i numeri  $n_1, n_2, n_3, \dots$  sono proporzionali a

$$e^{\frac{-E_1}{kT}}, e^{\frac{-E_2}{kT}}, e^{\frac{-E_3}{kT}}, \dots$$

essendo  $k$  la costante di Boltzmann. Il fattore di proporzionalità si determina subito per mezzo della condizione  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N$ . Nel caso che i diversi livelli energetici possano essere realizzati in più di un modo, i numeri  $n_1, n_2, n_3, \dots$  risultano invece proporzionali a

$$g_1 e^{\frac{-E_1}{kT}}, \quad g_2 e^{\frac{-E_2}{kT}}, \quad g_3 e^{\frac{-E_3}{kT}}, \dots$$

Le  $g_1, g_2, g_3, \dots$  sono costanti dette pesi statistici, eguali al numero dei modi nei quali è possibile realizzare i corrispondenti livelli.

Da quanto si è detto risulta che in generale sono più probabili gli stati di energia più piccola, dato che per essi il fattore esponenziale ha il massimo valore. Generalmente anzi i valori delle energie sono tali che, per temperature non elevatissime, la grande maggioranza degli atomi si trova nello stato di minima energia; per tale ragione questo stato si dice ‘fondamentale’.

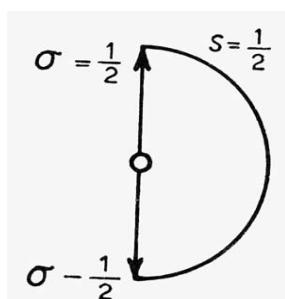
Questa circostanza ha particolare importanza nello studio dello spettro di assorbimento di un vapore freddo (o, almeno, non molto caldo). In questo caso infatti gli atomi del vapore si troveranno tutti praticamente nello stato fondamentale, per modo che potranno venire assorbite soltanto quelle radiazioni che corrispondono al passaggio dell'atomo dallo stato fondamentale ad un altro stato quantico e non quelle che corrispondono al salto tra due stati, nessuno dei quali sia il fondamentale. A questa circostanza è dovuto il fatto che non tutte le righe di emissione si osservano anche in assorbimento. Si intende che se il vapore assorbente è ad alta temperatura oppure fortemente eccitato per mezzo di una scarica elettrica, per modo che si trovino presenti in esso notevoli percentuali di atomi in stati diversi da quello fondamentale, potranno essere assorbite anche le righe che partono da questi stati.

Un altro problema di statistica atomica è quello della determinazione dell'equilibrio termico di dissociazione; se si dissocia un atomo A strappandogli un elettrone e, esso si trasforma in un ione positivo  $A^+$  conformemente ad una specie di reazione chimica la cui equazione (nel senso chimico) è  $A = A^+ + e$ .

Analogamente a quello che succede nelle dissociazioni chimiche, anche in questo caso si stabilisce, ad ogni temperatura, un equilibrio tra atomi, ioni ed elettroni. L'astrofisico Saha ha calcolato questo equilibrio per mezzo degli stessi procedimenti termodinamici che servono per il caso delle dissociazioni chimiche, riuscendo a stabilire quale percentuale di atomi si ionizza in date condizioni di temperatura e di pressione. La ‘teoria di Saha’ ha avuto applicazioni specialmente importanti nel campo dell’astrofisica; infatti dall’intensità relativa delle righe d’arco e di scintilla nello spettro di una stella, essa permette di trarre interessanti conclusioni sopra la temperatura e le condizioni fisiche alla superficie della stella.

[Torna all’indice](#)

## § 20 L'elettrone rotante



Se si considera l'elettrone come un punto materiale, la molteplicità dei termini, che risulta dalle precedenti teorie, è minore di quella che si osserva sperimentalmente. Questa difficoltà, che sembrò per molto tempo gravissima, è stata risolta da **Goudsmit** e **Uhlenbeck** con l'ipotesi dell'elettrone rotante. Essi ammettono precisamente che gli elettroni, oltre alla carica elettrica, abbiano anche un momento magnetico

**figura 18** Orientamento parallelo e antiparallelo dello spin rispetto a una direzione prescelta. Da M. Born, “Fisica atomica”, Boringhieri, Torino 1976, p. 397.

e un momento meccanico, e si comportino dunque come corpuscoli elettrici animati da un moto di rotazione attorno al loro asse; per questa ragione tale ipotesi è detta dell'elettrone rotante. Le diverse possibilità di orientazione dell'asse dell'elettrone rotante permettono di spiegare tutte le molteplicità spettrali che si osservano. L'ipotesi ha permesso inoltre di interpretare l'effetto Zeeman anomalo e moltissimi fatti spettroscopici, tanto che, benché ne manchino fino ad oggi prove dirette, essa viene generalmente considerata, almeno nelle sue linee essenziali, corrispondente alla realtà.

[Torna all'indice](#)

## §21 La nuova meccanica

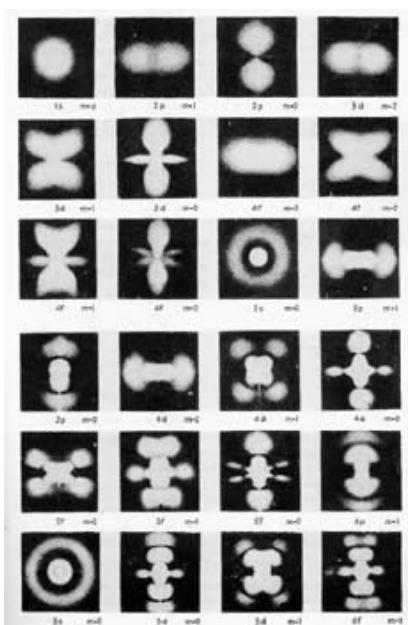


figura 19 Nuvole di probabilità dell'elettrone nei diversi stati dell'atomo di idrogeno secondo la teoria di Schrödinger. Da H.E. White, "Introduction to atomic spectra", McGraw-Hill, New York, 1934, p. 71

Heisenberg, che tale impossibilità sia insita nella cosa stessa e che ogni mezzo sperimentale, per quanto raffinato, non permetta di osservare la posizione e la velocità altro che con un certo limite di approssimazione.

Se, ammesso questo, noi partiamo dal principio che nella fisica non sia legittimo considerare altro che quegli elementi che sono accessibili, sia pure in linea teorica, all'esperienza, dobbiamo concludere che la teoria dell'atomo, quale l'abbiamo esposta, è ingombrata da elementi artificiosi, e che gli unici elementi che possono legittimamente figurarvi sono gli elementi della radiazione che l'atomo può emettere. Ora è riuscito a Heisenberg, coadiuvato specialmente da **Born** e da **Jordan**, di dar forma matematica alle idee esposte, costruendo una **nuova meccanica quantistica** in cui non figurano altri elementi oltre quelli osservabili direttamente; lo strumento matematico adatto allo studio di questa nuova meccanica è il calcolo delle **matrici**; precisamente l'elemento della matrice

Altri studi importantissimi attualmente in corso tendono a risolvere le difficoltà dell'adattamento della meccanica ai problemi della fisica atomica, difficoltà alle quali abbiamo più volte accennato nel corso di questo articolo.

La nuova meccanica, costruita per questo scopo, intacca profondamente i principi della meccanica e della cinematica abituali. Essa si è sviluppata in due forme, una dovuta a **Heisenberg** e l'altra a **Schrödinger**. Queste, pur avendo avuto origine e metodi totalmente diversi, hanno finito col fondersi e integrarsi una con l'altra, così che oggi esse non sono che due parti dello stesso edificio.

Heisenberg parte dall'osservazione che la determinazione simultanea della posizione e della velocità degli elettroni di un atomo è un elemento non direttamente accessibile all'esperienza, la quale ci permette soltanto di osservare la radiazione che viene emessa dall'atomo. Ora si può pensare che l'attuale impossibilità di determinare simultaneamente la posizione e la velocità degli elettroni in un atomo sia contingente ai mezzi usati per determinarla; ma si può anche pensare, e questo è il punto di vista di

avente gli indici  $i$  e  $k$  corrisponde alla radiazione che viene emessa nel salto quantico tra gli stati  $i^{mo}$  e  $k^{mo}$ .

Un altro tentativo di costruzione di una nuova meccanica più adatta di quella ordinaria allo studio dei problemi atomici è dovuto a Schrödinger, che vi è arrivato approfondendo e precisando alcune idee espresse per primo da **L. de Broglie**. Questi autori partono da un'analogia, osservata fin dai tempi del Hamilton, tra la meccanica classica e l'ottica geometrica. Si trova infatti che il moto di un punto materiale è eguale al moto di un gruppetto di onde di estensione assai limitata, purché si attribuisca al mezzo ottico in cui si muove questo gruppetto di onde un indice di rifrazione variabile da punto a punto, che sia una opportuna funzione del potenziale meccanico a cui è soggetto il punto materiale; i principi variazionali della meccanica corrispondono, in questo al principio parallelo di Fermat dell'ottica geometrica. Ora è ben noto che l'ottica geometrica dà risultati praticamente esatti finché le lunghezze che intervengono nei vari problemi sono molto grandi in confronto alla lunghezza d'onda, mentre, quando tali lunghezze divengono assai piccole, intervengono delle complicazioni dovute alla diffrazione, che richiedono la sostituzione dell'ottica ondulatoria all'ottica geometrica. Ora il tentativo di Schrödinger consiste nel costruire una meccanica che, nel senso spiegato, sia analoga all'ottica fisica invece che a quella geometrica. In questa nuova meccanica, detta 'meccanica ondulatoria', l'esistenza di stati stazionari discreti si presenta come naturale conseguenza delle equazioni fondamentali; gli stati stazionari del sistema meccanico vengono infatti a corrispondere alle varie frequenze proprie di un sistema oscillante.

Come si vede anche da questi brevissimi cenni, i due tentativi innovatori di Heisenberg e di Schrödinger partono da punti di vista totalmente diversi, per non dire opposti. E' perciò assai notevole il fatto che è riuscito a Schrödinger di dimostrare che i risultati a cui essi conducono sono identici, così che essi possono considerarsi come due aspetti differenti della stessa cosa.

Quanto ai risultati concreti finora raggiunti da queste nuove teorie, parve in un primo tempo che essi dovessero ridursi a pochi ritocchi quantitativi, in quei casi in cui la teoria di Sommerfeld si mostrava in lieve disaccordo con l'esperienza. Studi seguenti hanno invece dimostrato che la portata delle nuove teorie, a prescindere dalla loro importanza concettuale, è ben più vasta. Esse si sono infatti ormai mostrate feconde di idee completamente nuove, nel campo della teoria dell'irradiazione, che per la prima volta viene costituita su basi razionali; nel campo della chimica, ove trovano la loro spiegazione naturale i fenomeni della valenza; nella teoria del ferromagnetismo; nella teoria dei fenomeni radioattivi di cui oggi si intravede la possibilità; nella teoria dei metalli, che va continuamente perfezionandosi. Certamente si tratta di teorie assai recenti, su cui è quindi ancora difficile un giudizio, e su cui ancora molto lavoro dovrà esser fatto prima che esse arrivino a un assestamento definitivo.

[Torna all'indice](#)