

DALL'ATOMO AI CRISTALLI

NOTE DI LUCA G MOLINARI
(28 GIUGNO 2012, REVISED OCT 2012)

Nei secoli XVIII e XIX fu la chimica a identificare due categorie di costituenti elementari della materia, le molecole e gli atomi, e a determinare come questi si combinano nelle varie sostanze. Fu poi la fisica nel XIX secolo, con la teoria cinetica dei gas, la spettroscopia, la scoperta dei raggi canale, della radioattività, a fare luce sulla struttura degli atomi. Nel XX secolo, grazie agli acceleratori e allo studio dei raggi cosmici, fu ancora la fisica a esplorare la struttura dei nuclei atomici, e degli stessi nucleoni.

La tavola di Mendeleev, che presiede ai fenomeni chimici, si accompagna oggi alla tavola del “modello standard” che identifica in un numero limitato di quark e leptoni i fondamenti della complessa fenomenologia delle particelle, e in un numero limitato di bosoni i portatori delle interazioni fondamentali. Presenterò un tratto di questa storia affascinante.

1. LA CHIMICA

1.1. **L'ipotesi atomica.** Fu merito della chimica l'individuazione di mattoni elementari della materia: gli elementi chimici, corrispondenti ad atomi diversi. Il fondatore dell'atomistica chimica fu **John Dalton**. L'idea gli sorse dopo avere determinato la composizione del metano e dell'etilene in carbonio e idrogeno e nient'altro, stabilendo inoltre i rapporti razionali dei pesi. Secondo Dalton tutti gli atomi di una stessa sostanza sono identici. Atomi diversi si combinano in rapporti diversi e atomi di sostanze diverse hanno diverso peso atomico. Nel 1803 compilò la prima tabella dei pesi atomici, in cui atomi e alcune molecole non vengono bene distinti (studiò anche il daltonismo, il difetto della visione di colori da cui era affetto).

Prout nel 1815 ipotizzò che tutti gli atomi fossero costituiti dall'unione di atomi di idrogeno, per cui i pesi atomici ne sono multipli. La teoria suscitò grande dibattito e fu smontata dal chimico svedese **Jacob Berzelius** (1779-1848) che mostrò le deviazioni dalla legge dei pesi multipli. Egli applicò le idee di Dalton allo studio di un gran numero di composti, verificando la legge delle proporzioni. Per fare questo determinò con maggiore accuratezza i pesi atomici. Fu una grande e acclamata autorità della chimica. Introdusse la simbologia di elementi e composti (Si sposò in età avanzata e come regalo il re di Svezia lo nominò barone).

Atomi e molecole non sempre furono ben distinti. Lo studio dei gas portò alle proporzioni di volume (Gay-Lussac, 1778- 1850). Fu **Amedeo Avogadro** (1776-1856), di Torino, a precisare: *Volumi uguali di gas alla stessa pressione e temperatura*

contengono lo stesso numero di molecole (Legge di Avogadro, 1811)¹. La teoria fu sostenuta da Stanislao Cannizzaro (Palermo 1826, Roma 1910) in un brillante intervento al **congresso di Karlsruhe** (1860), il primo convegno internazionale di chimica, promosso dall'ormai famoso Kekulé², dove si chiarì la differenza tra molecola e atomo e si approvò la notazione di Berzelius per gli elementi e i composti chimici.

1.2. Le terre rare. Nel 1794, nei depositi di una miniera vicino al villaggio svedese di Ytterby, fu rinvenuto un nuovo minerale. Esso fu analizzato da Gadolin dell'università reale Turku, la prima in Finlandia. In seguito, altri minerali furono esaminati nel 1803 dal celebre chimico svedese Berzelius, che estrasse un ossido bianco contenente *Cerium* Ce.

Negli anni seguenti, con estrema difficoltà furono separati il *Lanthanum* La e pochi altri con proprietà chimiche poco differenti. Solo 30 anni dopo, con la spettroscopia, si scoprirono altre *terre rare* costituenti la famiglia dei 15 elementi *Lantanidi*.

Una seconda famiglia di 15 elementi è quella degli *Attinidi*. Questi sono veramente rari. Il più abbondante è l'*Uranio* U, scoperto nel 1789 dal chimico tedesco Klaproth nella pechblenda e intitolato al pianeta Urano (scoperto 8 anni prima). La scoperta del *Thorium* Th risale al 1828, isolato da Berzelius e intitolato alla divinità nordica Thor. L'*Attinio*, più leggero, fu isolato nel laboratorio di Madame Marie Curie come prodotto di decadimento radioattivo. Diversi Attinidi furono separati durante il progetto Manhattan per la prima bomba atomica, nel quale si svilupparono nuove tecniche per la separazione degli elementi.

1.3. Mendeleev e la tavola periodica. Al congresso di Karlsruhe partecipò anche Dimitrij Ivanovic Mendeleev (nato a Tobol'sk in Siberia nel 1834), che rimase molto impressionato dal discorso di Cannizzaro. Ritornato a San Pietroburgo, preparò per ciascuno dei 63 elementi conosciuti una scheda delle proprietà chimiche. Scoprì che se disponeva le schede in una tabella con peso atomico crescente, si evidenziava una periodicità.

Nella riga dopo l'Idrogeno dispose 7 elementi: *Litio* Li ($v=1$), *Berillio* Be ($v=2$), *Boro* B ($v=3$), *Carbonio* C ($v=4$), *Azoto* N ($v=3$), *Ossigeno* O ($v=2$), *Fluoro* F ($v=1$). Mendeleev collocò il *Sodio* ($v=1$) sotto il Litio, etc. A differenza dello schema contemporaneo di Mayer e altri, Mendeleev fece seguire le due righe di 7 con righe di 17 elementi, facendo in tal modo spazio per i metalli di transizione e le terre rare. Risultò che gli elementi della stessa colonna avevano le stesse proprietà chimiche, come la valenza³ v .

¹Il numero di Avogadro $N_0 = 6.022\,136 \cdot 10^{23}$ è il numero di molecole di una stessa specie presenti in 1 mole di gas. La determinazione di N_0 fu successiva di oltre mezzo secolo, con varie tecniche. Una misura fu dedotta dai dati di luminosità diffusa del cielo (scattering di Rayleigh: le molecole d'aria diffondono maggiormente le piccole λ . Esso spiega il cielo azzurro) confrontati con quelli di luminosità diretta del Sole, presi da Quintino Sella sul Monte Rosa (per abbattere l'effetto spurio di polveri). Lord Kelvin dedusse un valore tra 3 e 15×10^{23} . Esperimenti più precisi furono ripetuti da Brillouin ancora sul Rosa, confermando il dato corretto [1].

²mise in evidenza la valenza 4 del carbonio e introdusse la notazione H-O-H, coi doppi o tripli legami, scrisse il primo manuale di chimica organica (la chimica del carbonio), scoprì la struttura ad anello del benzene

³Sir Edward Frankland ideò la teoria della valenza (1852) per cui ogni atomo ha una propria capacità di legarsi con altri atomi.

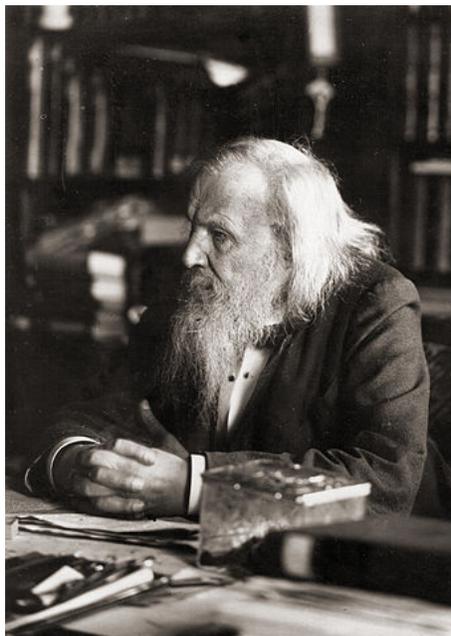


FIGURE 1. Benché famoso, Mendeleev amava mescolarsi al popolo e viaggiava in terza classe (come il fisico Maxwell). Nel 1905 gli fu intitolato il *Mendelevium* ($Z=105$). Morì nel 1907 a S. Pietroburgo, con la soddisfazione di vedere molto arricchita la sua tavola.

Nel 1869 pubblicò la tabella dei 63 elementi e il lavoro fu subito tradotto in tedesco⁴. Nella versione pubblicata nel 1871 sul Bollettino della Società di Chimica Russa, egli evidenziò delle caselle vuote che interpretò come elementi sconosciuti: ekaB, ekaAl, ekaSi (eka = 1 in sanscrito), di cui fu in grado di predire le proprietà chimiche. Pochi anni dopo furono scoperti il *Gallio* (1875), lo *Scandio* (1879) e il *Germanio* (1885) con le caratteristiche previste. La scoperta del Gallio modificò profondamente l'atteggiamento del mondo scientifico verso la tavola periodica.

La scoperta dei *gas nobili* da parte di Ramsay richiese l'istituzione dell'ottava colonna, con valenza $v = 0$. Gli elementi nobili furono denominati: *Elio* He (Sole, 1895)⁵, *Neon* Ne (nuovo), *Argon* Ar (dal greco = inerte), *Criptone* Cr (= nascosto) e *Xenone* Xe (= straniero).

2. LA FISICA

2.1. La spettroscopia. Lo studio dello spettro della luce fu iniziato da **Joseph von Fraunhofer**, che fu il primo a classificare molte delle centinaia di righe nere che attraversano lo spettro solare, identificandole con le righe di elementi noti. Egli capì la rilevanza dello spettro per la misura degli indici di rifrazione dei vetri e

⁴Non così accadde per gli studi del chimico Lomonosov e del matematico Lobachewski, che ebbero scarsa eco in Europa perché in russo

⁵L'elemento fu scoperto dagli astronomi Janssen e Lockyer durante l'eclisse solare del 1868, come una nuova riga di emissione nello spettro solare. Dopo 13 anni fu rilevato nell'analisi spettroscopica di una fumarola del Vesuvio (Palmieri).

costruì i migliori reticoli di diffrazione.

Gustav Kirchhoff e l'amico **Robert Wilhelm von Bunsen** studiarono gli spettri di molte sostanze. Nei residui di acque minerali trovarono una linea blu nuova, che attribuirono a un nuovo elemento: il *Cesio* Cs (= blu, in latino). Pochi mesi dopo Bunsen, nel minerale Lapidolite, scoprì il *Rubidio* Rb, con caratteristiche righe rosse.

Attraverso l'analisi spettroscopica furono scoperti il Tallio, l'Indio e il Gallio. Kirchhoff studiò la relazione tra le righe di emissione e di assorbimento. La luce bianca, quando attraversa i vapori di sodio, emerge con righe nere di assorbimento nelle identiche posizioni delle righe luminose del sodio alla fiamma (emissione). Attraverso la termodinamica pervenne alla legge che, per qualunque corpo a temperatura T in equilibrio con la radiazione elettromagnetica (e.m.) circostante: *il rapporto tra l'energia e.m. $e(\nu, T)d\nu$ emessa dal corpo nell'unità di tempo nell'intervallo di frequenza $(\nu, \nu + \delta\nu)$, e l'energia e.m. $a(\nu, T)\delta\nu$ assorbita dal corpo nell'unità di tempo nello stesso intervallo di frequenza è una funzione universale f della frequenza e della temperatura (assoluta):*

$$\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = f(\nu, T)$$

La funzione f coincide con l'emissione e di un corpo che abbia $a = 1$ per ogni frequenza e temperatura (assorbitore ideale o *corpo nero*).

Quando Kirchhoff si trasferì a Berlino divenne famoso per le sue lezioni, e tra i suoi studenti ebbe Herz e Planck.

Nell'anno 1900 **Max Planck**, dopo molto cercare, pervenne alla famosa legge per la radiazione del corpo nero. La funzione f è legata alla seguente legge (di Planck): *l'energia e.m. per unità di volume e di frequenza all'interno di una cavità di corpo nero a temperatura T è:*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/k_B T} + 1}$$

Per la prima volta comparve nella fisica la costante di Planck h , il marchio della meccanica quantistica che doveva nascere⁶.

Stoney (1870) si accorse che tre righe dell'idrogeno contenute nello spettro di Fraunhofer hanno lunghezze d'onda con rapporti interi (20:27:32). Presto si scoprirono altre regolarità nel bailamme di righe. **Balmer** (1885) scoprì che le righe dello spettro visibile dell'Idrogeno obbediscono alla legge

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, \dots$$

2.2. Altri importanti sviluppi. Già Faraday si era accorto che le soluzioni saline sono conduttive, e ipotizzò la presenza di ioni carichi, di natura sconosciuta. Lo svedese **Svante A. Arrhenius** (1859-1927) investigò il problema. Era noto che la presenza di non-elettroliti in acqua abbassa il punto di congelamento in maniera proporzionale al numero di molecole. Per gli elettroliti come il cloruro di sodio

⁶Una spettacolare conferma della legge di Planck del corpo nero è la distribuzione di energia della *radiazione cosmica di fondo*, che permea l'Universo da prima che si formassero le galassie. Essa riproduce la legge con $T = 2.7^\circ K$.

l'effetto raddoppiava. Arrhenius interpretò il fenomeno di raddoppio come la scissione di NaCl in due particelle, Na^+ e Cl^- (due ioni carichi). Il fatto che gli atomi potessero essere carichi era un'idea rivoluzionaria e difficile: chi dava loro la carica? Per la sua tesi Arrhenius fu penalizzato e ottenne dottorato all'università di Uppsala col minimo dei voti. La scoperta dell'elettrone rivalutò il suo lavoro sulla dissociazione ionica; Arrhenius divenne professore a Stoccolma e prese il Nobel della Chimica nel 1903.

Lo studio della deflessione dei raggi catodici nel vuoto e in campi magnetici ed elettrici, nel Cavendish Laboratory di Cambridge, condusse **Joseph John Thomson** a stabilire (una volta attribuita la carica $-e$) la massa della prima particella subatomica (denominata elettrone) pari a $1/1837$ dell'atomo di Idrogeno. Per questa scoperta ebbe il Nobel della fisica nel 1906 e il titolo di cavaliere. Successivamente, studiando la propagazione dei raggi canale (ioni positivi) in campi elettrici e magnetici scoprì che atomi di Neon erano deflessi in due direzioni distinte: era la prima evidenza sperimentale dell'esistenza di *isotopi* (uguale Z ma differente massa atomica). Gli esperimenti furono ripresi dall'allievo **Francis William Aston**, inventore dello spettrografo di massa, che chiarì che i pesi atomici sono multipli interi della massa dell'Idrogeno (che era l'osservazione principale di Prout), e che i valori non interi conosciuti erano il risultato di una media pesata sugli isotopi. Per queste scoperte ebbe il Nobel della Chimica nel 1922. Con esperimenti più precisi mostrò che anche il peso atomico di un singolo isotopo non è esattamente intero, e giustificò correttamente la discrepanza come energia del legame nucleare.

Nel 1898 Marie e Pierre Curie scoprirono il Radio. La scoperta fu l'inizio di importanti scoperte di nuovi elementi, sulla trasmutazione di elementi per decadimento nucleare, applicazioni.

Nel 1913 Henry Moseley, dopo la scoperta della radioattività, organizzò gli elementi in base al numero atomico Z (e non il peso atomico).

Nel 1905 **Albert Einstein** fornì una rivoluzionaria spiegazione dell'effetto fotoelettrico⁷, basata sull'ipotesi che la radiazione e.m. sia costituita da corpuscoli (*fotoni*) con energia e quantità di moto

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

Nel 1911, il neozelandese **Ernest Rutherford**, già premio Nobel della Chimica nel 1908 per gli studi sulla radioattività, pervenne al modello atomico con nucleo molto piccolo di carica Ze circondato da Z elettroni. Era la conclusione di esperimenti di diffusione di particelle α attraverso sottili fogli d'oro, i cui dati erano interpretabili come deflessioni dovute alla repulsione elettrostatica delle particelle α (carica $2e$) su particelle puntiformi fisse e cariche (Ze). Le traiettorie sono iperboli, e la deflessione è l'angolo formato dagli asintoti (le direzioni iniziali e finali). La probabilità teorica di deflessione angolare è facilmente calcolabile:

$$\frac{N(\theta)}{N} = 2\pi \frac{Ze^2}{E_c} \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

$N(\theta)\delta\theta$ è il numero di particelle α (sul totale N) deviato di angolo tra θ e $\theta + \delta\theta$ rispetto alla propagazione rettilinea. E_c è l'energia (cinetica) nota delle particelle

⁷Irraggiando metalli con radiazione monocromatica si misura una corrente di elettroni proporzionale all'intensità della radiazione. Il fenomeno avviene solo a frequenza ν maggiore di un valore di soglia (soglia fotoelettrica).

α in entrata (e in uscita, l'urto è elastico). Rutherford fu nominato barone, ed è sepolto nell'Abbazia di Westminster tra Newton e Kelvin.

2.3. L'atomo di Bohr. Nel 1913 il danese **Niels Bohr**, allievo di Rutherford, pubblicò una sconcertante teoria dell'atomo di idrogeno (o idrogenoide: nucleo di carica Ze e singolo elettrone).

Egli postulò che l'elettrone di un atomo non irraggia (dunque l'atomo è stabile) se si muove su orbite circolari di momento angolare "quantizzato" in unità $\hbar = h/2\pi$. Se r e v sono il raggio e la velocità, il momento angolare orbitale può assumere i valori

$$L_z = mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

L'accelerazione centripeta a_c dell'elettrone è al tempo stesso data dalla formula cinematica v^2/r e dalla legge di Newton Ze^2/mr^2 ; ne segue che i raggi delle orbite circolari possibili sono:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0, \quad \boxed{a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}}$$

In particolare a_0 risulta essere il raggio della prima orbita dell'atomo di idrogeno ($Z = 1, n = 1$). Il valore è circa 0.5 Angstrom. L'energia totale è somma di quella cinetica e potenziale:

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{Z^2e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$$

Un salto di orbita è accompagnato da una emissione/assorbimento di un quanto di luce (fotone) di frequenza $h\nu = \Delta E$. Lo spettro di emissione dell'idrogeno è pertanto descritto dalle frequenze

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{e^2}{2ha_0} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

corrispondenti alle transizioni $n \rightarrow m$. Se $m = 2$ si ottiene lo spettro di Balmer, $m = 1$ fornisce lo spettro di Lyman. La formula di Bohr venne prima della scoperta delle serie di Paschen ($m = 3$) e Blackett ($m = 4$). Le righe spettrali dello ione He^+ ($Z = 2$) furono osservate in alcune stelle.

Bohr estese la teoria agli atomi degli elementi alcalini: un solo elettrone (ottico) soggetto al potenziale dipendente solo da r dovuto al nucleo schermato dalla nube sferica di elettroni.

L'istituto fondato da Bohr fu finanziato (e lo è ancora) dalla birra Carlsberg. Ospitò fisici famosi, come Dirac, Mott, Pauli, Heisenberg, Landau e Gamow.

La quantizzazione del momento angolare in unità \hbar fu verificata sperimentalmente da Stern e Gerlach (1921).

Il semplice modello a orbite circolari di Bohr fu poi ampliato da Sommerfeld in orbite ellittiche.

2.4. L'equazione di Schrödinger. Il modello planetario dell'atomo fu fondamentalmente sostituito, dopo una gestazione a cui contribuirono De Broglie, Heisenberg, Jordan, Born, Schrödinger e altri, dalla nuova meccanica quantistica. Essa si estrinseca nella famosa equazione dell'austriaco **Erwin Schrödinger** (1926), e in un nuovo modello interpretativo. La nuova meccanica quantistica fu il centro della discussione del congresso Solvay del 1927, a cui parteciparono tutti i maggiori fisici del tempo.

Per una sola particella l'equazione di Schrödinger, nella variante indipendente dal tempo,

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{x}) + U(\vec{x})\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

corrisponde all'espressione della fisica classica $T+U = E$. Essa ha come incognite la *funzione d'onda* $\psi(\vec{x})$ della particella e l'energia E . La funzione d'onda (trascurando per ora lo spin) dipende dalla posizione ed ha valori complessi (in molte situazioni di interesse è una funzione reale) col seguente significato statistico: $|\psi(\vec{x})|^2 dx dy dz$ è la probabilità che una misura di posizione riveli la particella all'interno del volumetto $dx dy dz$ centrato sul punto \vec{x} . Ciascuna componente della posizione della particella ha pertanto una descrizione statistica, nella quale si calcolano valori medi ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$) e varianze $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. Le tre varianze delimitano il volume dove la particella si trova con maggiore probabilità, e non possono essere rese nulle. Infatti, vale per ciascuna il *principio di indeterminazione di Heisenberg*:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

per il quale posizione e quantità di moto di una particella non sono grandezze misurabili con precisioni indipendenti, ma la misura precisa dell'una comporta la misura imprecisa dell'altra. Scompare in meccanica quantistica la possibilità di descrivere la traiettoria di una particella, e le orbite di Bohr sono sostituite da funzioni d'onda elettroniche i cui picchi di densità sostituiscono le orbite.

Sono pochissimi i problemi per i quali si conosce la soluzione analitica dell'equazione di Schrödinger. Per una particella in potenziale con simmetria sferica (e indipendente dallo spin) la funzione d'onda eredita dalle simmetrie del sistema (conservazione dell'energia, dello spin, del momento angolare orbitale) la struttura fattorizzata (in coordinate sferiche):

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi),$$

dove la funzione (armonica sferica) $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ è nota a priori. E' necessario calcolare solo la funzione radiale R_{nl} . Gli indici n, ℓ, m sono detti *numeri quantici* e sono collegati rispettivamente all'energia $E_{n,\ell}$, al momento angolare orbitale totale $|\vec{L}|^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$ e alla componente z del momento angolare $L_z = m\hbar$ della particella.

Per l'atomo di idrogeno, potenziale $-e^2/r$, si sanno calcolare le funzioni radiali. Quella corrispondente alla minima energia (stato fondamentale) è:

$$R_{1,0}(r) = \text{cost } e^{-r/a_0}$$

(la costante deve assicurare che la probabilità totale per la posizione sia uno). La probabilità di trovare l'elettrone a distanza r dal nucleo decresce esponenzialmente ed è trascurabile per $r \gg a_0$. Il valore medio della distanza è proprio a_0 (il primo raggio dell'atomo di Bohr).

È utile osservare che $R_{n\ell} \sim r^\ell$ per $r \rightarrow 0$; pertanto al crescere di ℓ la nube di probabilità si sposta a distanze maggiori dal nucleo.

In un atomo a molti elettroni si deve calcolare una funzione d'onda che dipende dalle posizioni e dallo spin di ciascuna particella. L'equazione di Schrödinger è assai complicata ed esprime il fatto che ciascun elettrone è attratto dal nucleo ed

è respinto dagli altri elettroni. Sono stati fatti molti tentativi per cercare buone soluzioni approssimative (Thomas, Fermi, Hartree, Fock, Dirac, ...).

3. ORBITALI ATOMICI E TAVOLA PERIODICA

L'approssimazione più semplice che adotteremo per un atomo a molti elettroni è una descrizione a elettroni indipendenti, in un potenziale sferico "efficace" che tiene conto dell'effetto di schermo prodotto dagli altri elettroni. Già questa approssimazione ci consentirà di comprendere qualitativamente la Tavola Periodica. Nell'approssimazione di potenziale sferico, gli stati elettronici sono caratterizzati dai numeri quantici

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots && \text{(numero principale)} \\ \ell &= 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), \dots, n-1 && \text{(numero orbitale)} \\ m &= -\ell, \dots, \ell && \text{(numero azimutale)} \\ m_s &= \pm 1 && \text{(spin)} \end{aligned}$$

La costruzione della tavola periodica procede aggiungendo un elettrone alla volta a partire dagli orbitali di energia più bassa, e servendosi del *Principio di esclusione di Pauli* per il quale due elettroni non possono occupare lo stesso stato (non possono avere la stessa quaterna (n, ℓ, m, m_s) di numeri quantici). Pertanto:

- Gli strati $1s, 2s$, etc. ($\ell = 0, m = 0$) possono contenere solo due elettroni ($m_s = \pm 1$);
- Gli strati $2p, 3p$, etc. ($\ell = 1, m = -1, 0, 1, m_s = \pm 1$) possono contenere fino a 6 elettroni (2 elettroni p_x , 2 elettroni p_y e 2 elettroni p_z);
- Gli strati $3d, 4d$ etc. contengono fino a 10 elettroni; etc.

Nell'aggiungere gli elettroni l'energia totale deve essere tenuta minima. Poiché stiamo trattando in modo approssimativo l'interazione elettrostatica degli elettroni, la successione dei riempimenti ha delle eccezioni. Per esempio: completata l'occupazione degli orbitali $3p$ si passa a riempire il $4s$, più vantaggioso del $3d$. La successione dei riempimenti è descritta dalla tabella:

n	s	f	d	p
1	1s			
2	2s			2p
3	3s			3p
4	4s		3d	4p
5	5s		4d	5p
6	6s	4f	5d	6p
7	7s	5f	6d	7p

Il riempimento dei sottolivelli $3d$ e poi $4d$ fornisce i Metalli di transizione, quello del sottolivello $4f$ fornisce i Lantanidi, mentre il riempimento del $5f$ fornisce gli Attinidi. Diamo l'esempio della I e della II colonna:

Li	$[He]2s$	$Z = 3$	Be	$[He](2s)^2$	$Z = 4$
Na	$[Ne]3s$	11	Mg	$[Ne](3s)^2$	12
K	$[Ar]4s$	19	Ca	$[Ar](4s)^2$	20
Rb	$[Kr]5s$	37	Sr	$[Kr](5s)^2$	38
Cs	$[Xe]6s$	55	Ba	$[Xe](6s)^2$	56

La configurazione dei gas nobili corrisponde al riempimento completo degli orbitali $s, p, d \dots$. La seguente tabella mostra esplicitamente la configurazione elettronica:

He		$(1s)^2$			$Z = 2$	
Ne	$[He]$	$(2s)^2$	$(2p)^6$		10	
Ar	$[Ne]$	$(3s)^2$	$(3p)^6$		18	
Kr	$[Ar]$	$(4s)^2$	$(4p)^6$	$(3d)^{10}$	36	
Xe	$[Kr]$	$(5s)^2$	$(5p)^6$	$(4d)^{10}$	54	
Rn	$[Xe]$	$(6s)^2$	$(6p)^6$	$(5d)^{10}$	$(4f)^{14}$	86

Calcoli precisi di struttura atomica richiedono l'inclusione di molti effetti (correzione di centro di massa, effetti relativistici, interazione tra gli elettroni, interazioni magnetiche, finitezza del nucleo, ...) e, salvo pochi casi, sono possibili solo in forma approssimata e col calcolatore. Un progresso enorme fu impresso dall'introduzione della Density Functional Theory (DFT) negli anni '60 di Walter Kohn (premio Nobel della Chimica). La DFT è lo strumento che ha consentito progressi fondamentali nello studio di atomi, molecole, solidi. Essa sostituisce la ricerca della funzione d'onda a molte variabili $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_Z)$ con la molto più semplice funzione densità di elettroni $n(\vec{x})$. Gli sviluppi sono ancora in corso.

4. LA CHIMICA QUANTISTICA

Quando due o più atomi si uniscono a formare una molecola, si deve risolvere un problema a molti corpi, che coinvolge i nuclei puntiformi di coordinate $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ e un numero elevato di elettroni $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n$. In ragione della massa molto diversa, gli elettroni si adattano "istantaneamente" a ogni variazione di posizione dei nuclei. Questo porta all'importante approssimazione di **Born - Oppenheimer**, in cui i nuclei (o gli ioni, se si considerano molto legati gli elettroni interni) sono considerati statici, e vengono calcolate le energie delle configurazioni degli n elettroni. L'energia più bassa è quella di *stato fondamentale*, e dipende parametricamente dalle posizioni dei nuclei (ioni). Minimizzando rispetto ai parametri si perviene alla geometria della molecola. Minimi vicini, corrispondenti a geometrie diverse, sono raggiungibili fornendo energia alla molecola e rendono conto di diverse configurazioni steriche.

4.1. Molecola di idrogeno ionizzata. Il calcolo dell'energia minima di una molecola è di fondamentale importanza ma anche di estrema difficoltà. Il sistema più semplice, l'unico esattamente risolvibile, è la molecola di idrogeno ionizzata una volta, H_2^+ . Si considera un solo elettrone, a distanze r_A e r_B da due protoni fissi a distanza r_{AB} . L'energia elettrostatica è:

$$(2) \quad U = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Se $r_{AB} \rightarrow \infty$, lo ione è dissociato in un atomo di idrogeno (per esempio A) e un protone. L'elettrone si trova nell'orbitale atomico di tipo 1s descritto dalla funzione d'onda $\psi_A(\vec{x})$. Avvicinando i due componenti, si può in prima approssimazione supporre che l'elettrone non privilegi nessuno dei due protoni, e la sua funzione d'onda sia

$$\psi(\vec{x}) = \text{const.}[\psi_A(\vec{x}) + \psi_B(\vec{x})]$$

Questa combinazione effettivamente fornisce una energia più bassa dell'energia dei componenti separati. Per $r_{AB} \approx 2a_0$ si ha il valore minimo -2.7 eV (il suo opposto è l'energia di dissociazione).

Lo stato di energia immediatamente più alto si ottiene con la combinazione $\psi_A - \psi_B$, ed ha sempre energia positiva (stato antilegante).

4.2. La molecola di idrogeno. La più semplice soluzione approssimata è ottenuta con la soluzione del problema precedente, dove ora gli elettroni sono due:

$$\psi(\vec{x}, \vec{y}) \approx \psi(\vec{x})\psi(\vec{y})$$

Questa soluzione tratta simmetricamente le posizioni dei due elettroni, di conseguenza la funzione deve essere moltiplicata per una funzione di spin antisimmetrica (gli spin risultano opposti). In forma più esplicita, utilizzando gli orbitali 1s degli ioni A e B e con la notazione $1=\vec{x}$, $2=\vec{y}$ (posizioni dei 2 elettroni):

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] \\ &= [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)] + [\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)] \end{aligned}$$

Il primo termine è detto *covalente* (un elettrone per atomo), il secondo è *ionico* (i due elettroni stanno su un atomo oppure sull'altro con uguale probabilità). Il peso dei termini covalente e ionico è lo stesso e porterebbe a dissociare con probabilità 50% l'idrogeno molecolare in ioni H^+ e H^- . In realtà la dissociazione avviene quasi sempre in due atomi H neutri. Heitler e London (1927) misero pertanto a zero il termine ionico, ottenendo una soluzione (orbitale σ) in migliore accordo con l'energia di legame misurata.

4.3. LCAO. Gli orbitali molecolari (O.M.) furono introdotti da Friedrich Hund e Robert Mulliken. L'approssimazione di O.M. mediante somme di orbitali atomici (LCAO= linear combination of atomic orbitals) fu attuata da Sir Lennard Jones nel 1929, in un celebre lavoro in cui derivò la struttura atomica di O_2 e F_2 , iniziando la *Chimica Quantistica*.

4.4. Simmetrie. Un orbitale molecolare ha simmetria σ se risulta dalla sovrapposizione di due orbitali atomici di tipo s oppure p_z (allineati coi nuclei). Esso ha simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare.

Esempi: la molecola H_2 e la molecola Na_2 si formano sovrapponendo rispettivamente gli orbitali $1s$ o $2s$ a formare un orbitale molecolare σ .

Gli elementi alogeni F , Cl , I hanno un elettrone rispettivamente in un orbitale $2p$, $3p$ o $4p$. La molecola F_2 , Cl_2 oppure I_2 si stabilisce con gli elettroni più interni legati agli atomi, e l'elettrone "ottico" dell'uno e dell'altro atomo che occupano un legame σ .

La simmetria π risulta dalla sovrapposizione di orbitali atomici di tipo p_x o p_y , e non ha simmetria cilindrica.

Esempio: l'Azoto N ha configurazione elettronica $[He]2p_x2p_y2p_z$ (3 elettroni di tipo $2p$). La molecola di azoto N_2 è descritta da: 1 orbitale σ con due elettroni ottenuto dalla sovrapposizione degli orbitali atomici $2p_z$ dei due atomi (collineare agli ioni), 2 orbitali π formati dalla sovrapposizione degli orbitali $2p_y$ e $2p_x$ (due coppie di nuvole che racchiudono la nuvola σ).

La molecola di ammoniaca NH_3 si realizza con 3 legami σ e la geometria è quella del tetraedro con un vertice N e tre vertici H .

L'Ossigeno ha configurazione atomica $[He](2p_z)^2 2p_x 2p_y$. Quando si lega con due Idrogeni a formare la molecola dell'acqua H_2O si formano due legami σ (che formano un angolo).

Non rientra nello schema la molecola di O_2 (dovrei formare un legame σ e uno π).

La simmetria Δ risulta da sovrapposizione di orbitali di tipo d , e si osserva nei composti con metalli di transizione.

La simmetria φ coinvolge orbitali f . Al 2005, l'unica molecola conosciuta con tale legame è U_2 .

4.5. Ibridizzazione (nel Carbonio). L'elemento *Carbonio* C ha 6 elettroni con disposizione di "minima" energia $[(1s)^2(2s^2)]2p_x 2p_y$. È noto che forma il metano CH_4 . La spiegazione è che quando il Carbonio si combina, preferisce avere 4 elettroni con cui formare legami. Al costo di 4eV, uno dei due elettroni $2s$ viene alzato a $2p_z$. Quando si lega ai 4 Idrogeni, i 4 elettroni di valenza sono equivalenti. Per esserlo gli orbitali $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ si *ibridizzano* (si rimescolano) a formare 4 orbitali atomici $2sp^3$ ai vertici di un tetraedro con C al centro.

Nella molecola C_2H_4 gli orbitali $2s, 2p_x, 2p_y$ di ciascun C ibridizzano in 3 orbitali $2sp^2$, di cui due si legano a 2 H (per ciascun Carbonio) con legami σ e uno forma un legame σ con l'altro C. I due orbitali $2p_z$ devono formare un legame π tra i Carboni. La presenza del legame π rende la molecola resistente a torsione lungo l'asse tra i Carboni.

Nell'acetilene C_2H_2 , l'orbitale $2s$ si ibridizza solo con $2p_z$ a fare due orbitali $2sp^1$. Il legame triplo $C \equiv C$ coinvolge un orbitale $2sp^1$ di ciascun C a fare un legame σ e i due orbitali $2p_x 2p_y$ di ciascun C a fare due legami π . I rimanenti 2 orbitali $2sp^1$ si legano con $1s$ dei due idrogeni in legami σ .

4.6. Notizie sparse. Non si conoscono composti di He o Ne, invece Ar Kr e Xe hanno una minima reattività. Linus Pauling fece la previsione di composti dei nobili pesanti con Ossigeno e Fluoro (1933). Il primo a essere realizzato, stabile, fu XeF_4 (tetrafluoruro di Xenon).

L'Idrogeno solido fu ottenuto per la prima volta da James Dewar nel 1899, a $T = -14.01$ K (la densità è molto bassa: 0.086 g/cm³). L'Idrogeno metallico fu previsto da Eugene Wigner, come un reticolo di protoni permeato da un gas di elettroni di conduzione. Esso dovrebbe formarsi all'enorme pressione $p = 25$ GPa, e potrebbe esistere al centro dei pianeti giganti. Potrebbe essere un superconduttore (Ashcroft).

5. I CRISTALLI

Nella varietà delle forme della materia alcune affascinano per regolarità e simmetria, come i cristalli. La parola *cristallo* per i Greci antichi significava ghiaccio, poi nel Medio Evo significò quarzo.

Già nel 1671 Stensen (in latino, Steno) osservò che le facce corrispondenti di un cristallo formano angoli uguali.

Il primo libro di cristallografia fu scritto da René Just Haüy. Racconta che un giorno ruppe un cristallo di calcite, e si accorse che i frammenti erano identici, e così i frammenti più piccoli. Lo studio dei cristalli lo portò alla legge (1801): i piani cristallini paralleli ai tre piani che si incontrano in angolo, tagliano gli spigoli dell'angolo a distanze dal vertice in rapporti razionali ($d_1 : d_2 : d_3 = n_1 : n_2 : n_3$). La spiegazione corretta che ne diede è che un cristallo è composto da celle identiche.

La cristallografia si sviluppò agli inizi del '900 con la diffrazione a raggi X di Laue e Bragg.

Se un atomo ha un intorno ottimale, un grande numero di atomi hanno energia minima se ogni atomo ha lo stesso intorno, e questo porta a una struttura periodica. Un elemento o un composto che possieda più strutture cristalline stabili alla stessa temperatura T e pressione p , è detto *allotropico*. Per esempio a temperatura e pressione ambiente il Carbonio può avere sia la struttura di grafite che di diamante. Lo stagno può essere nella forma *grigia* (semiconduttore) oppure bianca (metallo). Differenti strutture cristalline possono avere energie vicine (anche 1 parte per 10mila). Emsley ha mostrato (1998) che durante la fusione la maggior parte degli elementi assumono molte volte forme cristalline diverse.

Per la descrizione dei cristalli si introduce la nozione di *reticolo di Bravais*: una collezione infinita e periodica di punti nello spazio, di posizioni

$$\vec{x} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

dove n_1, n_2, n_3 sono numeri interi e \vec{a}_i sono una assegnata terna di vettori che definisce il reticolo (sono possibili più scelte di terne per costruire lo stesso reticolo). Lo spazio risulta saturato dalla ripetizione di una stessa cella unitaria di spigoli \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 .

Nel piano si hanno solo 5 reticoli di Bravais: cella quadrata, cella rombica con angolo $\pi/3$, cella rettangolare, cella rettangolare centrata, e cella obliqua (vettori \vec{a}_1 e \vec{a}_2 con lunghezze arbitrarie e angolo qualsiasi).

Nello spazio la classificazione è molto più ricca. Semplici reticoli, comunissimi in natura, sono quello cubico semplice (sc), cubico a corpo centrato (bcc), cubico a faccia centrata (fcc). Essi corrispondono ad alcune modalità di impacchettamento di sfere (un antico problema: come disporre sfere identiche lasciando il minimo vuoto?) La tabella mostra la frazione occupata per alcuni reticoli, e il numero di primi vicini (coordinazione)

hcp	$\pi\sqrt{2}/6 = 0.74$	
fcc	$\pi\sqrt{2}/6 = 0.74$	12
bcc	$\pi\sqrt{3}/8 = 0.68$	8
sc	$\pi/6 = 0.52$	6
diamante	0.34	4

Il reticolo esagonale di close packing (hcp) corrisponde ai centri delle sfere uguali che formano una piramide così costruita: partendo da un triangolo di $(n+1)n/2$ sfere nel primo piano, ve ne stanno $n(n-1)/2$ nel secondo livello, fino a 1 sola sfera nel livello n . Il numero di sfere è (dimostrare per induzione)

$$\sum_{k=1}^n \frac{(k+1)k}{2} = \frac{1}{6}n(n+1)(n+2)$$

Per grande n vi sono $n^3/6$ sfere, e riempiono un tetraedro di lato L (dove $L = 2nR$, R =raggio delle sfere). Il volume del tetraedro è $\sqrt{2}/12L^3$. Pertanto il packing ratio

è (per grande n):

$$\frac{\#sfere \times \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{\sqrt{2}}{12}L^3} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi$$

Il reticolo del diamante ha coordinazione 4, come i legami ibridi del Carbonio.

I reticoli di Bravais sono classificati in base alle simmetrie rigide che li lasciano invarianti (Gruppo spaziale del reticolo), formato da combinazioni (R, \vec{v}) di rotazioni e spostamenti. Le simmetrie di sole rotazioni attorno a un punto fisso del reticolo formano il Gruppo Puntuale. Si dimostra che ammette solo rotazioni di angoli $\pi/3$ e $\pi/2$ e multipli interi.

Fedorov (1895) e Schönflies determinarono che in 3 dimensioni spaziali si possono costruire 230 distinti reticoli (di Bravais), non riconducibili l'uno all'altro senza modificare una simmetria, con 32 diversi gruppi puntuali.

I gruppi puntuali più semplici sono le rotazioni con asse fisso (gruppi ciclici C_n). Si possono introdurre ulteriori simmetrie (trasformazioni speculari e inversioni di assi).

Quando il gruppo contiene due distinti assi di rotazione la faccenda si complica: l'applicazione di due rotazioni con assi diversi produce in genere una rotazione con un nuovo asse, e così via. I vari assi ammissibili, uscenti da un punto fisso del reticolo, formano un insieme molto simmetrico: centrando una sfera di raggio 1 sul punto, devono individuare sulla sfera i vertici di una "tassellatura" della sfera in triangoli sferici equilateri. Se ogni triangolo ha angolo al vertice $2\pi/n$, una bellissima formula di geometria sferica dice che l'area A del triangolo è l'*eccesso sferico*⁸:

$$A = 3 \cdot \frac{2\pi}{n} - \pi = \pi \left(\frac{6}{n} - 1 \right).$$

Poiché un'area è positiva, può solo essere $n = 3, 4, 5$, e poiché coprono la sfera il numero di triangoli è: $4\pi = n_T A$. Si ottengono i soli valori: $n_T = 4$ (tetraedro), $n_T = 8$ (ottaedro o cubo), $n_T = 20$ (icosaedro). Questo porta ai gruppi puntuali: tetraedrico T (simmetrie del tetraedro), ottaedrico O (simmetrie del cubo), icosaedrico I (simmetrie dell'icosaedro).

Il gruppo ottaedrico lascia invarianti i reticoli cubici cc, bcc, fcc.

Strutture periodiche di composti possono essere descritte mediante reticoli con base: ripetizione periodica di una cella di Bravais, con all'interno gli atomi fissati da altrettanti vettori che costituiscono la base.

Dal punto di vista delle forze e dell'energia di coesione, i cristalli si possono dividere in:

- Molecolari. Ogni atomo nel cristallo ha strati pieni, gli elettroni sono fortemente legati. Il legame si stabilisce per le interazioni dipolari indotte. Es: elementi nobili.

⁸in generale, per un generico triangolo sferico l'eccesso sferico è $E =: \alpha + \beta + \gamma - \pi$. Se la sfera ha raggio r , l'area del triangolo è $A = Er^2$ (mostrarne la validità per un triangolo con un vertice al polo e due vertici all'equatore)

- Ionici. Sono presenti coppie di atomi che cedono/accettano elettroni, con forte interazione dipolare tra le coppie. Es: combinazioni di elementi della colonna I e VII.
- Covalenti. Alcuni elettroni sono condivisi tra coppie atomi e si stabiliscono legami interatomici con maggiore densità elettronica tra gli atomi.
- Metallici. Elettroni di conduzione condivisi in tutto il solido.
- Legame Idrogeno.

REFERENCES

- [1] Mario Gliozzi, *Storia della fisica*, Bollati Boringhieri;
- [2] Emilio Segrè, *Storie e personaggi della fisica*, 2 voll, Est Mondadori;
- [3] Isaac Asimov, *Biographical Encyclopedia of Science and technology*, Pan;
- [4] Jurij I. Solov'ev, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai nostri giorni*, Est Mondadori.
- [5] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*, John Wiley (2000).
- [6] Ashcroft e Mermin, *Solid State Physics*.