HIGHLIGHTS
INNOVAZIONE

Francesco Neve - Dipartimento di Chimica - Università della Calabria - f.neve@unical.it

SUPERELEMENTI E SUPERATOMI

Come continua a cambiare la tavola periodica e la percezione di ciò che chiamiamo elementi.

Spentisi i riflettori sul copernicio, il neo-battezzato elemento 112 [1], la ricerca sugli elementi superpesanti (*superheavy elements*, SHE) continua a stupire con nuovi e prestigiosi traguardi [2]. Nel corso degli ultimi mesi sono infatti emersi diversi importanti risultati. Il primo, e forse più importante, di questi è la scoperta dell'elemento 117 [3], ultimo anello mancante della serie SHE dal 113 al 118, tutti prodotti al JINR di Dubna (Russia). La seconda esaltante notizia riguarda la conferma della sintesi dell'elemento 114 da parte di un team diverso da quello scopritore [4]. Terzo e ultimo risultato, la misura sperimentale della massa del nobelio (elemento 102) [5], un evento non direttamente collegato alla serie SHE ma con forte significato pratico e simbolico.

Elemento 117. Un nuovo nato in casa Russia

Negli ultimi dieci anni il Laboratorio Flerov di Reazioni Nucleari del JINR di Dubna è diventato il centro della ricerca mondiale nel campo della nucleosintesi. L'uso della cosiddetta tecnica della fusione calda [6] ha permesso la sintesi di elementi con $Z \geq 112$ e con un numero di neutroni vicino a N=184 [7]. Con questo metodo, ed utilizzando proiettili di ^{48}Ca su bersagli di elementi attinidi (U-Cm e Cf, rispettivamente), sono stati ottenuti diversi isotopi degli elementi 113-118 con la sola eccezione dell'elemento 117.

Infatti, per riuscire ad ottenere l'elemento con 117 protoni bisogna fondere i 20 protoni del Ca con i 97 del berkelio (Bk). L'impresa non sarebbe impossibile, se non fosse che la sintesi del Bk è molto difficile. Per ottenere una manciata di ^{249}Bk (22,2 mg contenenti 1,7 ng di ^{247}Bk come impurezze), è stato prima necessario bombardare per più di otto mesi bersagli di Am e Cm con neutroni prodotti dalla più potente sorgente di neutroni esistente al mondo presso l'Oak Ridge National Laboratory in Tennessee (USA). Successivamente, altri tre mesi sono stati impiegati per purificare il prodotto dell'irraggiamento al grado finale. Ma l'orologio intanto scorreva inesorabilmente (il ^{249}Bk ha un tempo di emivita $T_{1/2}$ di 320 giorni), ed il materiale è "volato" prima a Dimitrovgrad (Russia) per essere depositato su film sottili di Ti, e poi a Dubna per essere bombardato notte e giorno con ioni ^{48}Ca, prima a 252 MeV per 70 giorni e poi a 247 MeV per altri 70 giorni. Dopo circa 5 mesi i detector hanno rivelato la presenza di soli 6 atomi del nuovo elemento [3].

Gli elementi SHE sono troppo instabili per essere rivelati direttamente e la loro presenza è inferita solo attraverso lo studio delle catene di decadimento "geneticamente correlate" che occorrono nella loro corsa verso la stabilità. Innanzitutto ciò che si è formato dal bombardamento del target di Bk è il nucleo composto ^{297}117, il quale, in funzione dell'energia del ^{48}Ca impattante, ha subìto immediatamente una perdita (evaporazione) di 3 o 4 neutroni, dando origine ai due isotopi dell'elemento 117 con A=293 e A=294 (Fig. 1). Il successivo meccanismo di decadimento dominante dei prodotti della reazione di fusione ^{249}Bk(^{48}Ca,3-4n) ^{293,294}117 è l'α-emissione piuttosto che la fissione spontanea (SF).

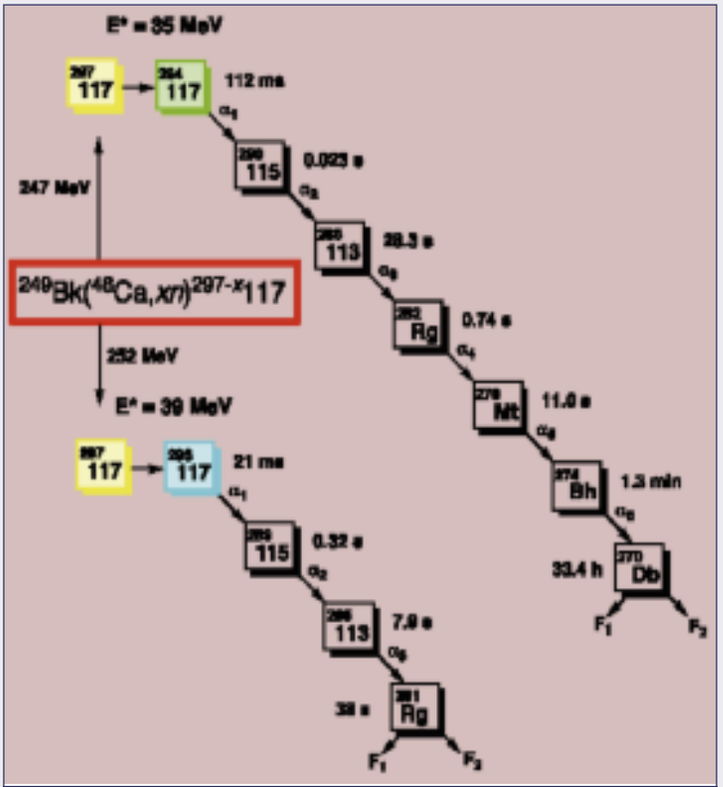

Fig. 1 - Prodotti della reazione di fusione calda tra ^{249}Bk e ^{48}Ca. Le catene di decadimento osservate terminano con un evento di fissione spontanea che produce isotopi figlie F_1 ed F_2. I tempi di vita misurati ($\tau = T_{1/2}/\ln 2$) sono riportati accanto a ciascun intermedio (adattamento da Fig. 1 del rif. [3])

Nel corso dell'esperimento a 252 MeV, tra il momento dell'arrivo del cosiddetto "residuo di evaporazione, ER" (la cui energia è stata stimata a E*=39 MeV) e l'osservazione della fissione spontanea, sono stati osservati 5 eventi (uguali) corrispondenti a catene di decadimento α del ^{293}117 (Fig. 1). In questo processo c'è evidenza della formazione della figlia ^{289}115 e nipote ^{285}113 prima della formazione di ^{281}Rg, il quale subisce fissione spontanea con T_{SF} di 26 s.

Nell'esperimento con il fascio di ioni ^{48}Ca a più bassa energia (247 MeV) è stato osservato un unico evento imputabile al residuo ^{294}117 (E*=35 MeV), in cui 6 decadimenti α si susseguono prima della fissione spontanea dell'elemento con Z=105 ed N=165 (^{270}Db) con T_{SF} di >23 h.

È importante notare che gli isotopi degli elementi 115, 113 e 111, prodotti nell'esperimento di fusione che porta all'elemento 117 ed al suo successivo decadimento, sono tutti più pesanti di quelli prodotti in precedenti esperimenti (contengono più neutroni) ed i loro tempi di vita sono considerevolmente più lunghi. Questa sembra essere una chiara dimostrazione della bontà del modello di struttura nucleare che prevede extra stabilità per nuclei con valori di numero di protoni (*N*) vicini ai numeri magici *N*=162, 184, ecc. Ciò comporta che, in prossimità della cosiddetta isola di stabilità centrata a *N*=184, la prevista maggiore stabilità verso la fissione spontanea dei nuclei SHE deve corrispondere ad un valore dell'energia di decadimento α (Q_α) che diminuisce e un T_α che aumenta.

La sintesi dell'elemento 117 è quindi una conferma dell'aumento di stabilità nucleare all'aumentare di *N* nella regione intorno a *N*=184. Il prossimo passo dovrebbe essere quindi quello di tentare di sintetizzare l'elemento 119. Per fare questo, ed avendo già a disposizione un ciclotrone per accelerare ioni ^{48}Ca, ai ricercatori di Dubna servirebbe un target di En (*Z*=99). Al momento questo sembra essere fuori dalla loro portata, così come si allontana la possibilità di ottenere l'elemento successivo (*Z*=120). Bisognerà allora aprire nuove strade di fusione, pensare all'utilizzo di nuovi target di attinidi e di nuovi fasci di ioni diversi da ^{48}Ca [8]. Se fosse realizzata, la combinazione curio(*Z*=96)/cromo(*Z*=24) potrebbe infine portare all'elemento 120 [9].

Elemento 114. Pronti per il battesimo

Nel corso del 2002 il Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) dell'Università della California è stato costretto a ritrattare la scoperta dell'elemento 118 annunciata nel 1999 [10]. La ragione era semplice quanto inaspettata: i dati erano falsi e nessuna conferma, né interna né esterna, era stata possibile. La vicenda ha avuto un effetto devastante sulla reputazione del laboratorio stesso, portando, tra l'altro, al licenziamento del ricercatore responsabile (il fisico Ninov) ed alla ritrattazione della scoperta [11].

Ma se la falsificazione dei dati è quanto di peggio possa accadere in ambito scientifico, la verifica indipendente dei risultati è il cuore stesso del metodo scientifico. Oggi il LBNL è tornato in piena attività ed è responsabile della verifica della riproducibilità della sintesi dell'elemento 114 tramite la reazione di fusione di ^{242}Pu con ^{48}Ca [3], realizzata in passato a Dubna ed annunciata nel 2004 [12].

Nell'esperimento di verifica realizzato a Berkeley, il team di ricercatori ha confermato la formazione degli isotopi ^{286}114 (*N*=172) e ^{287}114 (*N*=173) (Fig. 2). Un isotopo più pesante, ^{289}114 (*N*=175) era già stato ottenuto dal gruppo di Dubna utilizzando un target di Pu più pesante (Fig. 2) in un esperimento di cosiddetta "fusione tiepida" [12].

Oggi l'elemento 114 è ancora denominato ununquadio (Uuq), ma presto si potrà arrivare ad un suo battesimo a seguito di questo esperimento di conferma. Un tempo di emivita di 2,6 s per il suo isotopo più pesante (^{289}114) lascia inoltre intravedere la possibilità di una caratterizzazione chimica dell'elemento, un passo assolutamente auspicabile in vista di una sua collocazione definitiva nella tavola periodica degli elementi. Studi preliminari condotti da Robert Eichler e collaboratori hanno messo in evidenza scarsi tratti di somiglianza chimica dell'Uuq con l'elemento precedente nel gruppo 14 (Pb), un'inerzia chimica che rende l'elemento simile ai gas nobili, nonché una spiccata volatilità [13].

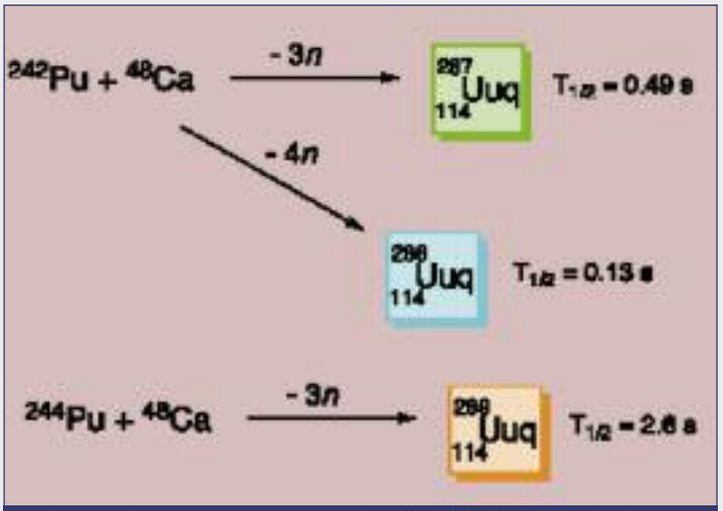

Fig. 2 - Prodotti della reazione di fusione tra ^{48}Ca e ^{242}Pu/^{244}Pu e relativi tempi di emivita ($T_{1/2}$)

Elemento 102. Il Nobelio ha una massa

Per la prima volta la massa di un elemento più pesante dell'uranio (*Z*=92) è stata misurata direttamente e con accuratezza molto elevata. L'esperimento si è svolto nell'agosto del 2008 al GSI di Darmstadt e i risultati delle misure sono stati comunicati recentemente [4]. Le masse determinate sono quelle degli isotopi 252-254 del nobelio (*Z*=102), prodotti in una reazione di fusione tra $^{206\text{-}208}$Pb e ^{48}Ca (< 1 atomo al giorno) e catturati da un campo elettromagnetico.

In effetti, misurare la massa sperimentale di un atomo significa determinare anche il suo *eccesso di massa* ME (ME=m_A-*A*), sapendo che la massa sperimentale di un atomo (m_A) è spesso superiore al suo numero di massa *A* in unità di massa atomica unificata [14, 15]. Nel caso degli elementi transuranici, e ancor di più per gli elementi SHE (*Z*≥104), la massa degli elementi è solo presunta, ed è pratica comune derivarla indirettamente dall'uso di tecniche spettroscopiche applicate alle catene di decadimento osservate a seguito della reazione di fusione che li ha prodotti. Nel caso del No, i valori finora riportati erano relativi ai decadimenti $^{252\text{-}254}$No(α)$^{248\text{-}250}$Fm.

La tecnica utilizzata in questo esperimento è la spettrometria di massa a risonanza ciclotronica di ioni [16] con trappola di Penning, una tecnica già ampiamente sperimentata per determinare la massa sia di nuclidi stabili [17] che di isotopi instabili a basso tempo di vita [18]. In particolare, a Darmstadt è stato utilizzato uno spettrometro di massa con doppia trappola di Penning (SHIPTRAP) posto in coda al filtro di velocità (SHIP) del ciclotrone del GSI. La spettrometria di massa a risonanza ciclotronica di ioni permette di ricavare la frequenza ciclotronica degli ioni ν_c in un campo magnetico fisso B (dove $\nu_c = qB/(2\pi m)$ e *q* è la carica dello ione), e quindi la loro massa *m*. La tecnica è alta-

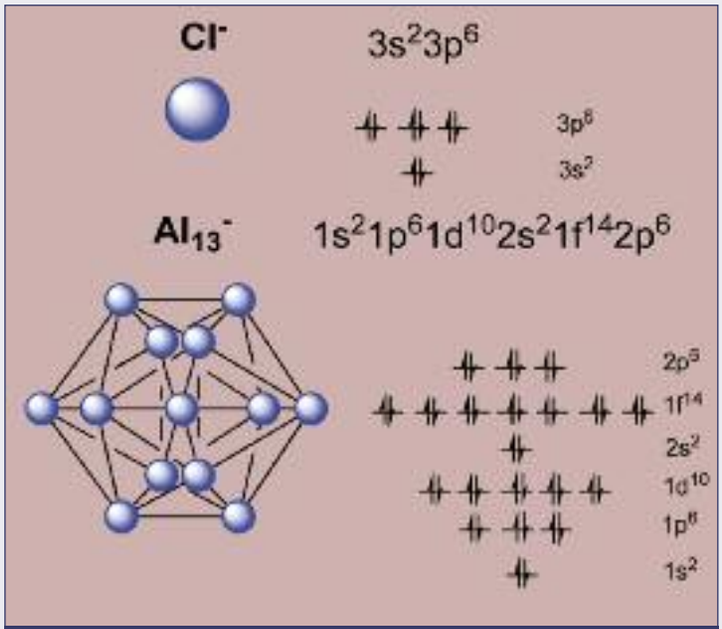

Fig. 3 - Livelli energetici proposti per i due anioni closed-shell elettronicamente analoghi Cl- e Al_{13}^- (a 8 e 40 elettroni di valenza)

mente affidabile, permettendo la determinazione di masse con una precisione di 10 keV/c^2 (corrispondente a 0,005 ppm). Per i tre isotopi, gli eccessi di massa misurati sono rispettivamente 82.850(31) keV/c^2 (^{252}No), 84.356(13) keV/c^2 (^{253}No), e 84.733(14) keV/c^2 (^{254}No). Mentre si può osservare che i valori sperimentali siano molto vicini ai valori precedentemente proposti [19], è opportuno ricordare che, sebbene gli isotopi $^{252\text{-}254}$No abbiano stati isomerici (i.e. isomeri nucleari), i tempi lunghi dell'esperimento permettono di garantire che le masse determinate siano effettivamente quelle degli isotopi nei rispettivi stati fondamentali.

Z=122

Nel 2008 è apparso sul web - in un archivio Open Access della Cornell University - un pre-print elettronico dal titolo e dal contenuto sensazionale [20]. Il titolo del lavoro (*Evidence for the possible existence of a long-lived superheavy nucleus with atomic mass number A=292 and atomic number Z=122 in natural Th*), postato sull'archivio digitale dal fisico israeliano Marinov del Racah Institute dell'Università di Gerusalemme, è già di per sé abbastanza sensazionale. Ma l'aspetto realmente sorprendente è che il nuovo isotopo (di abbondanza relativa 1×10^{-12} rispetto al ^{232}Th naturale) avrebbe un tempo di emivita di milioni di anni ($T_{1/2}>1\times10^8$ y) (!) e potrebbe corrispondere all'elemento con *Z*=122 o ad un elemento vicino. A supporto dell'attuale osservazione è citata la loro precedente scoperta di stati isomerici a lungo tempo di vita ($T_{1/2}\geq1\times10^8$ y) in nuclei di Th a basso numero di neutroni (^{211,213,217,218}Th) [21], i quali potrebbero giustificare l'esistenza dell'eka-torio (*Z*=122) dal comportamento chimico presunto simile a quello del Th.

Il lavoro di Marinov è circolato ampiamente sul web, ed è stato fortemente contestato nei blog di settore e dalla comunità scientifica. L'evidenza fondamentale su cui si basa l'ipotesi deriva da misure di spettrometria di massa (ICP-SFMS). Ciò che viene contestata è proprio l'interpretazione dei segnali intorno a *m/z* 292. Ad esempio, mentre gli autori indicano alcuni deboli segnali come la "firma" dell'isotopo finora sconosciuto, secondo alcuni il segnale sarebbe indistinguibile dal rumore di fondo o, al meglio, sarebbe determinato dalla presenza di impurezze associate inevitabilmente al metodo sperimentale seguito. Nel 2008 il lavoro è stato rifiutato da *Nature* e *Nature Physics* (cosa per sé non eccezionale né probatoria) ma probabilmente anche da giornali di prestigio inferiore. Solo nel 2010 il lavoro è apparso su una rivista con referees ma con Impact Factor abbastanza modesto [22].

Atomi e superatomi

Mentre i fisici nucleari si accapigliano sui modelli teorici dei nuclei degli elementi con Z>100, e mentre si preparano esperimenti di nucleosintesi sempre più sofisticati, qualcuno pensa di riproporre una vecchia questione [23]. Gli elementi sono necessariamente singoli atomi o è possibile parlare anche di elementi molecolari, i.e. aggregati di atomi che si comportano in tutto e per tutto come gli elementi canonici?

Per rispondere alla domanda bisognerebbe partire dal modello "jellium", altrimenti detto modello del "gas di elettroni uniforme". Sulla base di questo modello, cluster di atomi alcalini (Na_n) o di alluminio (per esempio Al_{13}, Al_{13}^-, Al_{14}) presentano una struttura elettronica (molecolare) a gusci sferici in analogia con il modello nucleare [24], e sono dotati di alta stabilità in corrispondenza di certi "numeri magici" di elettroni di valenza (2, 8, 18, 20, 34, 40, 58,...). In particolare, se il cluster *open-shell* Al_{13} (39*e* valenza) è elettronicamente analogo a un atomo di Cl e presenta un'affinità elettronica sperimentale molto simile a quella dell'alogeno [25], esso può essere definito un "superalogeno" e si può prevederne un comportamento chimico conseguente. A sua volta, l'anione *closed-shell* Al_{13}^- (40*e* valenza) sarebbe l'analogo elettronico dell'anione *closed-shell* Cl^- (Fig. 3), e questa analogia sembra confermata sia dal carattere ionico di $Al_{13}K$ (analogo a KCl) che dalle caratteristiche di $Al_{13}I^-$ (in analogia con le specie I_2^- e BrI^-, stabili in fase gassosa) [26]. Estendendo ulteriormente l'analogia, il cluster anionico Al_7^- avrebbe caratteristiche simili al Ge, il cluster *closed-shell* $Al_{12}C$ si comporterebbe come un alogenuro X^-, ed il cluster Al_{14} tenderebbe a comportarsi come un metallo alcalino-terroso perdendo due elettroni per diventare un dicatione stabile [27].

Il concetto di *superatomo* è abbastanza controverso e la stabilità di certi composti è imputata da alcuni alle caratteristiche speciali delle strutture cluster [28]. La caratteristica di superatomo non è tuttavia legata solo a certi cluster (metallici e non) ma è prevista anche per molte specie miste ($Al_{12}C$, Al_4Nb^-, ecc.) o formalmente biatomiche. Ad esempio, il superatomo TiO (con 4+6 elettroni di valenza) risulterebbe isolelettronico con Ni (10*e* valenza), e quindi potenzialmente simile da un punto di vista chimico-fisico, così come la coppia di anioni TiO^-/Ni^-. Poiché i risultati sperimentali sembrano dare ragione a questa previsione [28], resta ora da vedere come (e quanto) il comportamento chimico dei superatomi è correlato a quello, noto, degli elementi isoelettronici. Il futuro è già gravido di sorprese.

Bibliografia e note

[1] K. Tatsumi *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2010, **82**,753.
[2] S. Hofmann, *Physics*, 2010, **3**, 31.
[3] Y. Ts. Oganessian *et al*., *Phys. Rev. Lett*., 2010, **104**, 142502.
[4] L. Stavsetra *et al*., *Phys. Rev. Lett*., 2009, **103**, 132502.
[5] M. Block *et al*., *Nature*, 2010, **463**, 785.
[6] F. Neve, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(9), 88.
[7] Y. Ts. Oganessian, *Nucl. Phys. A,* 2007, **787**, 343C.
[8] V. Zagrebaev *et al*., *Phys. Rev. C*, 2008, **78**, 034610.
[8] L. Schenkman, *Science*, 2010, **328**, 290.
[9] V. Ninov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 1104.
[10] Nota Editoriale, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 039901.
[11] Y. Ts. Oganessian *et al*., *Phys. Rev. C*, 2004, **70**, 064609.
[12] Y. Ts. Oganessian *et al*., *Phys. Rev. Lett*., 1999, **83**, 3154.
[13] R. Eichler *et al*., *Radiochim. Acta*, 2010, **98**, 133.
[14] Il numero di massa di ^{236}U è 236 u, ma la sua massa reale è 236,045568 u, per cui l'eccesso di massa di ^{236}U è ME=+0,045568 u. Applicando poi l'equazione $E=mc^2$, si ricava ME(^{236}U)=+42.446 keV/c^2. L'eccesso di massa può essere, e spesso è, negativo: per ^{16}O, m=15,994914 u, ME=-0,005086 u, e quindi ME=-4737 keV/c^2.
[15] L'eccesso di massa non deve esssere confuso con il *difetto di massa*, cioè con la differenza tra la massa dei costituenti dell'atomo isolati e la massa dell'atomo. Il difetto di massa è sempre positivo per qualsiasi nuclide e corrisponde all'energia di legame (*binding energy*, BE). In genere, più alto è il suo valore, maggiore è la stabilità relativa del nuclide. Ad esempio, il valore dell'energia di legame nucleare per nucleone (BE/*A*) è 7,976 MeV per ^{16}O, 8,790 MeV per ^{56}Fe (un nuclide molto stabile), 7,586 MeV per ^{236}U.
[16] A.G. Marshall *et al*., *Mass Spectrom. Rev*., 1998, **17**, 1.
[17] S. Rainville *et al*., *Nature*, 2005, **438**, 1096.
[18] Numero speciale di *Int. J. Mass Spectrom*., 2006, **251**, 85.
[19] G. Audi *et al*., *Nucl. Phys. A*, 2003, **729**, 337.
[20] http://arxiv.org/abs/0804.3869v1 (caricato il 24 aprile 2008).
[21] A. Marinov et al., *Phys. Rev. C*, 2007, **76**, 021303(R). Questo lavoro è stato contestato come non riproducibile in *Phys. Rev. C*, 2009, **79**, 049801.
[22] A. Marinov *et al*., *Int. J. Mod. Phys. E*, 2010, **19**, 131.
[23] P. Ball, *Chemistry World*, 2010 (March), 40.
[24] W.D. Knight *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 2141.
[25] X. Li *et al., Phys. Rev. Lett*., 1998, **81**, 1909.
[26] D. E. Bergeron *et al*., *Science*, 2004, **304**, 84.
[27] D. E. Bergeron *et al*., *Science*, 2005, **307**, 231.
[28] Y.-K. Han *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., 2008, **130**, 2.
[29] S. J. Peppernick *et al*., *PNAS*, 2010, **107**, 975.

La Società Chimica Italiana su Internet

Sito web della Sci: www.soc.chim.it

È anche attiva una mailing list all'indirizzo: SCI-list@list.cineca.it

Altri siti attivi sono:

Gruppo Giovani: www.scigiovani.it

Sezione Campania: www.scicampania.unina.it/index.htm

Sezione Lazio: www.soc.chim.it/sezioni/lazio

Sezione Liguria: www.chimica.unige.it/sci/

Sezione Lombardia: www.sci-lombardia.org/

Sezione Veneto: www.chimica.unipd.it/sci/pubblica/

Divisione di Chimica Ambientale e dei Beni Culturali: www.socchimdabc.it/

Divisione di Chimica Analitica: www.soc.chim.it/divisioni/chimica_analitica

Divisione di Chimica Fisica: www.soc.chim.it/divisioni/chimica_fisica

Divisione di Chimica Industriale: www.chimind.it/

Divisione di Chimica Inorganica: http://dci.mfn.unipmn.it/

Divisione di Chimica Organica: www.soc.chim.it/divisioni/chimica_organica

Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici: www.soc.chim.it/divisioni/chimbio

Divisione di Didattica Chimica: www.didichim.org/

Divisione di Elettrochimica: http://users.unimi.it/scielettrochimica/

Divisione di Chimica Farmaceutica: http://dcf.frm.uniroma1.it/cgi-bin/home.pl

Divisione di Spettrometria di Massa: www.soc.chim.it/divisioni/spettrometria_di_massa

Gruppo Interdivisionale Catalisi: www.soc.chim.it/it/gruppi_interdivisionali/catalisi

Gruppo Interdivisionale Chimica Computazionale: www.soc.chim.it/it/gruppi_interdivisionali/chimica_computazionale

Gruppo Interdivisionale di Chimica Strutturale: www.chim.unipr.it/chimica/link.htm

Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry: http://www-2.unipv.it/photochem/greenchemistry/