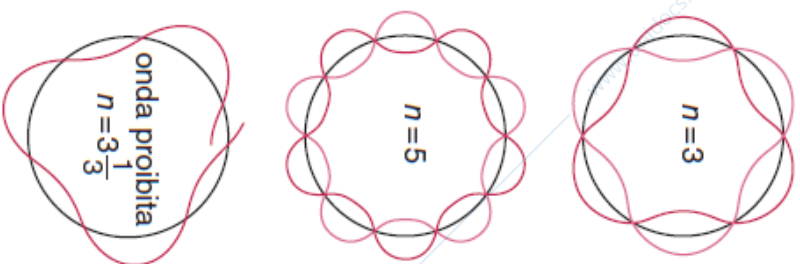
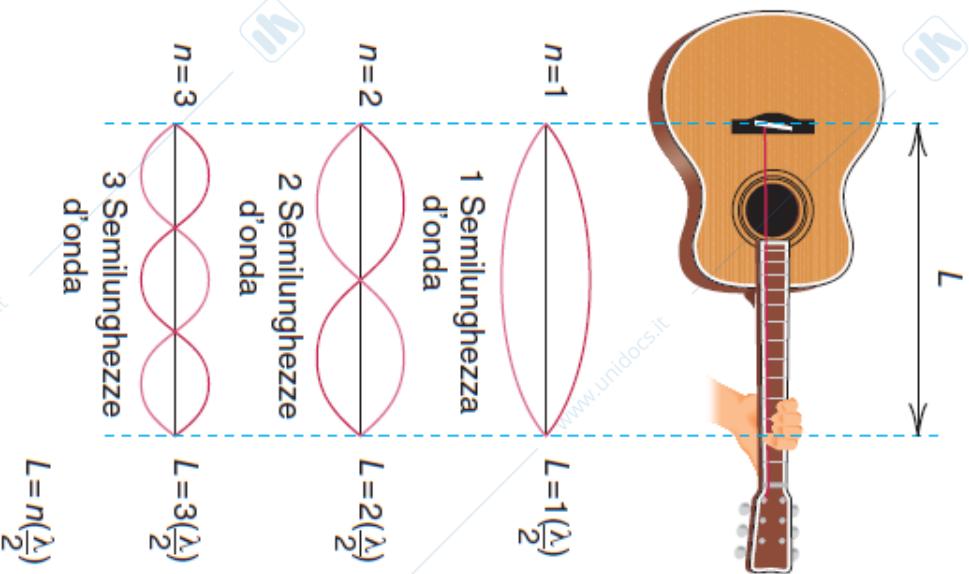


Moto oscillante in sistemi ristretti



Particella nella scatola

Particella di massa m **confinata** in una scatola unidimensionale tra due pareti rigide distanti L (il problema è analogo a quello della corda).

Il potenziale è assente per cui **l'equazione di Schrödinger stazionaria** diventa

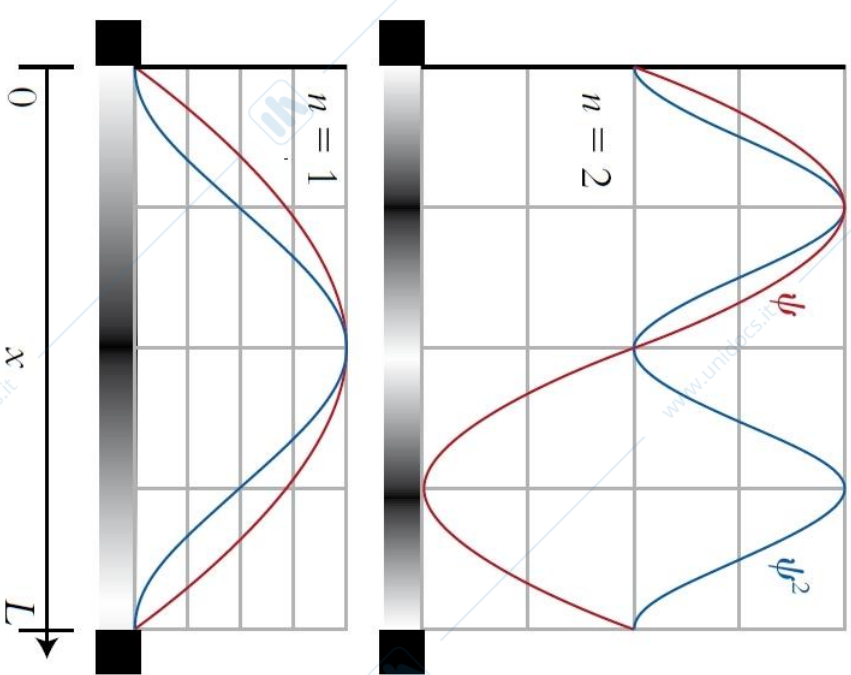
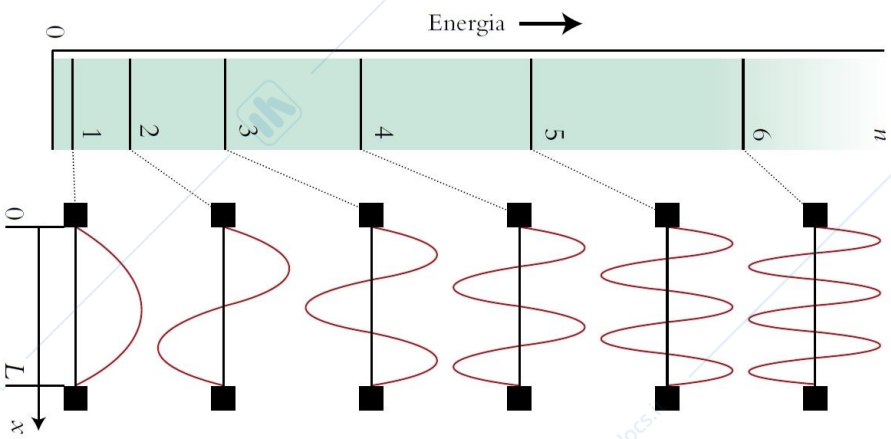
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{con } \psi(0) = 0 \quad \psi(L) = 0$$

Le soluzioni ammesse sono

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Le soluzioni dipendono dal numero intero n (numero quantico).

Particella nella scatola



I livelli di energia E , sono gli autovalori delle autofunzioni $\psi_n(x)$

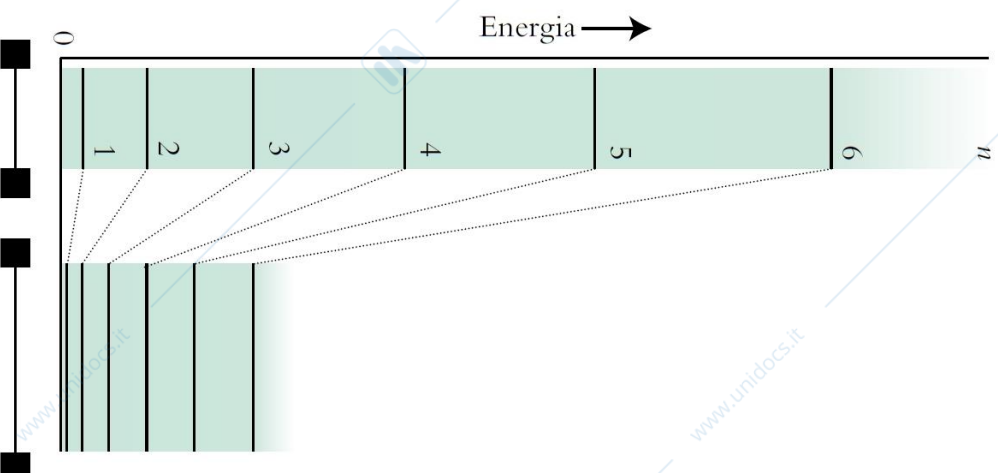
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \propto \frac{1}{mL^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

La differenza di energia tra due livelli è

$$E_{n+1} - E_n = \frac{h^2(n+1)^2}{8mL^2} - \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2} (2n+1) \propto \frac{1}{mL^2}$$

La differenza tra i livelli energetici tende a diminuire all'aumentare della massa e della dimensione L .

La quantizzazione dell'energia è significativa solo su piccoli sistemi.



La particella nel contenitore non può avere energia nulla.

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \neq 0$$

Il livello minimo di energia è detto **energia al punto zero**.

Se la particella fosse ferma, posizione e quantità di moto sarebbero esattamente note.

Il fatto che la particella non può essere a riposo è **coerente con il principio di indeterminazione**.

Atomo e funzioni d'onda

Nei **sistemi confinati**, le condizioni al contorno **dell'equazione di Schrödinger stazionaria** forniscono delle funzioni d'onda (autofunzioni) e degli autovalori (energia) che dipendono da numeri quantici.

L'elettrone in un atomo è confinato dall'attrazione del nucleo.

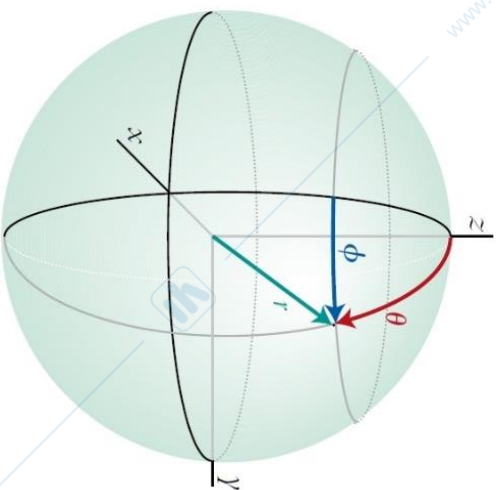
Le funzioni d'onda degli elettroni presenti in un atomo sono dette **orbitali atomici**.

Gli orbitali sono definiti da **tre numeri quantici**.

Negli atomi multi-elettronici è richiesto **un quarto numero quantico** per completare la configurazione elettronica.

Vista la simmetria del problema, conviene adottare delle coordinate sferiche polari:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$



r: distanza dal nucleo

theta: angolo rispetto all'asse z (colatitudine)

phi: angolo intorno all'asse z (longitudine)

Atomo di idrogeno (atomi mono-elettronici)

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

n : numero quantico principale

è correlato alla **dimensione** e all'**energia dell'orbitale**

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

l : numero quantico angolare

è correlato con **la forma dell'orbitale**

$$\text{per ogni } n \quad l = 0, 1, \dots, n - 1$$

m_l : numero quantico magnetico

è correlato con l'**orientazione nello spazio dell'orbitale**

$$\text{per ogni } l \quad m_l = -l, \dots, 0, 1, \dots, l - 1, l$$

Numero quantico principale

Il numero quantico principale n specifica il **livello**, **guscio** o **strato degli orbitali** e può assumere solo valori interi positivi.

Minore è n , minore è il livello energetico e maggiore è la probabilità di trovare l'elettrone in prossimità del nucleo.

Tutti gli orbitali di **atomi monoelettronici** di uno stesso livello sono **degeneri**, cioè hanno la medesima **energia** (E_n)

L'energia minima sia ha per $n=1$ e corrisponde allo stato più stabile, stato fondamentale (atomo non eccitato).

Considerazioni sui livelli energetici

L'elettrone è confinato in specifici livelli energetici uguali a quelli del modello di Bohr.

$$E_n = -\frac{Z^2 h R}{n^2} \propto -\frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

dove l'energia dell'elettrone libero (a distanza infinita) è assunta nulla.

I livelli di energia aumentano (diventano meno negativi) e tendono a zero all'aumentare di n .

$$E_n \propto -\frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

La distanza tra i livelli energetici tende a ridursi all'aumentare di n

I livelli di energia sono **proporzionali a Z^2** .

Al crescere di Z si hanno due effetti:

- aumenta la carica del nucleo
- l'elettrone è più prossimo al nucleo

Numero quantico del momento angolare orbitale

Il numero quantico del momento angolare (l) specifica i sottolivelli (o sottogusci) presenti in ciascun livello.

l può assumere n valori compresi tra 0 e $n - 1$

Gli orbitali con il medesimo valore di l hanno lo stesso momento angolare orbitale.

momento angolare orbitale = $[l(l + 1)]^{1/2}\hbar$

con $l = 0, 1, \dots, n - 1$

Ad ogni valore di l è associata una lettera derivante da nomi di linee spettroscopiche.

$l = 0$ *corrisponde al sottolivello s (shell)*

$l = 1$ *corrisponde al sottolivello p (principal)*

$l = 2$ *corrisponde al sottolivello d (diffuse)*

$l = 3$ *corrisponde al sottolivello f (fundamental)*

Il sottolivello è indicato dal numero quantico principale (livello) seguito dalla lettera del sottolivello.

$2s \leftrightarrow n = 2 \quad l = 0$

$3p \leftrightarrow n = 3 \quad l = 1$

Numero quantico magnetico

Il numero quantico magnetico (m_l) distingue gli orbitali nell'ambito di un sottolivello.

Il numero quantico magnetico (m_l) definisce **l'orientamento del moto orbitale dell'elettrone**

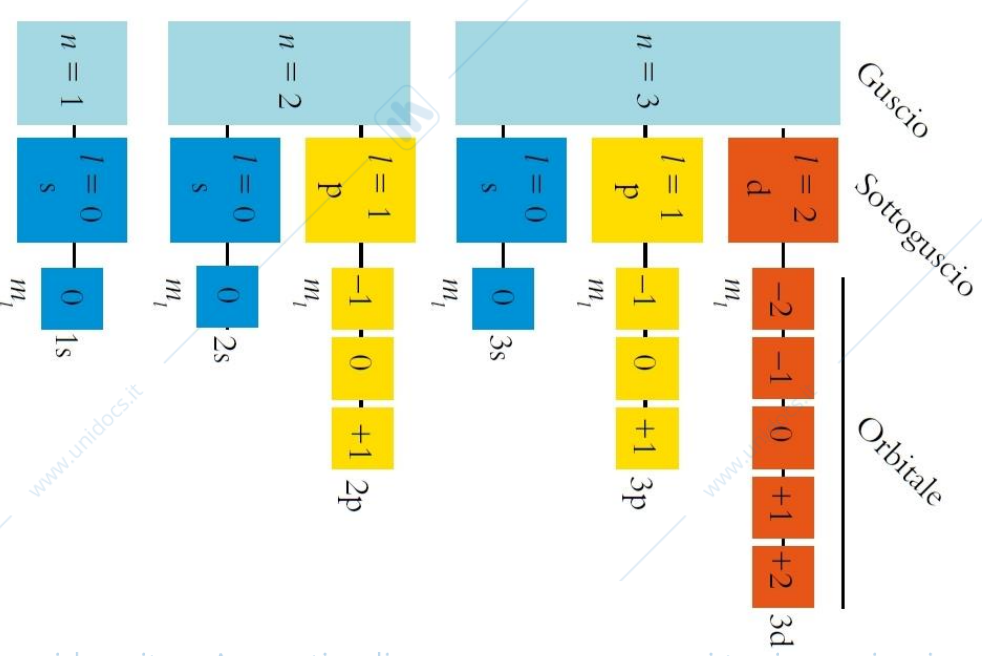
Il differente orientamento non influisce sull'energia degli orbitali.

Tutti gli orbitali di un medesimo sottolivello sono degeneri (hanno la stessa energia) anche nel caso di atomi multi-elettronici.

Può assumere tutti i valori interi relativi compresi tra $-l$ e $+l$, si hanno $2l + 1$ valori.

gusci, sottogusci e orbitali

- Orbitali s ($l = 0$)
- Si ha **un solo orbitale s**
- $m_l = 0$
- Orbitali p ($l = 1$)
- Si hanno **tre orbitali p degeneri** orientati in tre direzioni differenti
- $m_l = -1, 0, +1$
- Orbitali d ($l = 2$)
- Si hanno **5 orbitali d degeneri** orientati in 5 direzioni differenti
- $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$
- Orbitali f ($l = 3$)
- Si hanno **7 orbitali d degeneri** orientati in 7 direzioni differenti
- $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$



In generale, la funzione d'onda dipende dalle tre coordinate spaziali (r, θ, ϕ) .

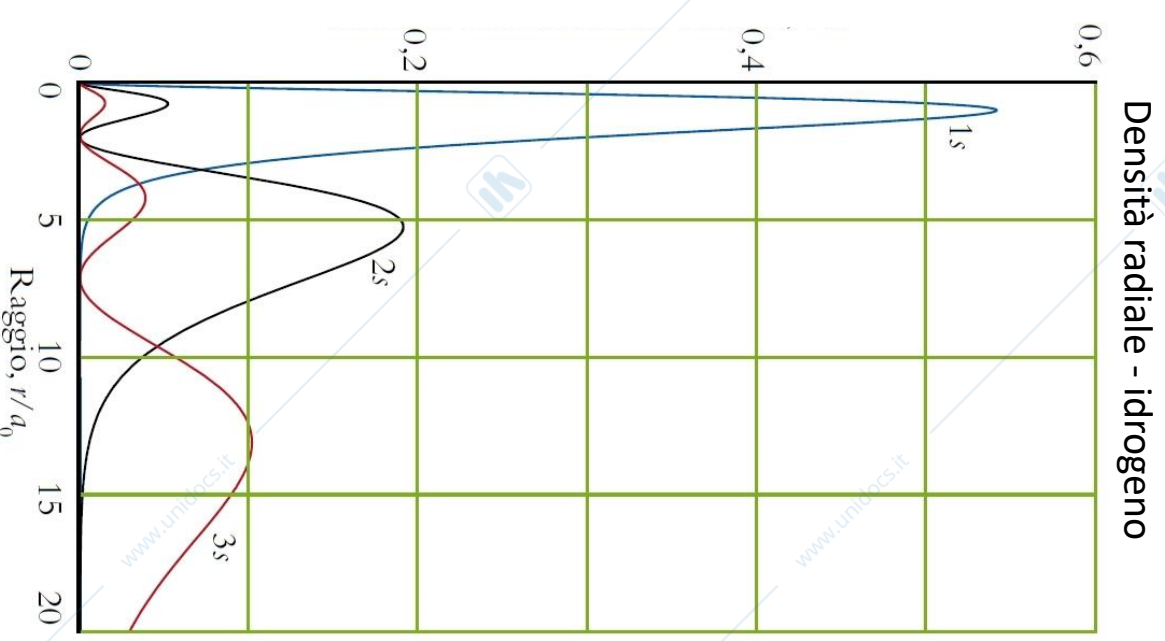
Negli orbitali s , il momento angolare è nullo, l'elettrone è uniformemente distribuito attorno al nucleo. Si ha **simmetria sferica**.

In questo caso, la funzione d'onda e la densità di probabilità dipendono solo della coordinata radiale.

$$dP = \psi^2(r) dV = \psi^2(r) 4\pi r^2 dr$$

$\rho_r = \psi^2(r) 4\pi r^2$ è detta densità di probabilità radiale.

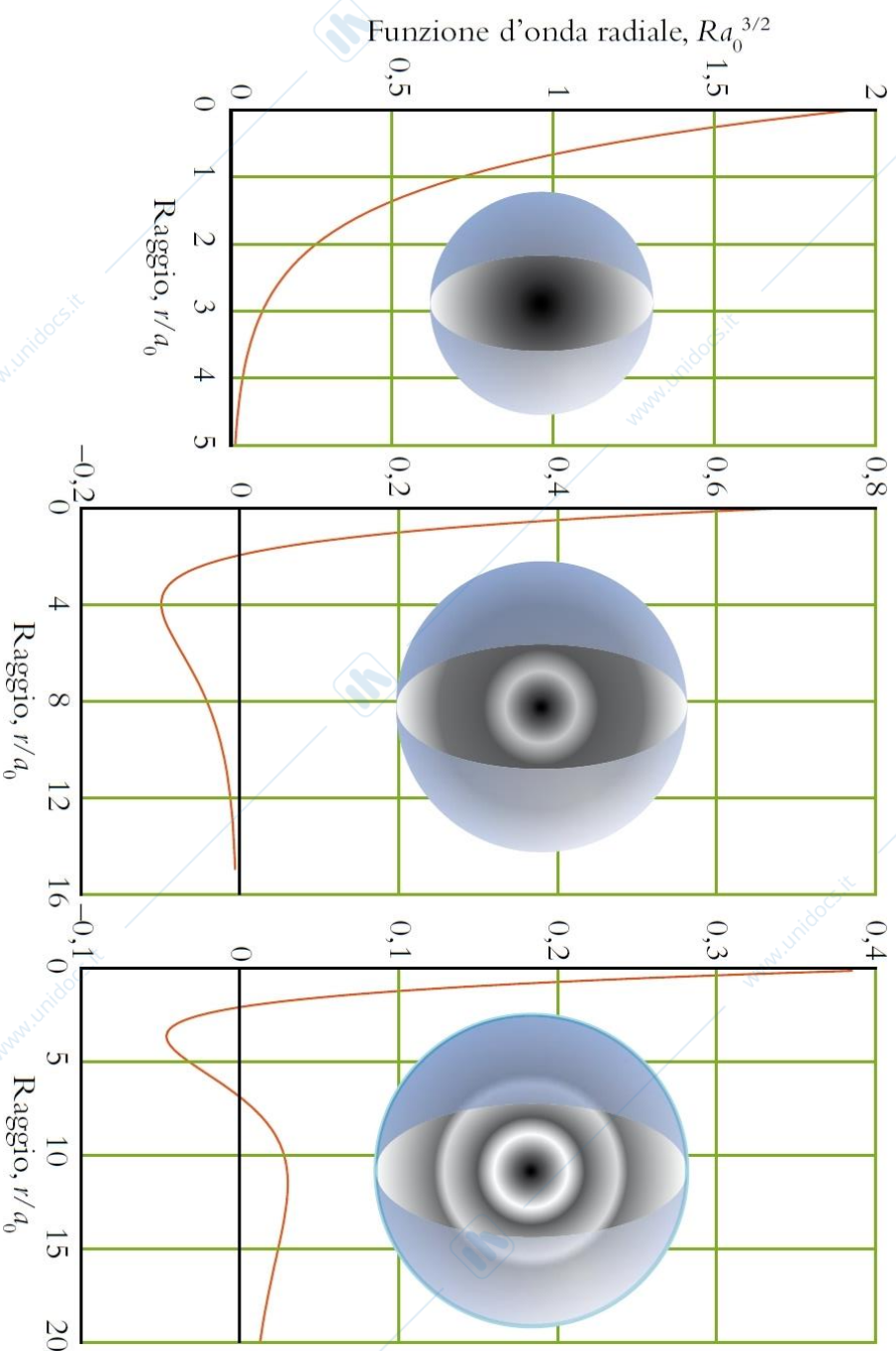
La densità di probabilità radiale è la densità di probabilità di rinvenire un elettrone a un determinato raggio indipendentemente dalla direzione.



Funzioni d'onda radiali dei primi tre orbitali s dell'atomo d'idrogeno.

Il numero dei nodi radiali (dove $\psi = 0$) aumenta con la distanza media dell'elettrone dal nucleo (secondo $n-1$).

Nei nodi la densità di probabilità è nulla ($\psi^2 = 0$).



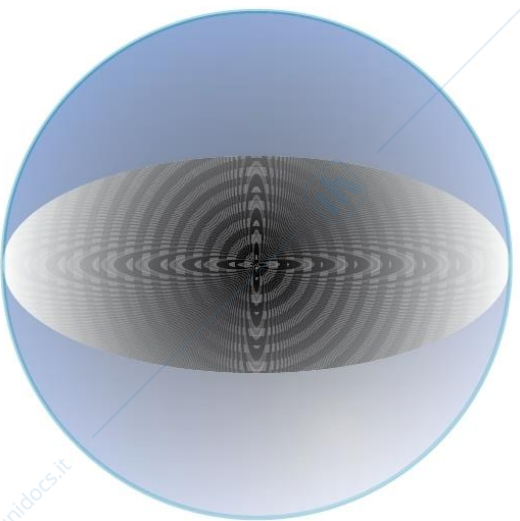
Diagrammi di densità elettronica o nubi elettriche

I diagrammi degli orbitali rappresentano normalmente la densità di probabilità dell'elettrone in funzione delle coordinate spaziali.

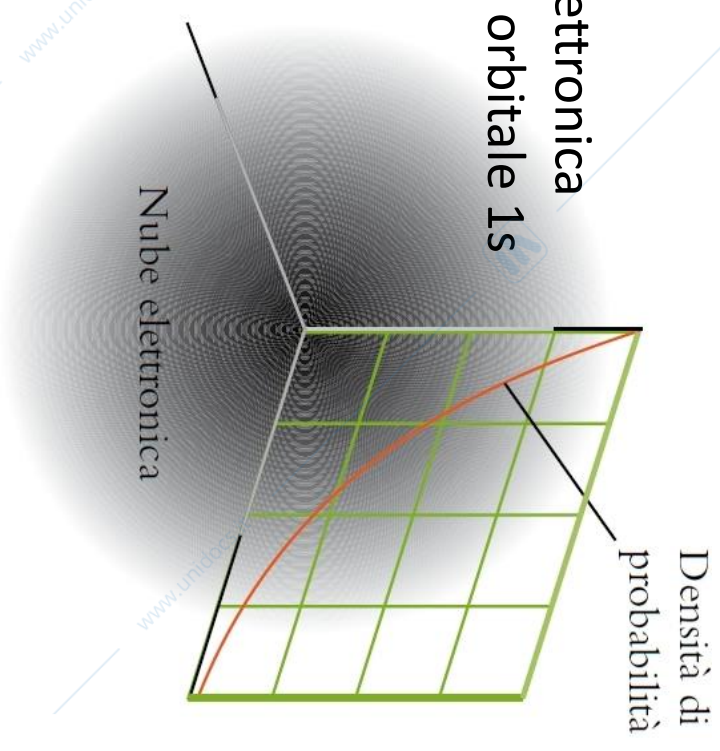
Superficie di contorno

Superficie che comprende le regioni più dense della nube elettronica all'interno della quale sia ha una determinata probabilità di trovare l'elettrone (es. 90%).
L'ombreggiatura all'interno della superficie di contorno indica la densità di probabilità elettronica (più è scura maggiore è la densità).

Superficie di contorno - orbitale 1s



Nube elettronica
Idrogeno - orbitale 1s



Orbitali p ($l = 1$).

La forma dell'orbitale è tale da produrre un momento angolare $2^{1/2}\hbar$.

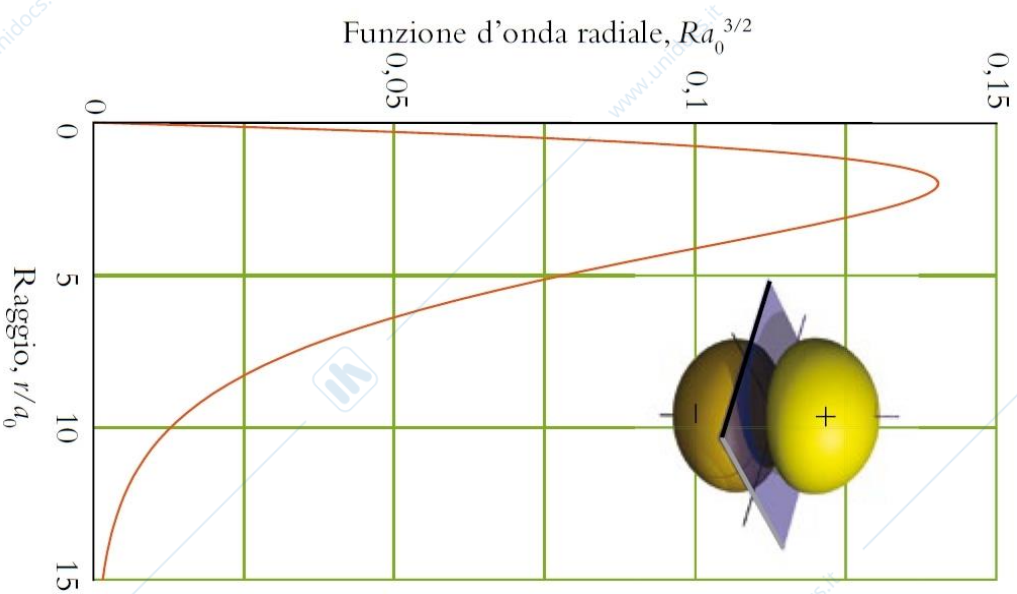
Si hanno **tre orbitali p degeneri** orientati in tre direzioni differenti

$$m_l = -1, 0, +1 \quad np_x, np_y, np_z$$

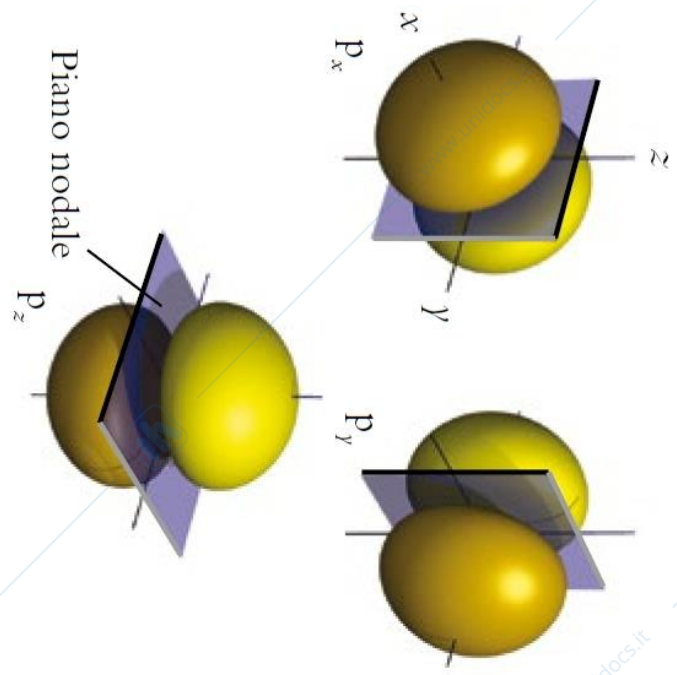
La superficie di contorno di un orbitale p ha **due lobi**, la funzione d'onda **assume segno differente nelle due regioni**. I due lobi sono separati da un **piano nodale**.

L'elettrone p possiede un momento angolare che lo allontana dal nucleo (nodo nel nucleo).

Orbitale $2p_z$



Orbitali 2p



Orbitali d ($l = 2$).

La forma dell'orbitale è tale da produrre un *momento angolare* $6^{1/2}\hbar$.

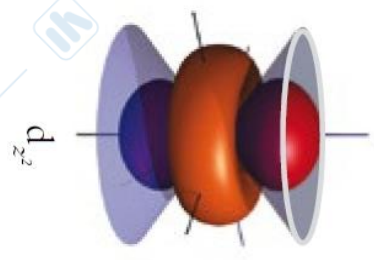
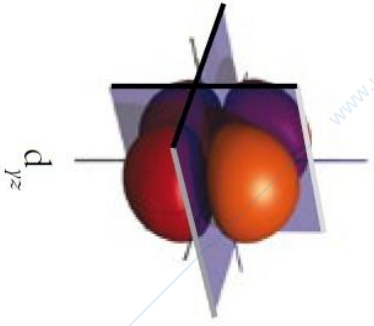
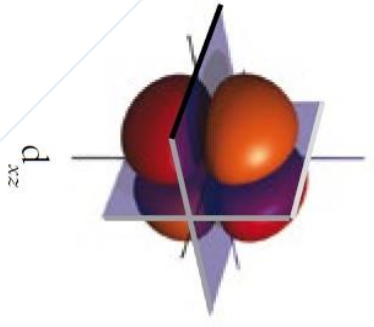
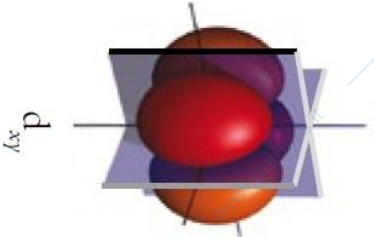
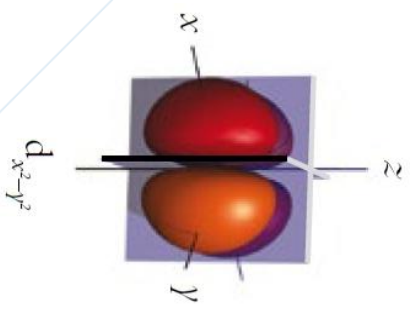
Si hanno **5 orbitali d degeneri**

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \quad nd_{x^2-y^2}, nd_{xy}, nd_{xz}, nd_{yz}, nd_{z^2}$$

La superficie di contorno di quattro orbitali d ha quattro lobi e due piani nodali, la quinto ha una geometria più complessa.

Un elettrone di un orbitale d non si troverà mai nel nucleo.

Orbitali 3d



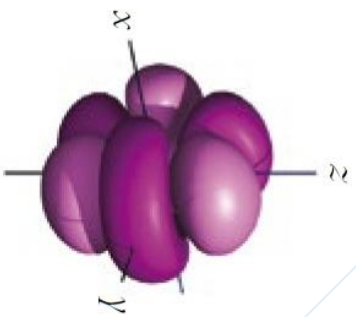
Orbitali f ($l = 3$).

La forma dell'orbitale è tale da produrre un momento angolare $12\frac{1}{2}h$.

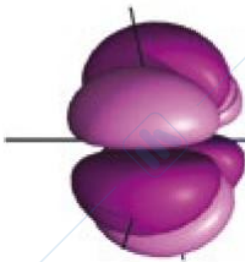
Si hanno **7 orbitali d degeneri** orientati in 7 direzioni differenti

$$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$

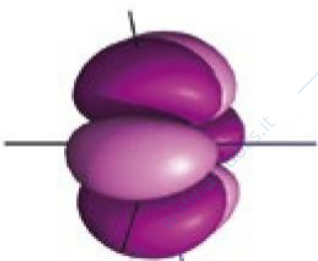
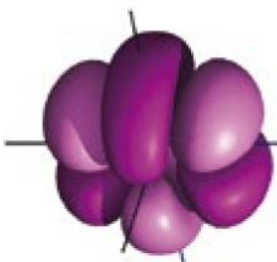
Orbitali 4f



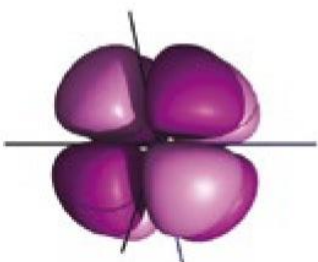
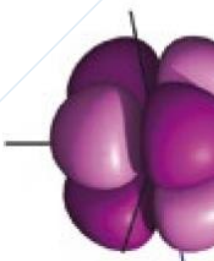
$$f_{y^3-3yx^2}$$



$$f_{5xz^2-xr^2}$$



$$f_{xyz}$$

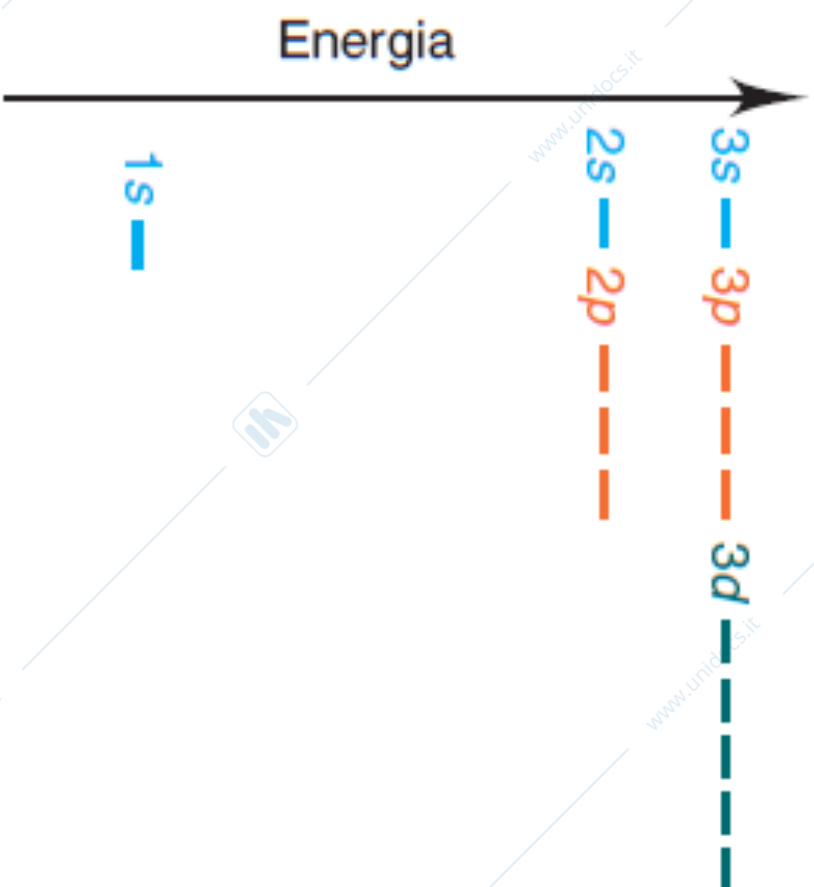


$$f_{2xz^2-zy^2}$$

Guscio $n=4$, 16 orbitali (n^2)

4f	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
4d	-2	-1	0	+1	+2		
4p	-1	0	+1				
4s	0						
							16

Livelli energetici dell'atomo di idrogeno



Atomi multi-elettronici

L'equazione di Schrödinger non fornisce soluzioni esatte per gli atomi multi-elettronici, però fornisce ottime soluzioni approssimate.

Gli orbitali atomici degli atomi multi-elettronici sono simili a quelli dell'atomo di idrogeno.

Gli orbitali sono descritti dagli stessi numeri quantici usati per l'idrogeno.

Atomi multi-elettronici

L'esistenza di **più elettroni** richiede di considerare tre caratteristiche addizionali:

- un quarto numero quantico caratteristico dell'elettrone
numero quantico di spin elettronico
- un limite agli elettroni permessi in un orbitale
principio di esclusione di Pauli
- una **separazione dei livelli di energia in sottolivelli**

Spin elettronico

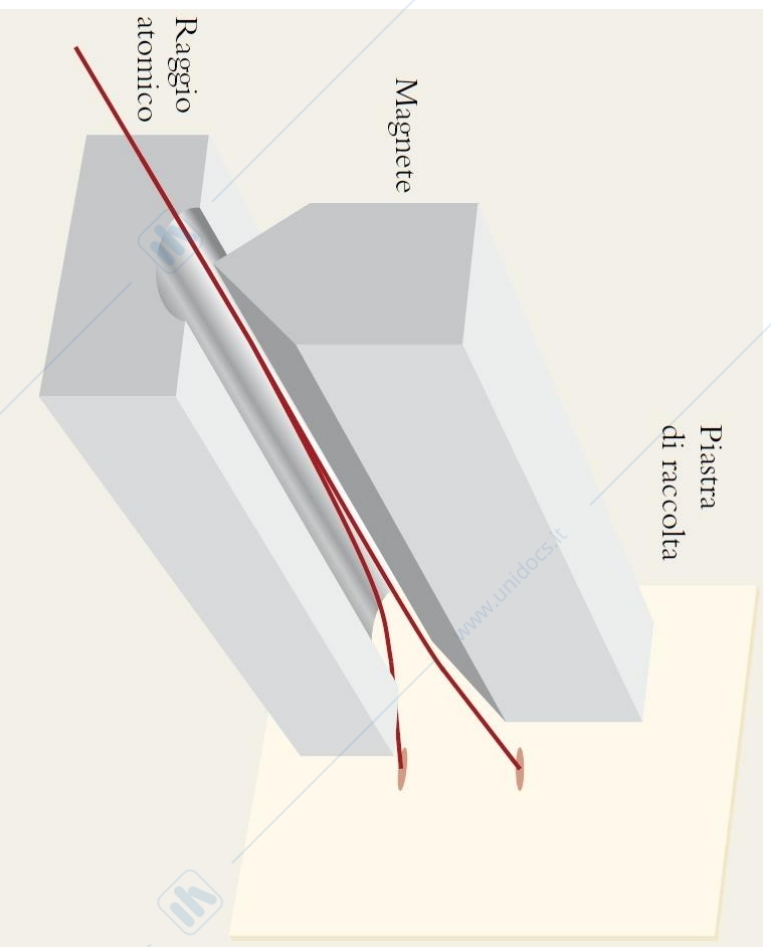
Il quarto numero quantico descrive una proprietà dell'elettrone, non dell'orbitale.

L'elettrone ha accesso a due stati di spin:

- l'elettrone ruota su sé stesso in senso antiorario (stato \uparrow)
numero quantico magnetico di spin $m_s = +1/2$
- l'elettrone ruota su sé stesso in senso orario (stato \downarrow)
numero quantico magnetico di spin $m_s = -1/2$



Stern e Gerlach (1922)

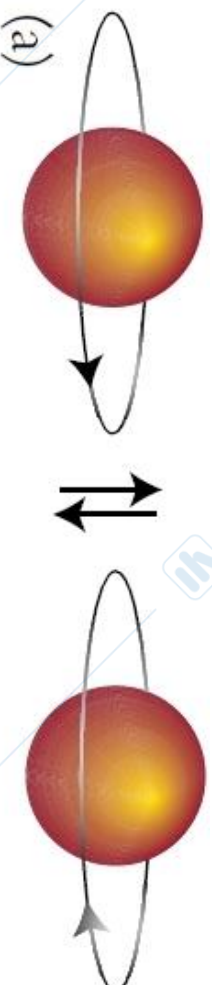


Fascio di atomi di argento (un elettrone spaiato) separato in due parti da un campo magnetico.

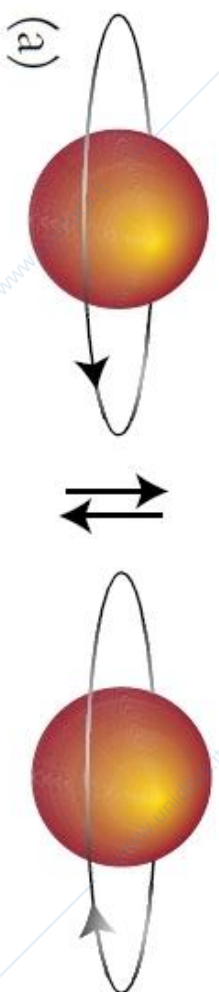
Principio di esclusione di Pauli ***In un atomo non possono esistere due elettroni con lo stesso insieme di numeri quantici.***

Poiché il numero quantico di spin può assumere soltanto due valori, un orbitale può contenere al massimo due elettroni e questi devono avere spin antiparalleli (elettroni appaiati).

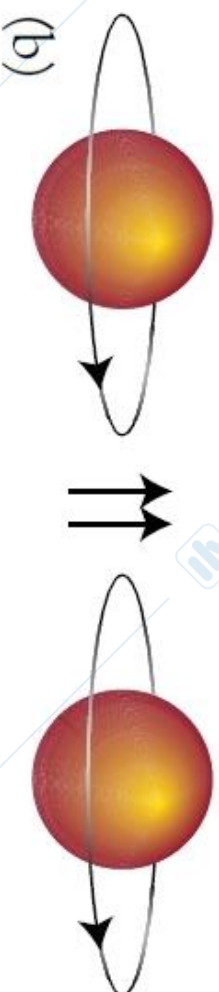
Elettroni appaiati (spin antiparalleli)



Electroni appaiati (spin opposti)



Electroni paralleli (spin concordi)



Separazione dei livelli energetici

In un atomo **mono-elettronico** si hanno solo interazioni nucleo-elettrone.

L'energia di un orbitale dipende solo dal **numero quantico principale (E_n)**.

In un atomo **multi-elettronico** si hanno

- interazioni **attrattive nucleo-elettrone**
- interazioni **repulsive elettrone-elettrone**

L'energia di un orbitale dipende dal

- **numero quantico principale (n)**
- **numero quantico angolare (l)**

$E_{n,l}$

Schermatura ed energia degli orbitali

Electrone addizionale nello stesso orbitale

Un **elettrone addizionale nello stesso orbitale** innalza l'energia dell'orbitale mediante **repulsioni inter-elettroniche**.

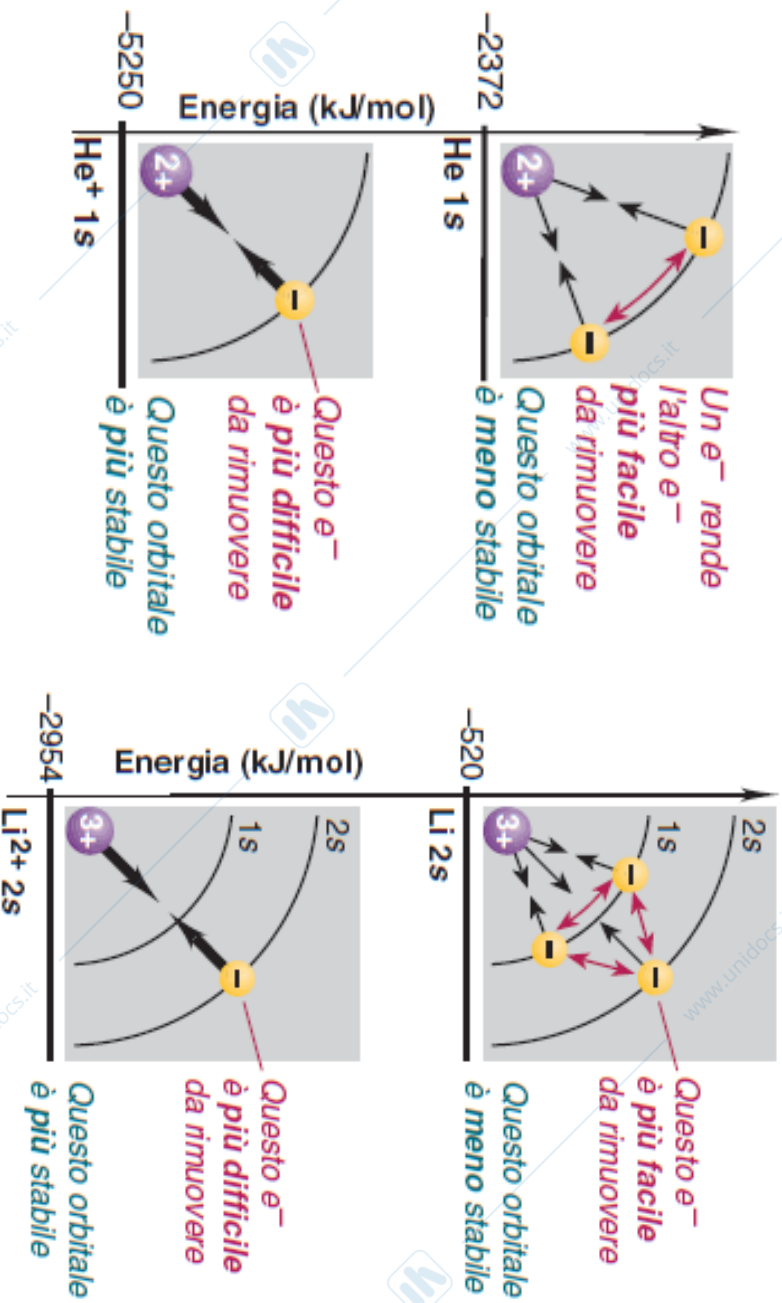
Le interazioni repulsive tendono a ridurre la carica nucleare a cui l'elettrone è soggetto effettivamente (schermatura o effetto di schermo).

Elettroni addizionali in orbitali interni

Gli elettroni in orbitali interni **trascorrono la maggioranza del loro tempo tra il nucleo e l'elettrone esterno riducendo l'azione attrattiva esercitata dal nucleo su di esso**.

Gli elettroni in orbitali interni schermano più efficacemente di quanto lo facciano gli elettroni presenti nello stesso sottolivello.

Schermatura ed energia degli orbitali

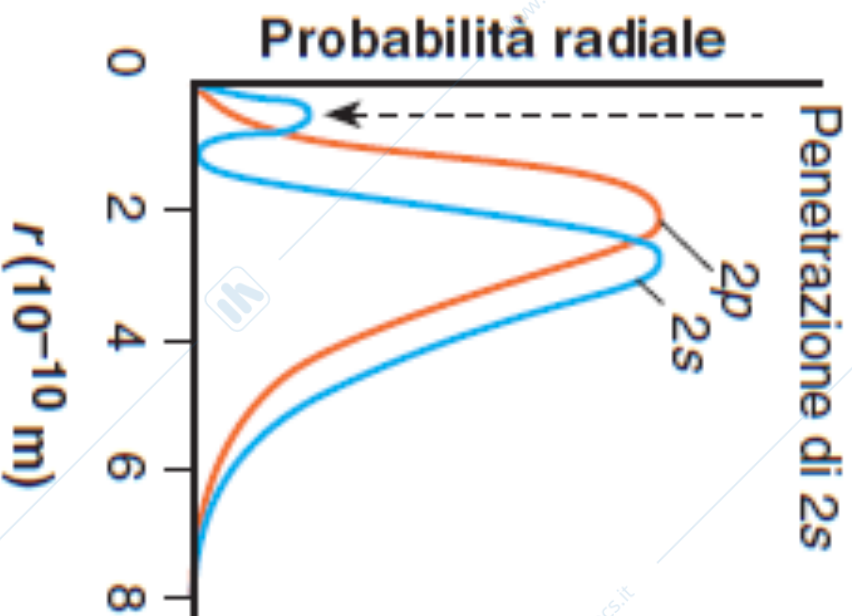


Penetrazione ed energia dei sottolivelli

La forma dell'orbitale fa sì che gli elettroni in alcuni orbitali **penetrino** più vicino al nucleo.

La penetrazione aumenta l'attrazione nucleare e diminuisce la schermatura.

Il sottolivello 2s è più stabile del 2p perché penetra più vicino al nucleo.



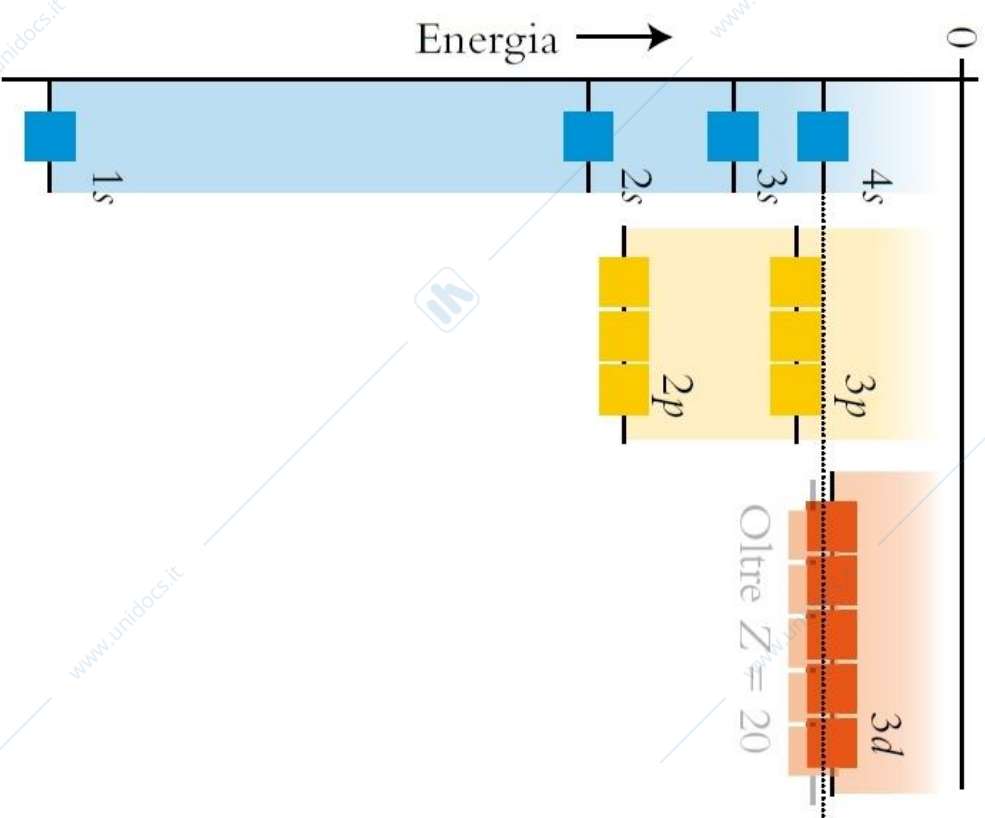
Separazione dei livelli in sottolivelli – atomo multi-elettronico

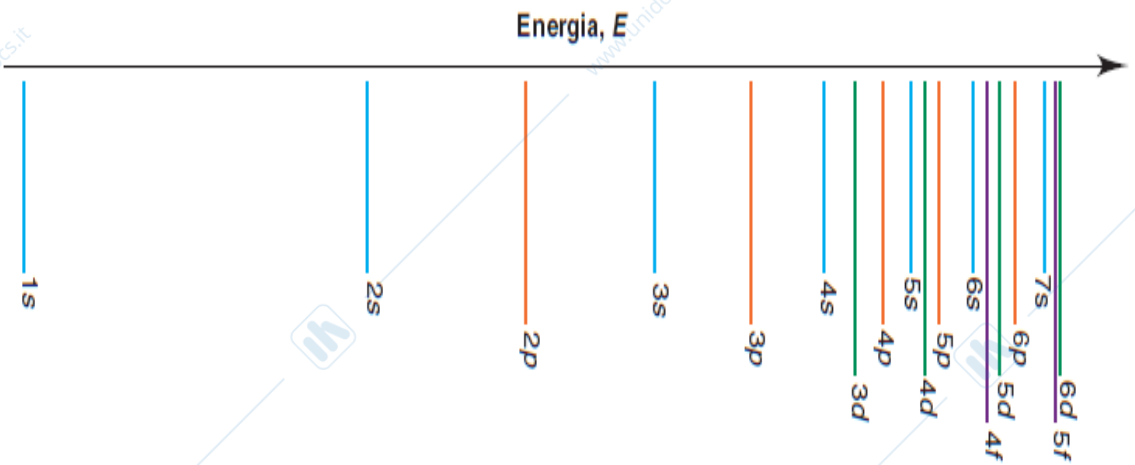
Ogni livello energetico è separato in sottolivelli di diversa energia.

La separazione è causata dall'effetto della penetrazione e dalla schermatura.

Per un dato valore di n , minore è il valore di l , più bassa è l'energia dei sottolivelli.

**Ordine delle energie dei sottolivelli:
 $s < p < d < f$**





Ordine di riempimento dei sottolivelli energetici

Le energie relative dei sottolivelli

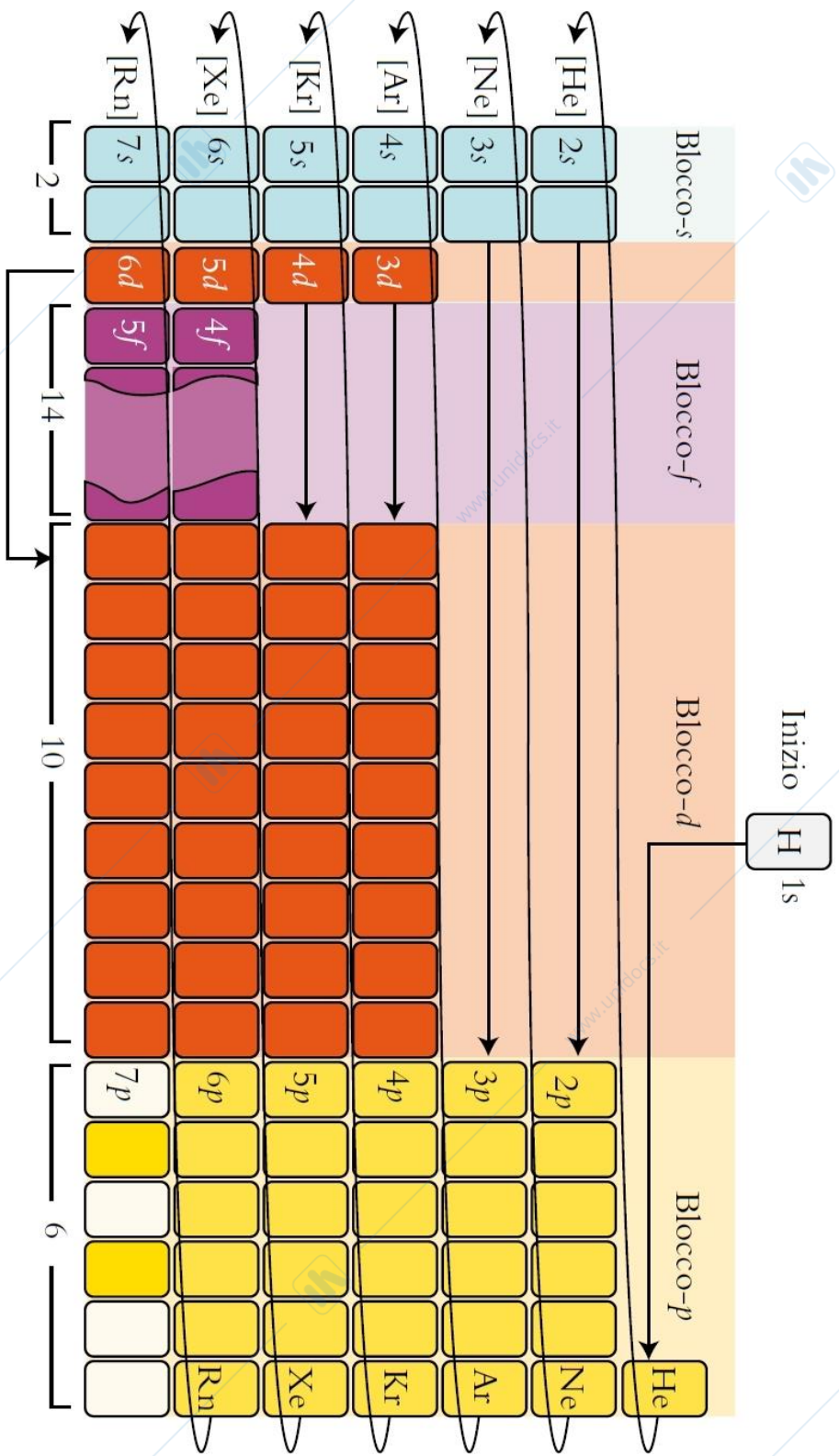
aumentano all'aumentare di n

$1 < 2 < 3 < \dots$

e all'aumentare di l

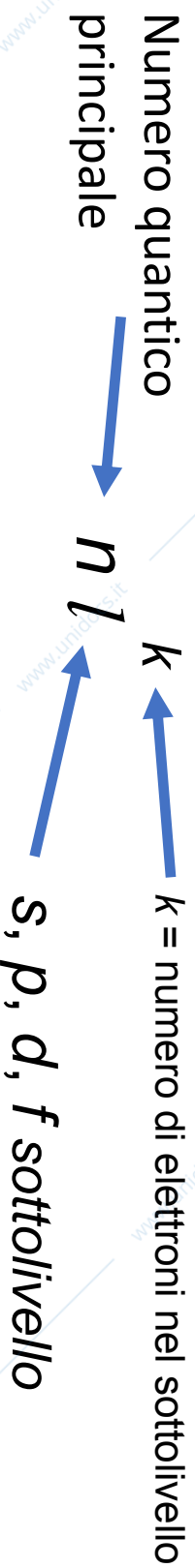
$s < p < d < f$

All'aumentare di n , le energie dei sottolivelli si ravvicinano.



Configurazione elettronica e diagrammi degli orbitali

La configurazione elettronica si descrive con una notazione abbreviata:



Nei diagrammi degli orbitali si usa una casella, un cerchio o una linea per ogni orbitale nel livello energetico.

Una freccia rappresenta l'elettrone e il suo spin.

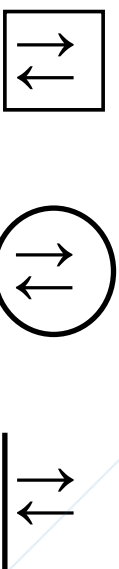
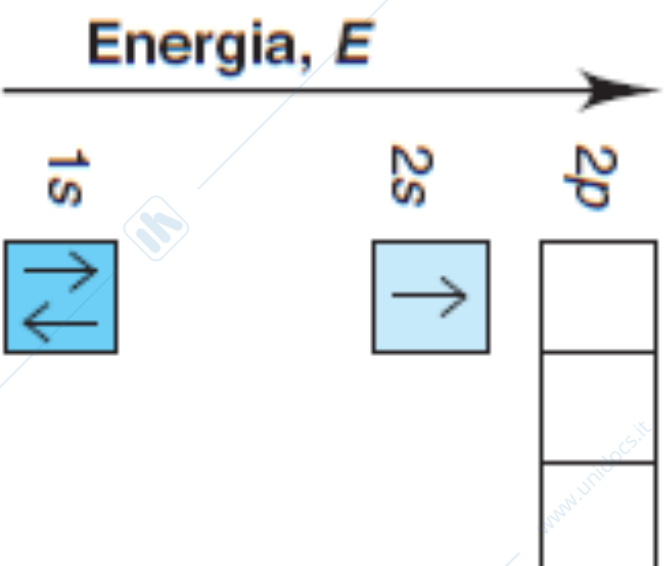


Diagramma Verticale per l'energia dello stato fondamentale del Li

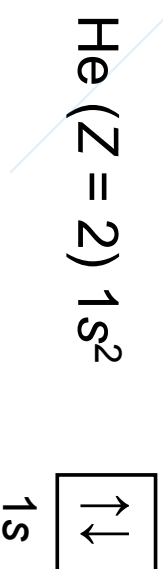


Costruzione dei diagrammi degli orbitali

Si applica il **principio di aufbau** ponendo gli elettroni nel più basso sottolivello energetico disponibile.

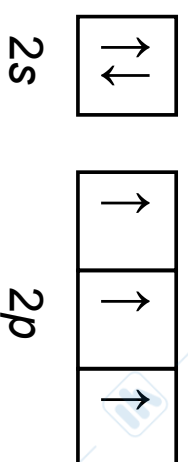


Per il **principio di esclusione** ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni con spin antiparallelo.



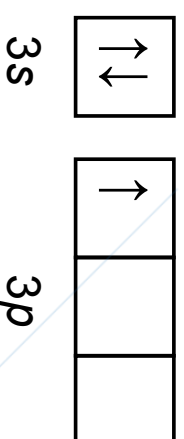
Costruzione dei diagrammi degli orbitali

Regola di Hund: *quando sono disponibili orbitali della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli.*



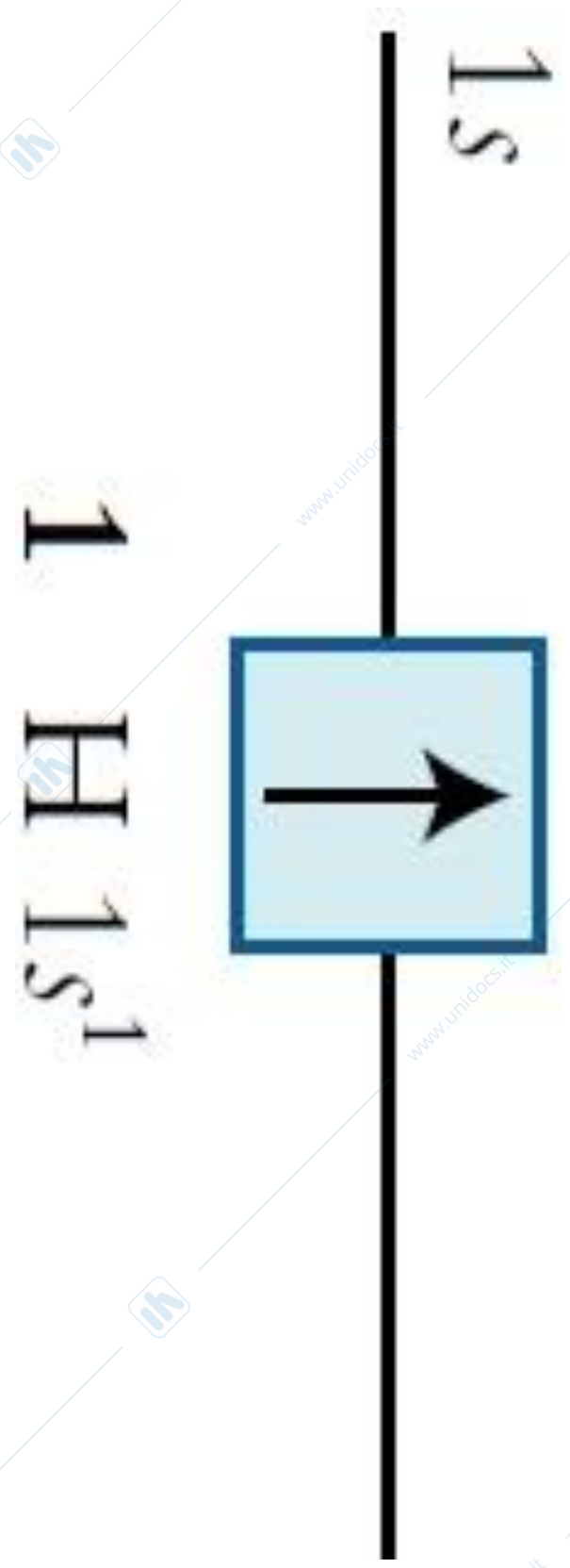
Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni condensate

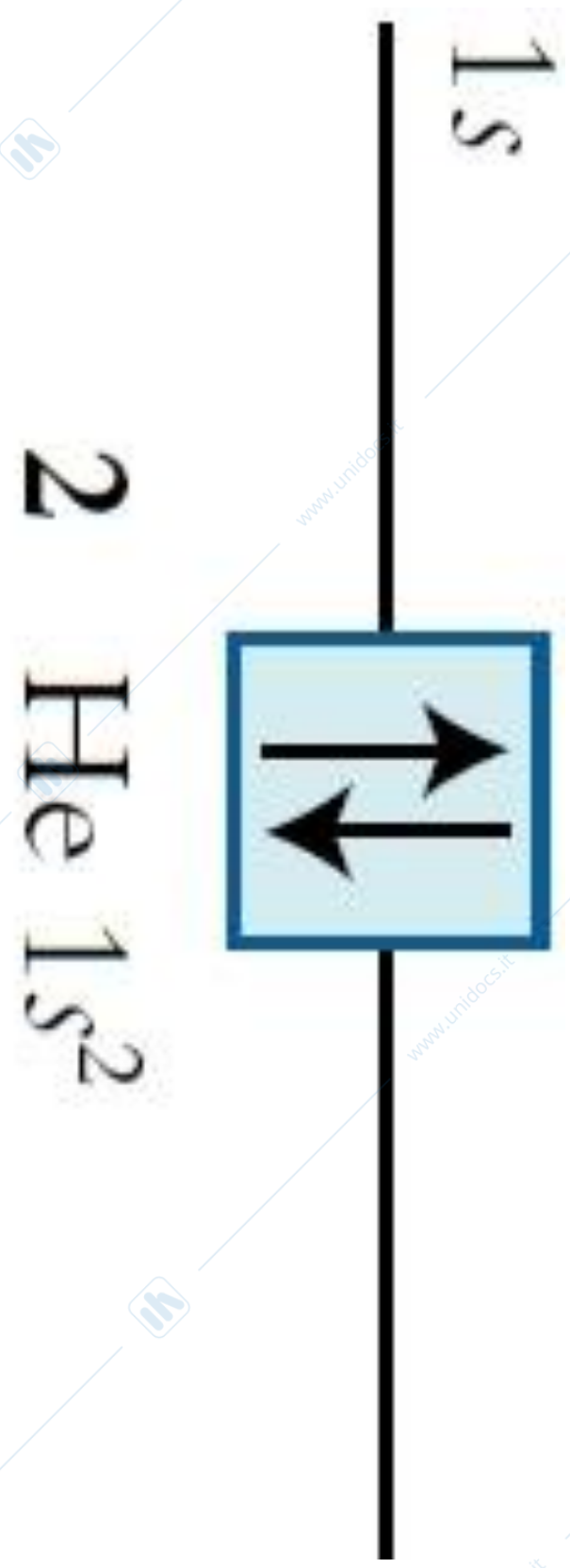
Un **diagramma parziale degli orbitali** mostra solo il sottolivello pieno di maggiore energia

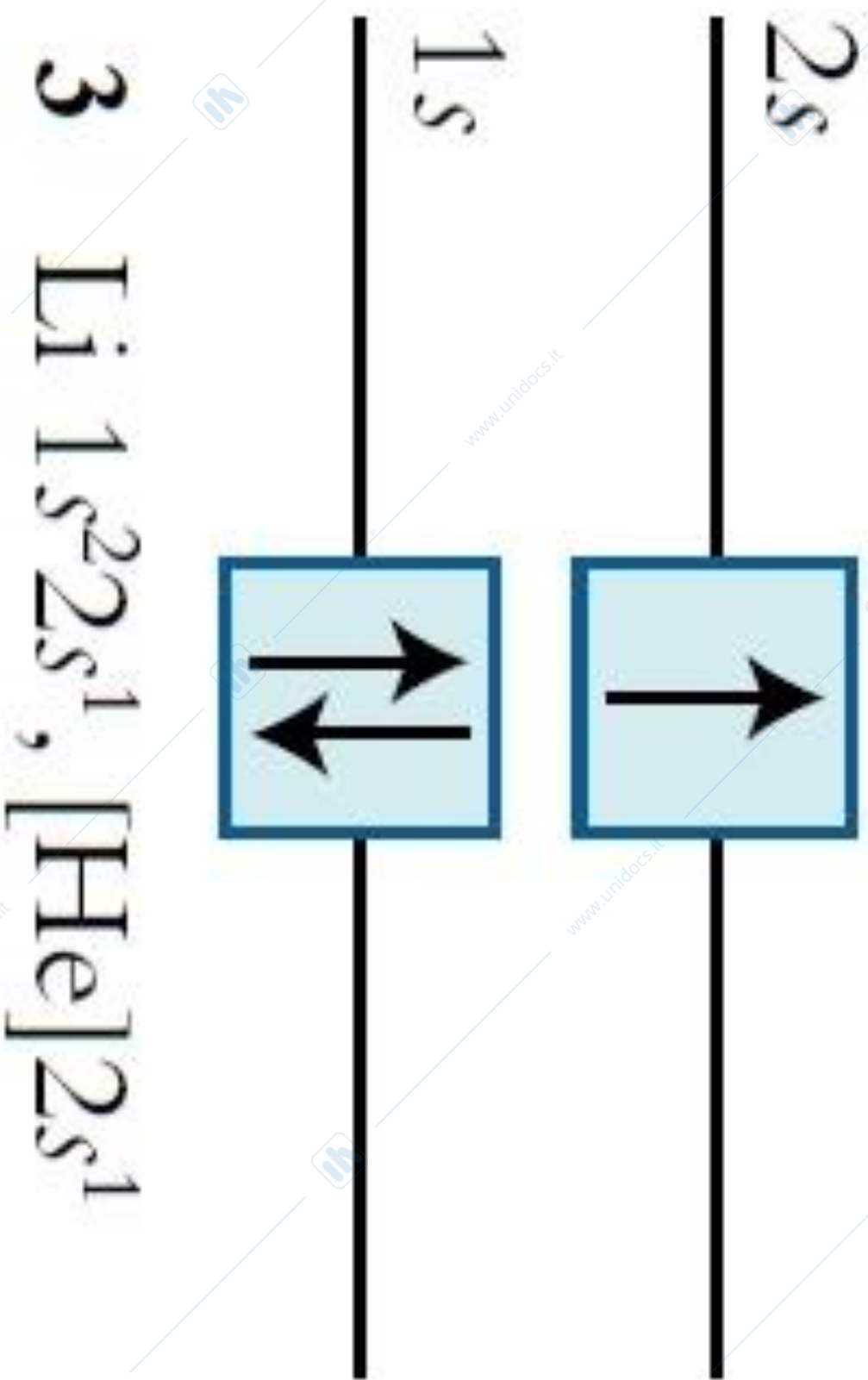


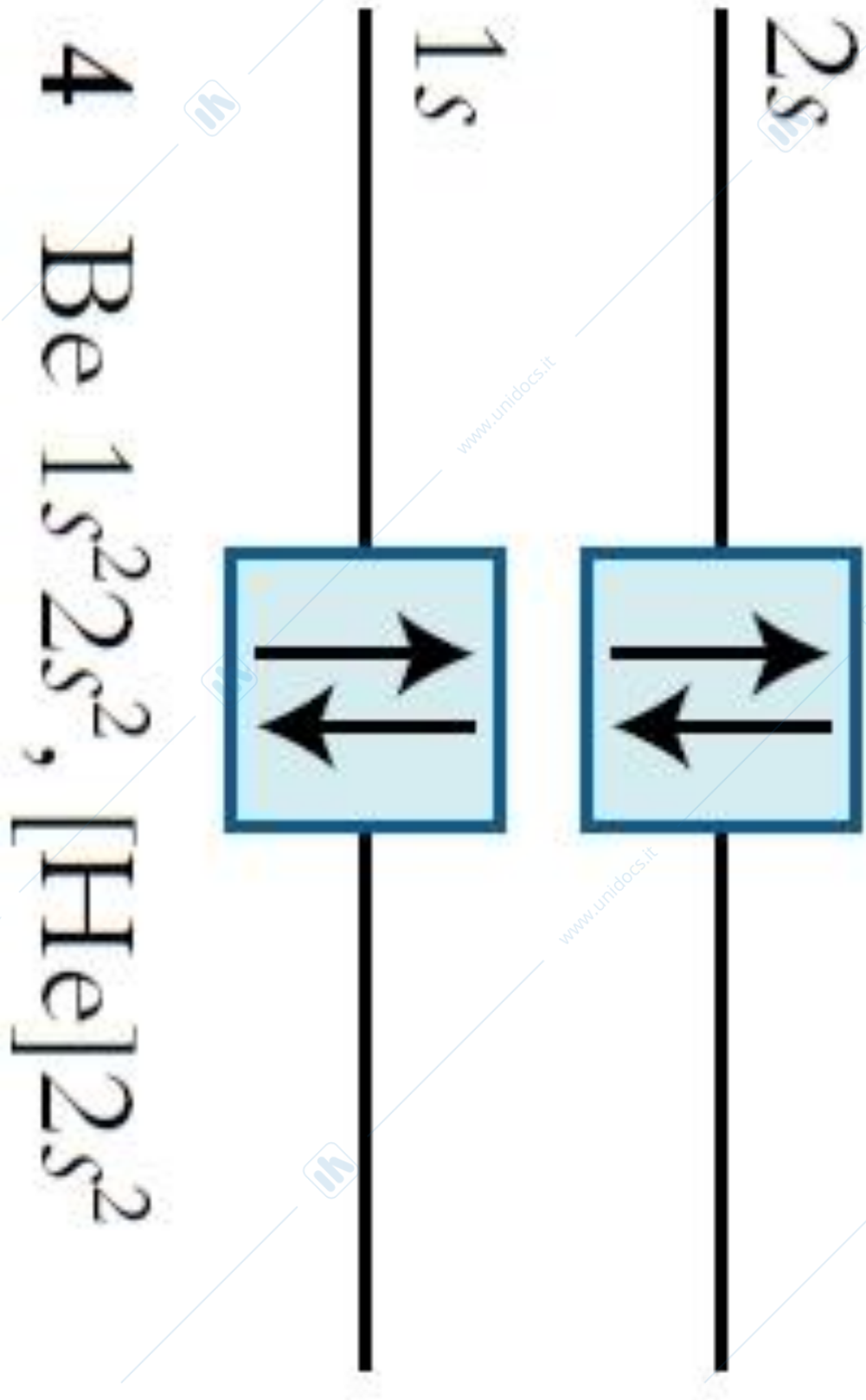
Nella **configurazione elettronica condensata** la configurazione elettronica del gas nobile precedente è rappresentata con il simbolo del suo elemento tra parentesi quadre ed è seguita dalla configurazione elettronica del livello energetico che viene riempito.

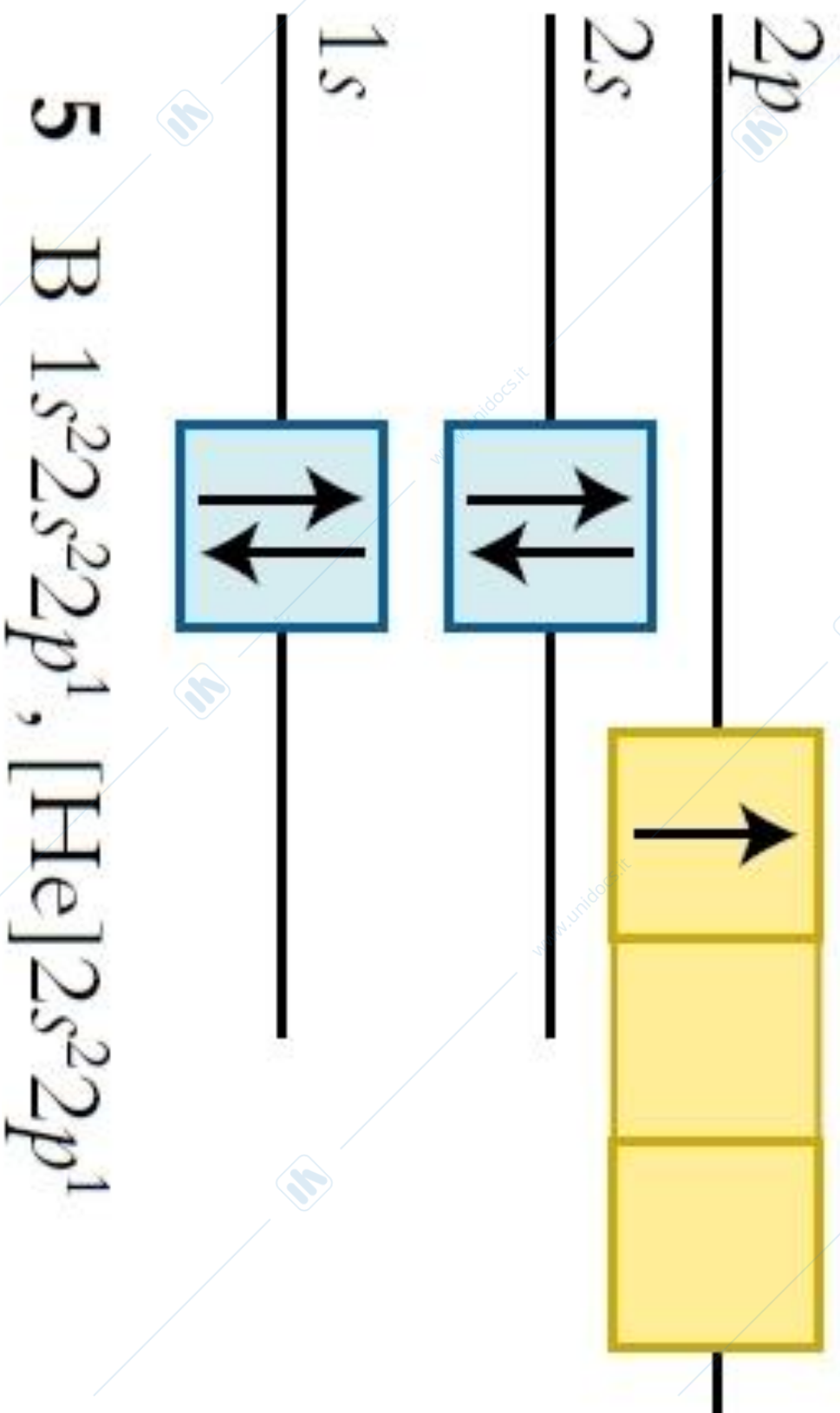


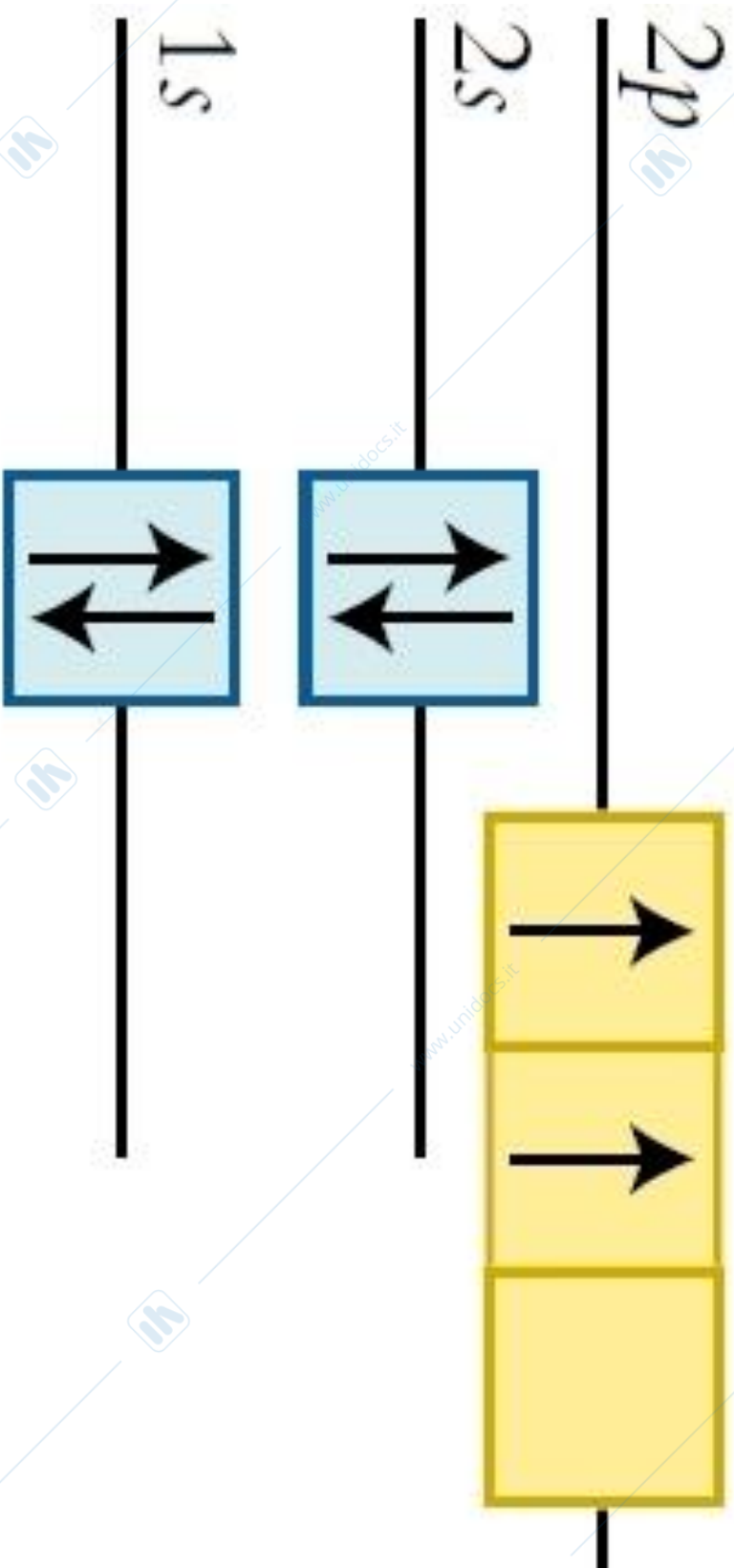


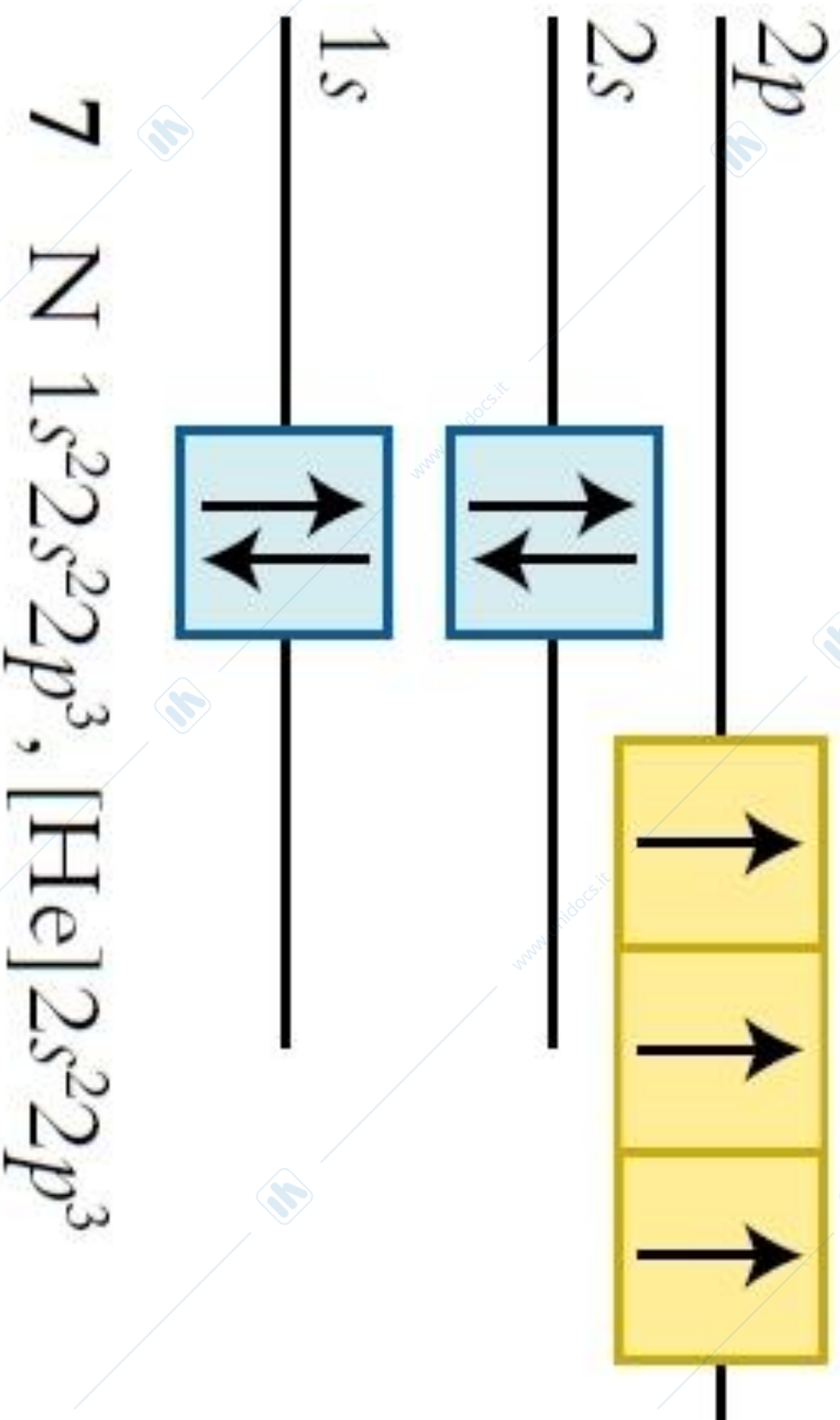


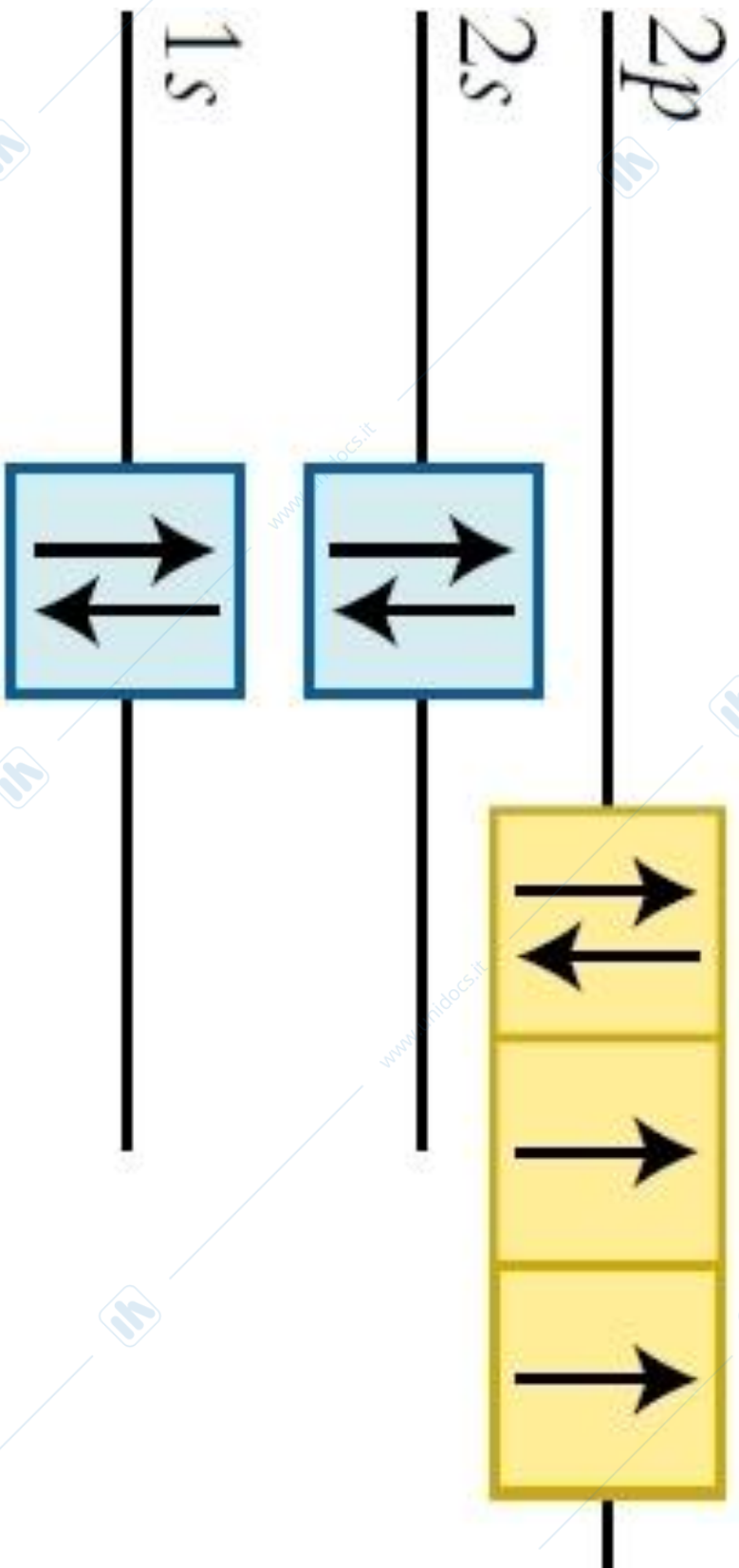


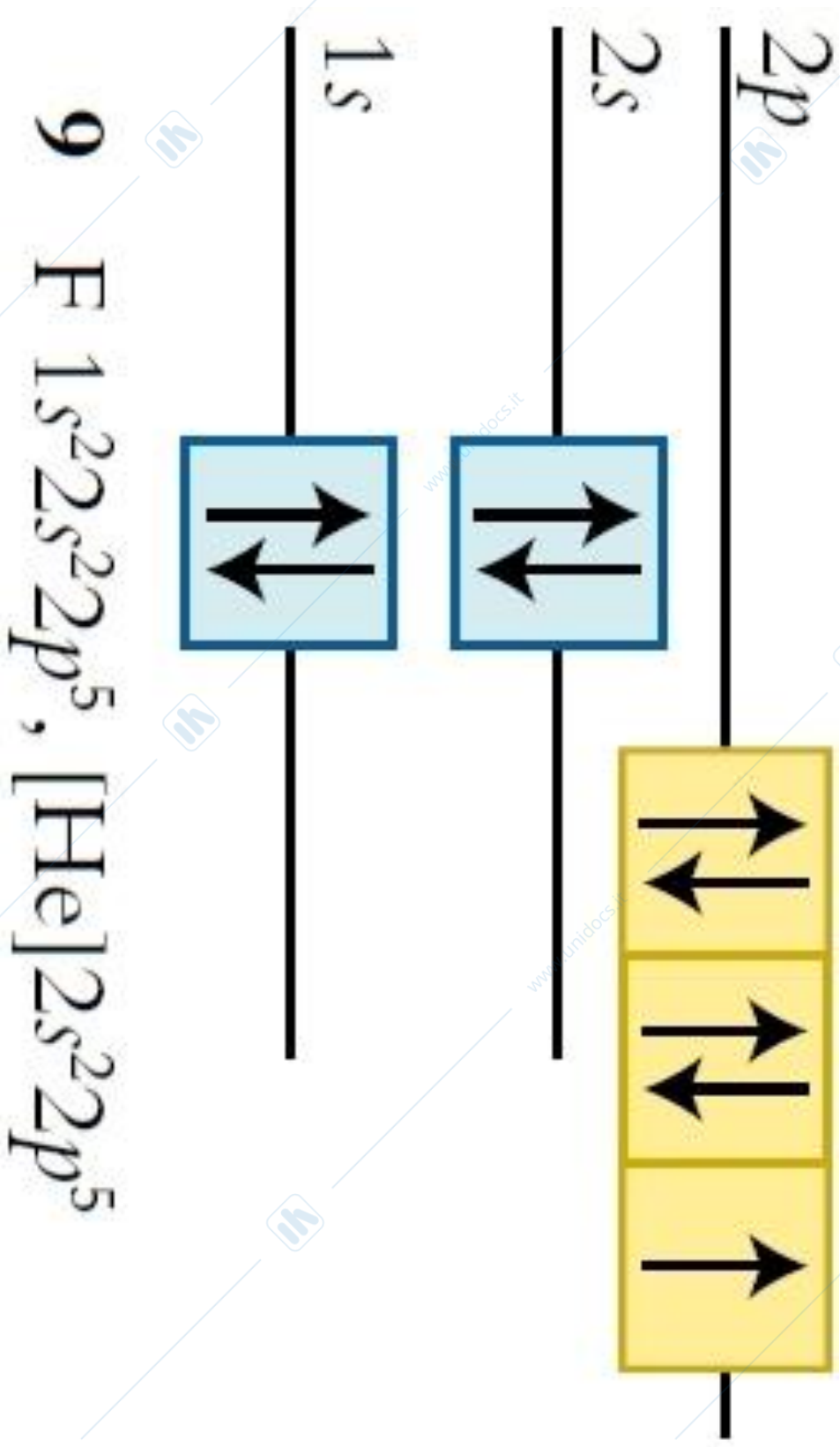


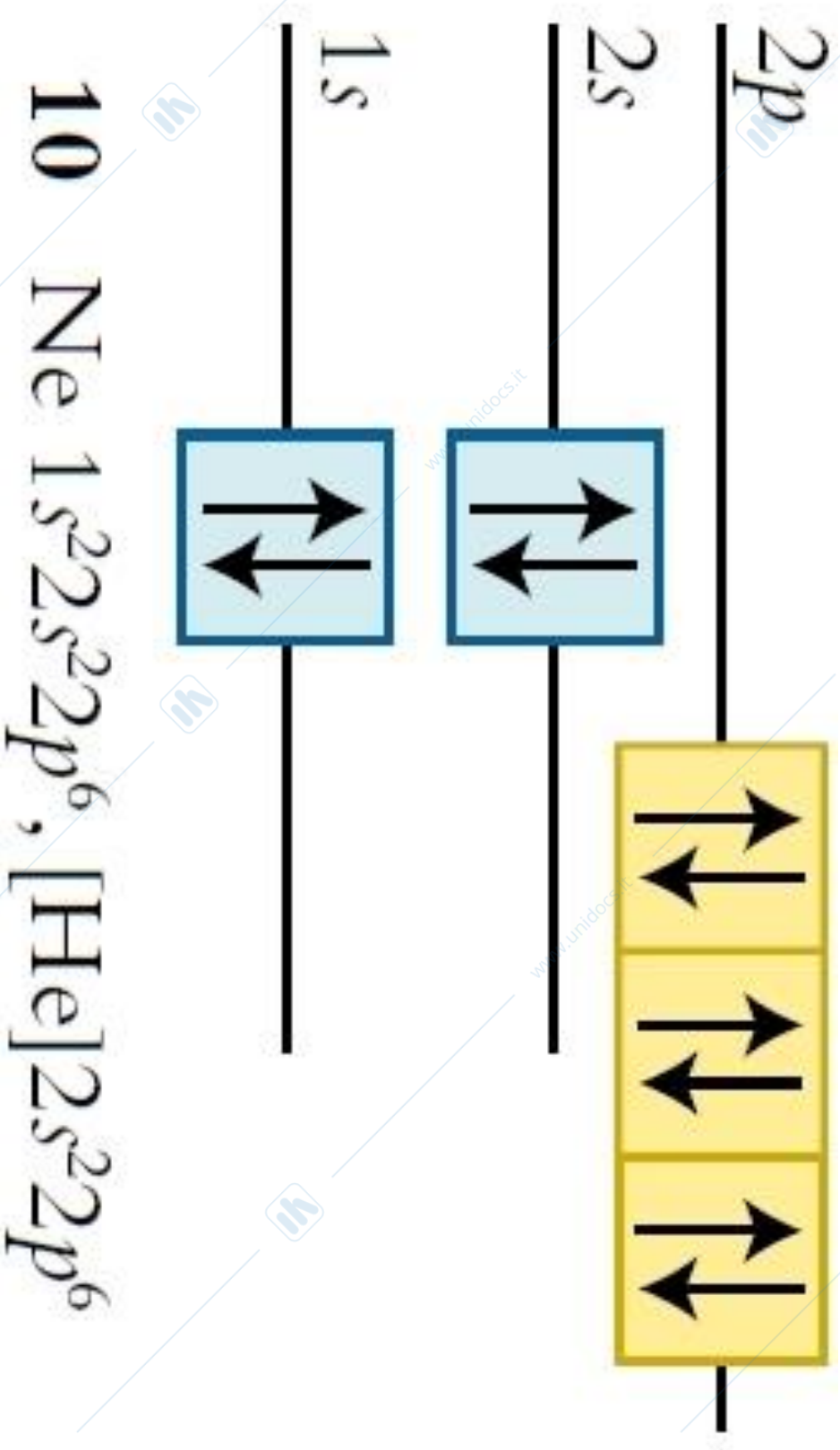





















Occupazione degli orbitali per i primi 10 elementi

Periodo 1	1A(1) 1 H $1s^1$ 	2A(2) 4 Be $1s^2 2s^2$ 	3A(13) 5 B $1s^2 2s^2 2p^1$ 	4A(14) 6 C $1s^2 2s^2 2p^2$ 	5A(15) 7 N $1s^2 2s^2 2p^3$ 	6A(16) 8 O $1s^2 2s^2 2p^4$ 	7A(17) 9 F $1s^2 2s^2 2p^5$ 	8A(18) 2 He $1s^2$ 
	Periodo 2		3 Li $1s^2 2s^1$ 	10 Ne $1s^2 2s^2 2p^6$ 