



Corso di Laurea in Chimica Industriale

Chimica Fisica II

Lezione 1

La crisi della fisica classica

A.A. 2022-2023

Marco Ruzzi



Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1 35129 Padova
E-mail: marco.ruzzi@unipd.it

La crisi della fisica classica [1]

CLASSICAL PHYSICS

ISAAC NEWTON

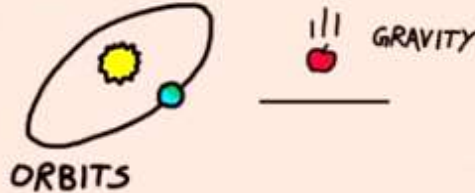


LAWS OF MOTION

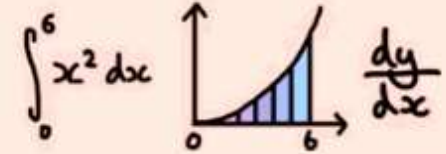


ASTROPHYSICS

LAW OF UNIVERSAL GRAVITATION



CALCULUS



REFLECTION
REFRACTION
DIFFRACTION



WAVES

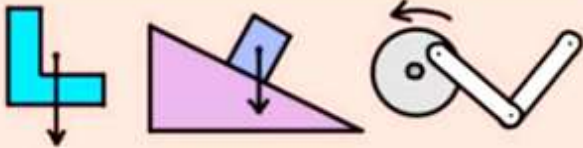
TRANSVERSE



LONGITUDINAL



CLASSICAL MECHANICS



FLUID MECHANICS



THERMODYNAMICS



ENERGY

TEMPERATURE

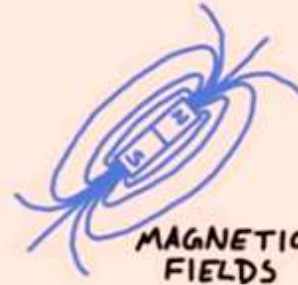


ENTROPY

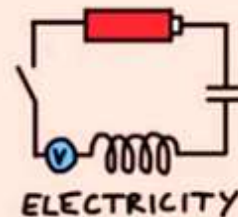
ELECTROMAGNETISM



ELECTRIC FIELDS

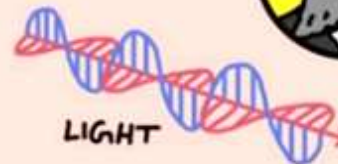


MAGNETIC FIELDS



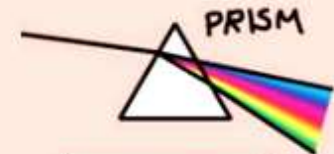
ELECTRICITY

JAMES CLERK MAXWELL



LIGHT

OPTICS



PRISM



MICROSCOPE



TELESCOPE

La crisi della fisica classica [2]

CLASSICAL PHYSICS

ISAAC

ASTROPHYSICS

LAW OF UNIVERSAL GRAVITATION

CALCULUS

$$\int_0^6 x^2 dx$$

$$\frac{dy}{dx}$$

La fisica classica descrive l'universo come un insieme di particelle mutuamente interagenti dotate di massa e di carica...

Masse e cariche interagiscono nello spazio-tempo attraverso il campo gravitazionale e il campo elettromagnetico...

Lavoro e calore sono forme di energia interpretabili in termini di meccanica statistica classica e meccanica analitica classica...

La luce è un fenomeno di natura ondulatoria interpretabile in termini di campo elettromagnetico...

THERMODYNAMICS

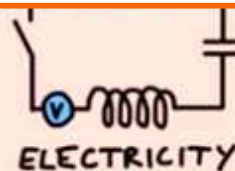


ENERGY

TEMPERATURE

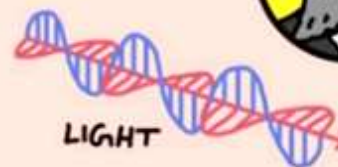


ENTROPY



ELECTRICITY

CLERK MAXWELL



LIGHT

OPTICS



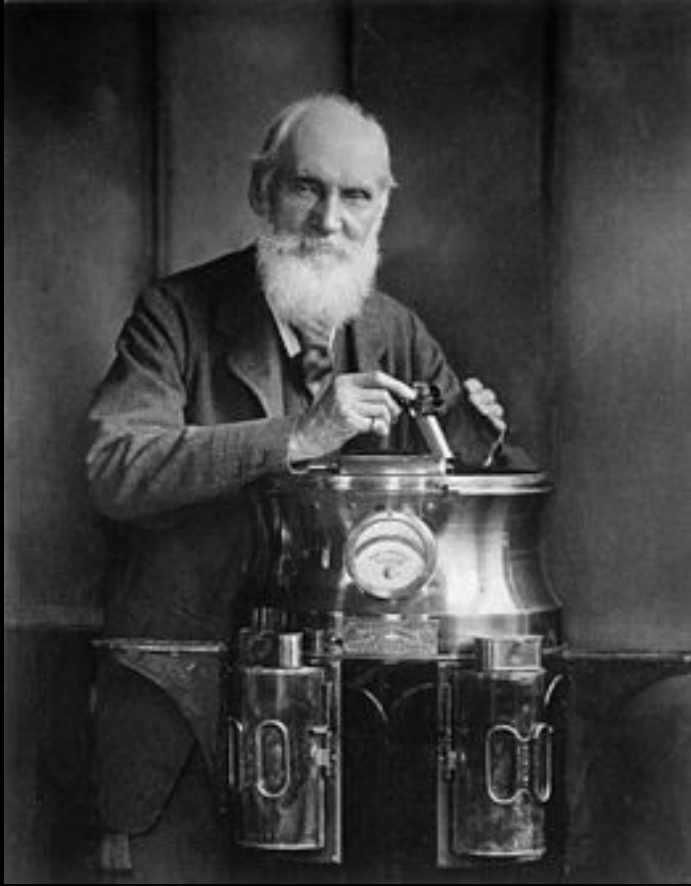
MICROSCOPE



TELESCOPE

La crisi della fisica classica [3]

Agli inizi del '900 la fisica classica pareva essere in grado di descrivere ed interpretare gran parte dei fenomeni conosciuti.



*“La fisica,
così come la conosciamo,
sarà completata in pochi mesi.”*

Lord Kelvin

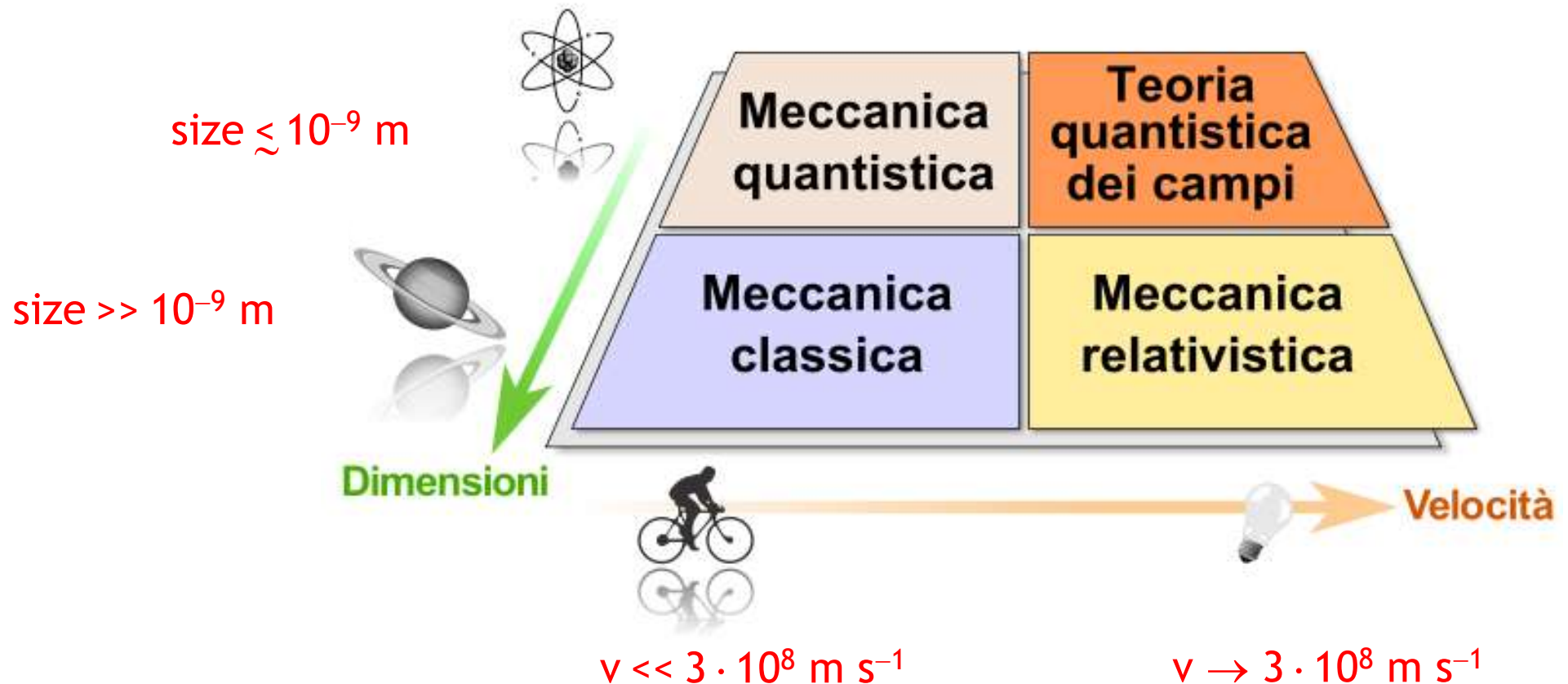
In realtà, di lì a poco,
le previsioni di Lord Kelvin
sarebbero state smentite...

La crisi della fisica classica [4]

All'inizio del '900 una serie di esperimenti evidenziarono in modo drammatico i limiti della fisica classica nel descrivere:

- il comportamento della luce nell'ambito delle interazioni con il mondo microscopico degli atomi e delle particelle subatomiche...
- Il comportamento delle particelle alle alte energie *i.e.* in moto con velocità prossime a quelle della luce...

Necessità di estendere la fisica classica...

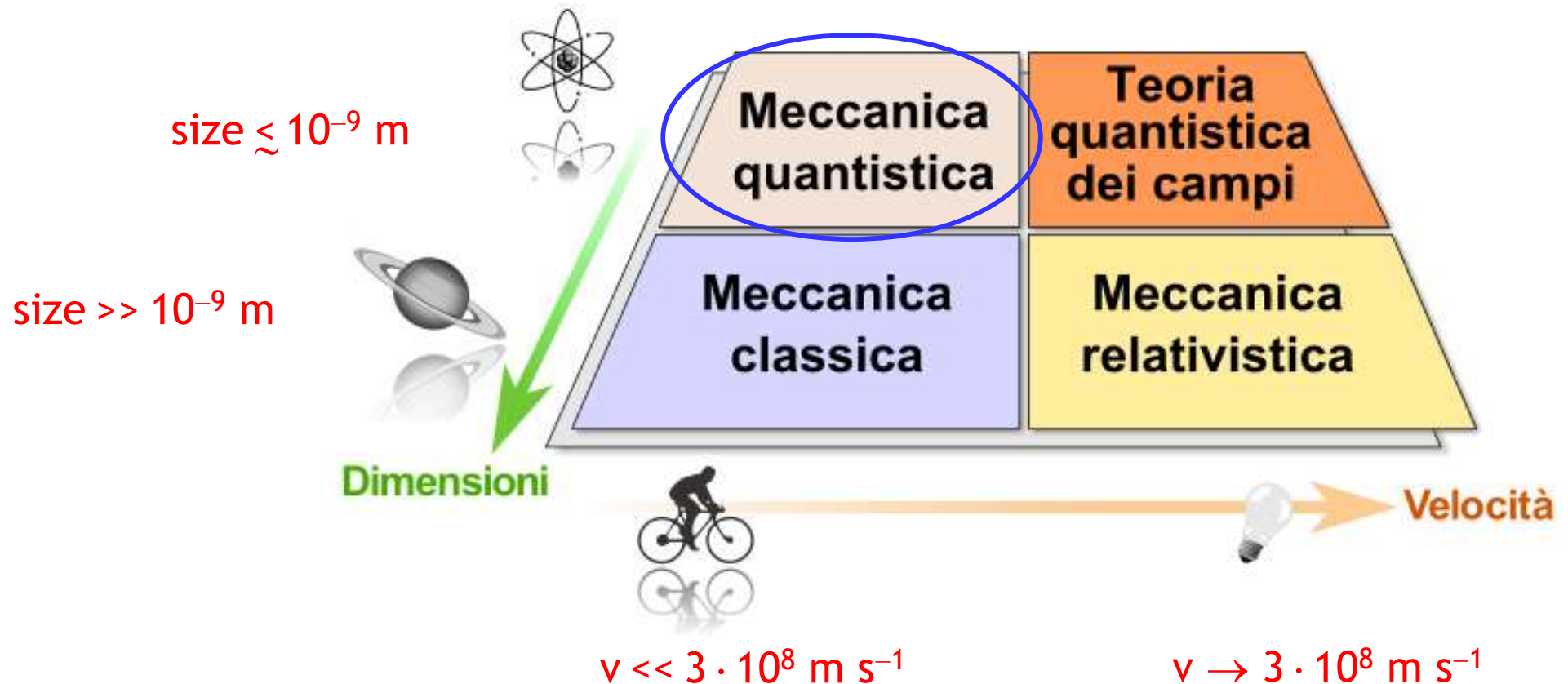


La crisi della fisica classica [5]

All'inizio del '900 una serie di esperimenti evidenziarono in modo drammatico i limiti della fisica classica nel descrivere:

- il comportamento della luce nell'ambito delle interazioni con il mondo microscopico degli atomi e delle particelle subatomiche...
- Il comportamento delle particelle alle alte energie *i.e.* in moto con velocità prossime a quelle della luce...

Necessità di estendere la fisica classica...



La crisi della fisica classica [6]

Sei esperimenti cruciali per l'affermazione della meccanica quantistica...

1. Distribuzione di densità spettrale di energia di volume del corpo nero

Analisi della distribuzione di densità spettrale di energia di volume della radiazione emessa da un corpo nero ad una certa temperatura T .

I risultati sono interpretabili solo ammettendo:

la quantizzazione delle energie;

la relazione di Planck per l'energia del campo di radiazione e.m.

2. Effetto fotoelettrico

Esclusione di elettroni (fotoelettroni) da un metallo per effetto di un fascio di luce UV incidente.

I risultati sono interpretabili solo ammettendo:

la natura corpuscolare della luce (fotoni);

la quantizzazione delle energie;

la relazione di Planck per l'energia di un singolo fotone.

La crisi della fisica classica [7]

3. Diffrazione di elettroni

Analisi della figura di diffrazione di elettroni accelerati e inviati su cristalli di nickel. Confronto con figure di diffrazione di raggi X.

I risultati sono interpretabili solo ammettendo:
natura ondulatoria degli elettroni (dualismo onda-corpuscolo);
la relazione di De Broglie per la lunghezza d'onda associata ad una particella.

4. Serie spettrali e livelli di energia dell'atomo di idrogeno

Analisi di spettri di emissione di atomi di idrogeno eccitati per via termica, ottica o attraverso scarica elettrica.

I risultati sono interpretabili solo ammettendo:
la natura corpuscolare della luce (fotoni);
la quantizzazione delle energie;
la relazione di Planck per l'energia di un singolo fotone.
il modello planetario per l'atomo (atomo di Bohr);

5. Calore specifico dei solidi e quantizzazione delle vibrazioni reticolari (fononi)

Non trattato in questa sede...

6. Effetto Compton e processi di scattering raggi X - elettroni

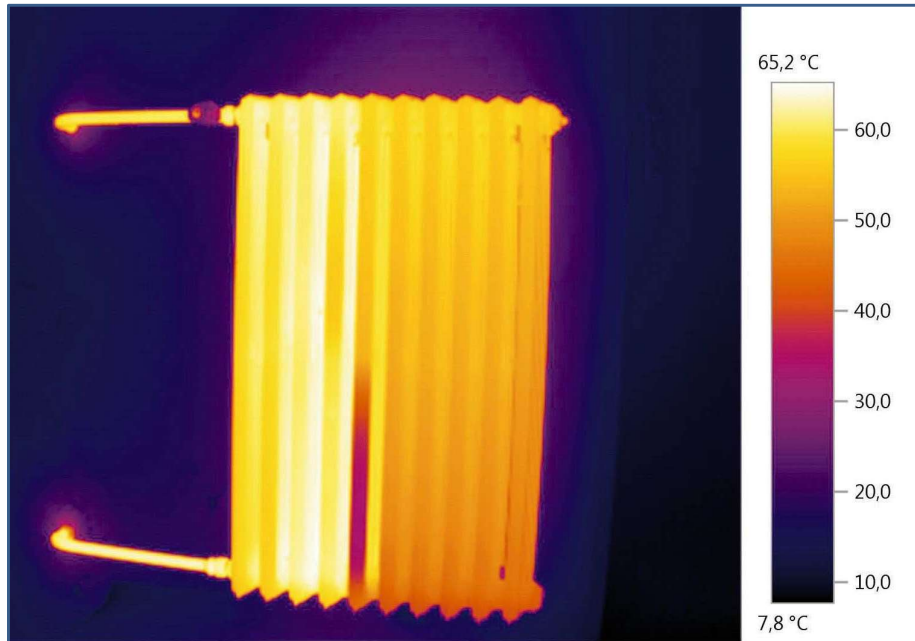
Non trattato in questa sede...

La crisi della fisica classica [8]

1. Distribuzione di densità spettrale di energia di volume del corpo nero

Un corpo solido (al buio) a temperature non troppo elevate rispetto alla temperatura ambiente emette una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda prevalentemente sull'infrarosso...

All'aumentare della temperatura l'emissione si sposta sul dominio del visibile...



Emissione IR in ambito termografico...



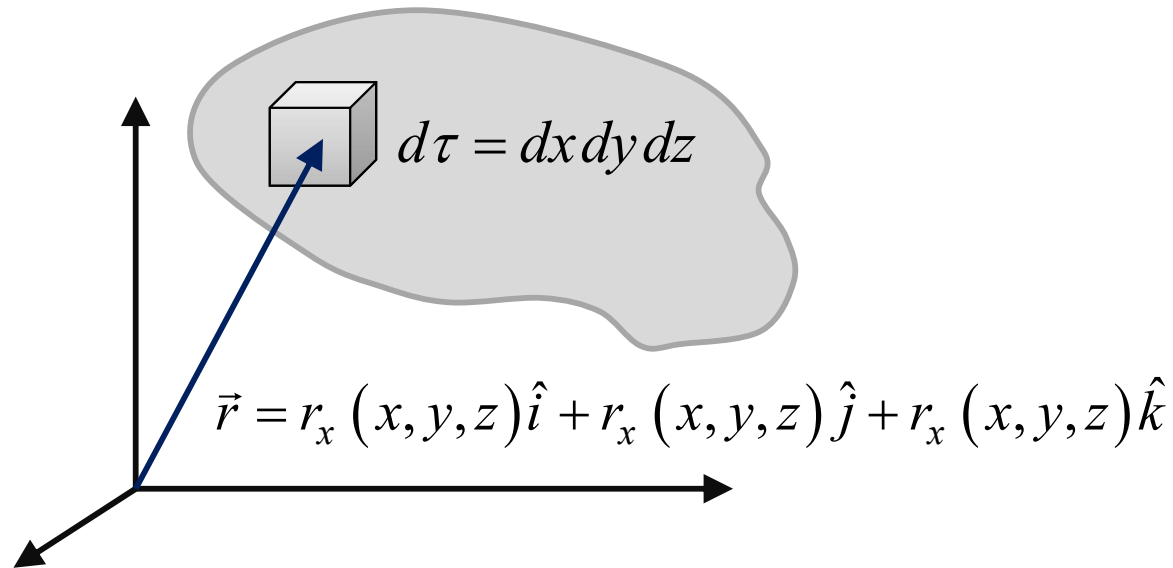
Emissione nel visibile...

Un sistema in fase solida (liquida o gassosa), al buio, alla temperatura T emette una radiazione elettromagnetica caratterizzata da una lunghezza d'onda dipendente dalla temperatura del sistema.

Per studiare i processi inerenti l'emissione radiativa in fisica classica si introduce il concetto di densità spettrale di energia di volume $\rho(\nu)$...

La crisi della fisica classica [9]

In riferimento alla massa distribuita nello spazio...



Definita la densità di massa di volume:

$$\rho_m(\vec{r}) = \frac{dm}{d\tau} \quad [\text{kg}][\text{m}]^{-3}$$

la quantità di massa dm nell'elemento infinitesimo di volume $d\tau$ si scrive:

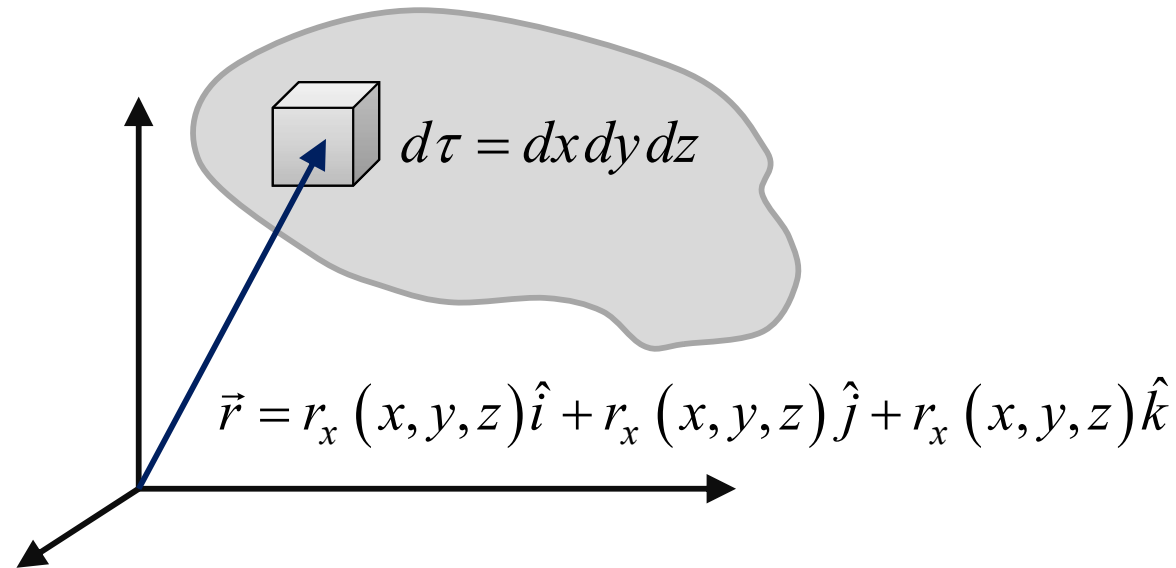
$$dm = \rho_m(\vec{r})d\tau \quad [\text{kg}]$$

la massa totale si ottiene integrando sull'intero volume V :

$$m = \int_V \rho_m(\vec{r})d\tau \quad [\text{kg}]$$

La crisi della fisica classica [10]

In riferimento alla carica distribuita nello spazio...



Definita la densità di carica di volume:

$$\rho_q(\vec{r}) = \frac{dq}{d\tau} \quad [\text{C}][\text{m}]^{-3}$$

la quantità di carica dq nell'elemento infinitesimo di volume $d\tau$ si scrive:

$$dq = \rho_q(\vec{r})d\tau \quad [\text{C}]$$

la carica totale si ottiene integrando sull'intero volume V :

$$q = \int_V \rho_q(\vec{r})d\tau \quad [\text{C}]$$

La crisi della fisica classica [11]

In riferimento ad una radiazione elettromagnetica *stazionaria monocromatica* distribuita nello spazio...

Definita la densità di energia di volume:

$$u(\vec{r}) = \frac{d\varepsilon}{d\tau} \quad [\text{J}][\text{m}]^{-3}$$

la quantità di energia $d\varepsilon$ nell'elemento infinitesimo di volume $d\tau$ si scrive:

$$d\varepsilon = u(\vec{r})d\tau \quad [\text{J}]$$

L'energia totale si ottiene integrando sull'intero volume V :

$$\varepsilon = \int_V u(\vec{r})d\tau \quad [\text{J}]$$

La crisi della fisica classica [12]

In riferimento ad una radiazione elettromagnetica *stazionaria monocromatica* distribuita nello spazio...

Definita la densità di energia di volume:

$$u(\vec{r}) = \frac{d\varepsilon}{d\tau} \quad [\text{J}][\text{m}]^{-3}$$

la quantità di energia $d\varepsilon$ nell'elemento infinitesimo di volume $d\tau$ si scrive:

$$d\varepsilon = u(\vec{r})d\tau \quad [\text{J}]$$

L'energia totale si ottiene integrando sull'intero volume V :

$$\varepsilon = \int_V u(\vec{r})d\tau \quad [\text{J}]$$

Nel caso di una radiazione *stazionaria con dominio esteso di frequenze*...

Definita la densità spettrale di energia di volume:

$$\rho(\nu) = \frac{du}{d\nu} \quad [\text{J}][\text{m}]^{-3}[\text{s}]$$

la quantità di energia di volume du con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ si scrive:

$$du = \rho(\nu)d\nu \quad [\text{J}][\text{m}]^{-3}$$

L'energia di volume totale si ottiene integrando sull'intero dominio di frequenze:

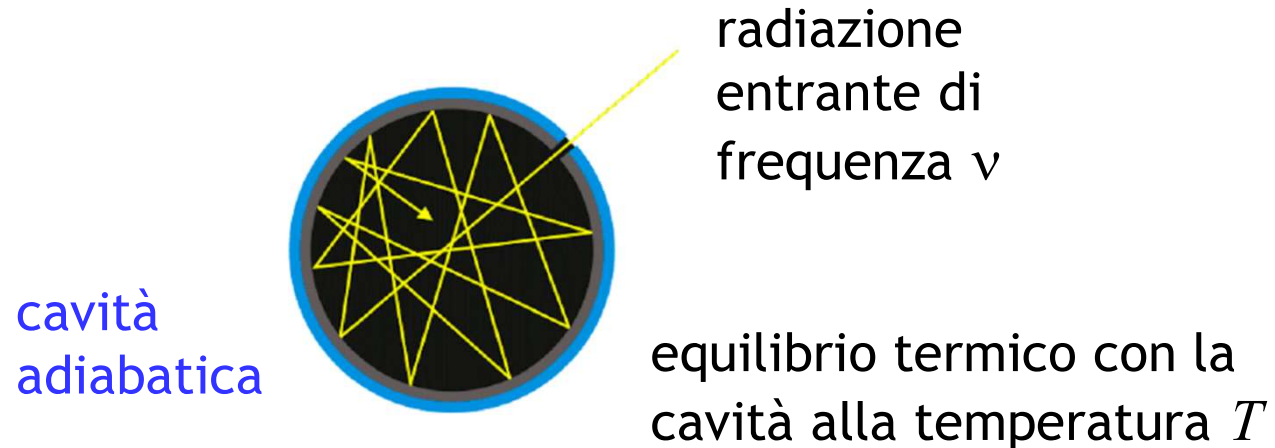
$$u = \int_{[0,+\infty]} \rho(\nu)d\nu \quad [\text{J}][\text{m}]^{-3}$$

La crisi della fisica classica [13]

Distribuzione di densità di energia del corpo nero: determinazione sperimentale

Un corpo nero è un oggetto *ideale* in grado di assorbire tutta la radiazione elettromagnetica che incide su di esso.

Gustav Kirchhoff (1860) propose di approssimare un elemento di superficie di un corpo nero con il foro microscopico di una cavità adiabatica. Il forellino della cavità agisce nei confronti della radiazione incidente come un assorbitore quasi perfetto...

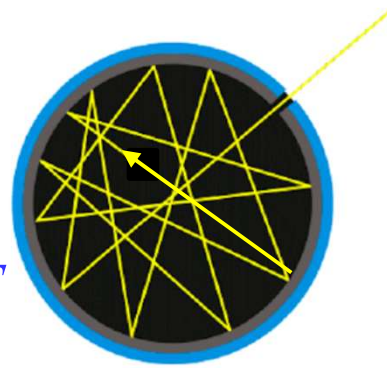


Una volta dentro, attraverso successivi processi di *skattering* con le pareti della cavità, la radiazione viene via via assorbita dai dipoli oscillanti delle pareti. In prima approssimazione la quantità di radiazione uscente dal forellino è trascurabile e dunque tutta l'energia della radiazione incidente può essere considerata assorbita dalla cavità (assimilabile dunque ad un corpo nero). In assenza di trasferimento di calore all'ambiente (in condizioni adiabatiche) il sistema si scalda fino a raggiungere l'equilibrio termico ad una temperatura T dipendente in modo univoco dalla frequenza ν della radiazione incidente...

La crisi della fisica classica [14]

Un corpo nero riscaldato emette radiazioni...

cavità isoterma
a temperatura T



radiazione
uscente di
frequenza ν

In una cavità alla temperatura T i dipoli oscillanti (delle pareti) in agitazione termica emettono radiazione elettromagnetica all'interno della cavità. Attraverso successivi processi di *skattering* la radiazione emessa stabilisce un equilibrio termodinamico all'interno della cavità dando luogo ad onde stazionarie. La radiazione uscente dal forellino presente sulla parete della cavità è con ottima approssimazione una radiazione di corpo nero.

La realizzazione di un tale dispositivo in laboratorio permette di eseguire misure sulla radiazione emessa dal corpo nero...

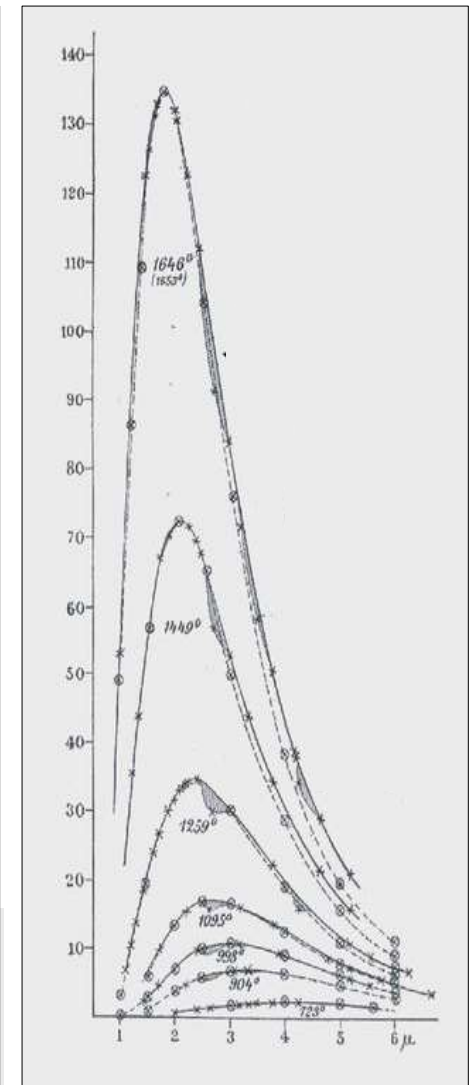
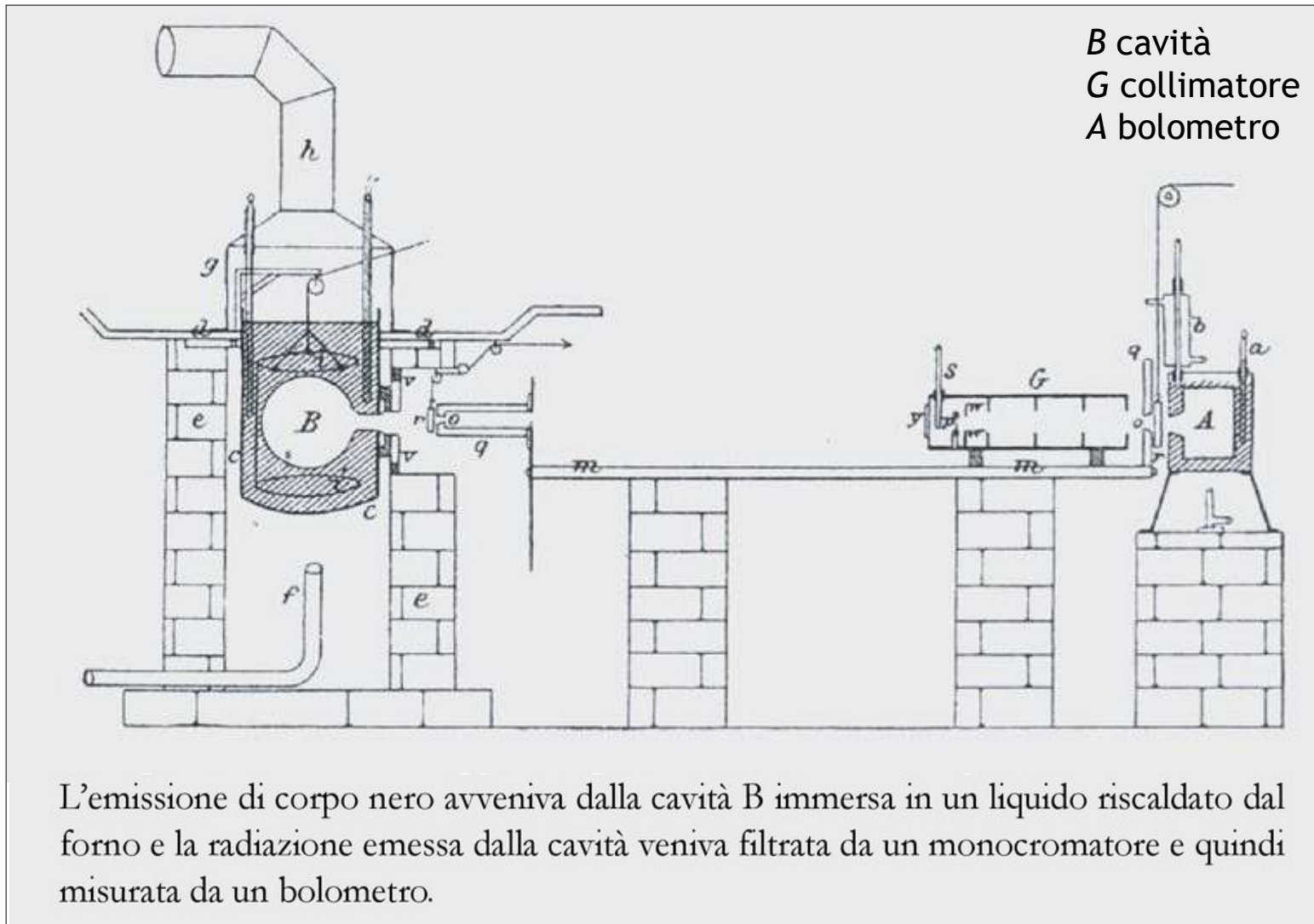
Si osserva sperimentalmente che la radiazione di corpo nero dipende solo dalla temperatura T del corpo nero e non dipende dalla forma o dal materiale del corpo nero stesso...

In tal caso la radiazione emessa da un corpo nero è un'osservabile dipendente solo dalle proprietà fisiche universali del sistema e permette di analizzare per via sperimentale la distribuzione di densità spettrale di energia di volume del corpo nero al variare della temperatura T .

La crisi della fisica classica [15]

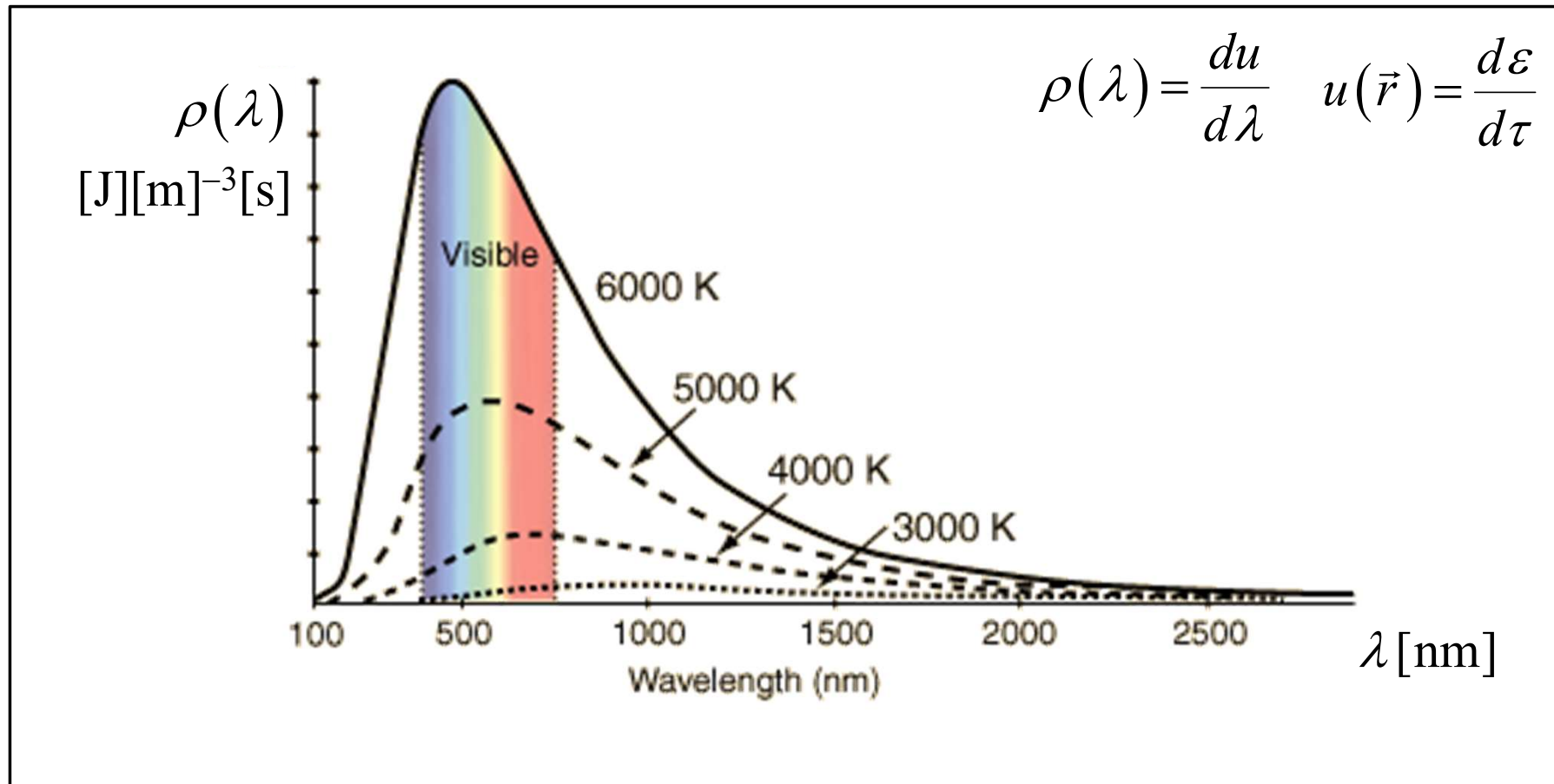
Da misure spettroscopiche è possibile ricavare le distribuzioni di densità spettrali di energia di volume $\rho(\lambda)$ di un corpo nero a diverse temperature T ...

Esperimento di Lummer e Pringsheim (1900)...



La crisi della fisica classica [16]

Da misure spettroscopiche è possibile ricavare le distribuzioni di densità spettrali di energia di volume $\rho(\lambda)$ di un corpo nero a diverse temperature T ...



Le distribuzioni di densità spettrali di energia (emessa) di volume di corpo nero presentano tutte un andamento a campana con un massimo netto...

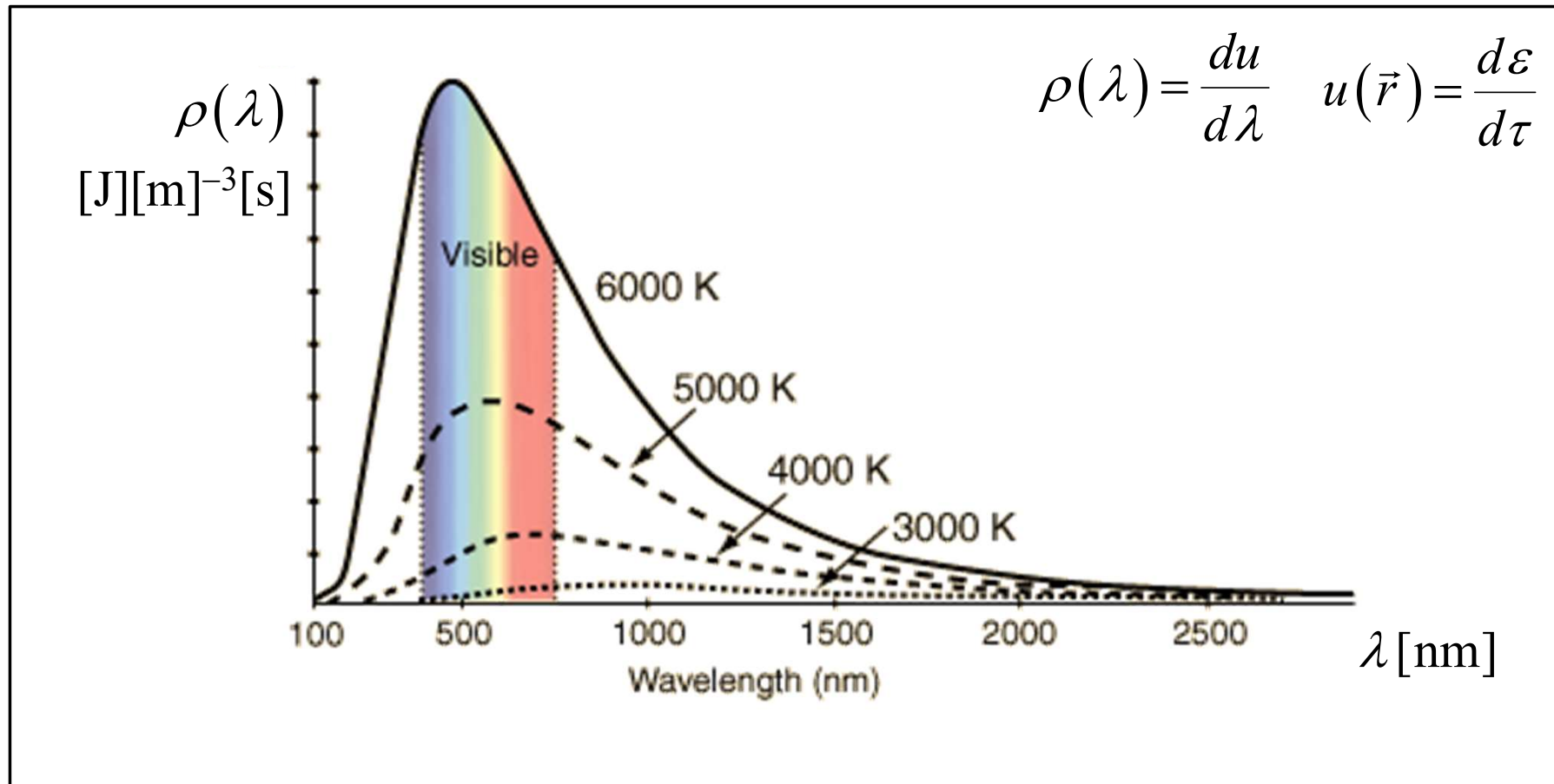
All'aumentare di T il massimo delle curve si sposta verso le λ più corte.

All'aumentare di T il valore del massimo (in ordinata) delle curve aumenta.

All'aumentare di T l'area sottesa le curve aumenta.

La crisi della fisica classica [17]

Da misure spettroscopiche è possibile ricavare le distribuzioni di densità spettrali di energia di volume $\rho(\lambda)$ di un corpo nero a diverse temperature T ...



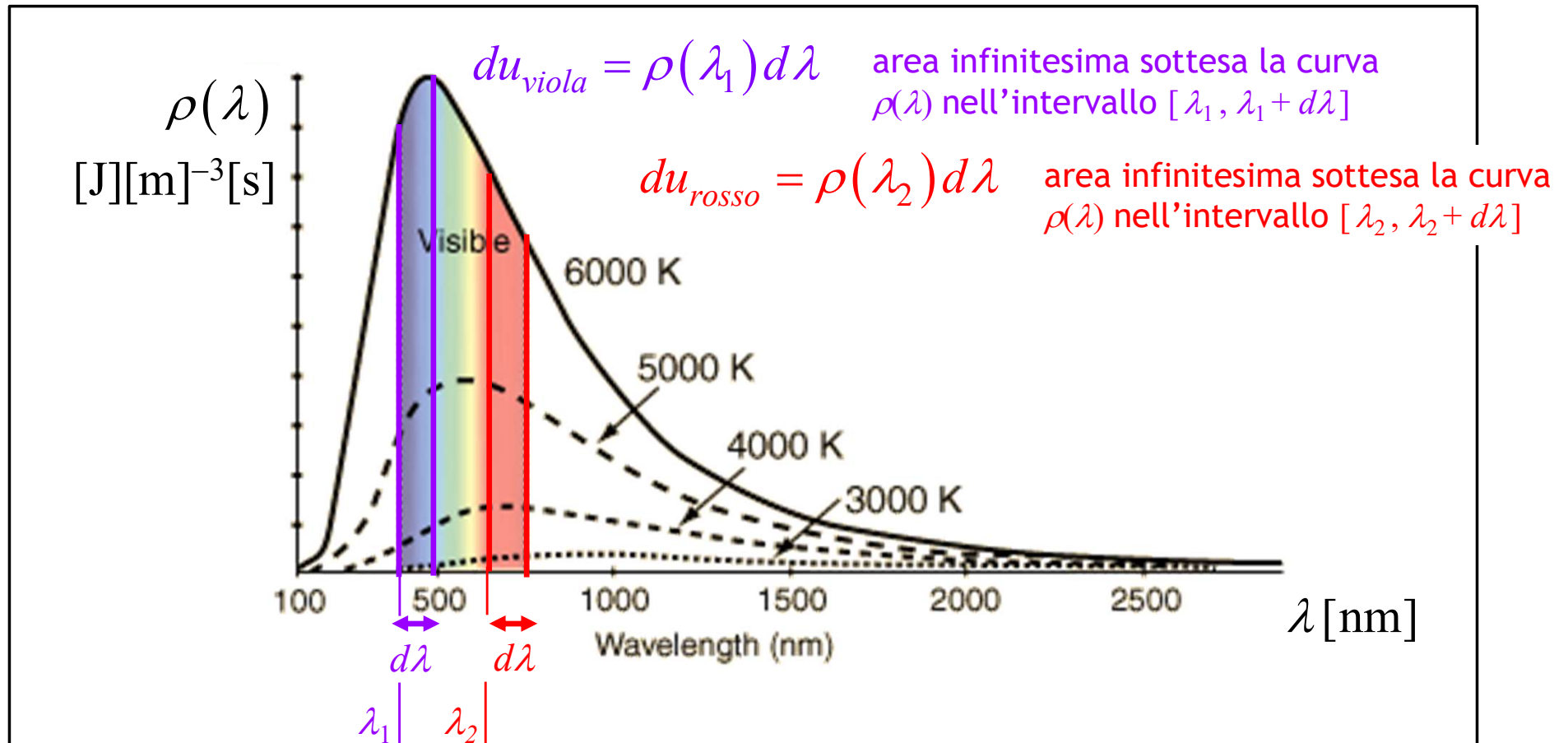
La quantità di energia di volume du associata ad una radiazione emessa con lunghezza d'onda compresa tra λ e $\lambda + d\lambda$ si scrive:

$$du = \rho(\lambda) d\lambda$$

ed è rappresentata dall'area infinitesima sottesa la curva $\rho(\lambda)$ nell'intervallo infinitesimo di ascissa $[\lambda, \lambda + d\lambda]$.

La crisi della fisica classica [18]

Da misure spettroscopiche è possibile ricavare le distribuzioni di densità spettrali di energia di volume $\rho(\lambda)$ di un corpo nero a diverse temperature T ...



All'aumentare della temperatura:

la quantità di energia di volume associata ad una radiazione emessa con lunghezza d'onda compresa tra λ e $\lambda + d\lambda$ sulla banda del viola (du_{viola}) aumenta rispetto alla quantità di energia di volume associata ad una radiazione emessa con lunghezza d'onda compresa tra λ e $\lambda + d\lambda$ sulla banda del rosso.

La crisi della fisica classica [19]

Distribuzione di densità di energia del corpo nero: interpretazione classica

Da considerazioni di tipo classico (di termodinamica e di elettromagnetismo) si può dedurre che per la distribuzione della densità spettrale di energia di volume vale:

$$\rho(\nu) = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

legge di Wien

La legge di Wien costituisce un primo passo importante per l'interpretazione della distribuzione di radiazione del corpo nero al variare della temperatura T .

La quantità di energia di volume du associata ad una radiazione emessa con lunghezza d'onda compresa tra λ e $\lambda + d\lambda$ si scrive:

$$du = \rho(\nu) d\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \quad \Rightarrow \quad u = \int_0^{+\infty} \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu$$

eseguendo la sostituzione: $\zeta = \frac{\nu}{T}$ $\nu = T\zeta$ $d\nu = T d\zeta$

si ottiene: $u = \int_0^{+\infty} T^4 \zeta^3 F(\zeta) d\zeta = T^4 \int_0^{+\infty} \zeta^3 F(\zeta) d\zeta = \sigma T^4$

e l'energia totale di volume u sull'intero spettro delle lunghezze d'onda vale:

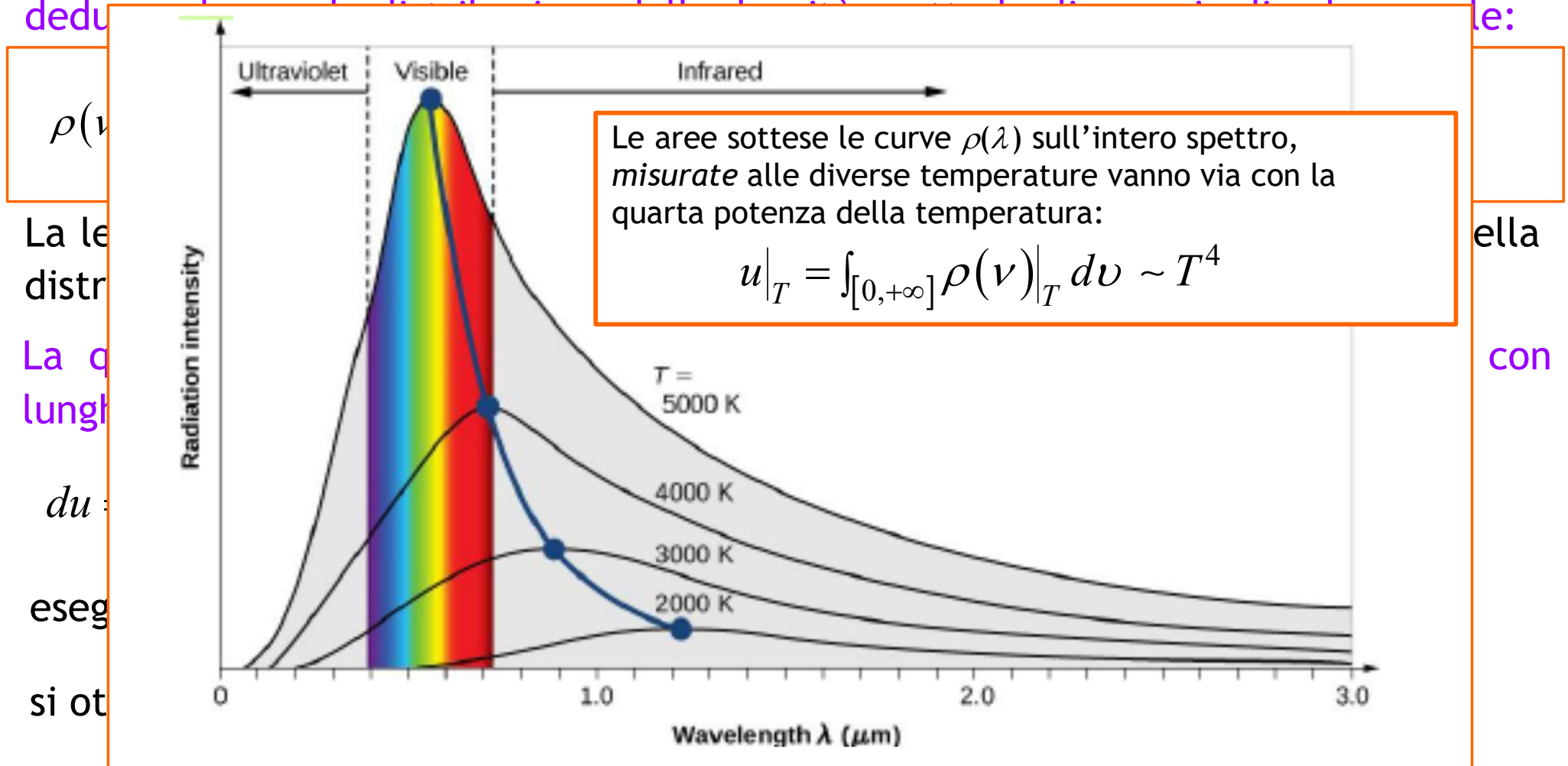
$$u = \sigma T^4$$

legge di Stefan-Boltzmann

La crisi della fisica classica [20]

Distribuzione di densità di energia del corpo nero: interpretazione classica

Da considerazioni di tipo classico (di termodinamica e di elettromagnetismo) si può dedurre:



e l'energia totale di volume u sull'intero spettro delle lunghezze d'onda vale:

$$u = \sigma T^4$$

legge di Stefan-Boltzmann

La crisi della fisica classica [21]

A partire dalla legge di Wien:

$$\rho(\nu) = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

imponendo la condizione per la ricerca del punto di massimo di $\rho(\nu)$ si ottiene:

$$\frac{d\rho}{d\nu} = 3\nu^2 F\left(\frac{\nu}{T}\right) + \nu^3 F'\left(\frac{\nu}{T}\right) \frac{1}{T} = \nu^2 \left[3F\left(\frac{\nu}{T}\right) + \nu F'\left(\frac{\nu}{T}\right) \frac{1}{T} \right] = 0$$

Tralasciando le due soluzioni banali ($\nu_{1,2} = 0$) si ottiene l'equazione differenziale:

$$3F\left(\frac{\nu}{T}\right) + \nu F'\left(\frac{\nu}{T}\right) \frac{1}{T} = 0$$

Eseguendo la sostituzione: $\eta = \frac{\nu}{T}$ $\nu = \eta T$ l'equazione sopra si riscrive:

$$3F(\eta) + \eta F'(\eta) = 0$$

Risolvendo quest'equazione si ottiene la terza radice $\eta_{\max} = k$ che massimizza la $\rho(\nu)$.

Per i punti η_{\max} che massimizzano la distribuzione $\rho(\nu)$ vale dunque: $\frac{\nu_{\max}}{T} = k$

ossia: $\lambda_{\max} T = \frac{c}{k} = \text{cost}$

$$\lambda_{\max} T = \text{cost}$$

legge dello spostamento (dei massimi) di Wien

La crisi della fisica classica [22]

A partire dalla legge di Wien:

$$\rho(\nu) = \nu^3 E(\nu)$$

imped

$$\frac{d\rho}{d\nu} =$$

Trala

$$3F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

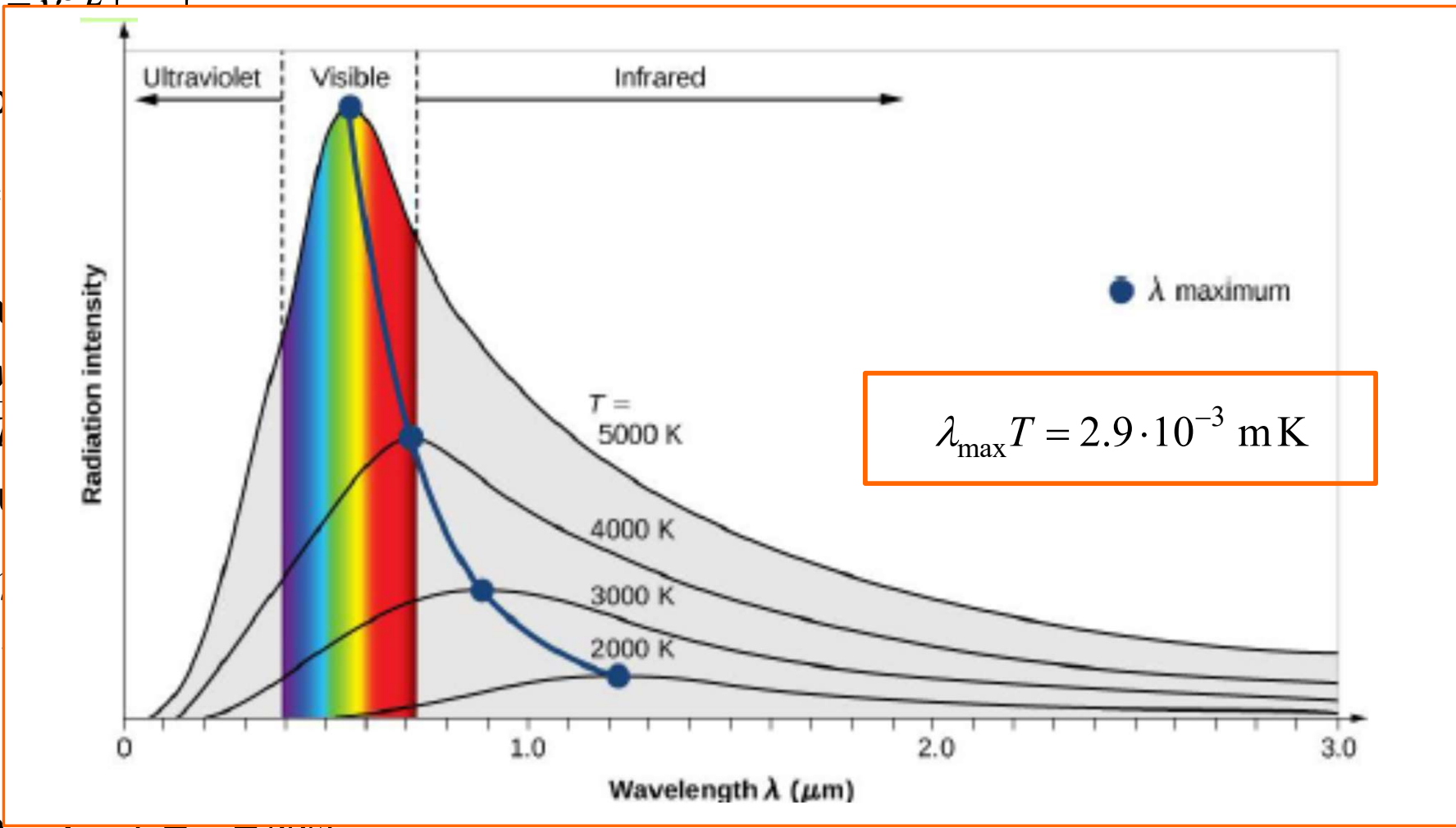
Eseg

$$3F(\nu)$$

Risol

Per i

ossia.



$$\lambda_{\text{max}} T = \frac{c}{k} = \text{const}$$

e:

$\rho(\nu)$.

$$\lambda_{\text{max}} T = \text{const}$$

legge dello spostamento (dei massimi) di Wien

La crisi della fisica classica [23]

La fisica classica non riesce ad interpretare le distribuzioni di densità spettrali di energia di volume di corpo nero osservate sperimentalmente al variare della temperatura...

Da considerazioni di tipo termodinamico e sulla base delle equazioni di Maxwell si dimostra che il numero di oscillazioni proprie trasversali libere interne al corpo nero con frequenza tra ν e $\nu + d\nu$ vale:

$$dN = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Sulla base della statistica di Boltzmann classica e del teorema di equipartizione dell'energia è possibile dimostrare che l'energia media di volume associata a ciascuna oscillazione di frequenza ν determinata vale:

$$\bar{w}_\nu = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

L'energia media di volume associata ad oscillazioni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ risulta dunque:

$$du = \frac{\bar{w}_\nu dN}{V} = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

e quella scritta coincide con la quantità di energia di volume du con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$:

$$du = \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

La crisi della fisica classica [24]

La distribuzione di densità spettrale di energia di volume $\rho(\nu)$ di radiazione di corpo nero è direttamente proporzionale alla temperatura e alla seconda potenza della frequenza...

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2$$

formula di Raileght-Jeans
secondo le frequenze

Passando alla distribuzione secondo le lunghezze d'onda...

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \nu^2 = \frac{c^2}{\lambda^2}$$

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$du = \rho(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi kT}{c^3} \frac{c^2}{\lambda^2} \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

Vale:

$$\rho(\lambda) = 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

formula di Raileght-Jeans
secondo le lunghezze d'onda

La distribuzione di densità spettrale di energia di volume $\rho(\lambda)$ di radiazione di corpo nero è direttamente proporzionale alla temperatura ed inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda...

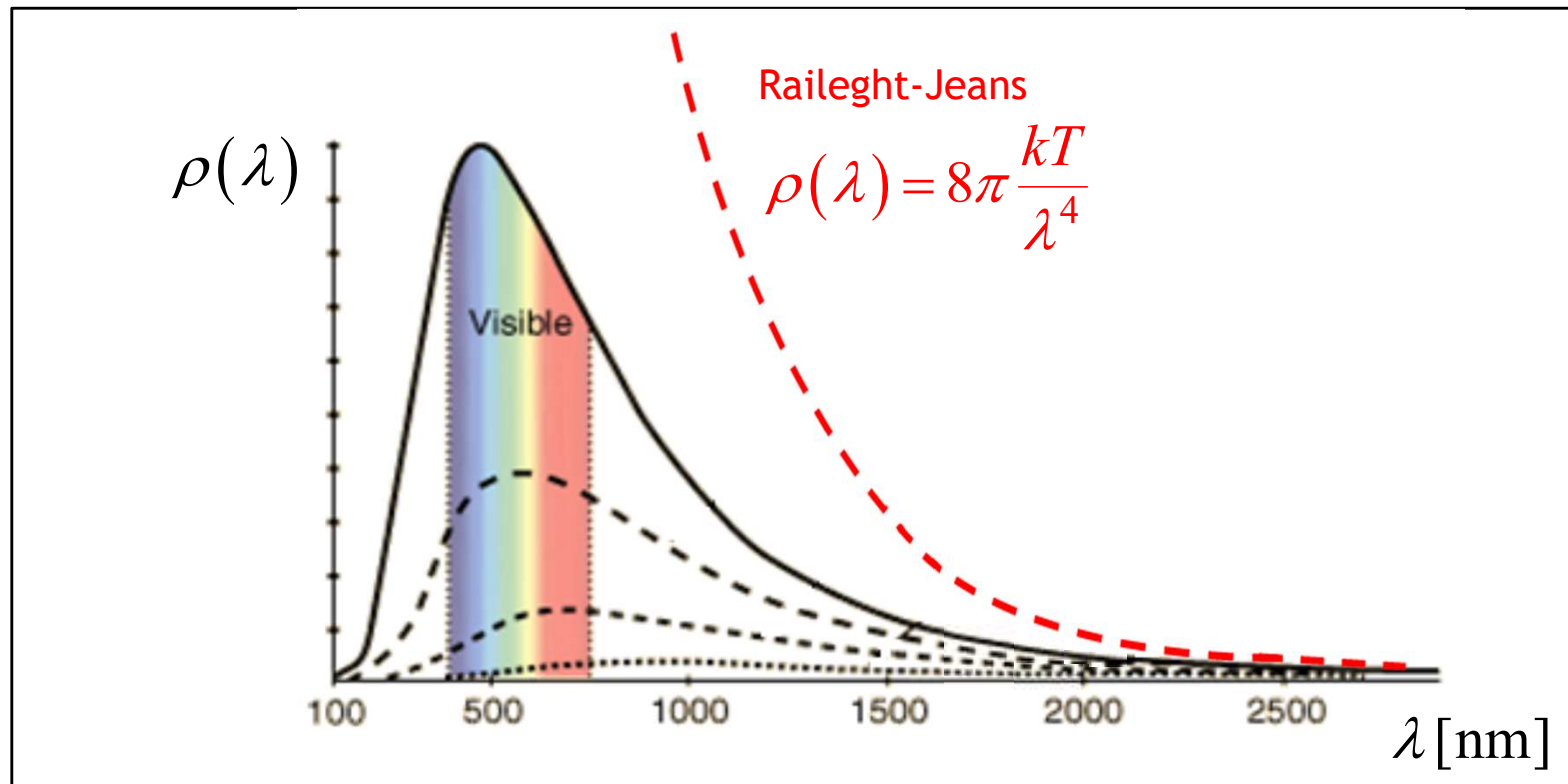
La crisi della fisica classica [25]

La formula di Raileght-Jeans descrive bene l'andamento della distribuzione di densità spettrale di energia di volume per λ grandi ($\lambda \gg \lambda_{\max}$) e T elevate...

La formula fallisce (... e con essa la trattazione classica!) per valori piccoli di λ ... Secondo quanto previsto dalla formula di Raileght-Jeans la maggior parte di energia di radiazione di corpo nero dovrebbe appartenere alla zona spettrale delle onde corte (risultato in disaccordo con quanto osservato sperimentalmente...)

Catastrofe ultravioletta! (secondo la definizione data da Paul Ehrenfest)

Per lunghezze d'onda tendenti a zero la distribuzione di Raileght Jeans diverge!



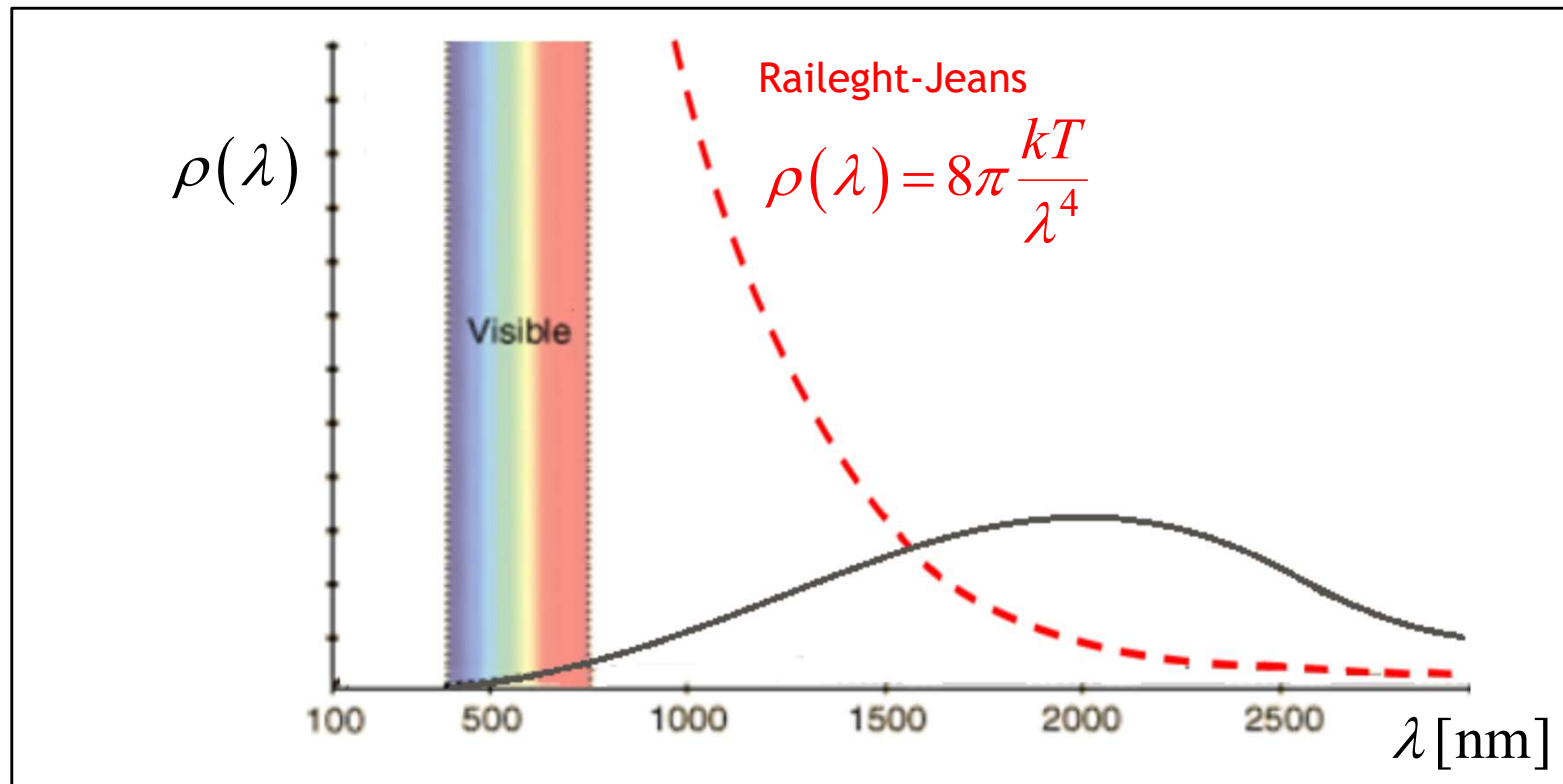
La crisi della fisica classica [26]

Nell'ambito dell'emissione del corpo nero dunque la fisica classica subisce una vera e propria disfatta...

La distribuzione osservata sperimentalmente a bassa temperatura (curva nera) non evidenzia emissione nel visibile... la distribuzione calcolata con la fisica classica (Raileght Jeans) evidenzia un'emissione nel visibile molto intensa...

Citando Hendrik Lorentz:

Le equazioni della fisica classica non sono in grado di spiegare perché una stufa spenta non emette radiazione nel giallo oltre alla radiazione a lunghezze d'onda più lunghe.



La crisi della fisica classica [27]

Distribuzione di densità di energia del corpo nero: interpretazione quantistica

In ambito classico l'energia media di volume associata ad oscillazioni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ risulta:

$$du = \frac{\bar{\omega}_\nu dN}{V} \quad \text{con: } \bar{\omega}_\nu = kT \quad dN = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

L'energia media $\bar{\omega}_\nu$ degli oscillatori accoppiati energeticamente alla radiazione è calcolato su basi termodinamiche (meccanica statistica di Boltzmann);

il numero medio dN di oscillatori, a temperatura T , con energia compresa tra ν e $\nu + d\nu$, è calcolato su basi di elettrodinamica classica (equazioni di Maxwell).

In ambito quantistico Max Plank assume due ipotesi assolutamente innovative...

1. gli scambi di energia fra materia (dipoli oscillanti elettrici) e campo e.m. di frequenza ν possono avvenire solo per multipli interi di una quantità finita:

$$\omega_0 = h\nu \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

2. l'energia di un dato oscillatore associato al campo e.m. può assumere solo valori discreti:

$$\omega = n h \nu \quad \text{con: } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

La crisi della fisica classica [28]

Sulla base delle ipotesi viste per il calcolo del valor medio dell'energia di volume associata a ciascun oscillatore quantistico vale (*):

$$\omega_v = n h \nu = n \omega_0$$

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_v &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \omega_0 \exp[-\beta n \omega_0]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta n \omega_0]} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta n \omega_0] = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - \exp[-\beta \omega_0]} = \\ &= \frac{\omega_0}{\exp[\beta \omega_0] - 1} = \frac{h \nu}{\exp[\beta h \nu] - 1} = \frac{h \nu}{\exp[h \nu / k T] - 1} \end{aligned}$$

Alla fine dunque il valor medio dell'energia di volume vale:

$$\bar{\omega}_v = \frac{h \nu}{\exp[h \nu / k T] - 1}$$

da cui si ottiene la quantità di energia di volume du :

$$du = \frac{\bar{\omega}_v dN}{V} = \frac{1}{V} \frac{h \nu}{\exp[h \nu / k T] - 1} \frac{8 \pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

e ricordando che vale sempre:

$$du = \rho(\nu) d\nu$$

(*) Più correttamente il calcolo dovrebbe essere eseguito sulla base della statistica di Bose-Einstein...

La crisi della fisica classica [29]

si ottiene la distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank secondo le frequenze:

$$du = \rho(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT] - 1} \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT] - 1} \nu^2$$

... e passando dalle frequenze alla lunghezze d'onda:

$$\begin{aligned} du = \rho(\lambda) d\lambda &= \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT] - 1} \nu^2 d\nu \quad \text{con: } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \\ &= \frac{8\pi}{c^3} \frac{h(c/\lambda)}{\exp[h(c/\lambda)/kT] - 1} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \frac{c}{\lambda^2} d\lambda = \rho(\lambda) d\lambda \end{aligned}$$

si ottiene la distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank secondo le lunghezze d'onda:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1}$$

La crisi della fisica classica [30]

Per la distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank vale:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1}$$

Per valori grandi di λ la formula sopra coincide con quella di Raileght-Jeans!

Nel limite in cui valga $[hc/\lambda kT] \ll 1$ si può scrivere:

$$\exp[hc/\lambda kT] \simeq 1 + hc/\lambda kT + \dots$$

e la densità di Plank si può riscrivere nella forma:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \simeq \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{hc/\lambda kT} = 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

che coincide con la formula (già vista) di Raileght-Jeans.

Conclusione...

per valori di λ grandi, nel limite in cui valga $\lambda \gg hc/kT$, continua a valere la distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Raileght-Jeans:

$$\rho(\lambda)|_{\lambda \gg hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \gg hc/kT} \simeq 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

La crisi della fisica classica [31]

Per la distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank vale:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1}$$

Per valori piccoli di λ la formula sopra non evidenzia catastrofe ultravioletta!

Nel limite in cui valga $[hc/\lambda kT] \gg 1$ si può scrivere:

$$\exp[hc/\lambda kT] - 1 \simeq \exp[hc/\lambda kT]$$

e la densità di Plank si può riscrivere nella forma:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \simeq \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp[-hc/\lambda kT]$$

che per la presenza del termine esponenziale non diverge più (al contrario della densità di Raileght-Jeans) per lunghezze d'onda tendenti a zero.

Conclusione...

per valori di λ piccoli, nel limite in cui valga $\lambda \ll hc/kT$, la densità spettrale di Plank contiene un termine esponenziale che evita la catastrofe ultravioletta:

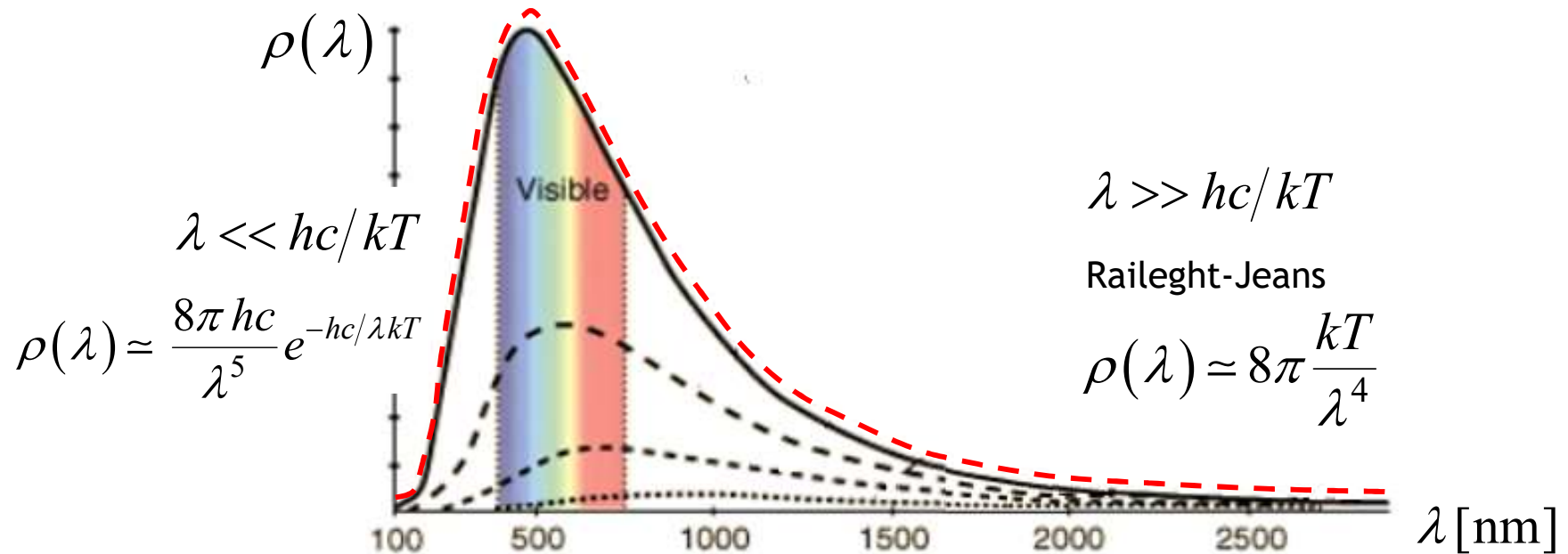
$$\rho(\lambda)|_{\lambda \ll hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \ll hc/kT} \simeq \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp[-hc/\lambda kT]$$

La crisi della fisica classica [32]

La distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank riproduce bene i risultati sperimentali ed elimina la catastrofe ultravioletta!

$$\rho(\lambda)|_{\lambda \gg hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \gg hc/kT} \approx 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

$$\rho(\lambda)|_{\lambda \ll hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \ll hc/kT} \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp[-hc/\lambda kT]$$



Tuttavia la teoria di Plank richiede l'ipotesi che nei sistemi microscopici l'energia possa assumere soltanto valori discreti, ipotesi in radicale contraddizione con tutto il sistema di rappresentazioni della fisica classica...

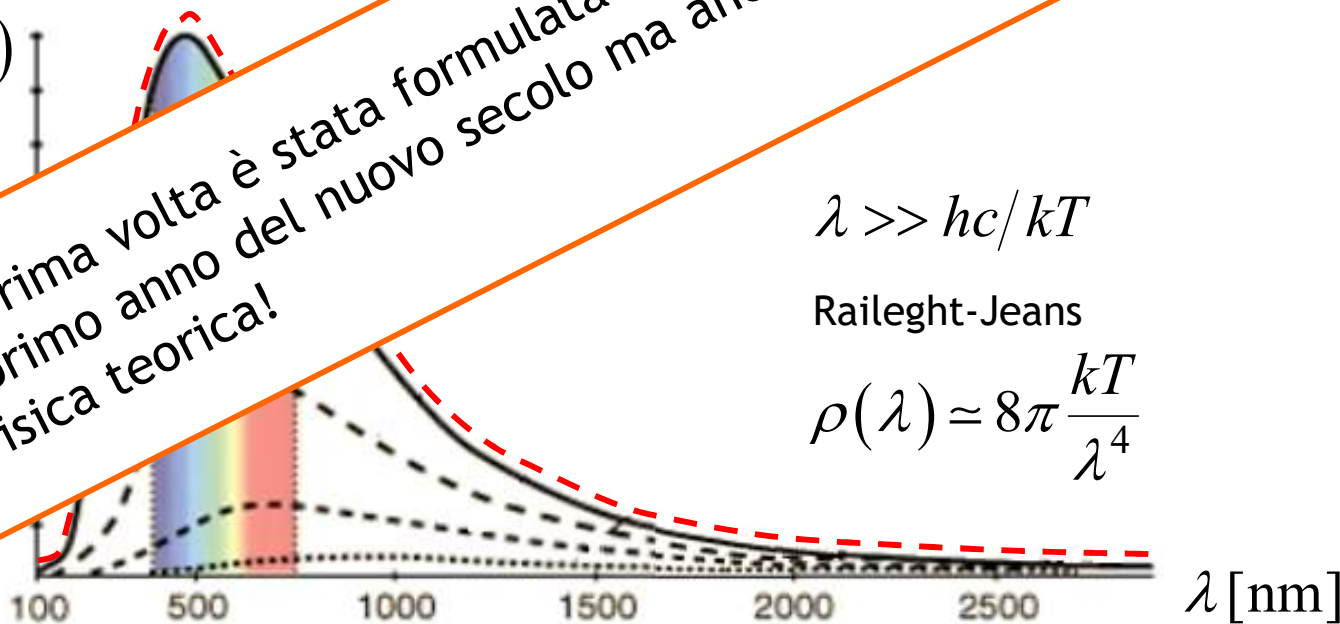
La crisi della fisica classica [32]

La distribuzione di densità spettrale di energia di volume di Plank riproduce bene i risultati sperimentali ed elimina la catastrofe ultravioletta!

$$\rho(\lambda) \Big|_{\lambda \gg hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \gg hc/kT} \approx 8\pi \frac{kT}{\lambda^4}$$

$$\rho(\lambda) \Big|_{\lambda \ll hc/kT} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/\lambda kT] - 1} \Big|_{\lambda \ll hc/kT} \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp[-hc/\lambda kT]$$

$\rho(\lambda)$
 λ



Il 1900 quando per la prima volta è stata formulata l'ipotesi dei quanti di energia è stato non soltanto il primo anno del nuovo secolo ma anche l'inizio di un'era nuova nello sviluppo della fisica teorica!

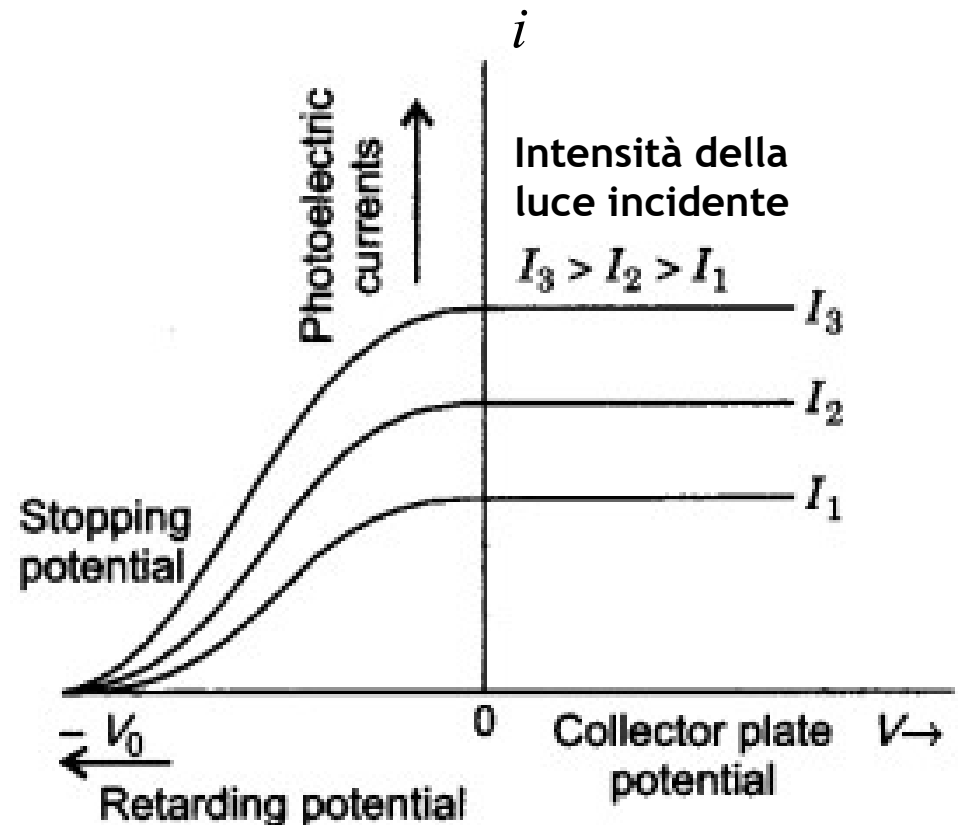
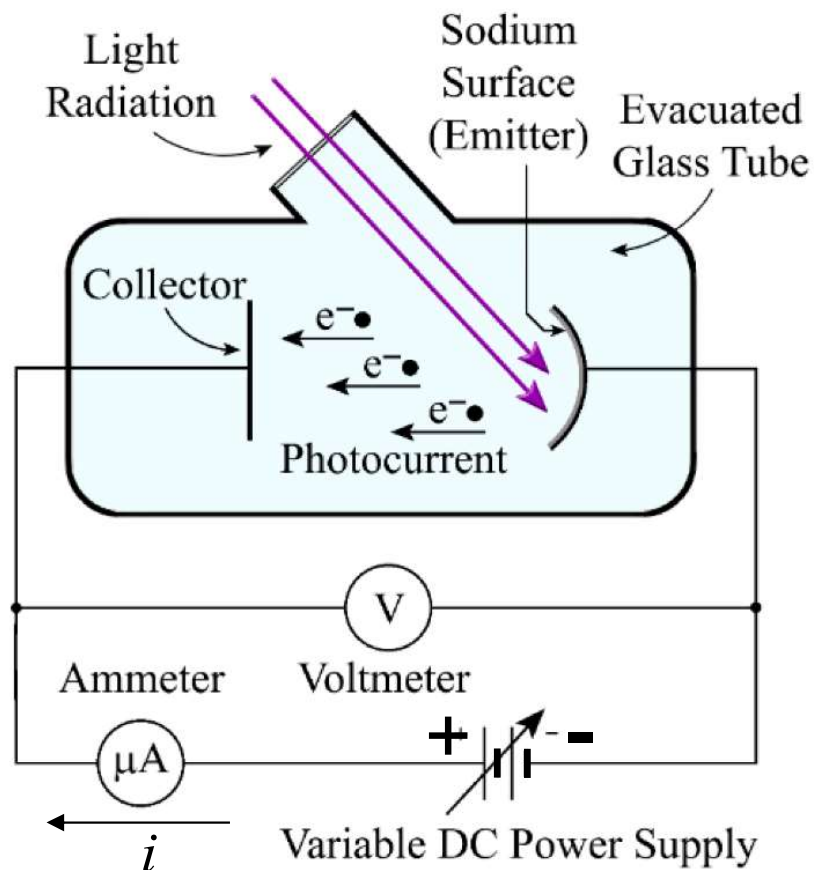
Tuttavia la teoria di Plank richiede l'ipotesi che nei sistemi microscopici l'energia possa assumere soltanto valori discreti, ipotesi in radicale contraddizione con tutto il sistema di rappresentazioni della fisica classica...

La crisi della fisica classica [33]

2. Effetto fotoelettrico

L'effetto fotoelettrico consiste nell'emissione di elettroni da parte di un metallo sottoposto ad irradiazione nel dominio dell'ultravioletto (UV).

Nel 1902 Philipp Lenard avviò una serie di esperimenti per determinare come l'energia dei fotoelettroni emessi dipendesse dall'intensità della luce I .

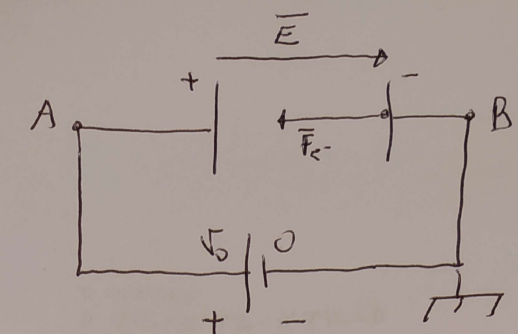


La crisi della fisica classica [34]

Nota aggiunta a lezione...

L'energia cinetica di un elettrone accelerato da un campo elettrico generato (tra le piastre di un condensatore) da una differenza di potenziale $\Delta\phi = \phi_A - \phi_B = V_0$ è espressa dalla relazione:

$$E_K = eV_0$$



Volte $\phi_A - \phi_B = \frac{L_{AB}}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} (E_{KB} - E_{KA})$

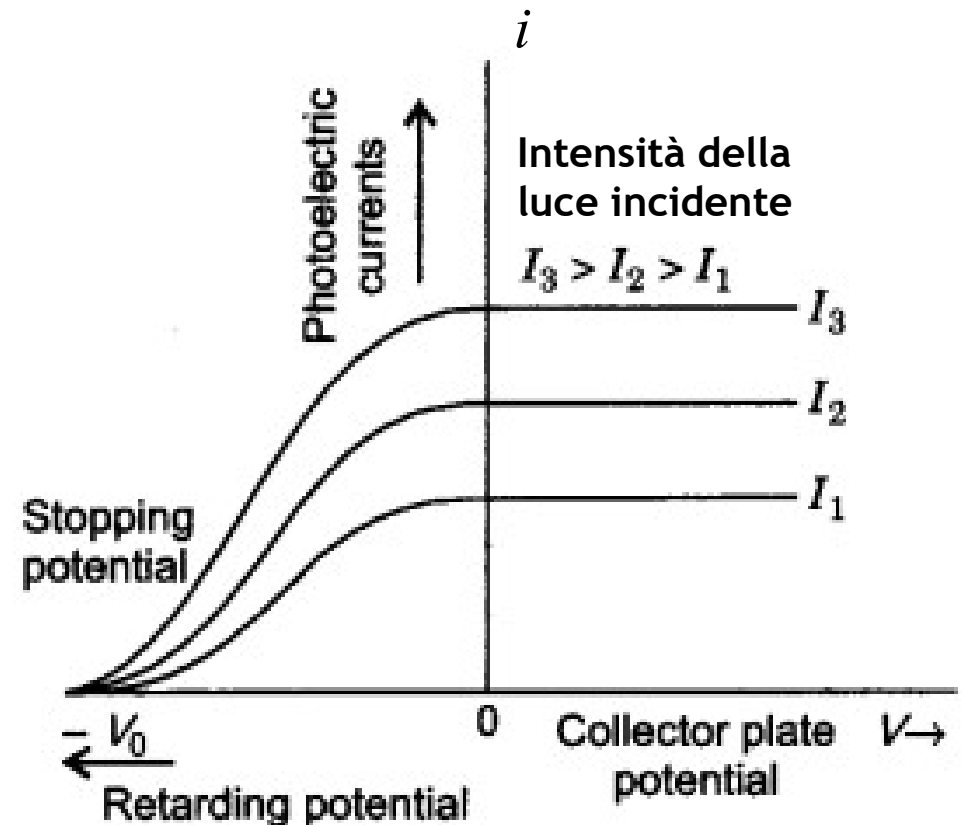
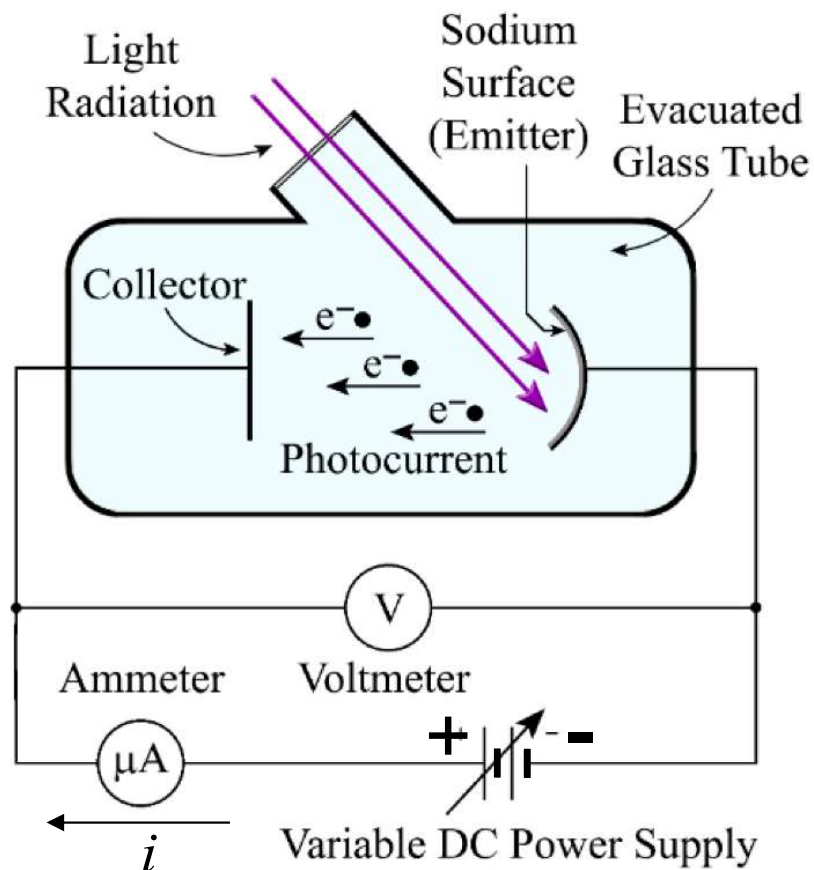
Assumendo: $E_{KB} \approx 0$

Volte:

$$\phi_A - 0 = \frac{1}{\epsilon_0} (-E_{KA}) = -\frac{E_{KA}}{\epsilon_0}$$
$$E_{KA} = -\epsilon_0 \phi_A = eV_0$$

La crisi della fisica classica [35]

Considerando una radiazione UV monocromatica si osserva che esiste un potenziale V_a negativo tale che per potenziali $V < V_a$ (i.e. $|V| > |V_a|$) non si misura alcuna corrente nell'amperometro mentre per differenze di potenziale $V > V_a$ si misura una corrente che aumenta in modo quasi lineare con V fino a raggiungere una corrente costante di saturazione. Tale corrente di saturazione dipende dall'intensità I della luce UV incidente. Il fenomeno si osserva solo per radiazioni incidenti con frequenza al di sopra di un certo valore di soglia ν_0 .



La crisi della fisica classica [36]

Risultati ottenuti dall'interpretazione di quanto osservato:

1. Per ogni metallo esiste una frequenza caratteristica ν_0 detta frequenza di soglia, tale che, se la radiazione incidente ha frequenza $\nu < \nu_0$, l'emissione fotoelettrica non avviene qualunque sia l'intensità luminosa I della radiazione incidente.
2. L'energia cinetica degli elettroni emessi (fotoelettroni) aumenta linearmente con la frequenza ν della luce incidente (vale: $E_k = eV_0$).
3. L'energia cinetica degli elettroni emessi (fotoelettroni) rimane indipendente dall'intensità I della luce incidente (vale: $E_k = eV_0$).
4. L'intensità di corrente i (numero di fotoelettroni emessi nell'unità di tempo) è proporzionale all'intensità I della luce incidente.
5. Se avviene (*i.e.* per $\nu > \nu_0$) l'emissione fotoelettrica è immediata, qualunque sia l'intensità della luce incidente ($\tau_{em} \sim 10^{-9}$ s anche per intensità I molto basse).

Crisi della fisica classica...

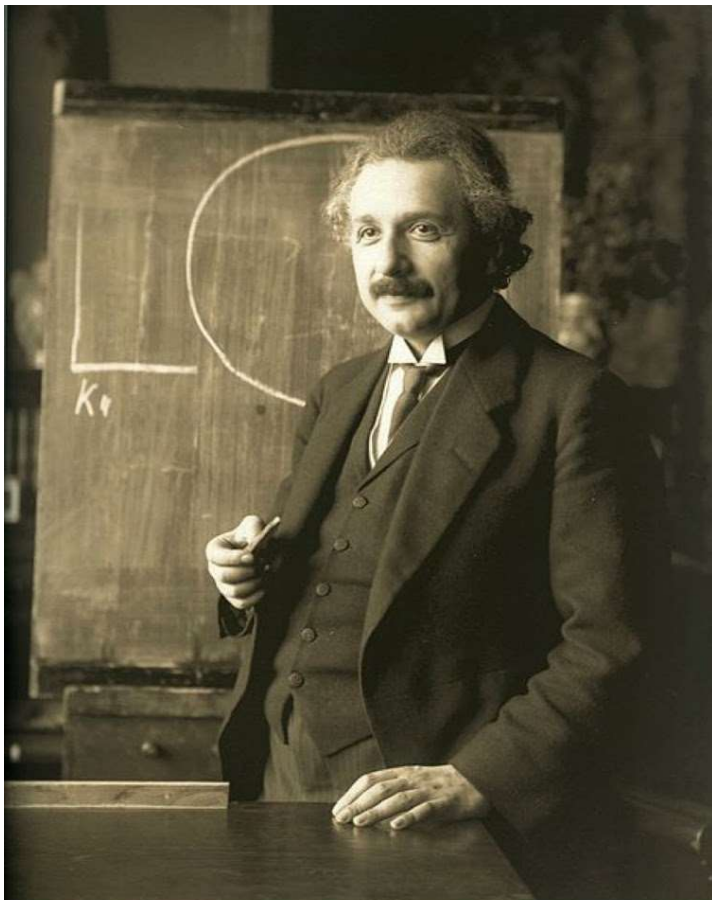
I risultati 1, 2, 3 ottenuti non sono interpretabili sulla base dell'elettrodinamica classica di Maxwell che prevede una descrizione ondulatoria della radiazione...

Secondo le leggi dell'e.m. l'energia cinetica degli elettroni emessi deve dipendere solo dall'intensità della luce incidente e non dalla sua frequenza...

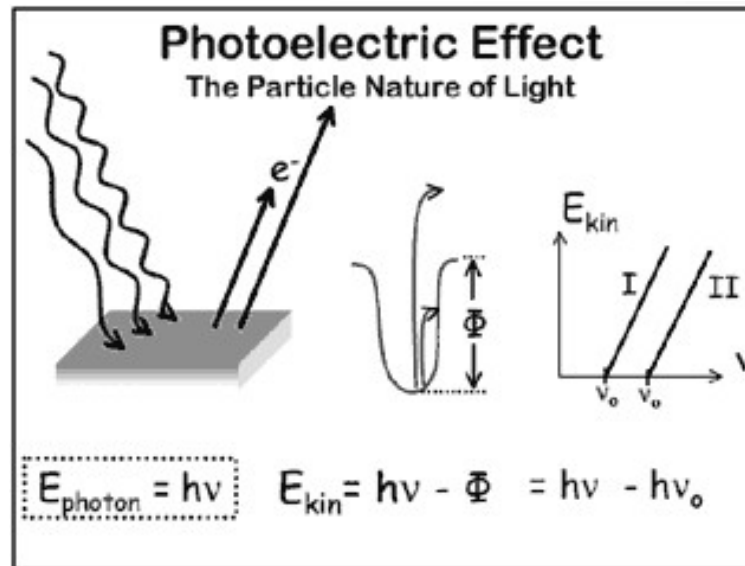
La crisi della fisica classica [37]

L'interpretazione teorica dell'effetto fotoelettrico fu data da Einstein nel 1905. Essa si fonda sull'ipotesi che la radiazione e.m. si comporti come se consistesse di un flusso di fotoni con energia quantizzata $h\nu$...

Tutti i fenomeni inerenti l'interazione luce-materia possono essere interpretati tenendo conto che la luce si comporta come un gas di fotoni descritto dalla nuova statistica di Bose-Einstein...



Premio Nobel nel 1921 per la scoperta dell'effetto fotoelettrico



Quantum mechanics is certainly imposing. But an inner voice tells me that it is not yet the real thing. The theory says a lot, but does not really bring us any closer to the secret of the old one. I, at any rate, am convinced that He does not throw dice.

(Albert Einstein)

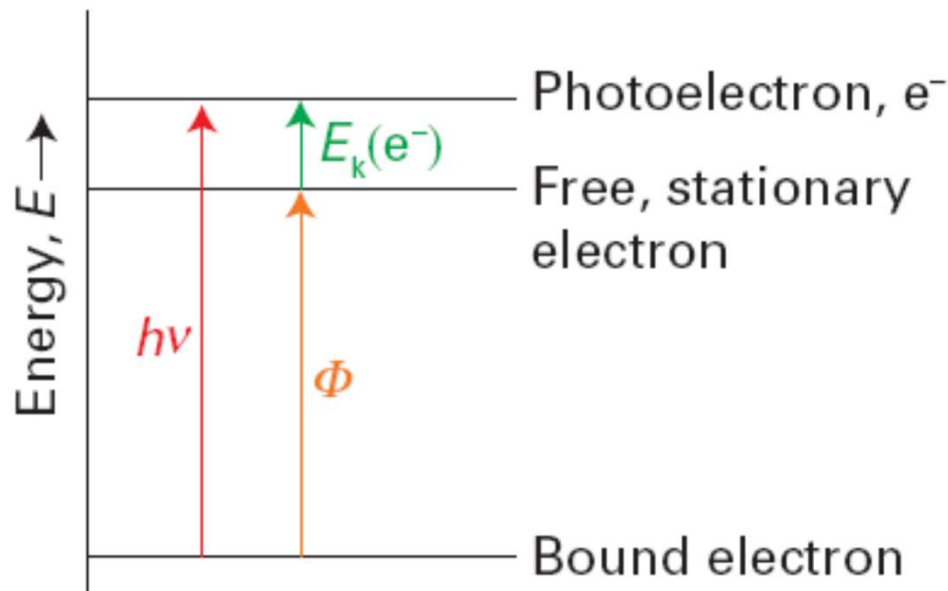
La crisi della fisica classica [38]

L'effetto fotoelettrico è il risultato di una collisione elementare tra un singolo fotone con energia $h\nu$ e un elettrone in prossimità della superficie del metallo. A seguito della collisione l'elettrone guadagna sufficiente energia per essere espulso dal metallo.

La differenza tra l'energia del fotone $h\nu$ e il lavoro di estrazione Φ dell'elettrone dal metallo fornisce l'energia cinetica E_k del fotoelettrone espulso:

$$E_{k,e^-} = h\nu - \Phi \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Il lavoro di estrazione Φ è l'energia necessaria per allontanare all'infinito un elettrone del metallo ed è caratteristica del metallo.



La crisi della fisica classica [39]

L'energia cinetica dell'elettrone espulso aumenta linearmente con la ν della luce:

$$E_{k,e^-} = h\nu - \Phi \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

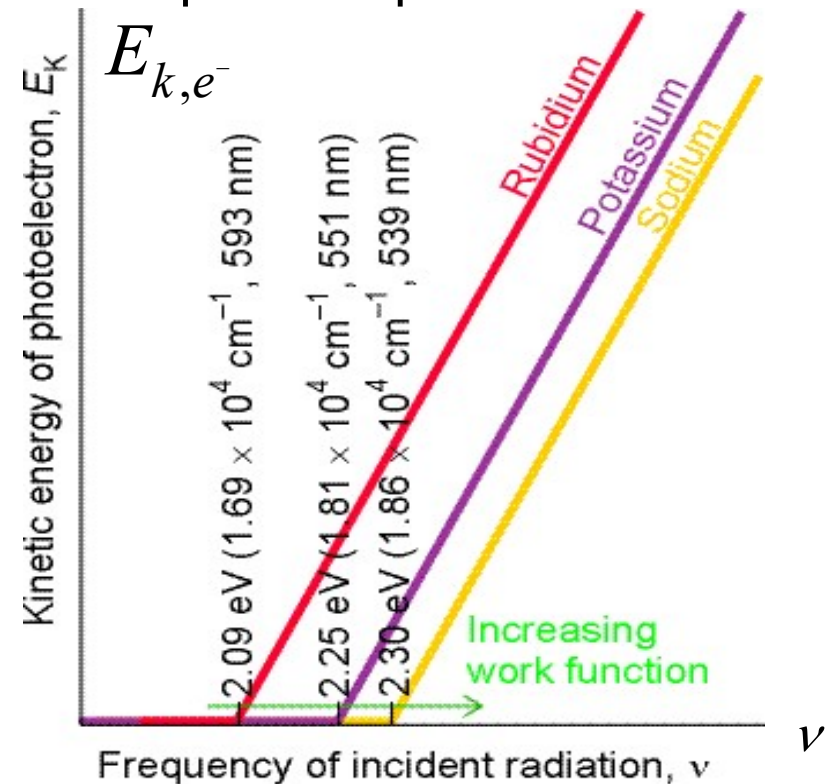
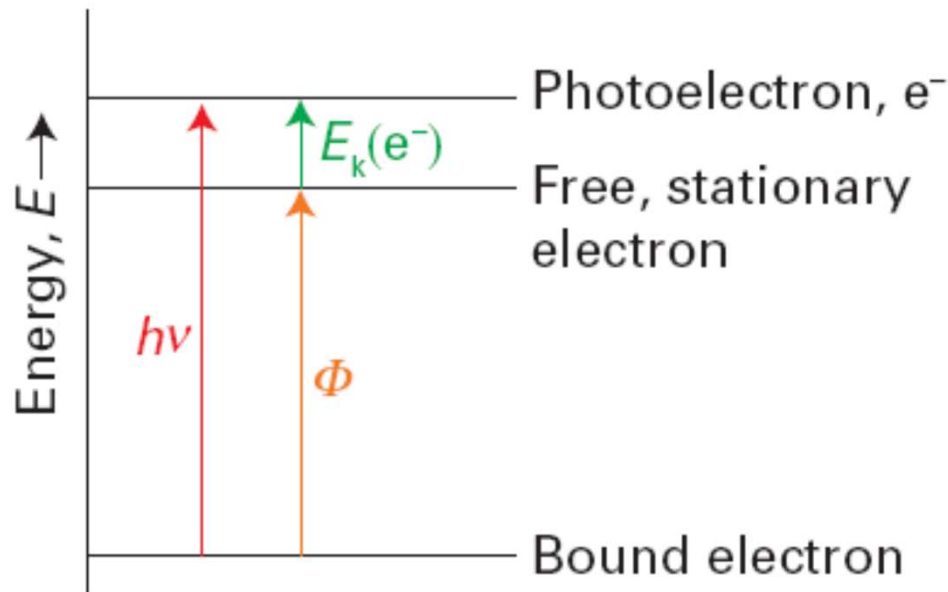
Deve valere:

$$E_{k,e^-} = h\nu - \Phi > 0 \quad \text{ossia:} \quad h\nu - \Phi > 0 \quad \nu > \frac{\Phi}{h}$$

Esiste dunque un valore di soglia per ν sotto il quale non avviene l'espulsione:

$$\nu_{soglia} = \frac{\Phi}{h}$$

Tale valore di soglia è caratteristico del metallo in quanto dipende dal lavoro di estrazione Φ .



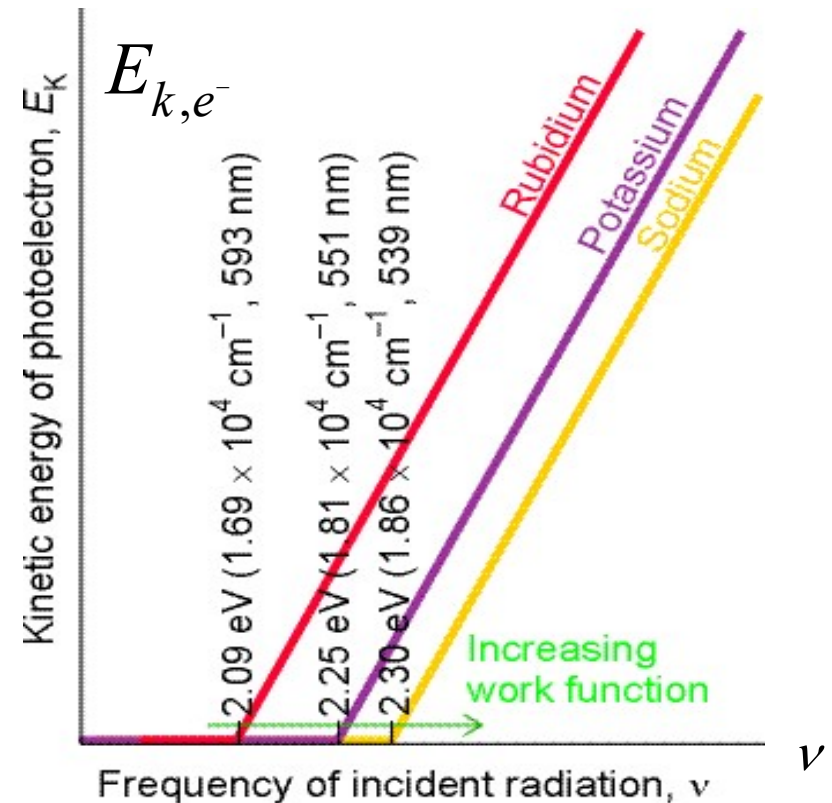
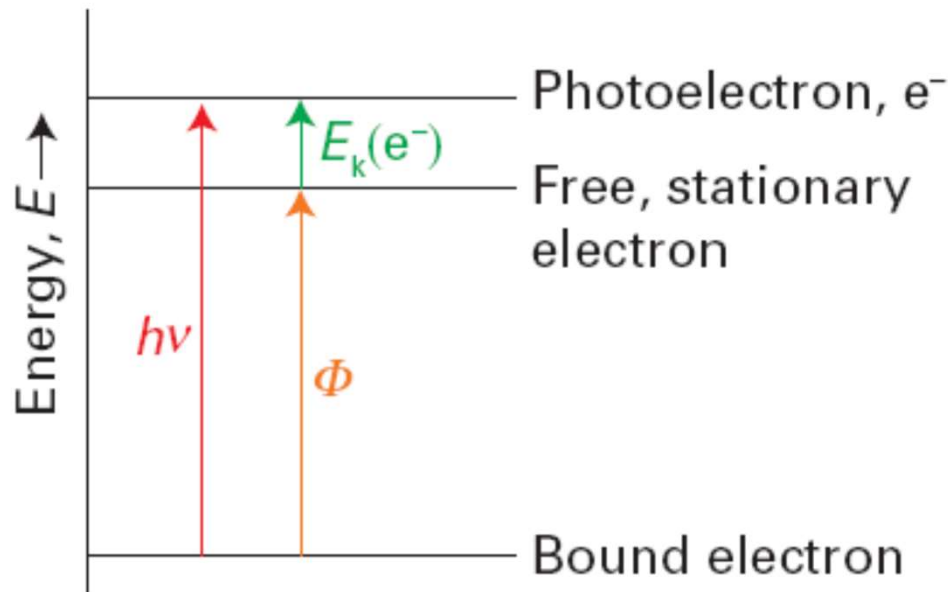
La crisi della fisica classica [40]

Si può avere effetto fotoelettrico solo se frequenza ν e lunghezza d'onda λ della radiazione incidente verificano le seguenti condizioni:

$$\nu > \nu_0 = \frac{\Phi}{h}$$

$$\lambda < \lambda_0 = \frac{hc}{\Phi}$$

In caso contrario il fotoelettrone non può essere espulso dal metallo perché il fotone non ha sufficiente energia per il processo.



La crisi della fisica classica [41]

Osservazione 1

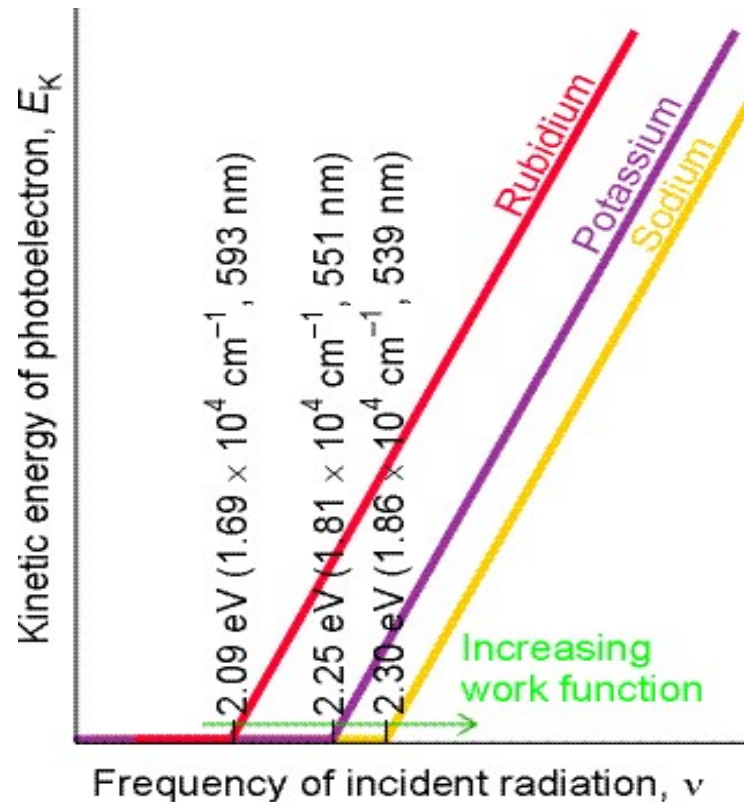
A partire dalla relazione:

$$E_{k,e^-} = h\nu - \Phi$$

si osserva che misure sperimentali di E_{k,e^-} al variare di ν eseguite su diversi metalli permettono di determinare:

- (a) il valore della costante di Plank (stesso coefficiente angolare delle rette);
- (b) il valore dell'energia di estrazione Φ dei vari metalli (intercetta con l'asse ν).

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$



La crisi della fisica classica [42]

Osservazione 2

Per quanto riguarda la dipendenza dell'intensità di corrente i di fotoelettroni osservata al variare della frequenza ν della luce incidente (mantenendo l'intensità della luce incidente I costante) si osserva un andamento analitico complesso.

Da un punto di vista corpuscolare quantistico l'intensità di fotoelettroni i e l'intensità di luce incidente I sono legate attraverso il rendimento fotoelettrico:

$$\eta = \frac{F_e}{F_\nu} = \frac{(N_e/\Delta t)}{(N_\nu/\Delta t)} = \frac{N_e}{N_\nu}$$

ossia il rapporto tra il flusso di fotoelettroni emessi e il flusso di fotoni incidenti.

In generale il rendimento η varia con la frequenza dei fotoni incidenti con dipendenza complessa dipendente tra l'altro dal metallo e dal tipo di superficie.

Vale dunque:

$$F_e(\nu) = \eta(\nu) F_\nu$$

La funzione $\eta(\nu)$ (e con essa la corrente i di fotoelettroni) varia con la frequenza ν della radiazione incidente seguendo un andamento a massimo piccato:

$$\eta(\nu) = 0 \quad \text{per } \nu \leq \nu_{\text{soglia}}$$

$$\eta(\nu) = \text{funzione monotona crescente per } \nu_{\text{soglia}} < \nu < k\nu_{\text{soglia}} \quad (\text{con } k \text{ valore tra 1 e 3})$$

$$\eta(\nu) = \eta_{\text{max}} \quad \text{per } \nu = k\nu_{\text{soglia}}$$

$$\eta(\nu) = \text{funzione monotona decrescente per } \nu > k\nu_{\text{soglia}}$$



La crisi della fisica classica [43]

Osservazione 3

L'energia di estrazione per l'atomo di sodio vale: $\Phi_{\text{Na}} = 1.82 \text{ eV}$.

Utilizzando radiazioni incidenti sul sodio caratterizzate da lunghezza d'onda:

(a) 682 nm; (b) 440 nm; (c) 390 nm;

si osserva effetto fotoelettrico solo nei casi (b) e (c).

Per il lavoro di estrazione del sodio vale:

$$\Phi_{\text{Na}} = 1.82 \text{ eV} = 1,82 \text{ eV} \cdot \left(1.602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}} \right) = 1.82 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

La frequenza di soglia vale:

$$\nu_{0,\text{Na}} = \frac{\Phi_{\text{Na}}}{h} = \frac{1.82 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}} = 0.44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Le diverse radiazioni incidenti sono caratterizzate dalle seguenti frequenze:

$$(a) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{682 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = \nu_{0,\text{Na}}$$

$$(b) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{440 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.68 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} > \nu_{0,\text{Na}}$$

$$(c) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{390 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.77 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} > \nu_{0,\text{Na}}$$

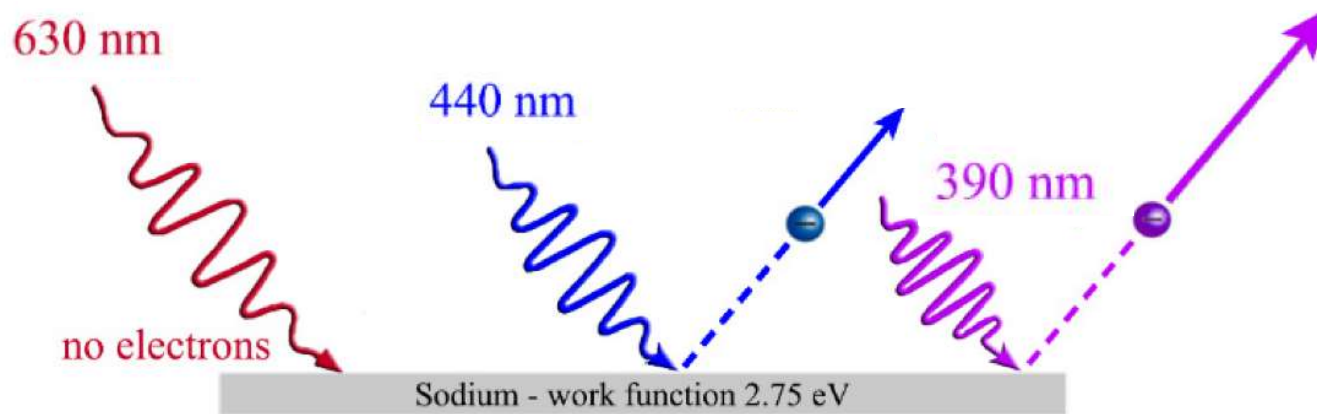
La crisi della fisica classica [44]

Quindi...

(a) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{682 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = \nu_{0,\text{Na}}$ no effetto fotoelettrico...

(b) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{440 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.68 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} > \nu_{0,\text{Na}}$ si effetto fotoelettrico...

(c) $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{390 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0.77 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} > \nu_{0,\text{Na}}$ si effetto fotoelettrico...



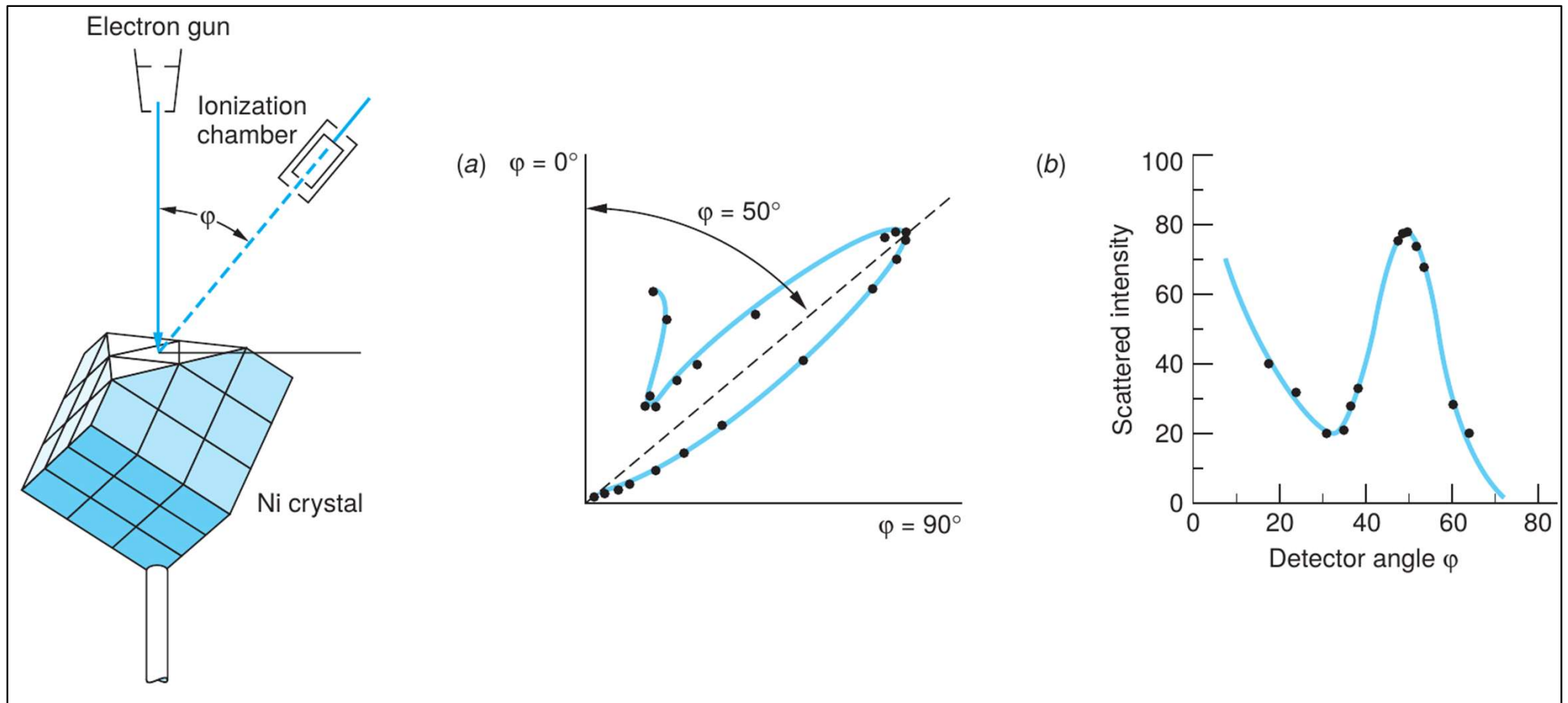
La crisi della fisica classica [45]

3. Diffrazione di elettroni

La scoperta della diffrazione degli elettroni in seguito agli esperimenti di Davisson e Germer (Nobel nel 1937) costituisce la prova più inequivocabile della natura ondulatoria delle particelle...

Esperimenti equivalenti furono condotti da Thomson e Reid (Nobel nel 1937).

La distribuzione angolare degli elettroni diffusi da un reticolo cristallino (cristallo di nickel) è interpretabile in termini di figura di diffrazione degli elettroni.



La crisi della fisica classica [46]

Per le frange di diffrazione vale:

$$D \sin \vartheta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

con:

D distanza tra gli atomi del reticolo;

ϑ angolo tra fascio incidente e fascio diffuso.

Sperimentalmente:

utilizzando elettroni con energia a 50 eV

incidenti su un reticolo con $D = 2.15 \text{ \AA}$

si è osservato il primo picco di diffrazione a $\vartheta_{n=1} = 50^\circ$.

Ad elettroni con energia a 50 eV sono associabili onde con $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$.

Esperimenti di diffrazione eseguiti su raggi X con lunghezze d'onda analoghe a quelle degli elettroni accelerati a 50 eV confermano il risultato...

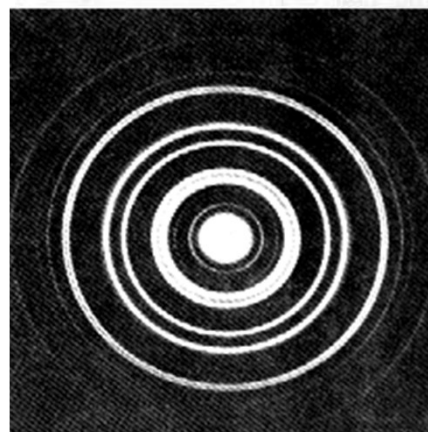
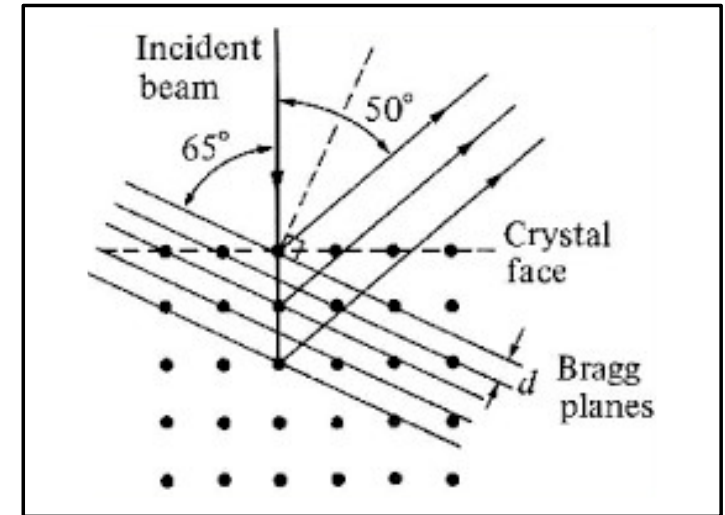


figura di diffrazione
ottenuta con elettroni

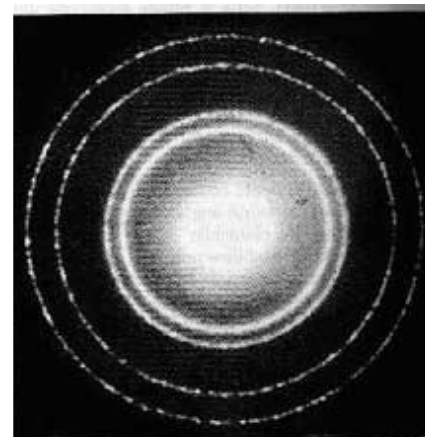


figura di diffrazione
ottenuta con raggi X

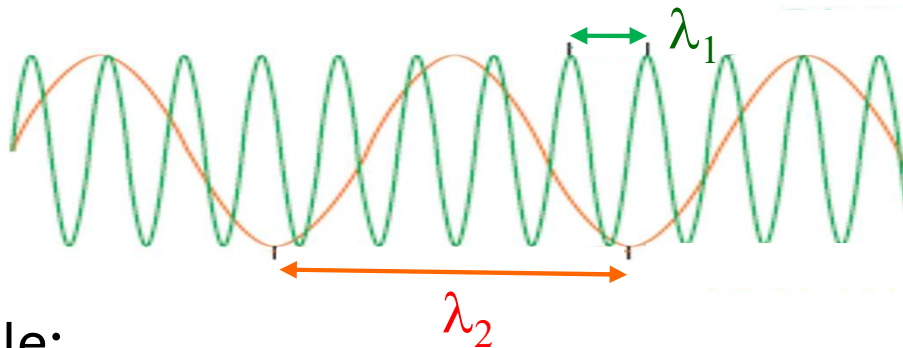
La crisi della fisica classica [47]

La scoperta della diffrazione degli elettroni in seguito agli esperimenti di Davisson e Germer e di Thomson e Reid inducono a ritenere che gli elettroni hanno una duplice natura onda-corpuscolo...

I risultati ottenuti confermano l'idea di de Broglie secondo la quale al moto di ogni corpuscolo materiale con impulso p deve essere associata un'onda con lunghezza d'onda λ data dalla relazione:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

La relazione implica che particelle con elevate energia cinetica sono associate ad onde con lunghezze d'onda piccola...



$$\begin{aligned} \text{Green arrow: } p_1 &= \frac{h}{\lambda_1} \\ \text{Red arrow: } p_2 &= \frac{h}{\lambda_2} \\ p_2 &= \frac{h}{\lambda_2} < p_1 = \frac{h}{\lambda_1} \end{aligned}$$

Vale:

$$E_{k,m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{4m} \frac{1}{\lambda^2}$$

Accelerando particelle cariche tramite campi elettrici opportuni si ottengono onde associate alle particelle stesse con lunghezza d'onda controllabile (microscopia...).

La crisi della fisica classica [48]

Osservazione

In termini di fisica non relativistica l'energia cinetica acquistata da un elettrone accelerato da un campo elettrico generato da una differenza di potenziale ΔV vale:

$$E_{k,m} = e\Delta V = eV_0 \quad \Delta V = V_0 - 0$$

e quindi:

$$E_{k,m} = eV_0 = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{h^2}{4m_e} \frac{1}{\lambda^2}$$

La lunghezza d'onda dell'onda associata ad un elettrone sottoposto ad una differenza di potenziale V_0 vale dunque:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eV_0)^{1/2}}$$

L'analisi delle figure di interferenza o diffrazione delle onde associate ad elettroni opportunamente accelerati è alla base delle moderne tecniche di microscopia elettronica. La risoluzione spettrale di tali tecniche è evidentemente modulabile al variare del potenziale elettrico utilizzato per accelerare gli elettroni.

La crisi della fisica classica [49]

Nelle moderne spettroscopie si usano a seconda dei casi anche altre particelle...

neutroni

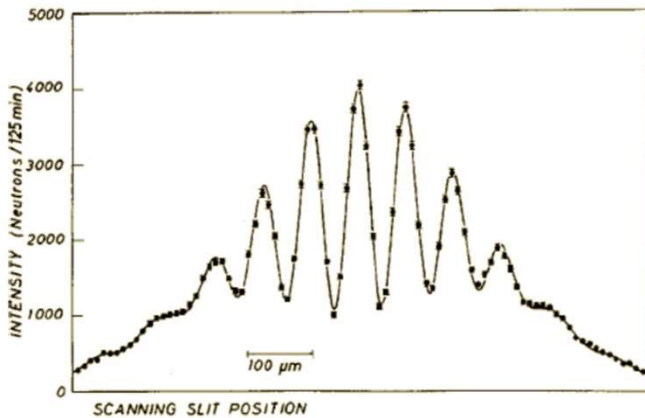


FIG. 1. A double-slit diffraction pattern measured with very cold neutrons with a wavelength of 2 nm corresponding to a velocity of 200 ms^{-1} . The two slits were $22 \mu\text{m}$ and $23 \mu\text{m}$ wide, respectively, separated by a distance of $104 \mu\text{m}$. The resulting diffraction angles were only of the order of $10 \mu\text{rad}$, hence the observation plane was located 5 m downstream from the double slit in order to resolve the interference pattern.

atomi di He

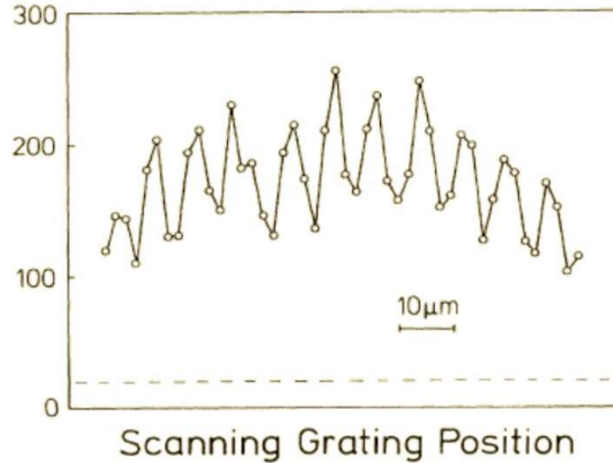


FIG. 5. Atomic density profile, monitored with the $8\text{-}\mu\text{m}$ grating in the detector plane, as a function of the lateral grating displacement. The dashed line is the detector background. The line connecting the experimental points is a guide to the eye.

molecole di C_{60}

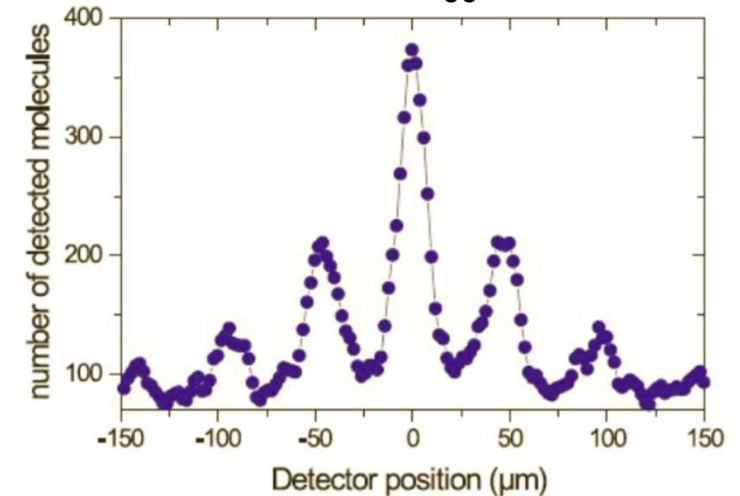


FIG. 2. Interference pattern of C_{60} molecules behind a 100 nm grating, which proves the absence of thermal decoherence in the experiment [6], even for molecules with internal temperatures as high as 900 K (M. Arndt, O. Nairz, and A. Zeilinger, in preparation).

Zeilinger et al., *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1067 (1988)

O. Carnal and J. Mlynek, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2689 (1991)

L. Hackermüller et al., *Nature* **427**, 711 (2004)

La crisi della fisica classica [50]

Esempio

La lunghezza d'onda dell'onda di De Broglie associata ad un elettrone accelerato da una differenza di potenziale $\Delta V = V_0$ vale:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eV_0)^{1/2}}$$

Se degli elettroni sono accelerati da una differenza di potenziale $\Delta V = V_0 = 1.00 \text{ kV}$ la lunghezza d'onda dell'onda di De Broglie associate agli elettroni vale:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{\left(2 \cdot (9.110 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (1.00 \cdot 10^3 \text{ V})\right)^{1/2}} \\ &= \frac{6.626 \cdot 10^{-34}}{\left(2 \cdot (9.110 \cdot 10^{-31})(1.602 \cdot 10^{-19}) \cdot (1.00 \cdot 10^3)\right)^{1/2}} \frac{\text{J s}}{(\text{kg C V})^{1/2}} \\ &= 3.88 \cdot 10^{-11} \text{ m} \sim 38.8 \text{ pm}\end{aligned}$$

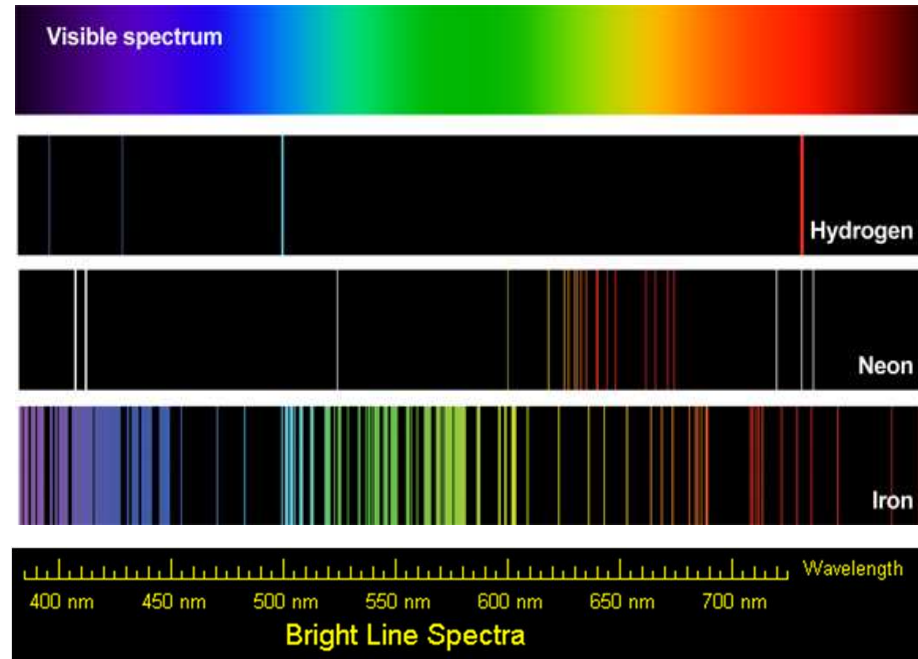
Lunghezze d'onda di 40 pm sono paragonabili alle tipiche distanze di legame tra atomi (dell'ordine dei 100 pm). In tal caso elettroni accelerati con potenziali di 1 kV possono essere convenientemente utilizzati per generare figure di diffrazioni da reticoli costituiti da atomi legati all'interno delle molecole.



La crisi della fisica classica [51]

4. Serie spettrali e livelli di energia dell'atomo di idrogeno

Spettri di emissione di gas a bassa pressione eccitati per via termica o tramite scarica elettrica presentano una successione discreta di frequenze....



Da osservazioni sperimentali risalenti alla metà dell'800...

1. Il numero di righe presenti nello spettro discreto di un determinato elemento è via via crescente con il peso atomico dell'elemento stesso...
1. Gli spettri di emissione discreti sono caratteristici della natura chimica della dell'elemento...
2. Le frequenze delle radiazioni emesse da un dato elemento coincidono con le frequenze delle radiazioni che lo stesso elemento assorbe....

La crisi della fisica classica [52]

Le righe spettrali dell'idrogeno atomico, nella loro successione, rivelano delle regole semplici.

Nel 1885 Balmer mostrò che nello spettro di emissione dell'idrogeno H le quattro righe nel dominio del visibile possono essere descritte dalla seguente formula:

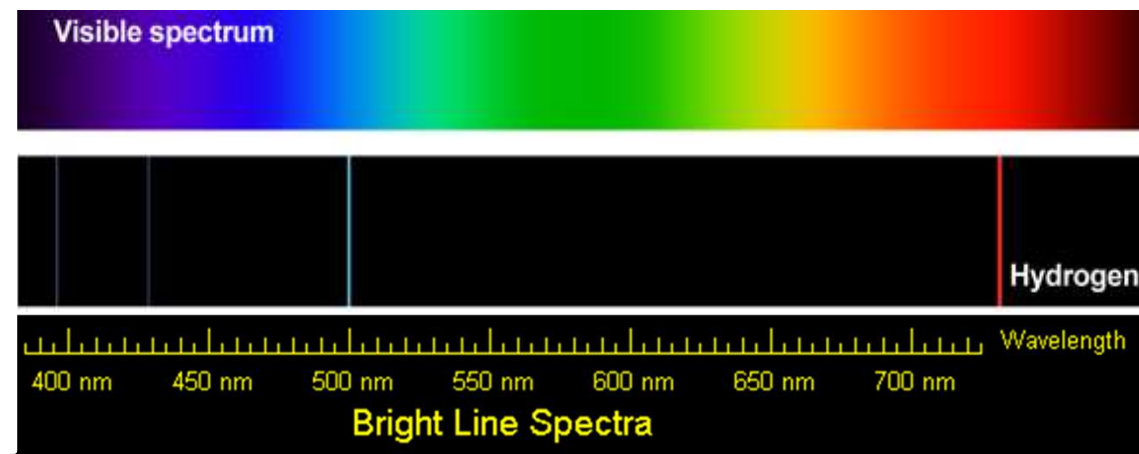
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, 6... \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{cm}]^{-1}$$

con R_H definita costante di Riedberg per l'atomo di idrogeno.

La grandezza $\bar{\nu}$ definita numero d'onda è di comune utilizzo in spettroscopia:

$$\bar{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \left(\frac{\nu}{c} \right) \quad [\text{cm}]^{-1}$$

L'insieme di righe alle frequenze calcolate con la formula di Balmer costituisce quella che comunemente è definita serie di Balmer.



La crisi della fisica classica [53]

Osservazione 1

Si noti che al limite, per n tendente ad infinito, le righe tendono ad addensarsi verso una riga di accumulazione detta frontiera della serie spettrale. Per la serie di Balmer vale:

$$\bar{\nu}|_{n \rightarrow +\infty}^{Balmer} = R_H \left(\frac{1}{2^2} \right) = 27420 \text{ cm}^{-1}$$



Osservazione 2

Da osservazioni sperimentali si vede che l'intensità delle righe va diminuendo all'aumentare del numero d'ordine n . Sperimentalmente dunque risultano osservabili solo un numero limitato di righe e la frontiera di accumulazione spettrale non è visibile.



Osservazione 3

Fu Balmer stesso ad avanzare l'ipotesi che la formula di Balmer descrive solo una tra le tante possibili serie di righe dell'atomo di idrogeno:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, 6... \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

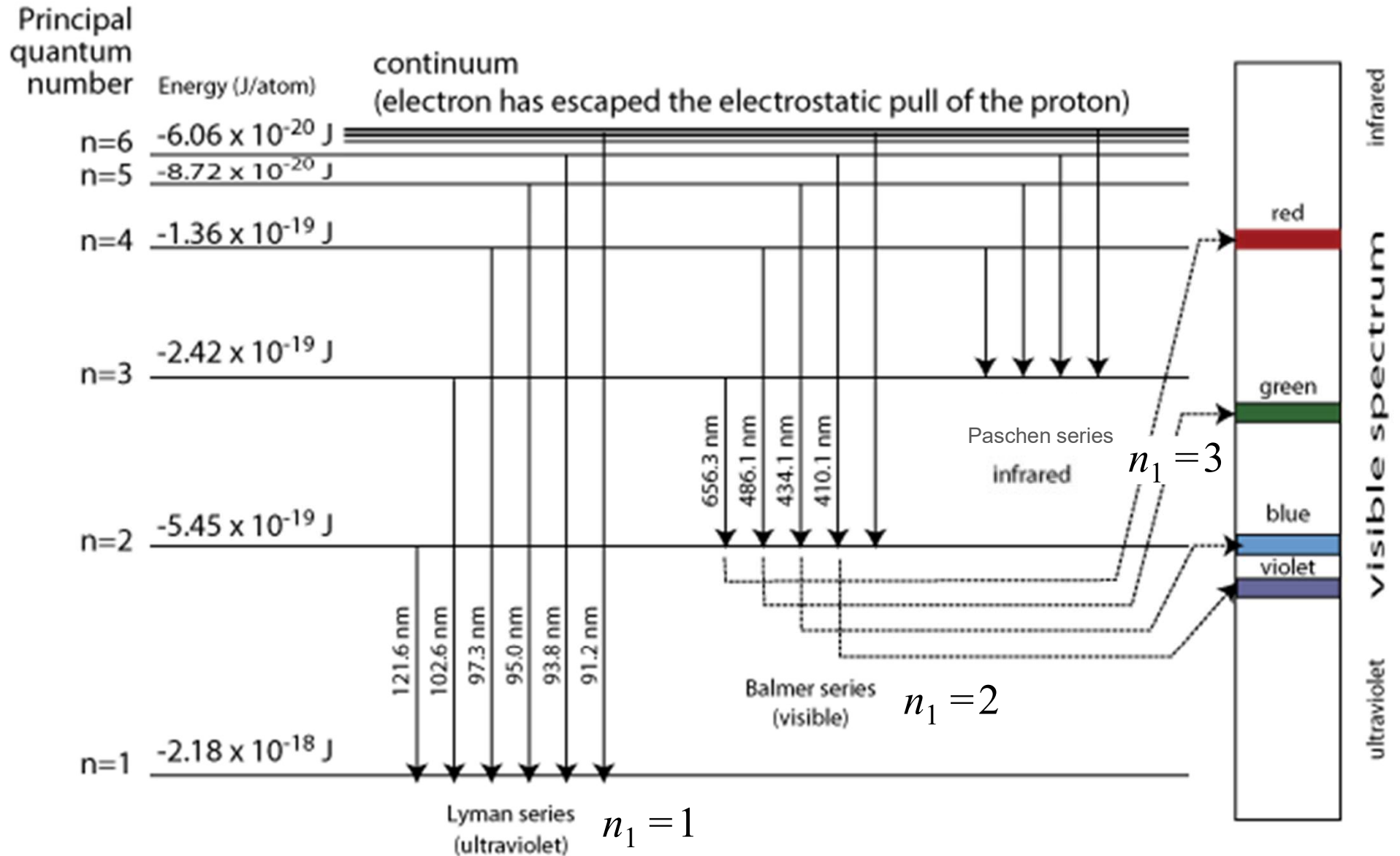
Altre serie possono essere ottenute (dalla formula sopra) sostituendo al termine $1/2^2$ altri termini, come ad esempio $1/1^2$, $1/3^2$, $1/4^2$. L'intuizione di Balmer fu presto confermata da Ritz...



La crisi della fisica classica [54]

Tutte le righe dell'idrogeno atomico possono essere rappresentate dalla formula:

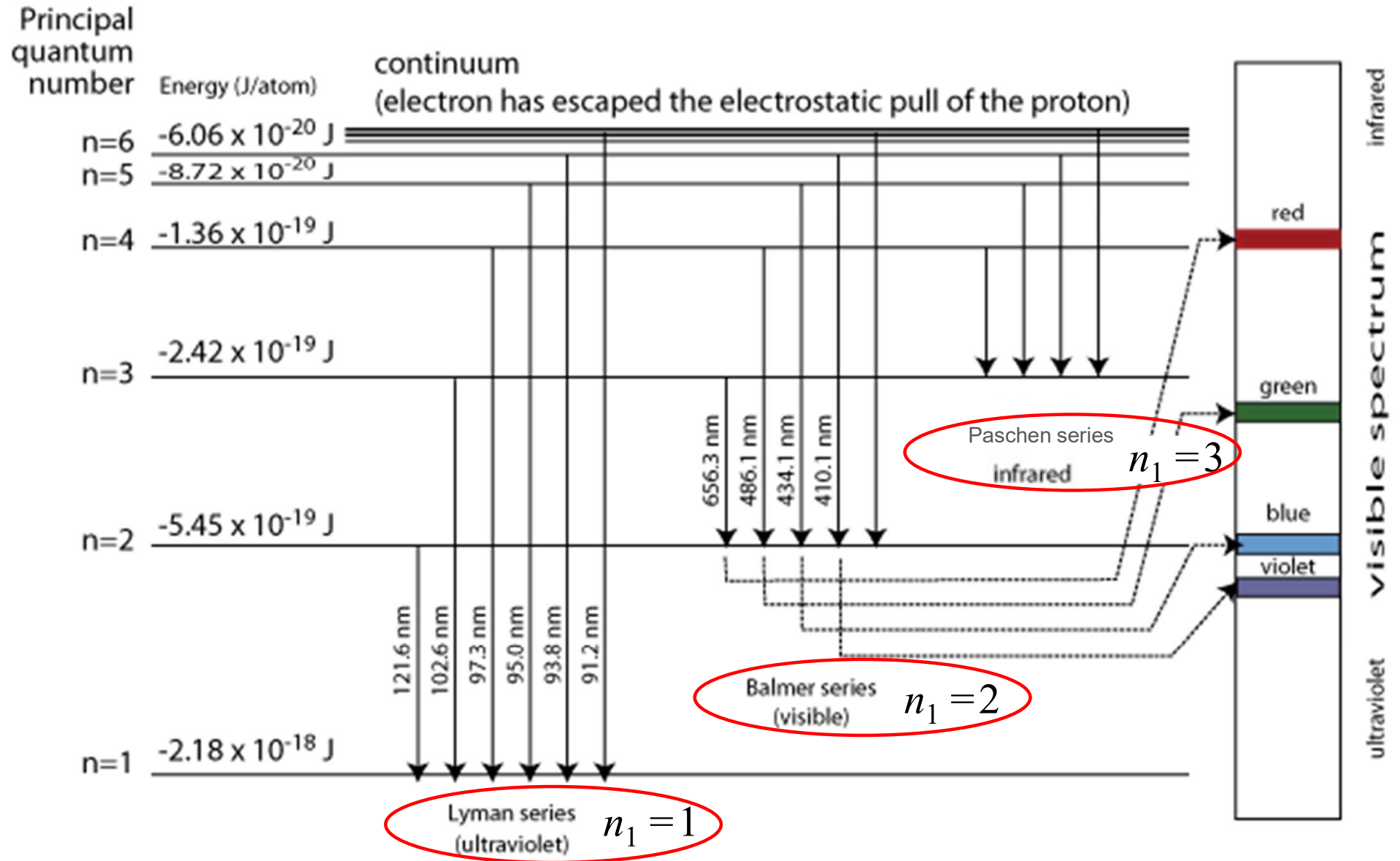
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots; \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$



La crisi della fisica classica [54]

Tutte le righe dell'idrogeno atomico possono essere rappresentate dalla formula:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots; \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$



La crisi della fisica classica [55]

Per le righe dell'idrogeno atomico vale dunque:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Il risultato può essere espresso in forma più sintetica nella seguente legge di Ritz:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{R_H}{n_1^2} - \frac{R_H}{n_2^2} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

Questa importante legge esprime il principio di combinazione di Ritz.

Ogni riga osservata nello spettro dell'atomo di idrogeno è caratterizzata da un numero d'onda $\bar{\nu}$ esprimibile come differenza di due termini spettrali T_n del tipo:

$$\bar{\nu}_n = \frac{R_H}{n_n} = T_n$$

I termini spettrali dell'atomo di idrogeno sono caratteristici dell'atomo perché dipendenti R_H a sua volta caratteristica dell'atomo.

Il principio di combinazione di Ritz vale per tutti gli atomi.

I termini spettrali T_n in questo caso sono ottenuti a partire da una diversa costante R (caratteristica dell'atomo considerato) da sostituire al posto della costante R_H .

La crisi della fisica classica [56]

Il modello di Bohr (Nobel nel 1922) fornisce la possibilità di interpretare le righe discrete osservate negli spettri di emissione dell'atomo di idrogeno sulla base del principio di combinazione di Ritz.

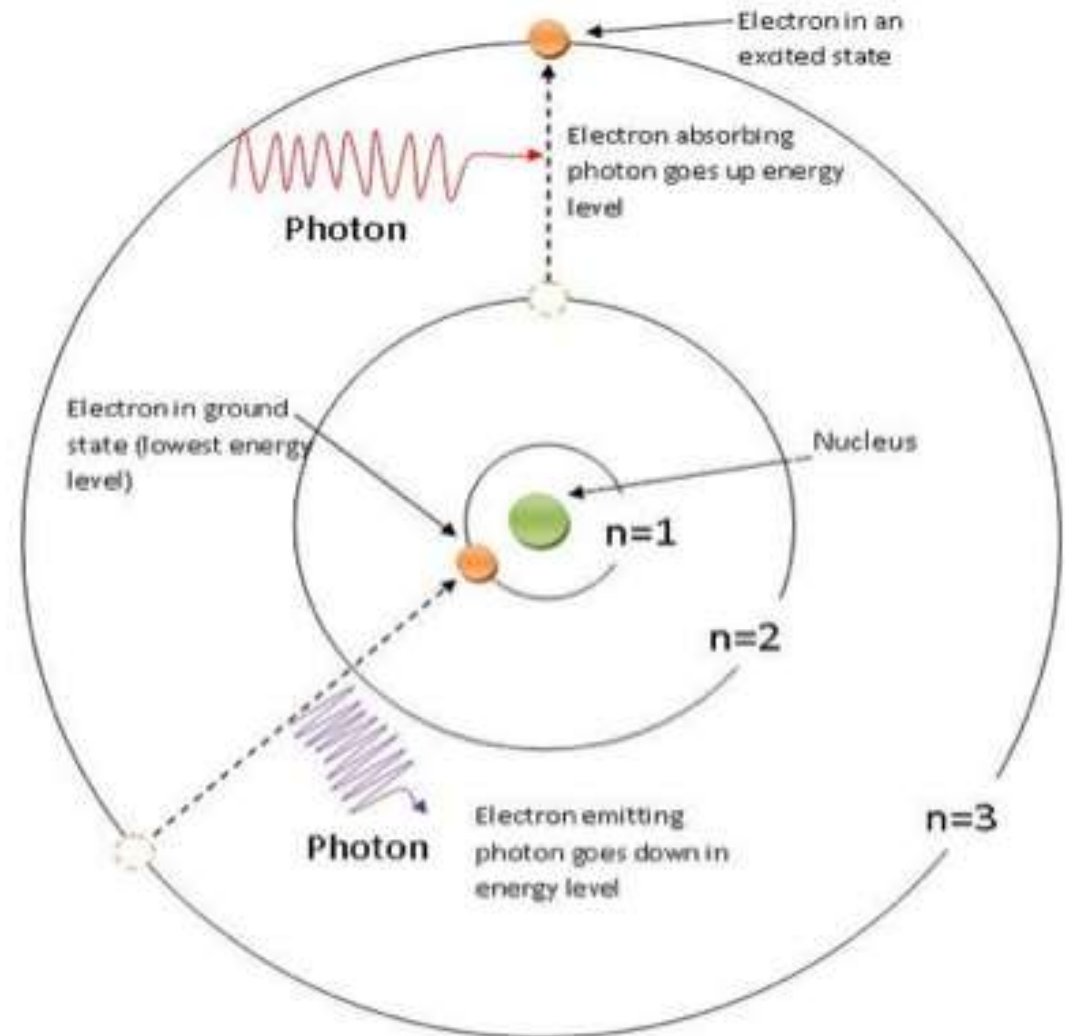
Postulati del modello di Bohr:

1. Un elettrone può trovarsi solo in determinati stati caratterizzati da determinate distanze permesse r_n dal nucleo e da determinati valori discreti di energia E_n .

2. In questi stati l'elettrone non emette o assorbe radiazione e.m..

3. L'emissione o l'assorbimento si verifica soltanto con la transizione dell'elettrone da uno stato all'altro e, in questo caso, si ha l'emissione o l'assorbimento di un solo quanto di energia $h\nu$ in accordo con la relazione di Plank.

$$\left| E_{n_{fin}} - E_{n_{in}} \right| = h\nu = hc\bar{\nu} = hc \left(T_{n_{fin}} - T_{n_{in}} \right)$$



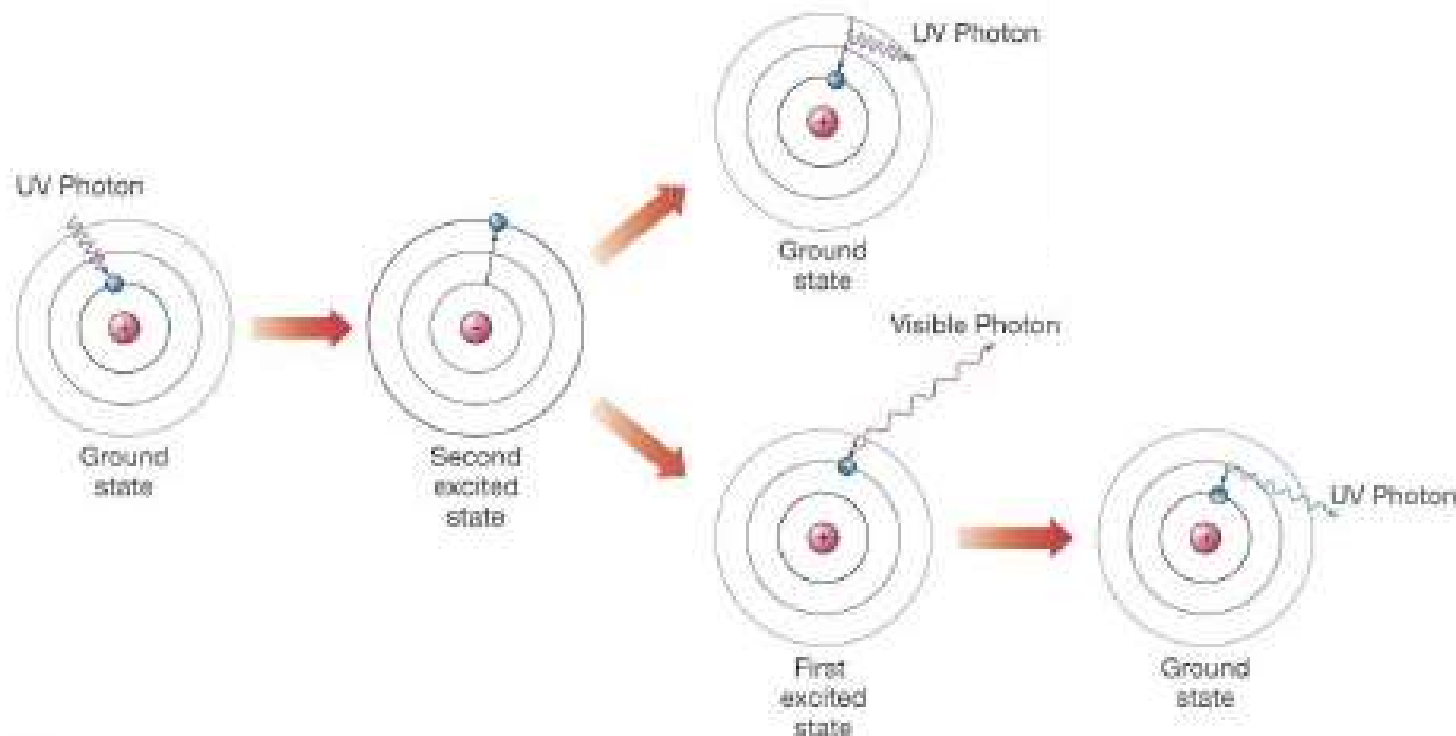
La crisi della fisica classica [57]

Per ogni transizione dell'elettrone da uno stato iniziale ad uno stato finale dell'atomo di idrogeno vale:

$$\left| E_{n,fin} - E_{n,in} \right| = h\nu = hc\bar{\nu} = hc(T_{n,fin} - T_{n,in})$$

con T_n termini spettrali dell'atomo di idrogeno;

$$\bar{\nu}_n = \frac{R_H}{n_n} = T_n$$

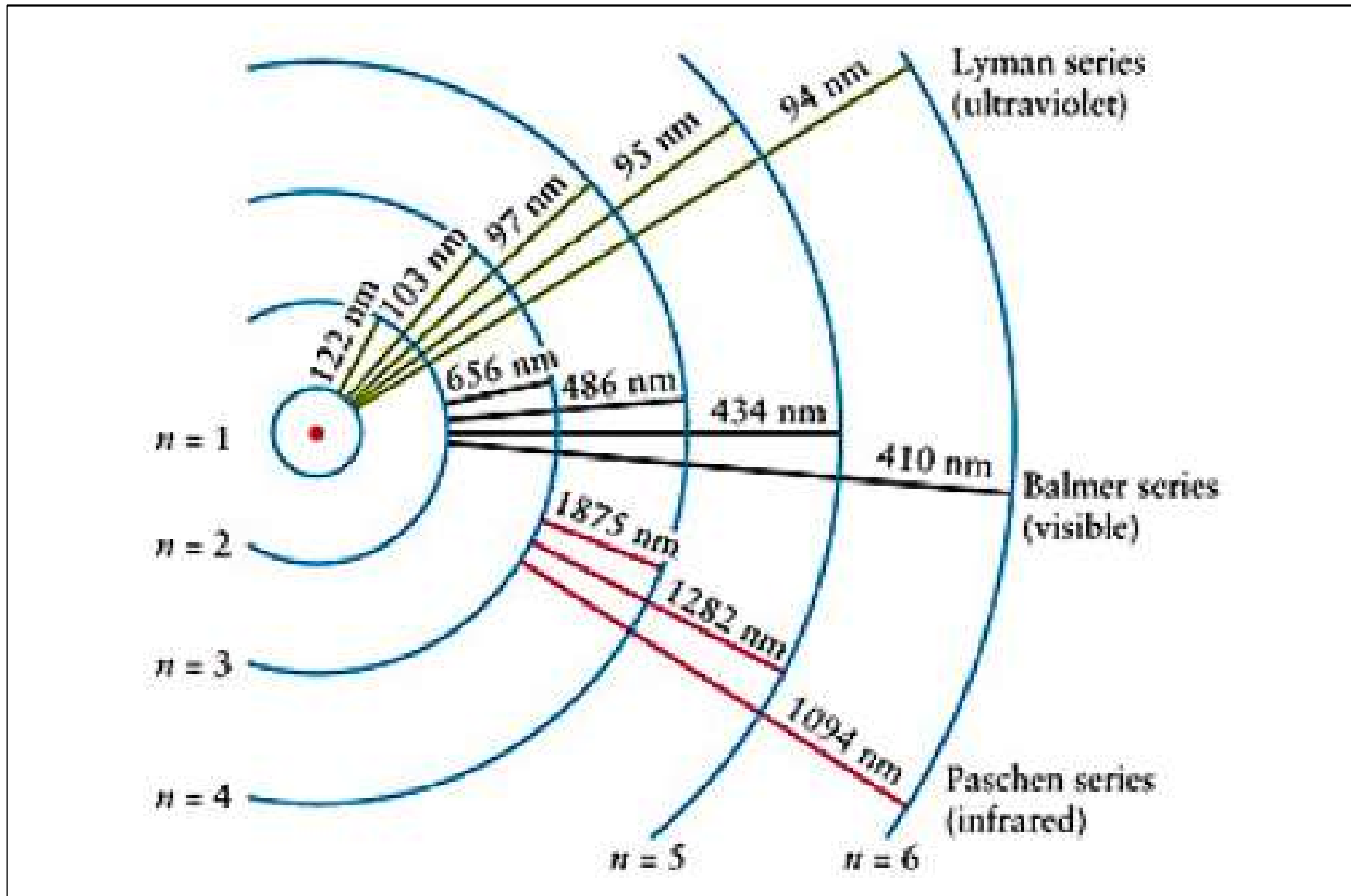


La crisi della fisica classica [58]

Il modello di Bohr ha permesso di interpretare la serie di Balmer in termini di livelli energetici dell'atomo di idrogeno...

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots; \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

A seconda dello stato finale n_1 della transizione le serie prendono nomi diversi: $n_1 = 1$ (serie di Lyman), $n_1 = 2$ (serie di Balmer), $n_1 = 3$ (serie di Paschen).



$$n_1 = 1 \quad n_2 = 2, 3, 4, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 3 \quad n_2 = 4, 5, 6, \dots$$

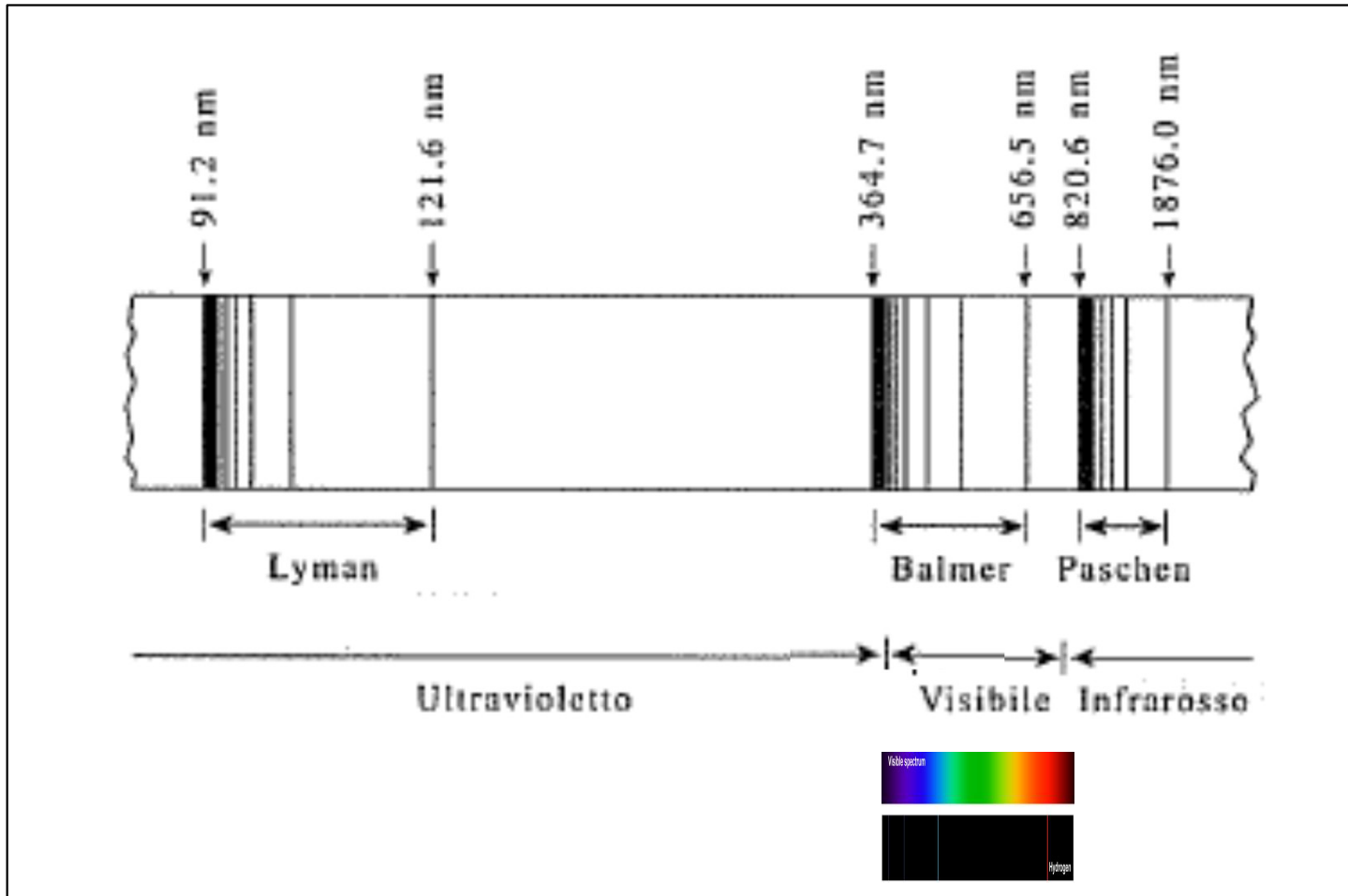
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

La crisi della fisica classica [59]

Il modello di Bohr ha permesso di interpretare la serie di Balmer in termini di livelli energetici dell'atomo di idrogeno...

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots; \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

A seconda dello stato finale n_1 della transizione le serie prendono nomi diversi: $n_1 = 1$ (serie di Lyman), $n_1 = 2$ (serie di Balmer), $n_1 = 3$ (serie di Paschen).



$$n_1 = 1 \quad n_2 = 2, 3, 4, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 3 \quad n_2 = 4, 5, 6, \dots$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$