

# 1. IL MODELLO ELETTRONICO DELL'ATOMO E LA GEOMETRIA DEGLI ORBITALI ATOMICI

## 1.1 INTRODUZIONE

Gli orbitali atomici vengono descritti da funzioni d'onda  $\psi$  (psi), calcolate per singole particelle ed atomi idrogenoidi, ed ottenute come armoniche sferiche, o funzioni d'onda stazionaria, da soluzioni dell'equazione differenziale di second'ordine di Schrödinger, in cui l'energia potenziale è a simmetria sferica.

L'equazione si può scrivere come:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

oppure, ponendo:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \nabla^2 \psi$$

e:

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar$$

anche in forma più compatta come:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger possono venire espresse, oltre che in funzione delle coordinate spaziali ortogonali  $x, y, z$ , anche in funzione delle coordinate polari  $r, \theta$  (theta) e  $\phi$  (fi), definite dalle equazioni:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Una volta adottato il sistema di riferimento in coordinate polari con origine coincidente col nucleo, una funzione d'onda può essere espressa come il prodotto:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

dove i fattori  $R$ ,  $\Theta$  e  $\Phi$  sono funzione solamente dei rispettivi argomenti  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  e quindi ciascuno di essi rappresenta una funzione in una sola variabile.

$R(r)$  viene definita *componente radiale*. È completamente indipendente dalle coordinate angolari ed è isotropa. Tutte le proprietà di simmetria della funzione d'onda dipendono dalla *componente angolare*  $\Theta(\theta) \Phi(\phi)$ .

## 1.2 SIGNIFICATO GEOMETRICO DEI NUMERI QUANTICI

Ciascuno dei tre fattori genera uno dei numeri quantici  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  rispettivamente.

Il numero quantico principale  $n$  deriva dalla componente radiale  $R(r)$  ed è legato alla distanza dall'origine e quindi dal nucleo. Può assumere solamente valori interi e positivi.

Il numero quantico  $l$  prende il nome di numero quantico azimutale, deriva dal fattore  $\Theta(\theta)$  ed è collegato al numero di nodi della componente angolare  $\Theta(\theta) \Phi(\phi)$ .

Si definisce nodo una superficie dove la componente angolare si annulla e dove  $\psi$ , attraversandola, cambia di segno.

Gli orbitali atomici per i quali  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  hanno  $0, 1, 2, 3, \dots$  nodi rispettivamente e sono convenzionalmente definiti s, p, d, f. Il numero quantico azimutale è sempre  $l \leq n-1$ .

Per ogni valore del numero quantico azimutale il numero quantico magnetico  $m_l$ , che dipende dal fattore  $\Phi(\phi)$ , può assumere  $2l+1$  valori compresi nell'intervallo  $-l \leq m_l \leq l$ . Vi saranno perciò 1, 3, 5, 7 distinti orbitali s, p, d, f rispettivamente.

Il numero quantico magnetico è legato alla distribuzione della densità elettronica rispetto all'asse z. Facendo riferimento ad una sfera centrata sul nucleo, che ha per poli le intersezioni dell'asse z con la superficie sferica, quando  $m_l=0$  la densità elettronica è massima ai poli. Quando  $m_l=\pm l$  e cioè raggiunge il massimo in valore assoluto, la densità elettronica è massima all'equatore.

Si può anche affermare che il numero quantico magnetico è correlato all'orientazione degli orbitali, il numero quantico azimutale alla forma, il nume-

ro quantico principale alla dimensione radiale. Si può considerare come forma di un orbitale la regione di spazio individuata dalla superficie definita come luogo dei punti in cui si ha  $\psi^2 = \text{soglia costante}$ . Una superficie di questo tipo delimita un volume in cui si ha una certa probabilità (che dipende dal valore prescelto della soglia cui uguagliare  $\psi^2$ ) di trovare l'elettrone che occupa quell'orbitale. Usualmente si adottano valori del 90% o del 99%.

### 1.3 GLI ORBITALI S E P

Utilizzando tali superfici per rappresentare gli orbitali, gli orbitali s risultano a simmetria sferica, di forma sferica, centrati sul nucleo, con superfici nodali sferiche.




I tre orbitali di tipo p risultano bilobati e ortogonali tra loro, orientati ciascuno lungo un asse coordinato che funge anche da asse di simmetria. Si indicano con  $p_x$  e  $p_y$  quelli corrispondenti ad  $m_l = \pm 1$  e associati, se occupati, alla massima densità elettronica equatoriale. Si indica con  $p_z$  l'orbitale corrispondente a  $m_l = 0$  e associato, se occupato, alla massima densità elettronica polare.

### 1.4 GLI ORBITALI d

Quattro dei cinque orbitali d sono tetralobati. Per tre di essi, gli assi di simmetria delle coppie di lobi opposti coincidono con le bisettrici dei piani (xy), (xz), (yz) del sistema di riferimento. Ciascuno di tali piani è anche il piano di simmetria del corrispondente orbitale nel suo insieme. Sono rispettivamente denominati  $d_{xy}$  ( $m_l = -2$ , massima densità elettronica equatoriale),  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  ( $m_l = \pm 1$ ). Giace sul piano (xy) anche il quarto orbitale, denominato  $d_{x^2-y^2}$  ( $m_l = 2$ ), che però ha gli assi di simmetria delle coppie di lobi opposti, coincidenti con gli assi coordinati x ed y. Il quinto orbitale d è denominato  $d_{z^2-r^2}$  o semplicemente  $d_{z^2}$ . È caratterizzato dal numero quantico magnetico  $m_l = 0$  (massima densità elettronica ai poli) e da simmetria assiale rispetto all'asse z, che ne attraversa due lobi opposti. I rimanenti due lobi degenerano (geometricamente) in una regione che, con le convenzioni adottate, risulta simile ad un toro generato da una sezione ovoidale in rotazione attorno all'asse z, con la superficie della sezione perpendicolare alla tangente all'orbita circolare. Il toro circonda l'asse z che è anche asse di simmetria dell'orbitale, ed è attraversato dal piano xy, che è anch'esso uno dei piani di simmetria dell'intero orbitale. All'orbitale  $d_{z^2-r^2}$  sono associate due superfici nodali coniche simmetriche rispetto all'asse z, che separano la regione bilobata da quella toroidale.

## 1.5 LA RAPPRESENTAZIONE DEGLI ORBITALI MEDIANTE GRAFI SCHEMATICI: GLI ORBITALI f E g

**Figura 1**  
Proprietà degli orbitali atomici s, p, e d

Tipo	$ m $	Nodi	Polinomiale	Funzione Angolare	Aspetto e grafo	Forma del grafo
s	0	0		Indipendente da $\theta$ e $\phi$	Simmetria sferica	Punto
p	1	1	x	$\text{sen } \theta \cos \phi$		Lineare
p	1	1	y	$\text{sen } \theta \text{sen } \phi$		
p	0	1	z	$\cos \theta$		
d	2	2	xy	$\text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi$		Quadrato
d	2	2	$x^2 - y^2$	$\text{sen}^2 \theta \cos 2\phi$		
d	1	2	xz	$\text{sen } \theta \cos \theta \cos \phi$		
d	1	2	yz	$\text{sen } \theta \cos \theta \text{sen } \phi$		
d	0	2	$2z^2 - r^2$	$(3 \cos^2 \theta - 1)$		Lineare





È possibile e conveniente per semplicità rappresentare gli orbitali mediante grafi. Ciascun vertice di un grafo corrisponde ad un lobo, e viene contrassegnato dal segno (+ o -) assunto dalla funzione d'onda per quel lobo. Ciascun lato congiungente due vertici corrisponde alla superficie nodale che separa i lobi rappresentati da quelli stessi vertici. Questa modalità di rappresentazione, benché meno stimolante delle superfici 3D restituite mediante prospettive, simulazioni di materiali, illuminazioni ed ombreggiamenti virtuali, può risultare particolarmente adatta a sintetizzare le caratteristiche geometriche degli orbitali più complessi. Non è invece molto suggestiva per gli orbitali più semplici. Gli orbitali s per esempio si riducono ad un punto coincidente col nucleo. Gli orbitali p risultano a geometria lineare e sono rappresentati da un segmento con un "+" ad un estremo ed un "-" all'estremo opposto.

La cosa è ben illustrata nelle prime due figure tratte da R. Bruce King, "Atomic orbitals, symmetry, and coordination polyhedra", *Coordination Chemistry Reviews*, 197 (2000) 141-168.

Come si vede i quattro orbitali d propriamente bilobati sono rappresentabili mediante grafi quadrati, con coppie di vertici opposti dello stesso segno. Il quinto orbitale risulta a geometria lineare.





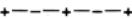
Nella seconda figura sono riassunte le caratteristiche delle quattro tipologie di orbitali f.

**Figura 2**  
Proprietà degli orbitali atomici f

$ m $	Lobi	Forma	Grafo	Polinomiale
3	6	Esagono		$x(x^2 - 3y^2)$ $y(3x^2 - y^2)$
2	8	Cubo		$xyz$ $z(x^2 - y^2)$
1	6	Doppio quadrato		$x(5z^2 - r^2)$ $y(5z^2 - r^2)$
0	4	Lineare		$z(5z^2 - r^2)$

La figura successiva è tratta da *R.B. King; "Chemical Applications of Topology and Group Theory. 31. Atomic Orbital Graphs and the Shapes of the g and h Orbitals"; J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4653-4656*. Vi sono illustrate le cinque tipologie dei 9 orbitali g.

**Figura 3**  
Proprietà degli orbitali atomici g

$ m $	Lobi	Forma	Grafo	Polinomiale
4	8	Ottagono		$x^4 + y^4 - 6x^2y^2$ $xy(x^2 - y^2)$
3	12	Prisma esagonale		$xz(x^2 - 3y^2)$ $yz(y^2 - 3x^2)$
2	12	Doppio cubo		$(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)$ $xy(7z^2 - r^2)$
1	8	Triplo quadrato		$y(7z^3 - 3zr^2)$ $x(7z^3 - 3zr^2)$
0	5	Lineare		$35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$

Anche in questo caso viene usata la modalità di rappresentazione a grafo.

## 1.6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E LINK

King R. B. "Chemical Applications of Topology and Group Theory. 31. Atomic Orbital Graphs and the Shapes of the g and h Orbitals", J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4653-4656.

King R. B. "Atomic orbitals, symmetry, and coordination polyhedra", Coordination Chemistry Reviews, 2000, 197, 141-168.

Orbital Diagrams for Simple Molecules (Imperial College of Science, Technology and Medicine): <http://origin.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/orbital/>.

Alessandri S. "General Chemistry – Tested Internet Addresses" Indirizzo reperibile all'indirizzo <http://eprints.unifi.it/view/subjects/CHIM=2F03>.