

La Struttura dell'Atomo

La teoria atomica

John Dalton (1766-1844), il padre della moderna teoria atomica, non si pose mai il problema dei **motivi** per cui gli atomi delle diverse sostanze differissero per le loro masse, come egli stesso aveva fatto rilevare. In sostanza Dalton accettò in maniera acritica il concetto di atomo, così come era stato proposto originariamente dagli antichi filosofi greci. Per tutto il 19° secolo, l'atomo fu considerato come la particella ultima (oggi diremmo particella elementare o **fondamentale**), priva quindi di una struttura interna, della quale i chimici non si erano neppure posti il problema.

La natura elettrica della materia

L'evoluzione del concetto di atomo si deve principalmente agli studi sulla corrente elettrica. La natura della corrente elettrica era all'epoca sconosciuta e la scoperta dei raggi catodici, una sorta di radiazione luminosa osservabile in un tubo a vuoto quando si faceva passare la corrente fra due elettrodi contenuti in esso, riaccese l'annosa disputa sulla natura ondulatoria o corpuscolare della luce.

Alla fine dell'800, **J.J. Thomson** (1856-1940) dimostrò che un campo elettrico era in grado di deviare i raggi catodici, portando sostegno all'ipotesi della loro natura corpuscolare. Con il suo esperimento, Thomson chiarì che i raggi catodici erano particelle cariche negativamente (elettroni) e riuscì perfino a misurarne il rapporto massa/carica. Gli studi di Thomson misero anche in evidenza l'esistenza di altre particelle, di carica opposta e di massa molto maggiore.

Pochi anni dopo, **Millikan** riuscì a misurare con grande precisione la carica elettrica minima trasportata da una particella (1.6×10^{-19} Coulombs) e, di conseguenza, la massa delle particelle che costituiscono i raggi catodici, gli elettroni. La massa dell'elettrone risultava molto più piccola (1/1830) di quella dell'atomo più piccolo conosciuto, l'atomo di idrogeno.

Le conseguenze delle scoperte di Thomson e di Millikan sono evidenti: **l'atomo non era l'unico componente della materia**. E' vero che si poteva ancora pensare che l'atomo fosse il componente elementare della materia e l'elettrone il componente elementare della carica elettrica, ma ben presto i rapporti di dipendenza fra le due particelle divennero evidenti, specialmente in seguito alla scoperta dell'effetto fotoelettrico.

Si cominciò così a formulare i primi modelli dell'atomo. Thomson, ad esempio, immaginò l'atomo come una sfera solida in cui le diverse particelle, positive e negative, occupavano un volume proporzionale alla loro massa.

Il modello planetario

Un decisivo progresso nella comprensione della struttura dell'atomo derivò dall'esperienza di **Rutherford** (1911), che metteva in evidenza l'esistenza del nucleo. Bombardando un sottilissimo foglio metallico (una lamina d'oro dello spessore di circa 10 mila atomi) con particelle α (atomi di elio ionizzati), Rutherford si accorse che la maggior parte di queste attraversavano la lamina indisturbate, e solo alcune venivano deviate (come conseguenza della repulsione elettrostatica). Tutto ciò suggeriva che la maggior parte della massa, con carica positiva, era condensata in un nucleo di dimensioni molto ridotte rispetto alle dimensioni dell'atomo. Rutherford calcolò che il rapporto tra il diametro dell'atomo (10^{-8} cm) e quello del nucleo (10^{-12} cm) era circa 10 mila.

Nasceva così il cosiddetto modello *planetario* dell'atomo: un nucleo carico positivamente al centro, con gli elettroni in orbita intorno ad esso.

Il modello atomico di Rutherford, pur rappresentando un notevole balzo in avanti, ebbe comunque vita breve, in quanto non si accordava con altre osservazioni sperimentali: soprattutto non era in grado di giustificare la stabilità degli atomi.

Secondo le leggi dell'elettromagnetismo, una carica elettrica in movimento irradia energia sotto forma di radiazione elettromagnetica, e l'elettrone, dotato di carica elettrica, nella sua orbita intorno al nucleo avrebbe dovuto perdere continuamente energia e finire col *cadere* sul nucleo.

La contraddizione del modello atomico planetario di Rutherford venne risolta nel 1913 dal fisico danese **Niels Bohr**. L'intuizione di Bohr fu semplicissima. Egli postulò "l'inadeguatezza della elettrodinamica classica a descrivere il compartimento di un sistema di dimensioni atomiche". Ciò non era altro che l'accettazione di un dato sperimentale, non confutabile e non ancora spiegabile. Preso atto dell'inadeguatezza della elettrodinamica classica, nel descrivere l'atomo di idrogeno fece l'assunzione che "non vi è emissione di energia quando l'elettrone si trova in una particolare **orbita stazionaria**", definita da un determinato diametro. L'ipotesi di Bohr si appoggiava sulla recente teoria del "quanto di azione" di **Planck**; che, cioè, "l'irradiazione di energia da un sistema atomico non avviene in maniera continua secondo le leggi dell'elettrodinamica classica, ma, al contrario, avviene in distinte emissioni separate, secondo l'equazione:"

$$E = n h \nu$$

con n = numero intero, h = costante universale (di Plank) pari a $ca. 6.63 \times 10^{-34}$ joule s, ν = frequenza della radiazione emessa.

In sostanza, l'idea di Bohr era che l'elettrone nel suo moto intorno al nucleo potesse occupare solo particolari orbite stabili che soddisfacessero la relazione:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

in cui mvr (m = massa, v = velocità, r = raggio dell'orbita) rappresenta il momento angolare dell'elettrone.

Mediante questa relazione, Bohr calcolò il raggio dell'orbita dell'elettrone intorno al protone nell'atomo di idrogeno allo stato fondamentale. Questo valore risultava 0.53 Angstrom.

L'idea che l'energia dell'atomo fosse quantizzata era nata dallo studio degli spettri atomici, cioè della luce (radiazione elettromagnetica) che gli atomi emettono quando vengono "sollecitati" a farlo. Se applichiamo una differenza di potenziale a due elettrodi in un tubo di vetro contenente idrogeno gassoso a bassa pressione, è possibile esaminare mediante uno spettrografo lo spettro dell'idrogeno, che può essere registrato su una lastra fotografica. La registrazione appare costituita da una serie di righe.

Ciò significa che l'idrogeno è capace di emettere NON una gamma CONTINUA di frequenze (come farebbe invece un corpo incandescente), ma un NUMERO LIMITATO DI DETERMINATE FREQUENZE. Ad ognuna delle righe dello spettro corrisponde una certa energia. La relazione fra Energia e lunghezza d'onda rappresentò un problema di difficile soluzione per i fisici della fine dell'800, finché Max Planck formulò la nota equazione:

$$E = n h \nu$$

o anche:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

poiché

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Gli atomi possono esistere solo in certi stati caratterizzati da determinate energie e possono passare da uno stato all'altro emettendo o assorbendo una energia pari alla differenza di energia fra i due stati.

L'ipotesi di Planck trovò conferma quando **Einstein** riuscì a spiegare sulle stesse basi il fenomeno fotoelettrico.

Superamento dell'atomo di Bohr

La teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo di idrogeno (e di tutte le altre specie monoelettroniche: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ecc) ebbe un enorme successo e inizialmente si ritenne che fosse in grado di prevedere i livelli energetici possibili per tutti gli atomi. Ben presto tuttavia ci si accorse che l'estensione della teoria ad atomi con 2 o più coppie di elettroni contrastava con i risultati sperimentali e l'accordo, nel migliore dei casi era solo qualitativo. Il modello di Bohr, nonostante il *postulato quantistico* introdotto, restava un sistema sostanzialmente classico, rappresentato da due particelle soggette a forze di natura classica. Si conservava l'idea di una ben definita orbita dell'elettrone, la cui posizione e velocità potevano essere determinate in qualsiasi istante. Fu soprattutto il principio di indeterminazione di **Heisenberg** a decretare la definitiva inadeguatezza dell'atomo di Bohr.

Principio di indeterminazione di Heisenberg

Il principio di indeterminazione ha il significato di una vera rivoluzione nel pensiero scientifico moderno. **Heisenberg** dimostrò che non è possibile effettuare misure delle grandezze correlate di un sistema con una precisione grande a volontà, ma che sono complementari gli errori che si commettono quando si misurano coppie di grandezze, quali posizione e velocità di una particella.

"The more precisely the position is determined, the less precisely the momentum is known in this instant, and vice versa." --Heisenberg, uncertainty paper, 1927

Il principio di Heisenberg è espresso matematicamente dalla relazione:

$$\Delta x \cdot \Delta mv_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx = errore nella misura della posizione, Δmv_x = errore nella misura della quantità di moto, h = costante di Planck.

Ciò significa che se ad esempio si misura la velocità di un elettrone in orbita intorno al nucleo con un errore di circa il 2%, si compie nella misura della sua posizione un errore di oltre 50 Angstrom, ovvero 100 volte maggiore rispetto al raggio di Bohr (0.53 Angstrom). In altre parole la posizione dell'elettrone è del tutto indeterminata.

Natura ondulatoria della materia

Nel 1924 il francese **De Broglie** formulò l'ipotesi che, analogamente alla luce e alla radiazione elettromagnetica in generale, anche le particelle potessero presentare in certe circostanze proprietà **ondulatorie** e che ad esse, in movimento con velocità v , si dovesse attribuire una lunghezza d'onda, λ , definita dalla relazione:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

in cui h è ancora la costante di Planck e m rappresenta la massa della particella.

Le conseguenze di questa ipotesi (che peraltro trovò conferma sperimentale nei fenomeni di interferenza e di diffrazione provocati dagli elettroni) sono assai importanti.

Se, nell'atomo di Bohr, supponiamo che l'elettrone nel suo moto orbitale si comporti come un'onda, affinché ciò possa avvenire in maniera stabile (si realizzi cioè un'**onda stazionaria stabile**) è necessario che la circonferenza dell'orbita, $2\pi r$, sia uguale ad un numero intero, n , di lunghezze d'onda, λ ; ovvero:

$$2\pi r = n\lambda$$

Se così non fosse le onde interferirebbero "distruggendosi" e rendendo quindi instabile l'atomo.

La meccanica ondulatoria : Equazioni d'onda

L'ipotesi di de Broglie, che ad ogni particella in movimento sia associata un'onda "materiale" la cui lunghezza d'onda è inversamente alla sua quantità di moto, in sintesi, che qualsiasi corpuscolo abbia un carattere ondulatorio, fu sposata immediatamente da **Erwin Schrödinger** (1887-1961). Fu tale la convinzione dello scienziato viennese, che di lì a poco sarebbe diventato il più fervente sostenitore dell'idea che tutto in natura è un'onda e che solo in determinate condizioni, legate principalmente al metodo usato per l'osservazione, la materia si comporta "come se" fosse realmente materiale, ovvero un corpuscolo. Nel 1926, Schroedinger propose un'**equazione** che mette in relazione l'energia cinetica e l'energia potenziale con l'energia totale del sistema in esame, per ogni punto delle coordinate spaziali. La soluzione di questa equazione fornisce (è) la **funzione d'onda** del sistema, e si indica con ψ .

I concetti che derivano dall'applicazione dell'equazione di S. per la descrizione dell'atomo di idrogeno sono riassunti di seguito in forma sintetica.

Affinché le funzioni d'onda siano soluzioni accettabili, abbiano cioè un significato fisico, è necessario attribuire dei valori interi ben definiti ad alcuni parametri che compaiono in esse. Questa operazione si fa introducendo i cosiddetti **numeri quantici**, i quali definiscono una funzione particolare, $\psi(n,l,m)$, detta **funzione d'onda orbitale**, o semplicemente **orbitale**.

Il significato della funzione d'onda

È di estrema importanza comprendere il significato concettuale della funzione d'onda. L'interpretazione della funzione d'onda nasce da un'idea di **Max Born**, in analogia con la teoria ondulatoria della luce, secondo la quale, il quadrato dell'ampiezza di un'onda luminosa ha il significato di intensità, che in termini quantistici equivale al numero di fotoni presenti. Così, mentre ψ può essere visto come ampiezza della funzione d'onda, ψ^2 esprime la **probabilità** di trovare l'elettrone in un determinato punto di coordinate x, y, z . Più esattamente, se in un punto $\mathbf{r}(x,y,z)$ la funzione d'onda dell'elettrone ha ampiezza ψ , la probabilità di trovare l'elettrone nel volume infinitesimo δv è proporzionale a ψ^2 . Per trasformare questa proporzionalità in una uguaglianza è sufficiente introdurre una adeguata costante di proporzionalità, scelta in modo che la somma delle singole probabilità, estesa a tutto lo spazio, sia uguale a 1, ovvero:

$$\int \psi^2 dv = 1$$

Questo procedimento si dice **normalizzazione** della funzione d'onda e C è la *costante di normalizzazione*.

Cerchiamo di comprendere nella maniera corretta i concetti che derivano dall'interpretazione di ψ^2 : lo faremo aiutandoci con un paio di grafici.

Per l'elettrone dell'atomo di H nello stato fondamentale, la funzione d'onda normalizzata è:

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

con $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ e r distanza dal nucleo.

Quindi, la probabilità di trovare l'elettrone in un **elemento di volume infinitesimo**, a distanza **r** dal nucleo, è data da:

$$\psi^2 dv = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Il grafico di questa funzione, mostrato nella figura che segue, descrive la cosiddetta **densità di probabilità elettronica**. Come si può osservare, la densità per unità di volume è massima sul nucleo e decresce progressivamente allontanandosi da esso, fino a diventare zero a distanza infinita.

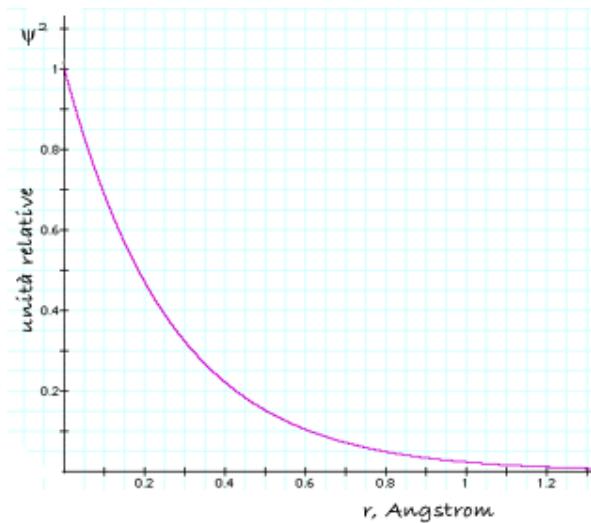


Fig. 1.1: Densità di probabilità elettronica in funzione della distanza dal nucleo, per l'orbitale 1s dell'idrogeno

È essenziale capire che tutto ciò non significa che la probabilità di trovare l'elettrone sul nucleo è massima. Immaginiamo di scattare un'istantanea dell'atomo di idrogeno, nella quale l'elettrone appaia come un singolo punto localizzato in una determinata posizione. A che distanza dal nucleo è più probabile che si trovi questo punto? Se non riflettiamo attentamente sul significato "geometrico" di ψ^2 , verrebbe quasi spontaneo rispondere "a distanza zero, ovvero **sul** nucleo". La risposta corretta è invece esattamente opposta: **"la probabilità di trovare l'elettrone in un elemento di volume sul nucleo tende a zero"**.

$\psi^2 \delta v$ indica infatti la probabilità riferita ad un elemento di volume infinitesimo "centrato" in punti diversi lungo un'unica direzione, lungo un unico raggio. Se confrontiamo un elemento di volume in prossimità del nucleo con uno identico lontano da esso, riscontriamo in effetti che è più probabile trovare l'elettrone nell'elemento di volume più vicino al nucleo. Tuttavia, man mano che ci allontaniamo dal nucleo, il numero degli elementi di volume cresce proporzionalmente al quadrato della distanza (l'area di una superficie sferica è data da $4\pi r^2$).

Quindi, è molto più indicativo considerare la funzione $4\pi r^2 \psi^2$, detta **funzione**

di distribuzione radiale, che descrive la probabilità di trovare l'elettrone su una superficie sferica (o meglio, se moltiplicata per dr , **entro un guscio sferico di spessore infinitesimo** dr) a distanza r dal nucleo. Dato che r^2 aumenta in modo quadratico al crescere del raggio, mentre ψ^2 diminuisce, la funzione di distribuzione radiale assume la forma illustrata nella Fig. 1.2, dove si evidenzia un massimo che corrisponde al raggio più probabile, $r=a_0$, al quale si può incontrare l'elettrone intorno al nucleo. Per l'atomo di H nello stato fondamentale questo valore coincide con il raggio di Bohr. Tuttavia, piuttosto che enfatizzare l'analogia fra i due risultati, è preferibile focalizzare la nostra riflessione sulla profonda differenza tra le due teorie: in quella di Bohr l'elettrone si trova **solo** ad una distanza definita dal nucleo, secondo la meccanica ondulatoria l'elettrone è invece del tutto "non localizzato", ma si trova con **maggior probabilità** a distanza 0.53 \AA dal nucleo.

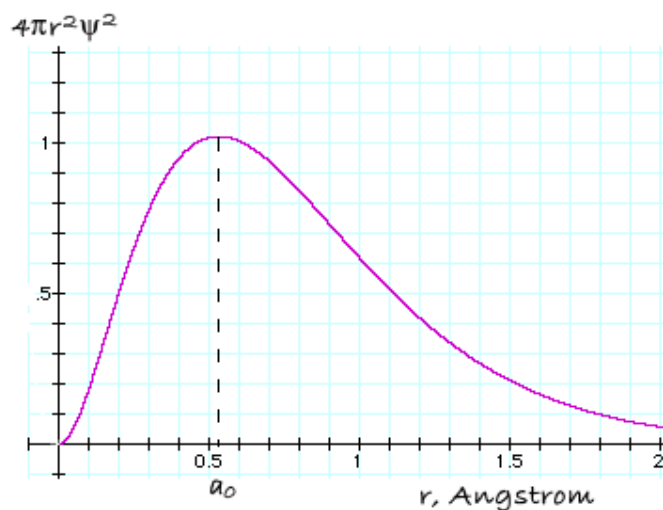


Fig. 1.2: Funzione di distribuzione radiale in funzione della distanza dal nucleo, per l'orbitale 1s dell'idrogeno. La probabilità di trovare l'elettrone è massima per $r=a_0$ ed è zero sul nucleo, dove il numero degli elementi di volume diventa infinitamente piccolo in confronto al numero di essi associato con valori di r maggiori.

Il motivo per cui ho espressamente definito sferica la superficie di massima probabilità è giustificato dal fatto che la funzione densità di probabilità è costante per ogni punto r equidistante dal nucleo, come mostra la **Fig. 1.1**. Ovvero, dipende esclusivamente da r ed è indipendente da una qualsiasi direzione: l'orbitale 1s dell'idrogeno ha infatti simmetria sferica.

Finora, ogni volta che ci siamo riferiti all'elettrone, lo abbiamo fatto, probabilmente anche inconsciamente, immaginandolo come una carica puntiforme negativa in rapido movimento intorno al nucleo, ovvero pensando principalmente alla sua natura corpuscolare discreta. È tuttavia assai più conveniente, e avremo modo di capire in seguito quanto, riuscire a "costruirsi"

un'immagine dell'elettrone nell'atomo, o nelle molecole, come quella di una **nuvola elettronica**. Si può al limite, con le dovute precauzioni, sovrapporre l'immagine della forma di un orbitale atomico con quella dell'elettrone stesso (o, se è il caso, di una coppia di elettroni). In sintesi, dobbiamo rappresentarci l'elettrone nell'atomo non più come una particella, ma come una **superficie di distribuzione di una carica diffusa**. Questa superficie avrà la forma propria dell'orbitale e sarà più o meno estesa intorno al proprio asse di simmetria, a seconda di quale probabilità di localizzare l'elettrone all'interno di essa vogliamo assegnarle (ad esempio 90 o 95%). Posta la questione in questi termini, sono giustificate, ed equivalenti, espressioni del tipo: "l'elettrone passa il 95 % del proprio tempo all'interno di questa determinata superficie"; oppure, "il 95% della carica elettronica è localizzato all'interno di quella determinata superficie".