



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Teoria Quantistica dell'Atomo (cap. 6)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

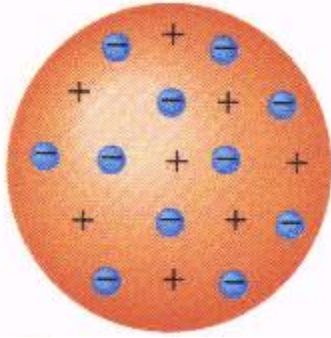


- **Spettri Atomici**
- **Dualità Onda - Particelle di Materia ed Energia**
- **Struttura dell'Atomo**
- **Funzioni d'onda e Orbitali Atomici**

Evoluzione delle Teorie sull'Atomo



Dalton, 1807
(modello palla
da biliardo)



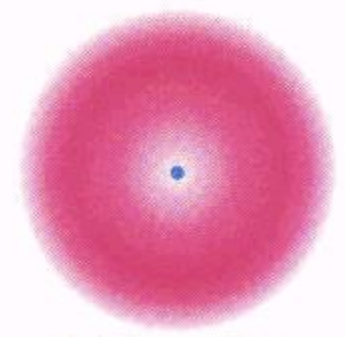
Thomson, 1903
(modello a
panettone)



Rutherford, 1911
(modello nucleare)



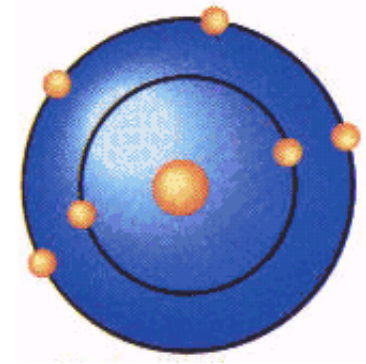
Bohr, 1913
(modello planetario)



Schrödinger, 1926
(modello a nuvola
elettronica)

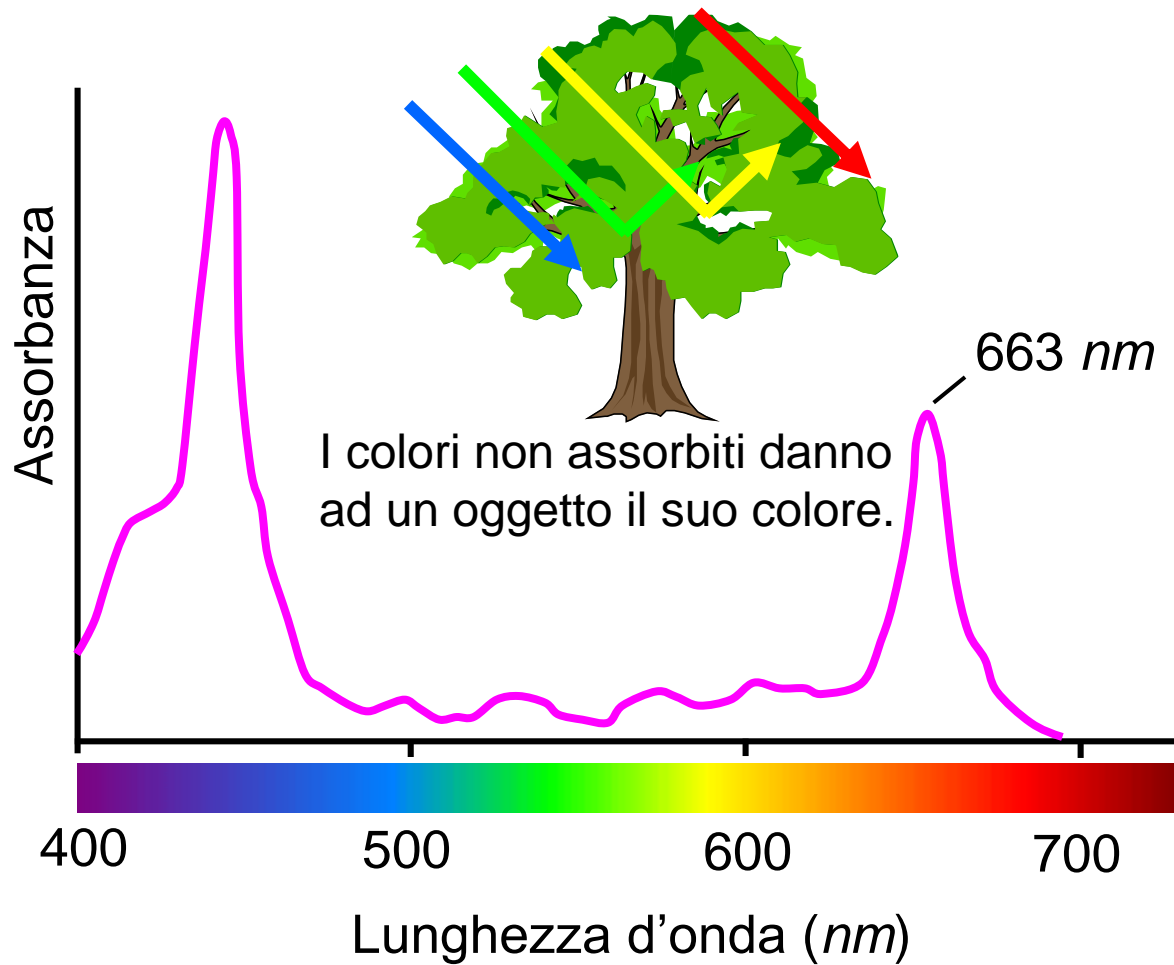
Modello Atomico Planetario

- Le sperimentazioni di Rutherford portarono a ritenere che gli elettroni orbitassero in qualche modo attorno al nucleo positivo. Ma la fisica classica aveva scoperto che un oggetto carico non può avere un'orbita stabile attorno ad una carica di segno opposto. La carica orbitante sarebbe caduta a spirale sul centro, irraggiando energia.
- Per cui, cosa impedisce agli elettroni di essere “catturati” dal nucleo?
- Niels Bohr propose una nuova ipotesi! Applicò all'atomo di idrogeno la teoria dei quanti di energia recentemente sviluppata per le radiazioni.
- In base alla teoria quantistica, l'energia, come la materia, si presenta in quantità discrete. Gli elettroni sono stabili in certe orbite, ma non possono esistere in altre orbite.





Lo Spettro di Assorbimento della Clorofilla α





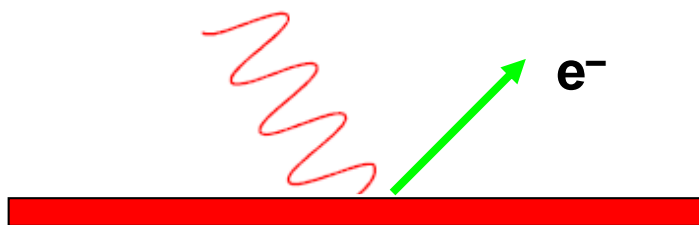
Fotoni e Quanti di Luce

Atomi e molecole assorbono solo alcune frequenze, ma non altre.

Ci sono due ragioni per questa osservazione:

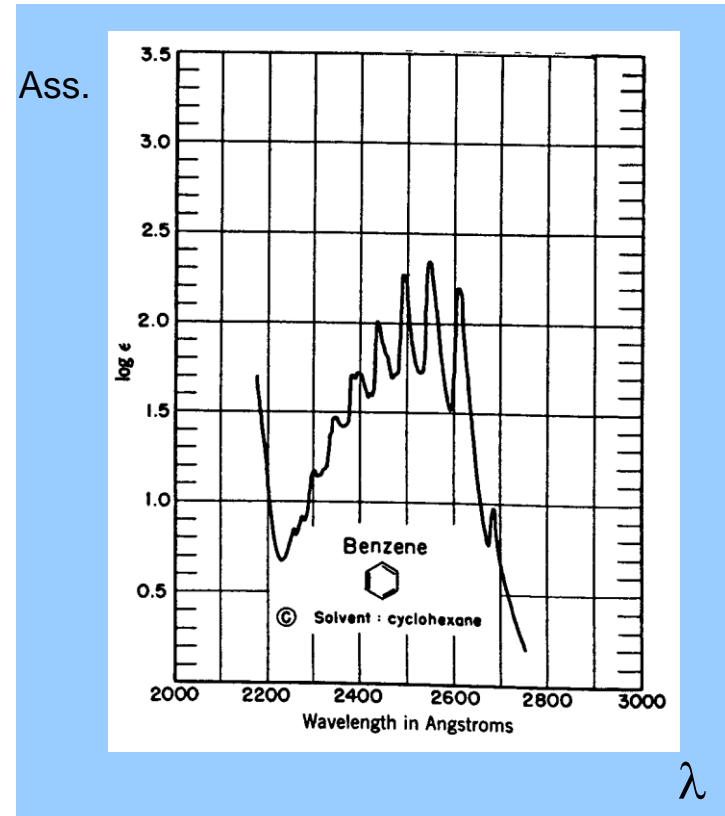
1) L'energia assorbita o emessa è proporzionale alla frequenza, ν .

$$\text{Energia di un fotone} = h\nu$$



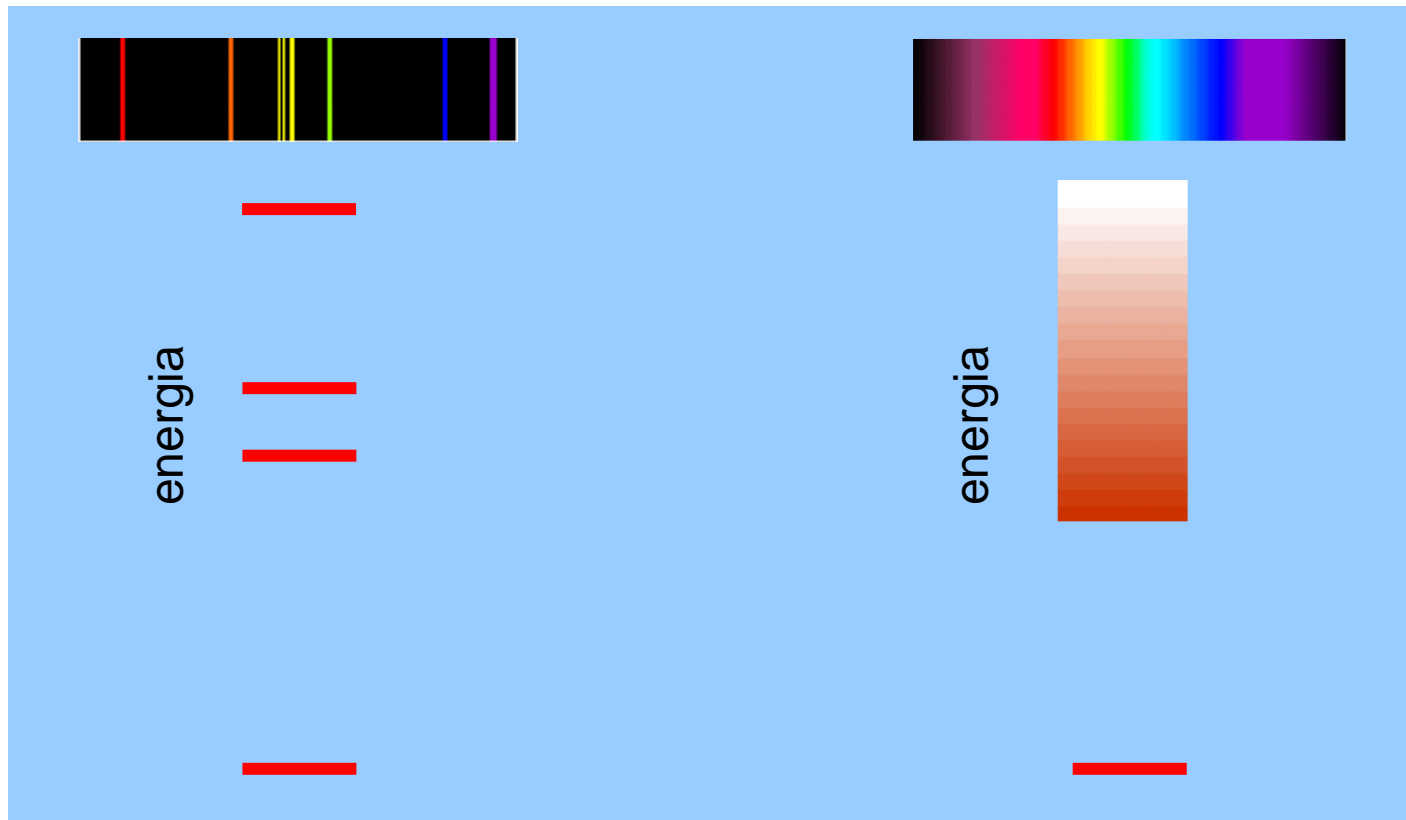
Costante di Plank

2) Energie troppo alte portano alla ionizzazione (espulsione e^-)



Le energie molecolari sono quantizzate

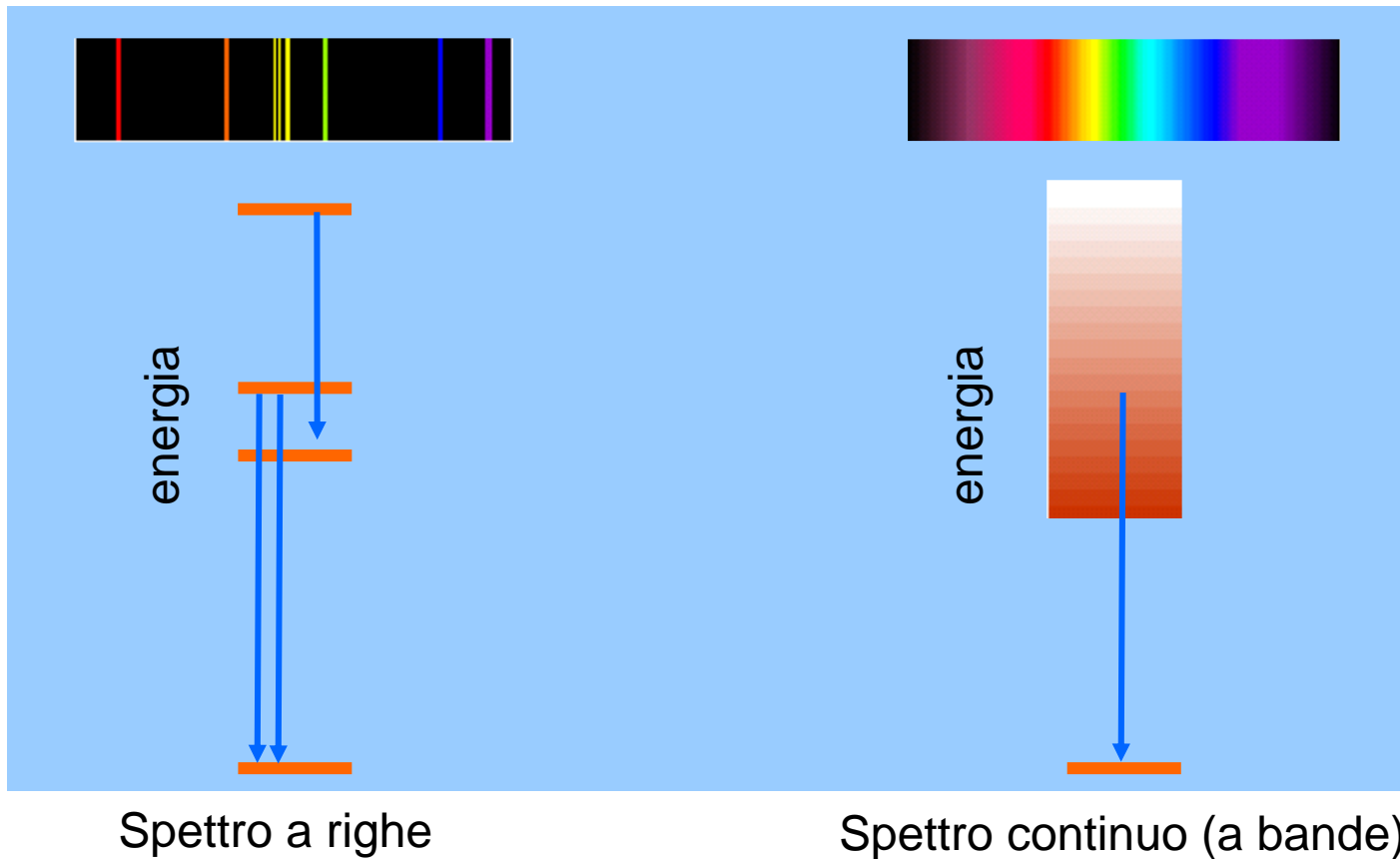
Se certe frequenze sono assorbite, solo certe energie sono permesse





2) Le energie molecolari sono quantizzate

Se certe frequenze sono assorbite, solo certe energie sono permesse

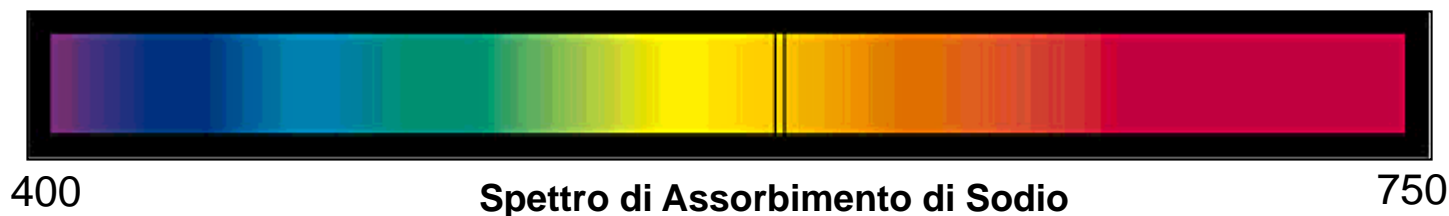




Spettro di Emissione ed Assorbimento di Atomi a Multipli Rappresentati

Analizzando nel visibile lo Spettro di Emissione ed Assorbimento di Atomi di Sodio si nota che esistono due righe ravvicinate, non una!

Doppio (doppie righe vicine) 





Energetica dell'Emissione - I

Problema: Le lampade a vapori di sodio illuminano le strade con una tipica luce gialla di lunghezza d'onda $\lambda = 589 \text{ nm}$. Quale è la variazione di energia per un atomo di sodio implicato in questa emissione? Quanta energia è emessa per mole di atomi di sodio?

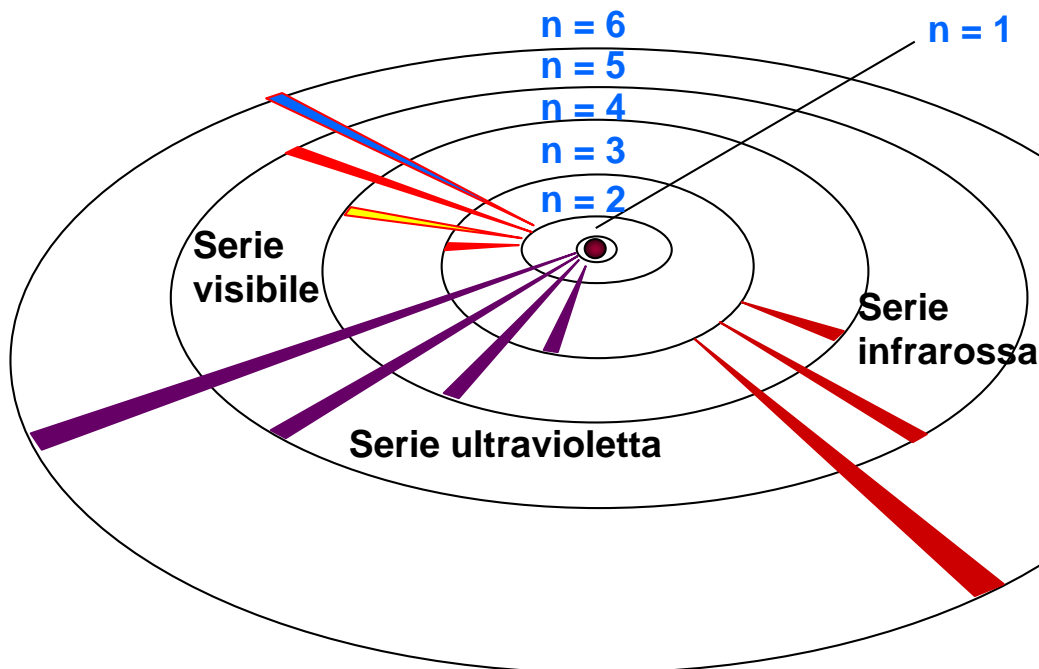
Piano: Calcolare l'energia del fotone dalla lunghezza d'onda, quindi calcolare l'energia per mole di fotoni.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad E = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

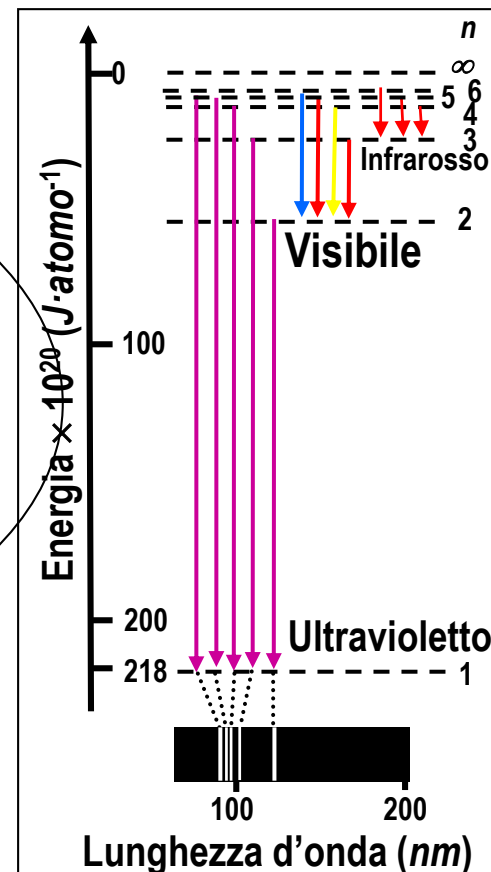
$$\begin{aligned} \frac{\text{energia}}{\text{mol}} &= \left(3.37 \times 10^{-19}\right) \frac{\text{J}}{\text{atomo}} \times \left(6.02 \times 10^{23}\right) \frac{\text{atomi}}{\text{mol}} \\ &= 2.03 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



Spiegazione delle Tre Serie di Linee Spettrali con il Modello di Bohr



A





Modello di Bohr dell'Atomo

1. L'atomo H possiede solo certi livelli energetici permessi. Questi sono gli stati stazionari – orbite circolari fisse dell'elettrone attorno al nucleo.

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} J$$

dove Z = carica nucleare, n = numero quantico orbitale. $n = 1$ è il livello energetico più basso, cioè lo stato fondamentale.

2. L'atomo non irradia energia luminosa mentre si trova in uno degli stati stazionari.
3. L'atomo passa da uno stato stazionario all'altro emettendo un fotone con energia uguale alla differenza energetica tra i due stati stazionari.

Uso dell'Equazione di Rydberg

Problema: Trovare la variazione energetica quando un elettrone nell'atomo di idrogeno passa dal livello $n = 4$ al livello $n = 2$. Qual è la lunghezza d'onda di questo fotone?

Piano: Usare l'equazione di Rydberg per calcolare la variazione energetica, quindi calcolare λ usando $E = hc/\lambda$.

$$E_{\text{fotone}} = R_H \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\} \quad R_H = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$R_H = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2}$$

μ = massa ridotta

e = carica elettrone

Z = carica nucleare

$4\pi\epsilon_0$ = permittività del vuoto

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\text{nucleo}}}$$



Uso dell'Equazione di Rydberg (II)

$$E_{\text{fotone}} = -2.18 \times 10^{-18} \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\} J$$

$$E_{\text{fotone}} = -2.18 \times 10^{-18} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right\} J = -4.09 \times 10^{-19} J$$

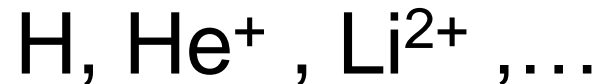
$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} J \cdot s) \cdot (3.00 \times 10^8 m \cdot s^{-1})}{4.09 \times 10^{-19} J}$$

$$= 4.87 \times 10^{-7} m = 487 \text{ nm}$$



Limiti del Modello di Bohr

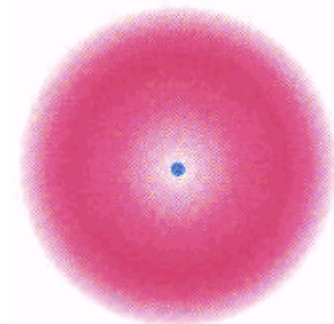
1. Gli elettroni in realtà non si muovono su orbite circolari.
2. Il modello funziona solo per atomi a 1 elettrone (atomi idrogenoidi),



Il modello di Bohr anticipò il moderno modello della quanto-meccanica dell'atomo.

Il Modello della Nuvola Elettronica

- Il modello di Bohr fornì buoni risultati per l'atomo H ma non per i cosiddetti atomi **plurielettronici**.
- Nel 1926 Erwin Schrödinger sostituì le orbite di Bohr con un **modello quanto meccanico** in cui gli elettroni continuano ad avere energie definite, ma non distanze definite dal nucleo.
- Un elettrone con una energia particolare (livello energetico) ha una maggiore probabilità di trovarsi ad una certa distanza dal nucleo, ma può trovarsi anche ad altre distanze. In effetti, non si ha modo di determinare esattamente dove è o quanto velocemente si muove!
- L'orbita definita della piccola particella (l'elettrone) venne così sostituita da una regione tipo nuvola in cui un elettrone con una particolare energia può stare.
- La nube è più densa dove l'elettrone è *più probabile* che si trovi.





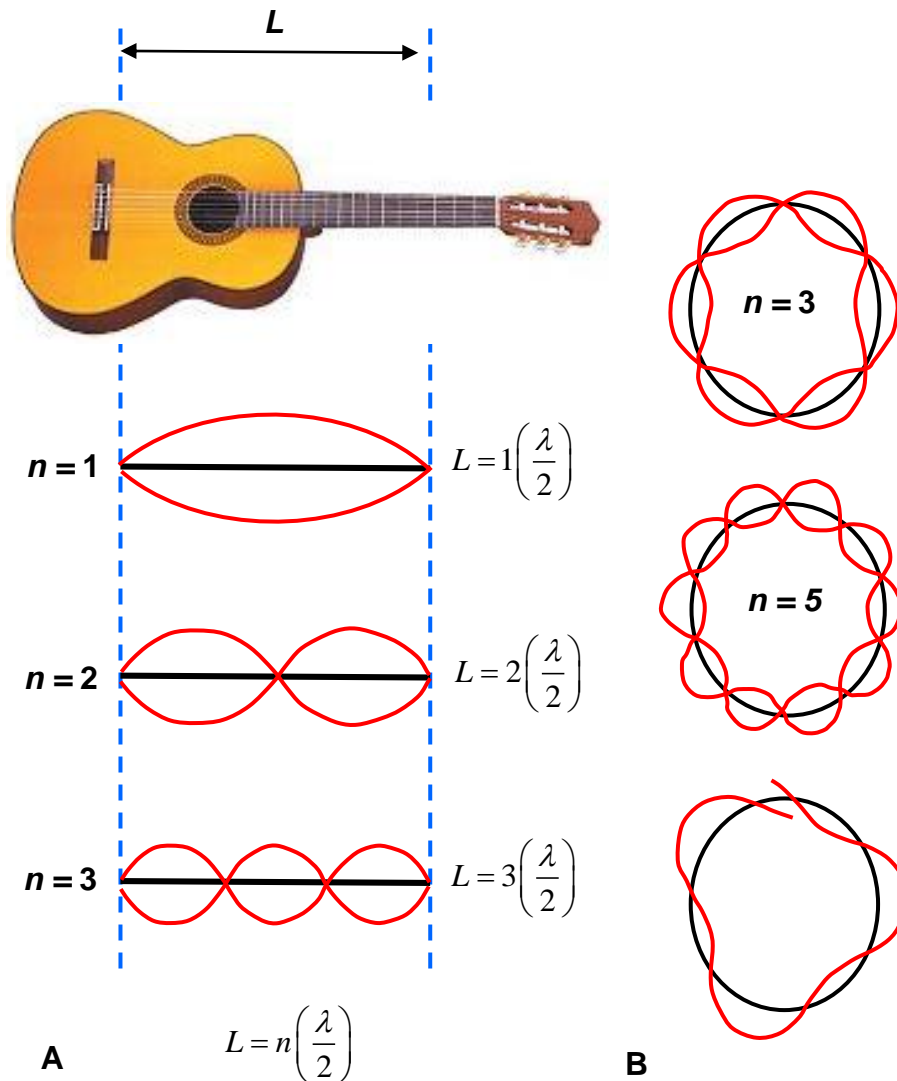
Dualità Onda-Particella

- Indagini successive hanno evidenziato che su scala atomica, la materia ha proprietà ondulatorie, e che l'energia ha comportamenti da particella.
- Bohr aveva assunto che per gli elettroni in un atomo esistessero solo livelli energetici discreti.
- De Broglie mostrò che la natura ondulatoria degli elettroni era responsabile delle energie discrete in un atomo e dei valori discreti dei raggi elettronici degli atomi.
- Per analogia, le onde in una corda vibrante di una chitarra possono esistere solo in multipli interi di $\lambda/2$. Così, l'orbita di un elettrone implica solo multipli interi della lunghezza d'onda, altrimenti la radiazione associata si distruggerebbe rapidamente per interferenza distruttiva.



Louis de Broglie

Movimento di Onde in Sistemi Confinati





Momento della Quantità di Moto

In fisica, c'è una grandezza che si considera fondamentale quanto l'energia, è il **momento**.

Per un oggetto di massa m che si sposta alla velocità u , il momento è dato da:

$$\vec{p} = m \cdot \vec{u}$$

Le unità sono: $[kg] [m \cdot s^{-1}] \rightarrow [kg \cdot m \cdot s^{-1}]$

A differenza dell'**energia**, che è **scalare**, il **momento** è un **vettore**. Cioè possiede sia intensità che direzione. La direzione è la stessa del vettore velocità.

Il perché della sua importanza in fisica è che, come l'Energia,:

IL MOMENTO TOTALE SI CONSERVA SEMPRE



I Fotoni Portano Momento?

DeBroglie propose che non solo un fotone portava energia, ma portava con se anche un momento.

Ma, se $p = m \cdot v$ e i fotoni hanno $m = 0$, perché il momento non è zero??

DeBroglie postulò che i fotoni portano un momento secondo la relazione:

$$p = E / c$$

Se si sostituisce: $E = hc/\lambda$ in questa equazione, si ottiene:

$$p = h / \lambda$$

Momento portato da un fotone di lunghezza d'onda λ

Relazione di DeBroglie

relazione di
DeBroglie

$$p = h / \lambda$$

I fotoni portano momento !!!

$$\lambda = h / p$$

$$E = hc / \lambda$$

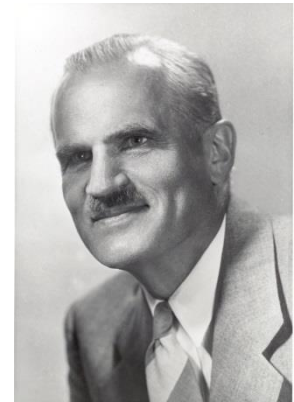
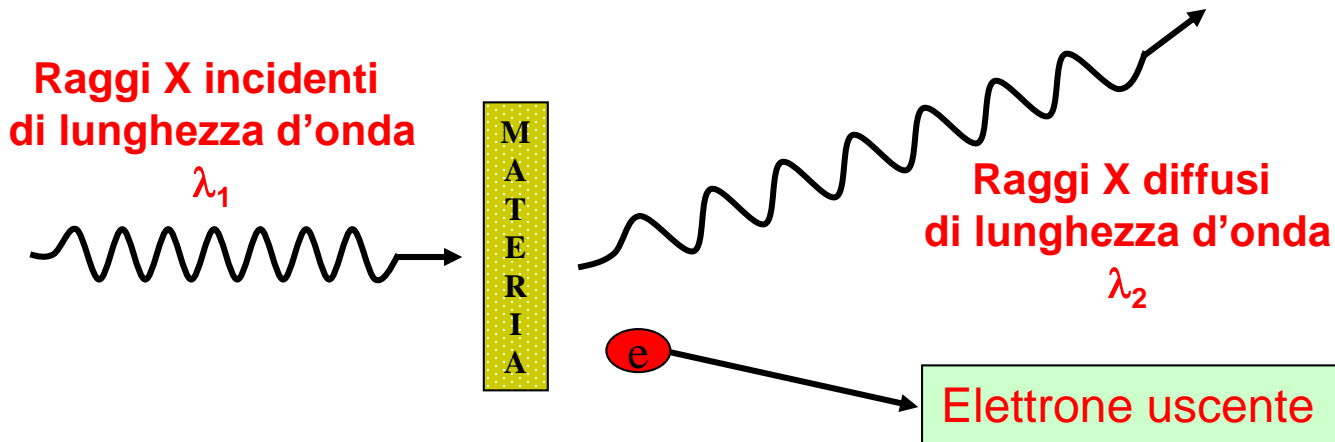
I fotoni portano anche energia !!!

Entrambi **energia e momento sono inversamente proporzionali alla lunghezza d'onda !!!**

→ Hanno energia maggiore quei fotoni che possiedono lunghezze d'onda più corte (da ciò deriva la pericolosità dei raggi gamma!).

L'Effetto Compton

- Nel 1924, A. H. Compton eseguì un esperimento in cui **raggi X** incidevano sulla materia, e ne misurò la radiazione diffusa.



A. H. Compton

$$\lambda_2 > \lambda_1$$

Problema: In base alla **visione ondulatoria** della luce, i raggi X incidenti dovrebbero dare parte della loro energia all'elettrone, e uscire con una energia inferiore (cioè, con **ampiezza più bassa**), ma con $\lambda_2 = \lambda_1$.

Si trovò che i raggi X diffusi non avevano la stessa lunghezza d'onda!
L'elettrone e la radiazione si comportavano come due palle da biliardo!

Riassunto sui Fotoni

- ❑ I fotoni possono essere trattati come “*pacchetti di luce*” che si comportano da particelle.
- ❑ Per descrivere le interazioni della luce con la materia, generalmente si fa ricorso alla descrizione della luce come particella (quanto).

- ❑ Un singolo fotone ha un'energia data da

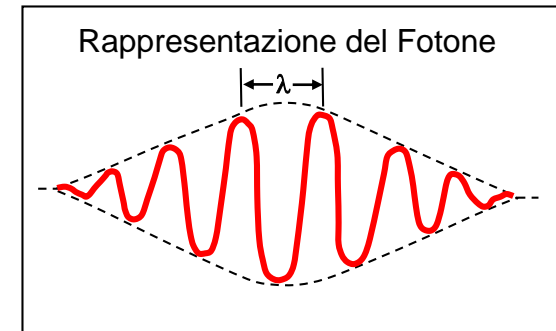
$$E = hc/\lambda,$$

dove

h = costante di Planck = 6.6×10^{-34} [J·s] e,

c = velocità della luce = 3×10^8 [m·s⁻¹]

λ = lunghezza d'onda della luce (in [m])



- ❑ I fotoni portano anche **momento**. Il momento è correlato all'energia secondo la relazione:

$$p = E / c = h/\lambda$$



Natura Corpuscolare/Ondulatoria della Materia

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

fotoni

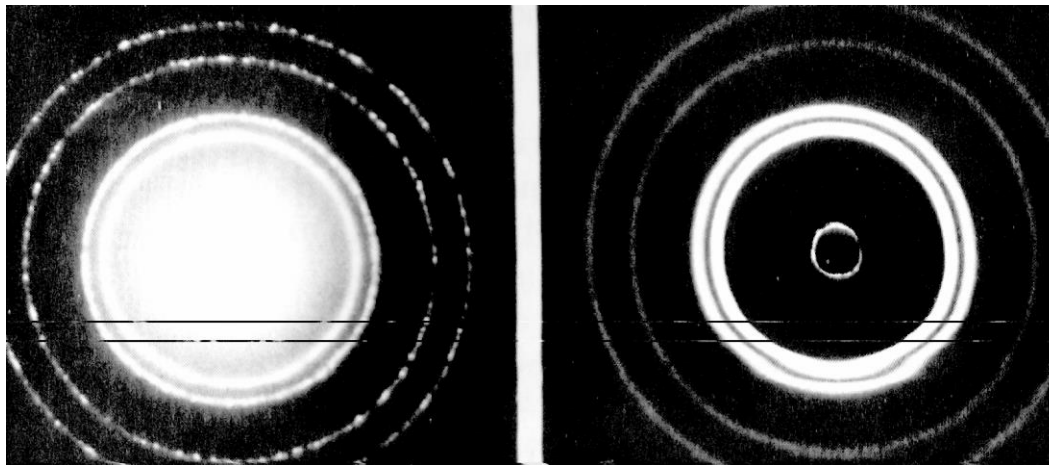


De Broglie (1924)

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u}$$

materia in genere

A verifica dell'ipotesi di De Broglie, diffrazioni molto simili sono ottenibili su oggetti metallici sia con radiazioni elettromagnetiche che con elettroni (a sinistra) o con neutroni di pari energia (a destra).





La Natura Ondulatoria degli Elettroni

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u} = \frac{h}{p}$$

λ = lunghezza d'onda della particella

h = costante di Planck, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$)

p = momento della particella = massa \times velocità = $m \cdot u = p$

m = massa della particella (kg)

u = velocità della particella ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

La relazione di de Broglie assegna una lunghezza d'onda ad una particella di massa m che si sposta con velocità = u !!



Sostanze	Massa (g)	Velocità (m/s)	λ (m)
Elettrone lento	9×10^{-28}	1.0	7×10^{-4}
Elettrone veloce	9×10^{-28}	5.9×10^6	1×10^{-10}
Particella Alfa	6.6×10^{-24}	1.5×10^7	7×10^{-15}
Massa di 1 g	1.0	0.01	7×10^{-29}
Palla da Baseball	142	25.0	2×10^{-34}
Terra	6.0×10^{27}	3.0×10^4	4×10^{-63}



Problema: Calcolare la lunghezza d'onda di un elettrone che si sposta ad una velocità pari all'1% della velocità della luce ($3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Piano: Usare la relazione di L. de Broglie con la massa dell'elettrone e la sua velocità. Esprimere la lunghezza d'onda in metri e nanometri.

Soluzione:

$$\text{Massa dell'elettrone} = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{velocità} = 0.01 \times 3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} = 3.00 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = \frac{h}{m \times u} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.00 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} =$$

$$J = \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad \text{pertanto :}$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = 0.24244420 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{2.42 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.242 \text{ nm}}$$

Osservazioni e Teorie

TEORIA CLASSICA
 Materia
 particelle
 massiva Energia
 continua
 ondulatoria

TEORIA QUANTISTICA
 Energia *analog*a alla Materia
 particella, massiva, ondulatoria

Poiché la materia è discontinua e a particelle forse l'energia è discon. e part.

Radiazione corpo nero
 Effetto fotoelettrico
 Spettri atomici a linee

Planck: l'energia è quantizzata: solo certi valori permessi
Einstein: la luce ha comportamento di particella (fotoni)
Bohr: l'energia degli atomi è quantizzata: il fotone è emesso quando l'elettrone cambia orbita

Poiché l'energia è ondulatoria forse la materia è ondulatoria

Davisson/Germer:

diffrazione di elettroni
 da parte di cristalli metallici

deBroglie: Tutta la materia si sposta in onde: l'energia degli atomi è quantizzata per le proprietà ondulatorie

Poiché la materia ha massa forse l'energia ha massa

Compton: la lunghezza d'onda

dei fotoni aumenta (il momento diminuisce) dopo collisione con elettroni

Einstein/deBroglie: La massa e l'energia sono equivalenti: le particelle hanno lunghezze d'onda e i fotoni hanno un momento

Osservazione

Teoria

Usò degli Elettroni per Vedere Oggetti

La risoluzione nella microscopia ottica è limitata dalla lunghezza d'onda della luce visibile $\sim 400 \text{ nm}$

Ma per gli elettroni λ può anche essere $< 1 \text{ nm}$

Si possono usare gli elettroni come “sorgenti luminose” per microscopia

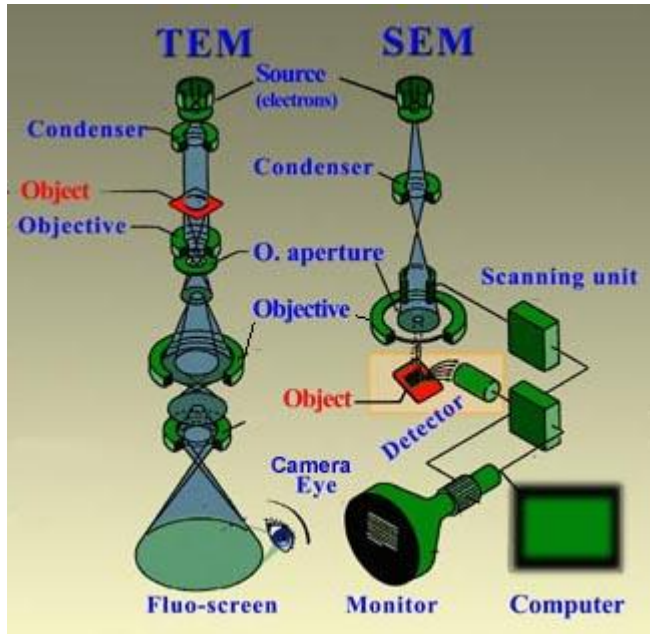


Implicazioni:

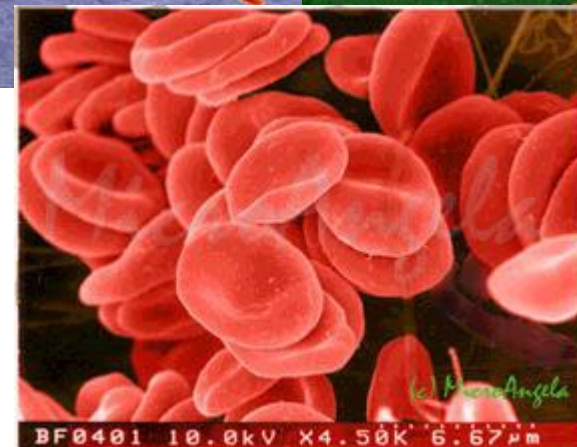
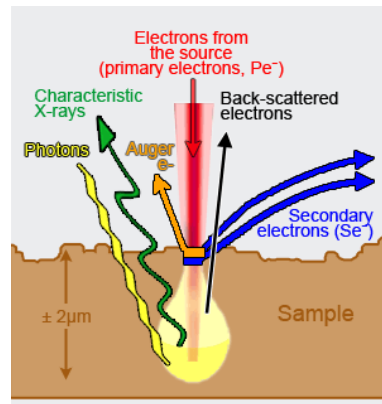
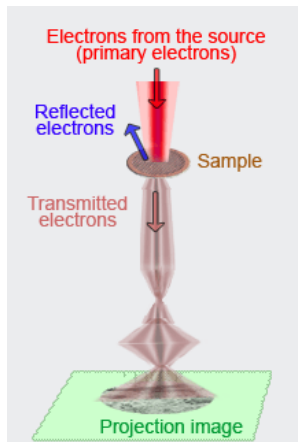
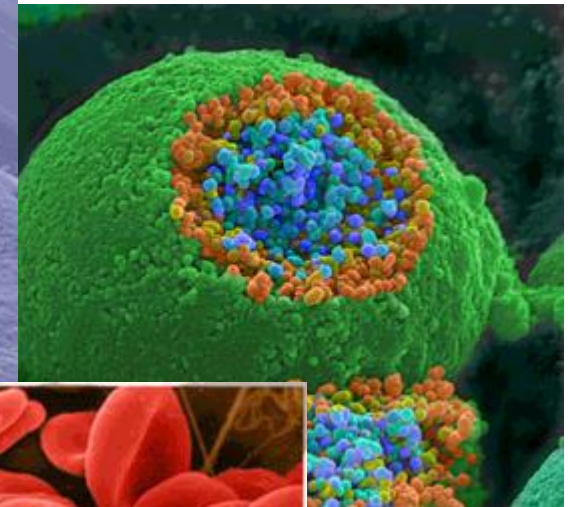
- Microscopia Elettronica
- Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)
- Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)



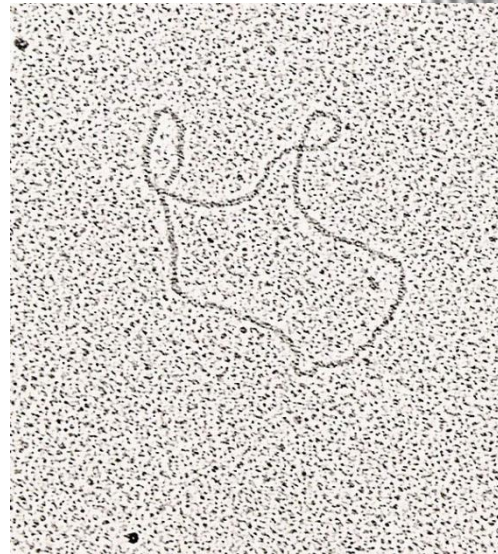
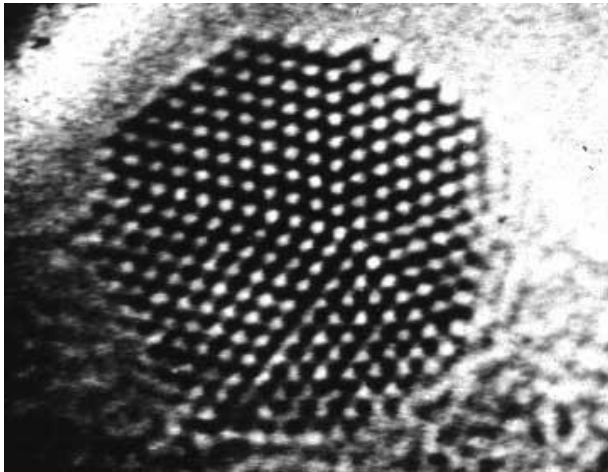
Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)



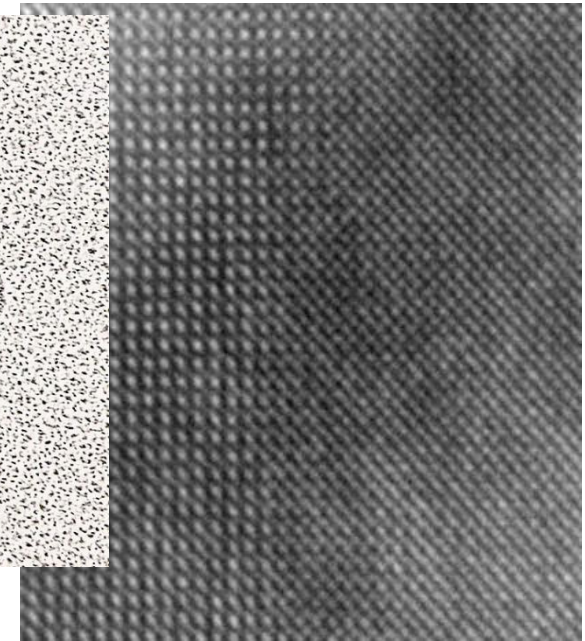
Terminale Neurosecretorio



Globuli rossi



molecola di DNA



$\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$

GaAs

**Superficie di una particella
di catalizzatore al Platino**



Principio di Incertezza di Heisenberg

- E' impossibile conoscere simultaneamente sia la posizione che il momento (massa × velocità) e con assoluta certezza la posizione di una particella!

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx = Incertezza nella posizione

Δp = Incertezza nel momento

Non si può conoscere l'esatta traiettoria dell'elettrone attorno al nucleo.

- ***Per cui non esistono orbite ben-definite come nel modello di Bohr.***
- ***Al meglio possiamo conoscere la probabilità di trovare un elettrone in un certo punto dello spazio.***



Esempio 1

Un elettrone che si muove vicino al nucleo atomico ha una velocità di $6 \times 10^6 (\pm 1\%) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Qual è l'incertezza nella sua posizione?

Soluzione: L'incertezza nella velocità è:

$$\Delta u = \left(6 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \right) (0.01) = 6 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta x > \frac{(h / 4\pi)}{m \Delta u}$$

$$= \frac{\left(6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} / 4\pi \right)}{\left(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \right) \left(6 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \right)} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

L'incertezza è circa 10 volte superiore alla dimensione dell'atomo. Così, non si ha un'idea precisa di dove si trova l'elettrone nell'atomo.



Esempio 2

- Un elettrone (massa = $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) è confinato in una regione lineare di lunghezza dello stesso ordine del diametro di un atomo ($\sim 100 \text{ pm}$). Calcolare le incertezze minime nella sua posizione e velocità.

Usando l'equazione: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$

Δx = Incertezza nella posizione

Δp = Incertezza nel momento

$$\Delta p_x > \frac{(h/4\pi)}{\Delta x} = \frac{(0.527 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}{100 \times 10^{-12} \text{ m}}$$

$$\Delta p_x > 5.27 \times 10^{-25} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$\vec{p} = m \cdot \vec{u}$ per cui l'incertezza nella velocità dell'elettrone quindi è:

$$\Delta u = \frac{\Delta p}{m} = \frac{(5.27 \times 10^{-25} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})}; \quad \Delta u = 5.78 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$



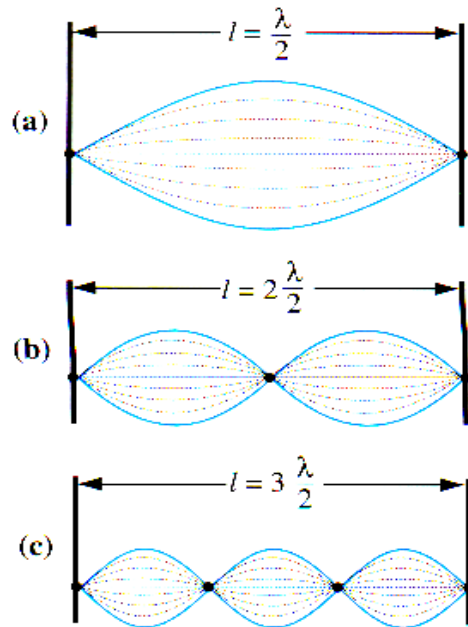
- Modello Quanto Meccanico dell'Atomo

Le proprietà di un elettrone confinato in un atomo sono descritte meglio dal concetto di onda stazionaria che dal concetto di particella.

Poiché gli elettroni negli atomi esistono in stati stazionari ad energia definita, la loro posizione nell'atomo è assolutamente indeterminata (e non possono perciò essere descritti come particelle) ma si possono dedurre le proprietà a partire dalla radiazione ad essi associata.



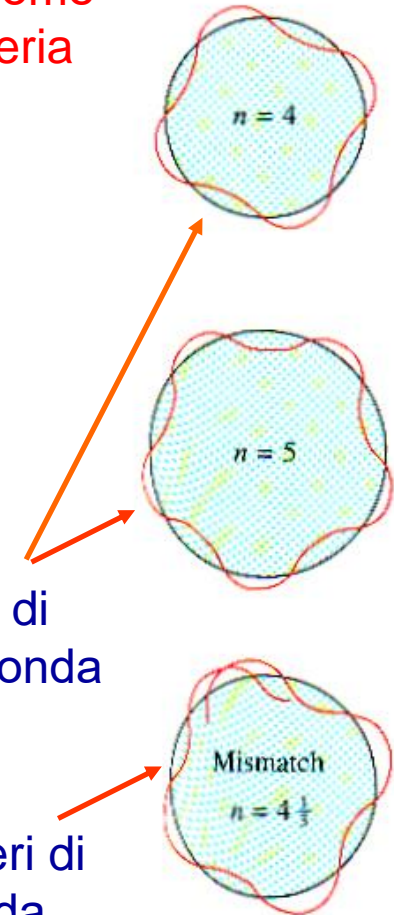
Corda di chitarra pizzicata



- segmenti della corda vibrano tra certi limiti
- le ampiezze di oscillazione variano da punto a punto
- certi punti non oscillano - *nodi*
- N° totale di nodi = $n+1$

- lunghezze d'onda permesse $l = n(\lambda/2)$
 l = lunghezza della corda, n = intero

L'elettrone come onda di materia stazionaria



Numeri interi di lunghezze d'onda

Numeri non interi di lunghezze d'onda



L'Equazione di Schrödinger - I

Verifiche sulla natura duale della materia e dell'energia e del principio di incertezza di Heisenberg portarono all'introduzione della teoria quantistica della materia.

Nel 1926, Erwin Schrödinger propose una equazione differenziale per valutare l'energia e la distribuzione dell'elettrone onda-materia nell'atomo.

$$H\psi = E\psi$$

Dove E = energia dell'atomo

H = *operatore* Hamiltoniano agente sulla funzione ψ

ψ = **funzione d'onda**, una descrizione matematica dell'elettrone onda-materia in funzione del tempo e della posizione (**orbitale**).

Determinazione delle Funzioni d'Onda

1. Scrittura dell'equazione generale per la particella. Per l'elettrone nell'atomo :

$$\underbrace{-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)}_{\text{Energia Cinetica}} \underbrace{- \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Energia Potenziale}} \psi = E\psi \quad (H \psi = E \psi)$$

$[\psi(x_1, y_1, z_1)]^2 = P_1$

2. Risoluzione dell'eq. di Schrödinger per ottenere l'espressione generale di $\psi(x, y, z)$ o $\psi(r, \varphi, \phi)$, che però non ha significato fisico.
3. Applicazione delle restrizioni legate al sistema. Per l'elettrone in un atomo, la funzione ψ deve essere continua, a singolo valore e finita ovunque (esistenza). Il suo quadrato ha significato di probabilità.

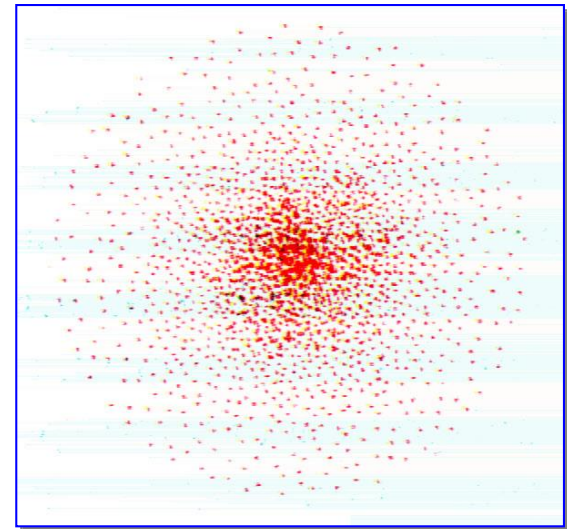
$$\int_0^\infty |\psi|^2 = 1 \quad (\text{condizione di esistenza})$$

L'Equazione di Schrödinger - II

A seguito del principio di incertezza di Heisenberg, non si può conoscere precisamente dove è l'elettrone.

Dalla funzione d'onda ψ è possibile calcolare dove è più probabile trovare l'elettrone.

- ψ^2 fornisce la probabilità di trovare l'elettrone in un specifico punto dello spazio.
- Il grafico di ψ^2 è chiamato diagramma di densità elettronica. Esso rappresenta la **densità di probabilità** di trovare l'elettrone nei diversi punti dello spazio.
- La densità di probabilità diffusa talvolta è detta **nuvola elettronica**.



Applicazione dell'Equazione di Schrödinger

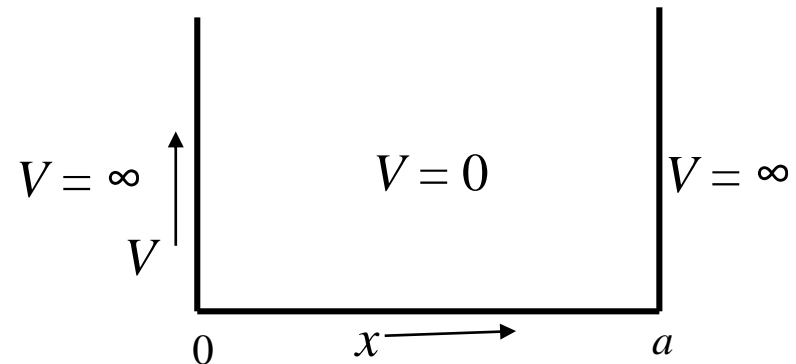
- **Particella in una Scatola**

1. Una scatola mono-dimensionale è il caso più semplice

- $V(x) = 0$ all'interno della scatola, tra $x = 0$ e $x = a$
- $V(x) = \infty$ fuori dalla scatola
- La particella non potrà mai lasciare la scatola

2. Applicare l'eq. di Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\delta^2 \Psi(x)}{\delta x^2} \right) = E \Psi(x)$$



3. Risolvere l'equazione di Schrödinger

- Poiché le funzioni seno/coseno descrivono le onde, si prende una loro combinazione come possibile soluzione

$$\Psi = A \sin rx + B \cos sx \quad A, B, r, s = \text{costanti}$$

Particella in una Scatola

4. Sostituire nell'Equazione di Schrödinger e risolvere per r e s

$$r = s = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

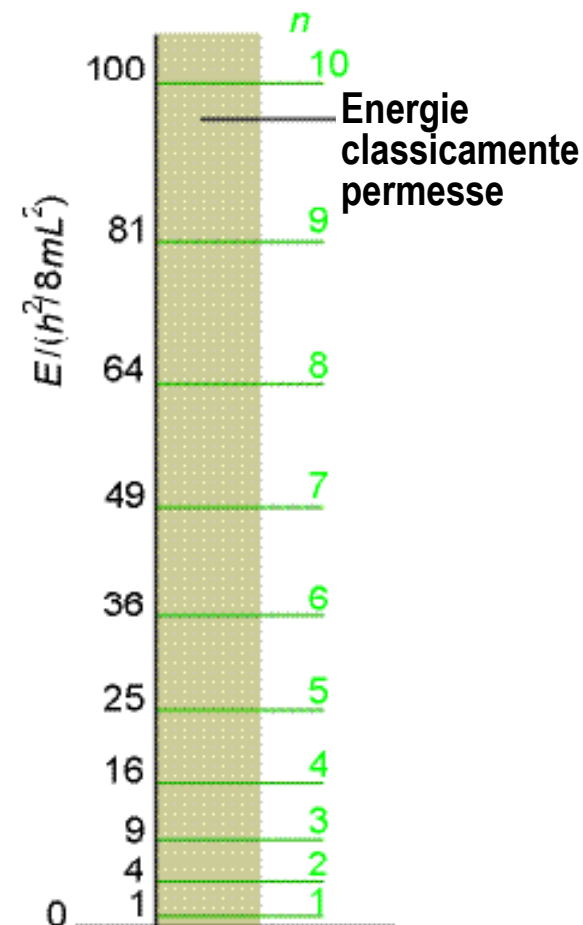
- Applicare le condizioni nella scatola

- Ψ deve andare a 0 a $x = 0$ e $x = a$
- $\cos sx = 1$ per $x = 0$
- $\Psi = 0$ solo se $B = 0$
- $\Psi = A \sin rx$

- Nel punto $x = a$, $\Psi = 0$, per cui $\sin ra = 0$

- Solo possibile se $r \cdot a = n \cdot \pi$
- $r \cdot a = \pm n \pi$ $r = \frac{\pm n \pi}{a} \quad n \neq 0$
- Mantenere solo i valori +
- Sostituire e risolvere per E

$$r = \frac{n\pi}{a} = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h} \quad E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$





Particella in una Scatola

f) Questi sono i livelli energetici predetti dalle soluzioni del problema

- Quantizzati: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ $E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$

- Sostituire $r = n\pi/a$ nell'equazione d'onda $\Psi = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

g) La normalizzazione porta a una soluzione più completa : $\int \Psi_A \Psi_A^* d\tau = 1$

h) Soluzione Totale : $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

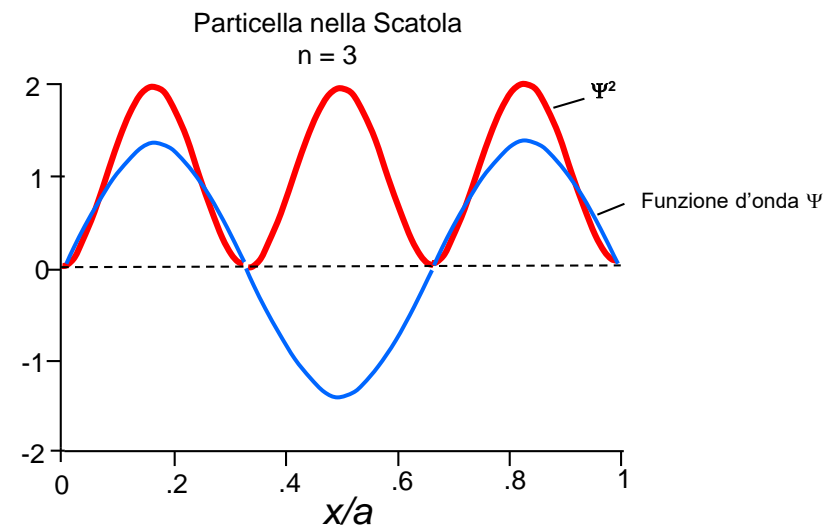
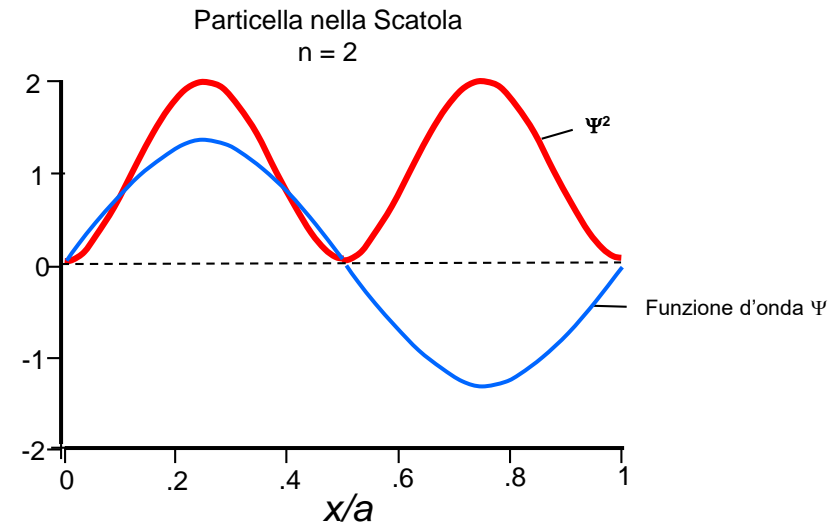
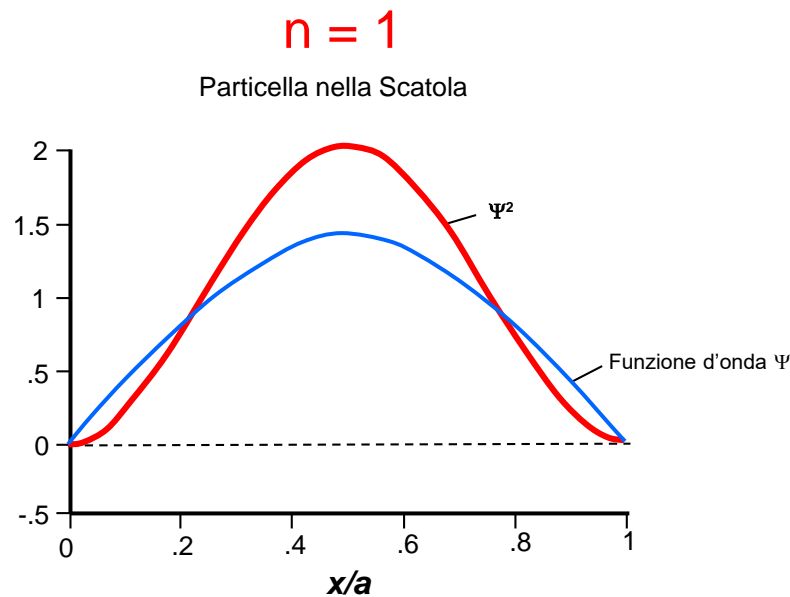
$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

i) Tracciare le Funzioni d'onda

- **Meccanica classica:** particella ha uguale probabilità dovunque nella scatola
- **Quanto Meccanica:** in punti diversi si hanno alte o basse probabilità.

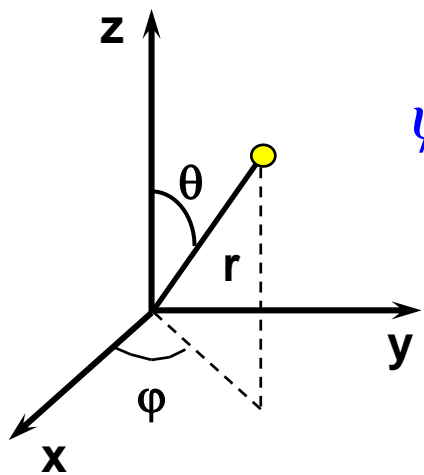
Particella in una Scatola – Soluzioni QM

- Funzioni d'onda e il loro quadrato per la Particella in una scatola con $n = 1, 2$ e 3



Numeri Quantici per l'Atomo di Idrogeno

Le restrizioni alla soluzione generale dell'eq. di Schrödinger per l'atomo H forniscono un numero infinito di soluzioni aventi espressioni generali contenenti dei parametri numerici (numeri quantici), da cui le soluzioni particolari possono essere dedotte assegnando particolari valori vincolati.



Componente radiale Componente angolare

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

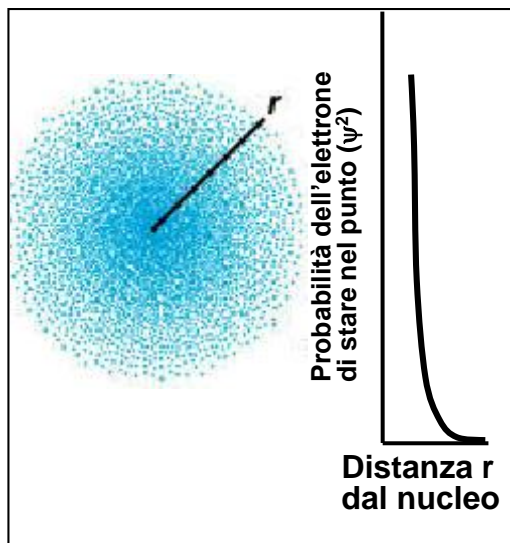
$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon)^2 h^2 n^2}$$

Parametri (numeri q.)

$R(r)$	→	n
$Y(\theta, \phi)$	↗	l
	↘	m_l
$S(B)$	→	m_s

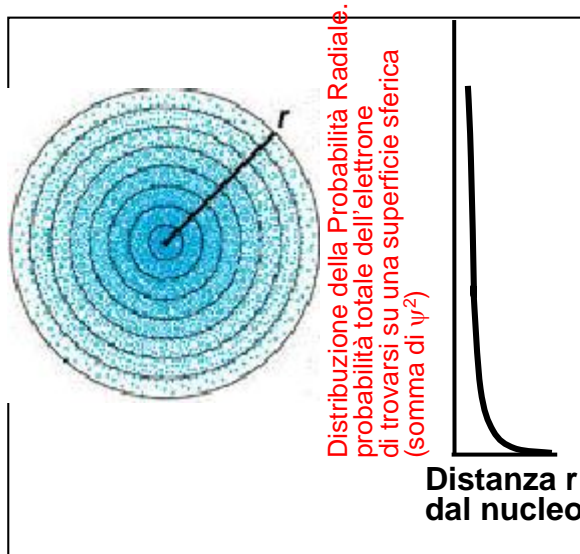
Le Prime Funzioni d'Onda $\psi_{n,l,m}$

n	l	m_l	$R_{n,l}(r)$	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$	
1	0	0	$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	1s
2	0	0	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	2s
2	1	0	$\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \cos \vartheta$	2p_x
2	1	1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi$	2p_y
2	1	-1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi$	2p_z



A

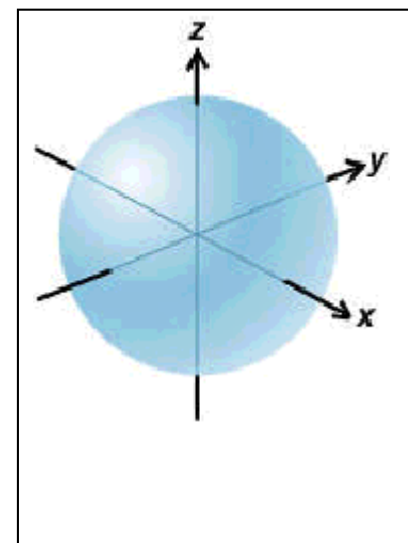
Densità di Probabilità



C

Densità di Probabilità Radiale (integrata su tutti gli angoli)

$$D(r) = 4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$$



E

Contorno del 95% della probabilità

$$\int_0^r |\psi|^2 = 0.95$$



Un orbitale atomico ψ è individuato da tre numeri quantici

**Nome,
Simbolo
(Proprietà)**

**Valori
permessi**

----- Numeri Quantici -----

Principale, n (dim., energia)	intero positivo (1, 2, 3, ...)	1	2	3
Momento angolare, l (forma)	da 0 a $n-1$	0	0 1	0 1 2
Magnetico, m_l (orientazione)	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	0	0 -1 0 +1	0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2



Livelli, Sottolivelli e Orbitali

Strato (*shell*): detto anche **livello**, è individuato dal valore n . Più n è piccolo, minore è l'energia e più l'elettrone si trova vicino al nucleo.

Sottostrato (*subshell*): detto anche **sottolivello**, designa la forma dell'orbitale.

$l = 0$ è un sottolivello **s**

$l = 1$ è un sottolivello **p**

$l = 2$ è un sottolivello **d**

$l = 3$ è un sottolivello **f**

I sottostrati si indicano anche mediante il numero n davanti alla lettera corrispondente al valore l . Esempio: $n = 2, l = 0$ corrisponde a 2s.

Orbitale: ogni combinazione di n, l, m individua un orbitale atomico.



Numero Quantico Principale = n

- Indicato anche come numero quantico ***energetico***, è correlato alla distanza dell'elettrone dal nucleo.
- Denota gli strati dell'energia dell'elettrone attorno all'atomo ed è direttamente derivato dall'equazione di Schrödinger.
- Maggiore è il valore di n , maggiore è l'energia dell'orbitale, cioè l'energia dell'elettrone in quell'orbitale.
- **Assume valori interi positivi $n = 1, 2, 3, \text{ecc.}$**



Numeri Quantici Azimutali (l)

- Denotano i sottolivelli di energia differente all'interno del livello principale n .
- Sono correlati anche alla forma dell'orbitale attorno al nucleo.
- Assume valori positivi interi $l = 0 \dots \longrightarrow (n-1)$
 - $n = 1, l = 0$
 - $n = 2, l = 0, 1$
 - $n = 3, l = 0, 1, 2$



Numero Quantico Magnetico - m_l

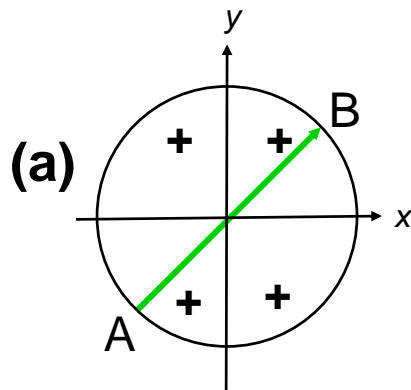
- Denota l'orientazione dell'orbitale nello spazio tridimensionale.
- può assumere valori interi sia positivi che negativi

$(-l \dots 0 \dots +l)$

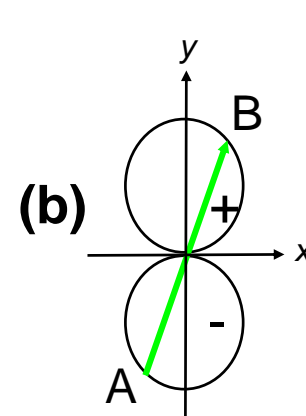
- $l = 0, m_l = 0$
- $l = 1, m_l = -1, 0, +1$
- $l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$



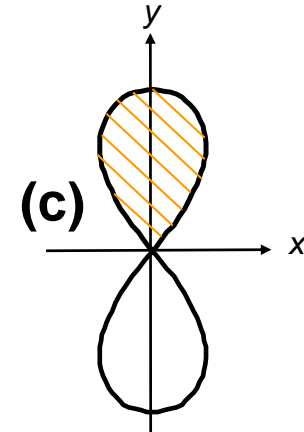
Funzione Angolare e Simmetria di Orbitali



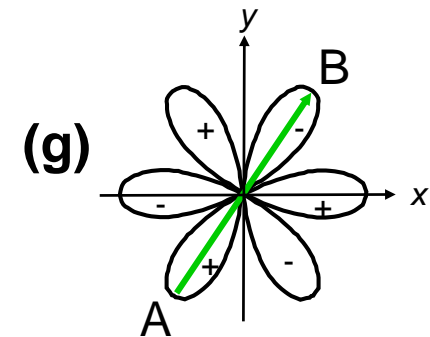
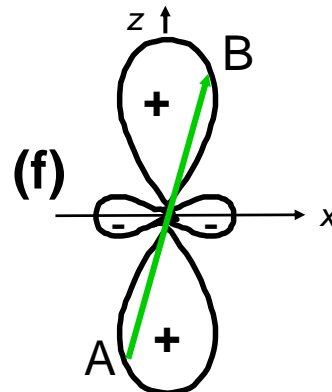
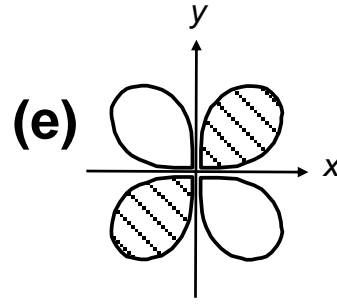
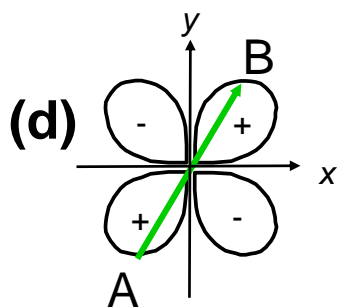
orbitale s, «gerade»



(b) orbitale p, «ungerade»



(c) rapp. pittorica della simmetria

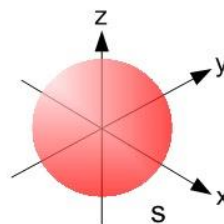


(d) orbitale d_{xy} , gerade; (e) rap. pittorica della simmetria dello orbitale d_{xy} ; (f) orbitale d_{x^2} , gerade (g) orbitale f_{x^3} ungerade.

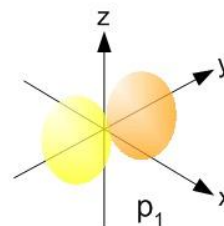
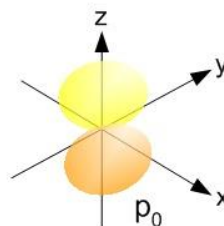
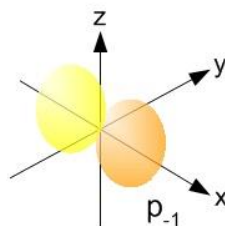


Dipendenza delle Proprietà Spaziali degli Orbitali Atomici dai Numeri Quantici l e m_l

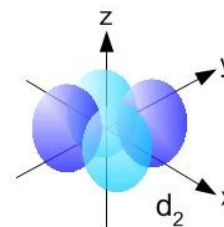
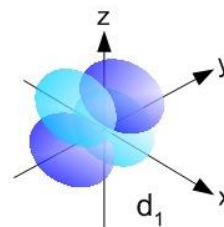
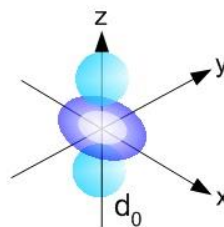
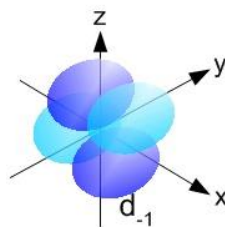
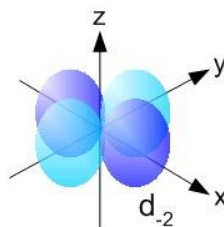
$l = 0$



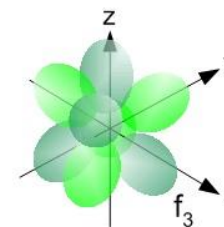
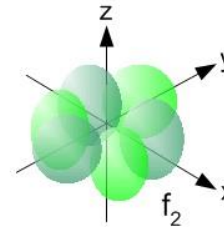
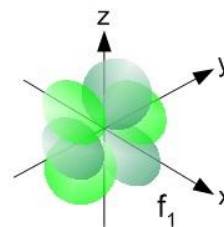
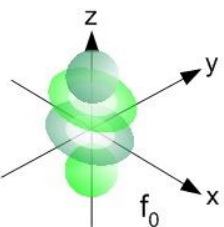
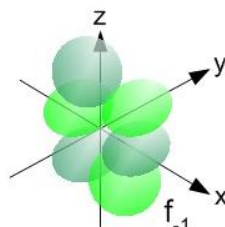
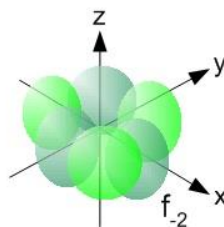
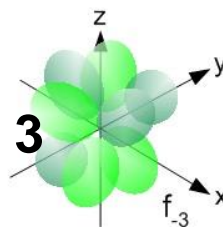
$l = 1$



$l = 2$



$l = 3$



$m_l = -3$

$m_l = -2$

$m_l = -1$

$m_l = 0$

$m_l = +1$

$m_l = +2$

$m_l = +3$



Problema: Quali valori dei numeri quantici azimutale (l) e magnetico (m_l) sono permessi per il numero quantico principale $n = 4$? Quanti orbitali sono permessi per $n = 4$?

Soluzione: I valori di l vanno da 0 a $(n-1)$, e per $n = 3$ sono: $l = 0, 1, 2, 3$. I valori per m vanno da $-l$ a zero a $+l$

Per $l = 0$, $m_L = 0$

$l = 1$, $m_L = -1, 0, +1$

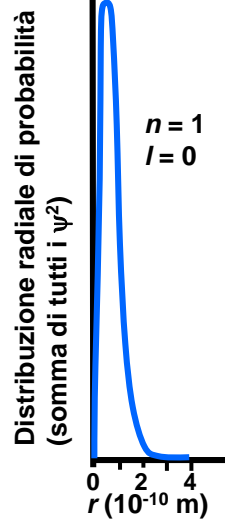
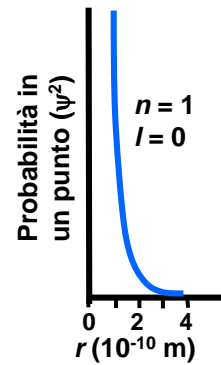
$l = 2$, $m_L = -2, -1, 0, +1, +2$

$l = 3$, $m_L = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

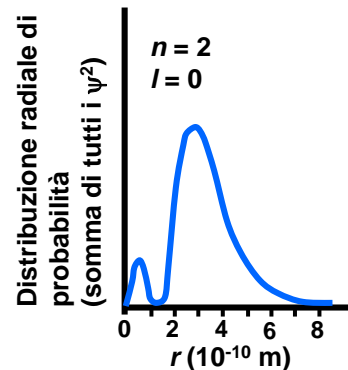
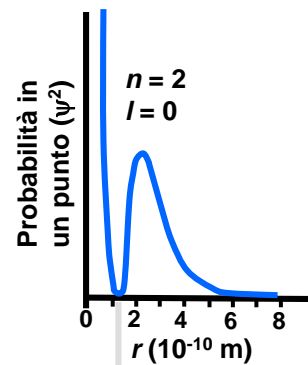
Ci sono 16 valori di m_l . Come riprova, il numero totale di orbitali per un certo valore di n è pari a n^2 , per cui **per $n = 4$ esisteranno $n^2 = 16$ orbitali!**



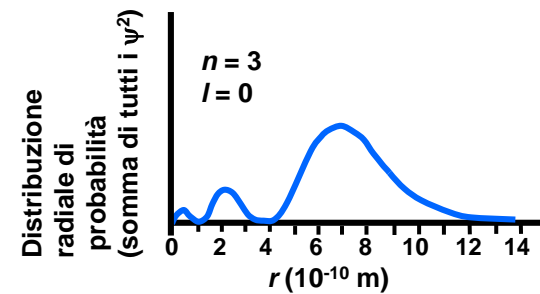
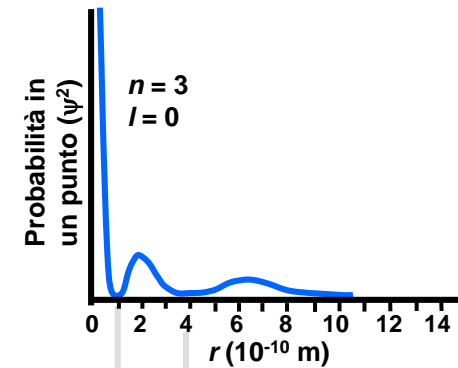
Gli Orbitali 1s, 2s, 3s



A - orbitale 1s



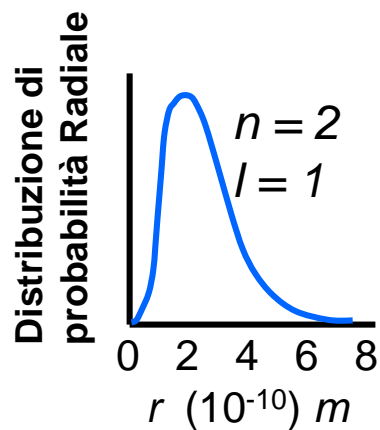
B - orbitale 2s



C - orbitale 3s

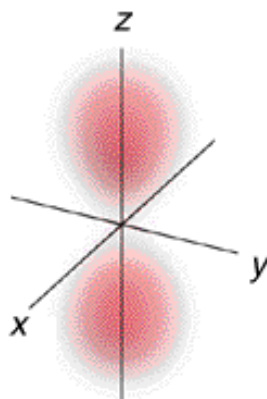


Gli Orbitali 2p



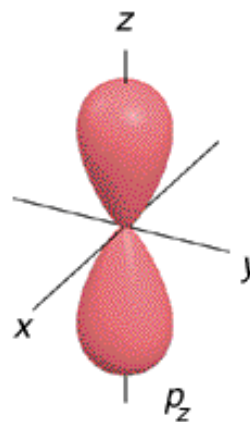
A

**Distribuzione di
Probabilità Radiale**



B

**Rappres.
“Accurata”
della
distrib. 2p**



C

**Rappres.
“Stilizzata”
della
distrib. 2p**

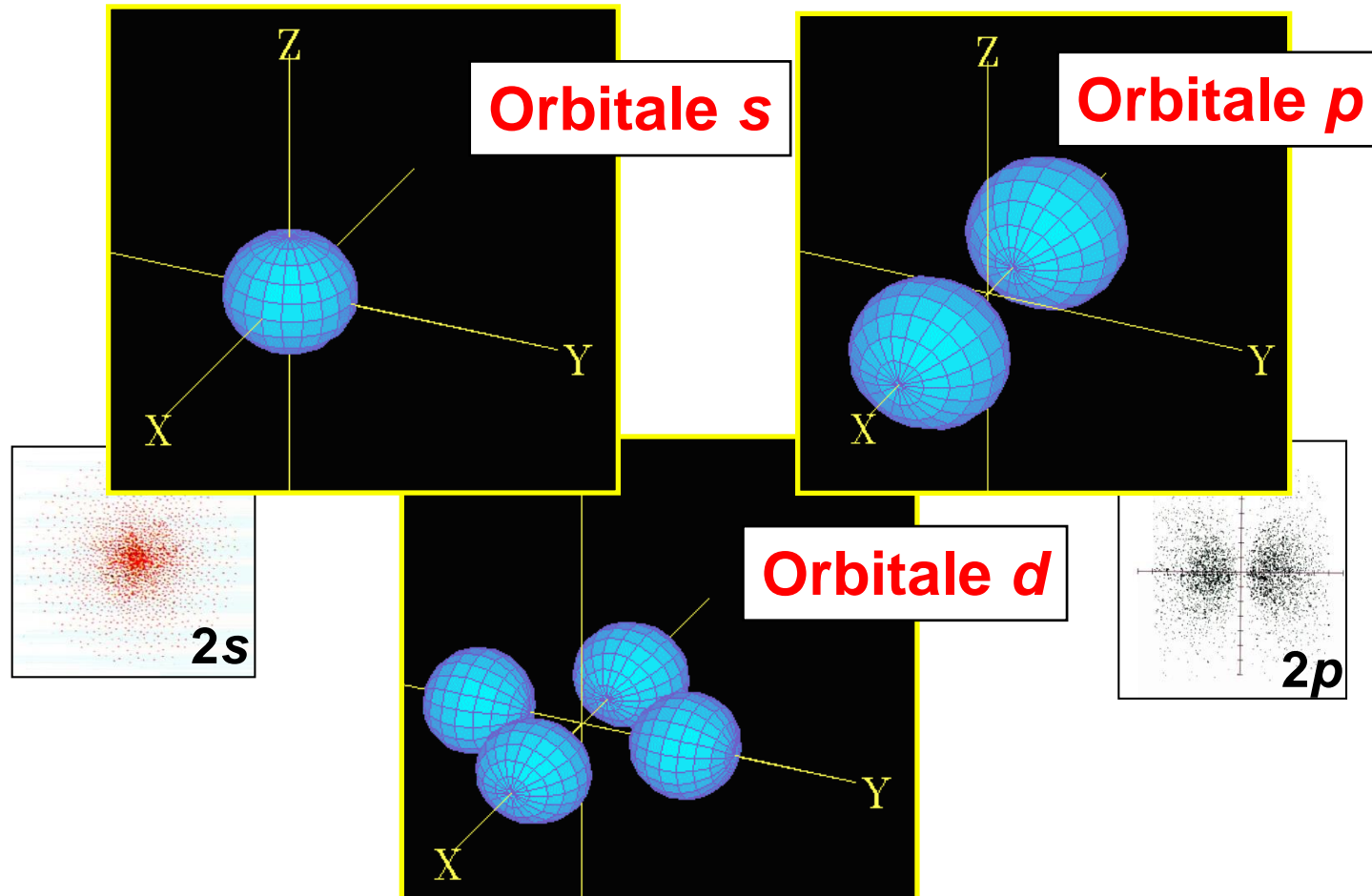


D

**Arete combinate
dei tre orbitali 2p :
 $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$**

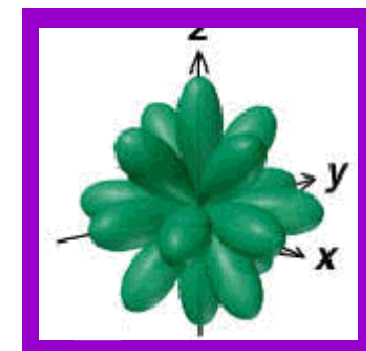
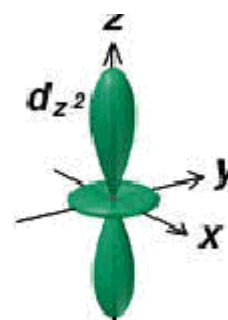
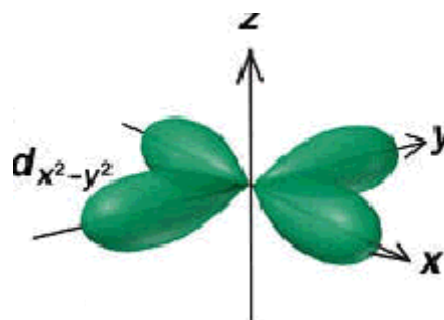
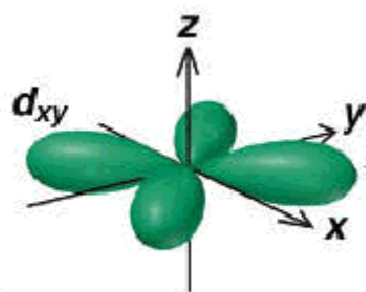
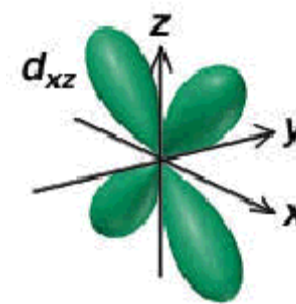
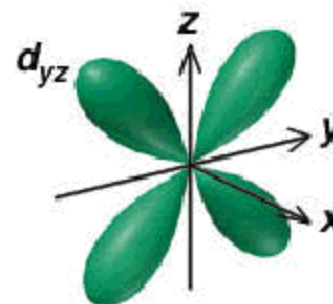
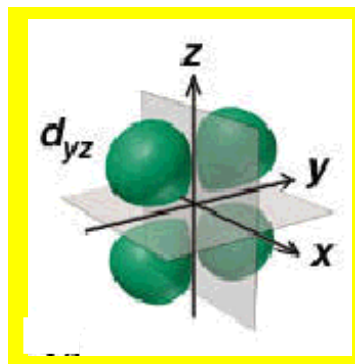
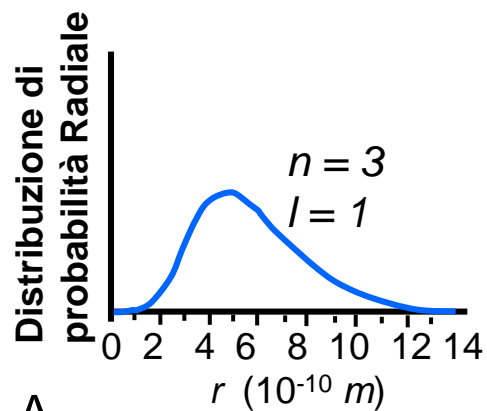


Rappresentazione degli Orbitali Atomici



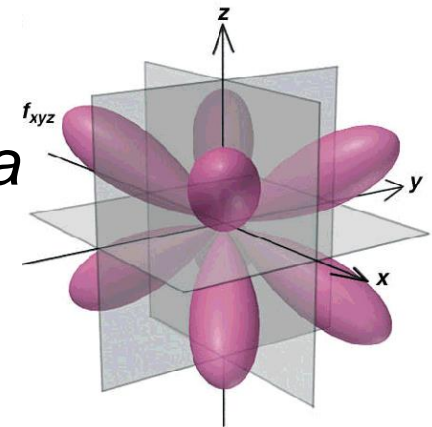


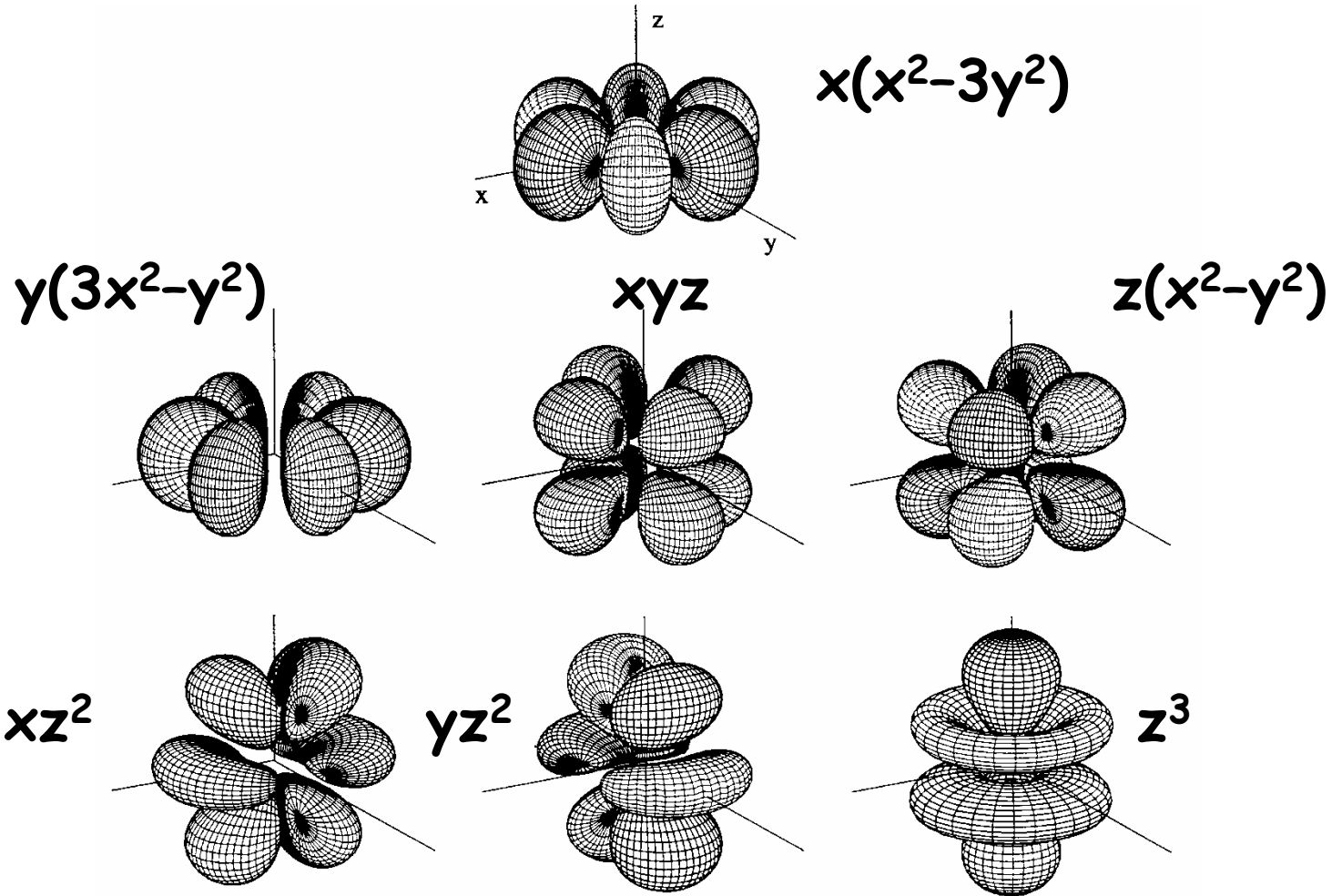
I 5 Orbitali 3d



- **Esistono 5 orbitali d :**
 - Tre degli orbitali d stanno in un piano che taglia gli assi x -, y - e z -.
 - Due degli orbitali d stanno in un piano allineato lungo gli assi x -, y - e z -.
 - Quattro degli orbitali d hanno quattro lobi ciascuno.
 - Un orbitale d ha due lobi ed un collare

- **Esistono 7 orbitali f :**
 - *La loro geometria è molto più complessa come indicato nel disegno a fianco (relativo all'orbitale f_{xyz}) o meglio nella diapositiva seguente.*







Riassumendo: Livelli Energetici per un Atomo Idrogenoide

