

# Indagine della struttura atomica

Ha un ruolo essenziale l'interazione tra radiazioni e materia.  
Visto nei casi:

- 1) Radiazione da decadimento radioattivo (e.g. esperimenti di Rutherford con particelle  $\alpha = \text{He}^{2+}$ )
- 2) Raggi catodici (elettroni, da - a + in tubo catodico)
- 3) Legge Mosley ( $Z = \text{cost } (\lambda)^{-1/2}$ ) radiazione e.m. X

Vedremo esperimenti in cui si ha:

interazione radiazione elettromagnetica (e.m.) - materia

Comportamento degli atomi dipende da disposizione in essi degli elettroni (specialmente quelli periferici) e dalla energia di interazione degli  $e^-$  con il nucleo e tra di loro. Le energie in gioco sono quelle della radiazione e.m. (visibile, U.V., raggi X) tipicamente qualche eV.

# Unità SI

Dal 2019 le unità di misura del sistema internazionale (SI) non sono più definite in base a «oggetti» fisici (ad es. il blocchetto di Pt-Ir a Parigi, per il kg). Vengono invece assegnati (definiti, senza incertezze) i valori di 7 costanti fisiche:

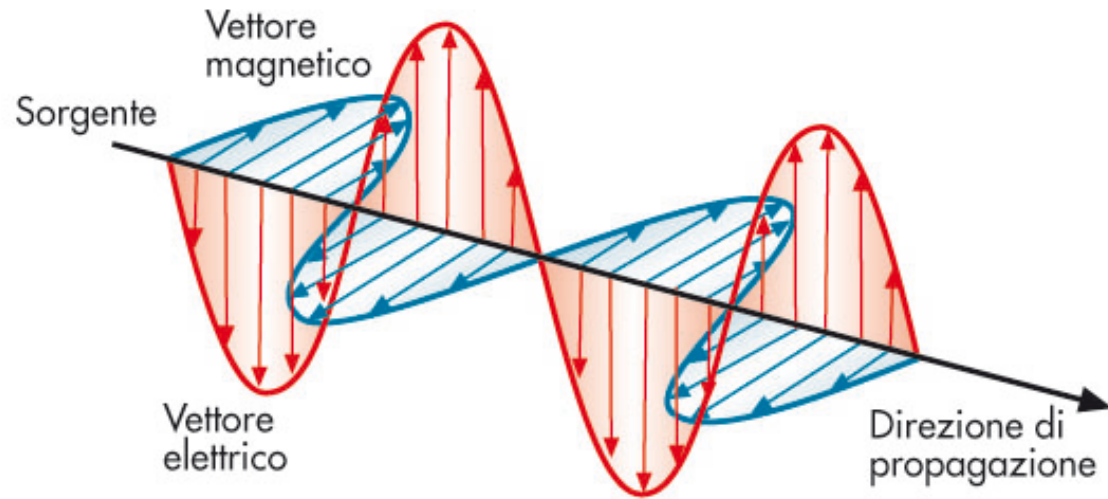
- La frequenza di una specifica transizione dell'atomo  $^{133}\text{Cs}$ :  $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 \text{ Hz}$ ,
- La velocità della luce nel vuoto:  $c = 299792458 \text{ m/s}$ ,
- La costante di Planck:  $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,
- La carica elementare:  $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,
- La costante di Boltzmann:  $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,
- La costante di Avogadro:  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,
- La efficienza luminosa di una certa radiazione ( $540 \times 10^{12} \text{ Hz}$ ):  $K_{\text{cd}} = 683 \text{ lm/W}$ .



Le definizioni delle 7 unità di misura fondamentali (s, m, kg, A, K, mol, cd) conseguono dai valori di queste costanti fisiche. Prima era il contrario!

<https://www.bipm.org/>

# Radiazione elettromagnetica



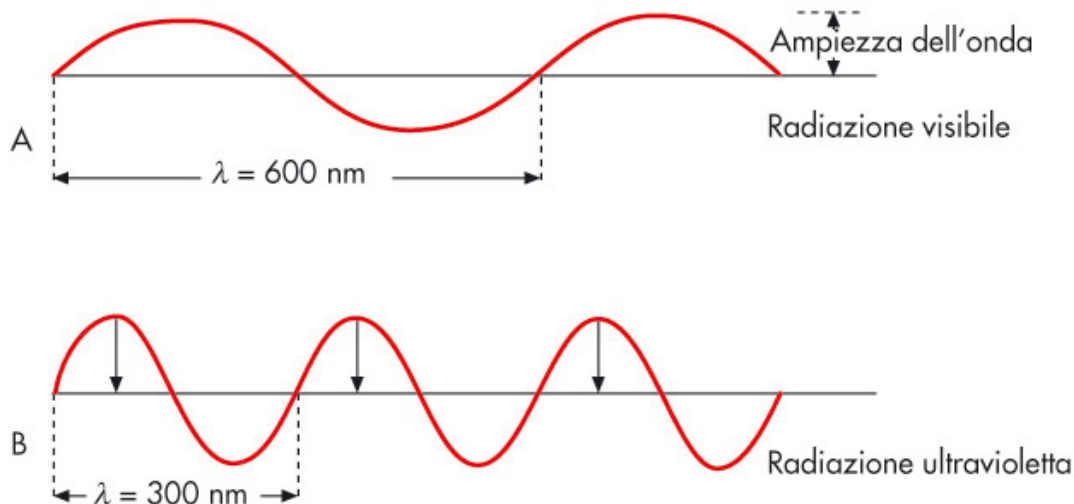
Vettore campo elettrico  $E$

$\lambda$  = lunghezza d'onda  
(distanza tra massimi successivi)

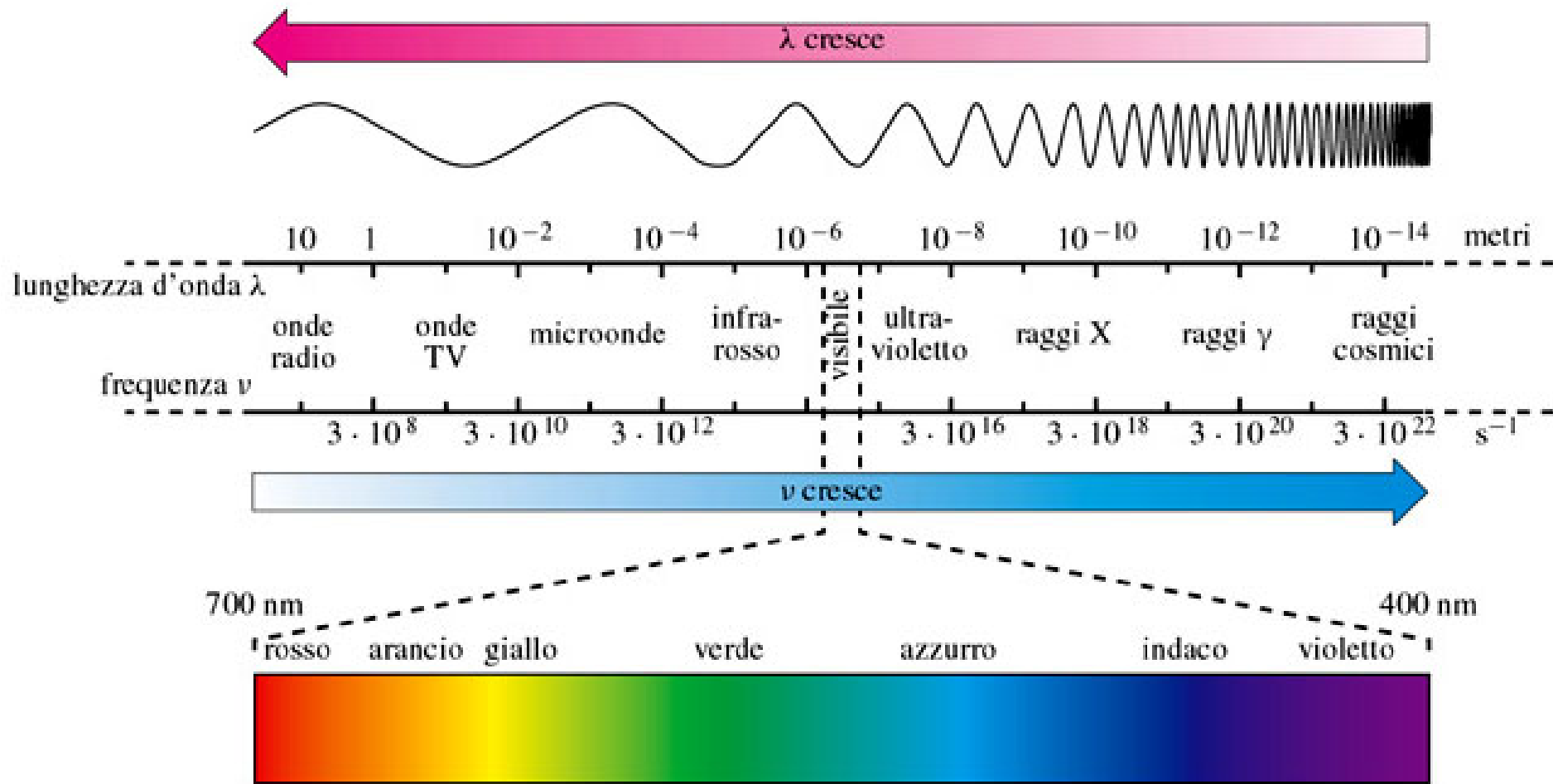
$\tau$  = periodo (tempo  $t$  tra massimi successivi)

$\nu$  = frequenza =  $1/\tau$

In termini classici l'energia della radiazione è associata all'intensità:  $E_{\max}^2$



$$c = \nu \lambda = \lambda / \tau = \lambda \nu = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad \text{velocità della luce nel vuoto}$$



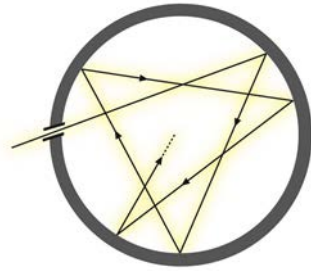
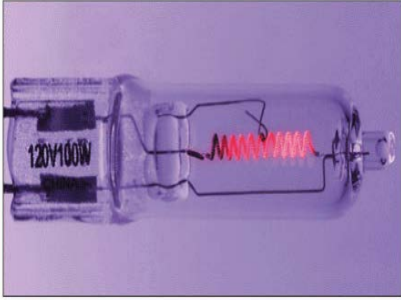
$$c = \lambda \nu = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

**Empiricamente: l'energia associata a radiazione cresce al crescere della frequenza  $\nu$  (al diminuire di  $\lambda$ ): raggi UV, raggi X etc. pericolosi**

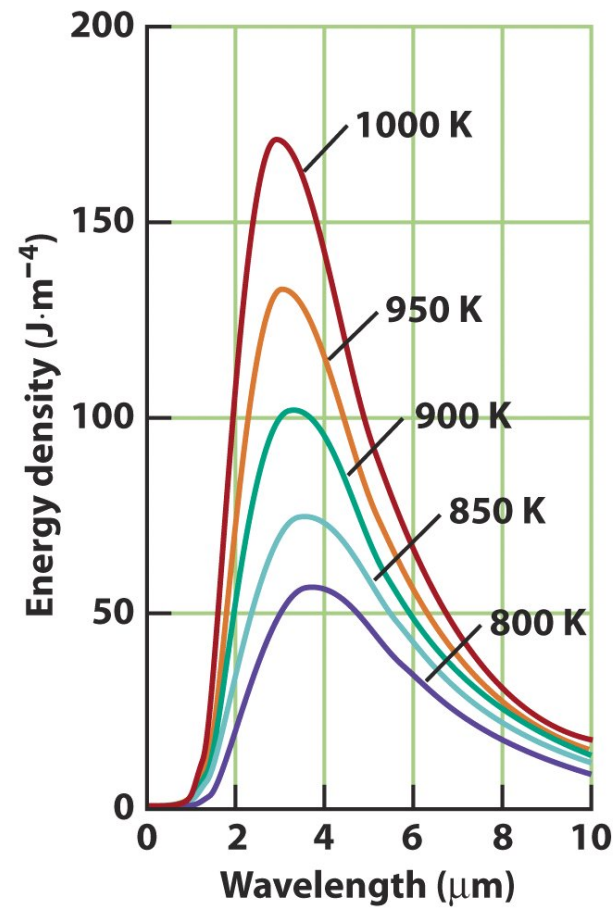
# Problemi irrisolti, correlati alla struttura elettronica degli atomi, della fisica all'inizio del XX° secolo:

- Stabilità atomi (modello planetario) ? !
- Radiazione emessa dal corpo nero
- Effetto fotoelettrico
- Spettri atomici (di emissione e di assorbimento) a righe

# Emissione del "corpo nero"



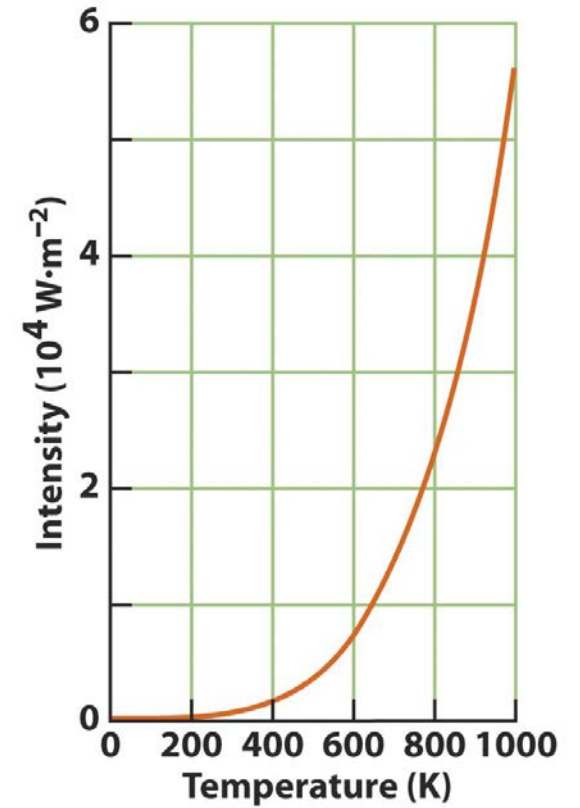
**Corpo nero:** assorbe tutta la radiazione e.m. incidente; emette radiazione e.m. con  $\nu$  la cui distribuzione dipende da  $T$ .



**Distribuzione sperimentale di  $\lambda$  radiazione emessa ha un max a  $\lambda$  decrescente al crescere di  $T$ .**

**Legge di Wien:**

$$T \cdot \lambda_{\max} = \text{cost} = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$$



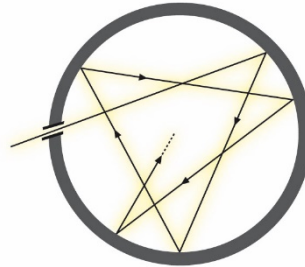
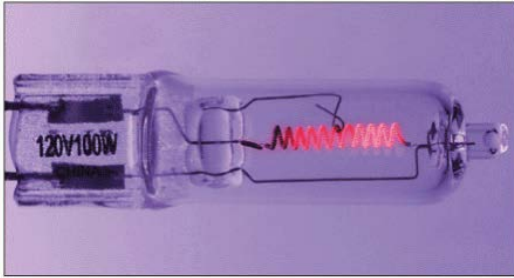
**Legge di  
Stefan-Boltzmann**

$$I = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-4}$$

( $W = J \text{ s}^{-1}$ )

# Emissione del "corpo nero"



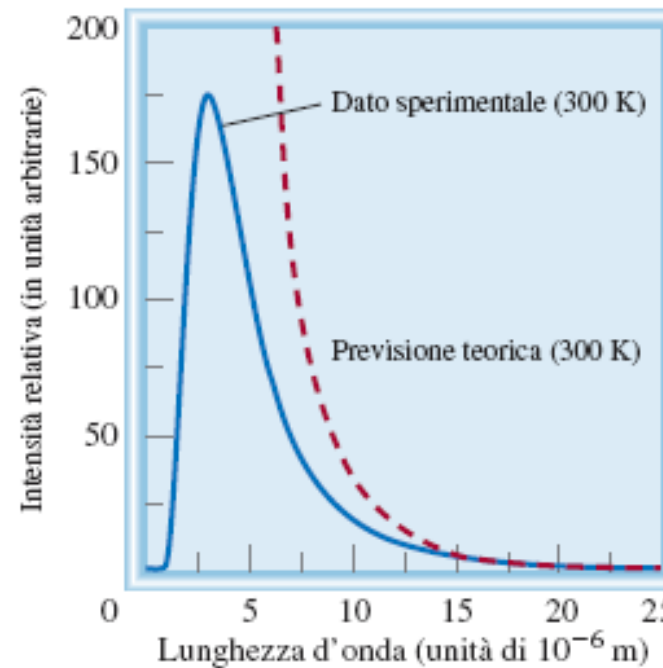
Modello classico: oscillatore armonico  
che può assumere qualsiasi energia

$$F = 1/2 \cdot k(x - x_0)^2$$

Frequenze oscillazioni degli e<sup>-</sup>

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

→  $\nu$  radiazione emessa



Previsione classica: OK a  $\lambda$  grandi - ma non si ha  
massimo sperimentale descritto da legge di Wien!  
Catastrofe UV  $\Rightarrow$  per tutte le  $T > 0$  K  
sovrastimata radiazione con  $\lambda$  piccola!

Curve sperimentali ben riproducibili ammettendo che "oscillatore" e<sup>-</sup> a frequenza  $\nu$  possa scambiare energia solo se  $\Delta\varepsilon_{osc} = nh\nu$  con  $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$  J s

La probabilità  $p$  di avere oscillatori con almeno la minima energia consentita  $\varepsilon = h\nu$  è:  $p = e^{-h\nu/k_B T}$   
con  $k_B = \text{cost. di Boltzmann} = 1.38065 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>

$p$  decresce aumentando  $\nu$  (e quindi al diminuire di  $\lambda$ ) ed è  $\approx 0$  con  $h\nu/k_B T \gg 1$



# I quanti: l'ipotesi di Planck

L'energia trasferita da radiazione elettromagnetica è quantizzata:  
se la frequenza è  $\nu$ , si ha

$$E = h \nu \quad \text{o meglio} \quad \Delta E = h \nu$$

con  $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Quanto = fotone =  $h \nu =$

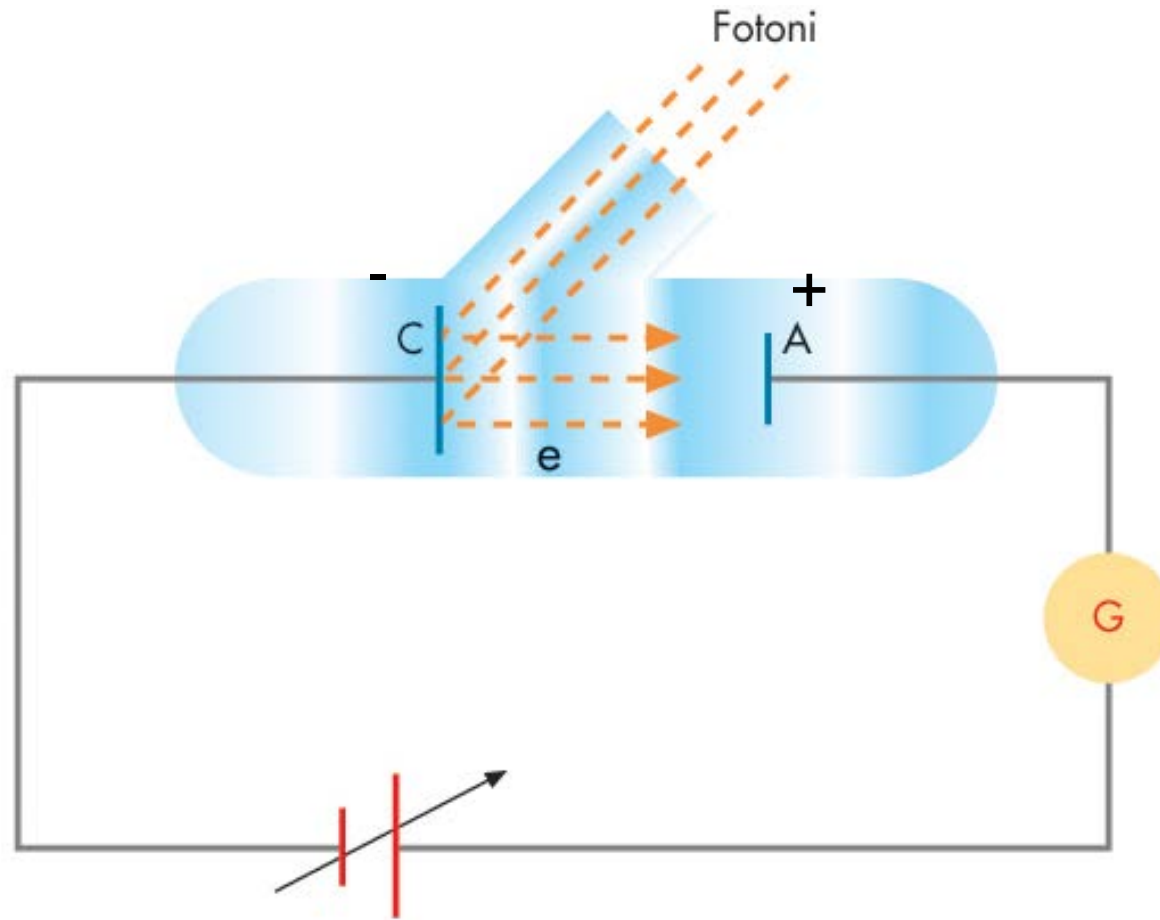
minima quantità di energia trasferibile con una radiazione di frequenza  $\nu$

Per fotone visibile con  $\lambda = 600 \text{ nm}$   $\nu = c/\lambda = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$E = h \nu = 3.3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  I quanti sono rilevanti per trasferimenti  
d'energia molto piccoli: ordine di grandezza  $\approx$  energia elettroni in atomi  
( $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $1 \text{ eV part}^{-1} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}_{(\text{part})}$  )

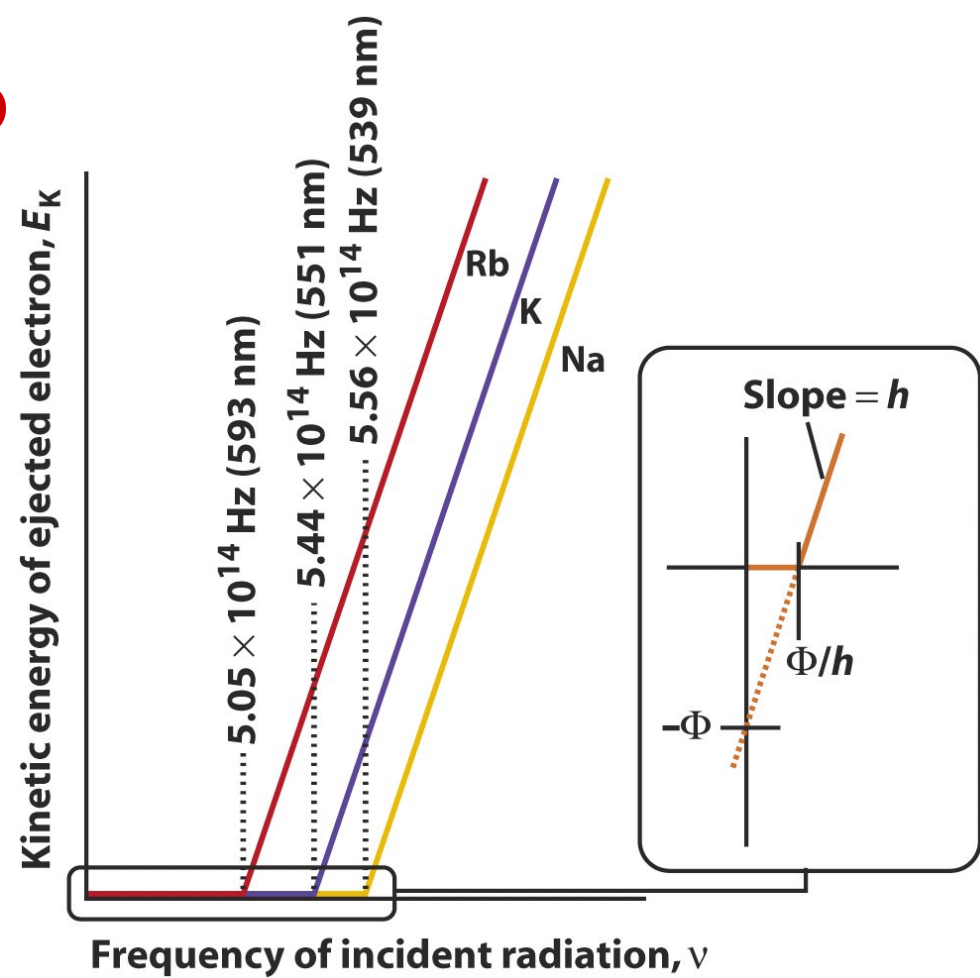
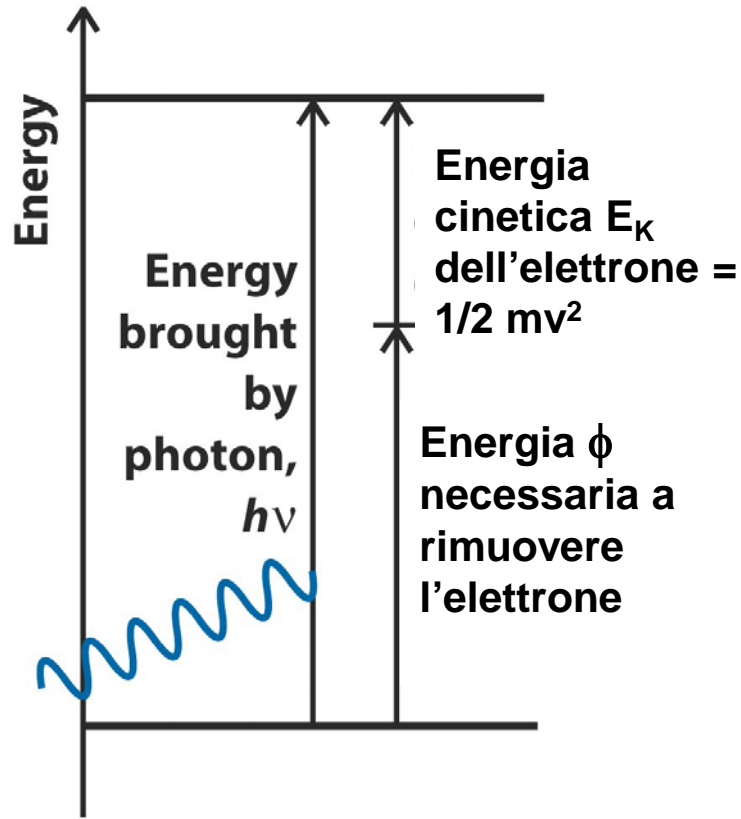


# Effetto fotoelettrico



Catodo (-) di un dato metallo illuminato da radiazione e.m. monocromatica. Sopra una certa  $\nu$  soglia vengono emessi  $e^-$ .

# Effetto fotoelettrico



Quando  $E = h\nu > E_0 = h\nu_0$   $E_{cin} = h(\nu - \nu_0)$

- Flusso elettroni emessi proporzionale ad intensità illuminazione (nr fotoni nell'unità di tempo)
- Energia cinetica elettroni emessi proporzionale a  $(\nu - \nu_0)$
- Radiazione e.m. incidente è formata da "quanti"

**Tavola Periodica degli elementi**

**Legenda:**

- Metalli Alcalini
- Metalli Alcalino-Terrosi
- Lantanidi
- Attinidi
- Elementi di Transizione
- Metalloidi / Non Metalli
- Alogeni
- Gas Nobili

**Gruppo**

Numero Atomico  
Valenza  
Densità (g/cm³)  
Temp. Fusione (°C)  
Temp. Ebollizione (°C)

Peso Atomico  
Numero di Ossidazione  
Simbolo  
Nome

**STATI di AGGREGAZIONE a 20 °C**

- SOLIDI
- LIQUIDI
- GASSOSI
- ARTIFICIALI

	I	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A
1	H												B	C	N	O	F	He
2	Li	Be																
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

6	58	140, 12	59	140,9077	60	144,24	61	(145)	62	150,4	63	151,96	64	157,25	65	158,9254	66	162,5	67	164,9304	68	167,26	69	168,9342	70	173,04	71	174,9
	6,9 3903	Ce	6,48 930,9 3512	Pr	6,96 1015,9 3968	Nd	7,22 1080 2460	Pm	7,75 1071,9 1791	Sm	5,24 826 1597	Eu	7,9 1311,9 3269	Gd	8,23 1356,9 3229	Tb	8,55 1407 2562	Dy	8,7 1469,9 2695	Ho	9,07 1497 2863	Er	9,32 1544,9 1947	Tm	6,97 823,9 1194	Yb	9,84 1862,9 3395	Lu
	Cerio		Praseodimio		Neodimio		Promezio		Samario		Europio		Gadolinio		Terbio		Disprosio		Olmio		Erbio		Tulio		Itterbio		Lutezio	
7	90	232,0381	91	(209)	92	238,029	93	237,048	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(261)
	11,3 1842,2 4788	Th	1560	Pa	18,7 1129,4 4134	U	20,25 836,9 9002	Np	18,84 965 9230	Pu	13,67 1175 2614	Am	13,51 1340	Cm	13,6 1350	Bk	13,0 960	Cf		Es		Fm		Md		No		Lr
	Torio		Protoattinio		Uranio		Nettunio		Plutonio		Americio		Curio		Berchelio		Californio		Einsteinio		Fermio		Mendelevio		Nobelio		Laurencio	

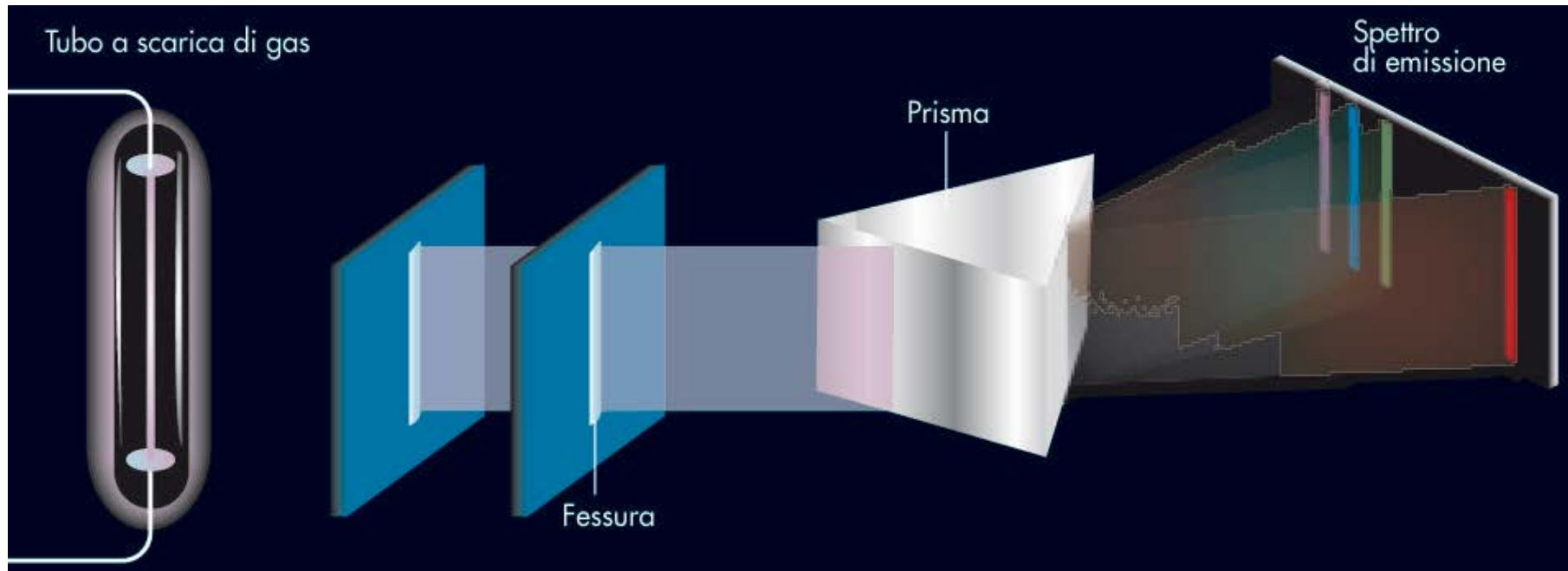
67  
3  
U  
(60)  
2

**Serie dei Lantanidi**

**drogaster.**



### Serie degli Attinidi



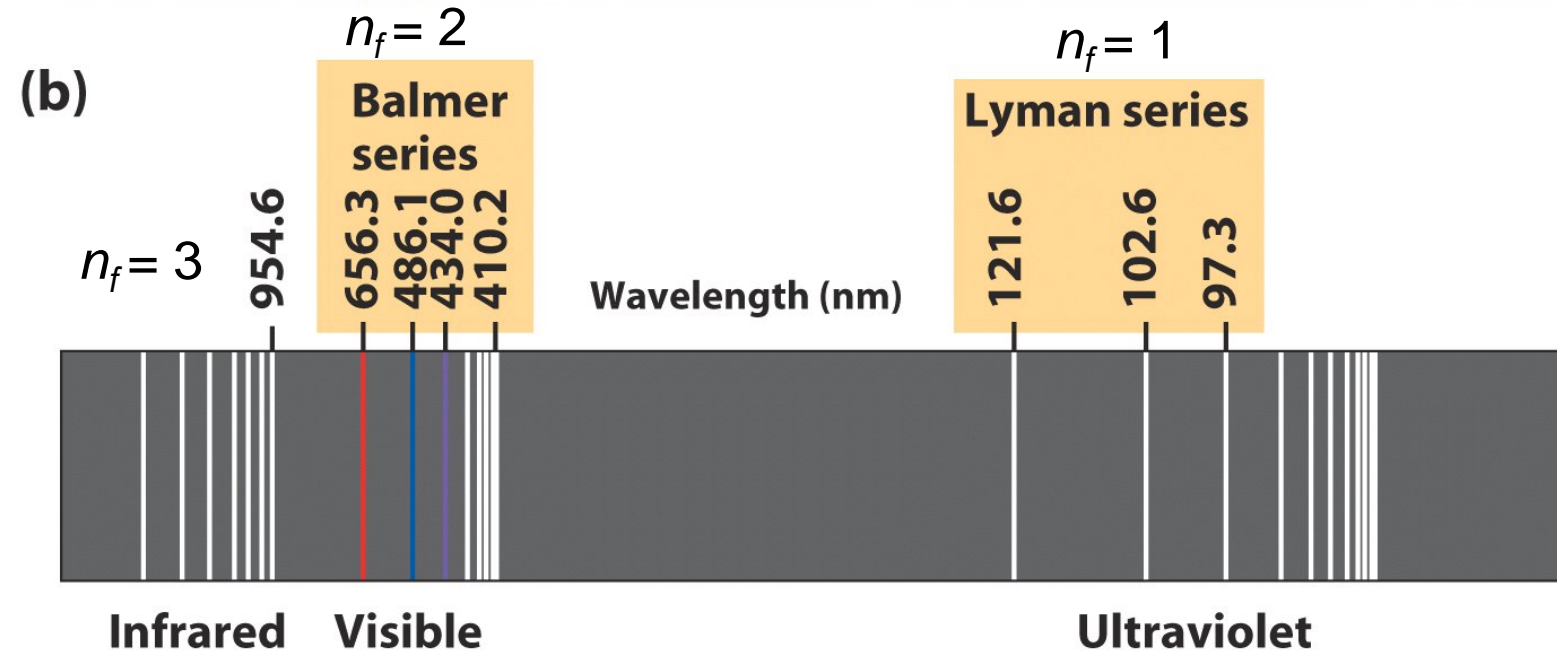
## Spettro di emissione dell'idrogeno

# Spettri emissione atomo d'idrogeno

(a)

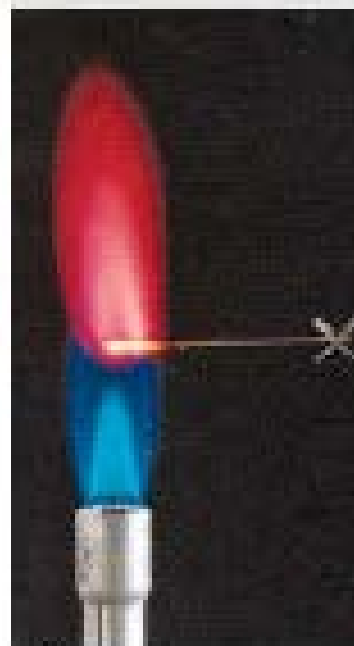


(b)



$$\nu = \mathcal{R} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad n_f = 1, 2, 3 \dots < n_i = n_f + 1, n_f + 2 \dots$$

$$\mathcal{R} = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz} \quad \text{con } n_f = 1 \quad \text{si ha:} \quad \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 3/4, 8/9, 15/16 \dots$$



(a)

Litio



(b)

Sodio



(c)

Potassio



(d)

Rubidio

# Atomo di Bohr: "planetario" (1913)

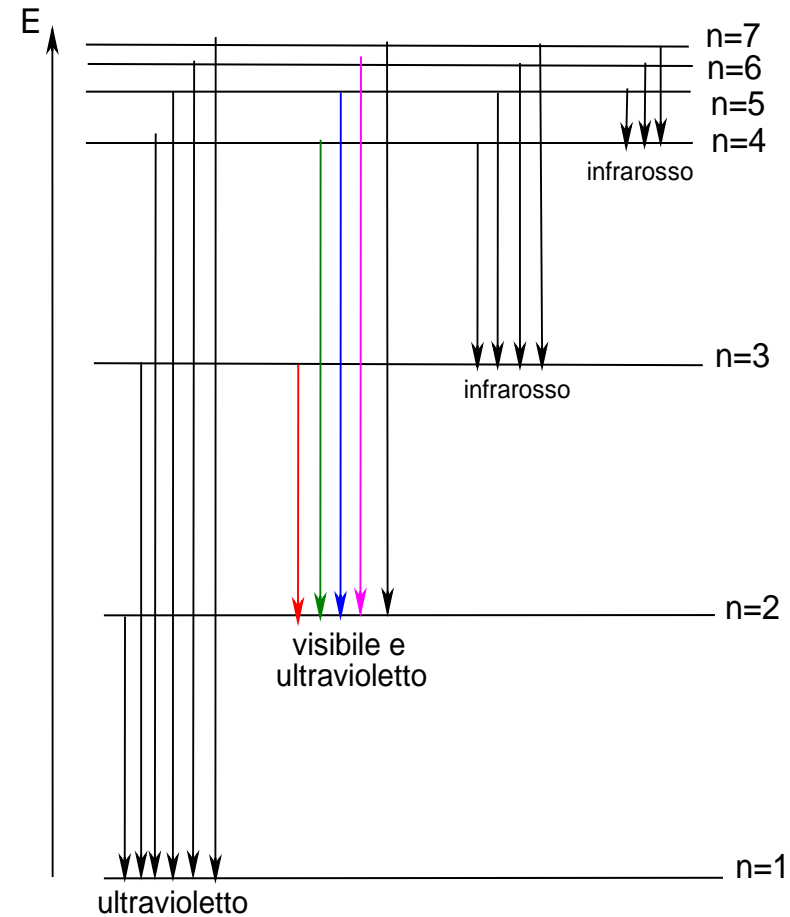
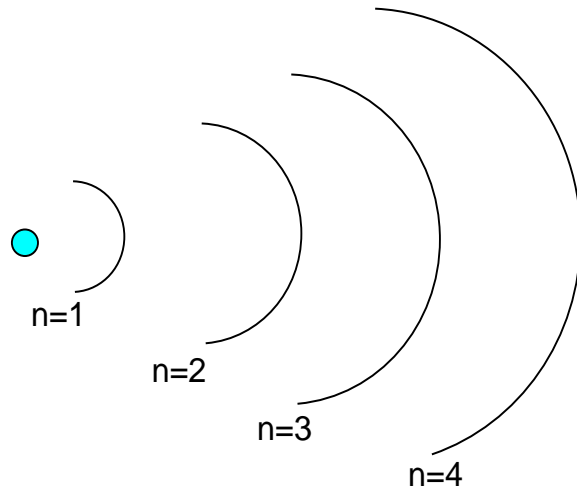
1. L'elettrone orbita intorno al nucleo atomico
2. Sono permesse **solo orbite con ben precisa energia e raggio** (stati stazionari, momento angolare  $mvr_n$  quantizzato).
3. **Emissione o assorbimento di energia solo passando da uno stato stazionario quantico ad un altro.** In questi casi  $\Delta E = h\nu$ , con  $\Delta E$  differenza di energia tra le due orbite e  $\nu$  frequenza della radiazione emessa.



# Energia «orbite elettroniche» atomo d'idrogeno

$$E_n = -h\nu = -\mathcal{R}h \frac{1}{n^2} = 3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \frac{1}{n^2} = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \frac{1}{n^2}$$

Riferimento = 0 di  $E$  per  $n = \infty$ , elettrone a distanza infinita dal nucleo



Possibili emissioni

$$E_{pot} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energia potenziale  
coulombiana

$$E_{pot} = -\frac{Z \times e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Per atomo con nr atomico Z  
(carica nucleo Ze) e 1 elettrone

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  permittività vuoto

$$E_{tot} = E_{pot} + E_{cin} = -\frac{Z \times e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad (1)$$

$v_e$  = velocità dell'elettrone

Per elettrone ruotante a v costante intorno al nucleo si  
ha **equilibrio tra forza elettrica e forza centrifuga**

$$F_{Coul} = \frac{Z \times e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e a = \frac{m_e v_e^2}{r} \quad (2) \quad \text{da cui} \quad \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{Z \times e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

**Ipotesi Bohr:**  
**momento angolare**  
**quantizzato**

$$m_e v_e r_n = \frac{n h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (3)$$

Ricaviamo la velocità  $v_e$  da (3):  $v_e = \frac{nh}{2\pi m_e r}$  e sostituiamo in (2):  $r = \frac{Z \times e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v_e^2}$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m_e} \quad (4)$$

Con  $Z=1$  e  $n=1$  si ottiene lo stato fondamentale dell'atomo H  
 $r$  funzione solo di  $Z$  e  $n$ !

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} = 0.053 \text{ nm} \quad \text{raggio di Bohr}$$

Dalle equazioni (1) e (2) l'energia totale è data da:

$$E_{tot(n)} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} + \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad (5) \quad \text{e sostituendo } r_n \text{ da (4):}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \frac{Z^2}{n^2} \quad (6) \quad \text{Livelli energetici permessi atomo idrogenoide}$$

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

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E_H = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Spettri d'emissione: ( $n_f < n_i$ )

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E_H}{h} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{(2.18 \times 10^{-18} \text{ J})}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ &= (3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \end{aligned}$$

Spettri d'assorbimento: ( $n_f > n_i$ )  $\nu = (3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$

# Energia elettrone in atomo d'idrogeno e idrogenoidi (1 e<sup>-</sup>)

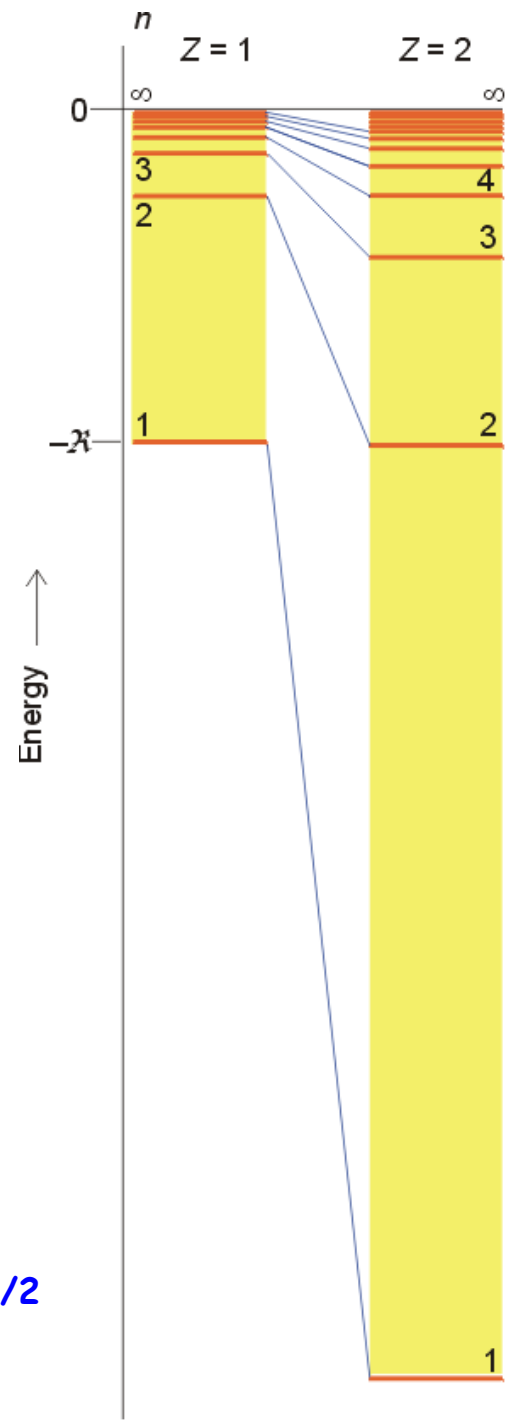
$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \varepsilon_0^2 n^2 h^2} = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \frac{Z^2}{n^2}$$

$$= -R_H \frac{Z^2}{n^2} \quad (6) \quad \text{con} \quad R_H = \mathcal{R} h$$

D'altra parte, da (5) si ha anche:

$$E_n = -\text{cost} \frac{Z}{r_n} \quad \text{con} \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m_e}$$

La equaz.(6) ~ razionalizza legge Moseley:  
 $Z = \text{cost} (\lambda)^{-1/2}$  se vengono strappati elettroni dal livello  $n=1$ , il più stabile dell'atomo:  
 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = \text{cost}' Z^2$  con  $\text{cost} = (hc/\text{cost}')^{1/2}$



# Limiti modello Bohr

1. E' un modello "ad hoc" costruito per spiegare unicamente gli spettri dell'atomo di H (e idrogenoidi = monoelettronici)
2. Viola le leggi della fisica classica (  $e^-$  cadrebbe sul nucleo).
3. Tiene conto solo parzialmente della scoperta della doppia natura: particellare ed ondulatoria di materia e radiazioni.

# Meccanica quantistica

Radiazione e.m. ha anche una natura discreta,  
« particellare »:  $\Rightarrow$  fotoni ( quanti )

Louis de Broglie (1924)

A ogni particella è associata  
un'onda, di lunghezza d'onda  $\lambda$ :

$$\lambda = h/mv = h/p \Rightarrow p = h/\lambda$$

$h$ , cost. di Planck =  $6.626 \times 10^{-34}$  J s



Lo stato quantomeccanico di una particella è  
determinato dalla funzione  $\psi = \psi(x,y,z,t)$

Erwin Schrödinger (1926)  $\psi$  = FUNZIONE D'ONDA

la materia, su scala atomica, ha proprietà  
ondulatorie

Werner Heisenberg  
(1926)

Principio di  
indeterminazione

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}(h/2\pi)$$



# Dualismo onda particella

Sia il comportamento della luce che quello della materia può essere spiegato in alcuni casi considerandole come particelle in altri come onde.

## luce

### Comportamento ondulatorio:

*Elettromagnetismo ed ottica in generale*

### Comportamento particellare:

*Effetto fotoelettrico*

*Effetto Compton*

La descrizione ondulatoria implica l'interferenza  $\Rightarrow$  diffrazione

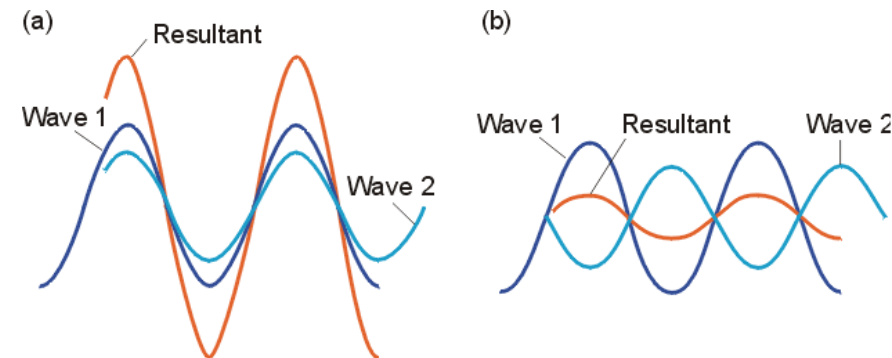
## materia

### Comportamento particellare:

*In tutti i casi di aggregati di più atomi*

### Comportamento ondulatorio:

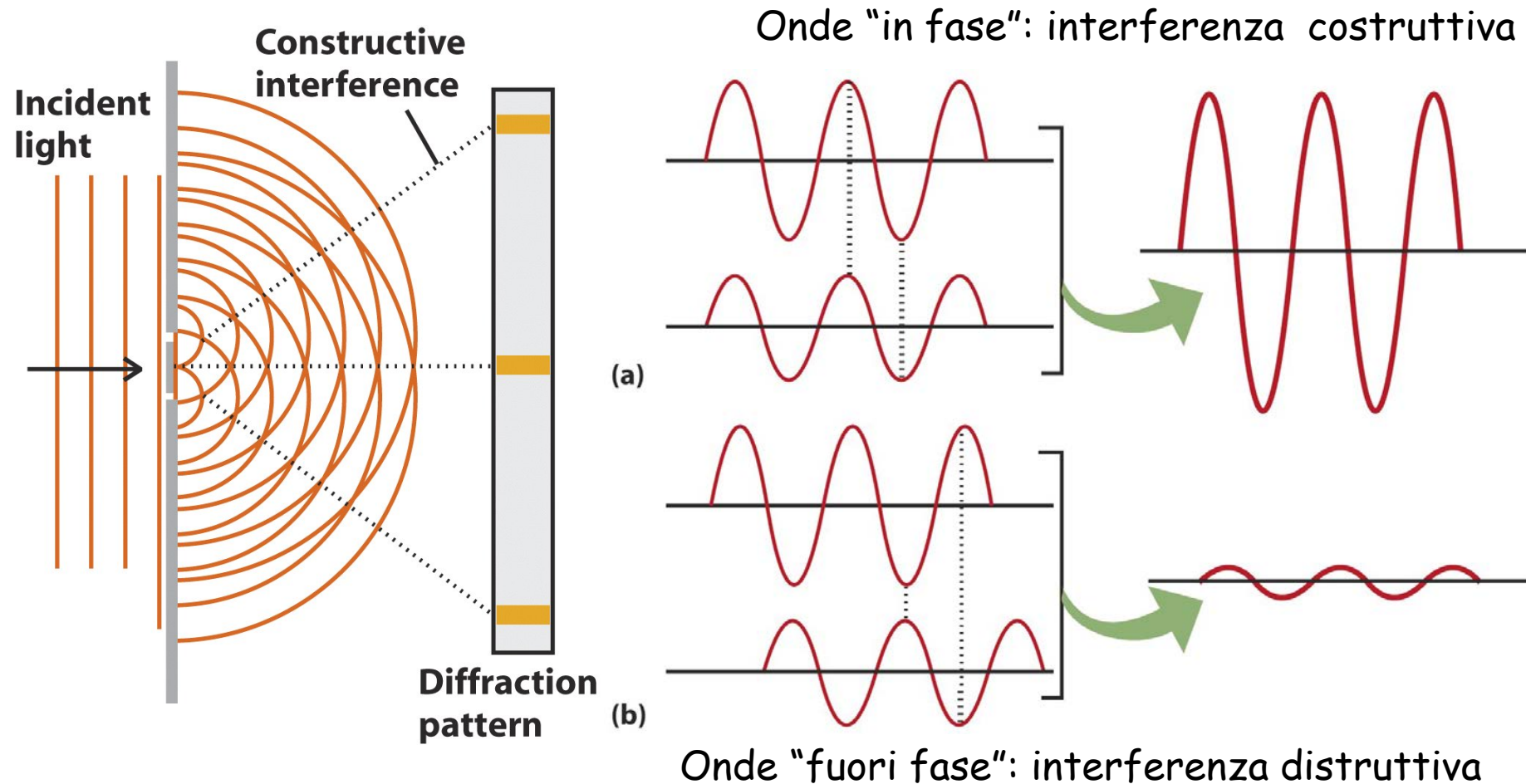
*Diffrazione di raggi di elettroni*



a) costruttiva

b) distruttiva

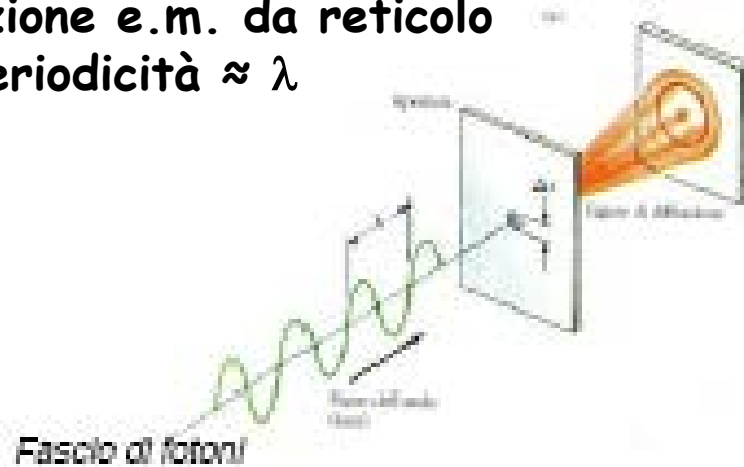
# Fenomeni ondulatori: interferenza di onde



per osservare interferenza e quindi diffrazione, sono necessarie più fenditure e la loro distanza deve essere  $\sim$  la lunghezza d'onda.

# Dualismo onda-particella

**Diffrazione di fotoni:**  
radiazione e.m. da reticolo  
con periodicità  $\approx \lambda$



**Diffrazione di elettroni da**  
reticolo cristallino (e.g.  
lamina oro, periodicità  $\sim \lambda$ )  
in microscopio elettronico



**Davisson, Germer e Thomson:**  
1927 diffrazione di elettroni



# Principio d'indeterminazione di Heisenberg

Sfera  $m = 10^{-5} \text{ g}$

$$h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\Delta X \cdot \Delta V_x \cong \frac{h}{m} = \frac{6.6 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}}{10^{-5} \text{ g}} = 6.6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta X = 10^{-10} \text{ cm} \quad \Delta V_x = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Incertezza trascurabile

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Elettrone  $m_e \approx 10^{-27} \text{ g}$

$$\Delta X \cdot \Delta V_x \cong \frac{h}{m} = \frac{6.6 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}}{10^{-27} \text{ g}} = 6.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta X = 10^{-10} \text{ cm} \quad \Delta V_x = 6.6 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad V_x \text{ indeterminata}$$

$$\text{massa } e \ 9.109 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$c = \lambda \nu = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

# Quantizzazione

Si ha quando una proprietà fisica può assumere solo certi valori discreti:

Ad esempio l'energia di un sistema microscopico (e.g. elettrone in un atomo) può assumere solo certi valori, associati alle funzioni d'onda  $\psi$ , ottenute risolvendo la:

**equazione di Schrödinger, 1926**

$$-\hbar^2/(8\pi^2m) \partial^2\psi/\partial x^2 + V(x)\psi = E_{\text{TOT}} \psi \quad (1D)$$

$$-\hbar^2/(8\pi^2m) \nabla^2\psi + V\psi = E_{\text{TOT}} \psi \quad (3D)$$

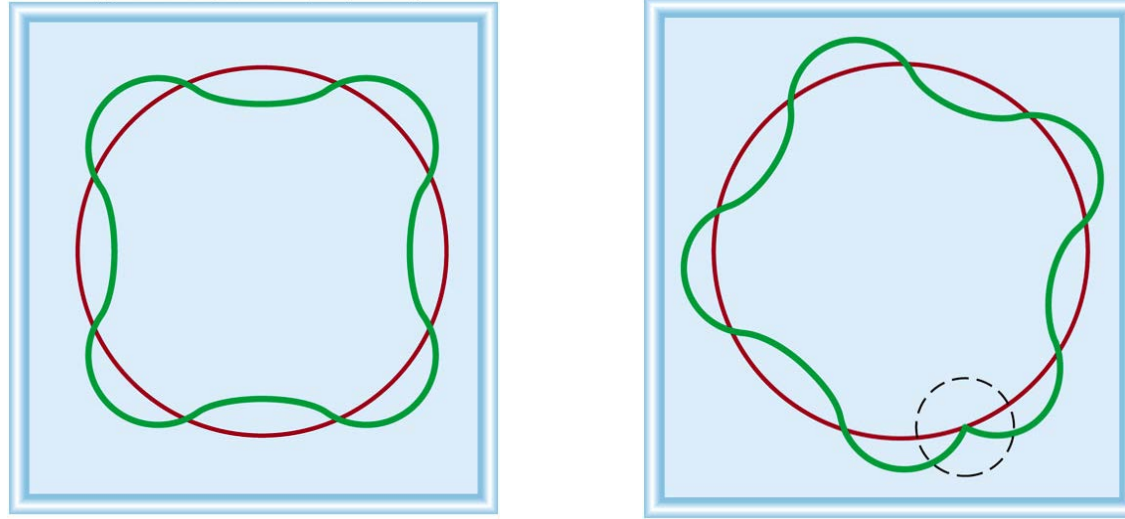
con  $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$  operatore "del<sup>2</sup>"

$$\text{dove } E_K + V = E_{\text{TOT}}$$

Le  $\Psi(n, l, m_l)$  sono funzioni dei tre numeri quantici  $n$ ,  $l$ , e  $m_l$  che possono solo assumere precisi valori discreti

## Quantizzazione in onde stazionarie

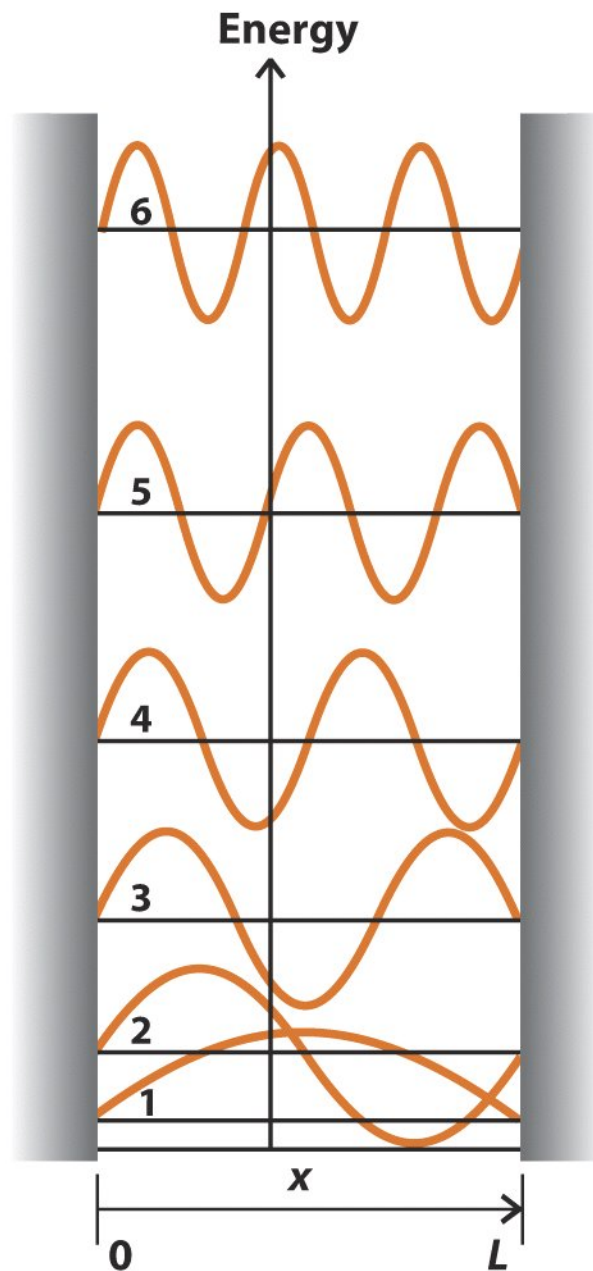
Secondo De Broglie l'elettrone nell'atomo si comporta come una onda stazionaria vincolata intorno al nucleo:



Funzione d'onda dell'e<sup>-</sup> in un atomo deve essere:  $\lambda = 2\pi r/n$

Dall'ipotesi di De Broglie  $\lambda = h/mv$  e quindi  $2\pi r/n = h/mv$

Da cui si ha la quantizzazione del momento angolare:  $m_e v_e r_n = \frac{n h}{2\pi}$



Prime 4 funzioni d'onda con:  
 $\lambda = 2L, \lambda = L, \lambda = 2/3 L, \lambda = 1/2L$ .

## Quantizzazione dell'Energia.

**Esempio: moto particella in una scatola** (lunghezza  $L$ ) descritto con onde stazionarie

Energia potenziale  $V = 0$  all'interno;  $V = \infty$  all'esterno (solo energia cinetica)

$$-(\hbar^2/8\pi^2m) \partial^2\psi/\partial x^2 + V(x)\psi = E_{\text{TOT}} \psi$$

Funzioni d'onda: deve essere  $L = n \lambda/2$

Soluzioni:  $\psi_n(x) = (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L)$  con  
 $\lambda = 2L/n, \quad n=1,2,\dots \quad 0 \leq x \leq L$

Se  $p = \hbar/\lambda = n\hbar/2L$ , da  $E_K = p^2/2m \Rightarrow$

$E_{\text{tot}} = E_K = n^2\hbar^2/8mL^2 \quad n = 1,2,\dots$  e il  
 numero di nodi (0 della funzione) =  $n-1$

La quantizzazione deriva dal fatto che la particella è vincolata (entro  $L$ ) altrimenti valori «continui» di  $\lambda$  e dell'energia sarebbero accettabili.  $E_K \propto n^2$  !



# Risoluzione dell'equazione di Schrödinger per atomi di idrogeno

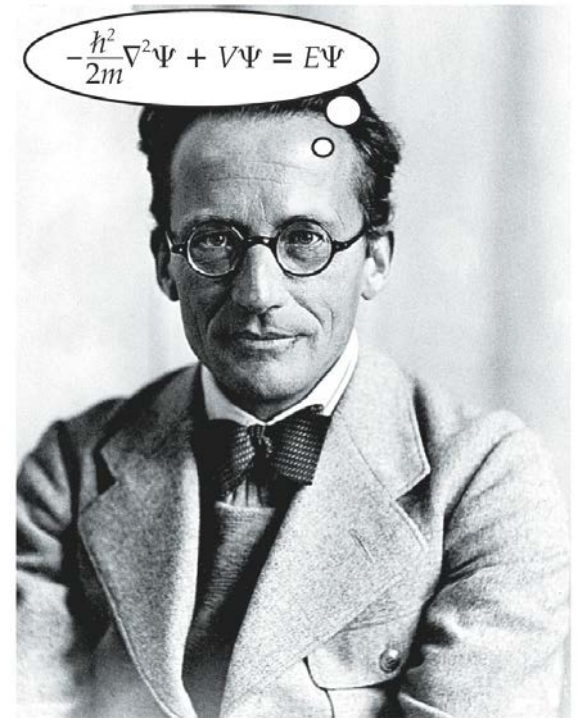
Risoluzione esatta possibile per l'atomo d'idrogeno ed altri sistemi monoelettronici. Soluzioni accettabili solo per certi valori dell'energia (autovalori): si determinano valori di  $E_n$  coincidenti con risultati di Bohr

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + (-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)\psi = E_{\text{TOT}}\psi$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -(2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \frac{Z^2}{n^2}$$

$n = n_r$  quantico principale

Quantizzazione dell'energia non arbitraria ma conseguenza di vincoli che la  $\psi$  deve soddisfare e attrazione di  $e^-$  dal nucleo

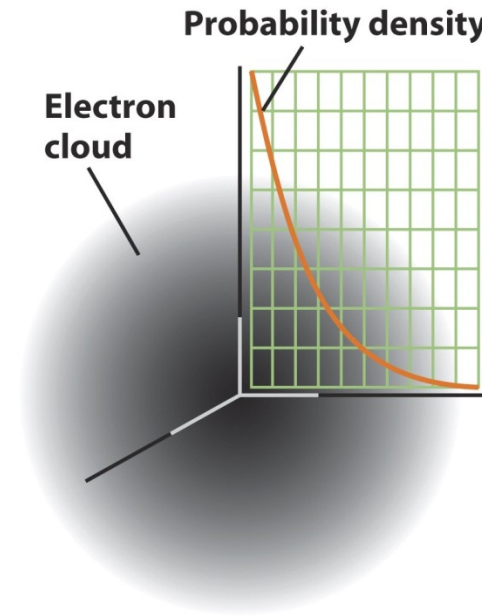
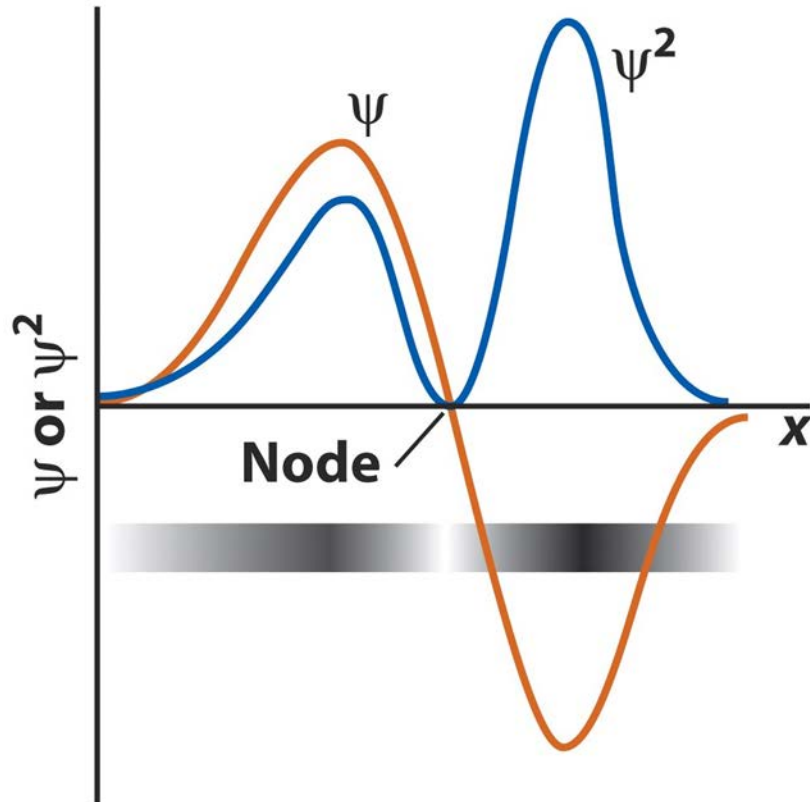


## Interpretazione di $\psi$ (Born)

$\psi(x,y,z)$  non ha significato fisico in sé:

tuttavia consente di valutare la probabilità di trovare una particella in un volumetto  $d\tau = dx dy dz$

**Probabilità** =  $\psi\psi^*d\tau$  è sempre **reale**  $\geq 0$  e soggetta a **normalizzazione**:  $\Sigma$  probabilità = certezza, ovvero:  $\int \psi\psi^*d\tau = 1$



# Orbitali Atomici (Atomi idrogeno e idrogenoidi-monoelettronici)

$\psi$  soluzioni esatte equazione di Schrödinger per un campo centrale di carica  $+Z$  caratterizzate da 3 numeri quantici (sistema 3D):

$n$  = numero quantico **principale**  $n = 1, 2, \dots$

determina l'energia: orbitali con lo stesso  $n$  sono degeneri

$l$  = nr quantico del **momento angolare orbitale**  $l = 0, 1, \dots, n-1$

determina la forma ( e la simmetria) di  $\psi$

0 1 2 3 4 ...

*s p d f g*

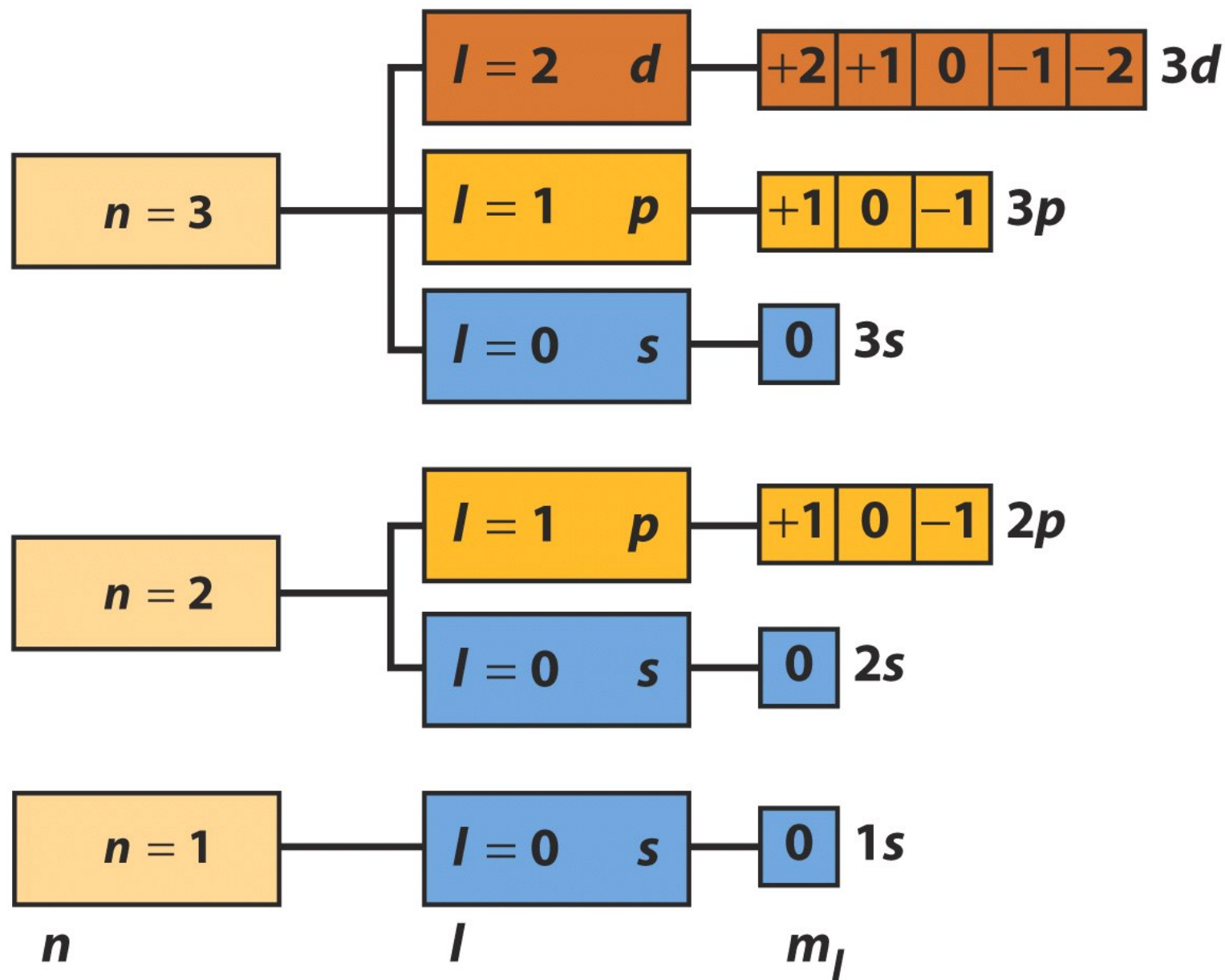
$m_l$  = numero quantico **magnetico orbitale**  $m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l$

determina l'orientazione nello spazio di  $\psi$

strato

sottostrato

orbitali



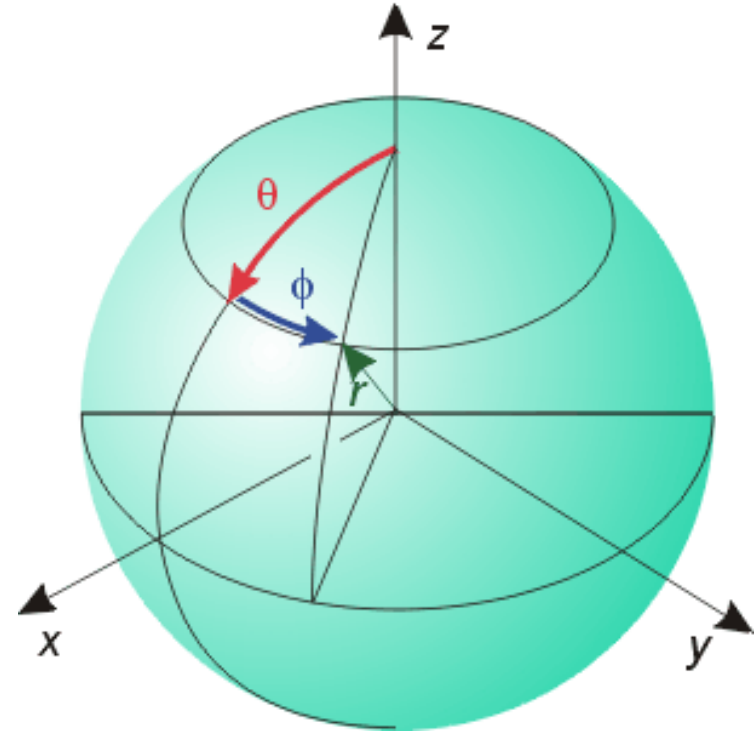
# Orbitali atomici dell'idrogeno

$\Psi$  funzioni spesso complesse, più comprensibili se trasformate in coordinate polari sferiche.

Possono essere scomposte in una componente radiale ed una angolare

$$\psi_{n,l,m}(x, y, z) \rightarrow$$

$$\rightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$



# Orbitali atomici dell'idrogeno

(a) Funzioni d'onda radiali

$n$	$l$	$R_{nl}(r)^{\dagger}$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\frac{2}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2e^{-Zr/3a_0}$

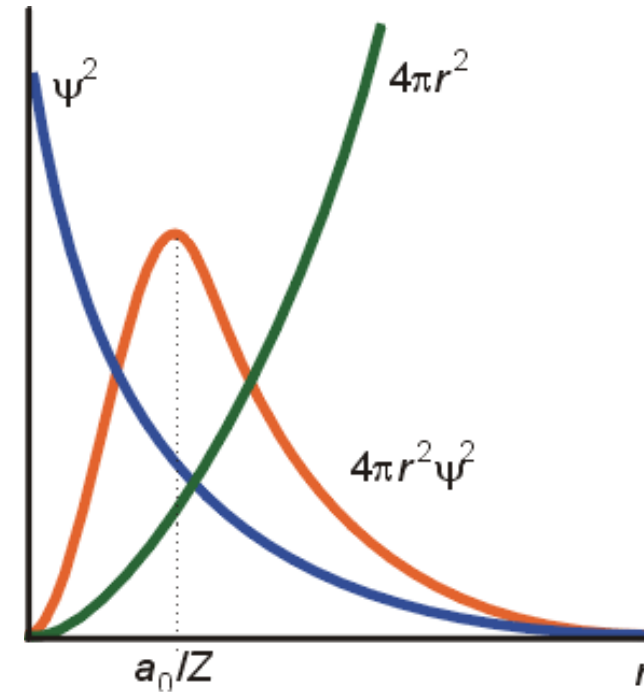
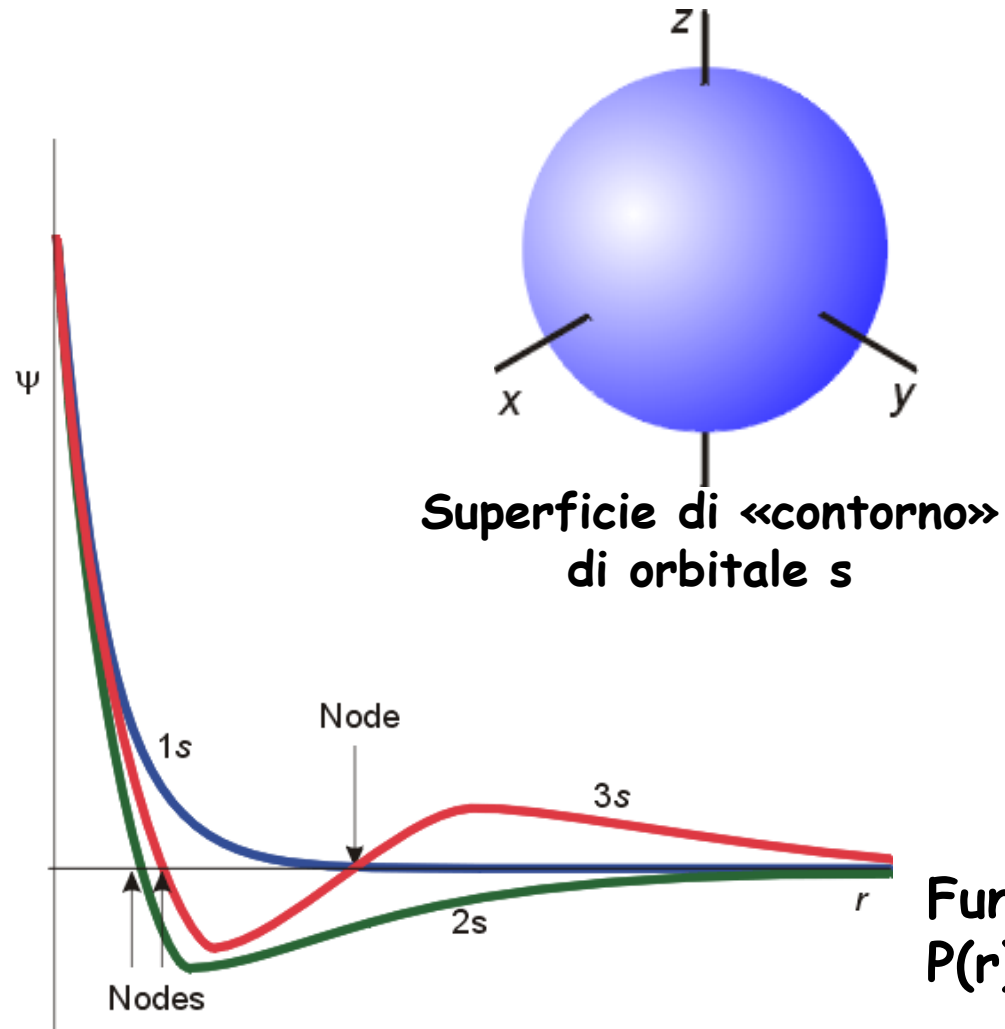
(b) Funzioni d'onda angolari

$l$	$m_l^{\dagger}$	$Y_{l, m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	$x$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
1	$y$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
1	$z$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
2	$xy$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
2	$yz$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
2	$zx$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
2	$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
2	$z^2$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} = 0.053 \text{ nm} = \text{raggio di Bohr}$$

In tutti i casi, meno che per  $m_l = 0$ , gli orbitali sono combinazioni lineari di quelli ottenuti con specifici valori di  $m_l$

# Orbitali s



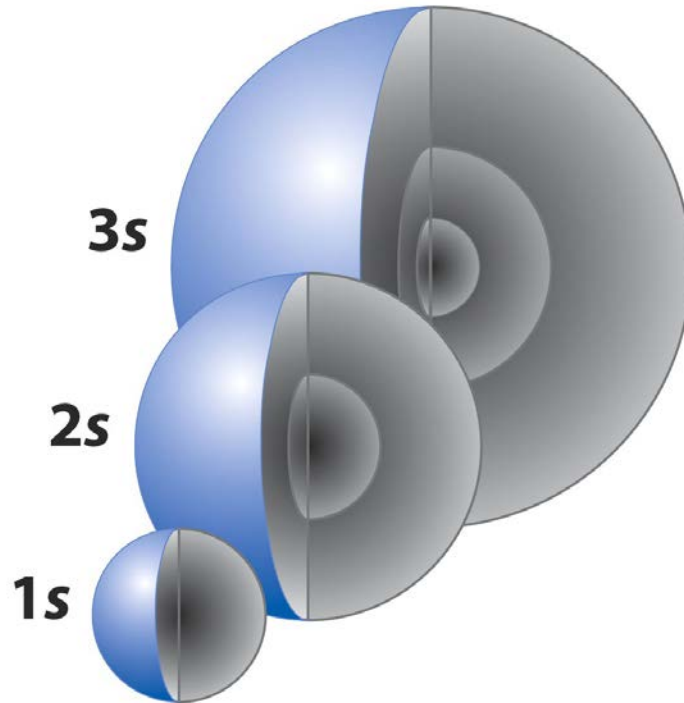
Funzione di distribuzione radiale  
 $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2$  per orbitale 1 s

$a_0$  = raggio di Bohr con  $n= 1$  e  $Z= 1$



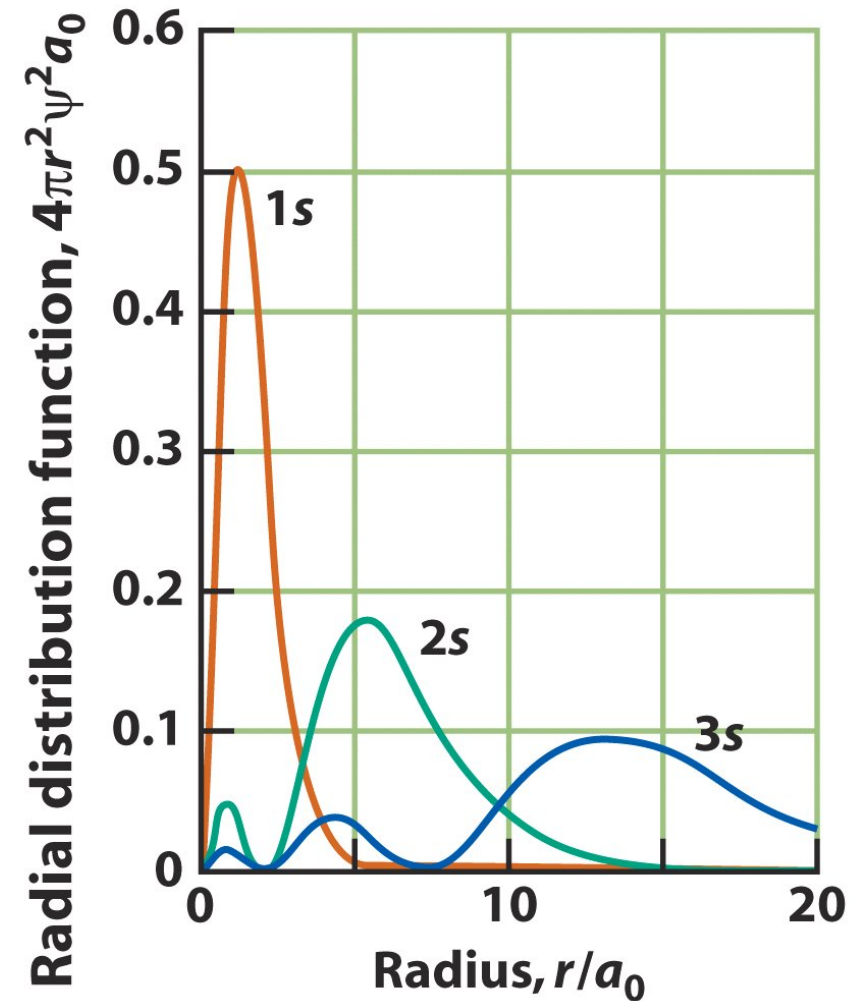
# Orbitali s

( $l = 0$ )



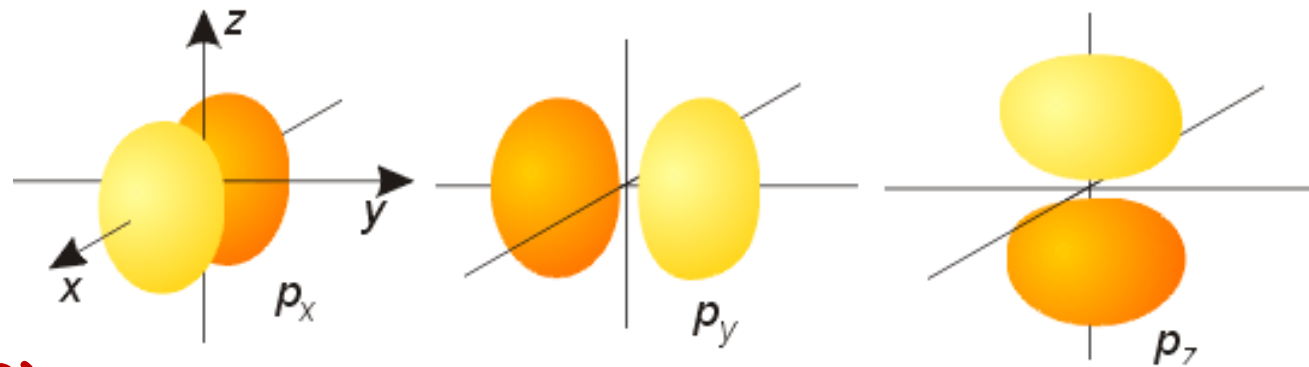
Le superfici di equiprobabilità sono sferiche. Superfici nodali (pure sferiche) = superfici su cui  $\psi = 0$ . Loro nr. varia con  $n$ : sono  $n-1 \Rightarrow E$  cresce con nr di nodi.

## Funzioni di distribuzione radiale

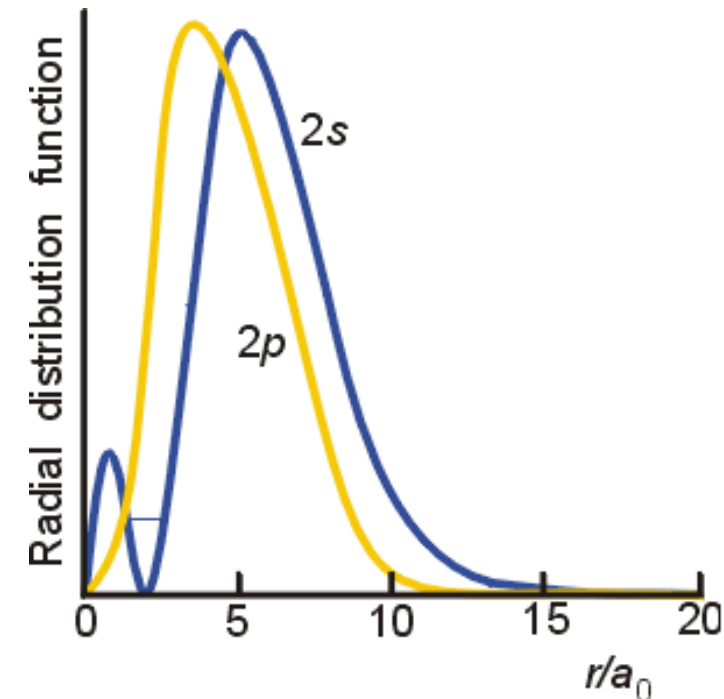
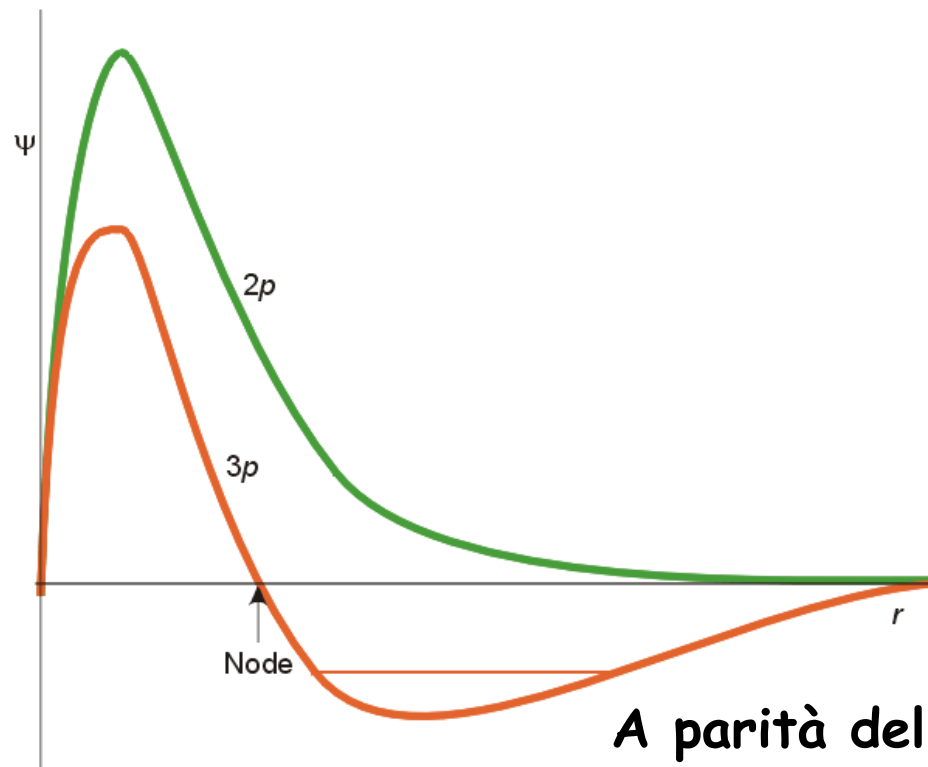


# Orbitali $p$

( $l = 1$ , da  $n = 2$ )

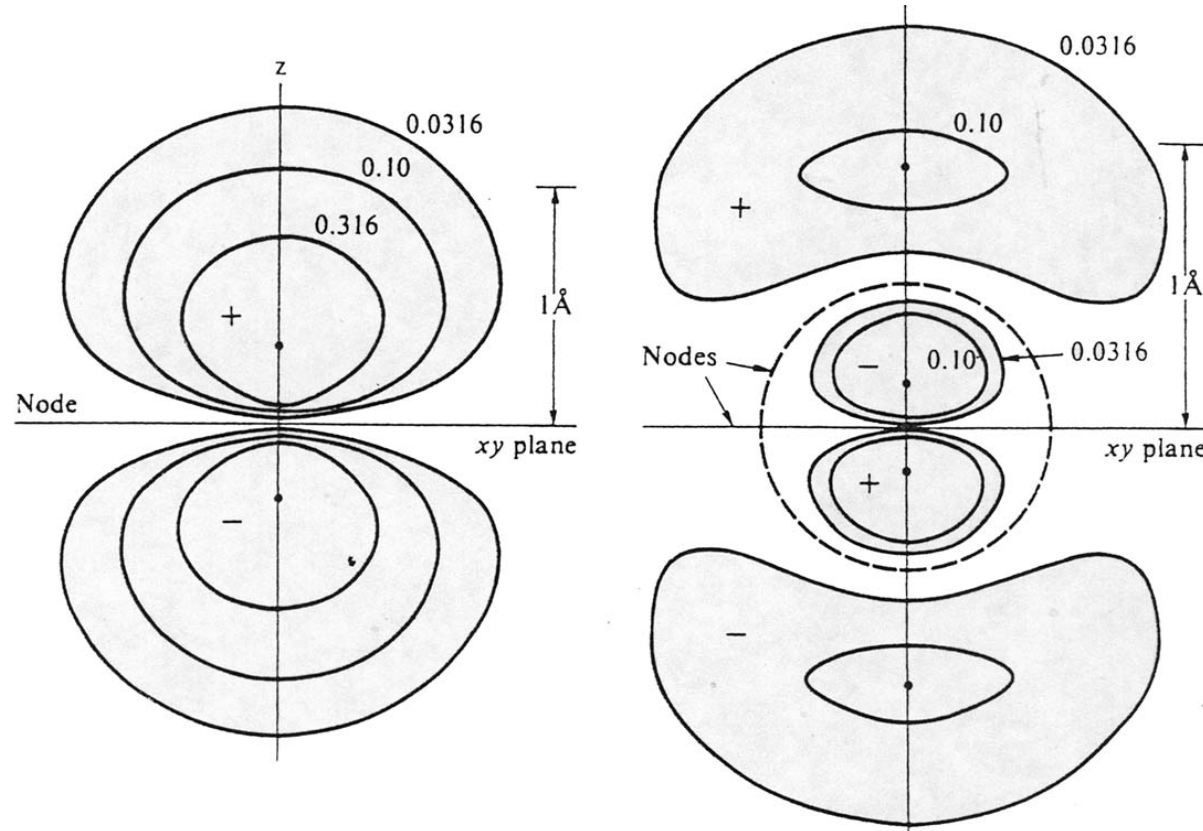


Superficie di «contorno» di orbitali  $p$ . Cambiamento di colore:  $\Psi$  ha segno (o fase) diversi.



A parità del nr. quantico princ.  $n$ , gli orbitali  $s$  sono più penetranti dei  $p$ : hanno un massimo più vicino al nucleo.

## Contorni di equiprobabilità di densità elettronica per orbitali $2p_z$ e $3p_z$



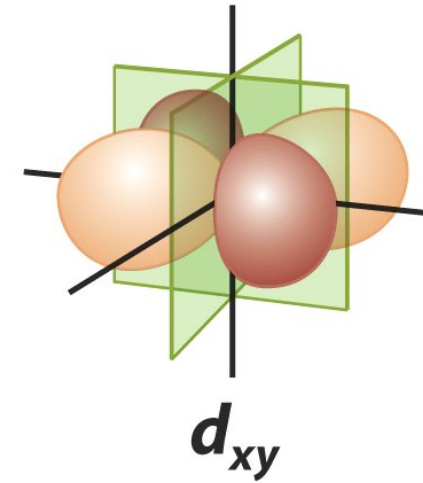
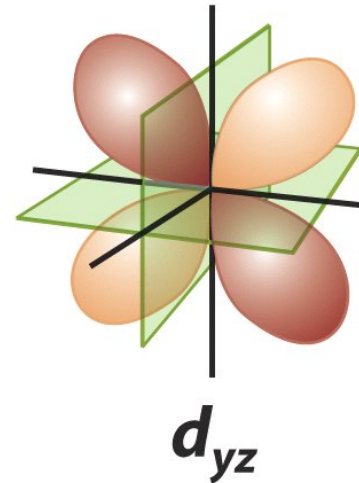
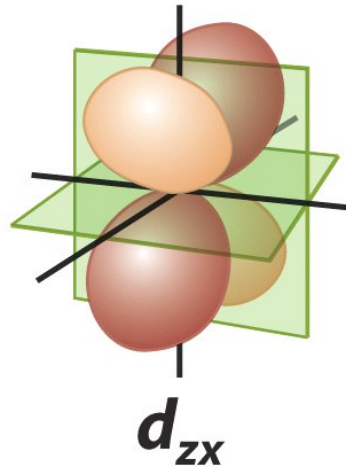
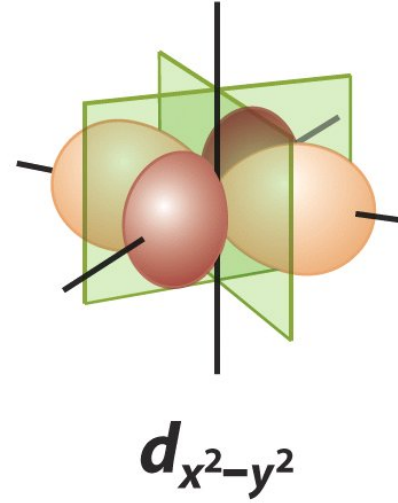
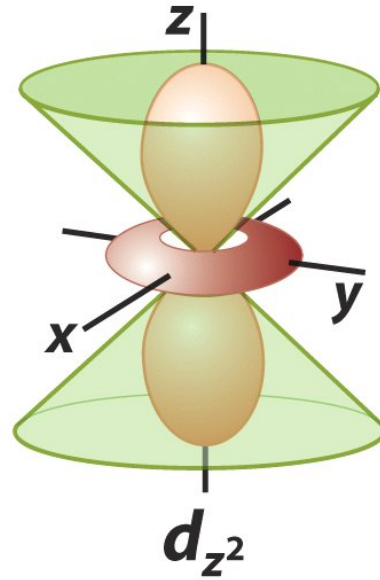
Electron density contours for  $2p_z$  and  $3p_z$  orbitals. The contour values are relative to the electron density maxima (indicated as dots). In the case of the  $3p_z$  orbital, the  $xy$  plane and a sphere of radius  $0.52 \text{ \AA}$  are nodal surfaces.

Le linee rappresentano valori costanti di densità elettronica  $\Psi^2$ , supposto 1 il valore sul max indicato con un punto centrale nella zona. I segni sono invece quelli della  $\Psi$ , i nodi i punti dove  $\Psi = 0$ .

# Orbitali $d$

( $l = 2, n \geq 3$ )

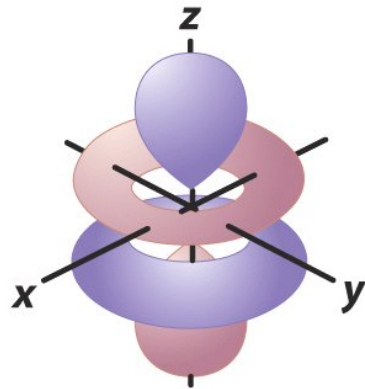
Cambiamento di colore:  $\Psi$   
ha segno (o fase) diversi.



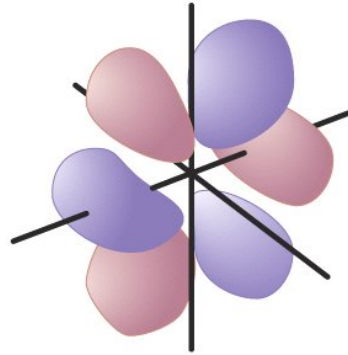
Particolarmente importanti per la chimica dei metalli di transizione

# Orbitali $f$ ( $l=3, n \geq 4$ )

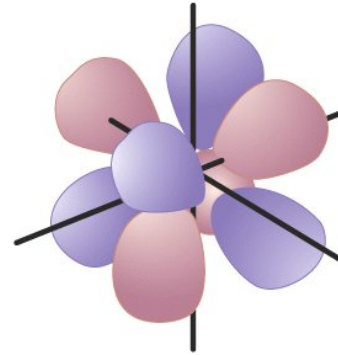
(importanti per la chimica dei Lantanidi e Attinidi)



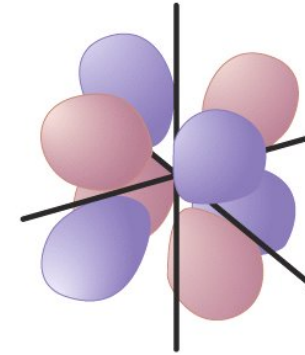
$$5z^3 - 3zr^2$$



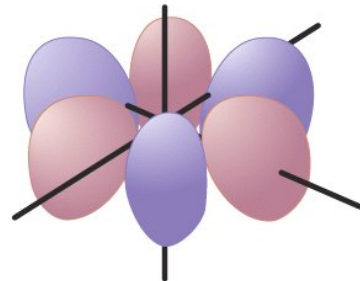
$$5xz^2 - xr^2$$



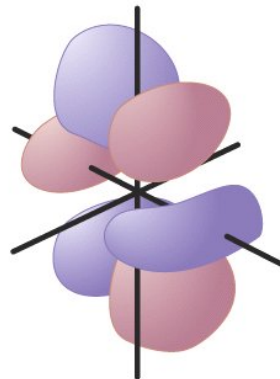
$$zx^2 - zy^2$$



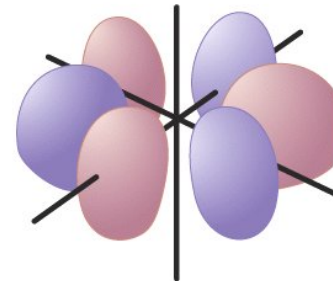
$$xyz$$



$$y^3 - 3yx^2$$



$$5yz^2 - yr^2$$



$$x^3 - 3xy^2$$