

## ORBITALI ATOMICI

Ma che utilità ha per noi la **funzione d'onda  $\psi$**  che è una funzione matematica?

Immaginiamo che l'elettrone sia rappresentabile da una carica elettrica dispersa nello spazio: allora, per ogni punto identificato dalle coordinate  $(x,y,z)$ , il valore  $\psi^2$  è proporzionale alla **densità di carica** in quel punto; oppure, preso un volume  $dt$  piccolo a piacere,  $\psi^2 dt$  rappresenta una **misura della probabilità** di trovare l'elettrone in quel volume  $dt$ .

Per ottenere la probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio occorre calcolare l'integrale  $\int \psi^2 dt$  esteso a tutta la regione che interessa.

Chiameremo così "**orbitale**" una **regione dello spazio** delimitata da una superficie a uguale  $\psi^2$  e, al cui interno, la probabilità di trovare l'elettrone sia, per esempio, 90% (se volessimo 100% dovremmo considerare "tutto" lo spazio).

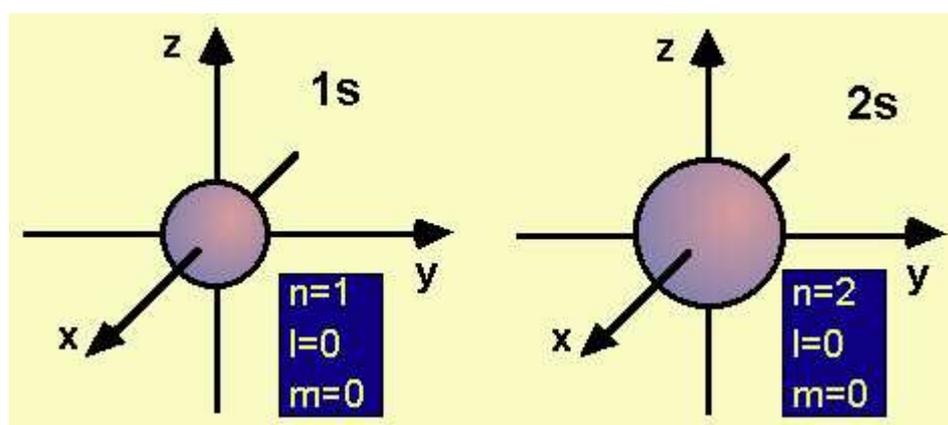
Questa "definizione" sarà da noi usata per rappresentare graficamente gli orbitali;  $\psi$  rappresenta perciò, per noi, soprattutto una **funzione di probabilità**.

L'orbitale 1s è così rappresentabile come una sfera che contiene il 90% di carica elettronica. Il 2s è simile all'1s ma di dimensioni maggiori. Al crescere di **n, numero quantico principale**, crescono le dimensioni.

All'aumentare di **n** **umenta E degli orbitali**, finché per **n** **→ ∞, E=0**; l'elettrone non è più legato al nucleo e la sua energia non è più quantizzata ma continua.

**l, numero quantico secondario**, indica la forma degli orbitali, mentre **m, numero quantico magnetico**, caratterizza le orientazioni.

Vediamo qualche raffigurazione di orbitali, rappresentati come sezioni della superficie di contorno a  $\psi^2$  costante.

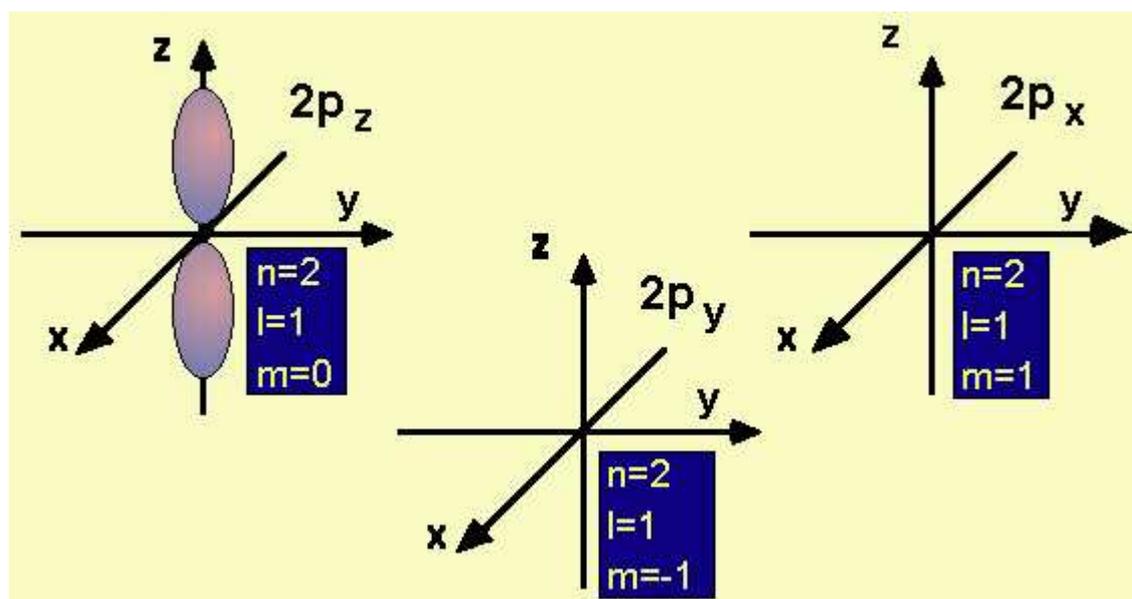


**Fig.8.1** Orbitali di tipo **s** rispetto alle coordinate cartesiane.

Tutti gli orbitali di tipo **s** hanno simmetria sferica e la loro funzione d'onda è sempre positiva; per ottenere la forma tridimensionale dell'orbitale basta pensare ad una rotazione di 180° attorno ad un asse qualsiasi.

Le dimensioni aumentano all'aumentare del numero quantico **n**.

## ORBITALI ATOMICI

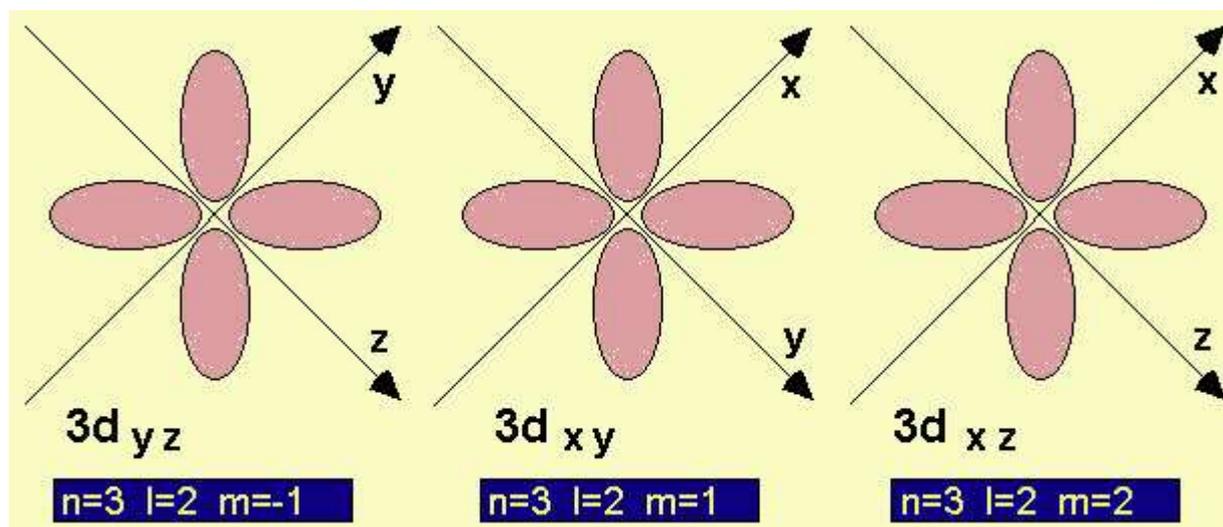


**Fig.8.2** Orbitali di tipo p rispetto alle coordinate cartesiane.

La simmetria è assiale; ogni orbitale p ha un **piano nodale** (in cui la funzione  $\psi$  si annulla, dato che cambia di segno e perciò anche  $\psi^2$  assume il valore zero) perpendicolare al suo asse.

L'orbitale tridimensionale si può generare per rotazione attorno al suo asse di simmetria.

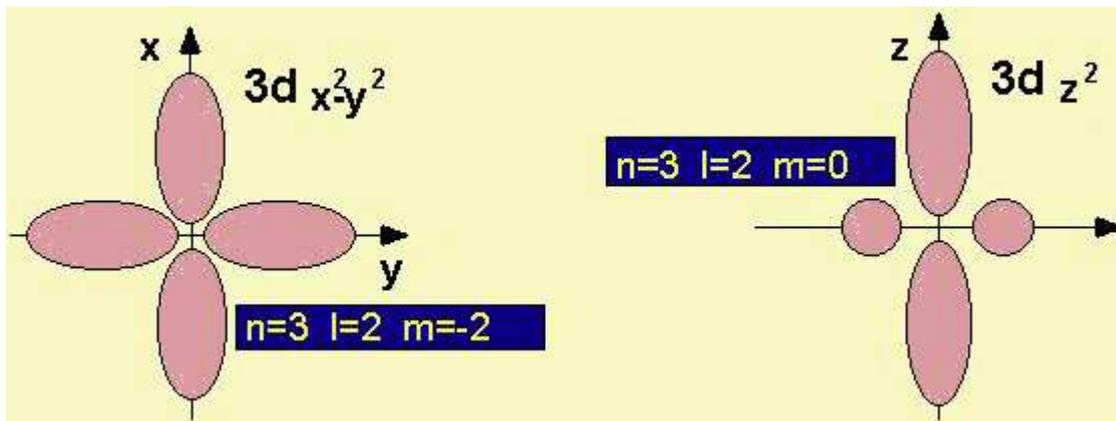
Anche nel caso degli orbitali **p** le dimensioni aumentano all'aumentare del numero quantico **n**.



**Fig.8.3** Tre orbitali di tipo d, simili tra loro, rispetto alle coordinate cartesiane.

Ognuno di questi orbitali d ha **due piani nodali**: per il  $d_{yz}$ , per esempio, sono i due piani xy e xz.

## ORBITALI ATOMICI



**Fig.8.4** Gli altri due orbitali di tipo **d** rispetto alle coordinate cartesiane.

Il primo a sinistra ha **2 piani nodali**, perpendicolari a quello del disegno e che comprendono le bisettrici degli assi  $x$   $y$ ; il secondo una **superficie nodale conica** con il vertice all'incrocio degli assi cartesiani, dato che la parte di orbitale che giace sul piano  $xy$  ha struttura toroidale, con asse di simmetria  $z$ .

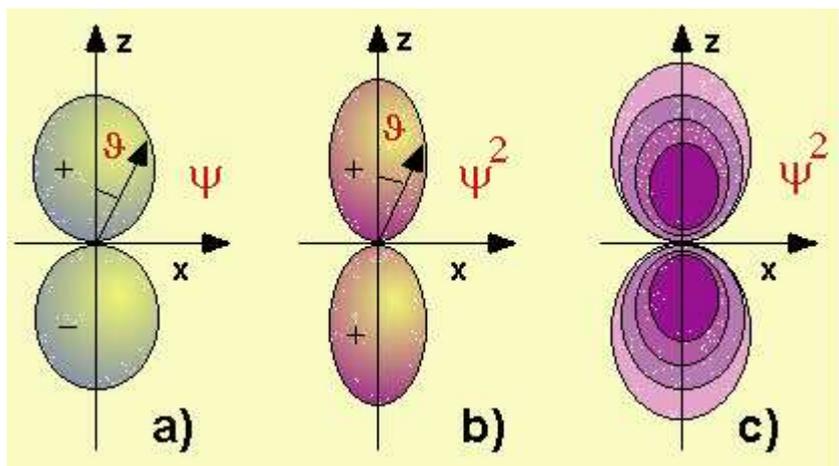
Negli orbitali **f**, che non vengono rappresentati perché piuttosto complessi (hanno generalmente 8 lobi), esistono tre piani nodali o superfici nodali complicate, rappresentate da funzioni matematiche di terzo grado; ciò è legato al valore del numero quantico  **$l=3$** , come per  $l=2$  c'erano 2 piani nodali e superfici coniche (perciò di secondo grado).

Che significato hanno queste **rappresentazioni grafiche degli orbitali**? Esse indicano la superficie che racchiude una **regione di spazio** entro cui abbiamo una certa probabilità (il 90% o altro valore inferiore a 100) di trovare l'elettrone; i disegni rappresentano ovviamente sezioni di queste regioni di spazio.

Esistono anche altri tipi di rappresentazione. Vediamone alcune per uno stesso orbitale, per esempio un  **$2p_z$** :

**Fig.8.5** Vari tipi di rappresentazione degli orbitali, legati al loro campo di utilizzo. Gli esempi sono relativi a un orbitale  **$p_z$**  sul piano  $xz$  (l'immagine tridimensionale si ottiene per rotazione attorno all'asse  $z$ ).

- a) rappresenta un **diagramma polare di ampiezza**
- b) rappresenta un **diagramma polare di probabilità** (o di densità)
- c) rappresenta una **mappa di probabilità**



In a) la lunghezza del raggio vettore nella direzione definita da  $\vartheta$  è proporzionale al valore di  $\psi$ , in quella direzione; dà luogo a un lobo positivo e un lobo negativo, però non dice come varia l'ampiezza rispetto alla distanza dal nucleo.

In b) la lunghezza del raggio vettore è proporzionale a  $\psi^2$  nella direzione del vettore, sempre a distanza fissa dal nucleo. Anche questo non ci dice come varia  $\psi^2$  al variare della distanza. I

## ORBITALI ATOMICI

lobi sono positivi poiché si tratta di  $\psi^2$  (infatti non esiste probabilità negativa) e sono regioni di densità elettronica.

In c) le curve (simili a isobare meteorologiche o a curve di livello, isoipse) corrispondono alla probabilità di trovare l'elettrone nella zona ottenuta per rotazione attorno all'asse z, del 60%, del 70%, dell'80%, del 90%. Una variante di questa è il diagramma punteggiato.

Comunque noi li rappresentiamo, gli orbitali hanno il carattere di **artifici matematici** più che di entità fisiche, ma ogni rappresentazione può avere un significato ed una utilità diversa.

Il termine "**orbitale**" è stato introdotto nel 1932 da **Robert Mulliken** (nato nel 1896; premio Nobel nel 1966) come abbreviazione di "**One-electron Orbital Wave Function**".

Ma perché "one-electron", monoelettronica?

Perché  $\Psi_{x,y,z}$  dipende dalle coordinate di un solo elettrone: la descrizione infatti è rigorosa solo per atomi con un solo elettrone (come H o He<sup>+</sup>); per gli altri atomi è una approssimazione (che si può comunque considerare generalmente valida), poiché si trascura la repulsione tra gli elettroni.

Occorre ricordare poi che la scelta della terna di assi è arbitraria, in assenza di campi; perciò la simmetria di densità elettronica in un atomo isolato appare sempre sferica, qualunque siano gli orbitali occupati degli atomi.

Abbiamo parlato di orbitali e non di "orbite"; ma la prima trattazione organica teorica dell'atomo di H è stata fatta sulla base delle orbite da **Niels Bohr** (1881-1962; premio Nobel nel 1922), che nel 1912 considerò l'atomo di H come un modello planetario, introducendo la quantizzazione (come dato sperimentale): nel suo modello l'elettrone percorre orbite circolari; ipotizzò la **quantizzazione del momento angolare** dell'elettrone e l'assorbimento e l'emissione di energia solo nel passaggio fra gli stati quantici.

**Arnold Sommerfeld** (1868-1951) generalizzò tale modello introducendo orbite ellittiche oltre a quelle circolari.

Questo modello poteva far pensare che fosse possibile determinare con esattezza, in ogni momento, la posizione dell'elettrone.

**Werner Heisenberg** (1901-1976; premio Nobel nel 1932), collaboratore di Bohr, nel 1925 formulò il **principio di indeterminazione** (o di incertezza), che rivoluzionò questo modo di pensare: il prodotto degli errori nella determinazione contemporanea della quantità di moto e della posizione di un corpo in movimento è almeno eguale ad  **$h/2\pi$** .

Ciò vale per molte coppie di grandezze fisiche, per esempio per la posizione e la velocità di una particella lungo la direzione x:  $\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi$

Risulta così impossibile "seguire" il percorso dell'elettrone; è invece possibile determinare la probabilità di trovare l'elettrone in uno spazio definito.