

**Introduzione alla Struttura Atomica**  
**per gli studenti dei Corsi di Studio della Scuola SAFE.**  
**Anno accademico 2019/2020**

**Docente del corso: Mario Amati**

## La funzione matematica

Una funzione matematica è una legge che relaziona i valori di una variabile a quelli di un'altra variabile. Per fare esempi di funzioni matematiche spesso si utilizzano le variabili  $x$  ed  $y$ , e la funzione che le relaziona si indica con  $f$ . Se scriviamo:

$$y = f(x)$$

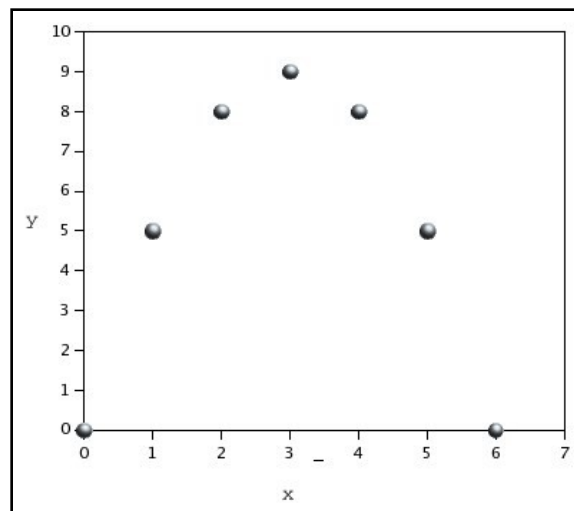
allora vogliamo dire che la funzione  $f$  associa i diversi valori della variabile  $x$  a particolari valori della variabile  $y$ . La variabile  $x$  è talvolta chiamata variabile indipendente, mentre la variabile  $y$  è detta dipendente. Si dice che  $y$  è funzione di  $x$  mediante la funzione  $f$ .

Dunque il passo fondamentale consiste nello stabilire il modo in cui si associano i valori della variabile  $x$  a quelli della variabile  $y$ , ovvero nel definire la funzione. Un modo molto semplice di definire  $f$  consiste nello scrivere una tabella come di seguito:

$y$	$x$
0	0
5	1
8	2
9	3
8	4
5	5
6	0

Possiamo rappresentare graficamente la funzione di sopra mediante il sistema di assi cartesiani riportati di seguito, ed etichettati come  $x$  ed  $y$ .

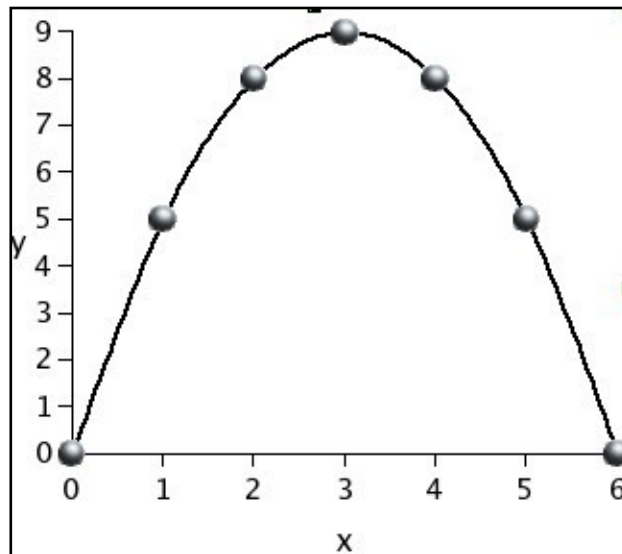
Nella figura di sotto, ciascuna delle coppie di punti  $(x,y)$  della tabella sono riportati come dei punti.



Come abbiamo visto, in questo modo associamo alcuni valori della variabile  $x$  a quelli della variabile  $y$  ed è possibile dare una rappresentazione grafica del tutto. In questo caso, possiamo sapere quali sono i valori assunti dalla variabile  $y$  quando sono noti cinque valori della  $x$ , ovvero i cinque valori riportati nella tabella di sopra. Non possiamo sapere quali valori sono assunti dalla variabile  $y$  quando  $x$  assume altri valori, ad esempio valori intermedi tra il valore 1 e 2, oppure altri valori minori di 1 o maggiori di 6. Un modo più sofisticato e più generale di definire la stessa funzione di sopra consiste nel definire una relazione del tipo:

$$y = 9 - (x-3)^2$$

Questa è la definizione della funzione matematica in forma analitica. Come si può facilmente verificare, i valori della  $y$  riportati in tabella sono calcolabili utilizzando la forma analitica, e sostituendo i valori 1, 2, 3, 4 e 5 alla variabile  $x$  della formula. Allo stesso modo, possiamo conoscere il valore della variabile  $y$  associato a qualunque altro valore della  $x$ . Si può riportare graficamente la funzione in forma analitica mediante la curva riportata di seguito.



Nella figura di sopra i punti riportati nella tabella sono stati nuovamente evidenziati.

L'utilizzo delle funzioni matematiche è di fondamentale importanza in qualunque scienza. Le funzioni, infatti, sono lo strumento principale utilizzato per la descrizione dei fenomeni naturali. Come esempio, consideriamo il moto della Terra intorno al Sole. Descrivere il moto della Terra significa conoscere la posizione della Terra rispetto al Sole in ogni istante di tempo. Esistono molti modi di definire la posizione della Terra, più o meno utili a seconda delle esigenze. Un modo molto utile è quello di sistemare il Sole all'origine di un sistema di assi cartesiani, che chiamiamo assi  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e definire la posizione della Terra rispetto al Sole mediante i tre valori della  $x$ , della  $y$  e della  $z$  associati alla Terra. Dunque, stabilire la posizione della Terra significa dare dei valori numerici alle tre variabili, ovvero definire una terna di valori  $(x,y,z)$ .

Conoscere istante per istante la posizione della Terra significa associare al valore assunto dalla variabile tempo, che chiamiamo  $t$ , un valore della  $x$ , uno della  $y$  ed uno della  $z$ . Ovvero definire una legge che associa il valore della  $t$  a quello della  $x$ , un'altra che

associa il valore della stessa  $t$  alla  $y$  ed una terza, ancora diversa, che associa il valore della  $t$  a quello della  $z$ . Questo concetto si esprime scrivendo:

$$x=f(t) ; y=g(t) ; z=h(t)$$

Ovvero la legge che relaziona la  $t$  alla  $x$  si etichetta come  $f$ , quella che associa  $t$  a  $y$  si etichetta come  $g$  e quella che associa  $t$  a  $z$  si etichetta come  $h$ . Si dice che  $x$  è funzione di  $t$  mediante  $f$ ,  $y$  è funzione di  $t$  mediante  $g$  e  $z$  è funzione di  $t$  mediante  $h$ .

### ***Un particolare tipo di funzione matematica: le onde***

Le onde sono un tipo di funzione caratterizzate dal fatto che evolvono nel tempo, e lo fanno in modo del tutto particolare. Il loro profilo rimane uguale nel tempo, ma lo stesso profilo si muove in una certa direzione ad una certa velocità. Per fare un esempio di onda, consideriamo l'esempio di funzione riportato in precedenza, la cui semplice definizione era stata ottenuta mediante i valori riportati in una tabella, che riportiamo nuovamente di seguito. La differenza, in questo caso, è che la relazione tra  $x$  ed  $y$  cambia istante per istante. Supponiamo che ad un certo istante di tempo  $t$ , diciamo  $t = 0$  s (zero secondi, ovvero l'istante di tempo che prendiamo come origine del tempo) abbiamo la stessa relazione vista prima.

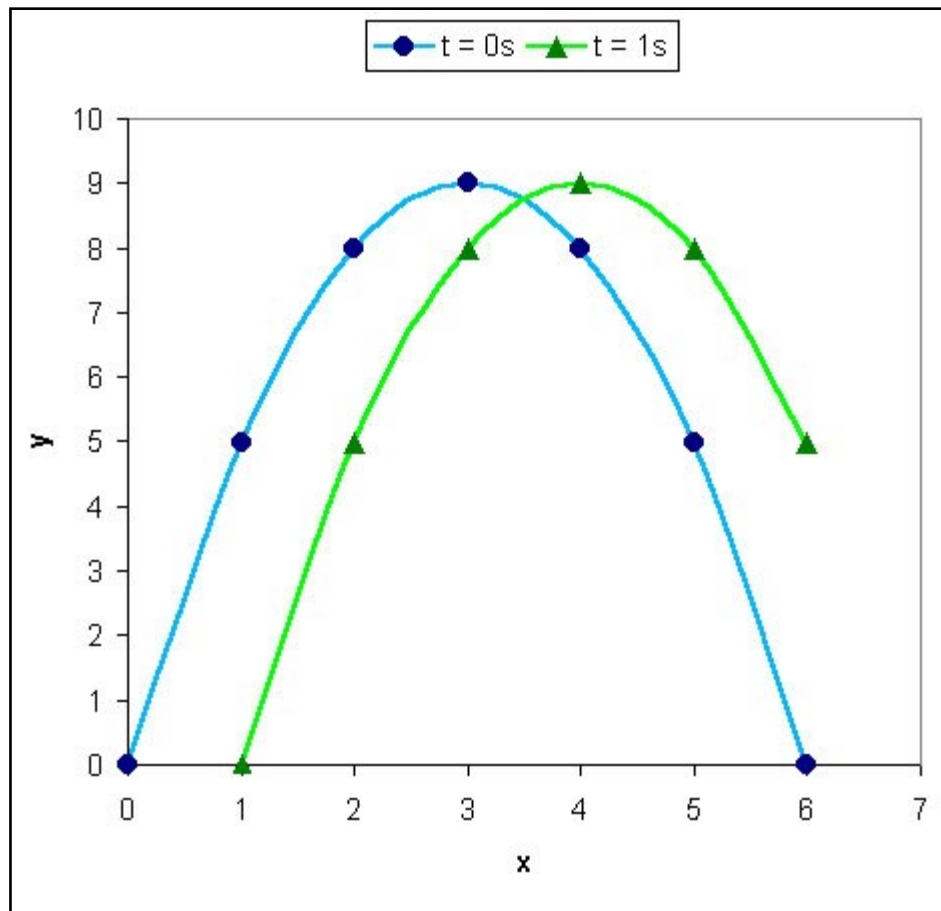
$y$	$x$
5	1
8	2
9	3
8	4
5	5
0	6

Ora, al tempo  $t= 1$  s la relazione tra  $x$  ed  $y$  diventa:

$y$	$x$
0	1
5	2
8	3
9	4

$y$	$x$
8	5
5	6

Ora se proviamo a mettere in grafico la variabile  $y$  contro la variabile  $x$  all'istante di tempo 0 s ed 1 s osserviamo che a  $t = 1$  s abbiamo lo stesso profilo della funzione spostato di una unità nella direzione positiva dell'asse delle  $x$ , come riportato nel grafico di sotto.



Dunque la nostra funzione in un secondo si è spostata nella direzione positiva dell'asse delle  $x$  di una lunghezza pari ad una unità delle  $x$  stesse. Se la nostra funzione è un'onda, allora al tempo  $t = 2$  s si sarà spostata ulteriormente di una unità lungo l'asse  $x$ , sempre mantenendo lo stesso profilo.

Adesso possiamo chiederci qual è la forma analitica di un'onda. Questa forma è:

$$y = f(x - v t)$$

dove  $v$  è la velocità di propagazione dell'onda. Se  $v$  è maggiore di zero, allora la propagazione è nella direzione positiva dell'asse delle  $x$ . Se  $v$  è minore di zero, allora la

propagazione è nella direzione negativa dell'asse delle  $x$ . Se  $v = 0$  allora non c'è alcuna propagazione, la funzione diventa:

$$y = f(x)$$

ed è cioè una normale funzione matematica. La nostra funzione in forma analitica era:

$$y = 9 - (x-3)^2$$

L'onda ad essa associata sarà:

$$y = 9 - [(x - v t) - 3]^2$$

Se vogliamo un'onda che nell'unità di tempo percorre una unità di  $x$ , allora  $v = 1 \text{ s}^{-1}$ , dunque la forma analitica della funzione rappresentata nel grafico di sopra sarà:

$$y = 9 - [(x - t) - 3]^2$$

Infatti quando  $t = 1 \text{ s}$ , allora il prodotto  $vt$  sarà unitario, dunque la funzione diventa:

$$y = 9 - [(x - 1) - 3]^2$$

Questo vuol dire che al posto della  $x$  della funzione originaria si deve mettere  $x-1$ , il che equivale a spostare verso destra la funzione matematica (come nelle tabelle di sopra e nel grafico di sopra). Quando  $t = 2 \text{ s}$ , allora la funzione diventa:

$$y = 9 - [(x - 2) - 3]^2$$

ed al posto della  $x$  si metterà  $(x - 2)$ , ovvero si trasla il profilo della funzione di due unità nella direzione positiva dell'asse delle  $x$ .

Se facciamo scorrere il tempo a partire dall'istante  $t = 0 \text{ s}$ , allora avremo il profilo della funzione che si muove con continuità lungo l'asse delle  $x$ , si muoverà con velocità costante pari a  $1 \text{ s}^{-1}$  (nel nostro esempio, ma in generale la velocità può essere qualsiasi). Tale comportamento è quello di un'onda.

In conclusione, se avete una generica funzione:

$$y = f(x)$$

e volete farne un'onda, allora dovete sostituire alla  $x$  il valore  $(x - v t)$ , questo vuol dire che la vostra funzione diventa l'onda:

$$y = f(x - v t)$$

### ***La Probabilità***

In natura esistono molti eventi che possono accadere o meno a seconda che varie condizioni si verificano. Tali condizioni spesso non sono conosciute, e sono variabili in modo non prevedibile. Dunque, come risultato, l'evento naturale che vogliamo osservare può o non può avvenire senza che noi siamo in grado di prevedere con sicurezza l'eventualità che si possa osservare.

Fortunatamente, sebbene non siamo in grado di sapere con certezza se l'evento avverrà o

meno, spesso possiamo quantificare l'eventualità che tale evento si verifichi. Il numero che quantifica tale eventualità è detto probabilità. Questo è un numero compreso tra zero ed uno (e dunque rappresentabile mediante percentuale), definito in modo che:

- 1) se la probabilità è uguale a zero l'evento è impossibile, dunque non potrà mai verificarsi;
- 2) se la probabilità è uguale ad 1 allora l'evento è sicuro, si verificherà sempre;
- 3) se la probabilità è intermedia all'ora l'eventualità è più o meno grande a seconda del valore numerico.

Il modo semplice con cui valutare la probabilità che si verifichi un certo evento consiste nell'eseguire un numero grande di esperimenti tutti il più possibile uguali tra loro. L'esito dell'esperimento può essere positivo o negativo, ed il numero di volte che l'esito sarà positivo sarà annotato. Allora, la probabilità che l'evento si verifichi è data da:

$$p = N / N_0$$

Dove  $N_0$  è il numero (grande) di esperimenti condotti, mentre  $N$  è il numero di esiti positivi. E' evidente dalla definizione di probabilità che essa sarà nulla se non si ha mai un esito positivo. Siccome  $N_0$  è un numero molto grande, allora converremo che l'evento è impossibile. Se invece  $N = N_0$ , allora la probabilità è uguale ad 1, ogni volta che si tenta l'esperimento, allora l'esito sarà sempre positivo, l'evento è da considerarsi sicuro.

Facciamo alcuni semplici esempi riguardanti il concetto di probabilità. Il più semplice di tutti è il lancio della moneta. Consideriamo come riuscito l'esperimento se dopo il lancio esce "testa", mentre l'esperimento non sarà riuscito se dopo il lancio esce "croce". Se eseguiamo un numero enorme di lanci, allora troveremo che la probabilità che l'evento si verifichi (che esca "testa") sarà uguale a 0,50 (oppure 50%), perché praticamente la metà dei lanci darà come risultato "testa". La probabilità sarà data dal numero di possibili uscite che consideriamo positive, ovvero una sola riuscita ("testa") diviso per il numero totale di uscite che in via di principio hanno la stessa possibilità di verificarsi, cioè due ("testa" e "croce").

Consideriamo un secondo semplice esempio. Abbiamo un'urna contenente 19 palline bianche ed una pallina nera. Il nostro esperimento consiste nell'estrarre una pallina dopo aver agitato per bene. L'esperimento si considera riuscito se verrà estratta la pallina nera. Anche in questo caso, se eseguiamo un numero enorme di esperimenti ed annotiamo quante volte sarà estratta la pallina nera allora troveremo che la probabilità sarà uguale ad un ventesimo oppure 5%, cioè al numero di palline nere (uno) diviso il numero di palline totali (venti). Se le palline nere fossero state 4, e quelle bianche 16, allora la probabilità sarebbe stata 4/20, oppure 20%. In questo secondo caso quantifichiamo la probabilità che l'evento si verifichi come 4 volte più probabile rispetto al caso di una sola pallina nera. Questa è l'utilità del concetto di probabilità. E' un numero che ci dà l'opportunità di valutare quantitativamente quanto sia possibile che un evento si verifichi.

### ***Il principio di indeterminazione di Heisenberg***

Consideriamo ora un problema più complesso: il moto della Terra intorno al Sole. Sappiamo che il Sole e la Terra interagiscono in modo gravitazionale, e possiamo dire

che il Sole esercita sulla Terra una forza di attrazione che conosciamo. Supponiamo di sapere che all'istante di tempo  $t = 0$  s, la Terra si trovi in una certa posizione nota rispetto al Sole, e che allo stesso istante  $t = 0$  s viaggi con una velocità nota  $v$ . Posizioniamo il Sole al centro di un sistema di assi cartesiani ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e la Terra nella posizione nota. Allora, conoscendo l'equazione di Newton:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

dove  $m$  è la massa della Terra,  $\mathbf{F}$  ed  $\mathbf{a}$  sono i vettori forza (la forza gravitazionale esercitata dal Sole sulla Terra) ed accelerazione della Terra. Conoscendo posizione e velocità della Terra al tempo  $t = 0$  s, possiamo conoscere con certezza la posizione della Terra al tempo 1 s, 2 s, 3 s ed in qualunque altro istante di tempo successivo (ma anche ad istanti di tempo precedenti). Dunque, sappiamo istante per istante i valori delle coordinate  $x$ ,  $y$  e  $z$ , ovvero sono note le funzioni:

$$x = f(t)$$

$$y = g(t)$$

$$z = h(t)$$

Dunque, sappiamo posizione e velocità della Terra in ogni istante di tempo futuro (per la velocità va fatta la derivata di  $f$ ,  $g$  ed  $h$  rispetto al tempo). Questo significa conoscere la traiettoria della Terra con assoluta certezza.

Il risultato ottenuto è assolutamente certo, non avete dubbi che la vostra previsione su posizione e velocità sia soddisfatta. Dunque il moto della Terra è assolutamente deterministico, la probabilità che la Terra abbia una certa velocità e posizione in accordo all'equazione di Newton ad un certo istante di tempo è sempre unitaria, dunque è una certezza.

L'esempio del moto della Terra può essere esteso a qualunque corpo avente una massa che possiamo definire di tipo macroscopico. Va bene per una galassia, per un pianeta, per un'autovettura, per un granello di polvere, per una proteina. Fino alla fine dell'ottocento si riteneva che l'equazione di Newton (o analoghe formulazioni che rientrano nella cosiddetta *meccanica classica*) fosse applicabile a qualunque corpo, dal più piccolo al più grande. In seguito, però, si scoprì che questo non era vero per corpi di massa molto piccola, come un elettrone. Essi, invece, seguono delle leggi completamente diverse, che non obbediscono alla legge di Newton. In questi casi la traiettoria non esiste, come sancito dal noto *principio di indeterminazione di Heisenberg*. Secondo questo principio, tanto migliore è la conoscenza della posizione di un corpo, tanto peggiore è la conoscenza della sua velocità, e viceversa. Posizione e velocità sono relazionate secondo un'equazione dipendente dalla massa dell'oggetto data da:

$$\Delta x \Delta(mv_x) > h / (4\pi)$$

dove  $\Delta x$  è l'incertezza sulla posizione della  $x$ , e  $\Delta(mv_x)$  è l'incertezza sulla quantità di moto (massa per velocità) del corpo lungo lo stesso asse  $x$ . Tali grandezze sono di fatto le deviazioni standard, ma per i nostri scopi si possono considerare una generica misura dell'incertezza di una variabile.  $h$  è la costante di Plank, misurabile, e pari a  $6,6 \times 10^{-34}$  J s. Bisogna notare che un'equazione simile può esser scritta anche per la coordinata  $y$  e la coordinata  $z$ , di seguito ci limiteremo a considerare solo la coordinata  $x$ .



L'equazione di sopra può essere scritta portando la massa al denominatore, secondo l'equazione:

$$\Delta x \Delta(v_x) > h / (4\pi m)$$

Dunque il prodotto delle incertezze sulla posizione e velocità deve essere maggiore di una certa quantità. Tanto minore è la massa, tanto maggiore deve essere il prodotto delle incertezze sulla  $x$  e sulla  $v_x$ . Se conoscete con assoluta certezza la posizione, ovvero  $\Delta x = 0$ , allora  $\Delta(v_x)$  è infinita, dunque non sapete nulla sulla velocità perché la sua incertezza è infinita. Allo stesso modo, se conoscete con assoluta certezza la velocità ( $\Delta v_x = 0$ ), non sapete nulla sulla posizione. Dunque, è assolutamente impossibile conoscere la traiettoria di un corpo, ovvero è impossibile avere la conoscenza assoluta di posizione e velocità di un corpo istante per istante.

Il principio di indeterminazione di Heisenberg rappresentò una rivoluzione nel campo della fisica. La possibilità di conoscere e prevedere con assoluta certezza il moto dei corpi venne negata. Ma ci possiamo domandare come mai per oggetti macroscopici possiamo ancora parlare di traiettorie e prevederne il moto con equazioni come l'equazione di Newton. Il punto è che il principio di indeterminazione di Heisenberg non ci vieta di conoscere posizione e velocità contemporaneamente, a patto di accontentarci di conoscerle con una certa incertezza. Questa incertezza è tanto minore quanto maggiore è la massa del corpo che stiamo considerando. Incertezza minore significa migliore conoscenza di posizione e velocità, dunque tanto maggiore è la massa, tanto migliore sarà la conoscenza della posizione e della velocità, tanto migliore sarà l'identificazione della traiettoria del corpo. Per oggetti macroscopici, la massa sarà tanto grande che il termine  $h / (4\pi m)$  sarà molto piccolo, e di fatto non ci sono incertezze su posizione e velocità. Quando però la massa è molto piccola, come avviene con un elettrone, le incertezze sono così grandi che risulta impossibile parlare di traiettoria.

### ***L'atomo di idrogeno e definizione dell'orbitale molecolare***

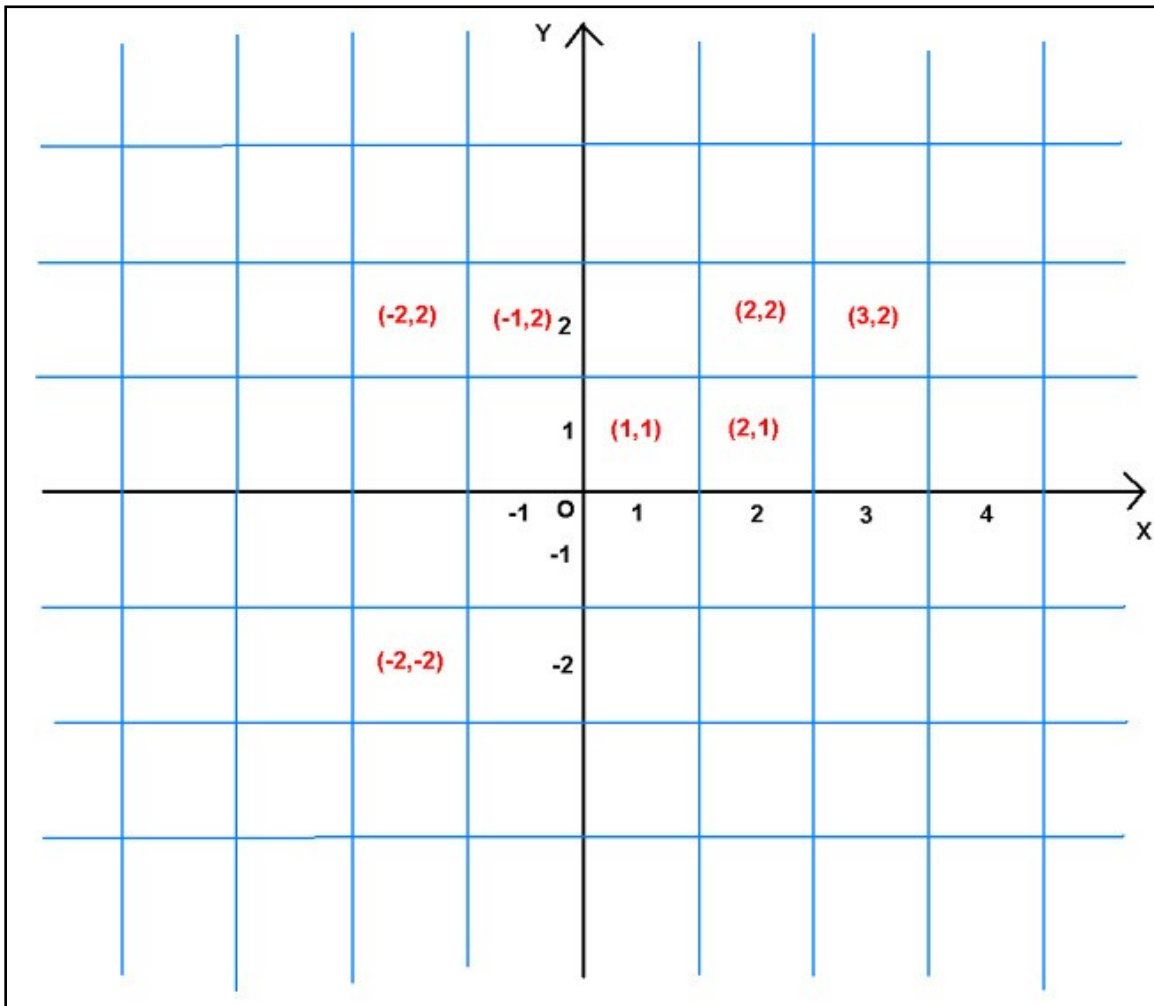
L'atomo di idrogeno è l'atomo più semplice che esista. Il suo isotopo più diffuso è costituito da un nucleo molto semplice, contenente un solo protone, intorno al quale staziona un solo elettrone. Ciò che tiene insieme il nucleo e l'elettrone è l'interazione elettrostatica di tipo attrattivo tra l'elettrone, carico negativamente, ed il protone (il nucleo) carico positivamente. Si può essere indotti a considerare il moto dell'elettrone intorno al nucleo in modo analogo al moto della Terra intorno al Sole. Tale similitudine può sembrare giustificata da diverse osservazioni. Il protone è molto più pesante dell'elettrone. La massa del protone è  $1,7 \times 10^{-27}$  kg, mentre quella dell'elettrone è  $9,1 \times 10^{-31}$  kg, circa 1000 volte minore. Allo stesso modo il Sole è molto più pesante della Terra. La forza di interazione attrattiva (forza di Coulomb) tra l'elettrone ed il protone ha una forma simile all'interazione gravitazionale Terra-Sole, entrambe dipendono solo dalla distanza tra i due corpi, in modo inversamente proporzionale alla distanza al quadrato, ovvero mediante espressioni del tipo:

$$F = k / r^2$$

Dove  $k$  è un termine costante una volta definite le masse o le cariche dei corpi interagenti

a seconda dei casi. Per quanto detto, sembrerebbe che l'elettrone possa orbitare intorno al nucleo in modo molto simile a come la Terra orbita intorno al Sole. Per questo motivo, termini come "orbitare" (o "orbitale" come vedremo in seguito) rimangono tuttora in uso anche per descrivere il comportamento degli elettroni negli atomi, ma la similitudine tra la Terra e l'elettrone è assolutamente fuori luogo. In base al principio di indeterminazione di Heisenberg, l'elettrone non può avere una traiettoria ad esso assegnata. Non possiamo affatto immaginarci l'elettrone come un pianeta che descrive orbite ellittiche intorno al Sole. Tutto quello che possiamo fare è assegnare a ciascuna posizione nello spazio una probabilità di trovare l'elettrone. Ed ecco come questo può essere fatto.

Consideriamo per semplicità un sistema bidimensionale. Ovvero supponiamo che l'elettrone si possa muovere su un piano, dunque in uno spazio bidimensionale, invece che nelle tre dimensioni dello spazio. Sistemiamo il nucleo dell'atomo di idrogeno al centro di un sistema cartesiano bidimensionale, e tracciamo i due assi x ed y tra loro perpendicolari. A questo punto dividiamo lo spazio in tanti quadrati, tutti della stessa superficie. Ciascuno di questi quadrati può essere identificato dalle coordinate x ed y in



cui è stato centrato. Il grafico di seguito dovrebbe chiarire le idee:

Come vedete lo spazio cartesiano è stato diviso in tanti quadrati di lato unitario mediante le linee sottili di colore blu, e ciascun quadrato è stato etichettato con due numeri tra parentesi (in rosso) che rappresentano le coordinate x e y in cui il quadrato è stato centrato.

Come detto, non possiamo sapere istante per istante dove si trova l'elettrone, perché il principio di indeterminazione di Heisenberg impedisce che possa essere definita una traiettoria per l'elettrone. Come detto la fisica classica non è applicabile all'elettrone. Altre leggi (diverse da quella di Newton per intenderci) devono essere utilizzate. Secondo queste leggi, che rientrano nella teoria nota come meccanica quantistica, possiamo solo dire qual è la probabilità che l'elettrone possa essere trovato in uno dei quadrati disegnati sopra. Supponiamo di conoscere tale probabilità e di assegnare i valori della stessa ai quadrati nel seguente modo:

$(x,y)$	$\rho$
(1,1)	0.020
(2,1)	0.010
(1,2)	0.010
(-1,2)	0.010
(2,2)	0.005
(-2,-2)	0.005
(-2,2)	0.005

Nella tabella di sopra con  $\rho$  abbiamo indicato la probabilità di trovare l'elettrone, mentre le coppie  $(x,y)$  identificano il quadrato come detto in precedenza. Quello che abbiamo fatto consiste nel definire una funzione che assegna una probabilità ( $\rho$ ) ad una coppia di numeri  $(x,y)$  interi. Dunque abbiamo definito una funzione di due variabili.

$$\rho = f(x,y)$$

Possiamo anche definire la probabilità in un modo equivalente. Ovvero possiamo scrivere:

$$\rho = \Psi^2(x,y) S$$

dove S è la superficie del quadrato (sono tutte uguali ed unitarie nel nostro caso) e  $\Psi(x,y)$  è una funzione della posizione che elevata al quadrato e moltiplicata per la superficie del quadrato ci dà la probabilità di trovare l'elettrone in quel quadrato. L'operazione fatta è immediata, definire la  $\Psi(x,y)$  è molto semplice, una volta conosciuta la  $f(x,y)$ .

Dall'analisi della tabella possiamo notare che la probabilità di trovare l'elettrone nel quadrato (1,1) è maggiore della probabilità di trovarlo nei quadrati più lontani, come il

(2,1), (2,2). Sembra dunque che maggiore è la distanza del quadrato dall'origine del sistema di assi (cioè dal nucleo), minore sarà la probabilità di trovare l'elettrone. Inoltre, la probabilità di trovare l'elettrone in quadrati equidistanti dal nucleo è la stessa. Torneremo di nuovo su questo punto.

Come possiamo mettere la funzione  $\rho$  in forma analitica? Possiamo fare in modo che i quadrati diventino sempre più piccoli, tanto da diventare assimilabili ad un punto. In matematica questo processo porta ad individuare dei quadrati che si dicono infinitesimali, ma per i nostri scopi basterà immaginarli come dei quadrati estremamente piccoli. A questo punto la loro posizione non può essere più individuata da numeri interi, a differenza di prima, ma da tutti i numeri reali da meno infinito a più infinito, dunque la probabilità di trovare l'elettrone diventa:

$$\rho = \Psi^2(x,y) \delta S$$

dove adesso  $\Psi(x,y)$  è definita in tutto lo spazio cartesiano, per qualunque  $x$  ed  $y$  reali (positivi e negativi) e  $\delta S$  rappresenta il quadratino molto piccolo. In realtà, adesso non ha più senso dare una forma alla superficie piccola che stiamo considerando, proprio perché è molto piccola. Diventa qualcosa di assimilabile ad un punto dello spazio e non ci interessa sapere qual è la sua forma. Dunque, d'ora in poi  $\delta S$  sarà chiamato l'elemento di superficie.  $\rho$  è la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di superficie centrato alle coordinate  $x$  e  $y$ . Possiamo dire in modo un po' meno proprio, ma più diretto, che  $\rho$  è la probabilità di trovare l'elettrone nel punto dello spazio  $(x,y)$ .

La funzione  $\Psi(x,y)$  è detta *orbitale atomico*, dunque l'orbitale atomico è la funzione delle due coordinate  $x$  e  $y$  che elevata al quadrato e moltiplicata per l'elemento di superficie ci dà la probabilità di trovare l'elettrone nello stesso elemento di superficie. Essa avrà le unità di misura di un inverso di una superficie sotto radice quadrata, dunque di un inverso di una lunghezza ( $m^{-1}$  nel Sistema Internazionale).

In realtà l'elettrone si trova in uno spazio tridimensionale. In questo caso valgono esattamente gli stessi discorsi di sopra, con la differenza che ora la probabilità  $\rho$  diventa una funzione delle variabili  $x$ ,  $y$  e  $z$ , dunque:

$$\rho = f(x,y,z) = \Psi^2(x,y,z) \delta V$$

Dove al posto dell'elemento di superficie abbiamo inserito l'elemento di volume  $\delta V$ . Dunque, per ricapitolare, possiamo solo conoscere la probabilità di trovare l'elettrone in un volumetto molto piccolo centrato in un punto dello spazio  $(x,y,z)$ . Per sapere qual è questa probabilità si eleva al quadrato una funzione, detta orbitale atomico, calcolata nel punto  $(x,y,z)$  di interesse. La si moltiplica per il volumetto in questione e si ha la probabilità di trovare l'elettrone in quello stesso volumetto. Si lascia al lettore la dimostrazione che le unità di misura dell'orbitale atomico nel Sistema Internazionale è data da  $m^{-3/2}$ .

Di seguito cominceremo a parlare in maggior dettaglio dell'orbitale molecolare.

### ***Gli orbitali atomici dell'atomo di idrogeno***

Nell'ultimo paragrafo abbiamo introdotto il concetto di orbitale molecolare ed abbiamo

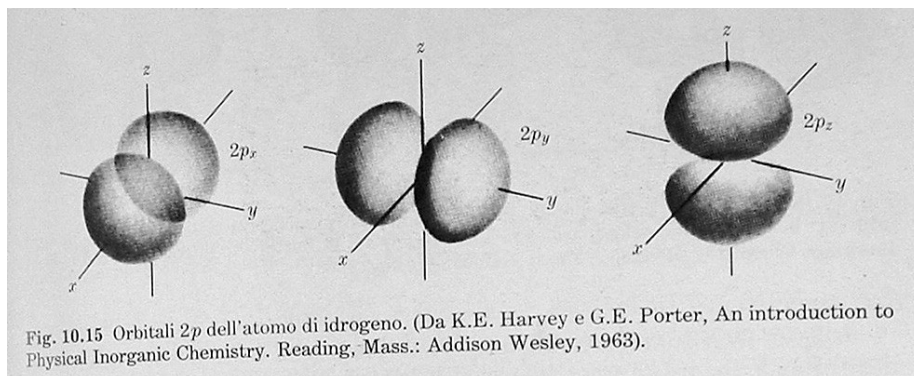
accennato alla forma di quest'ultimo nel caso dell'atomo di idrogeno. Si è detto che la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore vicino al nucleo e tende a ridursi man mano che ci si allontana da questo. Inoltre la probabilità sembra essere la stessa a distanze uguali dal nucleo. Questa è la situazione che si incontra quando l'atomo di idrogeno si trova in condizioni ambientali normali, ovvero a temperatura ambiente senza nessuna particolare sollecitazione esterna (come scariche elettriche o esposizione a radiazione elettromagnetica). In condizioni normali, praticamente tutti gli atomi di idrogeno si trovano in uno stato che viene detto *stato fondamentale*. Ed è a questo stato che abbiamo fatto riferimento nel paragrafo precedente. Ci chiediamo come si comporta l'elettrone nello stato fondamentale, ovvero come è distribuita nello spazio la probabilità di trovare l'elettrone. Per fare questo dobbiamo prendere in considerazione l'orbitale atomico relativo allo stato fondamentale, perché sappiamo che l'orbitale atomico elevato al quadrato ci dà informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone nei vari punti dello spazio. L'orbitale atomico relativo allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno si chiama orbitale 1s. Questo sarà indicato di seguito come  $\Psi_{1s}$  ed ha la particolarità di avere simmetria sferica. Simmetria sferica, per quanto ci riguarda, vuol dire che l'insieme dei punti sui quali i valori di  $\Psi_{1s}^2$  sono uguali giacciono su una sfera centrata sull'origine del sistema cartesiano tridimensionale (all'origine abbiamo posto il nucleo). In altre parole, se prendete un qualunque punto dello spazio, e a partire da questo unite con una curva tutti i punti dello spazio in cui  $\Psi_{1s}^2$  è sempre lo stesso, allora la curva deve essere tracciata su una sfera centrata sull'origine e di raggio uguale alla distanza tra l'origine ed il primo punto che avete scelto. Per questo motivo, l'orbitale  $\Psi_{1s}$  viene rappresentato come una sfera. Questo vuol anche dire che il valore dell'orbitale (ed anche il suo quadrato) dipenderà solo dalla distanza tra il punto considerato e l'origine del sistema cartesiano, dunque si può scrivere come una funzione della distanza r:

$$\Psi_{1s} = \Psi_{1s}(r)$$

Ma l'orbitale  $\Psi_{1s}$  non è l'unico osservabile nel caso dell'atomo di idrogeno. Sottoponendo un campione di idrogeno a forti sollecitazioni esterne, come una scarica elettrica oppure riscaldandolo a temperature molto alte, è possibile che l'atomo venga trovato in uno stato differente dallo stato fondamentale. Questo stato sarà associato ad un orbitale differente, con caratteristiche diverse e una distribuzione di probabilità posizionale dell'elettrone nello spazio differente. Esisteranno stati in cui la distribuzione spaziale dell'elettrone non è più a simmetria sferica, ma presenta una simmetria differente. Uno di questi è associato all'orbitale di tipo  $2p_z$ , che si indicherà come  $\Psi_{2p_z}$ . Se eleviamo al quadrato l'orbitale in questione otteniamo informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone nello spazio, come sempre a partire dagli orbitali atomici. Se scegliamo un punto qualunque dello spazio, ad una certa distanza dal nucleo, e tracciamo la superficie sulla quale la probabilità posizionale è sempre uguale, allora in questo caso non otteniamo affatto una sfera, ma una superficie particolare, costituita da due lobi identici che puntano lungo l'asse z (da cui il nome  $2p_z$ ) in direzioni opposte. Per questo, orbitale viene rappresentato mediante due lobi come rappresentato di seguito.

Altri possibili orbitali sono l'orbitale 2s ( $\Psi_{2s}$ ) la cui distribuzione di probabilità posizionale sarà anche di tipo sferico (come l'1s), ma questo non vuol dire che l'1s ed il 2s sono identici. Essi avranno comunque valori di probabilità diversi anche alla stessa distanza r, e, come vedremo, l'orbitale 2s è associato ad una distanza media elettrone-

nucleo maggiore. Ed ancora possiamo ritrovare altri stati dell'atomo di idrogeno associati ad orbitali atomici differenti. Gli orbitali  $2p_x$  e  $2p_y$  sono identici all'orbitale  $2p_z$  descritto prima, l'unica differenza è che si sviluppano lungo l'asse x e y rispettivamente, e sono rappresentati di seguito.



Come vedremo nel prossimo paragrafo, le caratteristiche degli orbitali possono essere descritte mediante un set di numeri interi, detti numeri quantici.

### ***I numeri quantici dell'atomo di idrogeno e l'energia degli orbitali atomici***

Come visto in precedenza, esistono vari orbitali atomici assegnati all'atomo di idrogeno, ciascuno con caratteristiche diverse. Per identificare i diversi orbitali atomici sono stati introdotti dei valori numerici interi detti numeri quantici. Distinguiamo il numero quantico principale, numero quantico di momento angolare (o azimutale), numero quantico di momento magnetico.

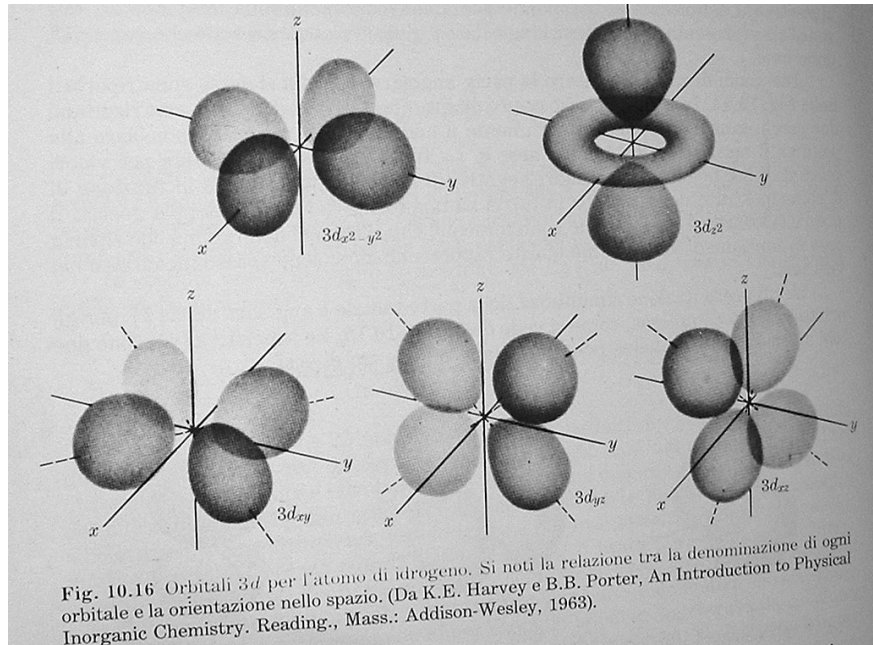
Il numero quantico principale (indicato con la lettera  $n$ ) può prendere i valori interi 1, 2, 3 e così via. Questo numero quantico è scritto come primo numero che identifica l'orbitale atomico. Dunque, nell'orbitale  $1s$  il numero quantico  $n$  è uguale a 1, negli orbitali  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  il numero quantico principale è 2, negli orbitali  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3d_{xy}$  il numero quantico principale è uguale a 3 e così via.

Il numero quantico di momento angolare si indica con la lettera  $l$ . Questo assume i valori interi da 0 a  $(n-1)$ . Dunque, quando  $n$  è uguale a 1 abbiamo un solo possibile valore di  $l$ , cioè  $l = 0$ . Quando  $n = 2$  il numero quantico  $l$  assume i valori 0 ed 1. Quando si cita l'orbitale atomico, al posto di enunciare il numero associato ad  $l$ , si utilizza la lettera  $s$  per  $l = 0$ , la lettera  $p$  per  $l = 1$ , la lettera  $d$  per  $l = 2$  e la lettera  $f$  per  $l = 3$ . Dunque, quando  $n = 2$ , allora abbiamo  $l = 0$  (cioè l'orbitale  $2s$ ) ed  $l = 1$  (cioè l'orbitale  $2p$ ). Quando  $n = 3$ , abbiamo  $l = 0, 1$  e  $2$ , dunque orbitali  $3s$ ,  $3p$  e  $3d$ . Quando  $n = 4$  abbiamo  $l = 0, 1, 2, 3$ , dunque gli orbitali di tipo  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  e  $4f$ .

Il numero quantico magnetico si indica con  $m_l$ . Questo assume i valori interi che vanno da  $-l$  a  $+l$  compreso lo zero. A ciascuno di questi numeri è associato un orbitale atomico diverso. L'orbitale atomico  $2p$  è associato ai numeri quantici  $n = 2$  ed  $l=1$ . Dunque per esso ci saranno tre possibili valori per il numero quantico  $m_l$ , ovvero  $-1, 0$  e  $+1$ . I tre orbitali in questione saranno il  $2p_x$ , il  $2p_y$  ed il  $2p_z$  che abbiamo incontrato in precedenza. Allo stesso modo esisteranno i tre orbitali atomici di tipo  $p$  che chiamiamo  $3p_x$ ,  $3p_y$  e  $3p_z$ . Gli orbitali  $3d$  saranno in tutto cinque, poiché  $m$  assumerà i valori da  $-2$  a  $+2$  compreso lo zero. Il numero di possibili orbitali  $4f$  è sette, poiché in questo caso  $l = 3$  ed  $m_l$  assumerà i

valori da -3 a +3 compreso lo zero.

La figura di sotto è una rappresentazione dei cinque orbitali d, la cui forma deve essere sempre intesa come la superficie ad uguale probabilità di trovare l'elettrone.



### ***Numero quantico principale ed energia dell'elettrone***

L'energia di un oggetto come l'elettrone in orbita intorno al nucleo o la Terra intorno al Sole è definita come la somma di un termine di energia cinetica ed un termine di energia potenziale:

$$E = E_c + E_p$$

Consideriamo il moto della Terra intorno al Sole. Il termine di energia cinetica è dato da:

$$E_c = (1/2)mv^2$$

dove  $m$  è la massa della Terra e  $v$  è la velocità con la quale si sta muovendo. Il termine di energia potenziale è derivato dalla legge di gravitazione universale (la legge che stabilisce l'entità della forza gravitazionale), ed è:

$$E_p = -K_G m_{\text{SOLE}} m_{\text{TERRA}} r^{-1}$$

dove  $m_{\text{SOLE}}$  ed  $m_{\text{TERRA}}$  sono la massa del Sole e della Terra rispettivamente,  $r$  è la distanza Terra-Sole e  $K_G$  è una costante (la stessa costante che compare della legge di gravitazione universale). Sebbene il termine di energia cinetica e di energia potenziale possano cambiare durante il moto di rivoluzione della Terra intorno al Sole, la loro somma si mantiene costante. A dire il vero, questo è vero solo se trascuriamo le interazioni tra la Terra e gli altri pianeti ed altri tipi di interazione che possono stabilirsi nell'Universo. L'affermazione invece è assolutamente vera se il Sole e la Terra interagiscono solo tra di loro. Dunque l'energia della Terra si conserva nel tempo. Per questo motivo quando la Terra è più vicina al Sole la sua energia potenziale diminuirà (diventerà più negativa, vedi il segno negativo nella definizione di  $E_p$ ) e quindi l'energia

cinetica deve aumentare per fare in modo che la somma dei termini cinetico e potenziale sia costante. Dunque la Terra si muove più velocemente. Quando invece la Terra viaggia a distanze maggiori dal Sole la sua velocità sarà inferiore.

Un punto importante da sottolineare è che l'energia della Terra può assumere qualunque valore reale, senza alcun limite.

L'espressione scritta prima per il moto della Terra intorno al Sole è un'espressione generale nella meccanica classica. Sappiamo che quest'ultima si applica ad oggetti di massa molto più grande di quella di un elettrone. Per l'elettrone in orbita intorno al nucleo bisogna applicare la meccanica quantistica. In meccanica quantistica l'espressione dell'energia è differente anche se strettamente connessa a quella vista in precedenza, e la sua espressione va al di là degli scopi di questo corso. Possiamo solo dire che comunque l'energia si scrive come un termine di energia cinetica più un termine di energia potenziale. Il termine di energia cinetica ha un'espressione più complessa, mentre quello di energia potenziale è analogo a quello della meccanica classica, ovvero è dato dalla seguente espressione:

$$E_p = -k e^2/r$$

Dove  $k$  è una costante (la costante che compare nella legge di Coulomb),  $e$  è la carica del protone,  $-e$  è la carica dell'elettrone che è uguale e opposta a quella del nucleo.  $r$  è la distanza tra il nucleo e l'elettrone.

Come avviene nel caso della Terra in orbita intorno al Sole, l'elettrone intorno al nucleo possiede un'energia ben precisa, che rimane costante nel tempo. La differenza sostanziale rispetto alla meccanica classica sta nel fatto che questa energia non può assumere qualunque valore reale, ma, a differenza del moto della Terra, l'energia dell'elettrone può assumere solamente alcuni valori. Nel caso dell'atomo di idrogeno, l'energia dell'elettrone è associata al valore del numero quantico  $n$ , secondo l'equazione:

$$E = -13.6 \text{ eV } (1/n^2)$$

eV è una possibile unità di misura dell'energia, detta elettronvolt, molto utile in chimica perché consente di usare numeri interi quando si parla di energie su scala atomica. Se vogliamo l'energia dell'elettrone in Joule, allora si può usare la seguente espressione:

$$E = -2,2 \times 10^{-18} \text{ J } (1/n^2)$$

Al lettore è lasciato come esercizio la determinazione del fattore di conversione tra eV e Joule.

Dunque un elettrone nello stato descritto dall'orbitale 1s avrà energia -13.6 eV, un elettrone nell'orbitale 2s avrà energia pari a  $(-13.6 / 4)$  eV, uguale all'energia dell'elettrone negli orbitali 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>, dato che l'energia dipende solo da  $n$  nell'atomo di idrogeno. Orbitali atomici diversi associati alla stessa energia si chiamano degeneri, dunque l'orbitale 2s ed i tre orbitali 2p sono degeneri. Allo stesso modo saranno degeneri gli orbitali 3s, 3p e 3d, tutti associati al numero quantico  $n=3$ .

Come si nota, dunque, l'energia degli oggetti piccoli, di massa uguale a quella di un elettrone, non assume più tutti i possibili valori, ma a differenza della meccanica classica l'energia di oggetti microscopici può solo assumere pochi possibili valori. Questa è una caratteristica generale delle particelle al livello atomico. In questi casi si dice che



l'energia è *quantizzata*.

### ***La radiazione elettromagnetica e cambiamenti di energia dell'atomo di idrogeno***

La radiazione elettromagnetica è un tipo particolare di onda. Abbiamo visto in precedenza che un'onda è una funzione matematica tale che il profilo della funzione si conserva nel tempo, ma lo stesso profilo trasla nello spazio ad una velocità costante. La similitudine con le onde del mare appare evidente. In buona approssimazione (o almeno con un po' di immaginazione) la superficie del mare mantiene lo stesso profilo, ma questo profilo nel tempo trasla nella direzione in cui le onde si muovono.

Per capire che cos'è un'onda elettromagnetica bisognerà prima introdurre il concetto di campo elettrico. Il campo elettrico è una grandezza che consente di calcolare l'energia di interazione elettrostatica. Ogni oggetto carico è associato ad un campo elettrico, si può dire che *produce* un campo elettrico, che di solito si indica con E. Il campo elettrico associato ad un oggetto carico è definito nello spazio (almeno a grande distanza dall'oggetto) dall'equazione:

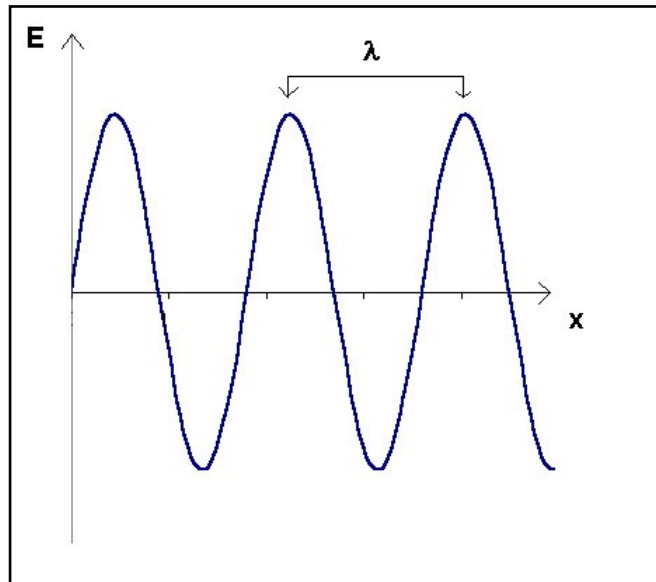
$$E = k Q / r$$

Dove Q è la carica dell'oggetto ed r è la distanza dall'oggetto stesso, e k è la costante di Coulomb. Per conoscere l'energia potenziale elettrostatica posseduta da un secondo corpo di carica q a distanza r dal primo corpo carico basterà moltiplicare E per la carica q, dunque l'energia potenziale sarà:

$$E_p = k Qq / r$$

Un'onda elettromagnetica è un tipo particolare di campo elettrico che si propaga nello spazio secondo una funzione d'onda. In realtà essa consiste di un campo elettrico ed un campo magnetico, ma noi ci limiteremo a considerare solo il campo elettrico. Un tipo particolare di onda elettromagnetica è rappresentato nella figura di sotto. Si tratta di un profilo sinusoidale del valore del campo E lungo una certa direzione x. Siccome si tratta di un'onda, questo profilo si muoverà in una direzione, diciamo la direzione delle x positive.

Supponiamo che una particella carica, di carica pari a  $q$ , si trovi in un punto lungo l'asse  $x$ . Questa sentirà un campo elettrico  $E$  che varierà nel tempo oscillando in modo periodico. Si può fare una similitudine con una barca che oscilla in modo pressoché periodico nel mare per effetto di una serie di onde tutte uguali che si muovono nella stessa direzione. La barca sta ferma in un punto della superficie del mare, ma oscilla in alto e in basso a seconda del profilo delle onde. Allo stesso modo la nostra particella di carica  $q$  sarà sempre alla stessa posizione  $x$ , ma sentirà un campo elettrico oscillante in



modo periodico nel tempo. Siccome l'oscillazione del campo elettrico è periodica, possiamo associare all'onda elettromagnetica una frequenza, che indichiamo con  $\nu$ , e che è definita come il numero di oscillazioni complete compiute nell'unità di tempo. Nel Sistema Internazionale il tempo si misura in secondi, dunque l'unità di misura della frequenza sarà  $s^{-1}$ , oppure Hertz (simbolo Hz). La distanza tra due picchi dell'onda sinusoidale si chiama lunghezza d'onda, che si indica con  $\lambda$  e si misura con una unità di misura di lunghezza, come il metro oppure il nanometro (nm). Il prodotto della lunghezza d'onda per la frequenza ci dà la velocità di propagazione dell'onda, secondo l'equazione:

$$v = \nu \lambda$$

dove  $v$  è la velocità. Nel vuoto, tutte le onde elettromagnetiche viaggiano alla velocità di  $3,0 \times 10^8$  m/s. Questa velocità si indica con  $c$ , dunque:

$$c = \nu \lambda = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

In aria, la velocità di propagazione dell'onda elettromagnetica è molto vicina a quella nel vuoto, e possiamo pensare di utilizzare l'equazione di sopra per relazionare frequenza e lunghezza d'onda. In altre parole, parlare di frequenza e di lunghezza d'onda è equivalente, dato che sono relazionate dalla velocità di propagazione, che è conosciuta.

Supponiamo di irradiare con una radiazione elettromagnetica un atomo di idrogeno. In tali circostanze è possibile che l'atomo, che si trova inizialmente nel suo stato fondamentale  $1s$ , possa saltare ad uno degli stati associati a numeri quantici maggiori, come uno degli stati  $2p$ . Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, maggiore è il numero quantico  $n$  maggiore (più positiva) è l'energia. Affinché questo avvenga è

necessario che la frequenza della radiazione elettromagnetica sia in stretta relazione con il salto di energia tra lo stato fondamentale ed uno degli stati superiori (gli stati superiori si dicono *stati eccitati*). Infatti la frequenza della radiazione deve soddisfare l'equazione:

$$h \nu = \Delta E$$

dove  $\nu$  è la frequenza della radiazione,  $\Delta E$  è la differenza di energia tra lo stato eccitato e lo stato fondamentale, ed  $h$  è la costante di Planck, la stessa trovata nel caso del principio di indeterminazione di Heisenberg, che vi ricordo essere uguale a  $6,6 \times 10^{-34}$  J s.

Dunque, calcoliamo la frequenza della radiazione che occorre per eccitare l'atomo di idrogeno dallo stato fondamentale ad uno stato 2p. L'energia dello stato 2p è  $-2,2 \times 10^{-18}$  J (1/4), ovvero  $-5,5 \times 10^{-19}$  J, l'energia dello stato fondamentale è  $-2,2 \times 10^{-18}$  J, dunque:

$$\Delta E = -5,5 \times 10^{-19} + 2,2 \times 10^{-18} \text{ J} = 1,7 \times 10^{-18} \text{ J}$$

La frequenza richiesta sarà:

$$\nu = \Delta E / h = 2,5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

e la lunghezza d'onda sarà:

$$\lambda = c / \nu = 1,2 \times 10^{-7} \text{ m} = 120 \text{ nm}$$

Allo stesso modo si può calcolare che la lunghezza d'onda necessaria per eccitare l'atomo di idrogeno verso stati associati ad  $n=3$  (come il 3p) sarà 101 nm. Quando irradiamo l'atomo di idrogeno alle due frequenze scritte sopra, parte della radiazione sarà assorbita dagli atomi di idrogeno ed una parte del campione di idrogeno (parliamo di atomi isolati di idrogeno, una sorta di gas fatto di atomi di H) si troveranno in stati eccitati. In condizioni normali questi atomi permarranno per un tempo molto breve in questi stati, potete pensare ad un nanosecondo come esempio, per poi decadere allo stato fondamentale. Quando decadono allo stato fondamentale, possono emettere radiazione, la cui frequenza deve essere sempre data dall'equazione di Planck:

$$h \nu = \Delta E$$

Dunque per decadimenti dallo stato 2p allo stato 2s verrà emessa radiazione di lunghezza d'onda di 120 nm. Se sottoponiamo un campione di idrogeno a scarica elettrica, allora potremmo formare un certo numero di atomi di idrogeno in stato eccitato. Questi emetterebbero radiazione elettromagnetica quando decadono allo stato fondamentale. Questa radiazione sarà sempre di 120 nm se il decadimento parte dallo stato 2p per arrivare allo stato fondamentale, 101nm se il decadimento parte da uno degli stati associati a  $n = 3$ .

Ma adesso possiamo chiederci cosa accadrebbe se l'energia dell'elettrone nell'atomo di idrogeno non fosse quantizzata. Ovvero, cosa accadrebbe se l'elettrone potesse assumere qualunque valore di energia. Questo è quello che accade alla Terra in orbita intorno al Sole, come visto in precedenza. In questo caso esisterebbero infiniti stati eccitati, ciascuno associato ad un'energia  $E$  che potrebbe assumere qualunque valore. Dunque non avremmo solamente poche frequenze discrete emesse dal campione sottoposto a scarica elettrica, ma avremo un continuo di frequenze dovuto al fatto che il  $\Delta E$  potrebbe assumere qualunque valore reale. In realtà, non osserviamo sperimentalmente un continuo di frequenze emesse (o assorbite), ma solamente un set discreto di valori (120

nm, 101 nm e così via), dunque non abbiamo dubbi sulla natura quantistica dell'elettrone nell'atomo di idrogeno, e nella validità della quantomeccanica, che va necessariamente applicata allo studio degli elettroni.

### ***Atomi polielettronici e configurazione elettronica***

Nell'atomo di idrogeno esiste un solo elettrone che, come visto prima, è assegnato ad un orbitale atomico identificato da tre numeri quantici,  $n$ ,  $l$  ed  $m_l$ . Una volta fissati questi tre numeri quantici, noi conosciamo come l'elettrone si "distribuisce" nello spazio intorno al nucleo, nel senso che conosciamo la distribuzione di probabilità di trovare l'elettrone intorno al nucleo. In più, fissato  $n$ , conosciamo l'energia posseduta dall'elettrone. In effetti, l'orbitale atomico, la cui forma è definita dai numeri quantici, è in grado di darci molte informazioni sull'elettrone. Potreste sapere qual è la velocità media dell'elettrone, o la sua energia potenziale media, o il suo momento angolare, e molte altre proprietà dell'elettrone.

Esiste una proprietà dell'elettrone che non è stata ancora introdotta, e la cui esistenza impone l'introduzione di un nuovo numero quantico. Questa proprietà è detta spin, ed è associata a moti interni all'elettrone. Per dare un'idea di cosa sono i moti interni ad un corpo torniamo nuovamente all'esempio della Terra in orbita intorno al Sole. Conoscere la traiettoria (l'orbita) della Terra in rivoluzione intorno al Sole non vuol dire sapere tutto quello che la Terra sta facendo. Infatti la Terra ruota anche intorno a sé stessa. Dunque, per dare una descrizione completa del moto della Terra dovete anche specificare l'asse intorno a cui ruota su sé stessa e la velocità di questo moto. Allo stesso modo, l'elettrone non è descritto in modo completo dall'orbitale atomico da solo, ma è necessario definire anche altre proprietà. Storicamente l'esistenza di queste altre proprietà è stata attribuita a rotazioni intorno al proprio asse in modo analogo alla rotazione sul proprio asse della Terra, per cui è stato introdotto il concetto di *spin* (che in inglese significa roteare). Oggi sappiamo che questo non è corretto, non si può dire che l'elettrone ruoti intorno ad un asse di rotazione proprio, ma comunque presenta una delle proprietà aggiuntive che possono essere misurate, e che continuano ad essere chiamate spin dell'elettrone. Ciò che a noi interessa è che per descrivere completamente l'elettrone dobbiamo introdurre un quarto numero quantico, detto numero quantico di spin, indicato con  $m_s$ . Questo può sempre assumere solo due valori, ovvero  $+1/2$  e  $-1/2$ , detti anche "spin su" e "spin giù".

Dunque, per descrivere completamente lo stato dell'elettrone in un atomo, voi dovete specificare l'orbitale atomico in cui si trova (ad esempio 2s), ed anche se si trova in stato di spin su o spin giù.

Lo spin è importante quando andiamo a considerare gli elettroni all'interno di atomi polielettronici. Gli atomi polielettronici sono atomi formati da due o più elettroni. Anche in questo caso gli elettroni sono associati ad orbitali atomici, e ciascun orbitale atomico è associato ai numeri quantici  $n$ ,  $l$  ed  $m_l$ . Anche in questo caso all'elettrone sarà associato un numero quantico di spin  $m_s$  che può essere  $+1/2$  oppure  $-1/2$ . Consideriamo l'atomo di Litio. Questo contiene tre elettroni e ciascuno va assegnato ai quattro numeri quantici. L'assegnazione va fatta seguendo una regola

fondamentale che è nota come *principio di esclusione di Pauli*. Secondo questo principio non possono esistere due elettroni i cui i quattro numeri quantici sono tutti identici. Dunque, almeno uno dei quattro numeri quantici deve differenziare un elettrone da un altro. Altre regole possono essere trovate. Nel caso dell'atomo di idrogeno, abbiamo detto che in condizioni di temperatura normale, l'elettrone tende a stare nell'orbitale 1s, ovvero nell'orbitale ad energia più bassa. Questo continua ad essere vero anche negli atomi polielettronici, gli elettroni tendono ad avere energie le più negative possibili. Dunque per assegnare i tre elettroni dell'atomo di Litio dobbiamo conoscere le energie degli orbitali atomici. Esiste una differenza tra l'energia degli orbitali atomici nel caso dell'atomo di idrogeno e l'energia degli orbitali atomici nel caso degli atomi polielettronici. Nell'atomo di idrogeno, l'energia dell'orbitale atomico dipende solo dal numero quantico n. Negli altri atomi, tutti con due o più elettroni, l'energia dipende dai numeri quantici n ed l. L'energia più negativa è posseduta sempre dall'orbitale 1s, e l'andamento delle energie all'aumentare di n è:

$$n=1 < n=2 < n=3 < n=4$$

Questo è in analogia al caso dell'atomo di idrogeno. La differenza sta nel fatto che per n = 2 abbiamo un orbitale 2s e tre orbitali 2p. Nel caso dell'atomo di idrogeno questi hanno la stessa energia, nel caso dell'atomo polielettronico generico l'orbitale 2s sarà a minore energia del 2p. Dunque:

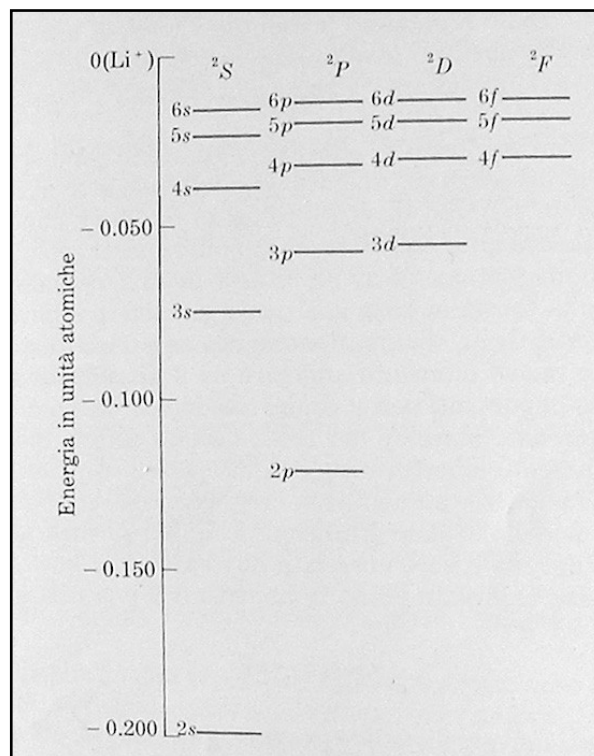
$$\text{Energia (2s)} < \text{Energia(2p)}$$

Per n = 3 abbiamo:

$$\text{Energia (3s)} < \text{Energia (3p)} < \text{Energia (3d)}$$

Dunque, in generale, l'energia diventa più positiva all'aumentare del numero quantico l.

Le energie degli orbitali atomici possono essere messe in un grafico del tipo:



Nel grafico di sopra l'orbitale 1s non è rappresentato poiché si trova molto più in basso in energia. Il diagramma è stato determinato sperimentalmente per lo ione  $\text{Li}^+$ , ma, per quanto riguarda l'andamento delle energie degli orbitali atomici va bene per il riempimento degli orbitali atomici fino all'argon.

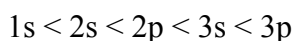
Adesso possiamo passare al riempimento degli orbitali atomici dell'atomo di litio. I tre orbitali andranno sistemati il più possibile in basso in energia, ma bisognerà tener conto del principio di esclusione di Pauli. Dunque due elettroni andranno posizionati nell'orbitale 1s, uno con lo spin su ed un altro con lo spin giù. Quando due elettroni con spin opposto vengono assegnati allo stesso orbitale atomico i due elettroni si dicono *appaiati*. Il terzo elettrone andrà necessariamente nell'orbitale atomico a minore energia rimasto libero. Questo sarà l'orbitale 2s. E' immateriale se questo terzo elettrone avrà lo spin su o lo spin giù, entrambe le scelte sono equivalenti. Questo elettrone non è stato accoppiato con nessun altro elettrone con spin opposto nel suo stesso orbitale atomico. Quindi si dice che l'elettrone nell'orbitale 2s è *spaiato*.

Per configurazione elettronica si intende il modo in cui gli elettroni sono stati assegnati agli orbitali atomici. La configurazione elettronica dell'atomo di Litio si indica come:

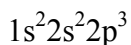


ovvero due elettroni nell'orbitale atomico 1s ed un solo elettrone nell'orbitale atomico 2s.

Il modo in cui vanno determinate le configurazioni elettroniche di tutti gli atomi è semplice e diretto utilizzando la sequenza di energia degli orbitali atomici rappresentata nel grafico di sopra. La sequenza è:



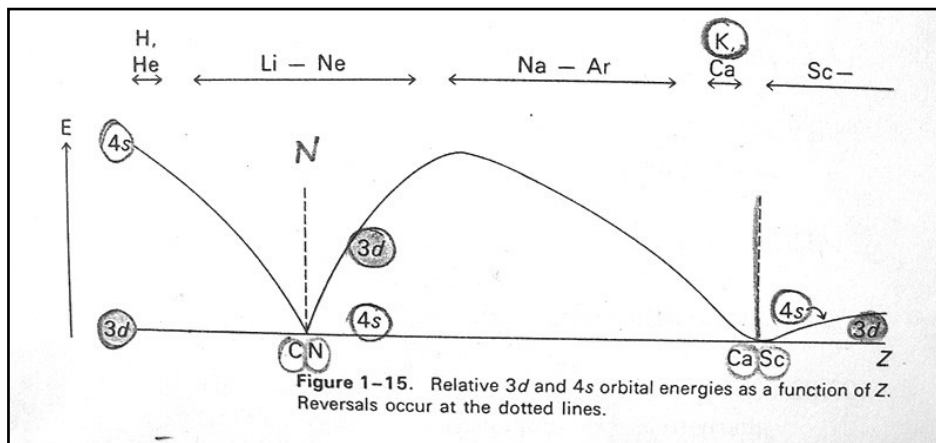
Consideriamo adesso l'atomo di azoto (simbolo N). In questo caso abbiamo a che fare con 7 elettroni. I primi quattro andranno a riempire gli orbitali atomici 1s e 2s, che dunque conterranno ciascuno due elettroni appaiati. I restanti tre elettroni vanno sistemati negli orbitali 2p. Sappiamo che abbiamo a che fare con tre orbitale ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) degeneri (uguale energia). Dunque abbiamo vari possibili modi di sistemare i tre elettroni nei tre orbitali atomici. Ad esempio potremmo sistemarne due appaiati nel  $2p_z$  ed uno spaiato nel  $2p_x$ , oppure possiamo sistemarli tutti spaiati, ovvero ogni orbitale 2p conterrà un elettrone. Secondo la *regola di Hund*, quando avete a che fare con orbitali atomici degeneri che non possono essere riempiti completamente, gli elettroni si devono sistemare in modo da massimizzare il numero di elettroni spaiati presenti nella molecola. Nel caso dell'atomo di azoto, i tre elettroni restanti saranno sistemati tutti con spin parallelo, diciamo tutti con spin su (ma spin giù è lo stesso), per la configurazione elettronica:



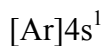
Nel caso dell'atomo di ossigeno, che ha un elettrone in più, troveremo due elettroni appaiati in un orbitale 2p (uno qualunque), mentre due elettroni saranno spaiati e paralleli nei restanti orbitali 2p.

La determinazione delle configurazioni elettroniche è un semplice esercizio, anche facilmente verificabile consultando una tavola periodica, fino al riempimento del terzo

periodo della tavola periodica, ovvero fino al riempimento dell'argon (simbolo Ar), con configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . A questo punto, continuando a riempire gli atomi con elettroni non va riempito il 3d, come ci si aspetterebbe dopo aver riempito il 3p, bensì va riempito il 4s. Questo non è in accordo con l'ordine in energia riportato nella figura della pagina precedente, dove il 4s è più in alto in energia rispetto all'orbitale 3d, e dunque andrebbe riempito successivamente. Il motivo di questa apparente incongruenza è dovuto al fatto che a partire dall'atomo di azoto fino all'atomo di scandio (simbolo Sc, presente nel terzo periodo) l'orbitale 4s si trova a energie più negative rispetto all'orbitale 3d. Quindi quando si passa dall'atomo di argon a quello di potassio, l'elettrone in più presente nell'atomo di potassio non va nesso nell'orbitale 3d, ma nell'orbitale 4s. Le energie relative degli orbitali 4s e 3d sono rappresentate nel grafico seguente:



Dunque il potassio avrà la configurazione elettronica dell'argon più un elettrone nell'orbitale 4s. Questo si scrive come:



Il calcio avrà ancora un elettrone in più, dunque configurazione elettronica  $[\text{Ar}]4s^2$ . Dallo scandio in poi si dovranno sistemare dieci elettroni all'interno dei cinque orbitali 3d. Gli elementi corrispondenti fanno parte del blocco d degli atomi nella tavola periodica. Lo stesso fenomeno avviene passando dal gas nobile kripton (simbolo Kr) al rubidio (simbolo Rb), l'elettrone in più va ad occupare l'orbitale 5s piuttosto che il 4d, mentre nell'elemento successivo stronzio (Sr), l'orbitale 5s sarà riempito completamente, e di seguito andranno sistemati i dieci elettroni degli orbitali 4d.

Una considerazione da farsi riguardo agli elementi del blocco d, anche detti metalli di transizione, è che talvolta la loro configurazione elettronica non è facilmente prevedibile. Un'indagine veloce in una tavola periodica mostra che alcuni atomi hanno configurazioni elettroniche in cui l'orbitale 4s è pieno completamente oppure a metà. Non esiste una semplice regola per prevedere un caso oppure un altro, bisogna sempre ricorrere alla tavola periodica o alla propria memoria per sapere l'esatta configurazione elettronica dei metalli di transizione.

### ***Il segno degli orbitali atomici***

Il segno degli orbitali atomici non è stato di nostro interesse finora, ma diventa importante quando andiamo a considerare la formazione delle molecole. Sappiamo infatti che la probabilità di trovare l'elettrone in una certa posizione rispetto al nucleo dipende dall'orbitale atomico elevato al quadrato. Dunque, la probabilità non dipenderà dal fatto che un orbitale atomico è positivo o negativo in un certo punto, ma dipenderà solo dal valore assoluto dell'orbitale molecolare nello stesso punto. In realtà noi non siamo interessati mai al segno dell'orbitale atomico, in altre parole l'orbitale atomico  $\Psi_{1s}$  ed il suo opposto  $-\Psi_{1s}$  descrivono esattamente lo stesso comportamento dell'elettrone. In questo senso, possiamo dire in modo assolutamente generale che gli orbitali atomici sono definiti a meno di un segno.

Quando consideriamo la formazione delle molecole, sebbene non è importante il segno dell'orbitale atomico in un dato punto, è importante sapere dove avvengono i cambiamenti di segno dell'orbitale atomico sulla superficie ad uguale probabilità di trovare l'elettrone. Facciamo un esempio: l'orbitale  $2p_x$  è associato ad una superficie ad uguale probabilità posizionale dell'elettrone che ha la forma di due lobi uguali che puntano in direzione opposta dell'asse x e che sono centrati sul nucleo. Questa superficie racchiude tutti i punti dello spazio in cui  $\Psi_{2p_x}^2$  è uguale. Se andiamo a considerare la  $\Psi_{2p_x}$  su un lobo e se la troviamo positiva, allora sull'altro lobo  $\Psi_{2p_x}$  sarà negativa. Dunque i due lobi hanno segni diversi, oppure, più precisamente, sui due lobi la  $\Psi_{2p_x}$  ha segno opposto. Questo è vero per tutti gli orbitali di tipo p, essi hanno segni opposti nei due lobi. Dunque è vero anche per il  $2p_y$  e  $2p_z$ , ma anche per gli orbitali  $3p$ ,  $3d$ , ecc. Gli orbitali s, invece hanno sempre lo stesso segno sulla superficie sferica associata ai punti di uguale probabilità di trovare l'elettrone.

### ***Gli orbitali molecolari della molecola di idrogeno: il modello MO-LCAO***

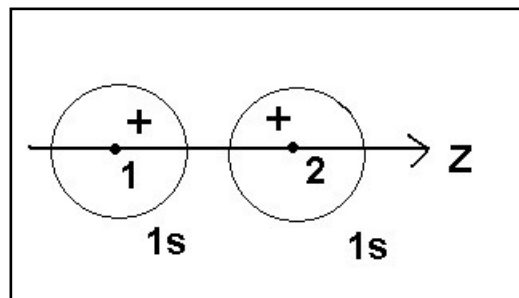
In natura l'idrogeno si trova in condizioni normali come un gas costituito da molecole biatomiche di formula molecolare  $H_2$ . Dunque devono esistere dei fenomeni che spingono in qualche modo i due atomi di idrogeno ad unirsi tra di loro, in modo da formare una molecola. Come vedremo, tale spinta è di tipo energetico, e viene descritta introducendo il concetto di orbitale molecolare.

Quando i due atomi di idrogeno si trovano abbastanza vicini tra di loro, i due elettroni presenti nella molecola, ciascuno proveniente da un atomo di idrogeno, cominciano ad assumere un comportamento diverso rispetto a quello che abbiamo già studiato per l'atomo di idrogeno. Sappiamo che in condizioni normali, l'elettrone dell'atomo di idrogeno risiede nello stato fondamentale descritto dall'orbitale atomico  $1s$ . Quando i due atomi di idrogeno si avvicinano, questo orbitale comincia a cambiare aspetto. L'elettrone di ogni atomo di idrogeno comincerà a sentire l'attrazione del nucleo dell'altro atomo di idrogeno. Dunque, quello che era un orbitale di forma sferica  $1s$  intorno al singolo nucleo, comincia a diventare un orbitale deformato nella direzione del secondo atomo in avvicinamento, e questo è vero per entrambi gli atomi di idrogeno. Quando i due atomi sono abbastanza vicini tra loro, i due elettroni dei due atomi saranno entrambi associati ad uno stesso orbitale che adesso è molto diverso dall'orbitale  $1s$ . Questo nuovo orbitale non è più centrato sul singolo atomo, ma su entrambi gli atomi in uguale misura. Un orbitale di questo tipo si chiama *orbitale molecolare*, poiché è esteso su diversi atomi



della molecola ed ha una forma molto diversa dagli orbitali atomici. L'orbitale molecolare ha lo stesso significato fisico dell'orbitale atomico; è una funzione delle tre coordinate cartesiane x,y e z tale che, elevata al quadrato, ci dà la probabilità di trovare l'elettrone nel punto dello spazio di interesse.

Esiste un modo relativamente semplice per descrivere il cambiamento degli orbitali da orbitali atomici ad orbitali molecolari. Questo metodo si chiama MO-LCAO, ovvero metodo dell'orbitale molecolare (MO è l'acronimo in inglese), scritto come combinazione lineare degli orbitali atomici (Linear Combination od Atomic Orbitals, acronimo LCAO). In base a questo modello, a partire dai due orbitali atomici di valenza dell'atomo di idrogeno, ovvero dai due orbitali 1s, possiamo scrivere due orbitali molecolari mediante combinazione in fase e fuori fase dei due orbitali atomici. In altre parole si centrano i due orbitali 1s sui due atomi, e si prendono con lo stesso segno, cosa che può essere rappresentata nel grafico di sotto:

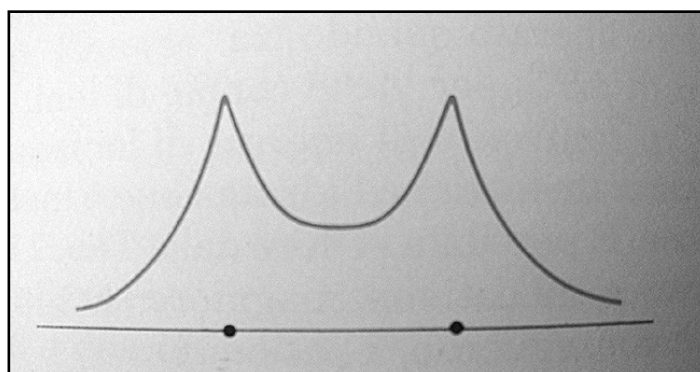


Successivamente si scrivono i due orbitali molecolari come somma (o combinazione in fase) o differenza (o combinazione fuori fase) dei due orbitali atomici, uno centrato sull'atomo 1 e l'altro centrato sull'atomo 2. Indichiamo i due orbitali molecolari come  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ . La loro definizione matematica nel metodo MO-LCAO è:

$$\sigma_{1s} = \Psi_{1s}^{(1)} + \Psi_{1s}^{(2)}$$

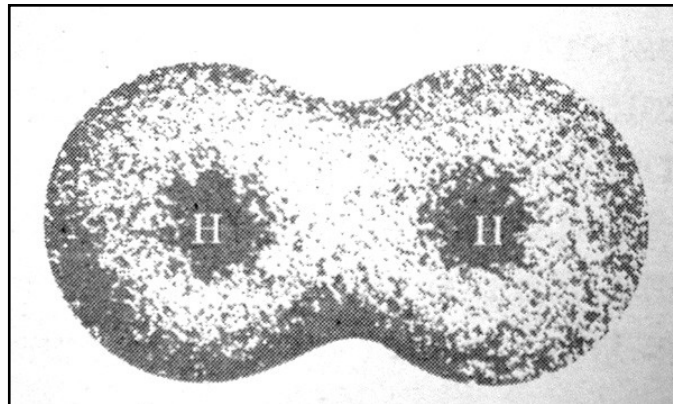
$$\sigma_{1s}^* = \Psi_{1s}^{(1)} - \Psi_{1s}^{(2)}$$

La combinazione in fase è tale che nelle zone intermedie tra i due nuclei gli orbitali 1s si rafforzano, per così dire, ovvero si sommano con lo stesso segno. Il risultato è che la probabilità di trovare l'elettrone cresce nelle posizioni intermedie ai due nuclei rispetto al caso in cui l'elettrone si trovi nell'orbitale 1s. Mi spiego meglio; consideriamo un punto ad esattamente metà strada tra i due nuclei. Se l'elettrone fosse associato ad un orbitale atomico 1s centrato su uno dei due atomi, allora la probabilità di trovare l'elettrone nel punto in questione sarebbe la stessa dell'atomo di idrogeno, ovviamente. Siccome nell'orbitale  $\sigma_{1s}$  è una combinazione in fase, e gli orbitali 1s dei due atomi si sommano, allora la probabilità di trovare l'elettrone è superiore a quella del singolo orbitale atomico 1s. Non si deve pensare che la probabilità raddoppi, è meno del doppio, ma comunque è



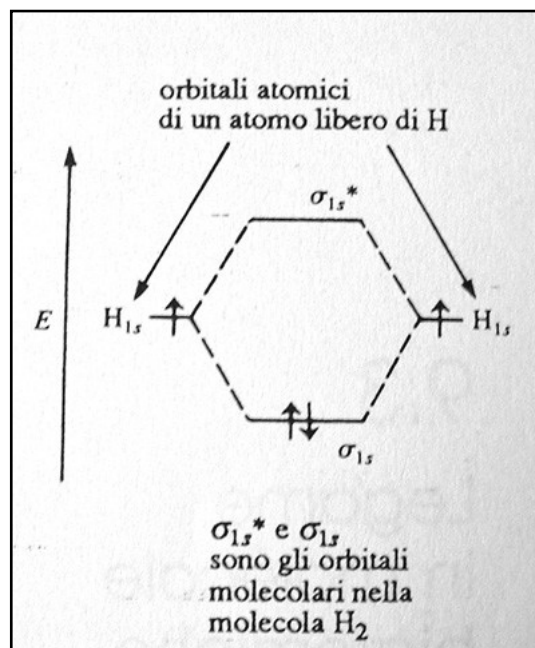
aumentata. Non si deve neanche pensare (come a volte riportato su alcuni testi) che la probabilità di trovare l'elettrone diventi massima a metà strada tra i due nuclei. Se mettiamo in grafico la probabilità di trovare l'elettrone lungo l'asse che passa attraverso i due nuclei otteniamo qualcosa di simile al profilo rappresentato nel grafico di sotto.

Come si nota la probabilità rimane maggiore intorno ai due nuclei, non nella zona intermedia ai due nuclei. Comunque questa è accresciuta nelle zone intermedie. Un altro modo di rappresentare la distribuzione di probabilità posizionale dell'elettrone nell'orbitale  $\sigma_{1s}$  è rappresentato di seguito.



Come si notai i punti si addensano intorno ai due nuclei di idrogeno, e questo sta a significare che la probabilità posizionale sarà maggiore intorno ai due nuclei.

Quello che a noi interessa, comunque, è che l'orbitale  $\sigma_{1s}$  si trova ad energie più negative rispetto all'orbitale atomico  $1s$ . L'orbitale  $\sigma_{1s}^*$ , invece si trova ad energie più alte, ovvero più positive. Grafici come quello di seguito mettono in evidenza sia le energie dei due orbitali molecolari, sia la loro provenienza, ovvero gli orbitali atomici che li hanno generati per combinazione lineare.

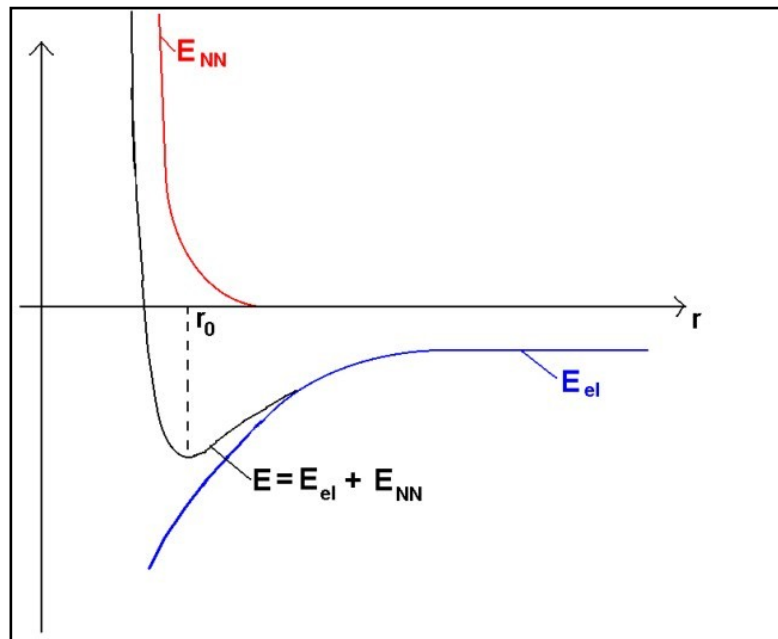


L'orbitale  $\sigma_{1s}^*$  è caratterizzato da una riduzione della densità elettronica nelle zone intermedie tra i due nuclei. Questa è una conseguenza del fatto che la combinazione lineare dei due orbitali  $1s$  è fuori fase, dunque, porta ad una riduzione della probabilità di trovare l'elettrone nella regione intermedia ai due nuclei. Come conseguenza, l'energia di questo orbitale è maggiore (più positiva). Nel punto esattamente equidistante tra i due atomi lungo l'asse internucleare i valori dei due orbitali  $1s$  centrati sui due nuclei sono uguali. Facendone la differenza otteniamo in valore esattamente uguale a zero. Dunque, in questo punto la probabilità che si possa trovare un elettrone associato all'orbitale  $\sigma_{1s}^*$  è esattamente zero.

Quando abbiamo riempito gli orbitali atomici degli atomi polielettronici, abbiamo detto che gli elettroni vanno ad occupare gli orbitali ad energie più negative. Questo è in generale vero anche nelle molecole. Dunque, i nostri due elettroni occuperanno in condizioni normali l'orbitale  $\sigma_{1s}$ . Siccome questo orbitale è a energia più negativa rispetto agli orbitali  $1s$ , allora gli elettroni saranno stabilizzati (ovvero finiranno ad energie più negative). Per questo motivo, l'energia degli elettroni (che chiamiamo energie elettronica,  $E_{el}$ ) tende a diventare più negativa man mano che i due nuclei si avvicinano. Inoltre, più vicini sono i due nuclei, più gli elettroni saranno stabilizzati. Ma i due nuclei, carichi entrambi positivamente, tendono a respingersi tra di loro. L'energia di repulsione è data in questo caso dalla legge di Coulomb:

$$E_{NN} = k e^2/r$$

Dove  $e$  è la carica del protone (il nucleo di idrogeno) ed  $r$  è la distanza tra i due nuclei. L'andamento qualitativo delle energie  $E_{el}$  ed  $E_{NN}$  è rappresentato nel grafico seguente in funzione della distanza tra i due nuclei ( $r$ ).



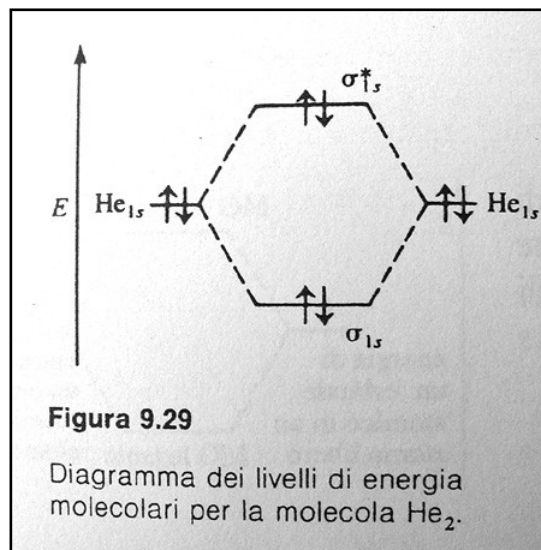
A grandi distanze  $r$ ,  $E_{el}$  è la somma delle energie di due orbitali  $1s$ , perché i due elettroni

inizialmente si trovano nell'orbitale  $1s$  dell'atomo di idrogeno. Man mano che i due atomi si avvicinano, si va a formare l'orbitale  $\sigma_{1s}$  in cui si posizioneranno gli elettroni abbassando la loro energia, dunque  $E_{el}$  diminuisce.  $E_{NN}$ , invece aumenterà sempre più man mano che gli atomi si avvicinano. L'energia totale del sistema, ovvero la somma di  $E_{el}$  ed  $E_{NN}$  ( $E$  nel grafico), avrà un andamento in funzione della distanza  $r$  tale da presentare un minimo relativo (si dice una buca di energia) ad una certa distanza, che indichiamo con  $r_0$ . La posizione di questo minimo relativo ( $r_0$ ) è dunque associata al bilancio tra l'andamento di  $E_{el}$  (che è associato ad un'interazione attrattive tra gli atomi) ed il termine  $E_{NN}$  (che è associato ad un'interazione repulsiva tra gli atomi). Inoltre, la molecola tenderà a stazionare intorno alla distanza di legame  $r_0$ , poiché questa posizione è associata all'energia più negativa raggiungibile dalla molecola di idrogeno.

Il motivo per cui la molecola staziona intorno al minimo di energia (a distanza internucleare  $r_0$ ) è lo stesso per cui gli oggetti che ci circondano sono attratti verso il centro della Terra per effetto dell'attrazione gravitazionale. Cadere verso il basso significa rendere più negativa l'energia potenziale gravitazionale ( $mgh$ ,  $m$ =massa,  $g$ =costante gravitazionale terrestre,  $h$ =distanza del corpo dal centro della Terra). Per lo stesso motivo i due nuclei degli atomi di idrogeno tendono ad conseguire la posizione di minimo dell'energia, data dalla somma tra  $E_{el}$  ed  $E_{NN}$ . Per questo motivo, quando due atomi di idrogeno si incontrano nello spazio, finiscono per legarsi, formando una molecola  $H_2$  la cui distanza di legame (cioè la distanza tra i due nuclei di idrogeno) è pari ad  $r_0$ . Si stabilisce cioè un *legame chimico*.

Il motivo per cui si forma un legame chimico, dunque, è un abbassamento nell'energia elettronica. Senza questo abbassamento gli atomi si respingerebbero come conseguenza della repulsione elettrostatica tra i nuclei, e gli atomi resterebbero isolati senza formare molecole. Nel caso di  $H_2$ , l'abbassamento dell'energia è dovuto al riempimento degli orbitali  $\sigma_{1s}$ , che si trovavano ad energie più negative rispetto agli orbitali atomici  $1s$ . Per questo, l'orbitale  $\sigma_{1s}$  è detto *orbitale legante*. In generale, un orbitale legante è un orbitale ad energia più negativa rispetto all'energia degli orbitali atomici che lo hanno formato. Un orbitale è detto *antilegante*, invece, quando la sua energia è più positiva rispetto a quella degli orbitali atomici che lo hanno formato. L'orbitale  $\sigma_{1s}^*$  è un orbitale antilegante.

Consideriamo ora la molecola di  $He_2$ . In questo caso abbiamo a che fare con quattro elettroni, due andranno nell'orbitale molecolare  $\sigma_{1s}$  ed altri due nell'orbitale molecolare  $\sigma_{1s}^*$ . Lo schema seguente illustra questa situazione:



L'orbitale  $\sigma_{1s}^*$  è destabilizzato rispetto all' $1s$  in modo analogo (leggermente superiore) a quanto si era stabilizzato l'orbitale  $\sigma_{1s}$ . Il risultato è che i due elettroni nel  $\sigma_{1s}^*$  controbilanciano la stabilizzazione associata ai due elettroni nel  $\sigma_{1s}$ . Dunque, non c'è nessuna riduzione netta di energia elettronica in seguito alla formazione della molecola di  $\text{He}_2$  (anzi, esiste una leggera destabilizzazione elettronica). Siccome i due nuclei di elio si respingono ( $E_{\text{NN}}$  è sempre positiva ed aumenta quando i due nuclei si avvicinano), allora la molecola di  $\text{He}_2$  non si forma, ed un gas di elio permane come costituito da atomi separati.