

Numeri quantici e orbitali

La funzione d'onda orbitale contiene, come poco sopra accennato, alcuni parametri detti *numeri quantici*, per via del fatto che possono assumere solo valori ben definiti. Tre sono i numeri quantici per una funzione d'onda che dipenda solo dalle coordinate spaziali dell'elettrone (ossia per l'*orbitale* come è stato definito): il *numero quantico principale*, n , il *numero quantico secondario*, l , e il *numero quantico magnetico*, m_l .

D'altra parte, i dati sperimentali suggeriscono che l'elettrone possiede anche una sua *struttura intrinseca*, nel senso che il suo comportamento in presenza di campi magnetici può essere ben interpretato solo attribuendo alla funzione d'onda che lo descrive un **quarto** parametro quantizzato, detto *numero quantico di spin*, m_s (che può possedere solo due valori e quindi risulta agevole associarlo al movimento di rotazione intorno a se stesso dell'elettrone, che può avvenire appunto nei due sensi, orario e antiorario).

La funzione completa per l'elettrone possiede pertanto anche una quarta variabile, detta *coordinata di spin* e prende il nome di *spinorbitale*. Di fatto, si può dimostrare che nel caso di un sistema semplice come quello monoelettronico rappresentato dall'atomo di idrogeno, l'inserimento dello spin non comporta alcun risultato interessante, perché i livelli energetici dell'elettrone nei due casi (uno per spin) sono identici.

Anche nei sistemi a due elettroni lo spin può essere trascurato, mentre ciò non è più possibile per i sistemi con più di due elettroni.

In questa sede, dato che non ci addentreremo nei particolari matematici ma affronteremo, per quanto in termini elementari, la distribuzione degli elettroni negli elementi della tavola periodica, terremo conto dello spin ma continueremo a chiamare, per semplicità, *orbitali* tutte le funzioni d'onda associate agli elettroni.

Vediamo ora in qualche dettaglio il significato fisico e i valori dei diversi numeri quantici.

Numero quantico principale, n

Decide l'**energia** dell'elettrone e la **dimensione** dell'orbitale.

Può possedere tutti i numeri interi positivi fra 1 e ∞ (nella realtà, fino a 7). La stabilità dell'elettrone diminuisce all'aumentare di n , a ogni valore del quale corrisponde il *livello energetico* dell'elettrone.

Al posto dei numeri interi 1, 2, 3 ecc., si utilizzano anche le lettere K, L, M, N che sono di comune impiego in spettroscopia (non dimentichiamo infatti che tutti i modelli teorici di cui ci stiamo occupando fanno comunque riferimento ai dati sperimentali raccolti misurando le interazioni fra la luce e la materia).

Ricordiamo pure che, in base alle convenzioni, l'elettrone ha energia (potenziale) nulla quando si trova a distanza infinita dal nucleo e si colloca a livelli energetici sempre più bassi man mano che si avvicina al nucleo medesimo ($n = 1$ corrisponde al primo livello energetico partendo dal basso, ossia il più stabile).

Numero quantico secondario, l

Decide la **forma** dell'orbitale e, per tutti gli elementi (tranne l'idrogeno e l'elio), contribuisce a definire anche l'**energia** dell'elettrone, per cui da esso dipende il **sottolivello** energetico dell'elettrone che si trova in un determinato *livello* n .

Può assumere tutti i valori interi partendo da 0 fino a $n - 1$ (nella realtà, fra 0 e 3).

Da notare che abitualmente, al posto dei numeri, si usano per lo più, nell'ordine, le lettere s , p , d , f (si parla dunque di orbitali di tipo s , di tipo p ecc.). Anche in questo caso i termini hanno origini spettroscopiche, infatti vengono utilizzate le iniziali dei termini *stretto* (s), *principale* (p), *diffuso* (d) e *fondamentale* (f), utilizzate dagli spettroscopisti nello studio delle bande di emissione o di assorbimento che derivano dalle interazioni luce-materia.

Numero quantico magnetico, m_l

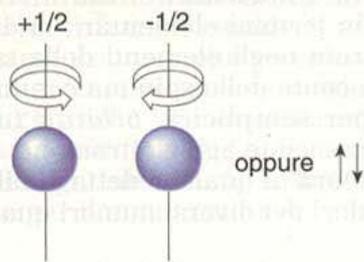
Determina l'**orientazione** della nuvola elettronica e può assumere tutti i valori interi, negativi e positivi, compresi fra $-l$ e $+l$, compreso lo zero (nella realtà, come massimo, fra -3 e $+3$).

Da m_l dipende pertanto anche il **numero di orbitali** che appartengono a ciascun *sottolivello*. Per esempio, se $l = 1$, m_l può essere pari a -1 , 0 e $+1$: in altre parole, nel sottolivello p si trovano tre orbitali aventi la stessa energia (detti per questo *degeneri*) che sono orientati lungo i tre assi cartesiani e sono denominati p_x , p_y e p_z .

Numero quantico di spin, m_s

Viene associato al **moto di rotazione** su se stesso

dell'elettrone e può assumere i valori $+1/2$ o $-1/2$.



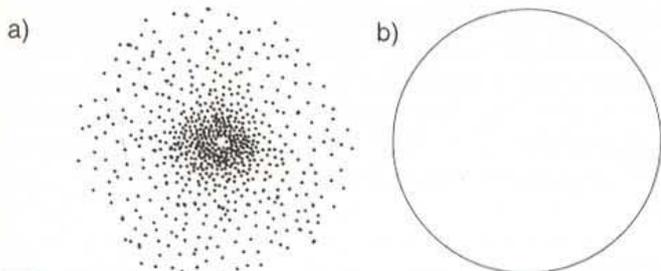
Nella **tabella** viene presentato il quadro degli orbitali che descrivono gli elettroni nei primi quattro livelli, al variare dei numeri quantici, nonché il numero di elettroni.

Per quanto riguarda la rappresentazione degli orbitali come densità di probabilità, esistono diverse consuetudini, due delle quali, particolarmente diffuse, sono esemplificate nella **figura della pagina che segue**. Si noterà che nella rappresentazione a puntini viene meglio suggerita l'idea della probabilità di incontrare l'elettrone al variare della distanza dal nucleo, mentre nella seconda viene meglio definita la zona che include il 95% di probabilità.

D'ora in poi, per tenere conto in qualche misura delle due rappresentazioni, adotteremo un modello in qualche misura intermedio, evidenziando la geometria tridimensionale delle figure per mezzo di sfumature opportune.

Possibile tipo e numero di sottolivelli e di elettroni per i primi quattro livelli energetici

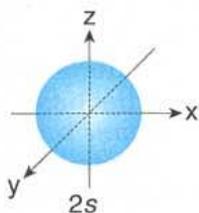
energia n	Numeri quantici			Sottolivello orbitali	Numero di elettroni nel sottolivello	Elettroni totali	
	forma l	magnetismo m_l	spin m_s				
1 (livello K)	0 (sottolivello s)	0	$+1/2, -1/2$	s	2	2	
2 (livello K)	0 (sottolivello s)	0	$+1/2, -1/2$	s	2	8	
	1 (sottolivello p)	+1	$+1/2, -1/2$	p	6		
		0	$+1/2, -1/2$				
-1		$+1/2, -1/2$					
3 (livello M)	0 (sottolivello s)	0	$+1/2, -1/2$	s	2	18	
	1 (sottolivello p)	+1	$+1/2, -1/2$	p	6		
		0	$+1/2, -1/2$				
		-1	$+1/2, -1/2$				
	2 (sottolivello d)	+2	+1	$+1/2, -1/2$	d		10
			0	$+1/2, -1/2$			
-1			$+1/2, -1/2$				
-2			$+1/2, -1/2$				
-2			$+1/2, -1/2$				
4 (livello N)	0 (sottolivello s)	0	$+1/2, -1/2$	s	2	32	
	1 (sottolivello p)	+1	$+1/2, -1/2$	p	6		
		0	$+1/2, -1/2$				
		-1	$+1/2, -1/2$				
	2 (sottolivello d)	+2	+1	$+1/2, -1/2$	d		10
			0	$+1/2, -1/2$			
			-1	$+1/2, -1/2$			
			-2	$+1/2, -1/2$			
			-2	$+1/2, -1/2$			
	3 (sottolivello f)	+3	+2	$+1/2, -1/2$	f		14
+1			$+1/2, -1/2$				
0			$+1/2, -1/2$				
-1			$+1/2, -1/2$				
-2			$+1/2, -1/2$				
-2			$+1/2, -1/2$				
-3			$+1/2, -1/2$				



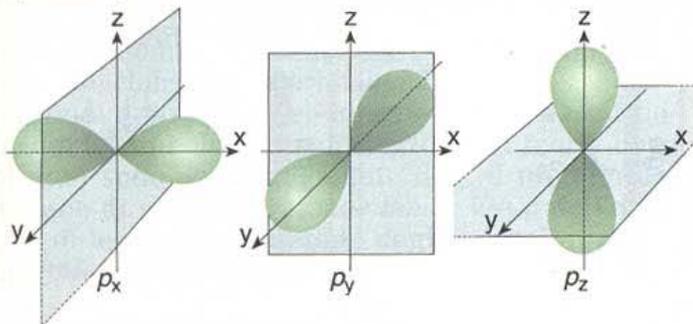
■ Diversi modi di rappresentare la distribuzione spaziale della probabilità di localizzare un elettrone 1s: a) a "puntini" o "a nuvola" (densità di probabilità); b) a curva chiusa, zona che delimita il 95% di probabilità.

Infine, nella figura che segue vengono proposte le rappresentazioni degli orbitali atomici di tipo *s*, *p* e *d*. Ribadiamo ancora una volta che si tratta di utili rappresentazioni che, a rigore, corrispondono alla funzione Ψ^2 . Inoltre, notiamo che gli orbitali di tipo *p* sono tre e hanno la stessa energia (sono cioè *degeneri*), mentre gli orbitali di tipo *d* sono cinque (anch'essi *degeneri*). Sulla base della tabella precedente si può anche desumere che gli orbitali di tipo *f* sono sette (*degeneri*).

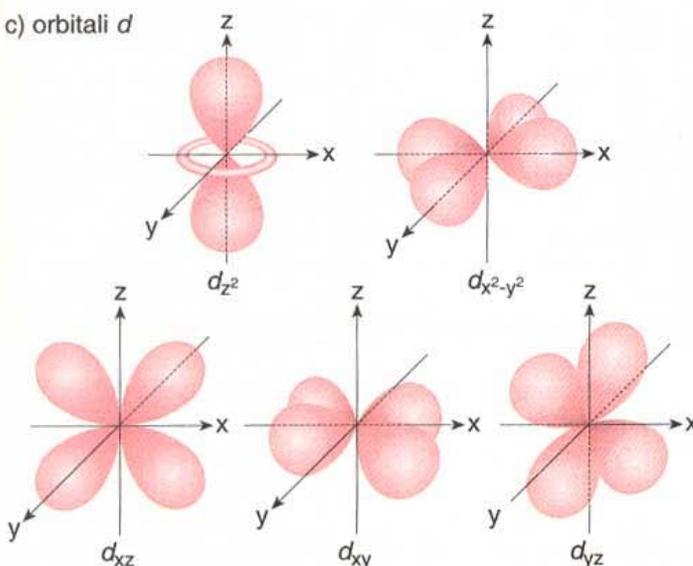
a) orbitale *s*



b) orbitali *p*



c) orbitali *d*



■ Rappresentazioni e orientazioni relative nello spazio del quadrato (Ψ^2) delle funzioni orbitali di tipo *s*, *p* e *d*. Sono evidenziati anche gli assi cartesiani.