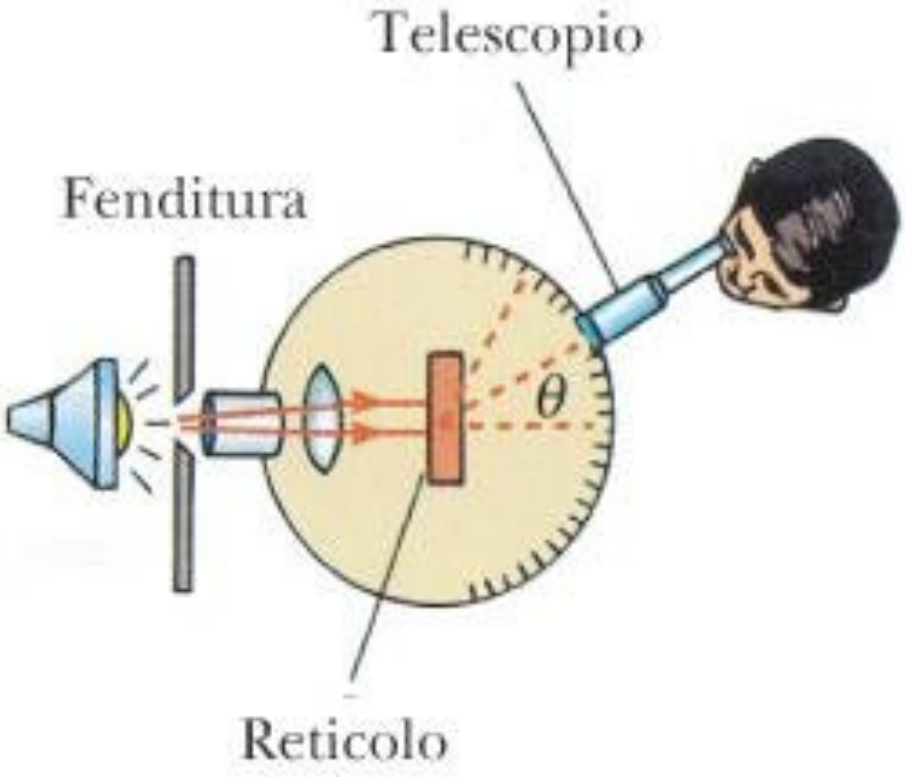
Un'importante applicazione dell'ottica:
la spettroscopia

- l'occhio umano distingue i colori, facendo una grossolana analisi spettrale della luce visibile
- nel secolo XIX si cominciò ad analizzare la luce caratteristica delle fiamme di diverse sostanze. Si cominciò anche a studiare non solo le immagini del cielo, ma anche lo **spettro** della luce proveniente dai corpi celesti
- **spettro** = distribuzione d'intensità della radiazione (luce visibile, o ad altre regioni di λ) al variare della frequenza (o energia, o lunghezza d'onda)
- la **spettroscopia** è lo studio della struttura interna di atomi, molecole e solidi tramite l'analisi degli spettri
- spesso è un'ottima **tecnica analitica**, perché gli spettri sono caratteristici della natura chimica dei composti presenti nel campione in esame
- principalmente spettri di emissione e di assorbimento, ma anche Raman
- tante spettroscopie quante bande di onde e.m.: NMR, ESR, IR (molecole), visibile-UV (elettroni), raggi X (elettroni interni), raggi γ (nuclei)

Spettrofotometro

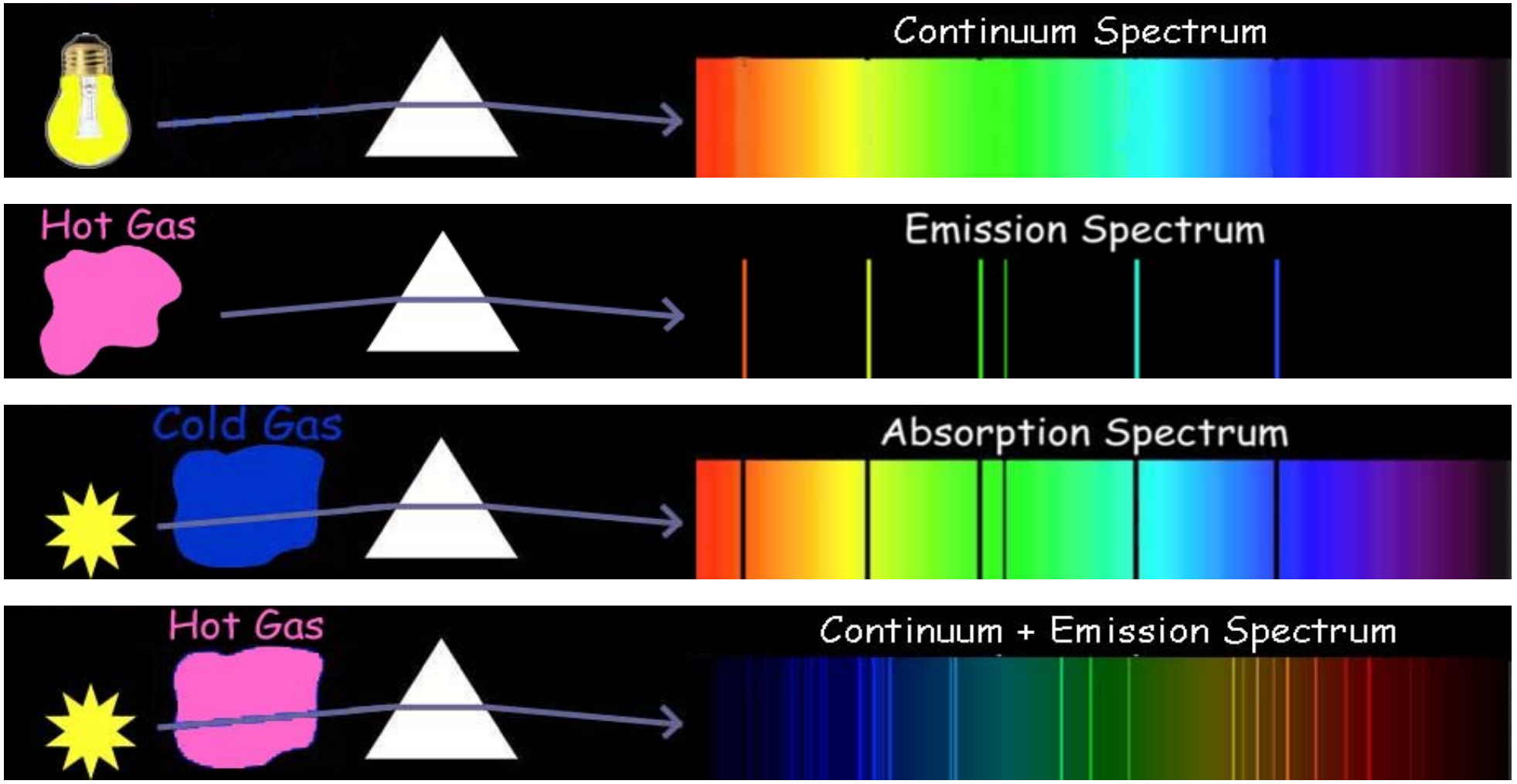
Strumento utilizzato per separare e misurare la radiazione emessa, assorbita o diffusa da una sostanza campione a diversa lunghezza d'onda

La parte dispersiva (separazione della radiazione nelle singole componenti) dello strumento si basa sulle caratteristiche di un **reticolo di diffrazione** o (oggi molto piu` raramente) di un **prisma**

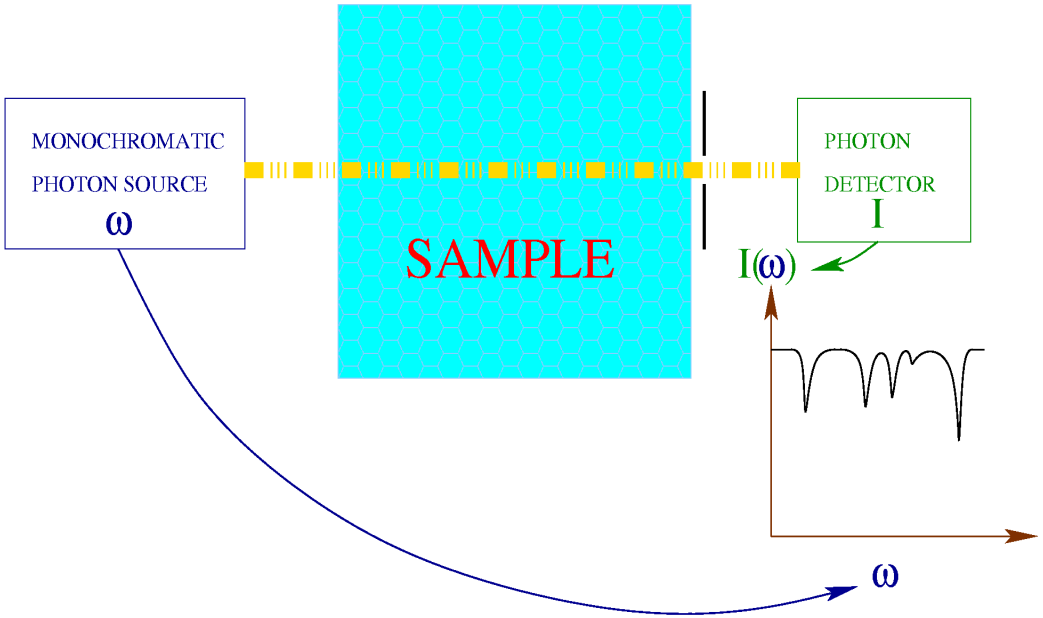


Spostando il telescopio a valori angolari maggiori si procede attraverso bande il cui colore va dal violetto al rosso, che corrispondono a ordini (valori di *m*) sempre più grandi

Caratteristiche generali dello spettro

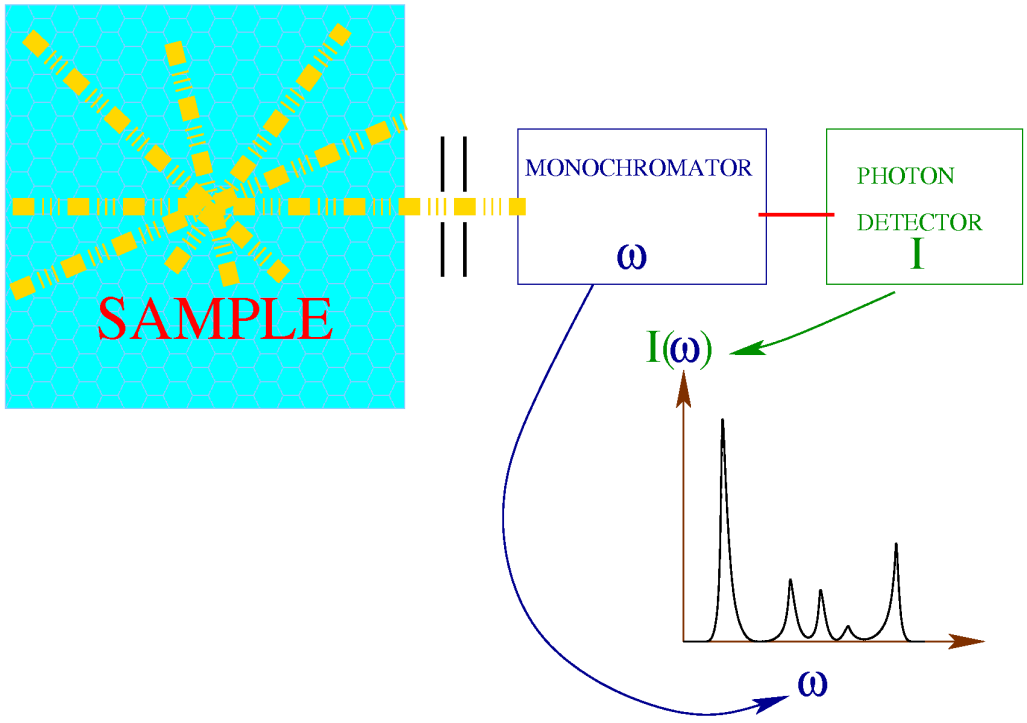


Setup per assorbimento/emissione

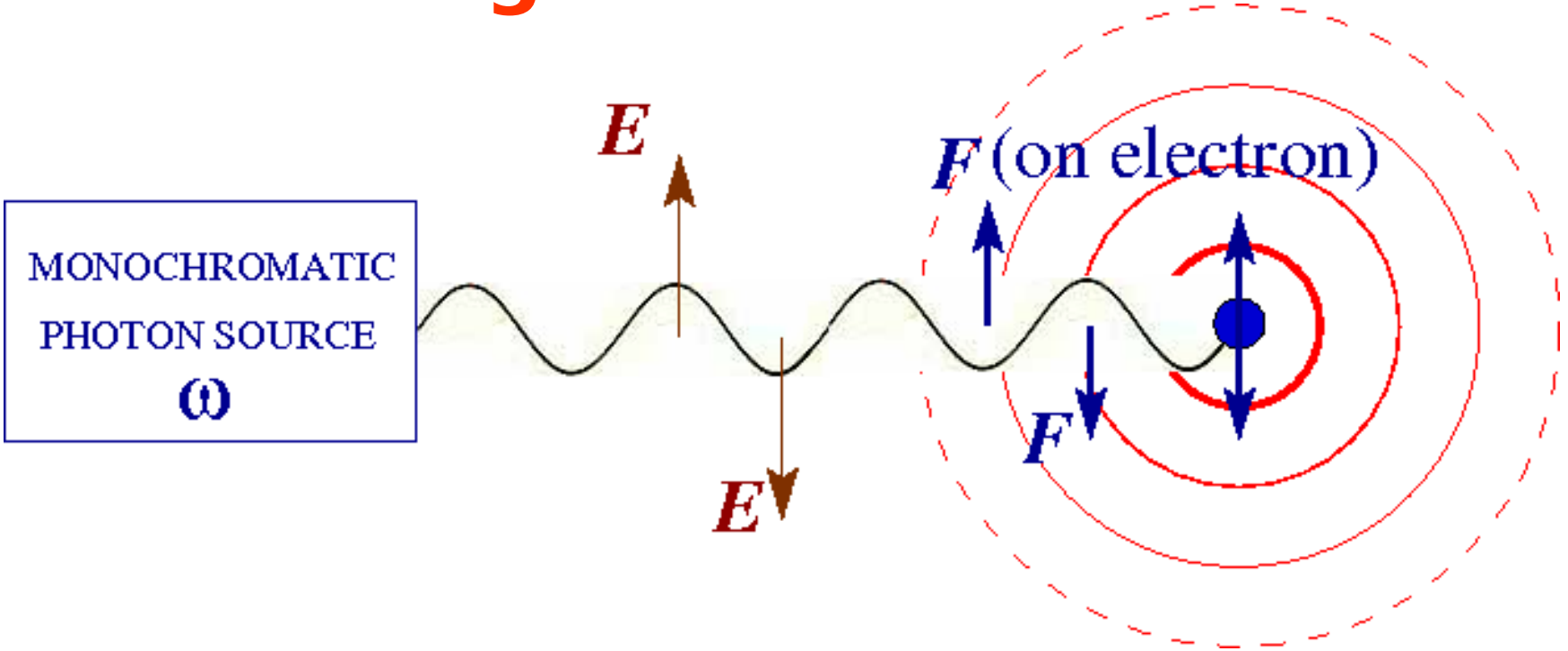


- **assorbimento**: si registra la perdita d'intensità della radiazione che attraversa il campione, al variare della λ (o ν, o $\omega = 2\pi\nu$, o $E = h\nu$)

- **emissione**: si registra l'intensità della radiazione che il campione eccitato (da calore, elettricità...) emette al variare della λ (o ν, o $\omega = 2\pi\nu$, o $E = h\nu$)



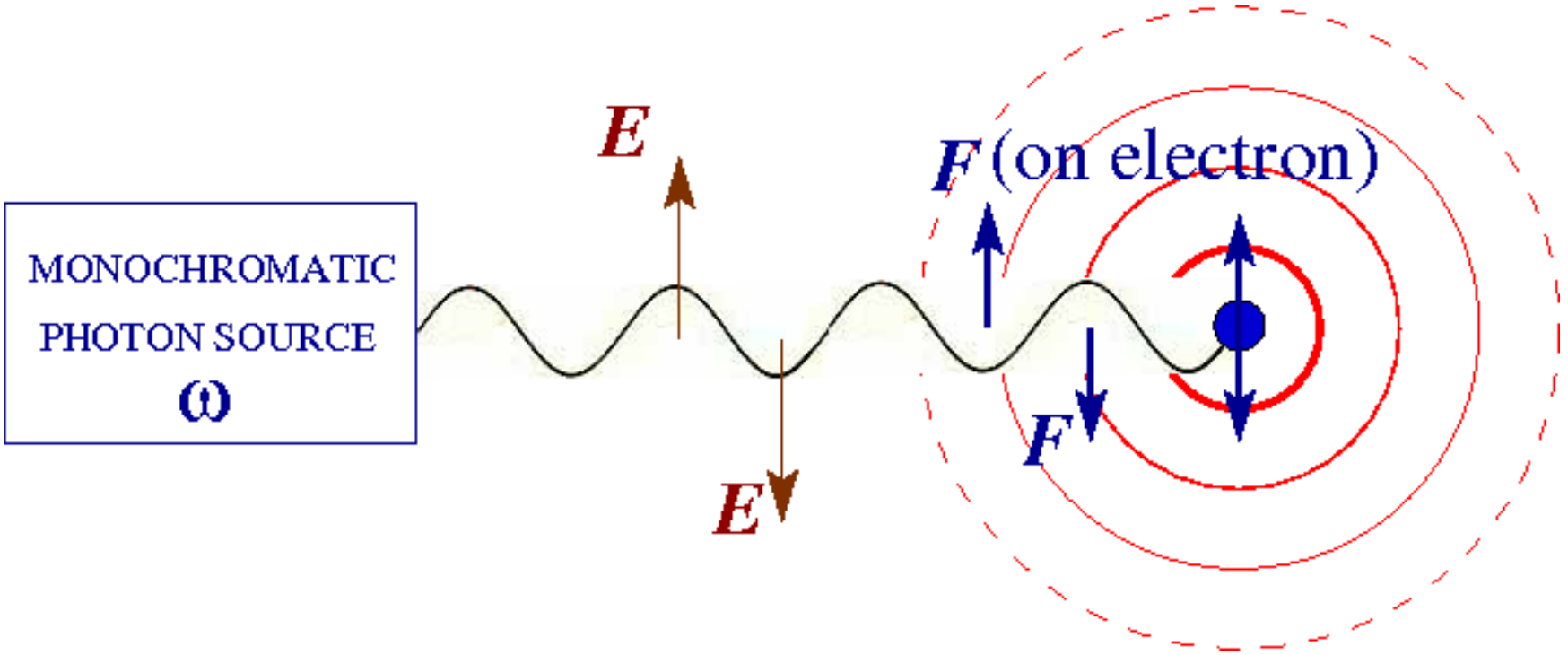
Interazione della radiazione elettromagnetica con la materia



Le particelle cariche nella materia (specialmente elettroni)

- sono accelerate dalla forza oscillante dell'onda elettromagnetica che le investe, soprattutto ***E***;
- si mettono a oscillare alla stessa frequenza $\omega = 2\pi \nu$;
- la radiazione dà energia agli elettroni ⇒ **assorbimento**;
- gli elettroni oscillando riemettono radiazione ⇒ **emissione**.

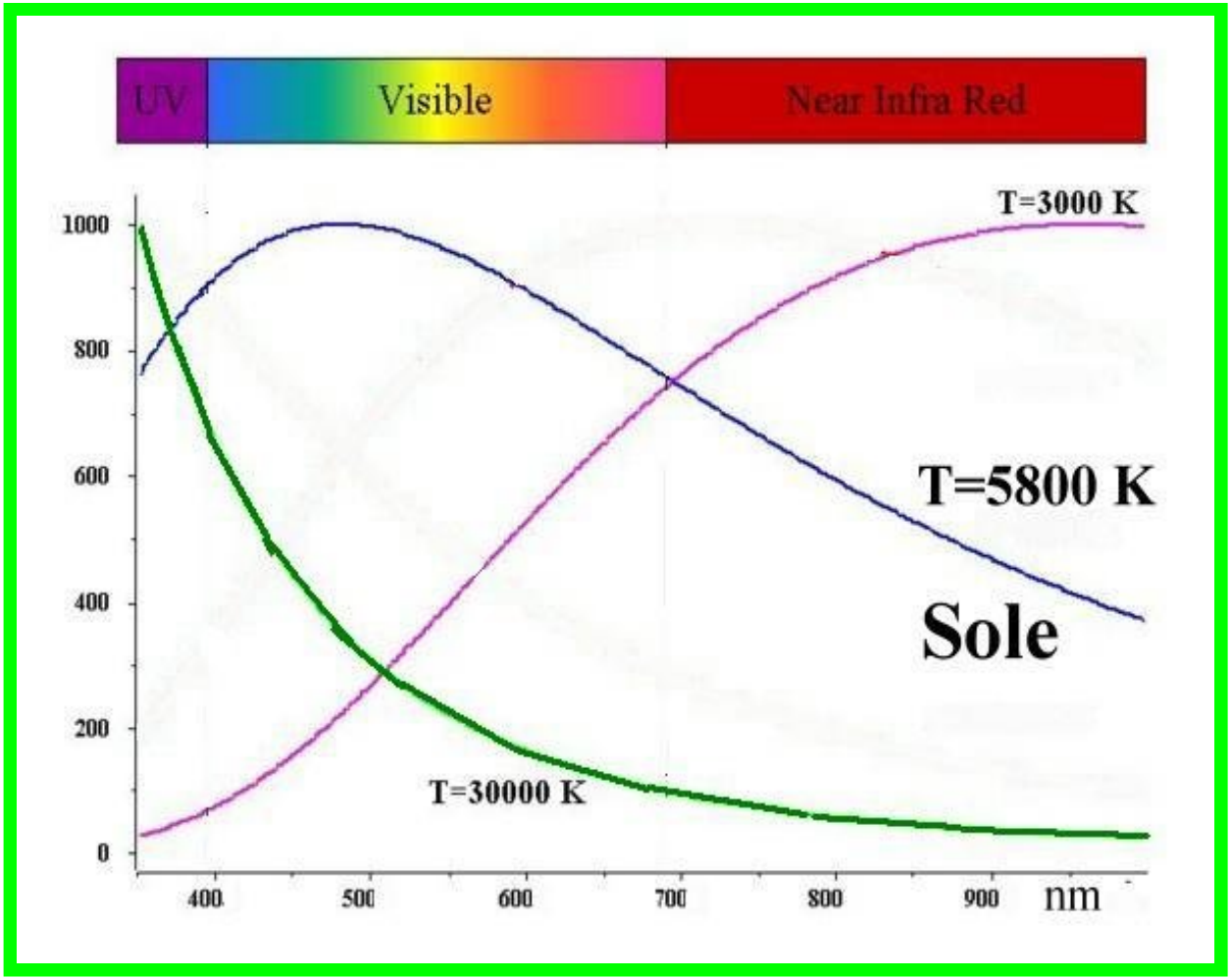
Elettroni liberi



Se gli elettroni sono liberi (o quasi) oscillano alla frequenza eccitante con un'ampiezza che dipende poco dalla frequenza: diffusione continua della radiazione. Es:

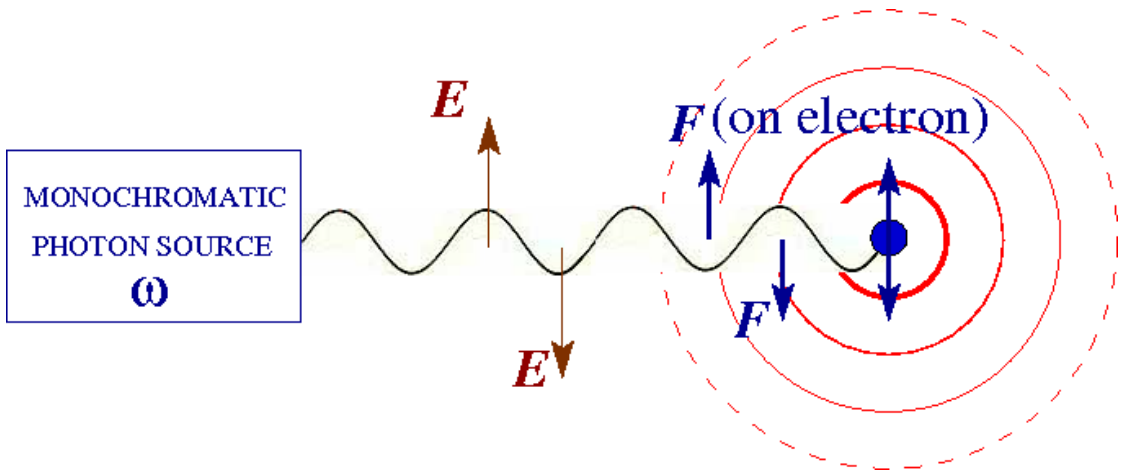
- elettroni nei metalli
- gas ionizzati (plasmi)

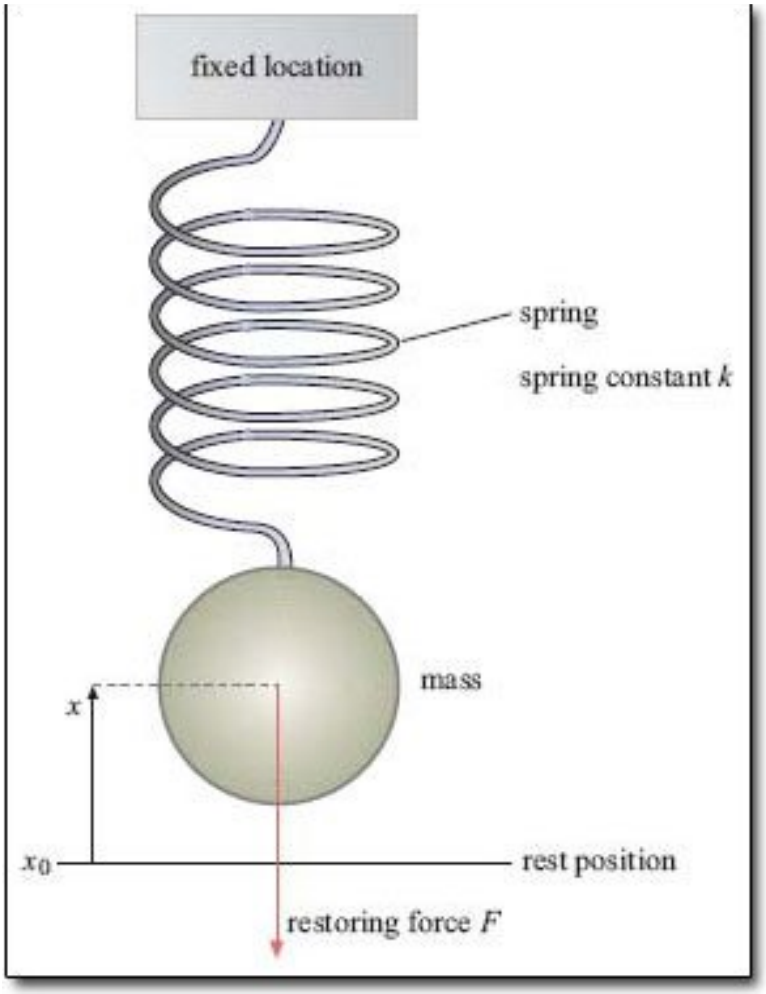
Spettro continuo – di solito termico

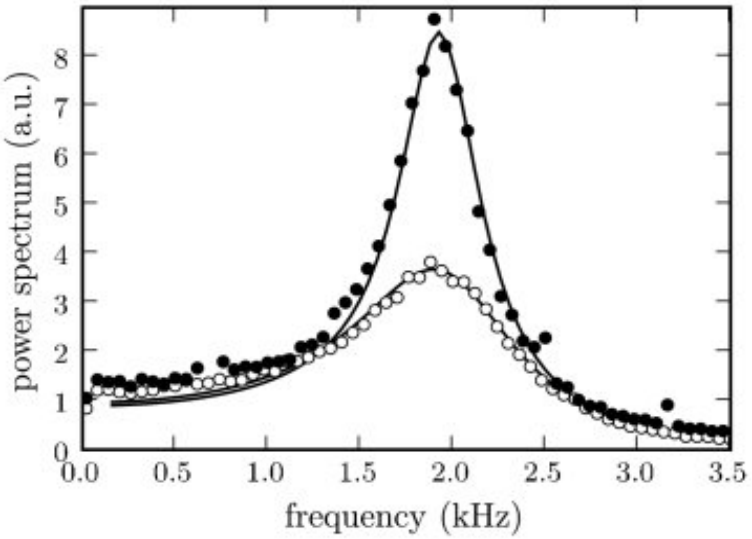


- contiene un ampio intervallo di lunghezze d'onda della radiazione
- emesso da gas compressi, solidi e liquidi ad alte temperature
- ogni corpo emette uno spettro continuo che dipende dalla sua temperatura *T* e (se il corpo non è nero) dal suo colore
- la frequenza di picco dello spettro continuo aumenta all'aumentare di *T*

Elettroni legati negli atomi/molecole

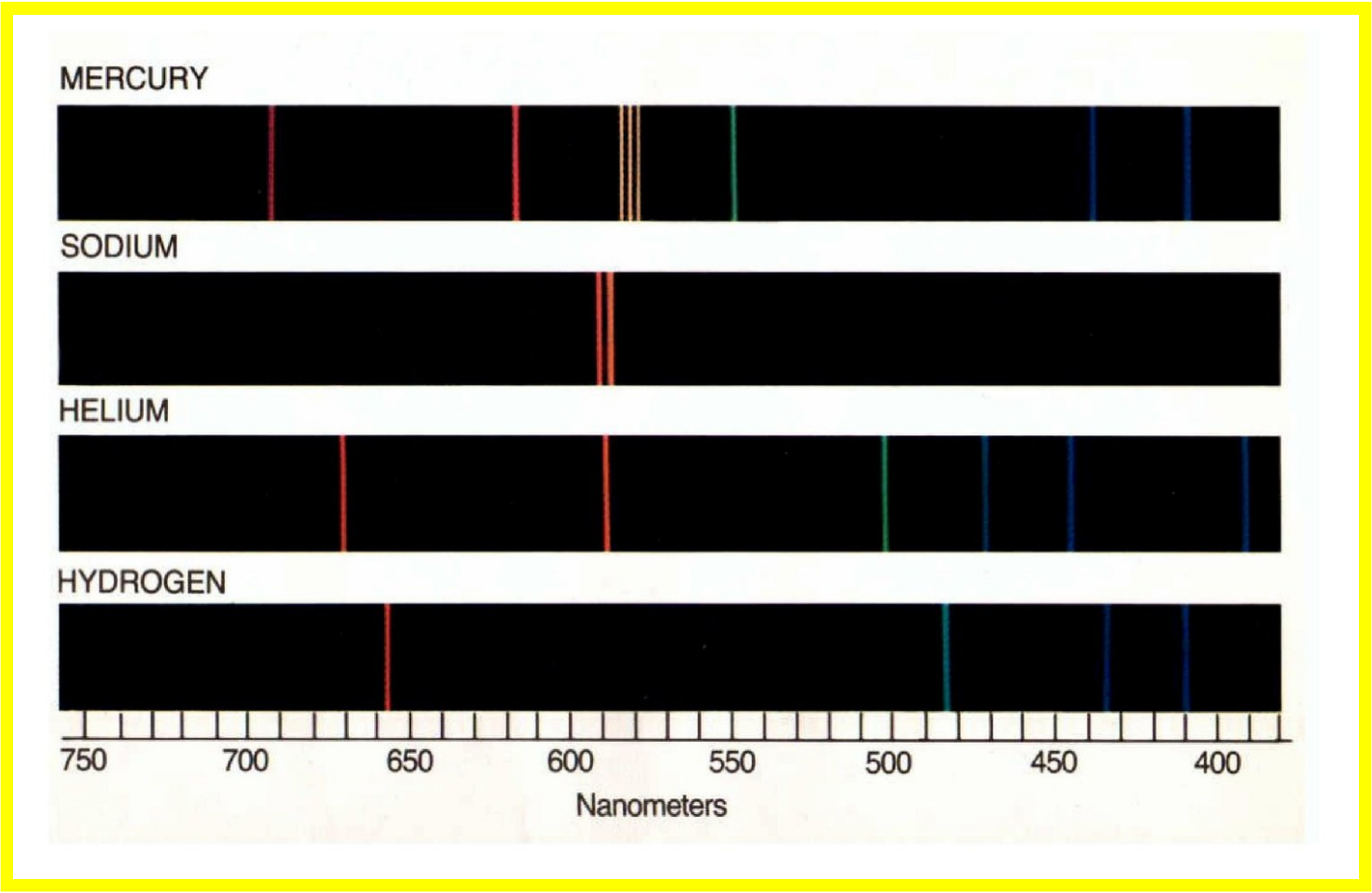






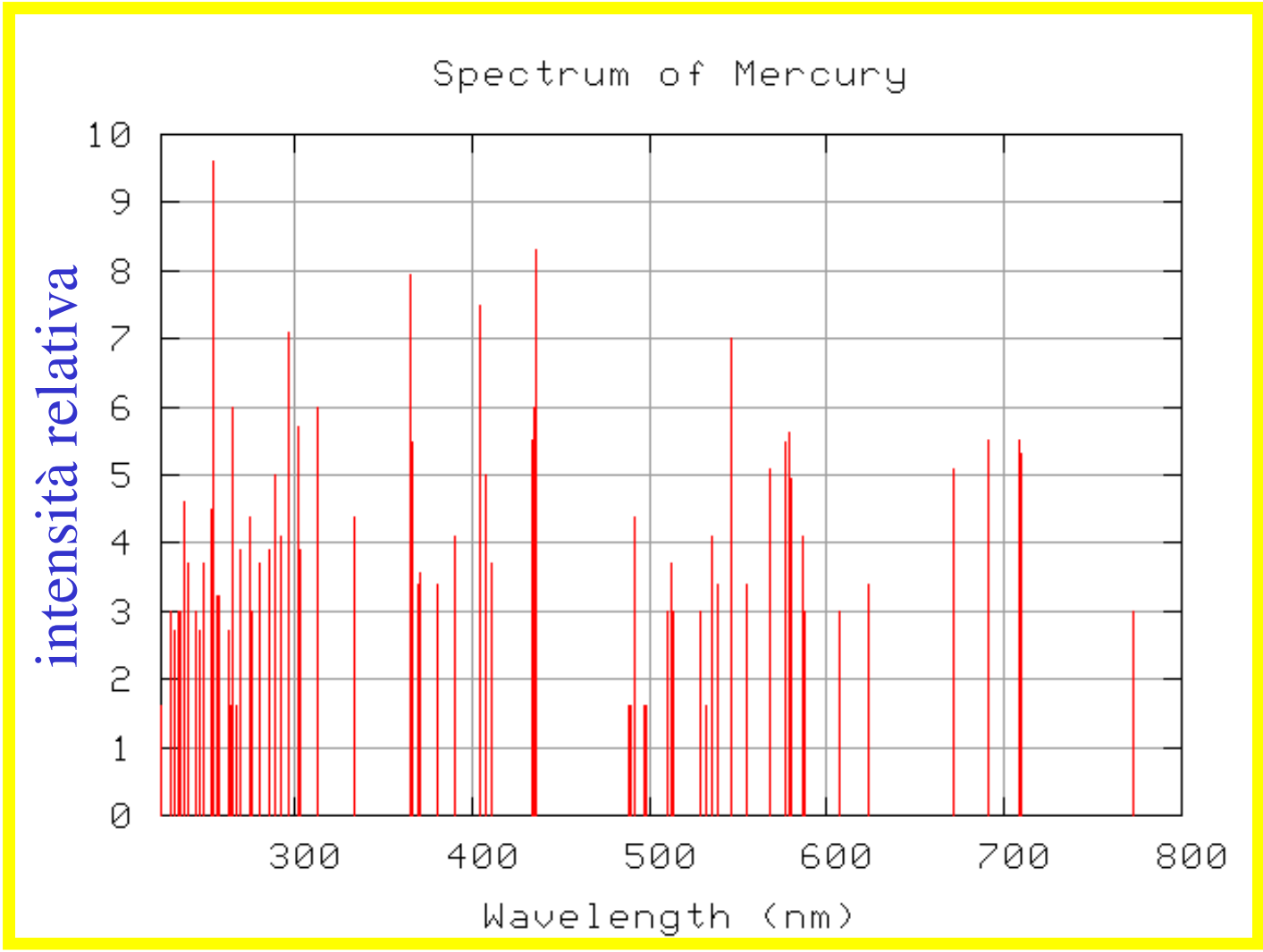
Un elettrone legato a uno (o più) nucleo positivo è come un oscillatore, con (almeno) una frequenza caratteristica di *risonanza*.

Spettri atomici di emissione



- Spettro **a righe** caratteristico di gas atomici e molecole semplici: gli elettroni oscillano a frequenze specifiche
- Non esistono elementi con spettro identico: lo spettro è utile per distinguerli!

Spettri più quantitativi



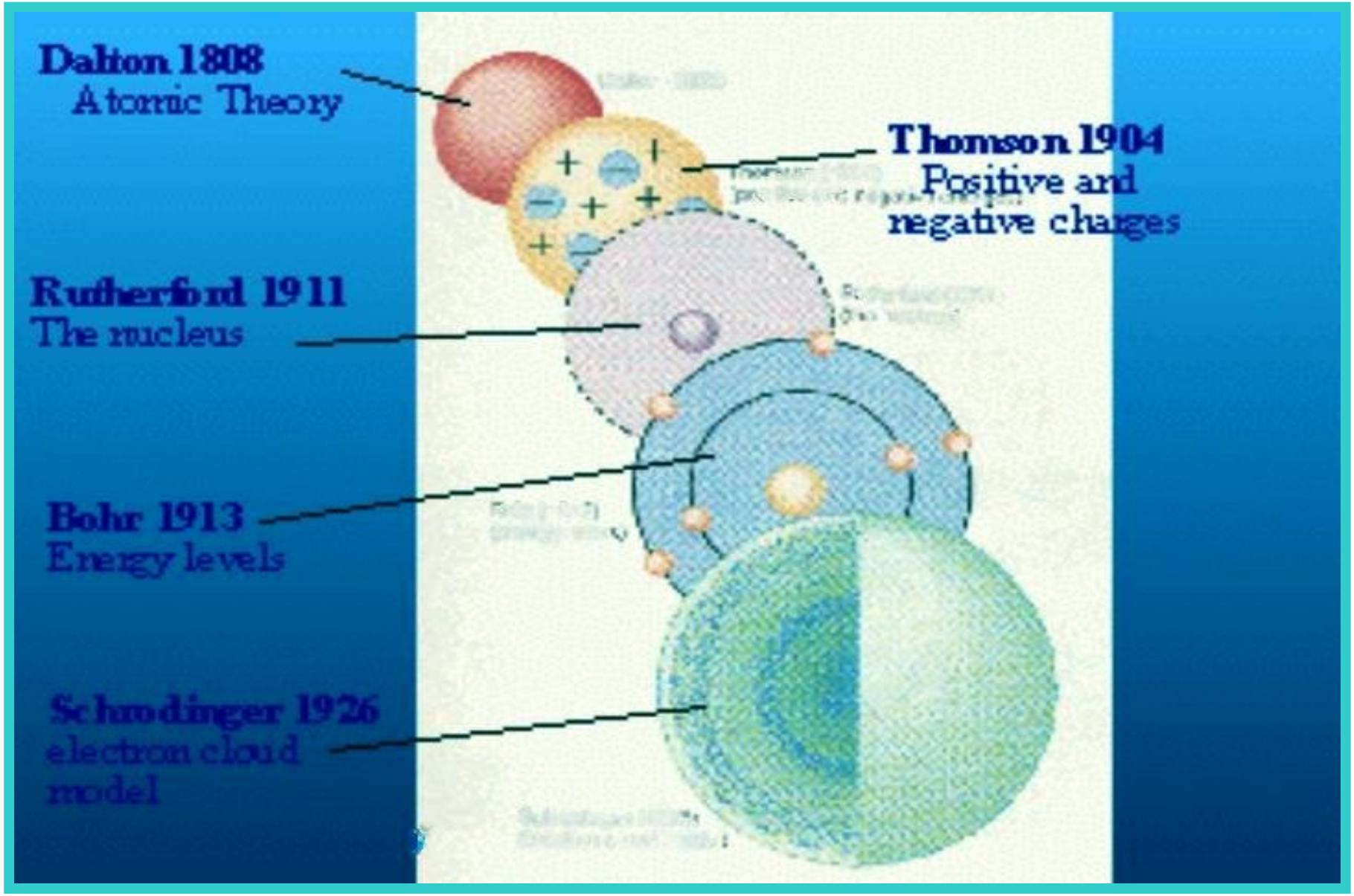
- Intensità di assorbimento o emissione in funzione della λ (o della ν)

Spettro di assorbimento

- Spettro continuo in cui mancano alcune lunghezze d'onda caratteristiche
- Le linee di assorbimento coincidono con alcune di quelle (più numerose) dello spettro di emissione

Perché spettri a righe? Teoria atomica

Niente esiste tranne atomi e spazio vuoto.
Il resto sono solo opinioni (Democrito)



Teoria atomica di Dalton

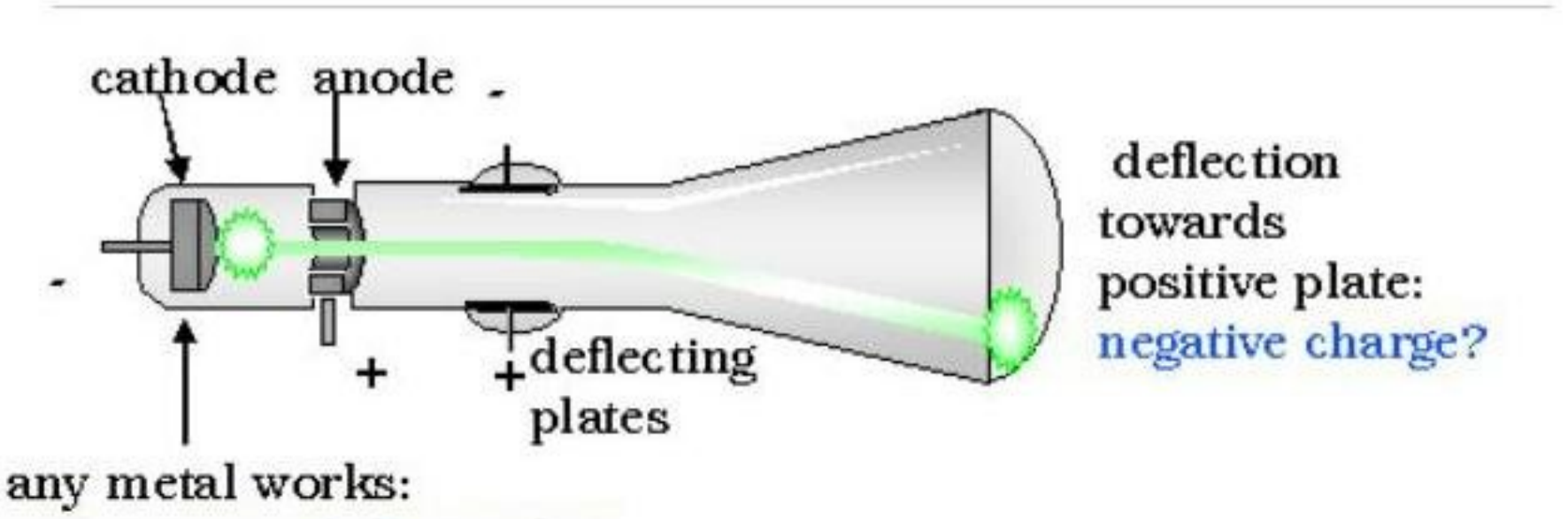
- Compounds are composed of molecules.
- Molecules are composed of atoms in definite proportions.

compound	composition by mass	possible molecules
carbon monoxide	42.8% C, 57.2% O	
carbon dioxide	30.0% C, 70.0% O	

Verso la struttura interna degli atomi:
i raggi catodici

Emessi da un metallo caldo caricato negativamente. Nel vuoto si muovono in linea retta, come i raggi dell'ottica geometrica.

Però sono deflessi da campi ***E*** e ***B*** (la radiazione no!)

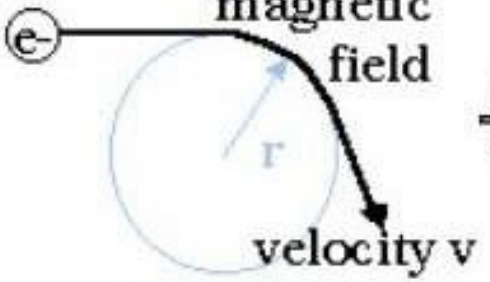


Cosa sono queste cariche negative?

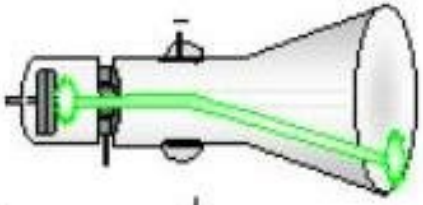
Verso la struttura interna degli atomi:
la scoperta dell'elettrone

- measurement of mass-to-charge ratio (m/e) for electrons

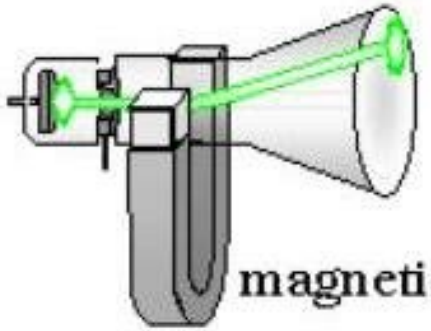
J. J. Thomson



force on electron $= mv^2/r$



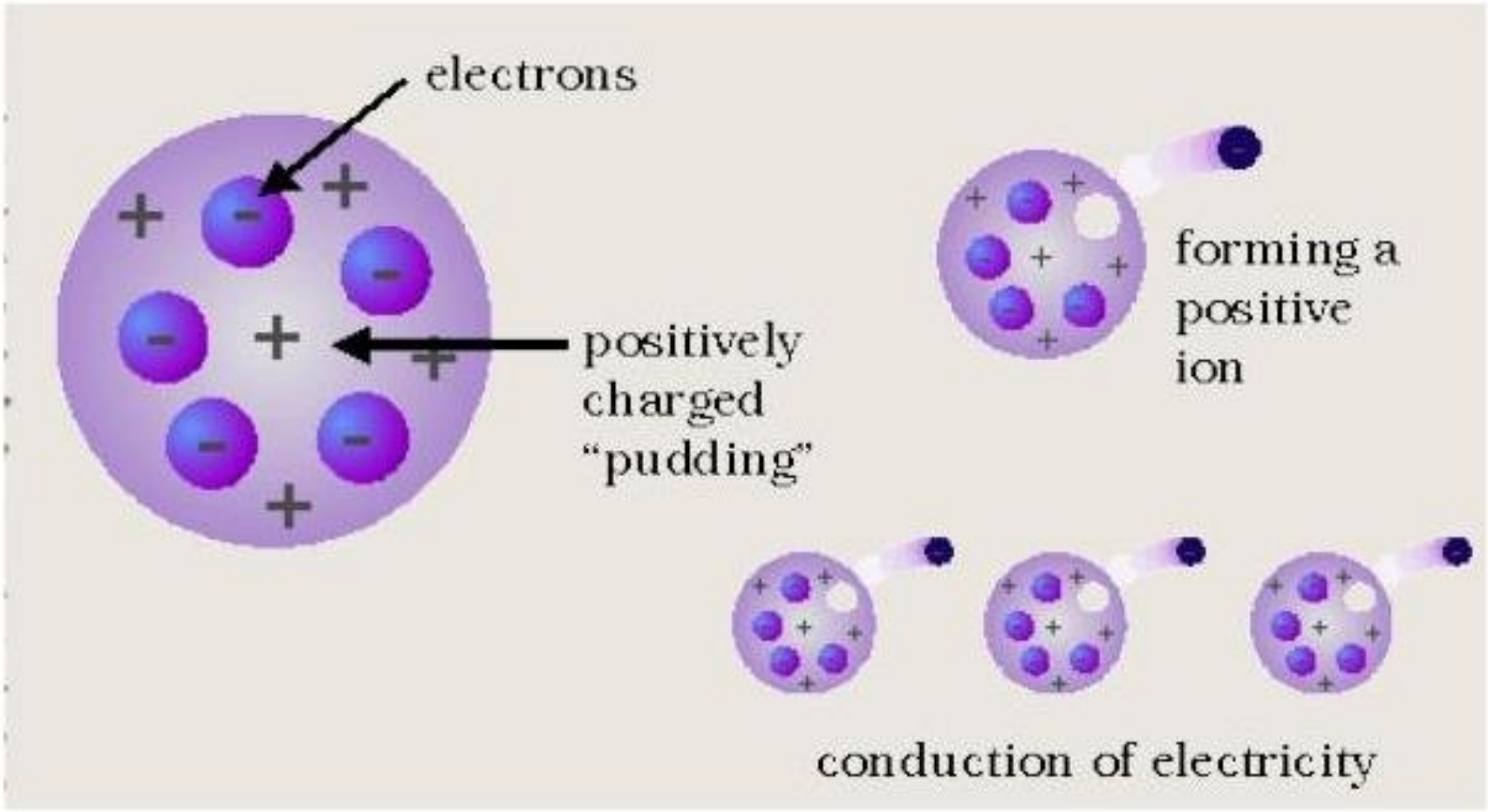
force on electron $= Ee$



force on electron $= Hev$

Il modello di Thomson

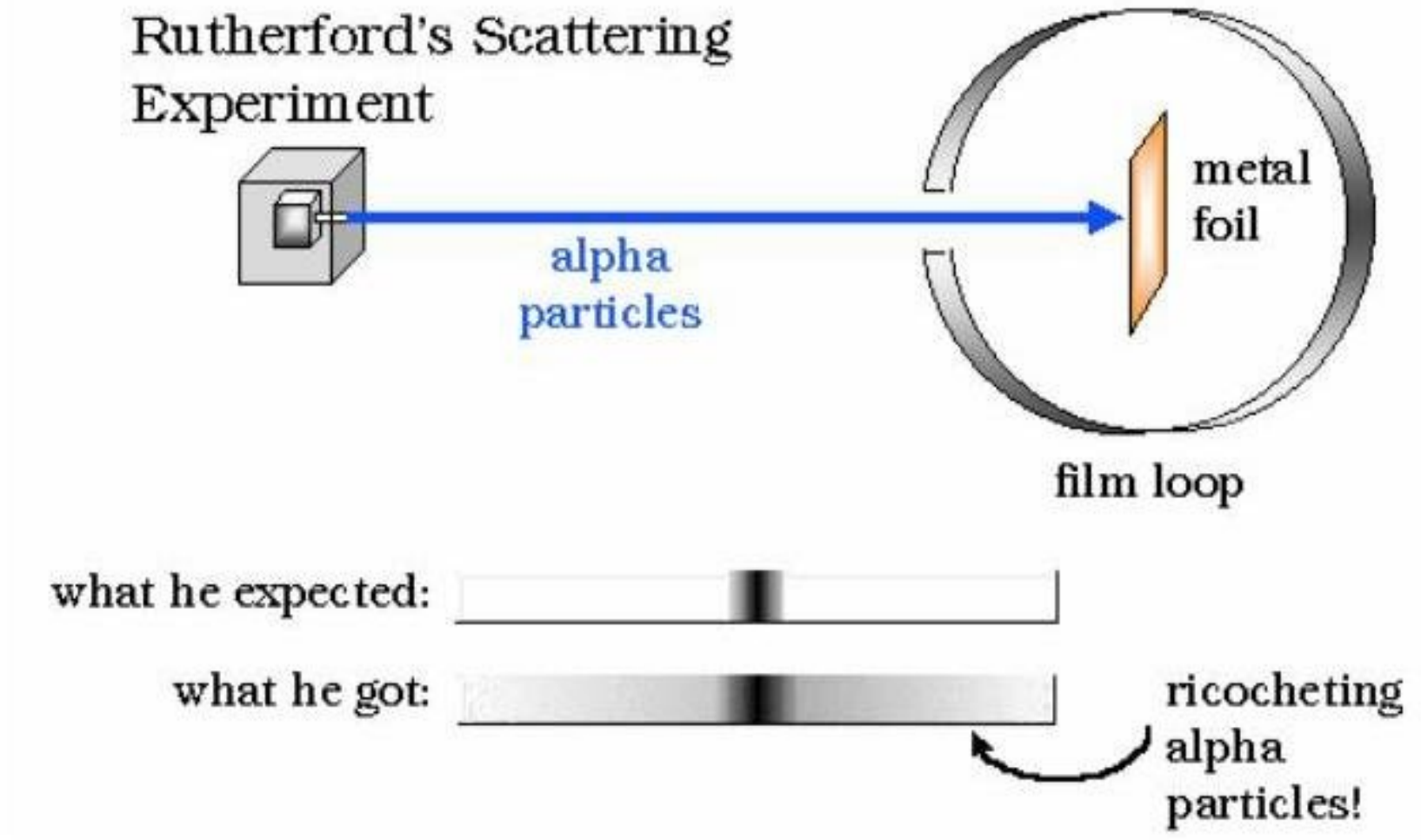
La massa dell'elettrone risulta **molto** minore di quella degli ioni positivi.



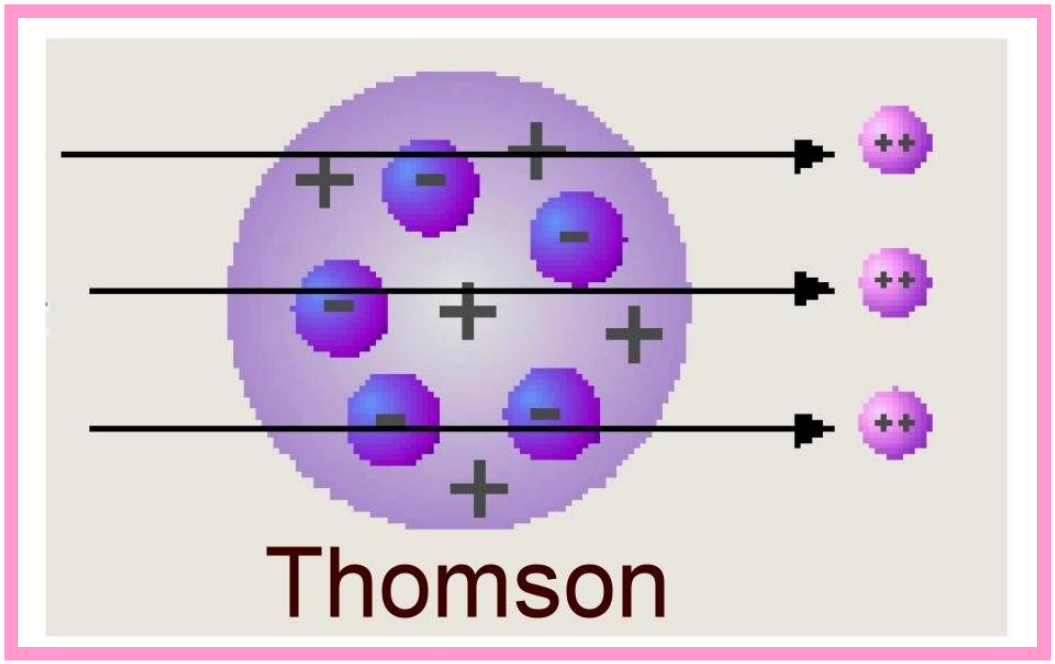
Questo modello dà conto correttamente della possibilità di un atomo di ionizzarsi, della massa e della carica dei raggi catodici.

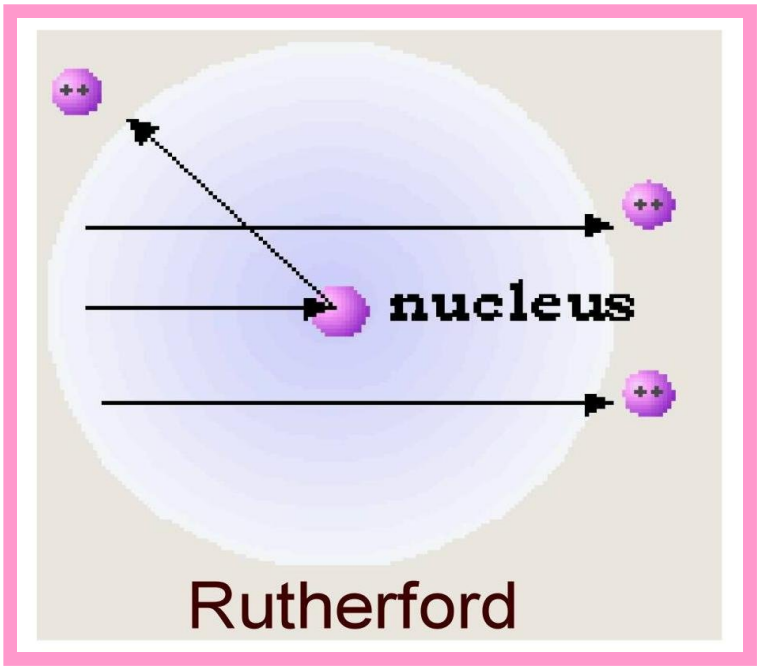
La scoperta del nucleo

Scattering di α: particelle positive, massa= 4 x massa protone
(sono nuclei di ^{4}He, formati da 2 protoni e 2 neutroni)



Il modello di Rutherford





Nucleo massiccio carico positivamente: più del 99.9% della massa dell'atomo è concentrata nel nucleo.

L'esperimento di Rutherford mostra che le dimensioni del nucleo sono piccolissime, molto meno di quelle atomiche ($d_{atomo} \approx 10^{-10}$ m). Esperimenti successivi: $d_{nucleo} \approx 10^{-15}$ m.

Atomo di idrogeno

L'atomo più semplice

1 protone + 1 elettrone

Spettro a righe: Serie di Balmer (visibile - UV)

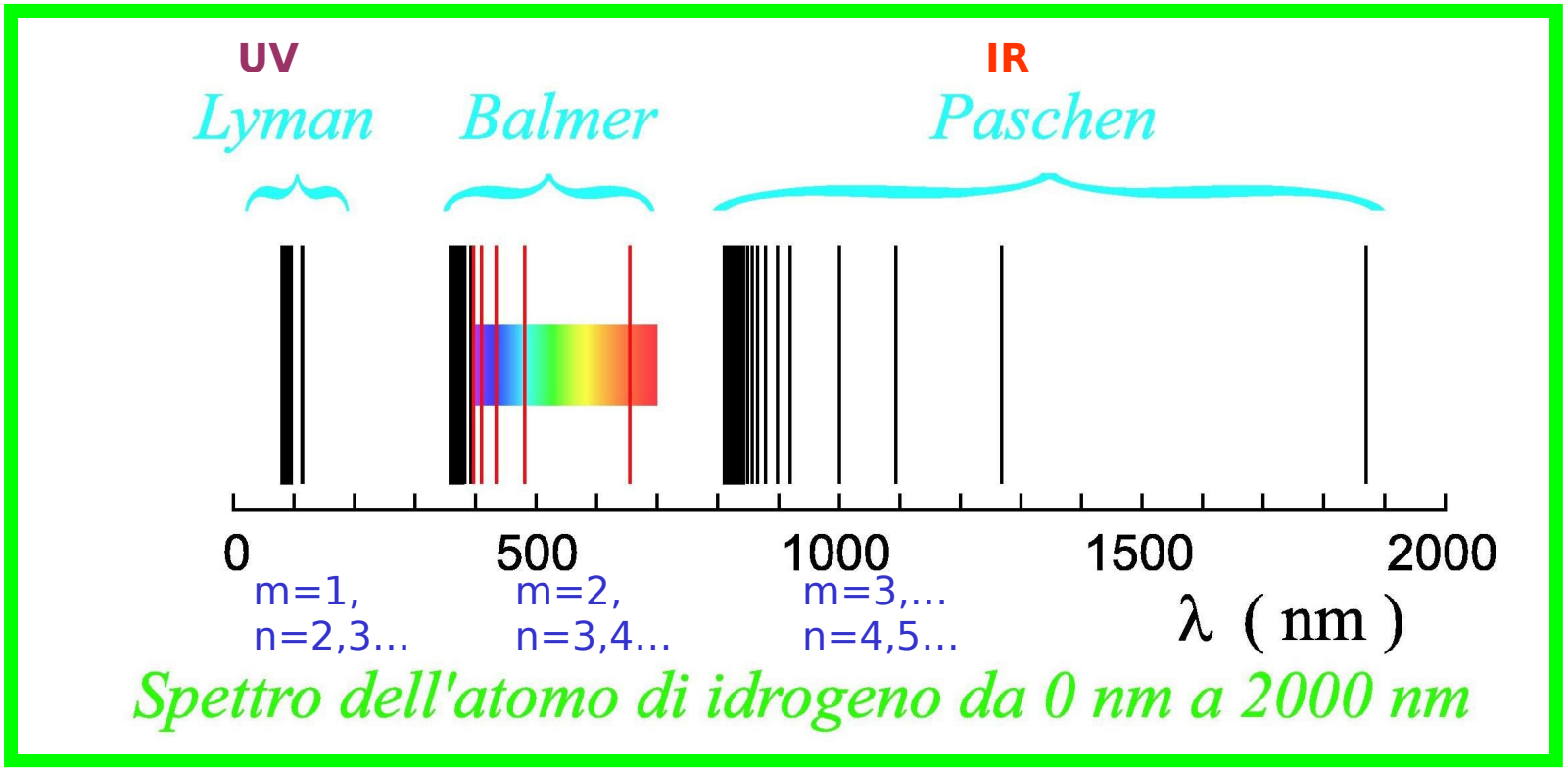
$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$R = 1.097 \times 10^7\, m^{-1}$$

La costante di Rydberg

Righe emesse non solo nel visibile

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad m = 1,2,3,\ldots \quad n = m+1,\ldots.$$



Spettro dell'atomo di idrogeno da 0 nm a 2000 nm

Tabella serie spettrali dell'idrogeno

Nome della serie	Anno della scoperta	m nella formula di Rydberg	Limite della serie (nm)	λ_{max} ($n=m+1$) (nm)	Regione spettrale
Lyman	1906-1914	1	**91.126**	**121.5**	UV lontano
Balmer	(1885)	2	**364.506**	**656.1**	Visibile-UV
Paschen	1908	3	**820.14**	**1874.6**	Infrarosso
Brackett	1922	4	**1458.03**	**4050.1**	Infrarosso
Pfund	1924	5	**2278.17**	**7455.8**	Infrarosso
Humphreys	1953	6	**3280.56**	**12365.1**	Infrarosso
Hansen-Strong	1973	7	**4465.21**	**19051.5**	Infrarosso

Un modello primitivo ma quantitativo:
l'atomo di Bohr

Modello semiclassico: introduce l'ipotesi della quantizzazione delle orbite

- L'elettrone, soggetto all'attrazione Coulombiana, si muove su orbite circolari attorno al protone
- Emissione o assorbimento di radiazione solo quando l'elettrone salta da un'orbita all'altra
- Orbite permesse (stabili) sono quantizzate: $m_e v r = n h/2\pi$

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

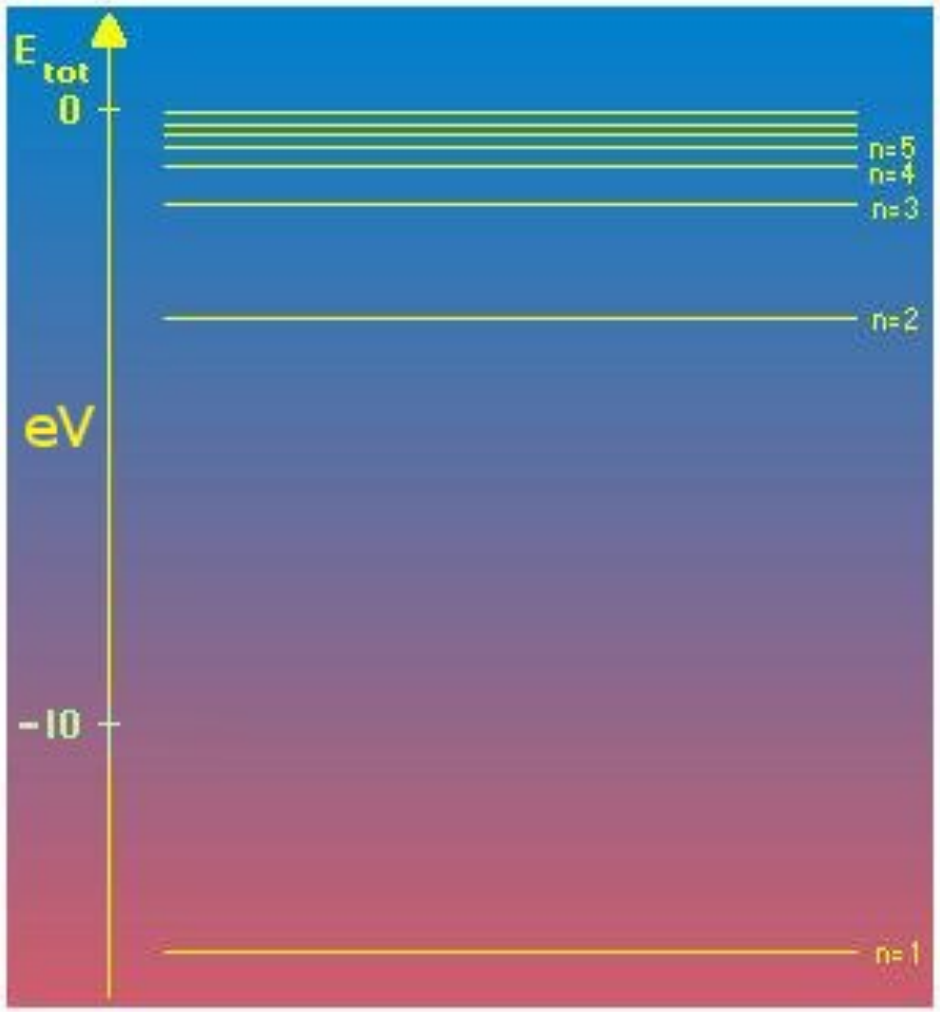
Raggi permessi delle orbite quantizzate: $r_n = n^2 a_0$,

dove la lunghezza a_0 = 52.9 pm si chiama raggio di Bohr

Livelli energetici

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} eV$$

n = 1, 2, 3,… numero quantico principale

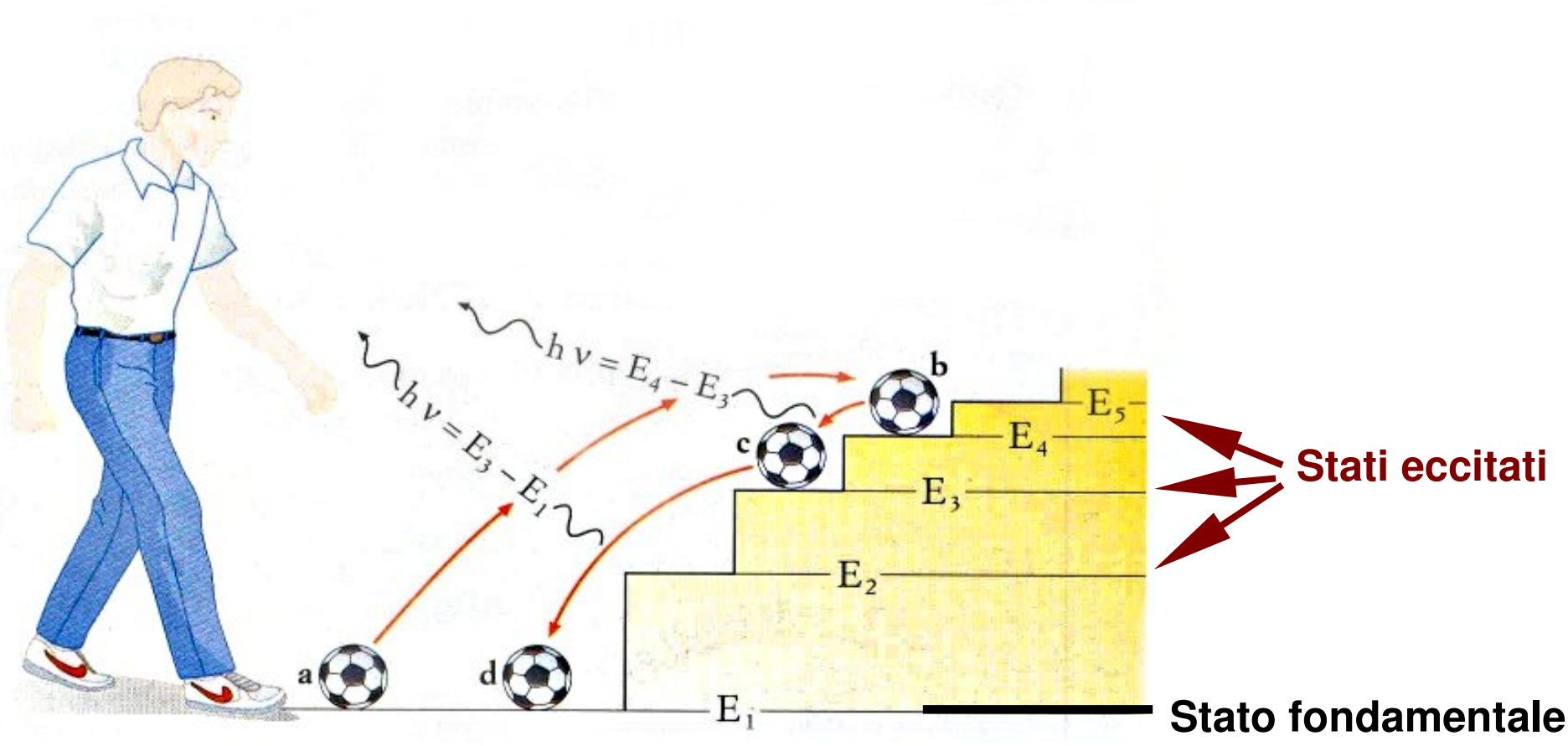


transizioni ad energia $E_{fotone} = h\nu = E_n - E_m$

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica = c/λ

Esempio

Quando fornisco energia (ad es. calore o radiazione e.m.) all'atomo, cosa succede?



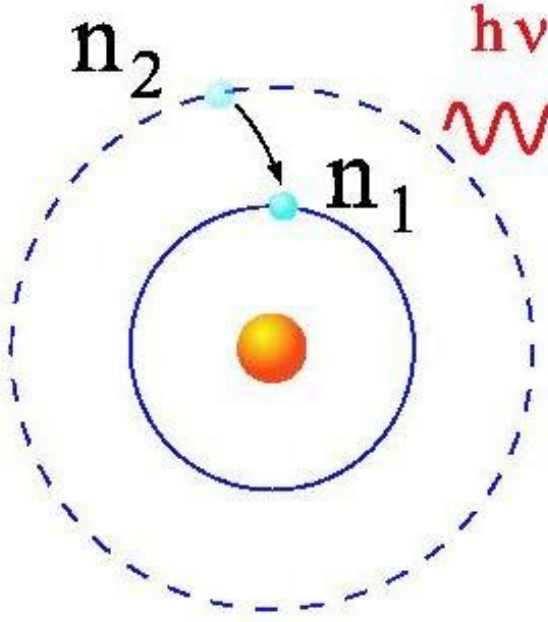
Spettro di emissione

$$E_{fotone} = E_2 - E_1$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{13.6eV}{hc}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

La costante di Rydberg

$R \simeq 10^7\ m^{-1}$

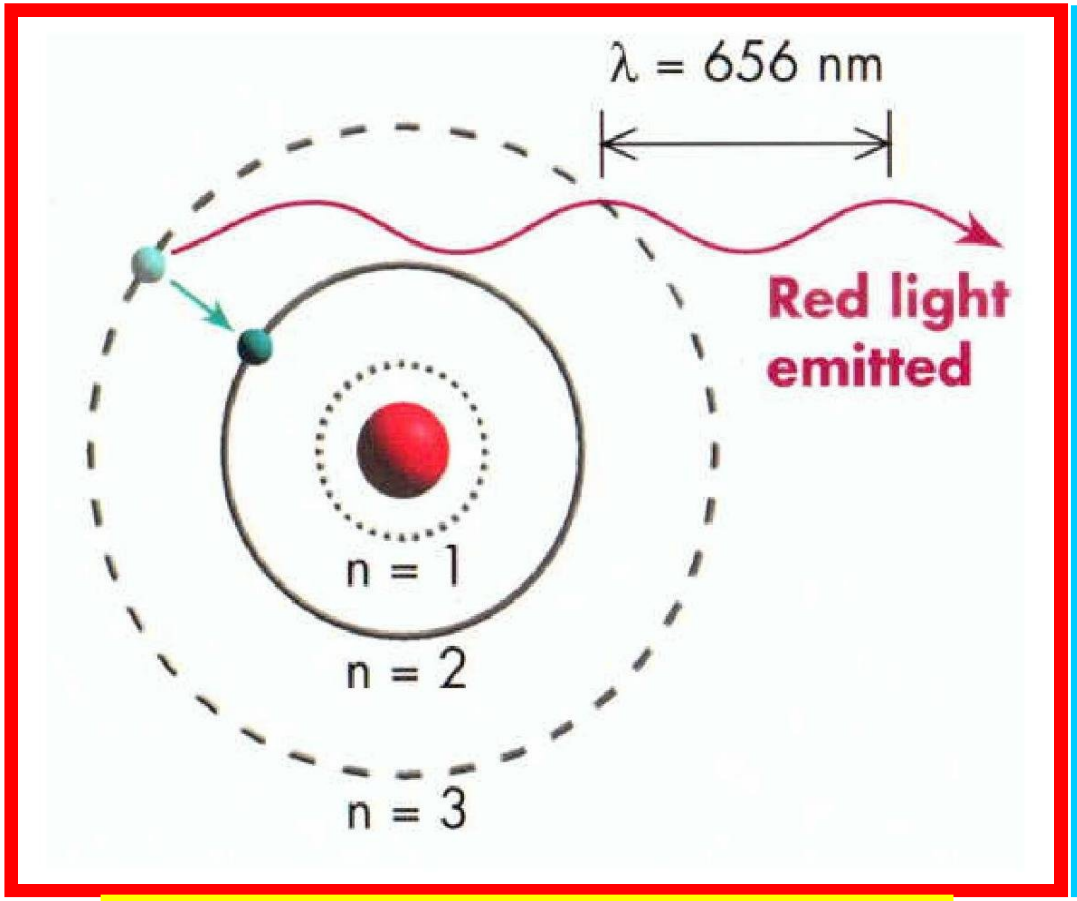


$h\nu = E_2 - E_1 = 10.2$ eV, corrisponde a $\lambda = 121.5$ nm (UV)

emissione

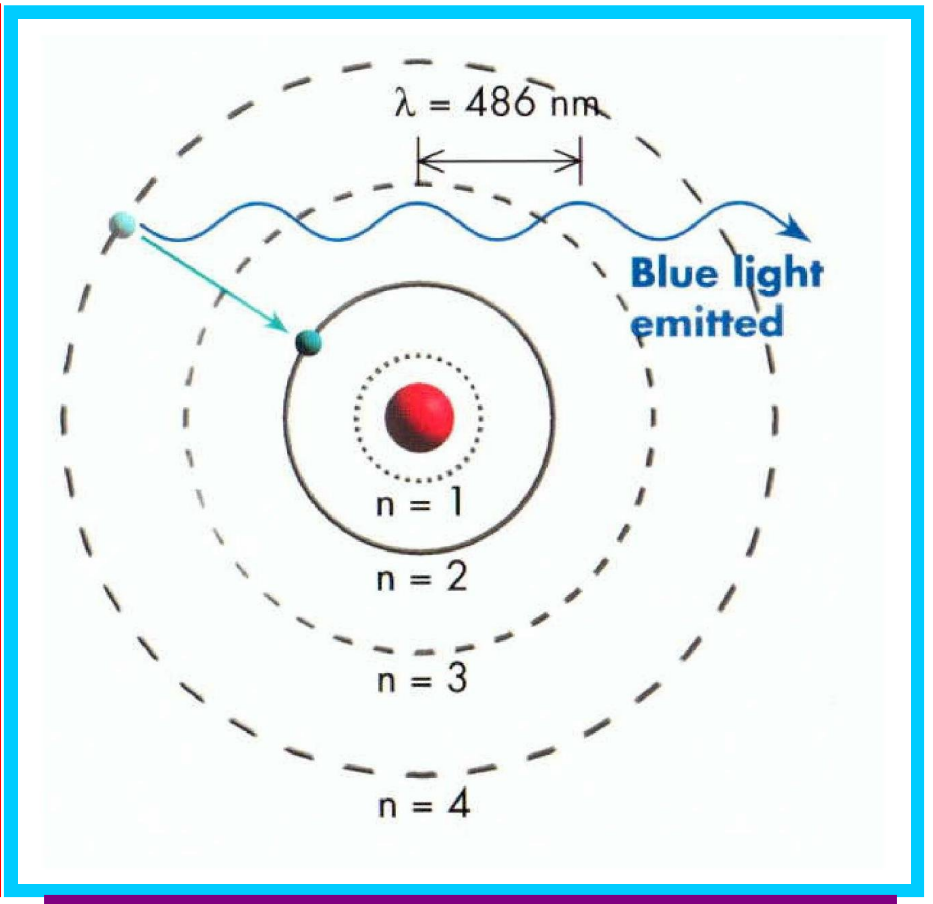
Esempi di righe

Elettrone salta da $n = 3$ a $n = 2$



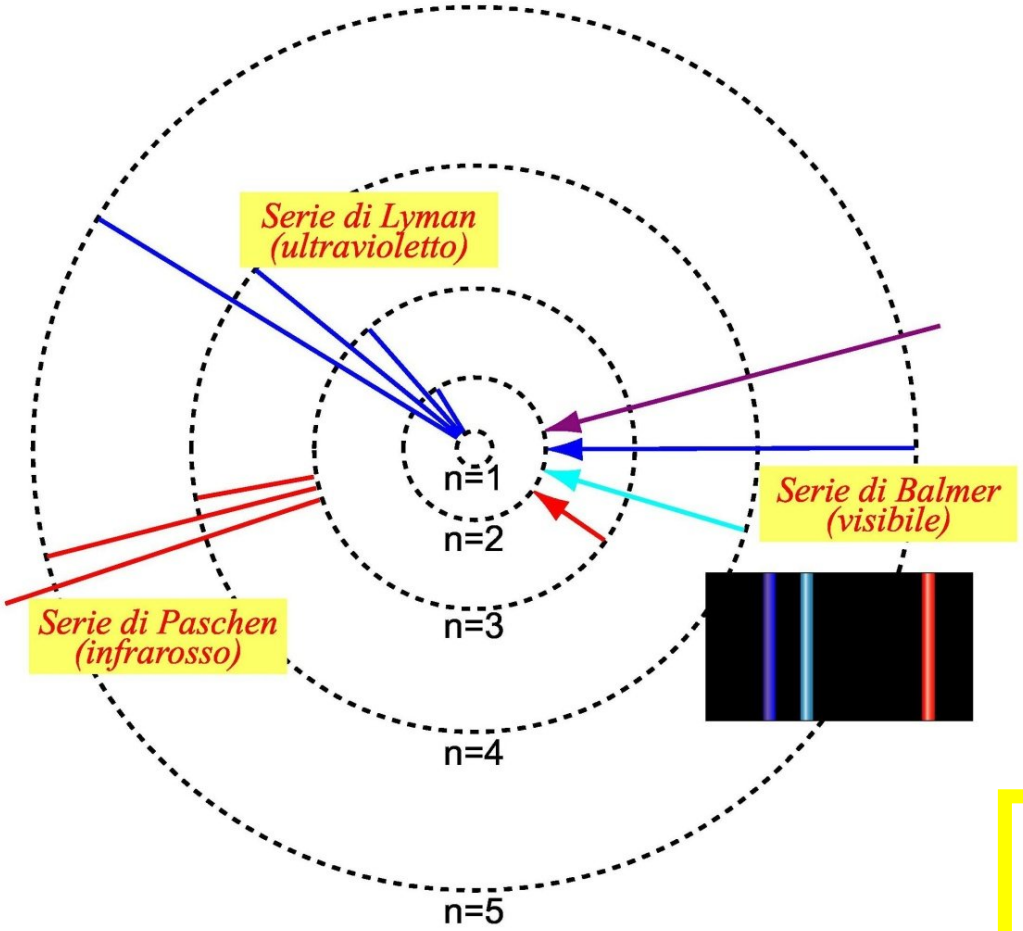
$\Delta E = h \nu = h c / \lambda = 1.9$ eV

Elettrone salta da $n = 4$ a $n = 2$



$\Delta E = h \nu = h c / \lambda = 2.6$ eV

Serie spettrali



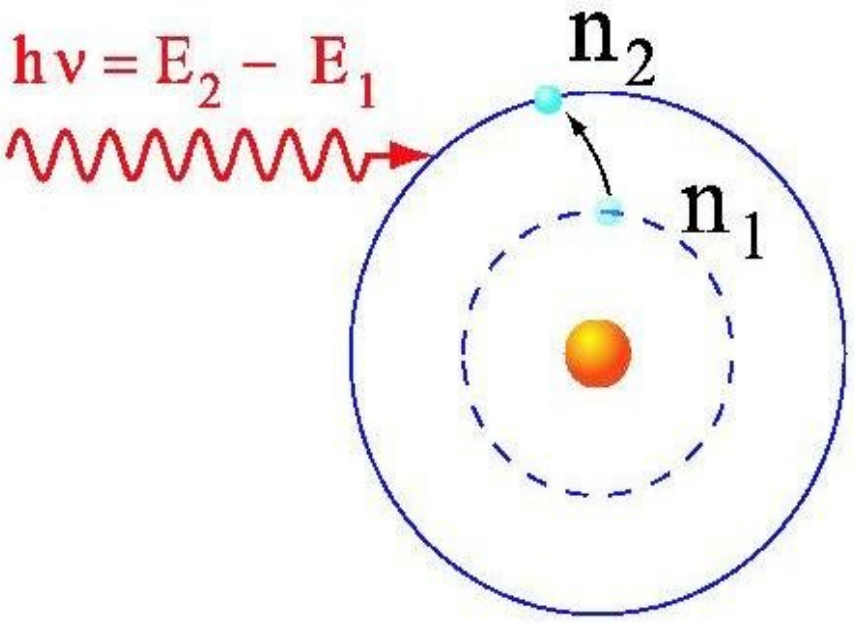
$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{n_1^{\,2}} - \frac{1}{n_2^{\,2}}\right]$$

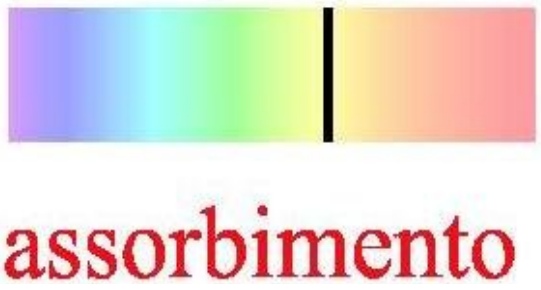
- Lyman $n_1=1$ $n_2=2,3,4,\ldots$
- Balmer $n_1=2$ $n_2=3,4,5,\ldots$
- Paschen $n_1=3$ $n_2=4,5,6,\ldots$

Spettro di assorbimento

$$E_{fotone} = E_2 - E_1$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{13.6eV}{hc}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$



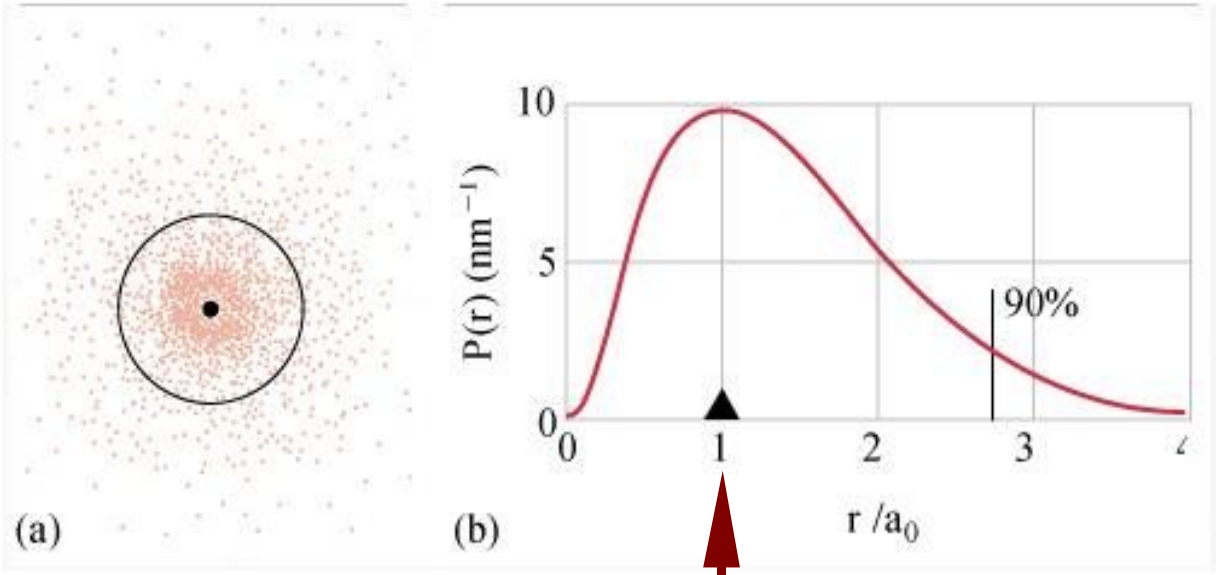


La riga mancante nello spettro continuo coincide con la frequenza di emissione di H

Il modello di Bohr funziona bene per i livelli dell'idrogeno e per gli ioni a 1 elettrone come He^+, ma **non si riesce a generalizzare agli atomi a molti elettroni e alle molecole!**

Descrizione quantistica del moto dell'elettrone

- perso il concetto di traiettoria
- dualismo onda-corpuscolo
- “nube” elettronica
- probabilità



Raggio di Bohr

Rottura totale con il modo di vedere della fisica classica.

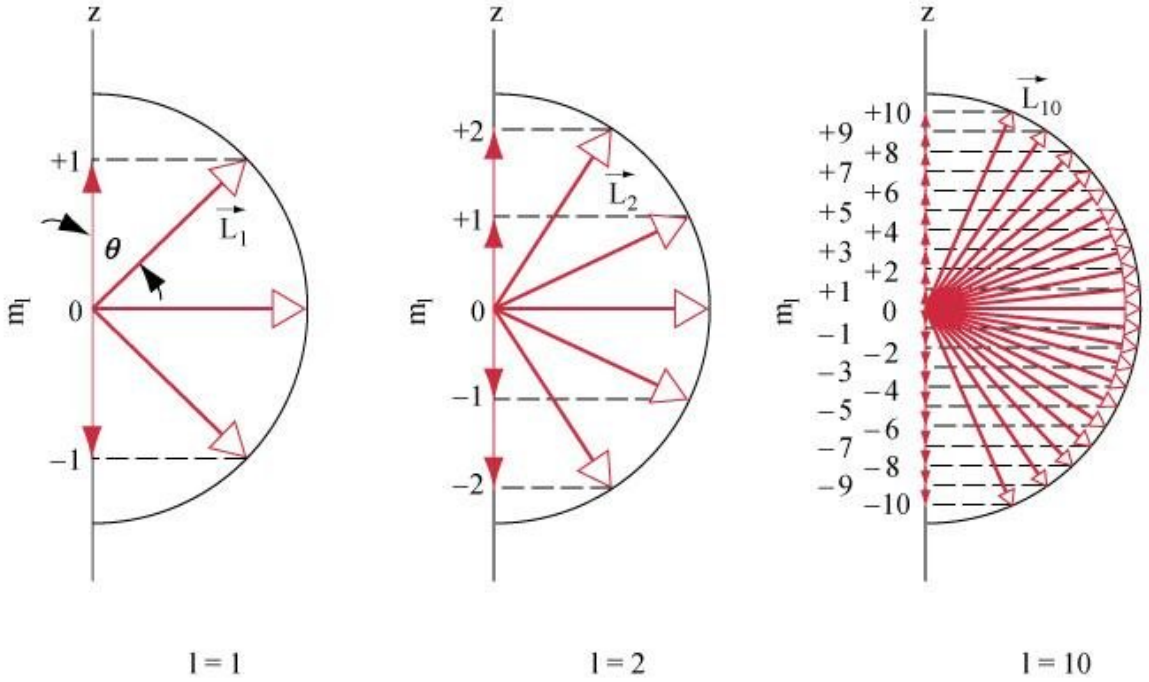
Energie coincidenti con quelle del modello di Bohr, ma **possibilità di descrivere** anche gli **atomi a molti elettroni** (con calcoli + complicati)

Numeri quantici

- **numero quantico principale *n***: qualsiasi valore da 1 a infinito (→ energia)

- **numero quantico orbitale *l*:** da 0 a (*n*–1). È legato al modulo del vettore momento angolare $|\boldsymbol{L}| = \hbar\,[l(l+1)]^{1/2}$.

- **numero quantico magnetico m_l**: da –*l* a *l*. È legato alla direzione del vettore momento angolare: $\boldsymbol{L}_z = \hbar\, m_z$. Si parla di **quantizzazione spaziale**.



- **numero quantico di spin m_s**:
  spin $\boldsymbol{S}_z$ diretto verso l'alto (1/2) o spin diretto verso il basso (-1/2)

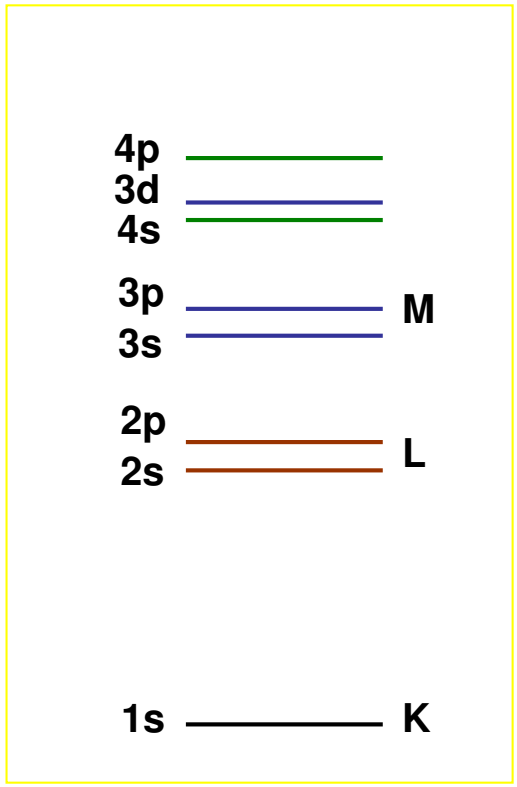
Regole di selezione ($\Delta l = \pm 1$): certe transizioni elettromagnetiche sono possibili (osservabili negli spettri), mentre altre sono estremamente deboli

Atomi a molti elettroni:
il principio di esclusione di Pauli

Due elettroni in un atomo **non** possono avere lo stesso insieme di numeri quantici $n\ l\ m_l\ m_s$

- **Sottostrato:** fissato un valore di n e di l. Il numero massimo di elettroni presenti nel sottostrato è $2(2l+1)$ dovuto al principio di esclusione di Pauli (possibili valori diversi di m_l, m_s).
- **Strato o guscio:** elettroni con lo stesso valore di n. Il numero massimo totale di elettroni in uno strato è $2n^2$ (possibili valori diversi di l, m_l, m_s).
- Riempimenti dei sottostrati nello stato fondamentale: **si riempiono tutti i sottostrati ad energia più bassa** e poi eventualmente ne rimane uno parzialmente riempito

Riempimento dei livelli



- Classificazione degli stati elettronici: organizzazione quantitativa delle energie dei vari livelli **occupati** dagli elettroni

- l'ordinamento in energia dipende solamente dai numeri quantici n e (negli atomi a molti elettroni) l; l'energia cresce di molto ($\simeq$ decine-migliaia di eV) con n e di poco ($\simeq$ eV) con l

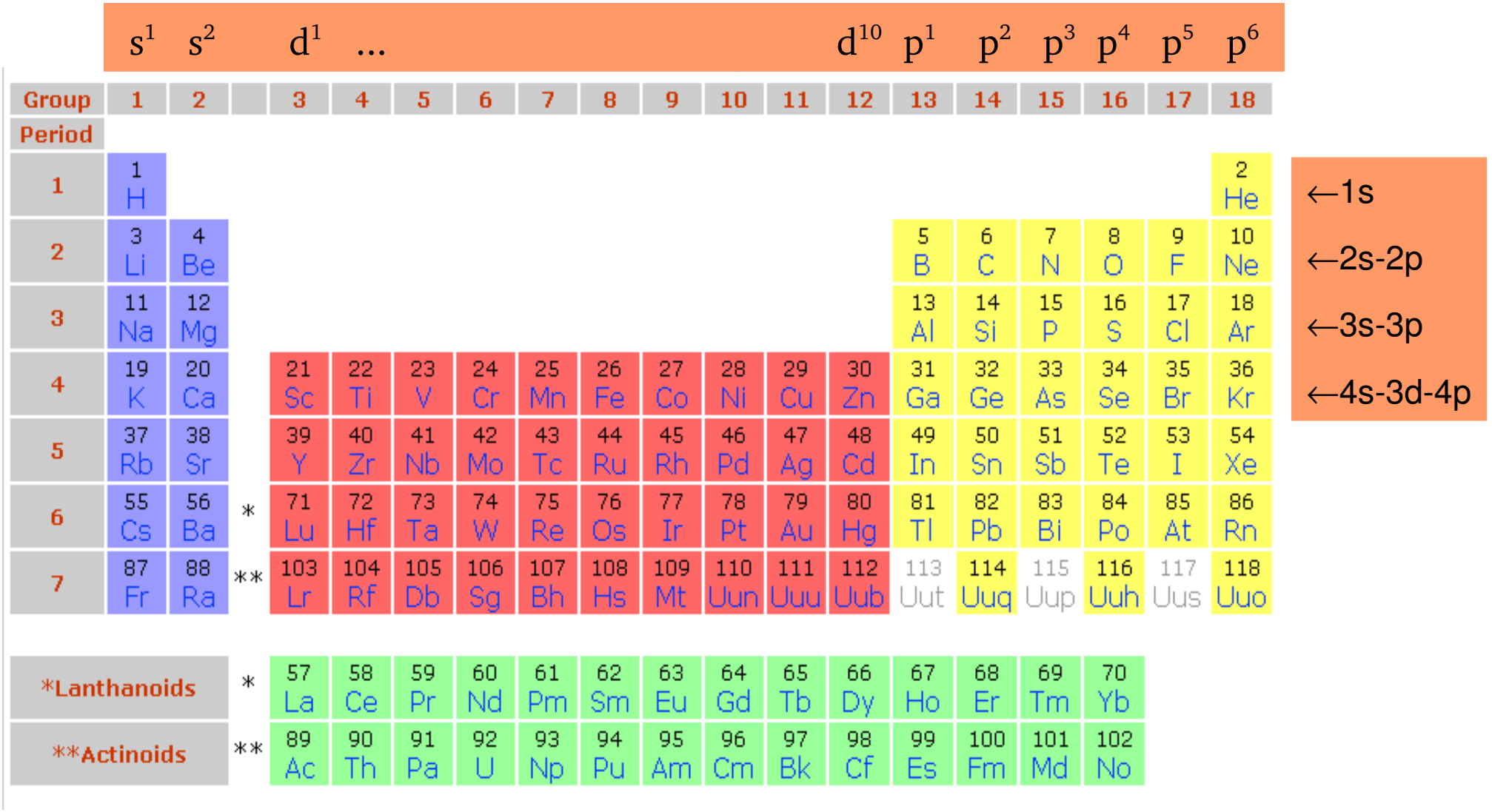
- un elettrone 2s è più legato di un elettrone 2p: stesso n ma l'elettrone 2s ha probabilità di trovarsi più vicino al nucleo dell'elettrone 2p, e dunque sente meno la schermatura degli altri elettroni.

Notazione:

mom.ang.	s	*p*	*d*	*f*	*g*
l	0	1	2	3	4

gusci	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
n	1	2	3	4	5	6

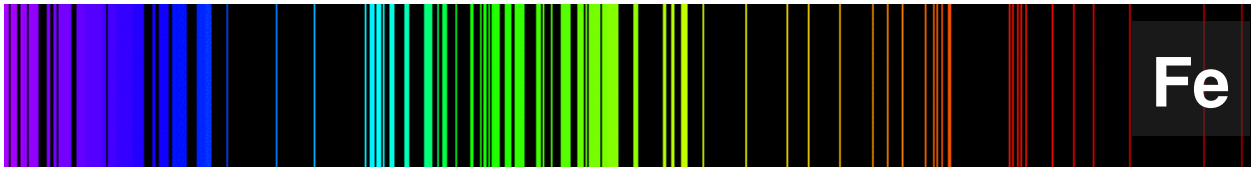
La tavola periodica



ad es. configurazione fondamentale di boro: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$; azoto: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Atomi a molti elettroni:
gli spettri sono complicati

Non c'è una formula per l'energia dei livelli e le lunghezze d'onda emesse/assorbite.



Aspetti generali

- **Transizioni ottiche (UV/visibile):** coinvolgono l'/gli elettrone/i più esterno/i (***di valenza***)
- **Transizioni nei raggi X:** eccitazioni degli strati piu` interni (***di core***): **gusci *K L M N O P***.
- **Regole di selezione** (fissano le transizioni elettromagnetiche possibili)**:** 1 solo elettrone fa un salto da un n_{in} a un n_{fin} qualunque, e deve soddisfare:

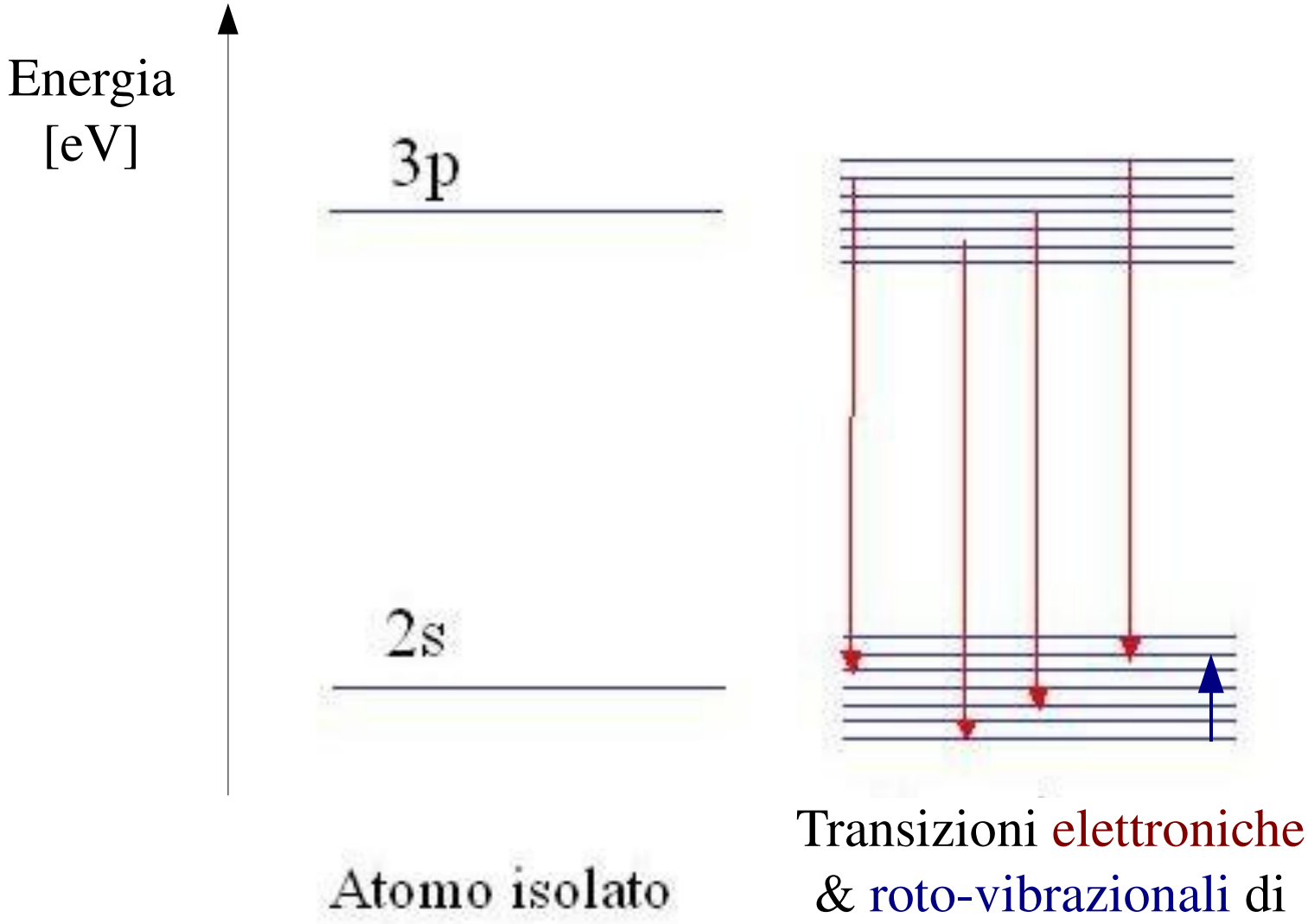
$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \qquad \Delta m_s = 0$$

Molecole

Aspetti generali

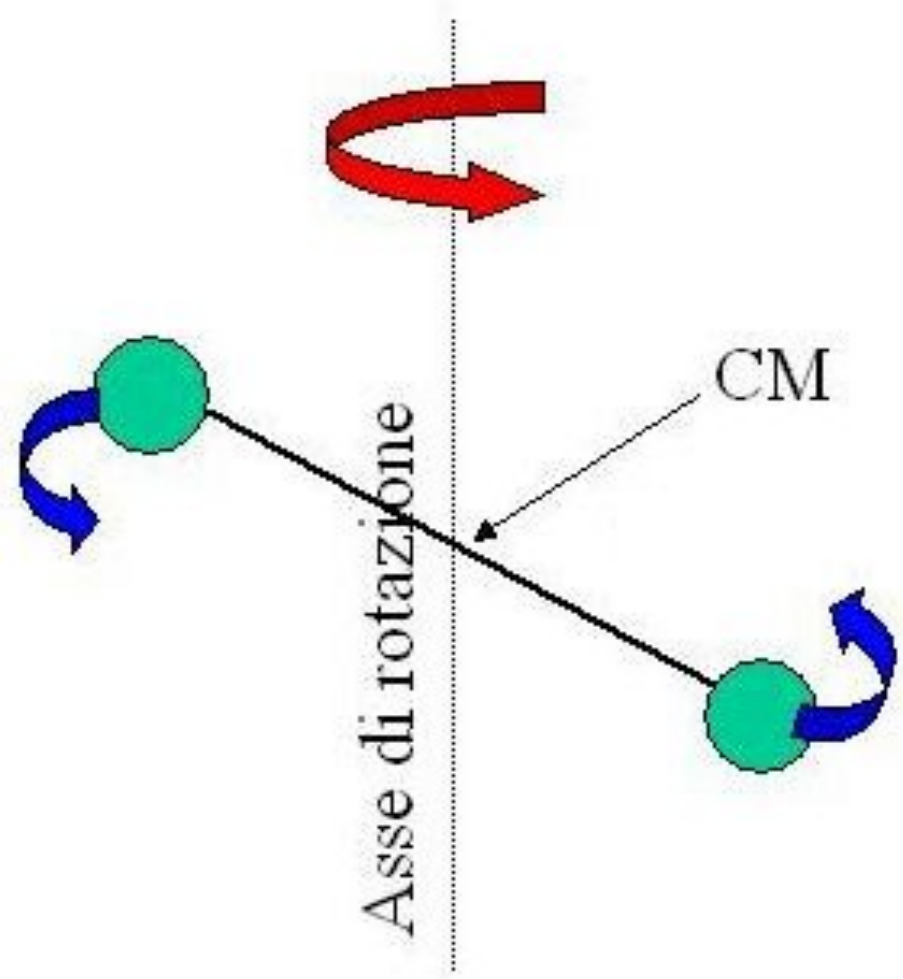
- La meccanica quantistica è generalmente in grado di prevedere le proprietà delle molecole (configurazione d'equilibrio, energia di legame, spettri)
- I calcoli per fare queste previsioni sono molto complicati ("quantum chemistry")
- Le regole di selezione sono meno (= più transizioni consentite) che negli atomi
- Gli spettri risultanti sono generalmente più complicati che quelli degli atomi
- Si distinguono spettroscopie vibrazionali/rotovibrazionali (IR e Raman) ed elettroniche (assorbimento visibile/UV e fluorescenza)

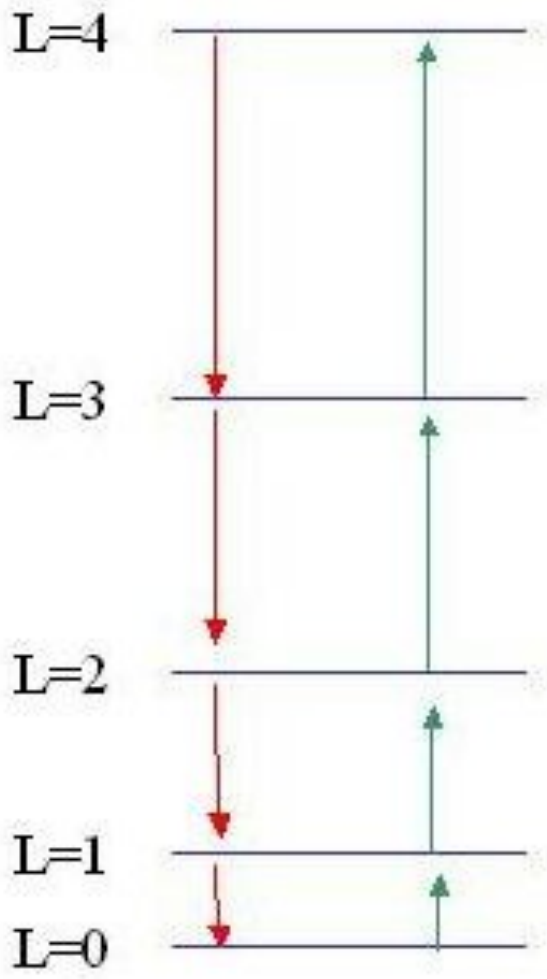
Spettri molecolari



Rotazioni molecolari

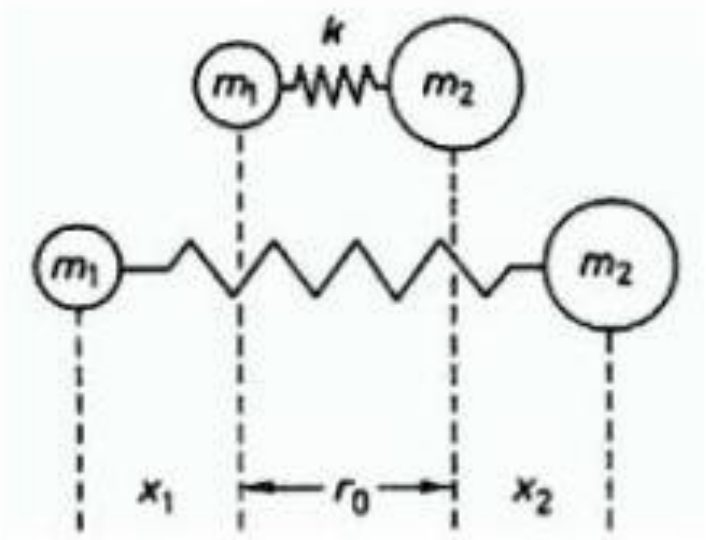
sono attive in fase gassosa



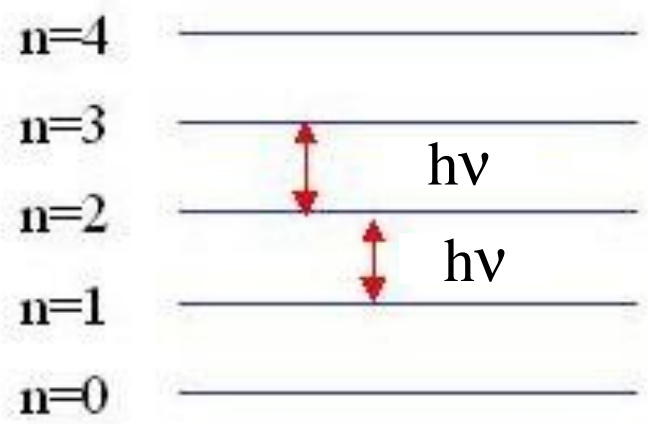


Le rotazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

Vibrazioni molecolari



(a)



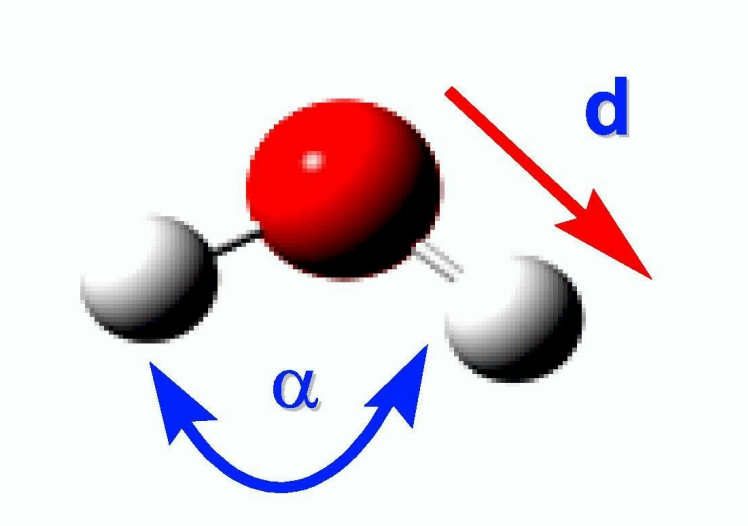
(b)

Le vibrazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

Spettroscopia IR

Le radiazioni IR **non** hanno energia sufficiente per eccitare gli elettroni ma possono indurre transizioni tra i livelli **vibrazionali** e tra quelli **rotazionali** delle molecole

- Spettroscopia di assorbimento: radiazioni IR inducono oscillazioni delle:
- distanze (d – stretching) e negli
- angoli di legame (α – bending)
- arrangiamento della molecola nello spazio (rotazioni)



Tipi di vibrazioni

- Legami chimici differenti hanno energie di legame e frequenze di vibrazione differenti e abbastanza caratteristiche
- vibrazioni di **stretching** (stiramento): i legami interatomici si allungano e si accorciano
- vibrazioni di **bending** (piegamento): i legami interatomici si piegano gli uni verso gli altri
- Assorbimento di radiazione IR per determinata frequenza (eccitazione risonante dei livelli vibrazionali molecola)
- Nelle transizioni di solito sono coinvolte contemporaneamente vibrazioni e rotazioni della molecola