

3. Struttura dell'atomo

Di cosa parleremo

L'organizzazione interna delle particelle che costituiscono gli atomi è stata oggetto di studio per lungo tempo e le ipotesi sulla struttura atomica si sono evolute nel tempo in base al progredire delle conoscenze e dei metodi di indagine. Un ruolo di rilievo in questo senso spetta senza dubbio alla spettroscopia, un metodo di indagine che consente di analizzare e registrare su una lastra fotografica le onde elettromagnetiche emesse dagli atomi di un certo elemento separandole in base alla frequenza. La frequenza di queste radiazioni fornisce preziose informazioni riguardo la struttura atomica.

1) Modello di Rutherford

Tra le prime ipotesi sulla struttura dell'atomo va ricordata quella di **J.J. Thomson** (1898) che propose per l'atomo una struttura sferica in cui le cariche positive si trovassero uniformemente distribuite e all'interno della quale le cariche elettriche negative fossero dislocate in modo da realizzare la maggiore stabilità elettrostatica.

Il modello di Thomson, inizialmente apprezzato, venne abbandonato nel 1911 quando **E.R. Rutherford** propose il modello successivamente denominato «planetario» per l'evidente analogia con il sistema solare. In base a questo modello l'atomo è costituito da un nucleo centrale molto piccolo in cui si trovano concentrate le cariche positive, mentre attorno al nucleo gli elettroni si muovono in un volume circa sferico il cui raggio è 10.000 volte più grande rispetto al raggio nucleare. Questa ipotesi, benché supportata da osservazioni sperimentali (scattering delle particelle α), era in netto contrasto con la teoria elettromagnetica classica. Infatti, se gli elettroni fossero stati in quiete all'interno dell'atomo, sarebbero stati catturati dal nucleo; ipotizzandone un moto circolare attorno al nucleo, in base alla teoria elettromagneti-

ca classica gli elettroni avrebbero dovuto emettere energia come radiazione elettromagnetica fino a ricadere sul nucleo stesso.

2) Modello di Bohr

Quantizzazione: una grandezza fisica si dice quantizzata quando può assumere solo valori discreti, cioè valori discontinui, multipli interi di un valore minimo detto «quanto» della grandezza stessa.

Si deve a **N. Bohr** (1913) l'applicazione all'atomo di un importante concetto introdotto da Max Planck, quello di **quantizzazione** dell'energia.

Bohr accolse l'idea di Rutherford di un atomo avente una struttura «planetaria» ipotizzando che nell'atomo esistessero, tra gli infiniti stati possibili, degli stati di energia costante detti **stati stazionari** nei quali l'elettrone potesse muoversi attorno al nucleo senza irradiare energia.

Questi stati corrispondono a ben definiti valori di energia, pari a multipli interi di un valore minimo detto «**quanto di energia**». Bohr ricavò i valori di energia degli stati stazionari e i raggi delle corrispondenti orbite imponendo la quantizzazione del momento angolare dell'elettrone, immaginato in moto circolare attorno al nucleo. Nell'ipotesi di Bohr il momento angolare dell'elettrone mvr (dove m è la massa dell'elettrone, v la velocità e r il raggio dell'orbita) può assumere solo valori multipli interi di $h/2\pi$:

$$mvr = n (h/2\pi)$$

Il numero n che compare in questa espressione è detto **numero quantico principale** e può assumere solo valori interi positivi ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). Dalla quantizzazione del momento angolare dell'elettrone discendono come diretta conseguenza la quantizzazione dell'energia e dei raggi delle orbite: al crescere del numero quantico principale n , crescono i raggi delle orbite percorse dall'elettrone ed il valore delle energie ad esse associate E_n . Gli elettroni negli atomi quindi possono occupare unicamente stati stazionari di energia univocamente definita dal numero quantico principale n ; ogni valore di n individua un **livello energetico**.

Nel modello di Bohr l'atomo risulta suddiviso in una serie di gusci concentrici di raggio crescente corrispondenti ai livelli di energia crescente. Quando in un atomo un elettrone passa da un livello energetico ad un altro si dice che è avvenuta una **transizione elettronica**. Questo tipo di fenomeno è sempre accompagnato da uno scambio di energia con l'esterno che il più delle volte si concretizza nell'assorbimento o nell'emissione di una radiazione elettromagnetica. Per passare da uno stato di energia E_1 ad uno stato di energia superiore E_2 l'elettrone dovrà assorbire un fotone di energia $E_2 - E_1 = h\nu_1$, ossia una radiazione elettromagnetica di frequenza ν_1 ; nel passaggio inverso, dallo stato di energia superiore E_2 allo stato di energia inferiore E_1 , l'elettrone dovrà emettere un fotone di energia $E_2 - E_1 = h\nu_1$, cioè una radiazione di frequenza ν_1 . I fenomeni di emissione o di assorbimento di energia da parte degli elettroni negli atomi sono evidenziabili attraverso la registrazione di spettri rispettivamente di emissione o di assorbimento. Lo spettro di un elemento è l'insieme di tutte le radiazioni elettromagnetiche che l'elemento può emettere o assorbire in seguito alle transizioni elettroniche che possono verificarsi al suo interno; dall'insieme delle frequenze dello spettro si può risalire ai valori delle energie delle corrispondenti orbite stazionarie.

3) Modifiche al modello di Bohr

Proprio lo studio degli spettri atomici ha richiesto l'introduzione di modifiche al modello di Bohr, necessarie ad interpretare la presenza negli spettri di alcuni atomi di frequenze non prevedibili in base a questo modello.

In particolare si osservava che alcune frequenze che in base alla teoria di Bohr si sarebbero dovute presentare come righe singole (cioè corrispondenti ad un'unica frequenza emessa e quindi ad un'unica transizione elettronica), in realtà si presentavano come multipletti di righe molto vicine, dovuti all'emissione di radiazioni di frequenze diverse e molto vicine tra loro.

Una prima modifica al modello di Bohr si deve a Sommerfeld che introdusse un **numero quantico secondario** l . In pratica se nel modello di Bohr si era assunto che l'elettrone si muovesse su orbite circo-

lari i cui raggi venivano quantizzati attraverso il solo numero quantico principale n , l'introduzione di un secondo numero quantico l consentiva di esprimere quantitativamente l'esistenza di una ellitticità nelle orbite percorse dagli elettroni. Attraverso i due numeri quantici n ed l era possibile quantizzare i due semiassi dell'orbita ellittica. I valori di n ed l sono intercorrelati tra loro:

n può assumere tutti i valori interi positivi ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$);

l , invece, può assumere tutti i valori interi positivi dallo zero al valore $n-1$ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$).

Il numero quantico principale n individua nell'atomo una serie di livelli di energia crescente al crescere di n .

Il numero quantico l individua per ciascun valore di n un certo numero di sottolivelli energetici: infatti l'energia dell'orbita dipende principalmente dal numero quantico n , ma subisce piccole variazioni al variare di l . Quindi l'energia della singola orbita dovrà essere indicata più propriamente come $E_{n,l}$.

La transizione dallo stato E_1 allo stato E_2 che nel modello di Bohr avrebbe dovuto produrre nello spettro un'unica riga di frequenza $E_2 - E_1 = h\nu_1$, in realtà produce un doppietto di righe aventi frequenze molto vicine tra loro, relative alle transizioni $E_{2,0} \rightarrow E_{1,0}$ e $E_{2,1} \rightarrow E_{1,0}$.

Un'ulteriore modifica a questo modello venne introdotta con la scoperta dell'**effetto Zeeman**, fenomeno per il quale negli spettri di atomi

sottoposti ad un campo magnetico esterno alcune righe spettrali divengono dei multipletti. Ciò è frutto di una diversa interazione con il campo magnetico esterno delle orbite percorse dagli elettroni: orbite che in assenza di campo magnetico esterno possiedono uguale energia e orientamenti diversi nello spazio, in presenza di un campo esterno assumono energie diverse poiché la

somma vettoriale del **campo magnetico orbitale** e del campo esterno risulta diversa a seconda del reciproco orientamento.

Campo magnetico orbitale: qualsiasi circuito chiuso (o spira) percorso da corrente genera un campo magnetico. L'elettrone che percorre la sua orbita è assimilabile ad una spira percorsa da corrente e quindi genera un campo magnetico associato al suo moto orbitale.

Per tener conto dei diversi orientamenti delle orbite nello spazio è stato introdotto un terzo numero quantico, detto **numero quantico magnetico** m , i cui valori sono correlati a quelli del numero quantico secondario l

m può assumere tutti i valori da $-l$ a $+l$ incluso lo zero

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l.$$

Va sottolineato che il numero quantico m non definisce ulteriori sottolivelli energetici poiché non influenza l'energia dell'orbitale, ma solo il suo orientamento nello spazio: orbite aventi gli stessi valori di n ed l e diversi valori di m possiedono la stessa energia e diversi orientamenti nello spazio. Una differenza di energia insorge unicamente in presenza di un campo magnetico esterno nel quale l'energia totale dell'orbita cambia a seconda del suo orientamento rispetto al campo esterno.

4) Meccanica quantistica

Già con il modello di Bohr e con le sue successive modifiche si era fatta largo l'idea che i sistemi microscopici, cioè sistemi costituiti da particelle di massa molto piccola come particelle subatomiche, atomi o molecole, non obbedissero alle leggi della fisica classica e che per questi sistemi dovesse essere elaborata un nuovo tipo di meccanica, detta **meccanica quantistica**. In meccanica quantistica le grandezze fisiche che descrivono il moto delle particelle non possono assumere valori qualsiasi, variabili in modo continuo come accade nei sistemi macroscopici, ma solo valori discreti, multipli interi di un valore minimo detto «quanto».

Così, analogamente a quanto aveva assunto Bohr, l'energia totale dell'atomo è una grandezza quantizzata, che può assumere unicamente valori multipli interi del **quanto di energia**. Oltre al concetto di quantizzazione per le particelle microscopiche, la meccanica quantistica

introduce un altro importante principio, detto **Principio di indeterminazione di Heisenberg**:

«Per una particella microscopica non è possibile conoscere contemporaneamente e precisamente posizione e quantità di moto».

Ciò significa che mentre la meccanica classica consentiva di definire con esattezza posizione e velocità (ovvero la traiettoria nel tempo) di un corpo in base alle forze agenti su di esso, la meccanica quantistica non permette di fare lo stesso per una particella microscopica, per la quale posizione e velocità non possono essere conosciute contemporaneamente. Tutto ciò che possiamo conoscere è la probabilità che la particella occupi una certa posizione nello spazio. Ciò segna quindi il passaggio dal rigido determinismo della meccanica classica alla **«visione probabilistica»** della meccanica quantistica.

5) Modello ondulatorio dell'atomo

L'applicazione della meccanica quantistica al sistema atomo si deve a **Schrödinger** (1926), che ha impostato e risolto l'equazione del moto dell'elettrone nell'atomo di idrogeno. Le soluzioni di questa equazione sono delle funzioni delle coordinate spaziali dell'elettrone che associano ad ogni sua posizione attorno al nucleo un valore della probabilità che l'elettrone occupi quella posizione. A queste funzioni è stato dato il nome di **orbitali atomici**, per sottolineare il fatto che non si tratta più di orbite ben definite che descrivono la traiettoria seguita dagli elettroni, bensì di funzioni di probabilità. La rappresentazione grafica degli orbitali atomici viene effettuata attraverso delle superfici che racchiudono al loro interno circa tutte le posizioni attorno al nucleo per le quali la probabilità di trovare l'elettrone sia diversa da zero. In tal modo il volume racchiuso da queste superfici rappresenta la porzione di spazio in cui possiamo trovare l'elettrone con una probabilità prossima al 100%. Le funzioni matematiche che descrivono gli orbitali atomici vengono indicate come $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ poiché sono funzioni delle

coordinate spaziali dell'elettrone x, y, z e dipendono da tre parametri, detti **numeri quantici**, indicati con le lettere n, l, m . I valori che questi tre numeri quantici possono assumere sono gli stessi previsti nel modello di Bohr ma, mentre in questo modello erano stati introdotti semplicemente per dare una spiegazione alle osservazioni sperimentali, nel modello ondulatorio derivano direttamente dalla soluzione dell'equazione del moto dell'elettrone.

Il **numero quantico principale n** , che assume solo valori interi positivi, quantizza l'energia dell'elettrone ed indica la sua distanza dal nucleo: ciascun valore di n individua un livello energetico, detto anche strato, il cui valore di energia cresce al crescere di n insieme alla dimensione dei corrispondenti orbitali.

| | |
|---------|----------|
| $n = 1$ | strato K |
| $n = 2$ | strato L |
| $n = 3$ | strato M |

Il **numero quantico angolare l** , che assume solo i valori interi positivi dallo 0 ad $(n-1)$, quantizza il momento angolare dell'elettrone e quindi definisce la forma dell'orbitale. Per ogni livello energetico n , il numero quantico l individua n sottolivelli di energia poco diversa tra loro, a ciascuno dei quali appartengono orbitali di forma diversa:

| | | |
|---------|----------------------|---------------------|
| $l = 0$ | orbitali di tipo s | (sottolivello s) |
| $l = 1$ | orbitali di tipo p | (sottolivello p) |
| $l = 2$ | orbitali di tipo d | (sottolivello d) |

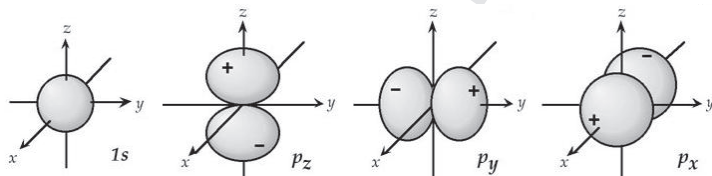
Le forme degli orbitali s e p sono riportate in Fig.1.

Il **numero quantico magnetico m** definisce l'orientamento delle funzioni orbitali nello spazio: per ogni valore di l , ossia per ogni tipo di orbitale, il numero quantico m assume $(2l + 1)$ valori, ognuno dei quali corrisponde ad un orbitale di tipo l diversamente orientato nello spazio. Quindi il numero di valori assunti da m , cioè $(2l + 1)$, indica quanti orbitali di tipo l ci sono nell'atomo.

Le funzioni orbitali aventi uguali valori di n ed l e che differiscono solo per il valore di m , possiedono, in assenza di campi magnetici esterni, uguale energia e vengono dette degeneri.

| Tipo di orbitale | l | m | Numero di orbitali |
|------------------|-----|---------------------|--------------------|
| s | 0 | 0 | 1 |
| p | 1 | -1,0,+1 | 3 |
| d | 2 | -2,-1,0,+1,+2 | 5 |
| f | 3 | -3,-2,-1,0,+1,+2,+3 | 7 |

Come mostrato in fig. 1, i tre orbitali p vengono distinti in p_x, p_y, p_z , a seconda dell'asse lungo il quale si sviluppano.



(Fig. 1)

I tre numeri quantici n, l ed m caratterizzano il moto orbitale dell'elettrone, cioè il suo moto attorno al nucleo. L'elettrone tuttavia è dotato anche di un moto di rotazione attorno al proprio asse, detto moto di spinning. Questo moto può avvenire in senso orario o antiorario generando due campi magnetici di direzione opposta. Per definire lo stato di spin dell'elettrone è stato introdotto un quarto numero quantico detto **numero quantico di spin m_s** , che può assumere solo due valori, $+1/2$ e $-1/2$. Quindi ogni elettrone nell'atomo è descritto da una propria funzione orbitale univocamente definita dai valori dei tre numeri quantici n, l ed m ed è contraddistinto da uno dei due possibili stati di spin.

Esiste un importante principio che regola il modo in cui gli elettroni possono «distribuirsi» nei diversi orbitali atomici. Questo principio, detto **Principio di Esclusione di Pauli**, afferma che:

«In un atomo non possono coesistere due elettroni descritti dagli stessi quattro numeri quantici».

Quindi ciascuna delle funzioni orbitali, univocamente definita dalla terna di valori n, l, m , può descrivere al massimo due elettroni che differiscono tra loro per lo stato di spin. Questo principio viene generalmente espresso dicendo che ogni orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni di spin opposto. Nella tabella che segue sono riassunti i valori attribuibili ai quattro numeri quantici: risulta evidente come in ogni livello n , in base al principio di esclusione di Pauli, si trovino $2n^2$ elettroni.

| | | | |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| $n = 1$ | $l = 0$ | $m = 0$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| $n = 2$ | $l = 0$ | $m = 0$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | $l = 1$ | $m = -1$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | | $m = 0$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| $m = +1$ | $m_s = -1/2$ | | |
| | $m_s = +1/2$ | | |
| $n = 3$ | $l = 0$ | $m = 0$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | $l = 1$ | $m = -1$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | | $m = 0$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | | $m = +1$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | $l = 2$ | $m = -2$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| | | $m = -1$ | $m_s = -1/2$ |
| | | | $m_s = +1/2$ |
| $m = 0$ | | $m_s = -1/2$ | |
| | | $m_s = +1/2$ | |
| $m = +1$ | $m_s = -1/2$ | | |
| | $m_s = +1/2$ | | |
| $m = +2$ | $m_s = -1/2$ | | |
| | $m_s = +1/2$ | | |

Generalmente un orbitale atomico viene indicato con un numero e una lettera: il numero corrisponde al valore del numero quantico principale n e la lettera indica il tipo di orbitale, s se $l = 0$, p se $l = 1$, d se $l = 2$.

Graficamente si usa far corrispondere ad ogni orbitale atomico una casella all'interno della quale l'elettrone viene indicato con una freccia verso l'alto o verso il basso per distinguerne lo stato di spin.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|---|-------|---|---|-------|---|---|---|-------|---|---|---|---|---|---|
| | | $l=0$ | | $l=1$ | | | $l=2$ | | | | $l=3$ | | | | | | |
| 1s | $n=1$ | □ | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2s, 2p | $n=2$ | □ | □ | □ | □ | | | | | | | | | | | | |
| 3s, 3p, 3d | $n=3$ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | | | | | | | | | |
| 4s, 4p, 4d, 4f | $n=4$ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ | □ |

La conoscenza del numero e del tipo di orbitali presenti nell'atomo e della loro sequenza energetica consente di stabilire le configurazioni elettroniche degli elementi.

In base a quanto detto sul significato dei numeri quantici possiamo affermare che in linea generale l'energia degli orbitali atomici ha un andamento crescente al crescere del numero quantico principale n .

Nell'ambito dello stesso livello energetico, ovvero a parità di numero quantico principale, l'energia degli orbitali cresce al crescere del numero quantico l . Ciò può determinare in alcuni casi delle inversioni nell'ordine di energia rispetto al numero quantico principale: gli orbitali 3d, ad esempio, possiedono energia più alta dei 4s, analogamente i 4d hanno energia maggiore dei 5s, etc.

Bisogna tener presente infine che l'ordine di energia degli orbitali può subire delle variazioni al variare del numero atomico (cioè passando da un elemento ad un altro). Comunque per la gran parte degli elementi risulta rispettata la sequenza energetica seguente:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, ...