

STUDI E SAGGI

- 181 -

SALVATORE CALIFANO
VINCENZO SCHETTINO

La nascita
della meccanica quantistica

FIRENZE UNIVERSITY PRESS
2018

La nascita della meccanica quantistica / Salvatore Califano,
Vincenzo Schettino. – Firenze : Firenze University Press, 2018.
(Studi e saggi ; 181)

<http://digital.casalini.it/9788864536521>

ISBN 978-88-6453-651-4 (print)
ISBN 978-88-6453-652-1 (online)

Progetto grafico di Alberto Pizarro Fernández, Pagina Maestra snc
Immagine di copertina: © Agsandrew | Dreamstime.com

Certificazione scientifica delle Opere

Tutti i volumi pubblicati sono soggetti ad un processo di referaggio esterno di cui sono responsabili il Consiglio editoriale della FUP e i Consigli scientifici delle singole collane. Le opere pubblicate nel catalogo della FUP sono valutate e approvate dal Consiglio editoriale della casa editrice. Per una descrizione più analitica del processo di referaggio si rimanda ai documenti ufficiali pubblicati sul catalogo on-line della casa editrice (www.fupress.com).

Consiglio editoriale Firenze University Press

A. Dolfi (Presidente), M. Boddi, A. Bucelli, R. Casalbuoni, M. Garzaniti, M.C. Grisolia, P. Guarnieri, R. Lanfredini, A. Lenzi, P. Lo Nostro, G. Mari, A. Mariani, P.M. Mariano, S. Marinai, R. Minuti, P. Nanni, G. Nigro, A. Perulli, M.C. Torricelli.

La presente opera è rilasciata nei termini della licenza Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>)

This book is printed on acid-free paper

CC 2018 Firenze University Press
Università degli Studi di Firenze
Firenze University Press
via Cittadella, 7, 50144 Firenze, Italy
www.fupress.com
Printed in Italy

*A Olivia, Allegra, Leonardo, Lorenzo, Eva, Aurora
A Giulia*

[...] the electron and the atom do not possess any degree of physical reality as objects of daily experience. [...] Investigation of the type of physical reality which is proper to electrons and atoms is precisely the subject of atomic physics and thus also of quantum mechanics.
(Werner Heisenberg)

SOMMARIO

PREFAZIONE	XI
INTRODUZIONE	XV
CAPITOLO I MAX PLANCK. DALLA MUSICA ALLA FISICA	1
CAPITOLO II LOUIS DE BROGLIE E IL PRIMO CONVEGNO SOLVAY	9
CAPITOLO III NIELS BOHR E IL PRINCIPIO DI AUFBAU	19
CAPITOLO IV IL MODELLO PLANETARIO DELL'ATOMO	23
CAPITOLO V MENDELEEV E IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI	29
CAPITOLO VI PAULI E LO SPIN DELL'ELETTRONE	31
CAPITOLO VII BOHR E LA VECCHIA TEORIA DEI QUANTI	33
CAPITOLO VIII LA RADIOATTIVITÀ	37
CAPITOLO IX FERMI E IL CALCOLATORE MANIAC DI LOS ALAMOS	41
CAPITOLO X OTTO HAHN E LISE MEITNER	45
CAPITOLO XI WERNER HEISENBERG E LA MECCANICA DELLE MATRICI	51

CAPITOLO XII SCHRÖDINGER E LA TEORIA DEL CONTINUO	59
CAPITOLO XIII LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI	67
CAPITOLO XIV IL METODO DI HARTREE-FOCK	73
CAPITOLO XV LA TEORIA DI HÜCKEL	79
CAPITOLO XVI LENNARD JONES E LA SCUOLA INGLESE DI CHIMICA TEORICA	87
CAPITOLO XVII LA CHIMICA TEORICA IN FRANCIA E IN ITALIA	95
CAPITOLO XVIII I METODI PERTURBATIVI	101
CAPITOLO XIX LE FORZE INTERMOLECOLARI	109
CAPITOLO XX IL METODO DI HEITLER E LONDON	115
CAPITOLO XXI LINUS PAULING E IL LEGAME DI VALENZA	117
BIBLIOGRAFIA	129
INDICE DEI NOMI	139

PREFAZIONE

La storia della meccanica quantistica è una storia scientifica straordinaria sotto molti punti di vista. Nella seconda metà del XIX secolo la fisica classica sembrava ormai posare su basi assolutamente solide costituite dalla meccanica di Newton per il moto dei corpi macroscopici e sulla teoria elettromagnetica di Maxwell per la radiazione e le manifestazioni delle sue interazioni con la materia. Questa convinzione è espressa nella affermazione di Lord Kelvin che: «Non c'è niente di nuovo da scoprire ora nella fisica. Tutto quello che resta da fare è misure sempre più precise». Ma si trattava solo di una calma apparente: varie insidie erano in agguato per minare la solidità dell'edificio della fisica classica. Del resto, lo stesso Lord Kelvin, in una famosa lezione del 1900: *Nineteenth-century clouds over the dynamical theory of heat and light* (Nuvole del diciannovesimo secolo sulla teoria dinamica del calore e della luce) così si esprimeva: «La bellezza e la chiarezza della teoria dinamica che asserisce che calore e luce sono modi di movimento sono ora oscurate da due nuvole». Le nuvole a cui Lord Kelvin faceva riferimento erano connesse con il concetto di etere, il *Deus ex machina* della fisica dell'Ottocento, incapace di spiegare gli esperimenti di Michelson e Morley e la incapacità della meccanica statistica di spiegare l'andamento in funzione della frequenza della emissione di radiazione di un corpo caldo (emissione del corpo nero). Ma Lord Kelvin era troppo ottimista perché le 'nuvole' che si addensavano sulla scienza del XIX secolo, quando si scendeva verso il mondo microscopico degli atomi e delle molecole, erano più fosche e in numero ben maggiore di due pronte e a indebolire la stabilità dell'edificio teorico della fisica classica.

A parte lo strano comportamento della radiazione nell'effetto fotoelettrico in cui, contraddicendo le equazioni di Maxwell, l'intensità della radiazione sembrava non contare al di sotto di una certa soglia di frequenza, c'era una serie di questioni sollevate dall'atomismo dei chimici dopo la sistematizzazione di Dalton e la intuizione di Avogadro. La periodicità delle proprietà chimiche e fisiche degli elementi, scandita nella tavola periodica di Mendeleev, era saldamente fondata su una grande messe di precisi dati sperimentali accumulati nei laboratori chimici ma non aveva una solida giustificazione teorica. Il peso atomico degli elementi su cui la tavola era costruita non sembrava costituire l'essenza del problema anche per la sua crescita non regolare lungo la tavola, per non parlare dell'inversione dell'ordine

del peso atomico per due elementi consecutivi come nel caso del tellurio e dello iodio. Da un punto di vista più generale, la spiegazione delle proprietà chimiche degli elementi trovava un elemento sostanziale di difficoltà nel fatto che la natura delle forze di interazione tra gli atomi era sconosciuta, nonostante la scoperta delle interazioni elettriche e delle leggi dell'elettrolisi. Anche se si trattava di esperimenti non noti a tutti i fisici e i chimici, la straordinaria regolarità della successione delle frequenze di emissione o di assorbimento negli spettri degli elementi, espresse inizialmente nelle formule di Balmer e di Rydberg, appariva misteriosa. Inoltre, l'edificio già non perfettamente definito dell'atomo dei chimici veniva sostanzialmente rimesso in discussione verso la fine del secolo dalla scoperta della radioattività prima e dalla scoperta dell'elettrone successivamente, fino ad arrivare alla identificazione dell'atomo planetario di Rutherford, una struttura che l'elettromagnetismo classico riconosceva intrinsecamente instabile.

È in questo scenario del mondo microscopico che la meccanica quantistica interviene a mettere ordine con una serie di assunzioni successive che, anche se inizialmente presentate come ipotesi di lavoro, o addirittura come idee fantasiose per alcuni scienziati, acquistano gradualmente una consistenza teorica sulla base di nuovi sempre più sorprendenti esperimenti. La meccanica quantistica è una grande rivoluzione scientifica che getta nuova luce nel mondo microscopico e subatomico e che avrà un straordinario impatto di nuove tecnologie connesse alla fisica dei semiconduttori e all'elettronica, al laser con tutte le sue applicazioni, alla risonanza magnetica, alla microscopia elettronica, alla chimica computazionale. Ma la meccanica quantistica è stata molto di più di una rivoluzione scientifica perché ha cambiato completamente il nostro modo di rapportarci al mondo naturale microscopico. La doppia natura, particellare e ondulatoria, delle particelle elementari e della radiazione è un concetto intrinsecamente contro-intuitivo che ci costringe a interrogarci sulla reale conoscenza del mondo naturale che possiamo raggiungere. Secondo il principio di complementarità e di indeterminazione in ogni esperimento potremo esplorare la natura di onda o di particella di un oggetto microscopico ma non entrambi simultaneamente. Questo pone un limite al livello possibile della nostra esplorazione del mondo microscopico tanto da spingere Heisenberg ad affermare che gli atomi o le particelle elementari non sono reali; essi formano un mondo di potenzialità o possibilità piuttosto che uno di cose e fatti. La nostra possibile conoscenza del mondo microscopico rimane confinata nella dimensione probabilistica. Come dice Heisenberg, il mondo microscopico è un altro mondo:

Le leggi matematiche formulate dalla teoria quantistica mostrano chiaramente che tutti i concetti ordinari intuitivi non possono essere applicati senza ambiguità alle particelle più piccole. Tutte le parole o i concetti che usiamo per descrivere gli oggetti ordinari, come posizione, velocità, colore, dimensione e così via, diventano indefiniti e problematici quando tentiamo di usarli per le particelle elementari.

Il concetto di misura cambia radicalmente nella meccanica quantistica. Lo sperimentatore da soggetto osservatore passivo e fedele del mondo fisico con strumenti con strumenti della precisione voluta si trasforma in un protagonista attivo che con il suo esperimento determina quale aspetto delle 'potenzialità' dell'oggetto osservato verrà portato alla luce: «Non esiste alcun mondo quantistico. C'è solo una astratta descrizione fisica. È sbagliato pensare che il compito della fisica sia di scoprire come è la natura. La fisica riguarda quello che noi possiamo dire a riguardo della natura» (Niels Bohr). Questo ci costringe infine alla domanda su cosa esista veramente del mondo microscopico indipendentemente dalle nostre misure.

È interessante confrontare lo sviluppo della meccanica quantistica con quelle delle altre grandi rivoluzioni scientifiche di Galileo e Newton. Queste ultime, nell'immaginario popolare, sono legate a un singolo scienziato geniale, Galileo o Newton appunto, che con folgoranti intuizioni ha cambiato il mondo della scienza. Basti pensare all'*annus mirabilis* di Newton che confinato nella sua casa natale dall'esplosione della peste ha messo a punto la teoria della gravitazione, il calcolo differenziale, le leggi dell'ottica. Naturalmente, la realtà è più complessa di questa narrazione e, infatti, Newton stesso riconosce di aver visto più lontano di altri perché ha viaggiato sulle spalle di giganti, gli scienziati che lo avevano preceduto fornendo elementi o indizi per le sue grandi scoperte. La meccanica quantistica ha costituito uno straordinario affresco dipinto da una moltitudine di pittori, fisici, matematici, astronomi, chimici, tecnologi, di provenienza e con interessi iniziali diversi che sono stati attratti dal fascino di nuove scoperte che sembravano andare contro il senso comune. È stata un'avventura durata vari decenni con più protagonisti che hanno portato contributi distinti, talora convergenti, tal'altra corrispondenti a punti di vista e formalismi diversi, che si sono gradualmente composti in un quadro di insieme organico. Si è affermata in questo modo l'idea moderna di una ricerca scientifica come impresa collettiva o, se vogliamo, pubblica.

Il proposito di questo volume è di ripercorrere la storia della meccanica quantistica dalle sue origini. Lo scopo non è di presentare un trattato ma di introdurre i concetti fondamentali, per come si sono andati gradualmente affermando, attraverso la storia personale e scientifica dei protagonisti, i loro dubbi, i modelli che nascono e decadono, le discussioni e le interazioni tra i vari gruppi. Una attenzione particolare è stata data all'impatto della meccanica quantistica sulla chimica, sulle conoscenze della struttura e reattività delle molecole. La meccanica quantistica ha proiettato la chimica in una nuova dimensione che alcuni hanno chiamato una dimensione 'virtuale' in cui sarebbe possibile interrogare un calcolatore su quello che dovrebbe avvenire nel laboratorio. Ma la complessità del mondo chimico e biochimico va oltre il richiamo del mondo virtuale.

INTRODUZIONE

Quando nel 1860, il fisico tedesco Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) (fig. 1) usò per la prima volta il termine ‘corpo nero’ per indicare un oggetto che emette e assorbe tutte le frequenze possibili dello spettro elettromagnetico senza rifletterle (Kirchhoff 1860), non si rese probabilmente conto che stava aprendo un capitolo della fisica che in pochi anni avrebbe dato origine a una vera e propria rivoluzione concettuale.

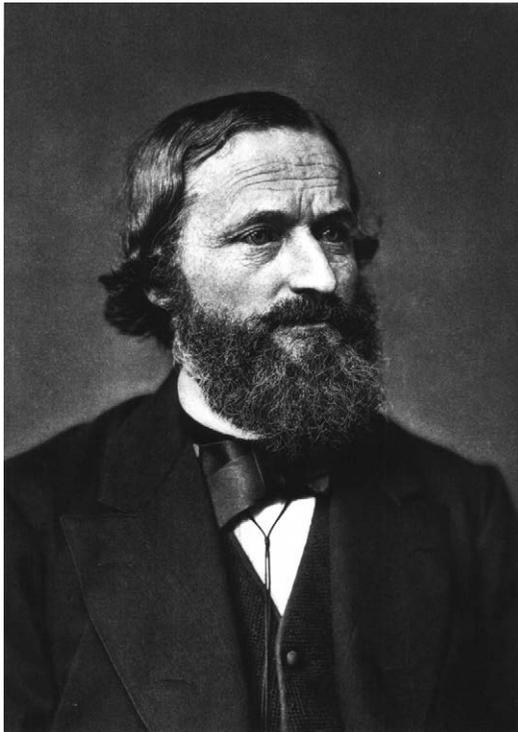


Figura 1 – Gustav Robert Kirchhoff.

Gustav Kirchhoff collaborò a lungo con Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), un grande specialista di tecniche analitiche e dell'analisi di fiamma ad alta temperatura, con il quale scoprì nel 1861 il cesio dall'analisi della fiamma di color rosso e il rubidio dalla intensa fiamma blu (fig. 2). Bunsen era inoltre particolarmente noto anche per aver scoperto il cacodile $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, un liquido oleoso e puzzolente, con un forte odore di aglio che subisce una combustione spontanea all'aria.

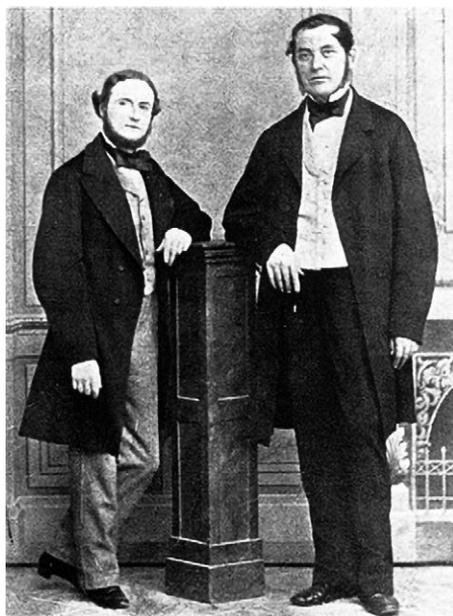


Figura 2 – Gustav Kirchhoff con Robert Bunsen nel 1861.

Già alla metà del diciannovesimo secolo molti scienziati si erano di fatto accorti che la luce emessa da un forellino nella parete di un forno è di un colore diverso da quella che si osserva all'interno, fatto che non sembrava facilmente spiegabile in quanto la luce emessa dal forellino, piccolo quanto si voglia, doveva necessariamente essere identica in colore a quella che si osservava all'interno del forno.

La nascita della meccanica quantistica è in effetti, strettamente legata proprio alle ricerche che sulla fine del XIX secolo vedevano impegnati molti fisici per risolvere il problema dell'assorbitore-emettitore ideale di radiazioni che prese il nome di corpo nero.

In pratica, un corpo nero è costituito da una specie di piccolo forno, mantenuto a temperatura costante, le cui pareti emettono e assorbono continuamente radiazioni su tutte le possibili lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico. All'interno della cavità la radiazione è compo-

sta da onde stazionarie che rimbalzano tra le pareti, obbedendo all'equazione di Maxwell:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

Anche il fisico sloveno Josef Stefan (1835-1893), professore all'Università di Vienna dal 1865 nel 1872, un fisico classico che era riuscito a misurare abilmente la conduttività termica dell'aria, decise a un certo momento di interessarsi del corpo nero. Il suo nome è pertanto legato a una legge che porta il suo nome, che afferma la proporzionalità tra la potenza P irradiata da un corpo nero e la temperatura assoluta T (Gallavotti 1999). Nel 1879 Stefan aveva scoperto sperimentalmente che la radianza, cioè l'energia emessa per unità di superficie nell'unità di tempo da un corpo nero, è proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta, relazione che nel 1884 Boltzmann derivò direttamente dai principi della termodinamica statistica e che per questa ragione fu in seguito rinominata legge di Stefan-Boltzmann. Questa legge stabilisce che la potenza totale J irradiata dall'unità di superficie di un corpo alla temperatura assoluta T è data dalla relazione empirica:

$$J = \sigma T^4$$

Nel 1893 anche il fisico austriaco Wilhelm Wien (1864-1928) (fig. 3) si interessò all'emissione di radiazione da parte del corpo nero e provò che la lunghezza d'onda del massimo dell'emissione era funzione dell'inverso della temperatura assoluta T .



Figura 3 – Wilhelm Wien.

Dal 1896 al 1899 Wien fu professore nell'Università RWTH di Aachen. In questo periodo, nel 1896, Wien calcolò la densità spettrale $\rho(\nu, T)$ (energia/volume) del corpo nero, con l'espressione:

$$\rho(\nu, T) = a\nu^3 e^{-b\nu/T}$$

dove ν è la frequenza della radiazione e sia a che b sono costanti empiriche (Wien 1898). La legge di Wien descriveva abbastanza bene l'emissione del corpo nero nel visibile ma deviava notevolmente dalla curva sperimentale nel lontano infrarosso.

Il problema fu affrontato da un altro punto di vista nel 1905 dai fisici inglesi John William Strutt, Baron Rayleigh (1842-1919) (Rayleigh, 1905) e James Hopwood Jeans (1877-1945) (Jeans 1905). Rayleigh e Jeans avevano ipotizzato indipendentemente che le pareti della cavità di un corpo nero si comportassero come un insieme di dipoli, cioè come minuscole antenne oscillanti, ciascuna dotata di una frequenza caratteristica, che assorbissero ed emettessero onde elettromagnetiche di frequenza corrispondente. Così procedendo, ottennero per la distribuzione spettrale dell'emissione termica una legge teorica che si accordava con i dati sperimentali soltanto per lunghezze d'onda molto grandi, conducendo per il resto alla conclusione assurda che la potenza emessa avrebbe dovuto crescere indefinitamente al diminuire della lunghezza d'onda, cioè all'aumentare della frequenza secondo l'espressione:

$$\rho(\nu, T) = \frac{2\nu^2 KT}{c^2}$$

In termini della lunghezza d'onda la legge di Rayleigh-Jeans si esprime nel seguente modo:

$$B(\lambda, T) = \frac{2cKT}{\lambda^4}$$

Questa legge dava un risultato assurdo opposto a quello di Wien, prevedendo che a bassissime lunghezze d'onda, cioè ad altissime frequenze, la curva teorica doveva crescere smisuratamente, risultato assurdo chiamato 'catastrofe ultravioletta' (fig. 4). La catastrofe ultravioletta, espressione coniata nel 1911 dal fisico viennese Ehrenfest, benché il concetto fosse già stato discusso da Einstein e da Jeans nel 1905, è conseguenza diretta del principio classico di equipartizione dell'energia che stabilisce che tutti i gradi di libertà di un sistema fisico hanno la stessa energia media $KT/2$. Questa incongrua previsione rappresentò il primo scricchiolio dell'edificio della fisica classica.

Paul Ehrenfest (1880-1933) alla fine del liceo aveva deciso di iscriversi all'università della sua città natale per avere la possibilità di studiare con

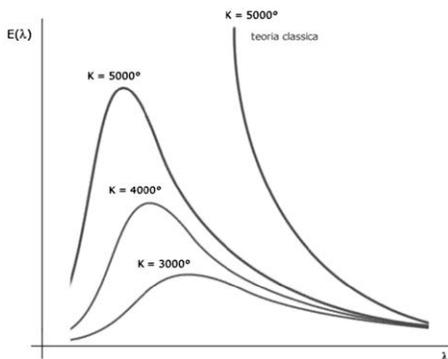


Figura 4 – Catastrofe ultravioletta.

Boltzmann, uno dei più grandi fisici teorici di tutti i tempi, capo indiscusso della famosa scuola di termodinamica statistica dell'Università di Vienna. Ciononostante, all'inizio del corso di studi all'università si iscrisse al corso di chimica che sembrava offrire ottime possibilità di carriera scientifica in un momento di forte sviluppo dell'industria chimica e farmaceutica. Mentre si specializzava in chimica all'Università Tecnica decise, però, per migliorare le sue competenze in materia, di frequentare anche corsi di fisica, in particolare quelli tenuti da Ludwig Boltzmann (1844-1906) sulla teoria cinetica e sulla termodinamica. Gli insegnamenti di Boltzmann ebbero una profonda influenza su di lui, stimolando il suo interesse per la fisica teorica, che diventerà il suo campo di ricerca negli anni a seguire. Ehrenfest preparò la sua tesi di dottorato proprio su un argomento suggeritogli da Boltzmann, riguardante un importante problema di meccanica classica e nel 1904 presentò alla commissione di dottorato una tesi intitolata *Die Bewegung starrer Körper in Flüssigkeiten und die Mechanik von Hertz*¹. Terminata la tesi, rimase a Vienna fino al 1905 e, sotto la guida di Boltzmann, divenne un importante esperto di meccanica statistica e scrisse un lavoro fondamentale sull'argomento, al punto da essere nominato poi successore di Hendrik Lorentz quando questi lasciò la cattedra di fisica teorica all'università di Leida. Ehrenfest conobbe poi bene Hendrik Lorentz (1853-1928) e divenne un buon amico di Albert Einstein e di Niels Bohr con i quali ebbe un'intensa corrispondenza. Einstein, in particolare, fu come un fratello per lui molto legato alla sua famiglia e ai suoi figli e spesso andava a fargli visita nella sua casa di Leida, in Olanda.

Ehrenfest si rese conto che tutti i tentativi di dare un'interpretazione teorica ai risultati sperimentali sull'emissione di un corpo nero, ricorrendo alle leggi dell'elettromagnetismo e della termodinamica, erano caduti nel nulla.

¹ 'Il comportamento dei corpi rigidi nei fluidi e la Meccanica di Hertz'.

Allora era pratica comune nei paesi di lingua tedesca studiare in più università per poter allargare la propria visione del mondo e per conoscere docenti che insegnavano in campi diversi. Ehrenfest si trasferì così all'Università di Göttingen che a quei tempi era nota come il più importante centro di matematica e di fisica teorica (fig. 5). A Göttingen incontrò Tatyana Afanasyeva (1876-1964), una giovane matematica nata in Ucraina ma cresciuta in Russia. Paul Ehrenfest sposò in breve tempo Tatyana e si trasferì con lei all'Università di Göttingen dove entrambi ebbero la fortuna di interagire con professori che rappresentavano le menti più brillanti del tempo, come i due matematici Felix Klein (1849-1925) e David Hilbert (1862-1949).



Figura 5 – Paul Ehrenfest al centro con alcuni suoi studenti, tra i quali Enrico Fermi (primo da destra).

Felix Klein, allora il principale rappresentante dei matematici di Göttinga e responsabile editoriale della *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, aveva intrapreso con Boltzmann un ambizioso progetto riguardante la revisione della meccanica statistica e chiese a Ehrenfest di continuare il lavoro iniziato da Boltzmann. Insieme alla moglie, Ehrenfest lavorò al progetto di Klein per alcuni anni, redigendo un articolo che pubblicò solo nel 1911 (Navarro, Pérez 2004). Si trattava di una riesamina del lavoro di Boltzmann e della sua scuola, che presentava un'analisi logica delle ipotesi fondamentali, un'elencazione delle questioni irrisolte e una spiegazione dei principi generali attraverso un'abile scelta di esempi. In particolare il lavoro dei due Ehrenfest conteneva una discussione critica dei fondamenti della meccanica statistica, del concetto di probabilità come presentato nel famoso teorema H di Boltzmann e delle obiezioni di Loschmidt e di Zermelo, con vari tentativi di superarle, discutendo anche le differenze concettuali tra Boltzmann e Gibbs.

Il più importante contributo di Ehrenfest nel periodo che va dal 1912 al 1933 è la teoria degli invarianti adiabatici. Si tratta di un concetto derivante dalla meccanica classica che in pratica serve a ridefinire alcuni me-

todi del modello di Bohr (benché inizialmente Ehrenfest non accettasse le idee di Niels Bohr) e che stabilisce una connessione tra la meccanica degli atomi e la meccanica statistica. Ehrenfest portò anche importanti apporti alla fisica quantistica, alle teorie sulle transizioni di fase ed enunciò un teorema, noto come teorema di Ehrenfest, che afferma che il valore atteso di un sistema quantistico segue le leggi della meccanica classica. Il suo nome è noto anche per il paradosso di Ehrenfest, un evidente paradosso della teoria della relatività, tutt'oggi discusso dagli esperti di relatività generale, che riguarda un ipotetico disco rigido perfetto in rapida rotazione attorno al proprio asse.

Anche la moglie Tatyana divenne una brava ricercatrice e scrisse un trattato sulle basi concettuali della meccanica statistica con il titolo *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*² pubblicato nel 1911 in collaborazione con il marito (Ehrenfest P. e A. 1911) nel quale i due coniugi Ehrenfest attiravano l'attenzione dei lettori sull'importanza cruciale dell'ipotesi ergodica di Boltzmann (Gallavotti, 1995), cioè sul fatto che tutti i microstati di uno stesso livello di energia fossero egualmente possibili (Gallavotti, 2014) e pubblicarono anche un lavoro a due mani sull'importanza del teorema H di Boltzmann (Ehrenfest P, Ehrenfest A, 1907).

Quando nel 1922 si trasferì a Leida, pensò che per una persona come lui, che aveva profonde radici ebraiche ed era nota come proveniente da una famiglia ebraica di Loštice in Cecoslovacchia, fosse più conveniente, di fronte alla crescita del nazismo, mascherare il più possibile la sua origine ebrea e decise di cambiare cittadinanza, divenendo cittadino olandese. Ehrenfest, divenuto negli anni un teorico molto noto, giocò un ruolo importante durante la famosa conferenza Solvay del 1927 come moderatore della discussione sugli aspetti probabilistici della meccanica quantistica, discussione che vide il contrasto tra le idee di Einstein e quelle di Niels Bohr.

Ehrenfest era però un personaggio dal carattere difficile che soffriva di una forte depressione nervosa che lo rendeva spesso insicuro di se stesso e incapace di reagire alle difficoltà della vita e di reggere il passo delle trasformazioni della società e dell'impetuoso sviluppo della ricerca in fisica. Quando nel 1929 iniziò la grande depressione economica, fu drasticamente investito dalla paura di non reggere alle difficoltà economiche e si mise disperatamente alla ricerca di un posto, convinto che prima o poi l'avrebbero mandato via dall'Università di Leida. La sua serie di depressioni nervose divenne ancora più grave in seguito a una relazione extraconiugale nella quale si trovò invischiato con una giovane attrice, di nome Nelly. In effetti, nel 1931 ebbe spesso a far presente ai suoi amici l'insano desiderio di suicidio che spesso lo rendeva infelice e che l'accompagnò per tutta la vita. Purtroppo anche le menti più brillanti devono a volta sottostare al malefico influsso di demoni mentali. La depressione nervo-

² Significato dei concetti di base della meccanica statistica.

sa di Ehrenfest fu fortemente amplificata dalla grave Sindrome di Down del figlio Wassik, problema che contribuì a rendere ancora più tragica la sua vita. Quando nella primavera del 1933 i nazisti s'impadronirono del potere in Germania, i coniugi Ehrenfest si resero conto di non avere alcuna speranza di miglioramento per il futuro, anzi di avere la certezza di un continuo e implacabile peggioramento. A questo punto la depressione nervosa di Ehrenfest ebbe il sopravvento e la tragedia della sua vita esplose. Il 25 settembre 1933 sparò al figlio e poi si suicidò. Morì subito mentre il figlio morì solo dopo alcune ore.

CAPITOLO I

MAX PLANCK. DALLA MUSICA ALLA FISICA

Le ricerche degli altri fisici che alla fine dell'Ottocento e all'inizio del Novecento si interessavano dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia, segnavano il raggiungimento di una fase della conoscenza scientifica dominata dalla certezza del pieno successo raggiunto nella comprensione dei fenomeni macroscopici. Gli atomi erano i mattoni con i quali Dio aveva costruito il mondo fisico, l'elettromagnetismo sembrava fornire un inquadramento teorico rigoroso e ben verificato sperimentalmente di tutti i fenomeni elettrici, magnetici e luminosi, il calore e la temperatura trovavano eccellente interpretazione nelle teorie statistiche, la meccanica appariva ormai pienamente sistemata, mentre la teoria della gravitazione universale spiegava correttamente il moto dei pianeti e rendeva pieno conto dei fenomeni astronomici. La fiducia nella validità universale della fisica classica aveva inoltre pieno riscontro nei grandi successi delle sue applicazioni tecnologiche, che mettevano in evidenza una svolta della rivoluzione industriale, portando alla diffusione dell'impiego dell'elettricità, del telegrafo, del telefono e dell'illuminazione e all'avvio delle comunicazioni radio a distanza. A incrinare queste sicurezze, tuttavia, non mancavano alcuni sottili elementi di contraddizione, riguardanti diversi fatti sperimentali che la fisica classica non riusciva in alcun modo a inquadrare nella sua struttura teorica.

Il 19 ottobre 1900, questa situazione di confusa incertezza trovò una soluzione inaspettata all'Università di Kiel con la presentazione di una relazione di Max Planck a una riunione della Deutsche Physikalische Gesellschaft con l'annuncio di aver risolto il dilemma della emissione del corpo nero. Da quel giorno la fisica non fu più la stessa.

Max Planck (1858-1947) era nato a Kiel nella famiglia di un professore di giurisprudenza, famiglia in cui nonno e bisnonno paterno erano famosi teologi di Göttingen, appartenenti quindi a un ambiente intellettuale in cui la cultura della buona classe media tedesca era di casa e dove la sera spesso si assisteva a piccoli concerti locali nei quali si esibiva anche Max Planck che, già durante il periodo delle elementari, sembrava avviarsi a una carriera di musicista piuttosto che di fisico poiché dimostrava ottime doti musicali, suonava bene il piano e il violoncello, componeva canzoncine e piccoli pezzi e perfino un'operetta per le serate musicali nel salotto di casa, cantava in un coro giovanile, suonava l'organo in chiesa e frequentava

case di amici dove le arti musicali erano ampiamente coltivate. Anche il padre di Max Planck amava la musica e spesso la sera si esibiva al piano suonando opere del suo musicista preferito, Beethoven. Ai concerti a casa Planck prendevano spesso parte scienziati importanti come Lise Meitner, e alcune volte perfino quattro Premi Nobel come Otto Hahn, Max von Laue, Arnold Sommerfeld, e Albert Einstein.

Nel 1867 la famiglia Planck si trasferì a Monaco dove Max fu iscritto al ginnasio Maximilian e fu preso in tutela da Hermann Müller, il suo professore di matematica, che gli insegnò astronomia e meccanica oltre che matematica e gli fece conoscere l'esistenza del principio di conservazione dell'energia. Planck terminò il liceo all'età di diciassette anni. Nonostante le indubbie doti di musicista, Planck non ebbe dubbi nella scelta della sua futura carriera e scelse di studiare fisica. Nel 1874 si iscrisse all'Università di Monaco e poi nel 1877 si trasferì all'Università Friedrich Wilhelm di Berlino, seguendo i corsi di fisica di Hermann von Helmholtz (1821-1894) e di Gustav Kirchhoff e quello di matematica di Karl Weierstrass (1815-1897). Nelle sue memorie scrisse che Helmholtz preparava poco le sue lezioni, che sbagliava a fare calcoli alla lavagna e risultava abbastanza noioso, mentre invece Kirchhoff era sempre ben preparato e interessante da ascoltare, ma che nessuno era così interessante come Weierstrass come docente. In ogni caso Planck divenne un buon amico di Helmholtz e dopo aver letto una serie di lavori di Clausius scelse la termodinamica come soggetto dei suoi studi.

Nell'ottobre del 1878 superò gli esami di qualificazione e nel febbraio 1879 difese la tesi che aveva preparato, intitolata *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärme-theorie*¹. Nel giugno 1880, dopo aver insegnato per qualche tempo nella sua vecchia scuola liceale di Monaco, presentò la sua tesi di abilitazione all'insegnamento intitolata *Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen*², divenendo così un *privat Dozent* a Monaco in attesa di ottenere una posizione accademica.

Sebbene per il momento ignorato dalla comunità accademica, continuò a lavorare nel campo della teoria del calore sempre concentrato al massimo sul problema dell'entropia e, senza rendersene conto, scoprì un nuovo formalismo analogo a quello di Gibbs. Finalmente nell'aprile del 1885 l'Università di Kiel lo assunse come professore associato di fisica teorica. In quattro anni fu chiamato come successore di Kirchhoff alla Friedrich-Wilhelm-Universität di Berlino, molto probabilmente grazie all'intervento di Helmholtz, e nel 1892 divenne professore ordinario (fig. 1). All'inizio del 1900 pubblicò una serie di lavori che restano pietre miliari della ricerca di termodinamica (Planck 1900 a, b, c, d; 1901, 1903, 1906, 1914) e della nuova soluzione quantistica al concetto di energia. Nel 1907 gli fu

¹ Sulla seconda legge della termodinamica.

² Condizioni di equilibrio di corpi isotropi a diverse temperature.

anche offerta la cattedra di Boltzmann a Vienna ma rifiutò, preferendo restare Berlino. Nel 1909, fu invitato alla Columbia University di New York a tenere una serie di lezioni che furono tradotte e co-pubblicate da Albert Potter Wills (1873-1937). Nel 1918 ricevette il premio Nobel per la fisica con la motivazione: «in riconoscimento dei servizi resi all'avanzamento della fisica con la sua scoperta dell'energia dei quanti» (fig. 2), e nel 1926 andò definitivamente in pensione dalla sua cattedra di Berlino, alla quale successe Erwin Schrödinger.



Figura 1 – Max Planck da giovane nel 1888.



Figura 2 – Max Planck ai tempi del premio Nobel (1918).

Planck, uomo profondamente religioso, considerava lo scienziato come un uomo di religione e di fede. A questo proposito scrisse che: «sia la religione che la scienza richiedono che uno creda in Dio. Per un credente Dio è all'origine delle cose, per uno scienziato è alla fine di ogni pensiero. Per il primo è il fondamento e per il secondo la spiegazione della realtà».

Nel 1889 Planck si era trasferito all'Università di Berlino, dove nel 1892 successe a Kirchhoff come professore di fisica. A Berlino, per l'influenza di Kirchhoff, erano in corso molti lavori sperimentali sull'emissione del corpo nero e questo non poteva non spingerlo a riflettere sull'incapacità della teoria classica a spiegarne la curva di emissione.

Max Planck che aveva una formazione classica dovuta alla frequentazione dei suoi maestri Hermann von Helmholtz e Gustav Kirchhoff, era convinto che il secondo principio della termodinamica fosse un principio assoluto e non accettava l'interpretazione probabilistica suggerita da Ludwig Boltzmann che sosteneva che l'aumento di entropia nell'evoluzione spontanea dei sistemi fisici fosse giustificato dal fatto che era molto più probabile della diminuzione. Il pensiero di Boltzmann sul secondo principio della termodinamica è rappresentato molto bene nella frase scherzosa e satirica di Arthur Eddington (1882-1944), tratta dal suo libro *The Nature of the Physical World* (Eddington 1928):

If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations – then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation – well, these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation³.

Eddington era diventato famoso per il suo testo sulla teoria della relatività che illustrava la spedizione che aveva condotto in collaborazione con Sir Frank Watson Dyson (1868-1939) per studiare l'eclissi solare del 29 maggio 1919, spedizione che fornì la prima prova sperimentale della validità della teoria generale della relatività.

Alla fine del XIX secolo era molto accesa la discussione tra matematici e fisici sulla natura del secondo principio della termodinamica e sul suo rapporto con la meccanica Hamiltoniana. Boltzmann aveva sempre confutato il famoso teorema di ricorrenza di Henri Poincaré (1854-

³ 'Se qualcuno vi fa notare che la vostra teoria dell'universo è in disaccordo con le equazioni di Maxwell, tanto peggio per le equazioni di Maxwell. Se poi è contraddetta dalle osservazioni – bene questi sperimentali qualche volta imbrogliono le cose. Ma se si scopre che la vostra teoria è in disaccordo con il secondo principio della termodinamica non ci sono speranze; non c'è niente da fare se non cadere nella più profonda umiliazione'.

1912) che stabilisce che, nell'evoluzione di un sistema dinamico che ha uno spazio delle fasi limitato, il sistema può trovarsi in uno stato arbitrariamente vicino a quello di partenza dopo un tempo sufficientemente lungo. Boltzmann aveva mantenuto fede all'idea che il secondo principio della termodinamica avesse una natura statistica, in quanto stati ordinati della materia sono per definizione meno probabili di quelli disordinati e quindi è altamente improbabile che l'entropia possa diminuire. Il fisico Johann Josef Loschmidt (1821-1895) obiettò a Boltzmann che il suo teorema H trascurava le correlazioni dovute alle collisioni delle particelle del gas e nel 1896 il matematico tedesco Ernst Zermelo (1871-1953), famoso per aver sviluppato la prima vera teoria assiomatica degli insiemi, sostenne che le equazioni statistiche della dinamica classica di Hamilton sono perfettamente reversibili nel tempo e che quindi lo sono anche le equazioni probabilistiche. Di conseguenza secondo lui l'entropia non cresceva né decresceva in un processo statistico ma restava semplicemente costante. A illustrazione della sua posizione, Zermelo ricorse al teorema della ricorrenza di Poincaré che stabilisce che qualsiasi stato di un sistema fisico deve necessariamente ricomparire molte volte durante la sua evoluzione, concludendo che il secondo principio della termodinamica è inconsistente con la dinamica di Hamilton (Zermelo, 1896). Boltzmann però dimostrò che il teorema della ricorrenza era consistente con il punto di vista statistico e che processi fisici spontanei che portassero a una diminuzione dell'entropia non erano proibiti, in linea di principio, dal secondo principio, ma solo estremamente improbabili (Boltzmann, 1897). Un esempio tipico del ragionamento di Boltzmann è quello rappresentato da un gas contenuto in una scatola divisa a metà da una parete in modo tale che metà scatola sia vuota e l'altra metà riempita di gas. Se la parete viene rimossa, le particelle di gas si diffondono in tutta la scatola. Per il teorema di Poincaré, dopo un tempo abbastanza lungo tutte le particelle dovrebbero ritornare nella porzione iniziale nella prima metà della scatola, anche se con posizioni e velocità diverse da quelle iniziali. Questo risultato sembrava contraddire il secondo principio della termodinamica. In effetti, Boltzmann, rispondendo alle critiche di Zermelo sull'apparente contraddizione tra meccanica e termodinamica, fece notare che bisogna considerare che il tempo di ricorrenza può essere talmente lungo da vanificare qualsiasi tentativo di verifica sperimentale, stimando che per un sistema di N particelle il tempo di ricorrenza è di circa e^N secondi, ben maggiore dell'età dell'Universo se N è abbastanza grande. Il calcolo di Boltzmann fu dimostrato corretto da un teorema, noto come lemma di Kac, dovuto al matematico ebreo-polacco Mark Kac (1914-1984), membro della scuola di matematica dell'Università di Lwów e successivamente professore alla Cornell University negli Stati Uniti.

Inizialmente Planck era convinto della validità generale della legge di Wien, che sembrava riprodurre correttamente l'emissione del corpo nero a basse frequenze. Dovette però ricredersi quando nuove e più precise misure, effettuate proprio a Berlino, mostrarono che anche nella regione del

lontano infrarosso la curva sperimentale deviava fortemente dalla legge di Wien, variando quasi linearmente con la temperatura invece che con legge esponenziale.

Per riprodurre teoricamente la curva sperimentale dell'emissione del corpo nero, Planck considerò una cavità con dentro un gran numero di dipoli oscillanti che emettendo e assorbendo radiazione, restasse in equilibrio termico, cioè si stabilizzasse a un valore costante dell'entropia. A grandi lunghezze d'onda, la curva teorica doveva riprodurre un andamento quasi lineare, mentre a frequenze elevate doveva allontanarsi completamente dall'andamento della curva di Wien.

In effetti, la teoria dell'elettromagnetismo classico prevedeva una emissione di energia infinita per la radiazione di un corpo nero, in completo disaccordo con l'esperienza sperimentale che mostrava invece una curva a 'campana' le cui ali tendevano a zero.

Ricordiamo ancora che un corpo nero è un corpo in equilibrio termico con il mondo esterno, capace di assorbire tutte le radiazioni che lo investono, che può essere correttamente rappresentato da una scatola chiusa nella quale sia stato praticato un piccolissimo foro dal quale vengono emesse tutte le possibili radiazioni elettromagnetiche, con una distribuzione spettrale delle frequenze che dipende solo dalla temperatura delle pareti della scatola, indipendentemente dalla natura del materiale di cui è composta. La radiazione emessa è generata dagli elettroni dispersi nelle pareti della scatola, che oscillano come piccole antenne intorno alle loro posizioni di equilibrio. Partendo da questi primi principi Planck si pose il problema di stabilire un'espressione accettabile per l'energia U della radiazione elettromagnetica in equilibrio termico all'interno della scatola.

Poiché la densità spettrale era determinata ad alte frequenze dall'entropia S della radiazione mentre nella regione delle basse frequenze il termine dominante era l'energia media U degli oscillatori, Planck cercò di interpolare tra i contributi dell'energia media e dell'entropia, arrivando all'espressione

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

che descriveva con grande accuratezza la curva sperimentale. Questa relazione, nota come legge di Planck, fu, come detto, da lui presentata il 19 ottobre del 1900 a una riunione della Deutsche Physikalische Gesellschaft e pubblicata il 14 dicembre negli atti della società e poi negli «Annalen der Physik» (Planck 1900 a, b, c, d).

Per giungere a questa conclusione Planck era stato costretto ad abbandonare la sua cieca fiducia nella verità assoluta del secondo principio della termodinamica e ad accettare l'interpretazione probabilistica di Boltzmann (fig. 3).

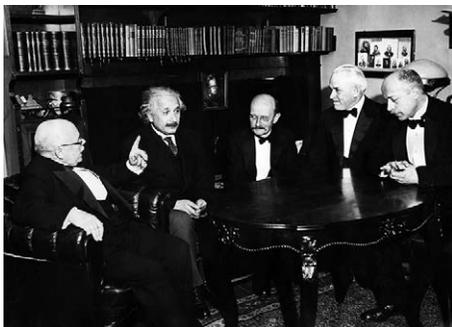


Figura 3 – Nernst, Einstein, Planck, Millikan e von Laue a una cena l'undici novembre 1931 a Berlino in onore di von Laue.

Inoltre, per evitare che ad alte frequenze la sua formula divergesse come quella di Wien, dovette fare un'ipotesi che al momento sembrava assolutamente folle e che invece si rivelò di importanza fondamentale per la nascita della meccanica quantistica. L'ipotesi di Planck era che l'energia U_N degli oscillatori del corpo nero non fosse continua, ma fosse la somma di quantità discrete che chiamò quanti di energia (Planck 1901), dal latino *quantum* che vuol dire quantità finita.

A questo proposito scrisse nel 1901 che «Hierzu ist es notwendig U_N nicht als eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern als eine discrete, aus einer ganzen Zahl von endlichen gleichen Teilen zusammengesetzte Größe aufzufassen»⁴.

L'energia di un quanto alla frequenza ν era proporzionale alla frequenza della radiazione ed era data dalla relazione $E = h\nu$. L'ipotesi che l'energia non fosse continua ma discreta e che nel caso degli atomi si manifestasse in quanti, rappresentava un cambiamento di paradigma così fondamentale per la fisica da cambiarne completamente la struttura per quanto riguardava le particelle elementari, gli atomi e le molecole, creando una situazione di totale scompiglio nella comunità fisica che non riusciva a capire come l'energia, che era stata da sempre per definizione una grandezza fisica continua, fisicamente paragonabile a un fluido, cioè all'ideale di un sistema continuo, fosse divenuta di colpo una grandezza discreta, espressa in termini di questi stravaganti oggetti luminosi, i quanti di luce.

All'inizio Planck ebbe difficoltà a giustificare teoricamente la formula ottenuta e per molto tempo considerò la sua ipotesi più come un trucco matematico che come una vera teoria fisica. Nel 1931, ricordando quel periodo scrisse:

⁴ 'Da questo punto di vista è necessario concepire l'energia U_N di N oscillatori non come una variabile continua divisibile all'infinito, ma come una grandezza discreta formata da un multiplo intero di parti finite tutte eguali tra di loro'.

Posso descrivere tutto il procedimento come un atto di disperazione, poiché per natura sono un uomo pacifico e nemico d'incerte avventure. In realtà avevo combattuto per sei anni col problema dell'equilibrio tra radiazione e materia senza arrivare a nessun risultato. Mi rendevo conto che questo problema era d'importanza fondamentale per la fisica e sapevo che la formula che descriveva la distribuzione dell'energia [...] doveva essere trovata a qualsiasi prezzo, tranne che per l'inviolabilità delle due leggi della termodinamica.

Nell'ambiente della fisica dell'inizio del XX secolo il lavoro di Planck passò quasi inosservato. L'idea che l'energia fosse emessa o assorbita in quantità discrete era così nuova e originale che sembrava difficile conciliarla con lo schema della fisica classica. Altrettanto difficile da digerire era la comparsa di una nuova costante universale, la costante di Planck h , che specificava l'energia degli oscillatori in funzione della frequenza. Fu solo grazie alla genialità di Albert Einstein che la teoria dei quanti si affermò definitivamente. Nel periodo 1905-1907 Einstein chiarì la natura quantistica dell'effetto fotoelettrico introducendo il concetto di quanto di luce, il fotone, cui associò una quantità di moto $h\nu/c$ anch'essa quantizzata (Einstein 1906, 1912). Einstein spiegò l'effetto fotoelettrico assumendo che fosse prodotto solo da fotoni di energia $h\nu$ superiore ad un valore minimo $h\nu_0$ (con ν_0 frequenza di soglia specifico di ogni metallo). Solo dopo venti anni la natura ondulatoria delle particelle elementari e quella corpuscolare della radiazione elettromagnetica avrebbero assunto uno status definitivo nella nuova fisica, grazie ai dati sperimentali ricavati dalla diffrazione degli elettroni e dall'effetto Compton che provavano la giustezza delle idee di Einstein. Queste idee di Einstein erano decisamente rivoluzionarie, perché associavano l'energia di un pacchetto di energia luminosa, il fotone, alla sua frequenza, grandezza fisica caratteristica delle onde e non delle particelle, mentre introducevano per un'onda luminosa l'idea d'impulso, caratteristica invece delle particelle.

CAPITOLO II

LOUIS DE BROGLIE E IL PRIMO CONVEGNO SOLVAY

L'ipotesi di Planck fu seguita poco dopo da un'ipotesi equivalente, avanzata durante la discussione della sua tesi di dottorato dal nobile italo-francese Louis Victor Pierre Raymond De Broglie (1892-1987), discendente di un'antica famiglia nobiliare piemontese che aveva contribuito alla storia della Francia con vari personaggi, marescialli, politici e diplomatici di grande rilievo nazionale. Il primo a rompere la tradizione familiare e dedicarsi alla scienza era stato però il fratello maggiore Maurice, che, sebbene destinato secondo le ferree leggi della nobiltà francese a una carriera nella marina militare, decise di non scegliere questo tipo di vita per abbracciare invece gli studi di fisica, divenendo allievo di Paul Langevin (1872-1946) al Collège de France, dove ottenne il dottorato nel 1908. Non avendo problemi di carattere economico, Maurice pensò bene di continuare la sua carriera di fisico sperimentale, attrezzando a laboratorio la sua casa di Parigi a due passi dall'Étoile (fig. 1).



Figura 1 – Louis De Broglie nel 1929.

Nel frattempo anche Louis si era trasferito a Parigi dove frequentò il prestigioso Lycée Janson de Sailly, diplomandosi nel 1909. Le sue idee erano però molto diverse da quelle del fratello. Infatti, dopo il diploma entrò sì alla Sorbona, ma nella facoltà di Lettere, dove studiò Storia medioevale con l'idea di perseguire, dopo la laurea, una tranquilla carriera nella diplomazia. Nel giro di qualche anno, però, cambiò idea quando all'inizio del 1911, Walther Nernst (1864-1941), professore a Göttingen, propose di organizzare un convegno internazionale di fisica, centrato sui problemi della nascente teoria dei quanti. Ottenuto il via libera da Max Planck, il boss della fisica tedesca, Nernst ebbe la fortuna di entrare in contatto con il chimico e industriale belga ricco sfondato Ernest Solvay, allora settantatreenne, che si offrì come sponsor dell'evento. Così, il 30 ottobre 1911 si aprì a Bruxelles il Conseil Solvay, con tema *La Théorie du Rayonnement et les Quanta*. Sotto l'inappuntabile regia dell'olandese Hendrik Lorentz, i ventitré fisici più importanti dell'epoca, tra cui Einstein, si riunirono per discutere gli ultimi sviluppi della loro scienza. Il congresso ebbe un successo strepitoso e gli organizzatori decisero di trasformare l'esperienza in un appuntamento periodico. Nacquero così quelle conferenze Solvay che avrebbero avuto un ruolo fondamentale nella definitiva affermazione della meccanica quantistica.

Curatore dei *proceedings* di questo primo convegno Solvay fu proprio Maurice De Broglie che, una volta tornato a Parigi, finì con il coinvolgere anche il fratello minore nel lavoro editoriale. Quando Louis lesse i resoconti delle relazioni tenute dagli scienziati presenti, restò particolarmente affascinato dai misteriosi 'quanti' che Planck aveva introdotto appena dieci anni prima e maturò così la decisione di gettare alle ortiche la carriera diplomatica e seguire le orme del fratello maggiore.

Dopo due anni di studio alla Sorbona Louis ottenne nel 1913 la *Licence des Sciences* (una sorta di laurea di primo livello) in fisica e matematica e subito dopo fu chiamato nell'esercito francese dove, grazie a una raccomandazione del fratello e anche alle sue competenze di fisica, fu assegnato al corpo degli ingegneri. Meno di un anno dopo scoppiò la Prima guerra mondiale e Louis riuscì così a evitare le terribili trincee del fronte occidentale, nelle quali i francesi persero quasi quattro milioni di uomini. Divenne invece uno dei telegrafisti che operavano nella stazione radio sulla torre Eiffel, dove rimase in servizio fino al 1919.

Riprese quindi gli studi per conseguire il dottorato in fisica sotto la guida di Langevin, uno dei pochi fisici francesi che a quei tempi era aggiornato sugli sviluppi teorici più recenti della fisica. Seguendo i suoi corsi al Collège de France, De Broglie acquisì in breve tempo solide basi di teoria della relatività e di meccanica quantistica.

Continuò comunque a bazzicare regolarmente la casa-laboratorio del fratello Maurice, che nel frattempo era diventato un esperto nello studio dei raggi X, uno degli argomenti caldi dell'epoca.

Nel corso degli studi, Louis de Broglie trovò un alleato in Albert Einstein, che nel 1905 aveva avanzato la coraggiosa ipotesi secondo la qua-

le l'energia di un'onda elettromagnetica era da considerarsi come fatta di corpuscoli di piccolissime dimensioni e che fosse localizzata nei *quanti di luce* (*Lichtquanten*) indipendentemente proposti da Planck, idea che permetteva di spiegare le peculiari proprietà esibite dall'effetto fotoelettrico dimostrando tra le altre cose come le *Lichtquanten* di Planck fossero in tutto e per tutto analoghi a particelle del tipo degli elettroni e dei protoni. De Broglie studiò con attenzione questi lavori e nel 1922 ne discusse l'importanza in due pubblicazioni teoriche. In due articoli successivi (Einstein 1906, 1912) Einstein era poi ritornato sul tema dei quanti di luce, dimostrando, tra le altre cose, come la legge di Planck sullo spettro del corpo nero implicasse la necessità di attribuire a un quanto di luce di lunghezza d'onda λ proprietà specifiche che richiama i *Lichtquanten* di Planck.

Nel frattempo, nell'autunno del 1921 ebbe luogo a Bruxelles la terza conferenza Solvay (la prima dopo la fine della guerra) intitolata *Atomes et électrons*. Nonostante la presenza del fratello tra gli invitati al convegno Louis non riuscì a parteciparvi. Louis giurò a sé stesso che nel futuro sarebbe riuscito a partecipare a una conferenza Solvay, non più come un estraneo ma questa volta come invitato per via delle sue scoperte.

Intanto l'idea dei quanti di luce prendeva sempre più piede, dapprima nel dicembre 1921 grazie all'attribuzione del premio Nobel ad Einstein «per i servizi resi alla fisica teorica e specialmente per la sua scoperta della legge dell'effetto fotoelettrico», e poi nel maggio 1923 per la comparsa su «Physical Review» di un articolo di Arthur Compton (1892-1962), un fisico sperimentale americano della Washington University di Saint Louis, nel quale appariva l'ipotesi che quando un quanto associato a un raggio X è soggetto a diffusione e incontra uno sciame di elettroni, spende interamente la sua energia e il suo impulso su un solo elettrone che a sua volta diffonde il raggio in una direzione definita (Compton 1923). La scoperta dell'effetto Compton fu immediatamente confermata da esperimenti di Louis de Broglie. La concordanza tra esperimenti e teoria mostrò chiaramente che la diffusione era un fenomeno quantistico e che un quanto di radiazione portava con sé non solo l'impulso ma anche l'energia. I quanti di luce entrarono così definitivamente a far parte della fisica moderna; ma il termine 'fotone' dovette aspettare ancora qualche anno, quando la fantasia del chimico americano Gilbert N. Lewis (1875-1946) nel 1926 lo fece divenire parte integrante del linguaggio chimico.

Questi sviluppi facevano avvertire in maniera ancora più acuta la mancanza di una teoria in grado di conciliare le due anime, quella ondulatoria e quella corpuscolare, della luce. Nell'estate del 1923 Louis de Broglie decise di affrontare il problema, partendo da due ipotesi rivoluzionarie: la prima era che i quanti di luce fossero dotati di una massa piccolissima ma non nulla (dell'ordine dei 10^{-50} grammi); la seconda, che non solo ai quanti di luce ma anche a *ogni* corpo dotato di massa, fosse possibile attribuire un aspetto ondulatorio (De Broglie 1924). Di queste due idee la prima fu destinata al cestino della storia, ma la seconda idea si rivelò un ingrediente fondamentale della nuova meccanica quantistica.

De Broglie partì supponendo che a un corpuscolo di massa m in moto fosse associato un qualche 'fenomeno periodico' che, per il corpo in quiete, avesse frequenza $\nu = \nu_0 \gamma$ con $\nu_0 = mc^2/h$, dove mc^2 è l'energia di riposo, e che avesse un'energia pari a $mc^2 \gamma$, dove γ è il fattore di Lorentz

$$\gamma = \frac{c}{\sqrt{c^2 - u^2}}$$

in cui c è la velocità della luce e u la velocità del corpo in movimento. Per effetto Doppler trasversale, cioè a causa della variazione di frequenza delle onde ritornate indietro rispetto a quelle propagatesi in avanti rispetto a un osservatore stazionario, si sarebbe invece dovuto misurare una frequenza pari a:

$$\nu = \nu_0 / \gamma$$

Per risolvere questa discrepanza tra le predizioni dell'effetto Doppler e le conclusioni della meccanica classica, de Broglie introdusse l'idea di «une onde fictive, associée au mouvement du mobile» di frequenza ν , dimostrando quindi che se a un certo istante il fenomeno periodico associato alla particella è in fase con l'onda, questo accordo persisterà a tutti i tempi. L'evoluzione dell'onda accompagna l'evoluzione della particella. Nel caso di un elettrone che ruota intorno a un nucleo atomico l'elettrone, dopo aver fatto un giro completo, si troverà nuovamente in fase con l'onda ad esso associata, il che implica che la quantità

$$\frac{m\gamma v^2}{h} T$$

sia un numero intero, condizione che corrisponde alla relazione di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld, perché nella situazione descritta l'integrale J dell'azione lungo un periodo è proprio

$$J = m\gamma v^2 T$$

che quindi risulta pari a un multiplo intero della costante di Planck. È facile immaginare l'eccitazione che dovette provare de Broglie di fronte alla scoperta di questa semplicissima derivazione delle celebri regole di quantizzazione, tant'è vero che essa venne immediatamente presentata in una nota pubblicata nella sessione del 10 settembre 1923 dei *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. In due note successive, pubblicate rispettivamente il ventiquattro settembre e l'otto ottobre, de Broglie approfondì le conseguenze della sua teoria, dimostrando che la velocità v della particella coincideva con la velocità di gruppo dell'onda fittizia, che chiamava *onda di fase*. Il moto della particella era determinato dall'imposizione che se-

guisse, in ogni punto della sua traiettoria, il raggio determinato dalla sua onda di fase (ovvero la direzione perpendicolare alla superficie di uguale fase dell'onda). Ne seguiva che il percorso della particella poteva essere calcolato usando il principio di minima azione o principio variazionale di Pierre de Fermat, e questo rendeva la sua teoria capace di riottenere facilmente le condizioni di quantizzazione assunte da Bohr come un postulato. Il principio di Fermat, enunciato dal matematico francese Pierre de Fermat nel 1650 circa, prende anche il nome di principio di minima azione, e stabilisce che fra tutti i possibili cammini che può seguire per andare da un punto a un altro, la luce segue il cammino che richiede il tempo più breve. Il principio variazionale di Fermat è molto utilizzato in meccanica analitica e in dinamica oltre che in ottica, soprattutto per il suo significato cognitivo che dà importanza agli aspetti logici della minima azione. A questo punto de Broglie concluse trionfante che il legame fondamentale che unisce i due grandi principi dell'ottica geometrica e della dinamica era ormai messo in piena luce. Ne seguì la straordinaria predizione per cui *ogni tipo di particella*, ad esempio un elettrone, poteva essere diffratto sotto opportune condizioni. Nei mesi successivi de Broglie mise ordine nei risultati ottenuti e scrisse una prima esposizione sistematica della sua teoria, che diventerà poi la sua tesi di dottorato (De Broglie 1925). Intitolata semplicemente *Recherches sur la théorie des quanta*, la tesi fu presentata nell'estate del 1924 ma fu discussa dalla facoltà di Scienze della Sorbona solo il 25 novembre. Nella sua tesi, De Broglie portando alle estreme conseguenze l'ipotesi che la luce avesse una doppia natura ondulatoria e corpuscolare, insisté sul concetto di onda di fase, scrivendo che

L'atome de lumière équivale en raison de son énergie totale à une radiation de fréquence ν est le siège d'un phénomène périodique interne qui, vu par l'observateur fixe, a en chaque point de l'espace même phase qu'une onde de fréquence ν se propageant dans la même direction avec une vitesse sensiblement égale (quoique très légèrement supérieure) à la constante dite vitesse de la lumière.

Il comitato esaminatore comprendeva, oltre al presidente Jean Perrin (1870-1948), il matematico Élie Cartan (1869-1951), uno dei fondatori della moderna geometria differenziale, il cristallografo Charles Mauguin (1878-1958) e ovviamente Paul Langevin, supervisore di de Broglie. I quattro membri della giuria si trovarono in grande imbarazzo nel giudicare la tesi che a loro avviso era formalmente corretta e molto ben scritta, ma conteneva concetti nuovi e strani come quello di 'onda di fase' che sembravano non avere la minima attinenza con la realtà. Dopo una lunga discussione, alla fine il candidato fu promosso e la sua tesi accettata con la frase «pour avoir poursuivi avec une maîtrise remarquable un effort qui devait être tenté pour vaincre les difficultés aux milieux desquelles *étaient* les physiciens».

Come è facile immaginare, Perrin e Mauguin furono i più perplessi nel notare la totale assenza di riscontri sperimentali. In effetti, de Broglie

aveva chiesto a un collaboratore di suo fratello, tale Alexandre Dauvillier esperto di elettronica, di provare ad effettuare un esperimento di diffrazione su fasci di elettroni. Sfortunatamente, Dauvillier in quel periodo era totalmente assorbito da esperimenti su una nuova tecnologia, la televisione, che proprio allora stava muovendo i suoi primi passi e non ebbe modo di accontentarlo. In realtà, l'esperimento che avrebbe fatto comodo a de Broglie *era già stato fatto*: fenomeni di diffrazione elettronica erano stati studiati negli anni 1921-1923 da Clinton Joseph Davisson (1881-1958) e Charles Henry Kunsman (1890-1923) nei laboratori della Western Electric Company di New York. Nel luglio del 1925 Walter Elsasser (1904-1991) aveva fornito le basi per l'interpretazione corretta di questi esperimenti, dopo aver letto i lavori di de Broglie. La conferma definitiva dell'aspetto ondulatorio degli elettroni arriverà solo nel 1927 grazie agli esperimenti di Davisson e Lester Halbert Germer (1896-1971) (Davisson, Germer 1927) e di George Paget Thomson (1892-1975), figlio di Joseph John Thomson che nel 1897 aveva scoperto gli elettroni (Thomson 1927). La tesi di de Broglie venne prodotta in tre copie dattiloscritte, una delle quali rimase a Langevin che la inviò a Einstein per un parere. Einstein ricevette la tesi nel dicembre del 1924 e ne restò subito impressionato. In una lettera a Langevin disse poi che de Broglie aveva sollevato un angolo del grande velo. Einstein non si limitò però alle sole lodi private, ma citò favorevolmente la tesi in un importante articolo sulla teoria quantistica dei gas ideali, pubblicato nel febbraio del 1925.

Caratteristico dell'interpretazione data da De Broglie della meccanica quantistica, fu il concetto di onda pilota per definire la sua ipotesi sul comportamento ondulatorio della materia. De Broglie considerava una particella come un pacchetto d'onda in continua vibrazione, guidato nel suo movimento da un campo 'pilota' esteso su tutto lo spazio e dimostrava che la lunghezza d'onda associata al comportamento ondulatorio della particella era inversamente proporzionale alla sua quantità di moto. Nella fisica ottocentesca la materia aveva un comportamento corpuscolare regolato dalla dinamica di Newton, mentre la radiazione elettromagnetica aveva un comportamento ondulatorio governato dalle equazioni di Maxwell. Con la meccanica quantistica le particelle di materia diventarono invece onde, e la radiazione elettromagnetica diventò un insieme di particelle, i fotoni. Nel 1944 Louis de Broglie divenne il sedicesimo membro eletto all'Académie Française, per poi occupare la posizione di segretario perpetuo dell'Académie.

Le misure di diffrazione di elettroni non erano state programmate per dimostrare il comportamento ondulatorio degli elettroni, ma solo per studiare la struttura della superficie del cristallo di nickel. In particolare, i due fisici della Bell Telephone, utilizzando raggi di elettroni di energia cinetica fino a 1500 eV, bombardarono la superficie del cristallo e misurarono la dipendenza dall'angolo di riflessione dell'intensità del raggio di elettroni riflessi identificando diversi massimi e minimi di intensità e dimostrando che l'intensità era eguale a quella prevista da Bragg

nei suoi esperimenti sui raggi X. Questo risultato sembrava misterioso e sorprendente anche se veniva da un laboratorio con un'impeccabile reputazione internazionale. Nel 1926 perfino Max Born, direttore dell'istituto di fisica e teorico di fama internazionale, pubblicò un articolo nel quale cercava di spiegare questi dati sviluppando tutti gli algoritmi necessari per trattare la collisione di elettroni con un atomo come un fenomeno di diffrazione di onde di de Broglie. In questo articolo Born introdusse per la prima volta il concetto di probabilità nella meccanica quantistica, nel senso che l'ampiezza dell'onda specificava la probabilità per la particella di muoversi in una data direzione. Negli anni Venti anche il fisico tedesco Walter Maurice Elsasser (1904-1991) (fig. 2) aveva però già effettuato una serie di esperimenti a Göttingen che supportavano quelli di Davisson e Germer, mostrando che la natura ondulatoria della materia poteva essere messa in evidenza proprio usando la diffrazione degli elettroni. Elsasser si era iscritto all'università di Göttingen dove iniziò a seguire i corsi tenuti dal premio Nobel Phillip Lenard (1862-1947), un fervente nazista, molto impegnato politicamente.

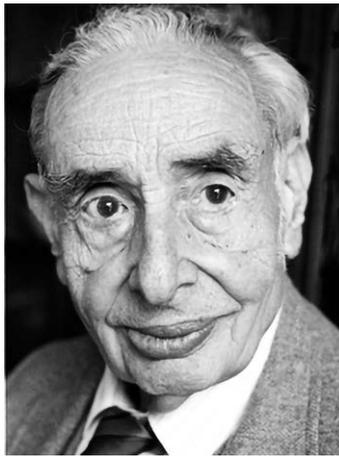


Figura 2 – Walter Elsasser.

Il giovane Elsasser, sentendo il richiamo della sua origine ebraica, non resistette a lungo ai proclami politici che Lenard imponeva agli ascoltatori con la sua divisa nazista e con la svastica appuntata su petto, e si trasferì all'università di Monaco dove cominciò a lavorare con Wilhelm Wien su problemi di tecnica sperimentale e dove seguì i seminari di Sommerfeld sugli sviluppi della fisica atomica. Le lezioni di Sommerfeld lo impressionarono a tal punto da spingerlo a studiare la nuova fisica atomica. Inoltre a Monaco conobbe Heisenberg che predicava in giro il divertimento e l'interesse della fisica atomica e anche i discorsi di Heisenberg contribuirono a entusiasmarlo e a spingerlo a leggere la letteratura scientifica sull'argomen-

to. In seguito ricordava spesso ai suoi amici un lavoro di James Franck di Göttingen sugli stati eccitati di atomi allo stato gassoso, sulla misura delle righe spettrali e soprattutto sui calcoli delle orbite elettroniche in completo disaccordo con la meccanica classica. Nel periodo della sua gioventù a Monaco in cui era un entusiastico scalatore delle prealpi bavaresi, decise di divenire un fisico sperimentale sotto la guida di Wien, ma ne fu dissuaso da un membro dell'istituto che gli fece notare come tutti i collaboratori di Wien fossero nazisti, in maggioranza iscritti al partito, e che gli suggerì di spostarsi a Göttingen dove insegnava James Franck. Elsasser a questo punto chiese a Sommerfeld di scrivere una lettera di presentazione a James Franck (1882-1964) (fig. 3) che subito lo accettò come candidato per il dottorato in fisica. La reputazione internazionale di Born e di Franck attraeva molti studenti stranieri a Göttingen, tra i quali Robert Oppenheimer, Robert Brode, Howard Percy Robertson e Patrick Blackett. Nel maggio 1925, Walter Elsasser trovò nella biblioteca dell'istituto due lavori recenti di Einstein sulla teoria quantistica dei gas nei quali l'autore mostrava che alcuni gas si comportano più come pacchetti d'onda che come particelle. Già venti anni prima Einstein aveva osservato che la luce, che chiunque considerava movimento di onde, aveva anche proprietà particellari e che era assorbita ed emessa in forma di pacchetti di onda, i quanti. Einstein aveva anche dimostrato che la tesi di laurea di Louis de Broglie discuteva l'idea che tutte le particelle elementari della materia avevano proprietà caratteristiche delle onde e aveva anche presentato una semplice formula che collegava la lunghezza d'onda con la velocità della particella. Elsasser non era del tutto convinto che i massimi e i minimi osservati da Davisson e Kunsman fossero una prova sicura dell'esistenza di un processo di diffrazione degli elettroni, simile a quello osservato per i raggi X da Röntgen.



Figura 3 – James Franck.

Per spiegare il fenomeno osservato, decise di calcolare l'energia degli elettroni necessaria per produrre dei massimi e ottenne un risultato convincente. Poiché però gli esperimenti erano ancora troppo grossolani per la sua mania di precisione tipicamente tedesca, si limitò a sostenere che la sua fosse solo un'ipotesi anche se interessante e foriera di possibili importanti sviluppi. Decise allora di chiedere consiglio a Franck che dopo averci riflettuto, gli consigliò di non perdere altro tempo e di inviare subito un lavoro all'editore Springer per farlo pubblicare su «Naturwissenschaften». Dopo aver seguito il consiglio di Franck e aver ricevuto la comunicazione che il manoscritto era stato accettato, scopri non solo che il giudice per il giornale era stato Einstein, ma anche che Heisenberg lo aveva giudicato molto positivamente e ne aveva perfino parlato con Wolfgang Pauli. Nel 1944, Max von Laue (1869-1960) inserì poi il suo lavoro in un libro sulle onde di particelle materiali. I risultati di Elsasser furono poi comunicati da Max Born a colleghi fisici in Inghilterra, fatto che contribuì a favorire l'assegnazione del premio Nobel per la fisica a Davisson.



Figura 4 – Foto di gruppo del 1921 alla partenza di James Franck dal Kaiser Wilhelm Institute di Berlino per Göttingen. Da sinistra a destra: Hertha Sponer, Albert Einstein, Hugo Grotrian, Ingrid Franck, Wilhelm Westphal, James Franck, Otto von Bayer, Lise Meitner, Peter Pringsheim, Fritz Haber, Gustav Hertz, Otto Hahn.

Mentre De Broglie nel 1926 utilizzava il concetto di onda di fase per spiegare il comportamento ondulatorio delle particelle di materia, Davisson si recò in Inghilterra per partecipare a un convegno della British Association for the Advancement of Science e con sorpresa ascoltò una conferenza di Bohr che interpretava i risultati da lui ottenuti anni prima alla Bell, per confermare l'ipotesi di de Broglie sulla natura ondulatoria degli elettroni. L'anno seguente George Paget Thomson, figlio del grande Joseph John Thomson, professore a Oxford, tentò di dimostrare sperimentalmente lo stesso effetto, bombardando con elettroni un sottile foglio di alluminio (Thomson, Reid 1927). Prima che l'ipotesi di de Broglie divenisse parte integrante della fisica, la diffrazione era una proprietà esibita solo dalle onde. Il fatto quindi che la diffrazione potesse riguardare an-

che particelle come gli elettroni, divenne prova evidente della doppia natura particellare e ondulatoria della materia. Come l'effetto fotoelettrico dimostrava che la radiazione elettromagnetica potesse comportarsi come composta di particelle, così l'esperimento di Davisson e Germer provava che anche la materia aveva una natura ondulatoria. Il termine 'onda pilota' fu poi utilizzato anche da Schrödinger prima di essere abbandonato in favore del formalismo quantistico di Heisenberg e Dirac (Bohm, 1952).

Nel 1926, dopo la pubblicazione dell'articolo di Elsasser, Max Born, gli chiese se voleva prendere in considerazione l'idea di diventare un vero e proprio fisico teorico. Dopo aver chiesto a Franck cosa ne pensasse, Elsasser decise di accettare l'invito e dedicò tutti i suoi sforzi allo studio teorico della collisione degli elettroni con un atomo d'idrogeno. Questa scelta richiedeva l'uso di complesse tecniche matematiche, pur con l'aiuto di un grandissimo teorico come Max Born che dedicava pochissimo tempo agli studenti, ma che in ogni caso gli aveva fatto capire di non dare l'impressione di essere un bravo matematico. Elsasser ebbe però la fortuna di avere l'aiuto di Robert Oppenheimer, che invece gli dedicò molto tempo, aiutandolo molto nel superare le sue difficoltà iniziali.

CAPITOLO III

NIELS BOHR E IL PRINCIPIO DI AUFBAU

Le idee di Planck e di Einstein furono utilizzate dal fisico danese Niels Bohr per sviluppare la teoria della struttura elettronica dell'atomo nel 1913, teoria che raggiunse il suo massimo splendore con la definitiva sistemazione del principio di Aufbau. Bohr utilizzò brillantemente i concetti di quantizzazione dell'energia e del momento di Max Planck e di Einstein per spiegare le righe di assorbimento e di emissione negli spettri atomici e per costruire il meraviglioso edificio del sistema periodico degli elementi in termini di elettroni.

Niels Henrik David Bohr (1885-1962), insieme al giovane fratello Harald, futuro professore di matematica, era cresciuto in un'atmosfera molto favorevole allo sviluppo della sua cultura e genialità, poiché la sua famiglia di origine benestante e illustre, era infatti tra le più in vista nella Copenaghen dell'epoca. Niels era dotato di un forte temperamento sportivo e assieme a Harald giocava a calcio in squadre di primo piano, col ruolo di portiere. Suo padre era un noto scienziato, professore di fisiologia all'Università di Copenaghen, che contribuì notevolmente a sviluppare in lui l'interesse per la scienza, mentre la madre Ellen Adler proveniva da una rispettabile famiglia di educatori. Dopo aver frequentato il liceo Gammelholm, nel 1903 s'iscrisse all'Università di Copenaghen, dove ottenne il titolo di master nel 1909 e il dottorato in fisica nel 1911 sotto la direzione di Christian Christiansen. Quando era ancora studente, vinse una medaglia d'oro, come premio bandito dall'Accademia Danese delle Scienze per una ricerca sulla tensione superficiale di fluidi, svolta nel laboratorio del padre e pubblicata negli atti della Reale Società Danese nel 1908. La sua ricerca all'Università si orientò poi concretamente verso la teoria e di fatto la sua tesi di dottorato riguardò l'applicazione della teoria elettronica allo studio delle proprietà dei metalli, tesi che rappresenta tuttora un classico sull'argomento.

Nell'autunno del 1911 Bohr si recò a perfezionare le sue conoscenze teoriche presso il Cavendish Laboratory di Cambridge, dove venne a contatto diretto con gli ultimi sviluppi della teoria della struttura atomica e con le novità relative ai più recenti modelli atomici. Un modello di atomo era già stato proposto nel 1867, prima della scoperta dell'elettrone, da Lord Kelvin (William Thomson) (1824-1907) partendo da un lavoro di Helmholtz del 1858 sulla dinamica dei vortici. L'idea di Helmholtz era

che filamenti di un fluido viscoso e incompressibile arrotolati in forma di anelli in moto vorticoso nello spazio potessero essere stabili e durare in eterno. Naturalmente i vortici nell'aria e nell'acqua che non sono fluidi ideali si dissolvono rapidamente. L'etere però era considerato un vero fluido ideale e quindi i vortici nell'etere potevano avere vita infinita. Lord Kelvin aveva cominciato a interessarsi ai vortici dopo aver assistito a una lezione del suo amico Peter Guthrie Tait (1831-1901), professore di fisica a Edimburgo, un fisico-matematico che aveva lavorato a lungo alle teorie dei quaternioni e dei vortici. Per provare sperimentalmente la validità della teoria di Helmholtz sui vortici, aveva costruito una macchina fatta da due recipienti ognuno equipaggiato da un diaframma di gomma che per compressione producevano anelli di fumo in rotazione vorticoso nell'aria. Questi anelli sembravano fatti di gomma. Se si urtavano, rimbalzavano senza rompersi e se uno tentava di romperli con un coltello si arrotolavano intorno alla lama come degli anelli. Lord Kelvin si entusiasimò alla teoria dei vortici nel periodo 1867-1900 e pubblicò una serie di lavori sull'argomento. Essendo convinto che gli atomi non fossero oggetti materiali, si avventurò con entusiasmo nell'idea di rappresentarli come vortici nell'etere. La teoria dei vortici ebbe vita breve, ma il fatto che Lord Kelvin l'avesse adottata, stimolò l'interesse di molti matematici, portando a importanti sviluppi dell'idrodinamica. Nel 1902 Lord Kelvin l'abbandonò proponendo un nuovo modello in cui l'atomo era composto da una carica positiva bilanciata da cariche negative, riprendendo una teoria avanzata circa cento anni prima, dal fisico tedesco Franz Maria Ulrich Theodosius Aepinus (1724-1802) che in un trattato del 1759 aveva sviluppato una teoria del fluido elettrico, fatto di minutissime particelle immateriali permeate di fluido elettrico e di particelle invece vuote di fluido, che riempivano lo spazio, particelle che diverranno poi ioni positivi e negativi. Le particelle con fluido elettrico si respingevano tra di loro ma erano attratte da quelle senza fluido con le quali si accoppiavano (Califano 2011).

L'idea di Lord Kelvin dell'atomo formato da cariche positive e negative fu fatta propria da Joseph John Thomson (1856-1940) (fig. 1) che propose un modello atomico formato da una sfera uniforme di carica positiva delle dimensioni dell'atomo in cui erano immersi gli elettroni come i semi in un cocomero, modello poi noto come *plum pudding*, dal nome di un notissimo dolce inglese, tipico budino di prugne. Gli elettroni occupavano posizioni stabilizzate dalle interazioni repulsive tra di loro e da quelle attrattive con la parte di carica positiva intorno alla loro posizione. Fino a un certo numero gli elettroni erano disposti in cerchi su un piano e per numeri maggiori su strutture ad anello o a corteccia. In questo budino di carica positiva, gli elettroni oscillando con frequenze fisse intorno alle loro posizioni d'equilibrio emettevano o assorbivano le righe spettrali caratteristiche degli atomi. Thomson concluse, sulla base di calcoli complicati, che su ogni cerchio si formavano strutture triangolari, tetraedriche ecc. di elettroni. Oltre otto elettroni, si formavano invece cortecce concentriche nelle quali erano sistemati gli elettroni.



Figura 1 – Joseph John Thomson.

Nel 1878 l'americano Alfred Mayer (1836-1897) aveva fatto un esperimento, infilando aghi magnetici in tappi di sughero galleggianti sull'acqua in un catino, con il polo nord rivolto verso l'alto e sospendendo al centro del catino un potente magnete con il polo sud rivolto verso il basso, scoprendo che gli aghi si disponevano su cerchi concentrici in strutture regolari (Mayer 1878). Tre magnetini formavano un triangolo, quattro un quadrato, cinque un pentagono. Aggiungendo un altro magnetino non si aveva però un esagono ma uno si sistemava al centro e gli altri cinque intorno. L'anello continuava a crescere con un magnetino centrale finché con 8 magnetini, due si sistemavano al centro e gli altri sei nell'anello esterno. Da otto a diciotto magnetini si aveva una distribuzione con uno centrale e due anelli concentrici. Da diciannove in poi si formavano tre anelli concentrici e per numeri maggiori quattro, cinque anelli e così via (fig. 2). Nel 1897 Thomson trovò l'idea di Mayer molto suggestiva e l'utilizzò per creare il suo modello atomico, nel quadro del sistema periodico di Mendeléev.

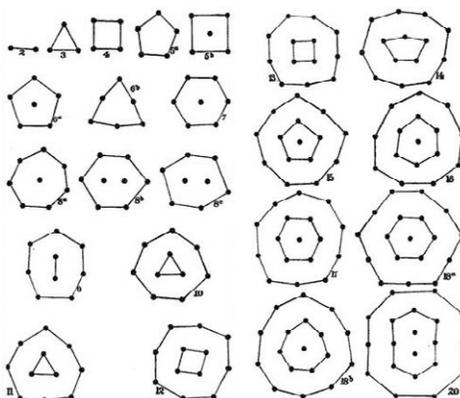


Figura 2 – Rappresentazione schematica delle strutture geometriche formate da magnetini galleggianti sull'acqua, realizzate da Alfred Mayer

CAPITOLO IV

IL MODELLO PLANETARIO DELL'ATOMO

Nel 1904, il giapponese Hantaro Nagaoka (1865-1950), professore di fisica all'università di Tokyo, sviluppò un modello planetario dell'atomo del tipo del pianeta Saturno, formato cioè da un nucleo centrale pesante di carica positiva circondato da un anello di elettroni che vi giravano intorno. Nagaoka aveva studiato da giovane, nel periodo 1892-1896, in Europa nelle Università di Vienna, Berlino e Monaco dove aveva seguito corsi sugli anelli di Saturno e i corsi di Boltzmann sulla teoria cinetica dei gas, corsi che influenzarono i suoi lavori sulla struttura dell'atomo. Nagaoka ritornò in Giappone nel 1901 dove divenne professore di fisica all'Università di Tokyo fino al 1925, quando divenne il primo presidente dell'università di Osaka. Il modello atomico di Nagaoka, prevedeva che gli anelli di elettroni fossero stabilizzati dalla grande massa del nucleo atomico, predizione che si rivelò fondata in seguito. Poiché però molti altri aspetti del modello non sembravano giustificabili, esso fu abbandonato dal suo stesso inventore nel 1908.

Pubblicata nei più noti giornali di teoria atomica, la teoria di Nagaoka divenne molto nota e attrasse l'interesse di molti scienziati, scrittori e giornalisti. Per esempio fu ben valutata da Henry Poincaré nel suo libro *La valeur de la science* del 1908 dove il famoso matematico francese definì il modello interessante anche se non completamente soddisfacente. I calcoli di Nagaoka furono però seriamente criticati da George Adolphus Schott (1868-1937), un fisico dell'University College of Wales (Alberystwyth) che fece presente come le ipotesi di Nagaoka fossero inconsistenti e che il modello non poteva in alcun modo sperare nell'accordo con i dati sperimentali. Schott dimostrò che il modello non sarebbe mai riuscito a generare un numero di onde generate sia nello spettro discreto a righe che in quello a bande. In risposta alle critiche di Schott, Nagaoka sostenne che esse erano basate su una cattiva interpretazione del concetto di atomo ideale ma la sua risposta non fu nemmeno presa in considerazione. L'ipotesi di un atomo fatto di elettricità positiva circondata da satelliti di carica negativa che gli ruotassero intorno fu subito criticata da Thomson, anche se senza mai fare il nome di Nagaoka. In ogni caso l'idea dell'atomo saturniano, con anelli di elettricità negativa che ruotavano intorno al nucleo, fu infine abbandonata perfino dallo stesso Nagaoka, che si rese conto che il gran numero di elettroni che sarebbero stati necessari per soddisfare la teoria

era in completo disaccordo con tutti i fatti sperimentali. Pochi anni dopo l'atomo a forma del pianeta Saturno riapparve in veste completamente diversa con la teoria del nucleo atomico di Rutherford-Bohr.

Anche il modello atomico di Thomson ebbe vita breve. I fisici si erano ormai convinti della struttura particellare dell'elettricità ed era difficile accettare l'idea di una dissimmetria così evidente tra la distribuzione della carica negativa condensata in particelle piccolissime, e quella della carica positiva distribuita in maniera uniforme in un volume più grande di molti ordini di grandezza. Fu proprio da un allievo di Thomson, Ernest Rutherford (1871-1937), che venne l'esperimento cruciale che segnò la fine del modello *plum pudding* e aprì la strada alla moderna teoria dell'atomo. Nel 1907 Ernest Rutherford professore di fisica a Manchester iniziò a collaborare con un fisico tedesco, Johannes Wilhelm Geiger (1882-1945). Geiger e un suo giovane studente, Ernest Marsden (1889-1970), studiando l'allargamento di fasci di particelle alfa, nuclei di elio ionizzati (He^{++}), per passaggio attraverso sottili fogli metallici, scoprirono che alcuni nuclei di elio erano molto deviati, tanto da tornare addirittura indietro. Rutherford fu seriamente impressionato e per un poco restò scettico su questo risultato, finché non si convinse, grazie a Geiger, che da buon tedesco giurava sull'accuratezza delle sue misure, e presentò alla seduta del 7 marzo 1911 della Literary and Philosophical Society di Manchester una comunicazione nella quale concludeva che l'unico modo di spiegare i risultati di Geiger e Marsden era di ammettere che la carica positiva fosse localizzata in un volume molto minore del volume totale dell'atomo, che chiamò nucleo. Rutherford, in base a questi risultati, propose nel 1911 un nuovo modello atomico consistente in un nucleo centrale positivo intorno al quale ruotavano gli elettroni di carica negativa come i pianeti intorno al Sole. Questo modello atomico con un nucleo positivo intorno al quale gli elettroni ruotavano su orbite stazionarie presentava un affascinante parallelismo tra il mondo dell'infinitamente grande e quello dell'infinitamente piccolo, assoggettati a muoversi su orbite fisse dalle leggi deterministiche della dinamica classica. Esso però urtava contro la difficoltà che, secondo l'elettromagnetismo di Maxwell, una carica in moto su un'orbita, essendo sottoposta a un'accelerazione, emette continuamente radiazione. L'atomo non sarebbe stato stabile e, dopo un tempo brevissimo, l'elettrone sarebbe precipitato sul nucleo. Rutherford si rese subito conto dei limiti del suo modello planetario per particelle elettricamente cariche e preferì non discutere nel lavoro del 1911 la distribuzione degli elettroni intorno al nucleo in termini di orbite, limitandosi a specificare che nel suo modello l'atomo consisteva di un nucleo centrale di carica positiva circondato da una distribuzione uniforme di carica negativa.

Il problema di assegnare gli elettroni a orbite fu invece affrontato da Niels Bohr (1885-1962) con un brillante tentativo di salvare il determinismo della meccanica classica, utilizzando l'ipotesi di Planck, che nel 1900 aveva supposto che la radiazione non potesse essere emessa e assorbita in maniera continua, ma solo per quantità discrete, i quanti di luce. Implici-

tamente questa ipotesi assumeva che l'elettromagnetismo di Maxwell non fosse più valido al livello submicroscopico degli atomi. Gli elettroni conservavano la realtà classica delle orbite circolari, ma la loro energia poteva avere solo valori discreti, definiti da due condizioni, dette di quantizzazione. La prima condizione imponeva che la differenza di energia tra due orbite fosse eguale a un multiplo della quantità $h\nu$, dove h è la costante introdotta da Planck e ν la frequenza della radiazione emessa o assorbita nel salto tra due orbite discrete. Bohr arrivò a questa condizione di quantizzazione a seguito della conversazione con Hans Marius Hansen (1886-1956), uno spettroscopista suo collega a Copenhagen che Bohr riconobbe come sua fonte di ispirazione. Hansen gli parlò di una formula empirica sviluppata dallo spettroscopista svizzero Johann Jakob Balmer (1825-1898), formula che egli non conosceva e che collegava le frequenze emesse dall'atomo d'idrogeno alla differenza di due numeri secondo la relazione:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

dove $n = 3, 4, 5$ ecc. e dove R_H è la costante di Rydberg, $R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$. Vedendo la formula di Balmer, Bohr si rese conto che le frequenze emesse dall'atomo d'idrogeno erano ottenute come differenza tra due valori numerici e ne dedusse che solo la differenza tra le energie di due stati elettronici avrebbe spiegato gli spettri atomici.

La seconda condizione 'quantizzava' il momento angolare dell'elettrone imponendo che fosse eguale a un multiplo di $h\nu/c$, dove c è la velocità della luce. Questa condizione fu suggerita a Bohr dai lavori di John William Nicholson (1881-1955), un astronomo di Cambridge che aveva cercato di interpretare lo spettro di emissione della corona solare con un modello atomico in cui anelli di elettroni orbitavano intorno al nucleo.

Secondo Nicholson le oscillazioni di questi anelli di elettroni davano origine allo spettro. Anche se fisicamente sbagliata, questa teoria conteneva un'idea importante che fu inglobata nella teoria di Bohr. L'idea di Nicholson era di utilizzare la costante h di Planck come unità di momento angolare e di ammettere che l'atomo potesse perdere o guadagnare momento angolare in quantità definite, multiple di h , poiché, secondo lui, la quantizzazione del momento angolare era più corretta e importante della quantizzazione dell'energia. Quantizzare il momento angolare corrispondeva a considerare l'elettrone non solo come particella ma anche come onda. Un'orbita che rispetti il principio di de Broglie per essere stabile doveva infatti corrispondere a un'onda stazionaria e quindi la circonferenza descritta doveva essere un multiplo intero della lunghezza d'onda. Di conseguenza solo speciali valori del raggio della circonferenza erano permessi.

Nicholson, interessato a spiegare contemporaneamente gli spettri delle stelle e degli elementi chimici in termini della composizione dell'atomo, fu il primo a introdurre il quanto di Planck nella struttura dell'atomo. Ni-

cholson suggerì, nel 1911, un modello nel quale l'elettricità positiva esiste in unità molto piccole in raggio in paragone con gli elettroni e rappresenta la sorgente di quasi tutta la massa atomica. Il sistema ruotante è quindi un vero e proprio sistema planetario. A questo punto Nicholson si riferì all'evidenza sperimentale di Rutherford, dicendo che il sistema planetario era quello più probabile.

Un'altra anticipazione del modello di Bohr e della quantizzazione del momento angolare si era avuta nel febbraio del 1910 quando l'Accademia Viennese delle scienze ricevette da Arthur Erich Haas, un dottorando dell'Università di Vienna, un lavoro intitolato *Über die elektrodynamische Bedeutung des Planckschen Strahlungsgesetz und über eine neue des elektrischen Bestimmung des Elementarquantums und der Dimensionen des Wasserstoffs Atom*¹ che fu subito pubblicato negli atti dell'Accademia. Il lavoro di Haas presentava un modello dell'atomo di idrogeno nel quale un elettrone ruotava intorno al nucleo su una sfera di raggio delle dimensioni della corona di elettroni che lo circondava e presentava una prima determinazione delle dimensioni dell'atomo di idrogeno (il raggio di Bohr). Il lavoro di Haas fu inizialmente deriso come uno *scherzo di carnevale*. Ma le opinioni cambiarono completamente l'anno successivo con un pieno apprezzamento del contributo di Haas.

La nuova teoria atomica di Nicholson che presentava alcuni aspetti in comune con quella Nagaoka fu proposta nel 1911 (McCormmach 1966). Il suo lavoro sulla struttura dell'atomo apparve solo pochi mesi dopo l'introduzione del concetto di nucleo atomico di Rutherford. In effetti anche se Nicholson conosceva bene la teoria di Bohr, non ne fu affatto ispirato nello sviluppare la sua teoria, convinto che la sua idea del modello nucleare dell'atomo non avesse nulla in comune con quella di Bohr.

L'atomo di Nicholson era invece molto più vicino al modello iniziale di Thomson, sia nella concezione che nei dettagli del calcolo, descrivendo il nucleo come una sfera di elettricità positiva di dimensioni molto minori di quelle dell'atomo. Incidentalmente, mentre Rutherford non chiamava la carica positiva al centro dell'atomo con il nome di nucleo, Nicholson lo faceva anche se non fu lui l'inventore del termine 'nucleo', usato per la prima volta da Michael Faraday (1791-1867) nel 1844 per indicare il *centro dell'atomo*. Per di più il modello di Nicholson era differente da tutti i concetti di atomo precedenti perché suggeriva una costituzione chimica dell'atomo basata su evidenze astrofisiche e non su evidenze sperimentali di laboratorio. L'intenzione di Nicholson era quella di derivare tutti i pesi atomici degli elementi chimici dalla combinazione di alcuni proto-atomi, che egli pensava esistessero realmente nello spazio stellare e per di più con-

¹ 'Circa l'importanza elettrodinamica della legge di radiazione di Planck e una nuova determinazione elettrica del quanto elementare e delle dimensioni dell'atomo di idrogeno'.

siderava il nucleo positivo di pura origine elettromagnetica situato al centro dell'atomo e circondato da anelli di elettroni che gli ruotavano intorno.

In accordo con la visione evolutiva dei suoi compatrioti Crookes e Lockyer, Nicholson era convinto che la sostanza primitiva di cui era composta la materia stellare si era evoluta sulla terra da ancora più semplici forme primordiali che esistevano nelle stelle e nelle nebulose e che potevano essere viste tranquillamente con tecniche spettroscopiche. Dopo essere arrivato alla conclusione che un atomo con un solo elettrone non potesse esistere propose, per complicare ancor più le cose, l'esistenza di un pre-atomo, che chiamò *Coronium*, parola ricavata dagli scritti di Crookes, uno strano oggetto fatto di un anello di due elettroni che ruotavano intorno a un nucleo centrale di carica $2e^+$.

Nicholson suggeriva che tutti gli atomi degli elementi chimici fossero composti da quelli che chiamava i quattro 'protili' iniziali della materia e per i quali pensava di avere l'evidenza sperimentale della loro esistenza dall'analisi dello spettro della corona stellare. Questi quattro protili erano il Coronium, composto di due elettroni e di un nucleo positivo, l'idrogeno di tre, il Nebulio di quattro e il Protofluoro di cinque protili. Per esempio, un atomo di Elio sarebbe stato la combinazione di un Nebulio e di un Protofluoro. Nicholson sosteneva che questa ipotesi era consistente con i pesi atomici noti. Mentre all'inizio sembrava che i pesi atomici noti degli elementi fossero in accordo con il suo modello, Nicholson si trovò ben presto di fronte ad insuperabili difficoltà nel predire lo spettro della corona solare in termini delle vibrazioni interne, cioè dei modi normali di vibrazione del Coronium, Nebulio, e Protofluoro. Nei primi mesi del 1912 Nicholson realizzò che le vibrazioni degli anelli di elettroni perpendicolari al piano dell'orbita erano stabili e che nel caso dei suoi protili di base della materia, il momento angolare totale dell'atomo era sempre un multiplo della costante di Planck. In questo modo, Nicholson si rese conto di poter confermare l'origine degli spettri osservati in astrofisica per i suoi protili e allo stesso tempo suggerire basi concrete alla teoria di Planck.

Il modello di Nicholson anche se ha giocato un ruolo essenziale nello sviluppo della teoria dell'atomo di Bohr è fondamentalmente diverso da quest'ultima, e rappresenta una testimonianza dell'evoluzione continua, tra la fine del diciannovesimo secolo e l'inizio del ventesimo, dei concetti alla base del collegamento delle righe di emissione o di assorbimento degli elementi al momento angolare degli elettroni nell'atomo piuttosto che alle transizioni tra livelli quantici diversi.

L'idea geniale di Bohr fu proprio quella di accoppiare la quantizzazione dell'energia a quella del momento angolare, riducendo in questo modo il numero di orbite circolari possibili per l'elettrone solo a quelle stazionarie. Bohr riuscì in questo modo a ottenere uno stupefacente accordo tra la sua teoria e le relazioni empiriche tra le frequenze dello spettro visibile dell'idrogeno trovate da diversi autori, in particolare da Balmer e da Rydberg. L'estensione della teoria di Bohr a sistemi con più elettroni, si rivelò però meno soddisfacente per l'interpretazione degli spettri di emissione.

Con l'aiuto di Sommerfeld, Bohr riuscì a utilizzare a pieno i principi della vecchia teoria dei quanti per sviluppare dal 1921 al 1923 il principio di Aufbau che stabiliva come distribuire gli elettroni nelle orbite atomiche degli elementi del sistema periodico (Califano 2011). Per esempio, l'atomo di cloro ha sette elettroni nel guscio più esterno L. Se due atomi di cloro mettono in comune ciascuno un elettrone, ognuno di essi completa il suo guscio L con otto elettroni, dando luogo a una molecola stabile di Cl_2 .

Lo spettroscopista inglese Alfred Fowler (1868-1940), che aveva anche lui scoperto le righe in questione, non era convinto delle conclusioni di Bohr e fece notare una piccola ma consistente discrepanza tra i risultati sperimentali e i valori trovati applicando la teoria di Bohr. Dopo che Bohr aveva presentato alla comunità fisica la sua teoria atomica nel luglio del 1913 nel «Philosophical Magazine», Fowler obiettò che le lunghezze d'onda calcolate da Bohr non corrispondevano correttamente ai dati sperimentali. Bohr rispose che l'obiezione di Fowler poteva essere evitata per l'idrogeno o lo ione elio⁺, tenendo presente che se si sostituisce alla massa bruta del nucleo la cosiddetta massa ridotta

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

dove m_1 e m_2 sono la massa del protone e dell'elettrone, rispettivamente, le discrepanze notate da Fowler spariscono e l'accordo con i dati sperimentali diviene praticamente perfetto. Il 27 ottobre 1913 Fowler riconobbe pubblicamente che i calcoli di Bohr erano in accordo con i dati spettroscopici in una nota pubblicata su «Nature» (Fowler 1913) e poi nella lezione Bakeriana tenuta il 2 aprile 1914 alla Royal Society.

CAPITOLO V

MENDELEEV E IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

L'esistenza di peculiari caratteristiche simili tra elementi chimici cominciò a sembrare evidente già all'inizio della prima metà del XIX secolo, che vide man mano arricchirsi il numero degli elementi semplici noti, tanto che nel 1869 erano già conosciuti 63 elementi con pesi atomici ormai sicuri e proprietà chimiche ben studiate. Il primo a rendersi conto dell'esistenza di regolarità nelle proprietà chimiche di alcuni elementi fu il tedesco Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849), professore all'Università di Jena che nel 1829 notò che alcuni gruppi di tre elementi, che chiamava triadi, avevano proprietà simili. Döbereiner si rese conto del fatto che in un gruppo di tre elementi che formassero una triade particolare, le proprietà fisiche erano abbastanza paragonabili e tali che in ogni caso la massa di uno degli elementi fosse intermedia tra quella degli altri due con molte proprietà chimiche e fisiche simili. Per esempio, la massa atomica e la densità del sodio erano intermedie tra quella del litio e quella del potassio e lo stesso comportamento si notava per la triade calcio, stronzio e bario, per quella zolfo, selenio e tellurio e per quella cloro, bromo e iodio. Nel periodo 1862-1863, il geologo francese Béguyer de Chancourtois (1820-1886) aveva sistemato gli elementi in ordine di peso atomico crescente, in forma di una spirale avvolta attorno a un cilindro e, nel 1864, l'inglese John Alexander Reina Newlands (1838-1898) aveva riorganizzato di nuovo gli elementi secondo il peso atomico osservando che le loro proprietà chimiche sembravano ripetersi nella sequenza a gruppi di otto elementi alla volta. L'esistenza di queste regolarità sembrava però non interessare nessuno e appariva una pura attività accademica, ben lontana dal rappresentare una legge importante per la comprensione delle proprietà degli elementi.

Il salto concettuale importante che permise però di trasformare un'operazione puramente classificatoria in una vera e propria legge della natura, fu realizzato dal chimico russo Dmitrij Ivanovic Mendelée'v (1834-1907) nel periodo 1869-1871. Mendelée'v capì che il peso atomico non bastava a regolare le proprietà chimiche degli elementi, ma che solo dando importanza alla periodicità della valenza e del volume atomico era possibile ottenere una sistematizzazione corretta. Su questa base Mendelée'v dispose gli elementi in funzione del peso atomico in gruppi di elementi con valenza crescente, che organizzò in una tabella in cui lasciò tre posti vuoti, assumendo che essi dovessero corrispondere ad elementi ancora non noti

che chiamò eka-boro, eka-alluminio ed eka-silicio, predicandone molte proprietà chimiche e fisiche. Inoltre invertì la posizione del tellurio con quella dello iodio affinché il primo cadesse nella colonna degli elementi bivalenti e il secondo dei monovalenti. Solo tre anni dopo, nel 1874, Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) scopriva il gallio che Mendeléev dimostrò essere il suo eka-alluminio.

Il sistema periodico degli elementi, nella forma completa datagli da Mendeléev nel 1871 non era soltanto una classificazione di proprietà chimiche e fisiche, ma aveva in sé tutto il potere di previsione di una teoria, che permetteva non solo di stabilire che altri elementi non noti dovevano esistere ma che il numero di elementi era necessariamente limitato. Riuscire a ridurre l'enorme varietà della materia a un centinaio di elementi e poco più, rappresenta il risultato più impressionante di quella mentalità riduzionistica che tanta importanza ha avuto nello sviluppo della scienza. Come vedremo in seguito il sistema periodico di Mendeléev ha rappresentato il necessario supporto chimico alle teorie quantistiche della struttura dell'atomo.

Fu proprio utilizzando la tabella di Mendeléev che Bohr riuscì a dimostrare l'importanza del principio di Aufbau. Bohr costruiva la struttura elettronica di un atomo, aggiungendo un elettrone a quella dell'atomo precedente e applicando la quantizzazione delle orbite. Partendo dall'atomo d'idrogeno con un solo elettrone, i livelli energetici degli atomi successivi venivano mano a mano riempiti con elettroni, a partire dal livello di energia più bassa.

Le orbite elettroniche erano distribuite negli atomi in gusci o cortecce che racchiudevano il nucleo come gli strati successivi di una cipolla. Nell'orbita più interna, quella più vicina al nucleo possono prender posto solo due elettroni con spin opposti. Nell'orbita successiva prendono posto otto elettroni, in quella successiva 18 e così via.

La forma iniziale del principio di Aufbau sviluppata nel periodo 1921-1923, cominciò a mostrare le sue limitazioni non appena Bohr cercò di estendere la sua idea di riempimento dei gusci elettronici ad atomi con molti elettroni. Nel 1924 una nuova e più efficiente versione del principio di Aufbau fu proposta separatamente da due scienziati inglesi, il chimico John David Main-Smith dell'Università di Birmingham e il fisico Edmund Clifton Stoner (1899-1968) che lavorava al Cavendish Laboratory di Cambridge.

CAPITOLO VI

PAULI E LO SPIN DELL'ELETTRONE

Nel 1920 Sommerfeld propose l'esistenza di un quarto numero quantico associato a una 'rotazione nascosta' delle particelle, per descrivere la risposta anomala di atomi a molti elettroni a un campo magnetico esterno (effetto Zeeman anomalo). Nel 1925 Wolfgang Pauli (1900-1958) propose il suo *Ausschliessungsprinzip*, il principio di esclusione che dimostrava l'esistenza del quarto numero quantico. Inoltre lo svedese Rydberg aveva notato che la sequenza dei numeri 2, 8, 16, 32, ... dei periodi del sistema periodico, era la serie $2n^2$. Pauli si rese conto che il fattore 2 non aveva nessuna giustificazione teorica e che doveva derivare da un'altra condizione di quantizzazione non ancora chiarita. Il principio di esclusione di Pauli stabilisce che due elettroni non possono avere la stessa quaterna di numeri quantici. Quando un elettrone si trova in uno stato di energia definito da quattro valori dei numeri quantici, quello stato è occupato e non può ospitare un altro elettrone. In seguito si chiarirà che questa regola è valida però solo per fermioni, cioè per particelle che obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac (Fermi 1926 a, b, c; Dirac, 1926).

La statistica di Fermi-Dirac, da cui è poi nata la teoria del funzionale densità, era stata sviluppata nel 1927 da Enrico Fermi (1901-1954) (Fermi 1927) e dal fisico anglo-americano Llewellyn Hilleth Thomas (1903-1992) (Thomas 1927) per approssimare con un metodo statistico la distribuzione degli elettroni in un atomo, partendo dall'idea che gli elettroni fossero uniformemente distribuiti a coppie nello spazio delle fasi. Dal modello di Fermi-Thomas è possibile calcolare l'energia di un sistema multi-elettronico rappresentando l'energia cinetica come un funzionale della densità elettronica e combinando l'energia con un potenziale che tiene conto delle interazioni nucleo-elettrone ed elettrone-elettrone, rappresentate anch'esse in termini di densità elettronica. La statistica di Fermi-Thomas descrive sistemi composti da particelle subatomiche con spin semi-intero dette Fermioni, nome loro attribuito per commemorare Enrico Fermi. Il modello di Fermi-Thomas rappresentò uno stadio importante nel calcolo della densità elettronica di particelle con spin semi-intero, i fermioni, anche se nella sua forma originale non era sufficientemente accurato in quanto trascurava il contributo dell'energia di scambio. Questa limitazione fu eliminata da Dirac che migliorò il modello aggiungendo un funzionale di scambio (Dirac 1929). Nel modello di Fermi-Thomas-Dirac non è possibile avere

due di queste particelle contemporaneamente nello stesso stato quantico, cioè non è possibile che due fermioni abbiano tutti gli stessi numeri quantici. Questa affermazione giustifica la validità del principio di esclusione di Pauli che afferma che in uno stesso stato quantico di un atomo non vi possono essere più di due elettroni, differenziati da valori opposti di spin.

Il primo a suggerire che un quarto numero quantico potesse essere collegato alla rotazione dell'elettrone su sé stesso, era stato un giovane studente americano di fisica, Ralph de Laer Kronig (1904-1995) (fig. 1). L'idea della rotazione dell'elettrone come una trottola (spin in inglese) non piacque però a Heisenberg e nemmeno a Pauli, che gli sconsigliò di insistere con questa idea balzana che qualificò come priva di realtà fisica.

Nel 1926 gli svedesi George Eugene Uhlenbeck (1900-1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978), che lavoravano sotto la direzione di Ehrenfest a Leida in Olanda, lessero il lavoro di Pauli appena pubblicato, nel quale Pauli accennava a un quarto grado di libertà quantistico. I due amici pubblicarono subito la teoria dello spin in lavori in cui l'elettrone era considerato come una sferetta di elettricità negativa che ruotava intorno al nucleo ma anche su sé stessa come una piccola trottola. Trattandosi di carica elettrica in rotazione doveva essere associata a un momento magnetico intrinseco. I due olandesi imposero alla rotazione dell'elettrone la condizione che il momento angolare di spin potesse avere solo il valore $(\frac{1}{2})h/2\pi$ e che il momento magnetico potesse orientarsi in campo magnetico solo in due modi, parallelo o antiparallelo alla direzione del campo.



Figura 1 – Ralph de Laer Kronig.

CAPITOLO VII

BOHR E LA VECCHIA TEORIA DEI QUANTI

Su queste basi, Bohr considerò per la prima volta le conseguenze dell'applicazione agli atomi della teoria quantistica della radiazione elettromagnetica di Planck (fig. 1). Nell'autunno del 1911 si trasferì a Cambridge, per studiare fisica atomica e per contribuire al lavoro sperimentale che era in corso sotto la direzione di Sir J. J. Thomson, anche se contemporaneamente continuava a sviluppare i suoi lavori teorici. Nella primavera del 1912 si recò poi a lavorare a Manchester nel laboratorio di Rutherford dove, proprio in quegli anni, era in corso un'intensa attività scientifica relativa ai fenomeni d'interazione tra materia e radiazione elettromagnetica. Dopo aver portato a termine una ricerca teorica sull'assorbimento dei raggi α , pubblicata sul «Philosophical Magazine» nel 1913, si concentrò sullo studio della struttura atomica, sulla base della scoperta di Rutherford dell'esistenza del nucleo atomico. Introducendo nella sua teoria concetti derivati dalla teoria quantistica di Planck, riuscì a sviluppare un quadro della struttura atomica che, dopo le ulteriori aggiunte dovute soprattutto a idee di Heisenberg del 1925, è tuttora sufficiente a chiarire le proprietà chimico-fisiche degli elementi chimici. Nel periodo 1913-1914, Bohr fu incaricato di tenere una serie di lezioni all'Università di Copenhagen e nel 1914-1916 alla Victoria University di Manchester. Nel 1916 fu assunto come professore di fisica teorica all'Università di Copenhagen e a partire poi dal 1920 divenne direttore dell'Istituto di fisica teorica creato apposta per lui. I riconoscimenti del suo lavoro arrivarono con l'attribuzione del premio Nobel per la fisica nel 1922.

L'attività di Bohr nel suo istituto fu, a partire dal 1930, sempre più diretta allo studio della costituzione del nucleo atomico e dei suoi processi di trasmutazione e disintegrazione. Nel 1936 fece presente che nei processi nucleari la microscopica dimensione della regione in cui l'interazione ha luogo, associata alla forza dell'interazione, rendeva perfettamente conto della descrizione dei processi di transizione degli atomi in termini classici. Secondo questo suo modo di vedere una goccia di liquido forniva un'eccellente rappresentazione del nucleo atomico. Questa teoria, detta della goccia di liquido, permise di capire bene i processi di fissione nucleare quando Hahn e Strassmann, nel 1939 scoprirono la fissione dell'uranio, formando le basi della teoria di Lise Meitner e di suo nipote Otto Frisch. Bohr contribuì anche a chiarire i concetti che s'incontravano in fisica quantistica nel periodo 1933-1962, in particolare quello di complementarità.



Figura 1 – Niels Bohr con Albert Einstein, James Franck, e Isidor Isaac Rabi. [Smithsonian Institution]

Durante l'occupazione nazista della Danimarca nella Seconda guerra mondiale, Bohr si rifugiò in Svezia nel settembre 1943 e successivamente in Inghilterra, anche per evitare l'arresto da parte della polizia tedesca. Nel novembre dello stesso anno, invece, Bohr e il figlio Aage si trasferirono negli Stati Uniti, prima a New York e poi a Los Alamos per collaborare al progetto Manhattan, dove Bohr risultò importante oltre che per la sua competenza in materia, anche per poter informare gli altri scienziati dello stato di avanzamento dei progetti nucleari tedeschi. Dopo la guerra tornò a Copenaghen e sostenne l'uso pacifico dell'energia nucleare. Nel 1957, su iniziativa sua e del politico svedese Torsten Gustafsson, nacque il Nordita, l'Istituto Nordico per la Fisica Teorica, con sede a Copenaghen.

Negli ultimi anni di vita, si dedicò alle applicazioni pacifiche dell'energia atomica e ai problemi politici connessi allo sviluppo degli arsenali nucleari. Le sue idee in materia sono chiaramente espresse nelle sue *Open Letter to the United Nations*, del 9 giugno 1950. Finì anche per interessarsi del problema della vita, in un articolo apparso dopo la sua morte con il titolo *Licht und Leben-noch einmal*. Niels Bohr fu presidente del Royal Danish Academy of Sciences e della commissione danese per l'energia atomica, membro di ben ventiquattro accademie scientifiche e Dottore honoris causa di trentuno Università.

Nel 1912 sposò Margrethe Nørlund, una compagna ideale per lui, con la quale ebbe sei figli dei quali due morirono presto, uno Christian in un incidente nautico e l'altro Harald di meningite, mentre gli altri quattro si affermarono in varie professioni; Hans Henrik (M.D.) come medico, Erik come ingegnere chimico, Aage come fisico teorico che successe al padre come direttore dell'istituto di fisica teorica, e Ernest, eccellente giocatore di hockey, come avvocato. Aage Niels Bohr (1922-2009) è stato un Premio Nobel per la fisica nel 1975.

Nel 1913 Bohr propose il suo modello atomico per spiegare come gli elettroni, in evidente conflitto con le leggi dell'elettromagnetismo di

Maxwell, riuscissero a girare intorno al nucleo senza piombarci sopra. Nel modello atomico di Rutherford il movimento degli elettroni era instabile perché, secondo l'elettromagnetismo classico qualsiasi particella carica che si muova su una curva deve emettere radiazione elettromagnetica e quindi perdere energia e schiantarsi sul nucleo.

Bohr modificò il modello atomico proposto da Rutherford imponendo che gli elettroni si debbano muovere su orbite di dimensioni ed energia fisse. L'energia di un elettrone dipende dalle dimensioni dell'orbita ed è ovviamente minore per orbite di dimensioni minori.

L'emissione o l'assorbimento di radiazione è un processo fisico che accade solo quando un elettrone salta da un'orbita a un'altra. L'atomo è completamente stabile nell'orbita di energia più bassa, poiché non può saltare in un'orbita di energia minore.

Bohr iniziò la sua costruzione del principio di Aufbau partendo dall'idea che la meccanica classica non fosse in condizione di spiegare la stabilità e il comportamento degli atomi. Un atomo stabile ha ovviamente una sua dimensione e quindi qualsiasi equazione che cerchi di descriverlo deve necessariamente contenere una qualche costante fondamentale o una combinazione di costanti che abbiano la dimensione di una lunghezza. Le costanti classiche fondamentali, carica e massa dell'elettrone e del nucleo non possono essere combinate per fornire una lunghezza. Bohr però si rese conto che la costante quantistica h definita da Max Planck aveva dimensioni che, combinate con la carica e la massa dell'elettrone davano luogo a una lunghezza di dimensione adatta alla dimensione atomica.

Riprendendo l'ipotesi di Planck, Bohr sviluppò quella che oggi prende il nome di *vecchia teoria dei quanti*. Nel modello di Bohr gli elettroni conservavano la realtà classica delle orbite circolari ma la loro energia poteva avere solo valori discreti, definiti da due condizioni dette di quantizzazione. Come abbiamo visto, la prima di queste condizioni imponeva che la differenza di energia tra due orbite fosse eguale a un multiplo della quantità $h\nu$. Inoltre il modello di Bohr quantizzava il momento angolare dell'elettrone, cioè la grandezza più importante in meccanica classica per descrivere problemi di rotazione, imponendo che fosse eguale a un multiplo di h .

Il modello atomico di Bohr, anche se lontano dal fornire una comprensione corretta della struttura della materia, gettò però le basi per una ristrutturazione del sistema periodico degli elementi in termini elettronici. Al principio di costruzione del sistema periodico, o di Aufbau, enunciato da Bohr nel 1921, si giunse anche attraverso due scoperte importanti, quella della radioattività e quella dell'esistenza di differenti isotopi degli elementi.

CAPITOLO VIII

LA RADIOATTIVITÀ

La scoperta della radioattività partì dall'osservazione di Antoine Henri Becquerel (1852-1908) nel 1896 che il solfato di uranio e potassio emetteva spontaneamente una strana radiazione capace di impressionare la lastra fotografica. Nel 1899 Rutherford provò che l'uranio emetteva due tipi di radiazioni che chiamò α e β che risultarono essere rispettivamente nuclei di elio ionizzato due volte (He^{++}) ed elettroni di alta energia cinetica. Maria Sklodowska (1867-1934) e il marito Pierre Curie (1859-1906) isolarono nel 1898 il Polonio e il Radio (fig. 1). Per questa scoperta i coniugi Curie ottennero nel 1903 il Premio Nobel per la fisica. In breve tempo il sistema periodico si arricchì di nuovi elementi come l'Attinio scoperto nel 1899 e il Radon nel 1900. Nel 1913 Rutherford e Frederick Soddy (1877-1956) dimostrarono poi che quando un elemento radioattivo emette una particella α , il suo peso atomico diminuisce di 4 e la carica di due unità, dando origine a un elemento che si trova due posti indietro nel sistema periodico. Si avverava così il sogno degli alchimisti di trasformare gli elementi. Verso il 1910 erano già noti una quarantina circa di elementi radioattivi in gruppi che avevano esattamente le stesse proprietà chimiche ma peso atomico diverso. Per esempio, erano già state isolate dieci varietà di Torio con peso atomico variabile da 232 a 212, due di Uranio, e sei di Attinio e non c'era posto nel sistema periodico per sistemare questa moltitudine di elementi. Questo fatto sembrava rimettere in discussione il sistema periodico nel quale erano ancora disponibili, tra la posizione dell'idrogeno e quella dell'uranio, solo sei posti vuoti, corrispondenti ai numeri 43, 61, 72, 75, 85 e 87, per sistemare un numero molto maggiore di elementi. Nel periodo 1912-1913 Thomson e Francis William Aston (1877-1945), facendo passare atomi di Neon attraverso campi magnetici, si accorsero dell'esistenza di due tipi diversi di atomi di neon, uno di peso atomico 20 e l'altro di peso atomico 22. Su questa base, e utilizzando i risultati del decadimento radioattivo, Soddy formulò il concetto di isotopia, cioè dell'esistenza di atomi della stessa natura chimica ma di peso atomico differente. L'apparecchiatura costruita da Aston e perfezionata ulteriormente, prese il nome di spettrografo di massa perché permetteva di separare ioni o atomi neutri di massa diversa. Con questa tecnica fu facile isolare e caratterizzare isotopi anche di elementi ben noti. Così, per esempio, William Francis Giauque (1895-1982) dimostrò nel 1929 che esistevano tre isotopi

dell'ossigeno, rispettivamente di peso atomico 16, 17 e 18 (Giacque 1929) e nel 1931 Harold Clayton Urey (1893-1981) scoprì un isotopo dell'idrogeno di peso atomico 2, il deuterio (Urey, Brickwedde, Murphey 1932). L'isotopo dell'idrogeno di massa atomica 3, la cui esistenza era stata prevista da Luis Alvarez (1911-1988) nel 1934, fu poi prodotto nello stesso 1934 da Rutherford in collaborazione con il fisico australiano Sir Marcus 'Mark' Laurence Elwin Oliphant (1901-2000) del Cavendish Laboratory di Cambridge, bombardando il deuterio con altri nuclei di deuterio. Rutherford, tuttavia, non riuscì a isolare il trizio, impresa in cui ebbe successo Luis Alvarez nel 1939 usando il ciclotrone che aveva costruito al Lawrence Laboratory di Los Angeles. Alvarez scoprì anche che il trizio era radioattivo (Alvarez, Cornog 1939).



Figura 1 – Pierre e Marie Curie. [Smithsonian Institution]

Le ricerche sulla radioattività assunsero un'importanza fondamentale per lo sviluppo della meccanica quantistica, quando nel 1934 Enrico Fermi, nel laboratorio di via Panisperna a Roma, avendo pensato di profittare della disponibilità di particelle neutre come i neutroni, decise di investigare la possibilità di utilizzarli per bombardare con questi nuovi proiettili gli elementi radioattivi disponibili come l'uranio, per scoprire se era possibile profittare della loro instabilità per creare nuovi elementi di peso atomico maggiore. Fermi sperava che sconvolgendo la struttura dei nuclei atomici radioattivi e instabili tanto da sputar fuori particelle α o β , fosse possibile che questi inghiottissero i neutroni, creando nuovi elementi di peso atomico maggiore, cioè, elementi transuranici.

Fermi e i suoi collaboratori riuscirono a produrre neutroni lenti, più efficaci di quelli rapidi nel produrre disintegrazioni filtrando i neutroni

con una sostanza ricca d'idrogeno come la paraffina (Fermi *et al.* 1934) e resero nota tale scoperta il 22 ottobre 1934.

Fermi, insieme ai suoi collaboratori Edoardo Amaldi, Oscar D'Agostino, Ettore Maiorana, Bruno Pontecorvo, Franco Rasetti e Emilio Segrè, sviluppò una teoria originale del decadimento radioattivo, noto come decadimento β . Questo decadimento consiste nel fatto che un neutrone all'interno di un nucleo atomico decade in una coppia protone-elettrone più un antineutrino elettronico. Il protone resta nel nucleo atomico mentre le altre due particelle vengono emesse. Il termine neutrino fu coniato scherzosamente da Edoardo Amaldi per indicare una particella neutra come il neutrone ma molto più piccola. In una lettera a Occhialini, meglio noto nel mondo della fisica come 'Beppo', Fermi scrisse che si proponeva di esporre i fondamenti di una teoria dell'emissione beta che gli sembrava capace di dare una rappresentazione abbastanza accurata dei fatti sperimentali, facendo l'ipotesi che bombardando vari elementi con protoni si formassero elementi transuranici, mentre bombardandoli con neutroni lenti si formavano isotopi radioattivi dello stesso elemento.

Fermi riuscì a indurre artificialmente la radioattività in più di quaranta elementi. Fermi e i suoi collaboratori trovarono che quattro elementi radioattivi si erano formati per bombardamento con neutroni lenti, molto più efficaci di quelli veloci nell'interagire con composti chimici e assunsero, forse troppo rapidamente, che si trattasse di elementi transuranici. Questa teoria di Fermi trovò l'ostilità di molti fisici, soprattutto quelli che collaboravano con Otto Hahn (1879-1968) nel Kaiser Wilhelm Institut di Dalem in Berlino, in particolare Lise Meitner (1878-1968) e i coniugi Ida e Walter Noddack (1893-1960), e solo dopo esperimenti eseguiti da Glenn Theodore Seaborg al ciclotrone di Los Angeles, le idee di Fermi vinsero il confronto con le ipotesi alternative della Meitner e dei Noddack.

Tra gli allievi di Fermi che contribuirono con lui allo studio della radioattività, un posto di eccellenza spetta senza dubbio a Bruno Pontecorvo (1913-1993) che, seguendo le idee di Fermi, si dedicò anche lui allo studio della radioattività indotta da bombardamento dei nuclei atomici con particelle elementari, al punto da divenire uno dei più importanti esperti di radioattività indotta. Nel maggio 1934 Amaldi gli propose di collaborare con lui sul problema della radioattività indotta dal bombardamento con neutroni. Per garantirsi un'uniformità di esperimenti, Amaldi e Pontecorvo chiusero in cilindri di metallo le sostanze da bombardare e li inserirono in una scatola di piombo per proteggersi dalle radiazioni emesse. Come racconta Laura Fermi nel suo ben noto libro *Atomi in famiglia*, l'esperimento fu condotto la mattina del 22 ottobre (Fermi 1954) (fig. 2). Il gruppo di allievi di Fermi scavarono all'interno di un blocco di paraffina di cui disponevano, una cavità in cui inserirono un cilindro d'argento che posero poi davanti a un contatore di Geiger per misurare l'attività di radioattività indotta, scoprendo con loro sorpresa che l'emissione radioattiva era fortemente aumentata.



Figura 2 – Laura ed Enrico Fermi nel 1954.

Con la sua solita chiarezza, Fermi spiegò le ragioni del rallentamento. I neutroni lenti avevano secondo lui maggiore probabilità di colpire il nucleo dell'elemento contenuto nel cilindro, mentre quelli veloci si comportavano da veri e propri proiettili di cannone troppo veloci per poter essere assorbiti.

Quella sera stessa si riunirono in casa di Amaldi e dettarono una bozza di lettera che Ginestra Amaldi mise in bella copia e che fu spedita alla «Ricerca Scientifica», rivista edita dal Consiglio Nazionale delle Ricerche, e subito seguita da una richiesta di brevetto del loro metodo di produzione con il bombardamento con neutroni lenti di nuove sostanze radioattive (Fermi *et al.* 1934).

L'idea di Fermi della sintesi di elementi transuranici per bombardamento dell'uranio con particelle fu praticamente realizzato nel 1940 da Glenn T. Seaborg (1912-1999), Edwin M. McMillan (1907-1991), Joseph W. Kennedy (1916-1957) e Arthur C. Wahl (1917-2006) i quali ottennero il Nettunio 239 e scoprirono che questo ha una vita media di 2 giorni e mezzo e decade per emissione β in Plutonio 239. La scoperta del Plutonio restò segreta fino alla pubblicazione del lavoro di Seaborg (Seaborg *et al.* 1946) alla fine della guerra.

Bruno Pontecorvo, su consiglio di Fermi si recò a Parigi a lavorare nel laboratorio di Frédéric e Irène Joliot Curie con i quali si strinse di affettuosa amicizia. La permanenza nel laboratorio dell'École Normale Supérieure di rue d'Ulm fu però la causa di un profondo cambiamento della vita di Pontecorvo. L'amicizia con i Joliot, associata alla lettura di testi marxisti fino allora a lui ignoti e l'amicizia con il cugino Emilio Sereni (Mimmo) ritrovato a Parigi, lo spinsero ad aderire alle tesi della sinistra marxista-leninista e ad abbandonare l'Italia, trasferendosi prima a New York e poi in Canada e infine nell'Unione Sovietica dove in breve tempo divenne uno dei personaggi chiave dello sviluppo e dell'affermazione internazionale dei laboratori di ricerca nucleare di Dubna.

Per i suoi studi sulla radioattività artificiale il 10 novembre 1938 Fermi fu insignito del Premio Nobel per la Fisica.

CAPITOLO IX

FERMI E IL CALCOLATORE MANIAC DI LOS ALAMOS

All'inizio degli anni Cinquanta, Enrico Fermi si era recato al laboratorio scientifico di Los Alamos nel New Messico, per cercare di realizzare quello che pensava fosse il suo ultimo lavoro di ricerca, utilizzando la maggior capacità al mondo di calcolo numerico disponibile per quei tempi, fornita dal primo esemplare di calcolatore elettronico (Maniac), realizzato nel contesto dello sviluppo delle armi nucleari e termonucleari.

Il Calcolatore Maniac (MATHematical Numerical Integrator And Computer) di Los Alamos offriva allora la possibilità di effettuare anche calcoli di pura natura scientifica nei tempi morti in cui non era impegnato da ricerche di carattere bellico. In questa ricerca Fermi ebbe la possibilità di collaborare con Stanislaw Ulam (1909-1984) (matematico di origine polacca che svolse un ruolo importante nello sviluppo delle armi termonucleari e che fu uno dei pionieri nell'utilizzazione di calcolatori elettronici nella ricerca pura) e con John Robert Pasta (1918-1984), il quale dirigeva allora il laboratorio di calcolo numerico del centro di Los Alamos.

L'idea originale di Fermi era di simulare nel calcolatore l'analogo di un cristallo mono-dimensionale di atomi, costituito da una lunga catena di particelle collegate da molle elastiche che obbedissero alla legge di Hooke ma con la condizione che le molle non fossero puramente armoniche ma avessero un potenziale che oltre a termini quadratici contenesse anche termini cubici (modello FPU- α) e quartici (modello FPU- β) – come mostrato in figura 1 – in cui molle di tipo diverso intendono simulare forze di tipo quadratico o cubico o quartico. Lo scopo dell'esperimento era di valutare numericamente la velocità di avvicinamento del sistema allo stato di equilibrio termodinamico. Se la catena fosse stata tenuta insieme da mole puramente armoniche il sistema, se non sottoposto a disturbi esterni, avrebbe oscillato all'infinito sempre con la stessa frequenza perché questa sarebbe stata la condizione normale di equilibrio termico.

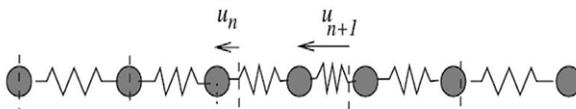


Figura 1 – Rappresentazione schematica del cristallo mono-dimensionale di Fermi, Pasta e Ulam.

Il risultato, inatteso, dell'esperimento dimostrò invece una tendenza del sistema a ritornare periodicamente assai vicino alla situazione iniziale in cui l'energia era prevalentemente concentrata nel modo principale di oscillazione. Fermi, Pasta e Ulam erano infatti convinti che a causa della non-linearità del sistema l'energia accumulata all'inizio nel modo $k = 1$ di frequenza più bassa avrebbe dovuto spostarsi in tutti gli altri modi per rispettare il principio di equipartizione dell'energia, fino a raggiungere l'equilibrio termico. L'inizio del calcolo sembrava volesse rispettare queste attese, in quanto i modi normali con $k = 2, k = 3 \dots$, venivano successivamente eccitati raggiungendo una situazione molto vicina a uno stato di equipartizione. Invece per una causa accidentale, dovuta al fatto che un giorno Pasta dimenticò di spegnere il calcolatore, il programma continuò a girare imperterrito. Quando ritornarono, si resero conto che il sistema dopo essere rimasto a lungo in uno stato vicino a quello atteso dell'equipartizione dell'energia si era improvvisamente spostato e con loro grande sorpresa dopo 157 periodi di calcolo, quasi il 97% dell'energia era ritornata nel modo normale $k = 1$ iniziale. Ulteriori calcoli, fatti in seguito con calcolatori molto più veloci, dimostrarono che questo fenomeno inatteso si ripetette molte volte anche con molto maggiore accuratezza e quindi che la super-ricorrenza con la quale lo stato iniziale veniva ripreso esisteva veramente (Weissert 1997; Parisi 1997 a, b). Il sistema quindi si comportava in maniera sorprendente in contrasto con le predizioni della meccanica statistica quando il numero di particelle N tendeva all'infinito, lo stato di equipartizione dell'energia non veniva raggiunto e l'energia ritornava periodicamente allo stato iniziale eccitato, cioè al modo normale di oscillazione della catena $k = 1$.

Una spiegazione qualitativa del fenomeno è stata successivamente data, nella seconda metà degli anni Sessanta del Novecento, dal matematico Martin David Kruskal (1925-2006) e dal fisico Norman Zabusky (1929) esperto di dinamica dei fluidi, i quali, ripetendo l'esperimento numerico di Fermi, Pasta e Ulam su una catena continua di oscillatori, schematizzata da un'equazione alle derivate parziali, scoprirono che alla base delle ricorrenze osservate nell'esperimento c'era la natura solitonica da loro osservata nello studio numerico dell'evoluzione delle soluzioni dell'equazione; in particolare c'era la caratteristica permanenza dei solitoni¹, cioè la loro tendenza a riformarsi anche dopo aver interagito. Il successivo studio di tale equazione fornì poi una spiegazione qualitativa della fenomenologia come conseguenza dell'integrabilità dell'equazione di evoluzione non lineare alle derivate parziali e della sua risolubilità mediante la tecnica della trasformata spettrale.

Nel maggio 1955 John Pasta and Stanislaw Ulam consegnarono un report tecnico intitolato *Studies of Non-linear Problems: Los Alamos Scientific*

¹ Il solitone è un pacchetto d'onda solitario che si auto-sostiene e che si forma per cancellazione di effetti non-lineari e dispersivi nel mezzo di propagazione.

Laboratory Technical report LA-1940, relativo a ricerche da loro sviluppate sulla termodinamica di non completo equilibrio di sistemi fisici, che rapidamente assunse un ruolo dirompente nelle conoscenze del tempo sui sistemi in evoluzione temporale.

CAPITOLO X

OTTO HAHN E LISE MEITNER

Le idee di Fermi sull'interazione della materia con neutroni lenti furono subito sviluppate da Otto Hahn a Berlino e da esse nacquero la pila e la bomba atomica. Otto Hahn (1879-1968) (fig. 1), figlio di un piccolo imprenditore vetraio di Francoforte, era destinato alla carriera di architetto per desiderio del padre che vedeva nella professione di architetto un modo di nobilitare la sua origine e di offrire alla sua discendenza una professione qualificante dal punto di vista culturale. Poiché però il giovane Otto, già all'età di 15 anni, aveva mostrato un grandissimo interesse per la chimica, accettò senza discutere che seguisse i suoi desideri, iscrivendosi ai corsi di chimica industriale dell'università di Marburgo dove studiò chimica e mineralogia e dove ottenne nel 1901 il dottorato in chimica organica sotto la supervisione di Theodor Zincke, allievo di Wöhler e di Kekulé.



Figura 1 – Otto Hahn.

Dopo essere stato assistente per due anni di Zincke, Hahn si trasferì in Inghilterra per migliorare il suo inglese e per lavorare nel laboratorio di Ramsay dove si trovò di colpo immerso nel mondo della chimica nu-

ciare e a contatto con i personaggi più rappresentativi di questa nuova branca della chimica. Ramsay aveva a disposizione un campione di radio impuro e chiese a Hahn di purificarlo utilizzando le tecniche descritte in letteratura. Durante il processo di purificazione Hahn scoprì un nuovo composto radioattivo cui diede il nome di radio-torio. Eccitato dalla scoperta, decise di abbandonare definitivamente l'idea di divenire un chimico industriale e di dedicarsi da allora in poi allo studio delle sostanze radio-attive.

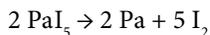
Nel periodo 1904-1905 andò a lavorare con Rutherford alla McGill University in Canada, dove scoprì il radio-attinio e soprattutto imparò a misurare il numero di particelle. Al ritorno in Germania ottenne un posto all'istituto di Emil Fischer a Berlino, dove iniziò la sua carriera accademica.

Lise Meitner (1878-1960), austriaca nata a Vienna come terza di otto figli di una famiglia ebrea, s'iscrisse all'Università di Vienna nel 1901 per studiare fisica attratta dall'enorme risonanza del nome di Boltzmann negli ambienti colti della Vienna imperiale. Ottenuto il dottorato, nel 1906, si trasferì a Berlino nel 1907 per lavorare con Max Planck e con Otto Hahn. Lise Meitner collaborò con Hahn per trent'anni al Kaiser Wilhelm Institute für Chemie di Berlino, studiando problemi di radioattività (fig. 2). Nel 1918 insieme scoprirono il protoattinio, elemento che era già stato individuato nel 1913 da Kasimir Fajans (1887-1975) e Oswald Helmuth Göhring (1889-1915) come isotopo stabile ^{234}Pa , nella catena di decadimenti dell' ^{238}U e al quale essi avevano dato il nome di brevio (dal latino *brevis*) per la sua breve vita media di 1,17 minuti.



Figura 2 – Lise Meitner con Otto Hahn in laboratorio, nel 1913.

Quando poi nel 1918 Otto Hahn e Lise Meitner, e indipendentemente Frederick Soddy e John Cranston, riuscirono a isolare l'isotopo ^{231}Pa , dissociando l'ioduro di protoattinio



il nome protoattinio fu definitivamente accettato dallo Iupac (Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata) e Otto Hahn e Lise Meitner furono consacrati i veri scopritori.

Nel 1923, Lise Meitner scoprì l'effetto Auger, un processo non-radiativo di emissione di elettroni che prese il nome dal francese Pierre Victor Auger (1899-1993) che lo descrisse due anni dopo. Il processo di emissione Auger avviene quando un elettrone appartenente ad un livello energetico più esterno di un atomo va ad occupare la vacanza creata nei livelli inferiori, processo a cui corrisponde un conseguente rilascio di energia. Non sempre però l'energia rilasciata viene convertita nella produzione di un fotone, in quanto può anche accadere che questa energia venga ceduta ad un terzo elettrone, del guscio più esterno, che riesce così a raggiungere il livello di vuoto e a fuoriuscire dall'atomo.

Quando l'Austria fu annessa alla Germania nel 1938, la Meitner fu costretta a fuggire e rifugiarsi in Svezia, dove continuò le sue ricerche all'istituto Manne Siegbahn di Stoccolma, anche se con un misero supporto finanziario dovuto in buona parte al pregiudizio contro le donne nella scienza. Nel novembre, Hahn e Lise Meitner s'incontrarono clandestinamente a Copenaghen per progettare una nuova serie di esperimenti scientifici. Questi esperimenti, che fornirono l'evidenza per la fissione nucleare, furono poi effettuati nel laboratorio di Hahn a Berlino e pubblicati nel gennaio 1939.

Nel febbraio dello stesso anno, Lise Meitner pubblicò con il nipote Otto Robert Frisch (1904-1979), che lavorava da tempo a Stoccolma, la spiegazione fisica di questi processi nucleari ai quali diedero insieme il nome di 'fissione nucleare'. La scoperta della fissione nucleare e il fatto che Enrico Fermi, nello stesso periodo, avesse dimostrato sperimentalmente la fissione, spinsero poi molti scienziati a chiedere ad Albert Einstein di contattare il presidente Franklin D. Roosevelt per fargli presente il pericolo di una possibile bomba atomica tedesca, operazione che portò in poco tempo all'inizio del progetto Manhattan.

Nel 1944, Hahn ricevette il premio Nobel per le sue ricerche sulla fissione nucleare ma si guardò bene dal fare il nome della Meitner e dall'ammettere in pubblico il grandissimo contributo che questa donna di altissimo livello scientifico aveva apportato al problema della fissione nucleare. Poiché Hahn ricevette il premio Nobel quando non era in Germania ma a Farm Hall in Inghilterra, nelle mani del servizio segreto inglese e americano, è difficile giustificare il suo silenzio. Nel 1946, quando la guerra era terminata e il nazismo battuto definitivamente, Lise Meitner fece un viaggio negli Stati Uniti (fig. 3). Durante il viaggio, la stampa americana la trattò come una celebrità mondiale, definendola «come la persona che

aveva lasciato la Germania con la bomba atomica nella borsetta!»! L'esclusione di Lise Meitner dal premio Nobel fu in seguito riparata nel 1966 con l'assegnazione a Hahn, alla Meitner e a Strassmann da parte del presidente Johnson del premio Enrico Fermi. Come risultato di tutte queste ricerche alcuni punti risultavano ormai definitivamente chiariti:

1. la posizione di un elemento nel sistema periodico è definita non dal peso atomico, ma dal numero atomico Z che indica il numero di cariche positive nel nucleo (protoni) e quindi anche il numero di elettroni per atomo;
2. la massa dell'atomo è determinata quasi solo dal nucleo;
3. il comportamento chimico di un elemento è dovuto solo agli elettroni.



Figura 3 – Lise Meitner durante una lezione alla Catholic University di Washington D.C. nel 1946

Nel 1921 Bohr, con l'aiuto di Sommerfeld e basandosi su un'idea formulata nel 1916 da Walther Ludwig Kossel (1888-1956), ricostruì il sistema periodico in termini di struttura elettronica. Secondo il principio di Aufbau di Bohr, le orbite elettroniche sono distribuite negli atomi in gusci o 'cortecce' che racchiudono il nucleo come gli strati successivi di una cipolla. Ogni guscio, contraddistinto da una lettera (K, L, M, N ecc.), è caratterizzato da un numero intero n (numero quantico principale) che può prendere i valori 1, 2, 3 ecc. In ogni guscio possono prendere posto al massimo $2n^2$ elettroni. Il guscio K ($n = 1$) contiene quindi al massimo 2 elettroni, il guscio L ($n = 2$) ne contiene al massimo 8, quello M ($n = 3$) 18 e così via. Ogni guscio è ulteriormente suddiviso in sottogusci (s, p, d, f, ...), caratterizzati da un secondo numero intero ℓ che quantizza il momento angolare orbitale degli elettroni (numero quantico secondario) e che può prendere tutti i valori da 0 fino a $n-1$. In ognuno dei sottogusci possono essere sistemati al massimo $2(2\ell + 1)$ elettroni. Il numero quantico m prende tutti i valori interi da $-\ell$ a

+ ℓ , compreso il valore 0. L'introduzione del numero quantico di spin s , che può prendere solo i valori $+1/2$ e $-1/2$ per l'elettrone, si rivelò di grandissima importanza per lo sviluppo successivo della chimica quantistica. Il numero quantico magnetico m , fu utilizzato successivamente dal fisico inglese Edmund Clifton Stoner, (1899-1968) per calcolare il numero di elettroni in ogni sottoguscio. Stoner era un fisico inglese che occupò una posizione importante tra i fondatori dello studio del magnetismo in sistemi atomici e molecolari con la proposta di un modello teorico che contrastava quello di Heisenberg perché invocava l'intervento di elettroni non localizzati.

Da giovane, nel 1919, Stoner si era ammalato di diabete, malattia che lo costrinse a una dieta molto severa e a frequenti ricoveri in ospedale prima di potersi sostenere in vita con una cura regolare a base di insulina. Come studente a Cambridge dal 1921 al 1924 aveva lavorato con Rutherford finché non ottenne un posto di lettore all'Università di Leeds, dove restò tutta la vita succedendo a Whiddington nella cattedra di fisica teorica. Per tutta la vita Stoner fu il solo responsabile della sopravvivenza della vecchia madre, impegno che insieme alla cura del diabete, contribuì fortemente a limitare le sue attività scientifiche, soprattutto i suoi contributi allo studio del ferromagnetismo di sistemi del tipo gas di Fermi e allo sviluppo dei metodi di teoria del campo molecolare applicati alle strutture a bande dei livelli elettronici delle sostanze. In quegli anni, la teoria prevalente del ferromagnetismo era quella sviluppata da Heisenberg sulla base di una precedente teoria proposta da Weiss nel 1907, che coinvolgeva elettroni localizzati nell'interazione di scambio. La teoria di Weiss sembrava funzionare abbastanza bene per non-metalli come le ferriti, mentre per metalli non andava bene perché i lavori di Slater avevano dimostrato che gli elettroni del ferro o del nickel avevano una distribuzione quasi continua in bande di energie che non potevano essere interpretate in termini della teoria di Heisenberg. La teoria di Stoner invece invocava la densità degli stati di elettroni non localizzati. Nella teoria di Heisenberg un sistema ferromagnetico era invece immaginato come un cristallo ideale nel quale a ogni vertice del reticolo cristallino era situato un dipolo magnetico con comportamento quantistico (fig. 4).



Figura 4 – Bohr e Heisenberg al congresso di Copenhagen nel 1934.

Come sostenuto da Nicholson già nel 1912, in un'orbita atomica l'onda associata all'elettrone era stazionaria. Mentre da una parte si faceva strada l'idea che sia la radiazione elettromagnetica che gli elettroni avessero la doppia natura di onda e di particella, un altro pilastro della fisica classica, il concetto di orbita, veniva cancellato. Già all'inizio del 1924 l'olandese Hendrik Anthony Kramers (1894-1952), uno dei più importanti collaboratori di Bohr a Copenhagen, aveva pubblicato la teoria quantistica della dispersione della luce senza mai parlare di orbite atomiche (fig. 5).

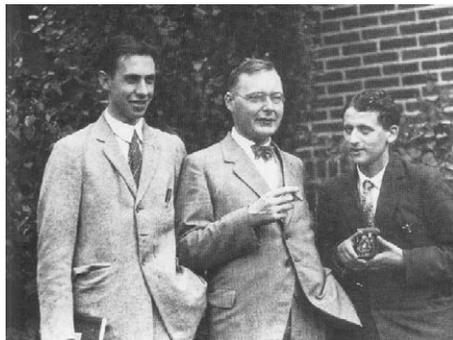


Figura 5 – George Uhlenbeck, Hendrik Kramers e Samuel Goudsmit ad Ann Arbor nel 1928.

Le idee di Kramers furono riprese in un famoso lavoro di Bohr, dello stesso Kramers e di un giovane fisico americano, John Clark Slater (Bohr *et al.* 1924), che svilupparono una teoria generale dei processi di emissione, assorbimento e diffusione della luce in cui di nuovo il concetto di orbita spariva e ad essa era associata un'onda di energia $h\nu$ e di lunghezza d'onda $\lambda = h/p$. Nel lavoro veniva discusso l'effetto Compton come applicazione dell'idea della conservazione statistica di energia e momento (impulso) e veniva avanzata l'ipotesi che rappresentasse un processo continuo di diffusione della radiazione da parte di un insieme di elettroni liberi in cui ciascun elettrone contribuiva grazie all'emissione di pacchetti d'onda.

Dopo solo un anno, la teoria di Bohr, Kramers e Slater fu dimostrata inesatta, grazie ad esperimenti che mostravano che la radiazione emessa era prodotta in singoli processi di diffusione e non era un fatto statistico. Anche se non del tutto corretto, questo lavoro rappresentò però il punto di partenza per la nascita dell'elettrodinamica quantistica. Slater sarebbe poi diventato in breve tempo uno dei padri fondatori della chimica quantistica.

CAPITOLO XI

WERNER HEISENBERG E LA MECCANICA DELLE MATRICI

Nel 1924 c'erano due importanti centri di fisica teorica in Europa: l'istituto di Niels Bohr a Copenaghen e quello di Max Born a Göttingen. In questi centri circolava da tempo il sospetto che il concetto di orbita fosse il vero responsabile delle difficoltà di estensione della meccanica classica al mondo degli elettroni. Tra i fisici che si ponevano questo problema, il giovane Werner Heisenberg (1901-1976) (fig. 1) fu quello che all'età di soli 23 anni cominciò a dare corpo all'eliminazione delle orbite dalla dinamica delle particelle.



Figura 1 – Werner Heisenberg. [CC BY SA 3.0 de]

Werner Karl Heisenberg, nato a Würzburg sulle rive del Meno nella famiglia di un insegnante di scuola poi diventato professore di studi medievali all'Università, studiò prima a Monaco con Sommerfeld e Wien e poi a Göttingen con Max Born e James Franck e con David Hilbert. Nel 1923 ottenne il dottorato in fisica a Monaco sotto la direzione di Sommer-

feld, discutendo il problema della stabilità dei flussi laminari e turbolenti di liquido, e successivamente nel 1924 l'abilitazione a Göttingen dove ebbe come docenti Max Born, James Franck e David Hilbert e dove discusse la sua tesi di abilitazione sull'effetto Zeeman anomalo.

L'idea fondamentale di Heisenberg era che una dinamica corretta dell'elettrone dovesse essere basata solo su grandezze osservabili e certamente orbite e traiettorie, giustificate al livello macroscopico, non sono grandezze osservabili al livello delle particelle elementari.

Nella dinamica classica le orbite sono determinate in maniera inequivocabile dalle equazioni di Newton e dalle condizioni iniziali. Questa descrizione deterministica andava bene, secondo lui, per oggetti del mondo macroscopico in cui le orbite sono direttamente osservabili, ma non era trasportabile al mondo microscopico ipotizzando arbitrariamente che gli elettroni si muovono come pianeti e satelliti ruotando intorno al nucleo. Nel 1925 Werner Heisenberg stava lavorando a Göttingen al problema di calcolare le righe di assorbimento e di emissione dello spettro dell'idrogeno. Nel maggio cominciò a descrivere i sistemi atomici usando solo grandezze osservabili. Alla fine del mese, colpito da un attacco violento di allergia da fieno, chiese al suo direttore, Max Born, il permesso di recarsi in vacanza sull'isola di Helgoland nel mare del Nord che era nota come libera di pollini, per cercare di guarire. Il 7 giugno Heisenberg partì per l'isola di Helgoland dove, passeggiando e arrampicandosi sulle rocce dell'isola mentre imparava a memoria le poesie di Goethe del *West-östlicher Divan*, continuava a ripensare ai problemi di coordinate che lo angustiavano, finché non si rese conto che adottando un sistema di osservabili diverse da quelle usate fino ad allora, avrebbe forse potuto risolvere il problema. Il processo con cui arrivò a una nuova meccanica è stato ampiamente illustrato da Pais (Pais 1993) che ha mostrato il grande travaglio concettuale che coinvolse non solo Heisenberg ma tutta una schiera di personaggi della nuova fisica.

Successivamente Heisenberg riprese il lavoro che aveva iniziato a Göttingen prima di ammalarsi, che consisteva proprio nell'identificare osservabili fisici nella dinamica degli elettroni. A questo scopo cominciò a collezionare tavole di grandezze fisiche che consideravano osservabili come energie, frequenze spettrali, momenti, ampiezze di diffusione ecc.

Heisenberg sapeva benissimo che la teoria quantistica dell'elettrone, nata dai lavori di Planck, Einstein e Bohr, prevedeva l'esistenza di stati stazionari discreti dell'energia (livelli energetici) per gli atomi, e che tutti i processi di assorbimento ed emissione di radiazione erano definiti come transizioni istantanee tra due livelli energetici. Classicamente un'orbita è definita da coordinate $q(t)$ e da quantità di moto (momenti) $p(t)$ che variano in maniera continua in funzione del tempo. Le soluzioni classiche della dinamica di un oggetto come un elettrone si ottengono risolvendo le equazioni del moto dove l'energia potenziale è scritta in funzione delle coordinate q e l'energia cinetica in funzione dei momenti p . Poiché però le coordinate e i momenti sono variabili continue, si arriva inevitabilmente a descrivere il moto dell'oggetto in termini di traiettorie e di orbite.

Per discutere quindi la dinamica dell'elettrone in termini quantistici, continuando a usare coordinate e momenti come nel trattamento classico, Heisenberg decise di usare coordinate quantistiche discrete $q_{nn}(t)$ per descrivere l'elettrone nello stato stazionario n e coordinate $q_{nm}(t)$ per descrivere invece la transizione tra lo stato n e lo stato m . Allo stesso modo definì momenti discreti $p_{nn}(t)$ dell'elettrone nello stato n e momenti $p_{nm}(t)$ dell'elettrone nella transizione $n - m$. In algebra lineare, e in particolare in meccanica quantistica, è detto *ladder* o anche operatore di creazione o di distruzione un operatore capace di aumentare o diminuire l'autovalore di un differente operatore. Tipiche applicazioni degli operatori *ladder* si incontrano nel formalismo dell'oscillatore armonico o del momento angolare.

Per ottenere il quadrato di coordinate con un doppio indice, mai incontrate fino allora, Heisenberg, dopo vari tentativi, ricorse, come lui stesso diceva, per una combinazione d'intuito e di disperazione senza in realtà rendersene ben conto, alla tecnica delle regressioni lineari per cui una variabile dipendente y_m può essere scritta in termini di variabili indipendenti x_n nella forma

$$y_m(x) = \sum_n a_n x_{nm}$$

Heisenberg ottenne così le espressioni:

$$q_{mn}^2(t) = \sum_k q_{mk}(t)q_{kn}(t)$$

$$p_{mn}^2(t) = \sum_k p_{mk}(t)p_{kn}(t)$$

dove la somma è estesa a tutti i possibili valori di k , cioè a tutti gli stati quantici. Allo stesso modo scrisse il prodotto tra due grandezze diverse $q(t)$ e $p(t)$ nella forma

$$[q(t) \cdot p(t)]_{mn} = \sum_k q_{mk}(t)p_{kn}(t)$$

$$[p(t) \cdot q(t)]_{mn} = \sum_k p_{mk}(t)q_{kn}(t)$$

Lavorando con queste strane grandezze matematiche, Heisenberg restò molto stupito di accorgersi che il prodotto $q(t) \cdot p(t)$ non era uguale al prodotto $p(t) \cdot q(t)$ cioè che, come dicono i matematici, il prodotto non è commutativo. In questo campo un risultato molto più elegante e generale fu presentato in seguito da Born e Jordan nel loro lavoro che si rivelò estremamente importante per i futuri sviluppi della formalizzazione assiomatica della meccanica quantistica, dimostrando che il prodotto $p \cdot q$ obbedisce alla relazione

$$\sum_k (p_{mk} \cdot q_{kn} - q_{mk} \cdot p_{kn}) = \begin{cases} \frac{h}{2\pi i} & \text{se } m = n \\ 0 & \text{se } m \neq n \text{ pari} \end{cases}$$

Heisenberg arrivò al suo formalismo con un vero colpo di genio che solo dopo qualche tempo fu dimostrato esatto. Heisenberg in effetti, non conosceva l'algebra delle matrici, e fu Max Born (1882-1970), al quale aveva dato da leggere il manoscritto, che si accorse che quello che Heisenberg stava facendo era nient'altro che utilizzare questo tipo di algebra. Max Born, che da giovane era stato allievo di grandi matematici come Klein, Hilbert, e Minkowski, i 'mandarini' della matematica tedesca, conosceva bene questa branca della matematica e non ebbe difficoltà a trascrivere, in collaborazione con il suo allievo Pascual Jordan (1858-1924), il lavoro di Heisenberg nel linguaggio matriciale (Born *et al.* 1925).

Jordan era anche lui un bravissimo matematico che ha dato contributi importanti allo sviluppo della meccanica quantistica. Malgrado le sue idee politiche di membro del partito nazista e dell'organizzazione delle camicie brune, Jordan si comportò correttamente nei confronti dei suoi colleghi ebrei, battendosi sempre per riconoscere i loro meriti scientifici, anche se i membri del partito cercavano in tutti i modi di screditarli. Nonostante l'amicizia e la stima di Jordan, Heisenberg fu duramente attaccato dai sostenitori della *Deutsche Physik*, che arrivavano a sostenere che solo la fisica sviluppata nella Germania Hitleriana avesse senso, mentre l'altra fisica, quella di Einstein, non meritava che disprezzo. Un feroce attacco fu pubblicato sul giornale delle SS *Das Schwarze Korps*, un'importante organizzazione paramilitare chiamata Schutzstaffel (squadrone di protezione), i cui membri si fregiavano di simboli runici e si consideravano una vera e propria guardia del corpo di Adolf Hitler, formata da volontari il cui compito era la protezione dei membri del partito a Monaco. Sotto la direzione di Heinrich Himmler lo Schutzstaffel divenne una delle più potenti organizzazioni naziste. Nell'attacco giornalistico, Heisenberg era classificato come «weiß Juden», espressione ingiuriosa e dispregiativa riservata agli ariani che si comportavano come ebrei durante il nazismo e che avrebbero dovuto essere cancellati dalla superficie della terra per purificarla. Heisenberg contrattacò subito con un editoriale e con una lettera diretta a Himmler, nel tentativo di difendere la sua onorabilità. Fortunatamente a questo punto la mamma di Heisenberg si recò a far visita alla mamma di Himmler che conosceva bene, in quanto il padre di Himmler e la nonna di Heisenberg erano membri dello stesso club in Baviera. Il 21 luglio 1938 Himmler risolse il problema scrivendo una lettera a Heisenberg e una al Gruppenführer Reinhard Heydrich in cui diceva chiaro e tondo che la Germania non poteva permettersi il lusso di mettere a tacere un personaggio di livello internazionale come Heisenberg. La lettera inviata a Heisenberg chiudeva con la frase «Mit freundlichem Gruß und, Heil Hitler!»¹.

Anche se l'affare Heisenberg si risolse bene, la politica nazista continuò ad imporre la propria volontà anche nel mondo accademico, decidendo di assegnare la cattedra di fisica teorica tenuta fino allora da Sommerfeld

¹ 'Con affettuosi saluti e viva Hitler!'

non a Heisenberg, suo allievo e fisico di grandissimo rilievo internazionale, ma a un personaggio scialbo e scientificamente sconosciuto, Wilhelm Müller, quando Sommerfeld andò in pensione. La meccanica delle matrici rappresentò la prima formulazione autonoma e consistente della meccanica quantistica. La sua idea dei salti tra livelli quantici, sostituì il modello delle orbite elettroniche di Bohr e si dimostrò equivalente alla formulazione di Schrödinger. In contrasto con quest'ultima, dava inoltre origine a spettri prodotti da operatori *ladder* puramente algebrici. Basandosi su questi metodi, Pauli derivò nel 1926 lo spettro dell'atomo d'idrogeno, prima ancora che si fosse sviluppata la meccanica quantistica (Pauli 1926).

Contemporaneamente a Born e a Jordan, l'inglese Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) pubblicò un articolo (Dirac 1925) nel quale le equazioni della meccanica quantistica venivano riformulate in termini di operatori. Dirac, il più elegante teorico della meccanica quantistica dal punto di vista formale, sviluppò poi nel 1928 la formulazione relativistica della meccanica quantistica, ricavando da primi principi l'esistenza dello spin e proponendo la famosa equazione d'onda di Dirac che da molti è considerata come uno dei prodigi della fisica del XX secolo (Dirac 1928). Paul Adrien Maurice, nato da una famiglia di origine svizzera, con un padre insegnante di francese molto autoritario che imponeva un'educazione rigidamente spartana, dimostrò sin da piccolo una grande predisposizione per la matematica. Dopo aver frequentato a 12 anni una scuola moderna di indirizzo tecnico-scientifico, il Merchant Venturers Technical College, si iscrisse all'Engineering College dell'Università di Bristol, dove conseguì la laurea in ingegneria elettrica nel 1921. Successivamente, ottenne il PhD a Cambridge in matematica applicata e fisica teorica nel 1926. Dopo un periodo nelle università americane, diventò professore di matematica a Cambridge nel 1932. Nel 1926 sviluppò una formalizzazione della meccanica quantistica basata sull'algebra non commutativa di operatori. Nello stesso anno contribuì a formulare la statistica di Fermi-Dirac, relativa ai fermioni. Nel 1928, partendo dai lavori di Pauli sui sistemi non relativistici con spin, in una serie di articoli derivò l'equazione che descrive l'elettrone da un punto di vista relativistico e che prese il suo nome, sviluppando una teoria di stupefacente semplicità formale ma di grandissima importanza concettuale. Attribuendo con sorprendente intuizione un significato fisico alle soluzioni a energia negativa della sua equazione, riuscì a predire l'esistenza del positrone, avente la stessa massa dell'elettrone e la stessa carica elettrica, ma di segno opposto (Dirac 1931). Tale previsione aprì tutta una serie di ricerche sull'esistenza dell'antimateria e il positrone fu effettivamente individuato nei raggi cosmici da Carl David Anderson (1905-1991) nel 1932. Il suo testo *The Principles of Quantum Mechanics* (Dirac 1930), che rapidamente divenne il testo di riferimento della meccanica quantistica, introdusse gli operatori lineari come generalizzazione delle formalizzazioni teoriche di Werner Heisenberg e di Erwin Schrödinger. Introdusse anche la funzione nota come 'delta di Dirac' e la notazione 'bracket', largamente utilizzata in meccanica quantistica (Dirac 1939). Nel libro

Dirac incorporò sia la meccanica ondulatoria che quella delle matrici in un unico formalismo matematico che utilizzava la tecnica degli operatori nello spazio vettoriale per descrivere grandezze misurabili, dimostrando anche che le due formulazioni erano semplicemente rappresentazioni degli stessi oggetti in spazi diversi. Con questo libro si completò il quadro teorico e formale della meccanica quantistica che divenne lo strumento fondamentale per lo studio della struttura della materia. Dirac ipotizzò anche la presenza di un'altra particella, ribattezzata *monopolo magnetico*, dotata di una carica magnetica isolata.

Negli anni successivi si occupò di teorie di campo e soprattutto cercò di formulare le equazioni più adatte per l'elettrodinamica quantistica; a tal proposito nel 1938 ideò un modello relativistico classico dell'elettrone nel tentativo di rinvigorire quello proposto da Lorentz.

Dirac voleva conciliare relatività speciale e meccanica quantistica e per generalizzare l'equazione di Schrödinger applicò le definizioni operatoriali dell'energia e del momento secondo lo schema

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

all'espressione relativistica dell'energia che per una particella libera è data da

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = m^2 c^2$$

La soluzione dell'equazione risultante è un vettore a 4 dimensioni, le cui componenti sono funzioni d'onda. Le prime due soluzioni rappresentano stati ad energia positiva, uno con spin $+\frac{1}{2}$ e uno con spin $-\frac{1}{2}$. In analogia con la meccanica classica l'elettrone si comporta come un oggetto che può ruotare su sé stesso in senso orario (spin $+\frac{1}{2}$) ed antiorario (spin $-\frac{1}{2}$). L'introduzione dello spin permetteva – tra l'altro – di spiegare in maniera più accurata il comportamento degli elettroni atomici, per esempio il fatto che fosse possibile avere due elettroni nello stesso orbitale. Restavano due soluzioni a energia negativa che non sembravano avere una controparte osservabile in natura. Per ovviare a questo apparente paradosso, il fisico britannico propose che lo stato a energia negativa fosse lo stato fondamentale della materia e da questo oceano, noto come il mare di Dirac, potessero emergere gli elettroni che compongono il mondo. Questa interpretazione poneva però vari problemi matematici e fisici e fu gradualmente abbandonata, anche se, nel contesto della fisica atomica questi concetti sono alla base della fisica dei semiconduttori. L'ipotesi successiva (Dirac 1931) era ancora più rivoluzionaria: le altre due soluzioni rappresentavano antiparticelle, per esempio positroni, identici per massa e spin agli elettroni ma con carica elettrica opposta. Dirac aveva dunque correttamente

postulato l'esistenza dell'antimateria: il positrone fu, infatti, osservato nel 1932 da Carl Anderson.

La notazione bra-ket introdotta da Dirac in meccanica quantistica è una notazione standard, molto comoda per descrivere stati quantici (Dirac 1939). La notazione utilizza il simbolo $|\varphi\rangle$ per definire lo stato quantico definito dalla funzione φ e il simbolo $\langle\varphi|$ per indicare lo stato quantico complesso coniugato. Come in algebra vettoriale, quando un operatore H , agendo sullo stato $|\varphi\rangle$ ne estrae il numero E moltiplicato per la stessa funzione, il numero E è detto autovalore della autofunzione $|\varphi\rangle$ di H secondo l'equazione

$$H |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle$$

Dirac avrebbe poi vinto nel 1933 il premio Nobel per la fisica insieme a Schrödinger «per la scoperta di nuove forme di teoria atomica».

Intorno agli anni Settanta Dirac ritornò sui suoi studi cosmologici, per rinverdire i suoi modelli e le sue teorie, come quella dei grandi numeri 'puri', ovvero adimensionali, unici significativi in natura, che deriverebbero dall'unione delle costanti fondamentali (gravità, costante di Planck, velocità della luce, massa e carica delle particelle subatomiche). Negli ultimi anni di vita insegnò all'Università statale della Florida. In suo onore fu istituito il Premio Dirac. Più di qualunque altro fisico suo contemporaneo assegnò al concetto di 'bellezza matematica' un ruolo preminente tra gli aspetti fondamentali intrinseci alla natura, fino al punto di sostenere che «una teoria includente una bellezza matematica ha più probabilità di essere giusta e corretta di una sgradevole che venga confermata dai dati sperimentali».

Seppure considerato uno scapolo predestinato, nel 1937 si sposò con Margit Wigner, sorella del fisico ungherese Eugene Wigner. Tra le sue passioni vanno annoverati i viaggi e le passeggiate in montagna. Dirac era noto per un aspetto curioso della personalità: l'estrema riluttanza a parlare. I suoi colleghi a Cambridge avevano istituito ironicamente il 'dirac', come unità di misura della loquacità: un dirac valeva l'emissione di una parola ogni ora.

Mentre Dirac pensava a come sviluppare la sua teoria della meccanica quantistica relativistica, Heisenberg calcolò le energie H_{nn} dei differenti livelli quantici e pubblicò nel 1925 il lavoro, che segnò la data di nascita della meccanica quantistica, sullo «Zeitschrift für Physik» (Heisenberg 1925). Dopo aver studiato anche lui l'algebra delle matrici, l'integrò con un altro lavoro in collaborazione con Born e Jordan (Born 1926 a, b) che riformulava le sue idee in forma matriciale. Il 1926 fu un anno incredibilmente ricco d'idee per la nuova fisica. Mentre Heisenberg (Heisenberg 1926) sviluppava l'algebra delle matrici, Born e Jordan perfezionavano il formalismo matriciale della meccanica quantistica, Dirac ne dava una più elegante interpretazione in termini di operatori quantistici.

CAPITOLO XII

SCHRÖDINGER E LA TEORIA DEL CONTINUO

Nel frattempo una teoria completamente differente dal punto di vista formale, la meccanica ondulatoria, si affacciava alla ribalta, ad opera di un fisico viennese, Erwin Schrödinger (1887-1961), sostenitore della fisica del continuo contro quella del discreto.

Schrödinger aveva iniziato la sua carriera scientifica studiando all'università di Vienna sotto la guida di Fritz Hasenöhr (1875-1915) successore di Boltzmann alla cattedra di fisica, morto in guerra presso Folgaria nel 1915, colpito da una granata durante un attacco dell'esercito italiano. Nel 1914, con lo scoppio della Prima guerra mondiale, Schrödinger fu inviato al confine italiano e nel 1915 fu trasferito in Ungheria e poi inviato di nuovo al fronte italiano. Dopo la guerra fu rimandato a Vienna dove iniziò la sua carriera accademica come assistente di Max Wien finché nel 1922 divenne professore all'Università di Zurigo, dove insegnavano Peter Debye e Hermann Weyl con i quali si legò di profonda amicizia. Interessatosi all'inizio di teoria dei solidi, di termodinamica, di meccanica statistica e perfino di fisiologia, si dedicò anche lui alla meccanica quantistica. Aveva però difficoltà a seguire le argomentazioni di Heisenberg e, come scrisse nel 1926, era scoraggiato, per non dire respinto, dai metodi dell'algebra trascendente che gli sembravano difficili da capire e non facilmente visualizzabili. Ricordiamo brevemente che un'algebra è definita come trascendente quando oltre le quattro operazioni di base, somma, differenza, moltiplicazione e divisione, utilizza anche operatori matematici più complessi come logaritmi e funzioni esponenziali.

Nel 1927 fu chiamato all'istituto di fisica dell'Università di Berlino dove conobbe Albert Einstein e dove si trattenne fino al 1933, quando decise di lasciare la Germania, disgustato dalla politica nazista e dalla persecuzione degli ebrei. Nello stesso anno gli fu conferito il premio Nobel per la fisica insieme a Paul Dirac. La sua strana situazione familiare, viveva infatti con due donne, gli procurò però tutta una serie di difficoltà con il mondo accademico, difficoltà che lo costrinsero a spostarsi per sette anni tra varie Università europee finché non si stabilì a Dublino all'Institute for Advanced Studies dove restò quindici anni finché non si ritirò in pensione a Vienna come professore emerito.

Fu nel periodo di studi viennese che Schrödinger acquistò la padronanza delle tecniche matematiche di soluzioni delle equazioni ad autovalori

e autofunzioni, tipiche della fisica dei mezzi continui. Ispirato dalle idee di de Broglie sulla natura ondulatoria della materia, Schrödinger cercò di sviluppare, in opposizione alla teoria discreta della scuola tedesca, una teoria continua della meccanica quantistica.



Figura 1 – Erwin Schrödinger. [Smithsonian Institution]

Schrödinger aveva studiato nell'ambito della termodinamica classica le proprietà dei sistemi fisici continui, convinto, in accordo con Leibniz, che un continuo ideale è la sequenza di infiniti infinitesimi nella quale si passa da un infinitesimo all'altro senza soluzione di continuità. Per lui i sistemi continui più facili da analizzare erano le funzioni matematiche in cui ogni infinitesimo della variazione del valore della funzione è associato a un'infinitesima variazione di una variabile.

Schrödinger pensava però che l'analisi dell'evoluzione di sistemi continui potesse portare anche a definire grandezze discrete. Sapeva, infatti, che nel caso dello studio della dinamica di una corda vibrante fissa agli estremi, si otteneva come risultato un numero discreto di onde, la fondamentale ψ_1 con frequenza ν e le armoniche $\psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, con frequenza $2\nu, 3\nu, \dots, n\nu$ ecc., così come tutte le possibili combinazioni di queste frequenze con le quali si quantizzavano le vibrazioni delle corde senza introdurre ipotesi aggiuntive.

Nel Natale del 1925 Schrödinger si era ritirato in vacanza ad Arosa sulle alpi svizzere in compagnia di un'amica viennese e in questo rifugio di montagna ebbe l'idea di inserire nell'equazione delle onde la lunghezza d'onda $\lambda = h/p$ e il valore dell'energia $E=h\nu$ di de Broglie. Per descrivere la dinamica dell'elettrone nell'atomo d'idrogeno, Schrödinger definì un insieme di funzioni d'onda ψ_n , la cui evoluzione temporale soddisfaceva l'equazione differenziale a coefficienti variabili

$$i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \psi_n$$

dove i è il numero immaginario $\sqrt{-1}$, V il potenziale in cui si muove l'elettrone e

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

rappresenta la somma delle derivate seconde rispetto alle coordinate x , y e z necessarie per descrivere il sistema. Da questa equazione si ottiene, con una semplice ipotesi sulla dipendenza temporale della funzione ψ_n , un'equazione differenziale indipendente dal tempo i cui autovalori E_n definiscono gli stati stazionari del sistema, cioè i livelli quantizzati di energia. L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo ha la forma

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

che può essere riscritta più semplicemente come

$$H\psi_n = E_n \psi_n$$

Si tratta cioè di una tipica equazione ad autovalori ed autofunzioni in cui l'operatore Hamiltoniano

$$H = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right)$$

agendo sulla sua autofunzione ψ_n ridà la stessa autofunzione moltiplicata per l'autovalore E_n .

Risolviendo questa equazione per l'atomo d'idrogeno, Schrödinger ottenne automaticamente i tre numeri quantici n , ℓ e m della vecchia teoria dei quanti e la formula di Balmer per le frequenze dell'idrogeno.

Schrödinger si occupò anche di un problema squisitamente quantistico, quello dell'*entanglement* di particelle che è poi diventato un problema centrale della moderna elettrodinamica quantistica. L'*entanglement* è un fenomeno fisico che si presenta quando coppie di particelle interagiscono in modo che lo stato quantistico di una delle due particelle non può essere descritto indipendentemente mentre può essere definito solo per il sistema globale, costituito dalle due particelle come un tutto unico.

Negli anni 1935 e 1936, Schrödinger pubblicò sui «Proceedings of the Cambridge Philosophical Society» un articolo diviso in due parti in

cui discusse e approfondì il famoso paradosso di Albert Einstein, Boris Podolsky, e Nathan Rosen. Questo famoso paradosso è un esperimento mentale che dimostra come una misura eseguita su una parte di un sistema quantistico possa propagare istantaneamente un effetto sul risultato di un'altra misura, eseguita successivamente su un'altra parte dello stesso sistema, indipendentemente dalla distanza che separa le due parti, anche se si tratta di milioni di chilometri. L'effetto di *entanglement* quantistico, derivante dall'interpretazione di Copenaghen della meccanica quantistica, viene considerato paradossale in quanto, oltre che contro-intuitivo, sembra incompatibile con il postulato della relatività ristretta sulla velocità limite della luce e, più in generale, con il principio di località. L'*entanglement*, considerato oggi come un aspetto peculiare della meccanica quantistica, rappresentava il culmine della critica di Einstein all'interpretazione della meccanica quantistica dovuta alla scuola di Copenaghen con la quale intendeva dimostrare che la teoria era incompleta.

Un modo semplice di illustrare l'*entanglement* è quello di considerare una sorgente che emette coppie di elettroni, che vengono inviati in due direzioni diverse. Secondo la meccanica quantistica, possiamo sistemare la sorgente in modo che ciascuna coppia di elettroni emessi occupi uno stato di singoletto di spin. Questo si può descrivere come sovrapposizione quantistica di due stati, indicati con I e II. Nello stato I, l'elettrone A ha spin parallelo all'asse z ($+z$) e l'elettrone B ha spin antiparallelo all'asse z ($-z$). Nello stato II, invece l'elettrone A ha spin $-z$ e l'elettrone B ha spin $+z$. È quindi impossibile associare ad uno dei due elettroni uno stato di spin definito: gli elettroni sono quindi *entangled*, cioè intrecciati.

L'articolo di Schrödinger sulla teoria della quantizzazione come problema agli autovalori (Schrödinger 1926a) apparso nel gennaio del 1926 rappresentò un altro risultato formidabile del XX secolo che iniziò una nuova era della fisica e della chimica. Dopo poche settimane pubblicò un secondo lavoro (Schrödinger 1926b) con lo stesso titolo che presentava una nuova versione della sua equazione applicata all'oscillatore armonico, al rotatore rigido e alle molecole biatomiche. Nello stesso anno pubblicò un terzo lavoro (Schrödinger 1926c) che dimostrava l'equivalenza della sua teoria con quella di Heisenberg e poi un quarto lavoro (Schrödinger 1927) sulla soluzione dell'equazione dipendente dal tempo.

Questa nuova versione della meccanica quantistica, completamente diversa da quella di Heisenberg, piacque subito a molti fisici perché utilizzava una matematica di dominio pubblico nel mondo della fisica in contrasto a quella poco nota, molto formale e difficile da assimilare, di Pauli e di Dirac.

Naturalmente i sostenitori della teoria matriciale guardavano con disprezzo ai difensori di quella ondulatoria e all'inverso i secondi provavano repulsione per quelle tecniche matematiche astruse che privavano di senso fisico la realtà dell'elettrone. In ogni caso, volenti o nolenti, i fisici che nel 1926 si trovavano nelle due schiere avverse, dovevano pur sempre accettare il fatto che esistevano due teorie, a prima vista inconciliabili tra di loro, che davano gli stessi risultati. Un primo passo verso la schiera av-

versaria lo fece Schrödinger agli inizi di luglio del 1926 sostenendo che le particelle non fossero altro che pacchetti d'onda estremamente confinati (Schrödinger 1926 c), lodevole tentativo fatto nello spirito di salvare la fisica del passato e di farne discendere come caso particolare la nuova meccanica. Questo tentativo di Schrödinger ovviamente abortì subito, proprio perché è fisicamente impossibile che un pacchetto di onde si mantenga confinato per sempre.

Quello che non era riuscito a Schrödinger, riuscì invece a Max Born. Il 10 luglio del 1926 fu pubblicato un suo primo articolo sulla diffusione di un fascio di particelle (Born 1926a), nel quale comparve per la prima volta l'idea che alla funzione d'onda di Schrödinger fosse legata la probabilità di diffusione dell'elettrone.

Questo concetto fu ripreso e migliorato in un articolo successivo (Born 1926 b) in cui il collegamento tra la teoria di Schrödinger e quella di Heisenberg era realizzato assegnando a $|\psi|^2 dt$, cioè al quadrato della funzione d'onda moltiplicata per un elemento di volume dt , la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume dt . I lavori di Born erano importantissimi, eppure non ebbero subito la risonanza che meritavano, anche perché nello stesso anno comparve il nuovo lavoro di Schrödinger (Schrödinger 1926c) che dimostrava l'equivalenza tra la meccanica ondulatoria e quella matriciale. Probabilmente nemmeno lo stesso Born si rese conto dell'importanza dei suoi lavori e di quanto avrebbero influito in pochi anni sul futuro dell'interpretazione della meccanica quantistica che continuò nel 1927 con la pubblicazione del lavoro di Heisenberg sul principio d'indeterminazione (Heisenberg 1927), nato da una lunga serie di accese discussioni tra Bohr e Heisenberg a Copenhagen. Queste animate e spesso agitate discussioni, si protrassero per mesi senza che nessuno dei due cambiasse idea, perché mentre Bohr cercava una formulazione della meccanica quantistica che facesse coesistere l'idea d'onda e di corpuscolo, Heisenberg insisteva nel volere escludere del tutto il formalismo ondulatorio (fig. 2).

Una volta abbandonata l'idea di orbita restava il problema di cosa significasse osservare il movimento di un elettrone. Orbite e traiettorie sono successioni temporali di posizioni di un oggetto in moto e secondo Heisenberg aveva poco senso conservare questo concetto per oggetti di dimensioni dell'ordine di 10^{-8} cm.

In altre parole, senza orbite, la nuova meccanica poteva rappresentare posizione e velocità di un elettrone in un dato istante solo entro certi limiti. Heisenberg fece notare che per osservare un elettrone bisognava illuminarlo con luce di lunghezza d'onda inferiore al raggio dell'elettrone, per esempio con raggi gamma e osservare la luce diffusa con un adatto microscopio.

In questo caso però, per effetto Compton, il fotone che colpisce l'elettrone gli comunica una quantità di moto $h\nu/c$ che lo fa spostare dalla sua posizione e che contemporaneamente ne cambia la velocità. Heisenberg riuscì così a dimostrare che se si cerca di determinare contemporaneamente la posizione q e il momento (quantità di moto) p di un elettrone si

ottiene sempre che il prodotto dell'errore sulla coordinata Δq per l'errore sul momento Δp è dato dalla relazione

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq h$$

Allo stesso modo se si determinano contemporaneamente l'energia E e l'istante di tempo t in cui essa viene misurata, si ottiene che

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

La risposta che diede Heisenberg alle obiezioni di Bohr, basata sull'uso di strumenti classici per studiare le proprietà di un mondo quantistico, era strettamente collegata al principio di complementarità che Bohr aveva sviluppato in quegli anni e che trovò la sua consacrazione nei convegni di fisica di Como del 16 settembre 1927 e poi nel convegno Solvay del 24-29 ottobre dello stesso anno. Bohr considerava le due rappresentazioni della meccanica quantistica, quella ondulatoria e quella particellare, complementari l'una all'altra, ma sosteneva che la loro validità era sempre legata al confronto con gli esperimenti, misure eseguite con strumenti classici.

Secondo il principio di complementarità di Bohr, gli aspetti corpuscolare e ondulatorio di un fenomeno fisico non si manifestano mai simultaneamente, ma ogni esperimento che permetta di osservare l'uno impedisce di osservare l'altro. I due aspetti sono tuttavia complementari perché entrambi indispensabili per fornire una descrizione fisica completa del fenomeno in discussione. Il comportamento di un elettrone come particella o come onda dipendeva dunque secondo Bohr non dall'elettrone stesso ma dal tipo di misura effettuata.

Il principio d'indeterminazione, che Heisenberg presentò all'attenzione del mondo fisico nel 1927 in una lettera di 14 pagine scritta a Wolfgang Pauli, ebbe una profonda influenza sulla concezione filosofica di esperimento perché mostrava che l'intervento dell'osservatore disturba sempre il sistema in osservazione.

Questo disturbo è trascurabile nel mondo macroscopico ma diventa importante nel mondo sub-microscopico. Il principio di Heisenberg metteva anche in discussione la causalità classica. In fisica classica, la posizione e la velocità a un dato istante di un oggetto sottoposto a un campo di forze noto, determinano accuratamente posizione e velocità nell'istante successivo. Il determinismo classico si perde invece al livello dell'elettrone e la sua descrizione diventa solo probabilistica.

La descrizione probabilistica era già contenuta nel lavoro di Born sulla probabilità. L'idea che in ogni elemento di volume infinitesimo ci fosse una probabilità finita di trovare l'elettrone portava a rappresentare lo spazio intorno al nucleo come il luogo dei punti in cui era probabile trovare l'elettrone.



Figura 2 – Werner Heisenberg nel 1947.

Probabilità più alta significa però anche maggiore densità di carica e quindi l'interpretazione di Born corrispondeva a identificare intorno al nucleo zone dello spazio con alte densità di carica negativa. Con questa interpretazione l'elettrone perdeva quindi completamente la sua identità di particella e diventava una nuvola di carica negativa intorno al nucleo.

Le funzioni d'onda elettroniche dell'atomo d'idrogeno, e per estensione anche le funzioni d'onda atomiche e molecolari in genere, sono dette orbitali, termine che comparve nella letteratura scientifica solo nel 1932 ad opera di Robert Mulliken. Ogni orbitale era caratterizzato, come per le orbite di Bohr, dai quattro numeri quantici n , ℓ , m e s , con la differenza che essi venivano però derivati direttamente dalla teoria e non introdotti come ipotesi ad hoc come nella vecchia teoria dei quanti. Per ragioni storiche agli orbitali furono assegnati gli stessi simboli s , p , d ecc. che Bohr aveva utilizzato per i sottogusci elettronici nel principio di Aufbau.

CAPITOLO XIII

LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Poco dopo che le leggi fondamentali della meccanica quantistica erano state formulate, Dirac scrisse la famosa affermazione (Dirac 1929) che «le leggi fisiche sottostanti necessarie per la teoria matematica di gran parte della fisica e dell'intera chimica sono pertanto completamente conosciute e la difficoltà è che l'applicazione esatta di queste leggi porta a equazioni troppo complicate per essere risolte». In realtà, già nel 1927 il primo problema molecolare, quello della più semplice delle molecole, la molecola ione idrogeno, era stato affrontato. Oyvind Burrau era un fisico danese che lavorava a Copenaghen nell'istituto di Bohr. Burrau proprio subito dopo la comparsa del lavoro di Schrödinger nel 1927 aveva presentato a Bohr un suo manoscritto che conteneva il calcolo dell'energia della semplicissima molecola in cui l'unico elettrone presente interagiva con due nuclei positivi di idrogeno, definendo quindi la prima forma di orbitale molecolare bi-nucleare (Burrau 1927). Burrau che era anche un bravo matematico riuscì a risolvere l'equazione di Schrödinger separando le variabili con una trasformazione a coordinate ellittiche confocali. Questo trattamento che coinvolgeva complesse equazioni matematiche si dimostrò corretto, ma purtroppo applicabile solo in casi molto semplici come quello della molecola H_2^+ . Il 17 dicembre 1926 fu proprio Bohr a presentare all'Accademia Reale delle Scienze danese il manoscritto del lavoro di Burrau che fu subito accettato e pubblicato il 19 marzo 1927.

Nei decenni successivi, come auspicato da Dirac, furono messi a punto numerosi metodi di approssimazione per il trattamento di sistemi, atomici o molecolari, con più elettroni giungendo a livelli di accuratezza capaci di riprodurre le più varie proprietà fisiche. Nel campo della chimica i metodi più noti sono quelli dell'orbitale molecolare e quello del legame di valenza. Il primo è legato al nome di Mulliken.

Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) (fig. 1) era un fisico americano, che contribuì allo sviluppo della teoria degli orbitali molecolari in America per il calcolo della struttura e dell'energia delle molecole. Mulliken nacque a Newburyport, Massachusetts. Il padre, Samuel Parsons Mulliken, era professore di chimica organica al Massachusetts Institute of Technology (MIT) ed era anche un grande amico di Arthur Amos Noyes (1866-1936), uno dei chimici americani più importanti dell'inizio del secolo e uno dei padri fondatori del Caltech. Nel periodo di frequen-

tazione del college, Mulliken fece la conoscenza di Noyes. Interessato alla chimica fin da ragazzo aiutò il padre a preparare l'edizione del suo libro di chimica organica, operazione che gli consentì di farsi una importante conoscenza della nomenclatura organica.



Figura 1 – Robert Sanderson Mulliken. [CC BY 3.0]

Nella scuola media di Newburyport, Mulliken seguì un curriculum scientifico. Alla fine del periodo scolastico nel 1913 riuscì ad ottenere una borsa di studio per studiare chimica al Massachusetts Institute of Technology come quella che a suo tempo era stata vinta dal padre.

Già come studente, scrisse una ricerca degna di essere pubblicata sulla sintesi di composti organici del cloro. Non avendo ancora definito il futuro della sua carriera universitaria, incluse nel suo curriculum anche alcuni corsi d'ingegneria chimica e spese un'intera estate a visitare impianti chimici nel Massachusetts e nel Maine. Ottenne il bachelor in chimica al MIT nel 1917. In quel periodo gli Stati Uniti erano entrati in guerra contro la Germania e Mulliken ottenne un posto all'American University di Washington, D.C., dove imparò a preparare gas asfissianti sotto la guida di James Bryant Conant (1893-1978), futuro presidente dell'Università di Harvard. Dopo nove mesi fu richiamato per il servizio militare e assegnato al servizio di armi chimiche dell'esercito, dove continuò senza molto successo lo stesso tipo di lavoro in laboratorio, al punto che dopo nove mesi fu rilasciato. Dopo la guerra si impiegò in una ditta che studiava l'effetto dell'ossido di zinco e della polvere di carbone nella sintesi della gomma, ma rapidamente decise che quel tipo di lavoro non lo interessava e nel 1919 si iscrisse al programma di Ph.D. dell'Università di Chicago, dove ottenne il dottorato in chimica nel 1921 con una tesi sulla separazione per distillazione frazionata degli isotopi del mercurio (fig. 2). A Chicago, ottenne una borsa di studio dal National Research Council e seguì un corso tenuto dal premio Nobel Robert A. Millikan (1868-1953) sulla vecchia teoria

dei quanti. Inoltre si interessò anche della sintesi di strane molecole dopo aver assistito a una conferenza di Hermann I. Schlesinger sul diborano. La borsa di studio fu estesa nel 1923 per un periodo di altri due anni per consentirgli di studiare l'effetto degli isotopi sulle bande di assorbimento di molecole come il nitruro di boro sia con l'isotopo ^{10}B che ^{11}B . Si recò poi di nuovo ad Harvard per imparare le tecniche spettroscopiche da Frederick A. Saunders (1875-1963) e le teorie quantistiche da Edwin Crawford Kemble (1889-1984). Nello stesso periodo fece conoscenza con molti importanti scienziati come, J. Robert Oppenheimer, John H. Van Vleck, Harold C. Urey e John C. Slater, che aveva lavorato con Niels Bohr.



Figura 2 – Robert Mulliken (secondo da destra nella seconda fila) a Chicago con Compton, Fermi e Dirac nel 1925. [CC BY 3.0]

Nel periodo 1925-1927, Mulliken viaggiò in Europa, collaborando con famosi spettroscopisti e teorici quantistici impegnati a sviluppare la nuova meccanica quantistica, come Erwin Schrödinger, Paul A. M. Dirac, Werner Heisenberg, Louis de Broglie, Max Born, Walther Bothe e Friedrich Hund (1896-1997), che allora era assistente di Born. Mulliken fu particolarmente influenzato da Hund, che a quei tempi era impegnato nell'interpretazione quantistica degli spettri di bande di molecole biatomiche, gli stessi spettri che aveva studiato sperimentalmente a Harvard. Nel 1927 Mulliken lavorò con Hund sviluppando la sua teoria quantistica degli orbitali molecolari nella quale gli elettroni erano assegnati a stati che si estendevano sull'intera molecola. Fu proprio così che la teoria degli orbitali molecolari prese poi il nome di teoria Hund-Mulliken.

Particolarmente importante per il funzionamento del laboratorio di Chicago fu il ruolo di Clemens C. J. Roothaan sia dal punto di vista scien-

tifico che da quello organizzativo. Clemens C. J. Roothaan (1918) è un fisico olandese che aveva studiato ingegneria elettronica all'Università di Delft. Durante la Seconda guerra mondiale fu internato dagli occupanti tedeschi nel campo di concentramento di Vught perché accusato di essere collegato con la Resistenza olandese.

Il 5 settembre 1944, tutti i prigionieri internati nel campo, compreso il fratello di Roothaan, furono spediti nel campo di Sachsenhausen in Germania prima dell'arrivo delle forze alleate. Verso la fine della guerra, quasi tutti i prigionieri del campo di Sachsenhausen furono mandati a morte, incluso il fratello di Roothaan che non sopravvisse a questo orribile destino (Gavrogku, Simoes 2012).

Durante la prigionia Roothaan, insieme ad altri studenti e professori, riuscì a continuare i suoi studi in fisica perché assegnato a lavorare nei laboratori della ditta Philips di Eindhoven, dove il comando tedesco sperava si potesse far lavorare i prigionieri su problemi collegati alla produzione di materiale bellico. Questo progetto dei supervisori del funzionamento dei laboratori olandesi occupati fallì miseramente grazie alla resistenza passiva degli scienziati e tecnici prigionieri e alla fine fu abbandonato. In questa situazione di collaboratore non-collaborante, Roothaan ebbe la possibilità però di continuare i suoi studi di fisica profittando dell'aiuto del personale della Philips per preparare la sua tesi di laurea che ottenne alla fine della guerra nell'ottobre del 1945 dall'Università di Delft.

Appena possibile partì per gli U.S.A. nel 1949 dove all'università di Chicago ottenne nel 1950 il dottorato (PhD) in fisica sotto la direzione di Robert Mulliken con una tesi sulla teoria semiempirica degli orbitali molecolari mentre occupava una posizione remunerata alla Catholic University of America in Washington, D.C.

Resosi conto che le basi teoriche della tesi sul calcolo utilizzando il trattamento di Hückel non erano di suo gradimento, Mulliken sviluppò una sua personale teoria degli orbitali molecolari. Nella sua conferenza Nobel, Mulliken parlò in termini entusiastici del contributo di Roothaan alla teoria degli orbitali molecolari ai quali diede personalmente il nome di metodo Hartree-Fock-Roothaan. Dal 1962 al 1968 fu direttore del centro di calcolo dell'Università di Chicago. In seguito divenne professore di fisica della stessa università, finché non andò in pensione nel 1988 per lavorare ai laboratori della ditta Hewlett-Packard a Palo Alto in California. Secondo Mulliken ogni orbitale era caratterizzato, come per le orbite di Bohr, dai quattro numeri quantici n , ℓ , m e s , con la differenza che essi venivano però derivati direttamente dalla teoria e non introdotti come ipotesi ad hoc come nella vecchia teoria dei quanti.

Per ragioni storiche agli orbitali furono assegnati gli stessi simboli s , p , d ecc. che Bohr aveva utilizzato per i sottogusci elettronici nel principio di Aufbau. La rappresentazione degli elettroni in termini di orbitali iniziò un nuovo capitolo nell'affascinante storia dell'elettrone nella chimica.

Gli orbitali molecolari sono estesi su tutta o su parte di una molecola e vengono espressi come sovrapposizione di orbitali atomici. Il termi-

ne orbitale molecolare, che indica la distribuzione spaziale degli elettroni in una molecola, fu introdotto nella nomenclatura chimica da Friedrich Hund nel 1927 e da Robert S. Mulliken nel 1928, ma tardò a divenire parte integrante del linguaggio chimico per il suo inevitabile collegamento con la teoria della chimica quantistica. Un orbitale molecolare è rappresentato da una funzione d'onda il cui quadrato descrive la distribuzione di probabilità relativa alla posizione dell'elettrone.

Il formalismo matematico della teoria degli orbitali molecolari, con tutto il fardello dell'algoritmo matematico della teoria dei gruppi che la scuola di Göttingen aveva adottato e fatto suo, era abbastanza ostico per la maggioranza dei chimici. Fu in questa situazione, in cui solo pochissimi chimico-fisici si ritrovavano senza difficoltà, che Erich Hückel, proprio uno degli allievi più in vista della scuola di Göttingen sviluppò uno dei metodi più semplici di soluzione del calcolo della struttura geometrica, dell'energia e della reattività di molecole complesse, facilmente utilizzabile da parte dei chimici, in particolare dei chimici organici.

CAPITOLO XIV

IL METODO DI HARTREE-FOCK

Un'importante semplificazione dell'algoritmo matematico fu sviluppata nel 1927 dal matematico inglese Douglas Rayner Hartree (1897-1958) esperto di analisi numerica. Hartree aveva cominciato a interessarsi di autofunzioni atomiche quando faceva parte come matematico dell'istituto di fisica di Cambridge, dove aveva studiato i metodi di calcolo numerico applicandoli durante la guerra allo studio delle traiettorie dei proiettili antiaerei. Finita la guerra ritornò a Cambridge dove nel 1921 assistette a una serie di lezioni di Niels Bohr che lo convinsero a studiare le equazioni differenziali. Nel 1923 fece visita a Ehrenfest a Leida e conobbe sia Goudsmit che Uhlenbeck con i quali restò in contatto epistolare mentre orientava sempre di più la sua ricerca verso la fisica. Hartree arrivò ad interessarsi di atomi attraverso la lettura del lavoro di Burrau. Dopo aver studiato il lavoro di Burrau, Hartree affrontò il problema di calcolare l'energia associata a una funzione d'onda per un sistema in cui c'era un solo elettrone sistemato in un'orbita non-circolare come quelle introdotte da Sommerfeld nella teoria di Bohr.

L'idea di Hartree era di trovare una soluzione dell'equazione di Schrödinger per atomi con molti elettroni, partendo solo da primi principi, senza usare parametri empirici. Nel 1927, dopo una serie di lavori preliminari sviluppati da lui (Hartree 1923), da Erwin Richard Fues (Fues 1922) e soprattutto da Robert Bruce Lindsay (1900-1985) introdusse nello studio delle equazioni differenziali a coefficienti variabili una procedura cui diede il nome di metodo auto-consistente (SCF, *self-consistent field*), che partiva dall'idea di considerare gli elettroni indipendenti gli uni dagli altri e quindi di scrivere la funzione d'onda totale Ψ di un atomo o di una molecola con molti elettroni come prodotto di n funzioni monoelettroniche $\varphi(i)$ nella forma

$$\Psi = \varphi(1) \varphi(2) \varphi(3) \dots \varphi(n)$$

Hartree applicava poi un metodo iterativo che utilizzava le autofunzioni iniziali di $n-1$ elettroni per calcolare il potenziale efficace agente sull' n -esimo elettrone. Il calcolo veniva ripetuto per tutti gli elettroni per ottenere un nuovo potenziale efficace con cui ricalcolare nuove autofunzioni atomiche, fino a convergenza su un risultato limite.

Alla fine di ogni ciclo di raffinamento delle funzioni d'onda iniziali veniva calcolata l'energia del sistema e quindi l'intero procedimento di calcolo veniva ripetuto tante volte quante necessarie a far convergere l'energia su un valore limite.

Allo stesso risultato arrivò, in maniera del tutto indipendente (Fock 1930) uno dei maggiori fisici teorici russi della prima parte del XX secolo, Vladimir Aleksandrovich Fock (1898-1974), dell'università di S. Pietroburgo, nota per l'altissimo livello della sua scuola matematica che contava personaggi del calibro di Chebyshev e Lyapunov. Fock portò contributi importanti alla fisica dei quanti e definì lo spazio di Fock (Fock 1932), un sistema algebrico corrispondente a uno spazio di Hilbert allargato, molto usato in meccanica quantistica per descrivere stati quantici con un numero illimitato e indefinito di particelle.

Il metodo proposto da Fock teneva conto automaticamente dell'anti-simmetria e della necessità di introdurre l'energia di scambio ed era basato sull'uso della teoria dei gruppi che studia in maniera formale le relazioni di simmetria tra enti fisici e matematici. Oggi la teoria dei gruppi fa parte del normale curriculum degli studenti di fisica e di chimica, ma allora era troppo astratta e complessa per i fisici del tempo. Nel 1935, combinando le proprie idee e quelle di Fock, Hartree riformulò il suo metodo di calcolo (Hartree D. R., Hartree W. 1935) che da allora prese il nome di metodo di Hartree-Fock (HF). Il metodo HF, valido per atomi e molecole, è basato sull'uso di funzioni d'onda scritte come determinanti che ne assicurano l'anti-simmetria e sulla definizione dell'operatore di Fock, un operatore Hamiltoniano capace di agire sulle autofunzioni di un solo elettrone alla volta. La presenza degli altri elettroni è approssimata da una distribuzione uniforme di carica negativa. La teoria di Hartree-Fock è stata oggetto di vari tentativi di migliorarne le prestazioni.

Un problema centrale, anche da un punto di vista computazionale, è la forma degli orbitali atomici che definiscono gli orbitali molecolari. Un modo molto semplice per scrivere orbitali molecolari in funzione degli orbitali atomici fu suggerito da John Clarke Slater (1900-1976) nel 1929 (Slater 1928, 1930, 1931). Il metodo di Slater consiste essenzialmente nel prendere il prodotto di funzioni d'onda atomiche ortogonali. Nel caso semplice di una molecola biatomica AB con due elettroni di legame, uno proveniente dalla molecola A con coordinata x_a e funzione d'onda φ_a e l'altro proveniente dalla molecola B con coordinata x_b e funzione d'onda φ_b , la funzione d'onda MO ha la forma

$$\Psi_{mo} = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)] [\varphi_a(2) + \varphi_b(2)]$$

$$\Psi_{mo} = \varphi_a(1) \varphi_a(2) + \varphi_b(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)$$

in cui i primi due termini corrispondono alle due forme ioniche con entrambi gli elettroni su un solo atomo A o B e i secondi due termini alle forme covalenti con i due elettroni distribuiti sui due atomi.

Questo tipo di espressione è utilizzato nel metodo di Hartree-Fock come un principio fondamentale per la funzione d'onda di un sistema molecolare composto da molti atomi ed è noto come il prodotto di Hartree. Purtroppo non è del tutto corretto per fermioni, in quanto la funzione d'onda non è antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni, come dovrebbe per il principio di esclusione di Pauli che impone che due fermioni identici non possono contemporaneamente occupare lo stesso stato quantico (Pauli 1925), cioè non possono avere la stessa quaterna di numeri quantici. Se un elettrone si trova in uno stato di energia definito da quattro valori dei numeri quantici, quello stato è occupato e non può ospitare un altro elettrone (Califano 2011). Per diversi anni il principio di Pauli fu una regola fissa della meccanica quantistica senza che Pauli avesse mai spiegato chiaramente perché. Solo nel 1945 nel discorso a Stoccolma per ringraziare il Re di Svezia dell'onore del premio Nobel per la fisica, Pauli fornì una spiegazione esauriente del suo principio. Per un atomo con due elettroni negli stati a e b la funzione d'onda corretta in cui due elettroni siano indistinguibili e la funzione sia antisimmetrica rispetto allo scambio dei due elettroni, deve avere la forma

$$\Psi = \Phi_1(a)\Phi_2(b) - \Phi_1(b)\Phi_2(a)$$

ma se i due elettroni sono nello stesso stato, allora $a = b$ e quindi

$$\Psi = \Phi_1(a)\Phi_2(a) - \Phi_1(a)\Phi_2(a) = 0$$

Una autofunzione antisimmetrica può essere comodamente scritta nella forma

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

espressione non valida nel caso di un prodotto di Hartree perché non rispetterebbe l'anti-simmetria imposta dal principio di Pauli. Questa difficoltà può però essere facilmente superata usando una combinazione lineare dei due prodotti di Hartree

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\chi_1(x_1) \cdot \chi_2(x_2) - \chi_1(x_2) \cdot \chi_2(x_1)\}$$

espressione che corrisponde allo sviluppo della matrice di Slater 2×2

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}$$

Ovviamente per una molecola con N elettroni il determinante di Slater ha la forma

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

In queste matrici il simbolo χ rappresenta il prodotto di un orbitale atomico per una funzione di spin e per questa ragione è normalmente chiamato spin-orbitale.

La scelta di una base appropriata degli orbitali atomici per esprimere gli orbitali molecolari è di importanza fondamentale. La forma più corretta è quella degli orbitali tipo Slater (STO Slater Type Orbitals) che sono sostanzialmente orbitali di tipo idrogenoide in cui l'elettrone è sotto l'influenza di una carica nucleare efficace ζ che tiene conto dell'effetto di schermo degli altri elettroni, ed è un parametro aggiustabile. Tuttavia, i calcoli in base Slater sono complicati e sono state adottate altre forme per gli orbitali atomici della base.

L'uso di orbitali gaussiani (GTO) al posto di quelli fisicamente più corretti di Slater fu proposto (Boys, 1950) per primo da Boys in 1950. La ragione principale per usare funzioni gaussiane di base nei calcoli è dovuta al teorema del prodotto gaussiano che garantisce che il prodotto di due funzioni gaussiane centrate su due atomi differenti dà una gaussiana centrata in un punto situato lungo il legame che li connette. In questo modo, integrali a quattro centri possono essere ridotti alla somma finita di integrali a due centri e in uno stadio successivo alla somma di integrali a un solo centro. L'accelerazione dei calcoli di circa 4-5 ordini di grandezza rispetto agli orbitali di Slater largamente compensa il costo aggiuntivo di utilizzare un numero maggiore di funzioni gaussiane. Anche se coordinate sferiche sarebbero convenienti, per ragioni pratiche molti programmi di chimica quantistica funzionano in una base di coordinate cartesiane di tipo gaussiano (Schlegel, Frisch 1990) perché il calcolo degli integrali è molto più semplice in base cartesiana.

Nel 1966 Hiroshi Takeda e i suoi collaboratori presentarono le equazioni matematiche necessarie per ottenere gli elementi di matrice nelle basi Gaussiane (Takeda *et al.* 1966). Da allora molto lavoro è stato accumulato per accelerare il calcolo di questi integrali che da sempre rappresentano lo stadio più lento di molti calcoli di chimica quantistica. Nel 1968 Tomislav Živković e Zvonimir Maksić (Živković, Maksić 1968) suggerirono di usare funzioni Hermitiane Gaussiane che semplificano le equazioni. Nel 1978, Larry McMurchie e Edward Davidson introdussero relazioni di ricorrenza fra gli integrali utilizzati (McMurchie, Davidson 1978), riducendo ancora i tempi di calcolo e nello stesso anno Pople and Hehre svilupparono il metodo delle coordinate locali (Pople, Hehre 1978). Nel 1986 Obara e Saika introdussero altre relazioni di ricorrenza (Obara, Saika 1986), sempre allo scopo di ridurre i tempi di calcolo. Peter M. W. Gill and John Pople

definirono un algoritmo detto PRISM che permette un uso efficiente di oltre 20 differenti procedimenti di calcolo (Gill, Pople 1991). POLYATOM (Csizmadia *et al.* 1966) fu il primo programma di calcolo *ab initio* che usava orbitali Gaussiani utilizzato per una grande varietà di molecole. Il programma fu sviluppato dal gruppo denominato Solid State and Molecular Theory Group (SSMTG) diretto da John Clark Slater, utilizzando le risorse di calcolo elettronico disponibili al centro di calcolo al MIT. I programmi di calcolo e il software per il calcolatore elettronico furono sviluppati da Imre Csizmadia, Malcolm C. Harrison, Jules Moskowitz e Brian Sutcliffe.

Un'altra importante approssimazione in calcoli di strutture ed energie di molecole è quella del cosiddetto metodo dello Zero Differential Overlap (ZDO), un'approssimazione di calcolo molto usata nella teoria degli orbitali molecolari e divenuta man mano di fondamentale importanza nelle formulazioni semiempiriche della chimica quantistica. Per buona parte degli anni 1930-1960 era praticamente impossibile risolvere l'equazione di Schrödinger tranne che per molecole biatomiche. Man mano che i calcolatori elettronici divenivano più potenti e veloci, cominciò a diventare possibile estendere i calcoli di energia e di struttura a molecole di dimensioni maggiori e i metodi semiempirici a divenire estendibili addirittura a molecole delle dimensioni di polimeri o di proteine (Boys 1950, 1969). L'approssimazione ZDO corrisponde sostanzialmente a trascurare alcuni tipi d'integrali di repulsione elettronica e più specificamente repulsioni a quattro centri. Questo semplifica enormemente i calcoli. Se N è il numero di orbitali atomici usati nel calcolo, con l'approssimazione ZDO il numero di integrali da calcolare scala da N^4 a N^2 .

CAPITOLO XV

LA TEORIA DI HÜCKEL

Erich Hückel (1896-1980), nato a Charlottenburg, sobborgo di Berlino, era figlio di un medico che aveva molti interessi scientifici e che cercava in tutti i modi di sviluppare l'interesse dei figli per la scienza. Per stimolare il loro interesse, acquistò per loro un telescopio in modo che potessero osservare i pianeti, gli anelli di Saturno e i pianeti di Giove. Inoltre nella cantina di casa aveva impiantato un laboratorio chimico in modo che i figli potessero pian piano imparare ad eseguire esperimenti di chimica. Il fratello di Erich, Walter Hückel, fu professore di chimica organica a Tübingen e autore di un trattato di chimica organica *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, che sviluppò in Erich un fortissimo interesse per le molecole organiche, per la loro geometria e per la loro struttura elettronica. Erich, dopo aver studiato dal 1914 al 1921 a Göttingen si laureò a Zurigo nel 1921 con Peter Debye discutendo una tesi intitolata *Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch anisotrope Flüssigkeiten*¹. Da questa tesi originò nel 1923 un lavoro inserito nel quadro della teoria di Debye-Hückel sulle proprietà chimico-fisiche delle soluzioni elettrolitiche. Hückel si trasferì poi a Zurigo dove studiò fisica e matematica e divenne assistente di Peter Debye. Nel 1923, lui e Debye svilupparono la loro teoria per le soluzioni di elettroliti, spiegandone la conduttività e le deviazioni dal comportamento ideale, sulla base dell'instaurarsi di forze interioniche. Dopo essere stato negli anni 1928-1929 in Inghilterra e in Danimarca lavorando brevemente anche con Niels Bohr, Hückel fu assunto dall'Università Tecnica di Stoccarda. Nel 1935 si spostò a Marburgo dove insegnò fino al suo ritiro nel 1961 (fig. 1).

¹ 'Diffusione dei raggi X da parte di liquidi anisotropi'.



Figura 1 – Erich Hückel nel 1938.

Hückel è famoso per avere sviluppato metodi quantomeccanici semplificati utilizzati per lo studio di molecole organiche planari ed insature. Nel 1930, rifacendosi a un lavoro di Lennard-Jones del 1929 sullo stato fondamentale di tripletto della molecola di ossigeno O_2 (Lennard-Jones 1929), sviluppò un metodo di orbitali molecolari molto semplificato, ma estremamente comodo e di facile uso, per trattare molecole organiche insature, proponendo di separare il comportamento degli elettroni σ e π per spiegare la rotazione ristretta intorno ai doppi legami $C=C$ negli alcheni (Hückel 1930).

Hückel propose una sua teoria per spiegare la difficoltà di rotazione del doppio legame $C=C$ degli alcheni sulla base della differenza fra i legami σ e π . Secondo Hückel, solo il legame σ dell'etilene ha simmetria assiale lungo i due atomi di carbonio, mentre il legame π si estende sopra e sotto il piano in cui giace l'asse di legame carbonio-carbonio ed essendo rigido, impedisce la libera rotazione. Nel 1931 generalizzò i suoi studi formulando, tramite l'utilizzo del legame di valenza e degli orbitali molecolari, delle descrizioni strutturali della molecola del benzene e di altri idrocarburi ciclici coniugati. Sebbene il suo lavoro nell'ambito chimico organico sia stato fondamentale per i moderni sviluppi di questa branca chimica, i concetti enunciati da Hückel si diffusero solamente dopo due decenni, principalmente a causa di suoi difetti in ambito comunicativo.

Anche se il metodo di Hückel rappresentava indubbiamente una pietra miliare nella chimica organica teorica, restò quindi a lungo quasi sconosciuto ai chimici, sia perché pubblicato su un giornale di fisica, sia per il carattere schivo e ipocondriaco di Hückel che rifuggiva dai contatti con il grosso pubblico e con i giornali e tendeva a vivere una vita appartata e lontana dal chiasso dei giornali e delle trasmissioni radiofoniche. Nel

quadro delle applicazioni del metodo degli orbitali molecolari, Hückel sviluppò anche la sua famosa regola per determinare l'eventuale aromaticità di molecole cicliche insature, derivandola dall'applicazione del suo metodo di utilizzazione degli orbitali molecolari che prese il nome di metodo di Hückel.

La regola di Hückel che consente di prevedere se un composto chimico ciclico possiede proprietà aromatiche oppure no fu da lui formulata nel 1931 (Hückel 1931). Secondo questa regola, tra tutti i composti ciclici, quelli aromatici hanno struttura planare e atomi di carbonio ibridati sp^2 con un numero di elettroni π delocalizzati su tutto il ciclo pari a $4n + 2$, dove n è un numero intero maggiore o uguale a 0. Sono pertanto aromatici quei composti o quegli ioni ciclici che possiedono orbitali π delocalizzati su tutto l'anello che contengono 2, 6, 10, 14... elettroni. Un orbitale molecolare è esteso a due o più atomi uniti da un legame covalente e può essere visualizzato come il prodotto della fusione per sovrapposizione di due orbitali atomici.

Quando la sovrapposizione avviene lungo la congiungente i due nuclei, l'orbitale molecolare prende il nome di orbitale σ ; quando la sovrapposizione avviene perpendicolarmente all'asse che unisce i due nuclei, ovvero sopra e sotto i medesimi, l'orbitale molecolare prende il nome di orbitale π (figg. 2-3).



Figura 2 - Rappresentazione grafica dell'orbitale molecolare σ del legame C-C dell'etano, per sovrapposizione di orbitali sp^3 .

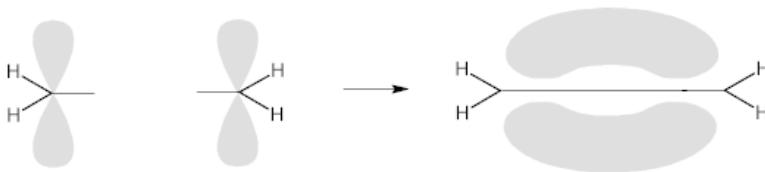


Figura 3 - Rappresentazione grafica dell'orbitale molecolare π del legame C=C dell'etilene, per sovrapposizione degli orbitali p non coinvolti nell'ibridazione sp^2 .

Una funzione d'onda che descrive il moto di un elettrone attorno a più nuclei in presenza di altri elettroni risulta estremamente complessa. Una possibilità di trattare gli orbitali molecolari senza troppe complicazioni è quella di usarli in una forma approssimata, facendo ricorso ad una com-

binazione lineare degli orbitali atomici da cui essi derivano per sovrapposizione (metodo LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals). Secondo il metodo LCAO, la sovrapposizione di due orbitali atomici produce due orbitali molecolari, uno a bassa energia, detto legante, che corrisponde alla somma delle funzioni d'onda dei due orbitali; l'altro, ad alta energia, detto antilegante, che corrisponde alla differenza delle funzioni d'onda dei due orbitali. Gli orbitali non leganti invece, non risultando il frutto di alcuna sovrapposizione (i non leganti puri), sono ininfluenti riguardo alla stabilità energetica della struttura molecolare ma influiscono sulla reattività chimica. All'aumentare del numero di atomi coinvolti diventa sempre più complessa la caratterizzazione degli orbitali molecolari.

Nell'ambito della teoria degli orbitali molecolari sono stati sviluppati diversi metodi di calcolo degli orbitali, tra i quali il metodo di Hückel è quello di gran lunga più diffuso nel mondo della chimica. Elaborato inizialmente per sistemi π di idrocarburi con legami coniugati, è risultato applicabile anche ad altre molecole (Hückel 1931, 1932, 1933).

Una variante importante del metodo di Hückel è rappresentata dal metodo di Hückel esteso (Hoffmann 1963) sviluppato da Roald Hoffmann nel 1963. Il metodo di Hückel esteso è una variante del metodo standard che invece di considerare solo gli orbitali π , include anche gli orbitali σ nel calcolo dell'energia. Il metodo di Hückel esteso, che rappresenta un'estensione a tutti gli orbitali di valenza, è alla base delle regole di Woodward-Hoffmann e negli anni successivi fu reso applicabile anche a molecole eterocicliche come la piridina, il pirrolo e il furano. Il metodo non è molto accurato per calcolare strutture molecolari ma è molto comodo per costruire scale relative dei livelli di energia per diverse configurazioni possibili. In molti casi il metodo di Hückel esteso è stato utilizzato come uno stadio preliminare di metodi di calcolo più sofisticati per la determinazione di orbitali molecolari calcolati con metodi *ab initio*, estremamente complessi che richiedono un massiccio impegno di calcolo (Simonetta 1968), limitato però a molecole molto semplici. Fu solo quando, grazie all'esplosione dell'industria dei moderni transistor, massicci fondi furono investiti nello sviluppo di calcolatori elettronici veloci, che l'era del computer fece il suo ingresso trionfale nel mondo della scienza. Le prime macchine di calcolo numerico erano strumenti elettromeccanici, cioè basate su componenti comandate dall'elettricità, ma funzionanti grazie a piccoli dispositivi meccanici, i famosi relais, che operavano con relativa lentezza rispetto alle componenti di un vero calcolatore elettronico che funzionano invece a velocità altissime. I primi calcolatori elettronici utilizzavano le valvole sviluppate dall'industria dei radar, estremamente ingombranti e costose. I principi di base di un moderno calcolatore elettronico furono descritti per la prima volta da Alan Turing nel 1937 raccogliendo le idee che aveva presentate in un suo famoso intervento del 1936, intitolato *On Computable Numbers*, alla società matematica di Londra.

Nel 1953 Pariser, Parr e Pople svilupparono un metodo che divenne di larghissimo uso in chimica e che prese il nome di metodo Pariser-Parr-

Pople. Robert Ghormley Parr (1921-2017), dopo aver studiato nel 1942 alla Brown University si iscrisse all'università del Minnesota dove ottenne il PhD *Magna cum Laude* in chimica fisica nel 1947 sotto la supervisione di Bryce Crawford jr. (1914-2011) uno dei più famosi spettroscopisti molecolari americani (Parr, Crawford 1948 a, b; Sun *et al.* 1949) con il quale si interessò del calcolo di costanti di forza e di trovare le relazioni matematiche tra coordinate ridondanti per molecole la cui dinamica vibrazionale veniva descritta da più di $3n$ coordinate, tre traslazionali tre rotazionali e $3n-6$ coordinate interne (Califano 1976, 2011, 2012; Califano, Heicklen 1961; Sun *et al.* 1949). Parr si trasferì poi nel 1948 alla Carnegie Mellon University in Pittsburg, Pennsylvania per poi spostarsi alla Johns Hopkins University in Baltimore, Maryland e nel 1974 all'Università del Nord Carolina a Chapel Hill dove divenne professore di ruolo. Nel 1951 Parr prese parte alla *Shelter Island Conference on Quantum Mechanics in Valence Theory* del 1951 organizzata da Robert Mulliken e finanziata dalla National Academy of Sciences. Il metodo di Pariser-Parr-Pople introduce nel calcolo due importanti semplificazioni, rispetto al metodo generale di combinazione degli orbitali molecolari per gli elettroni π (LCAO-MO), più completo e auto-consistente, ma più impegnativo dal punto di vista del tempo di calcolo. A parte l'approssimazione ZDO, che come abbiamo visto porta a una drastica riduzione del numero di integrali da calcolare, una seconda semplificazione è quella di determinare il valore degli altri integrali in maniera più o meno semiempirica. Per valutare l'importanza di queste semplificazioni nel calcolo, Pariser, e Parr introdussero una tecnica di espansione nella scelta della base di Orbitali Atomici Ortogonalizzati (OAO) da utilizzare. L'operatore H^{core} introdotto nel metodo rappresenta l'interazione tra i nuclei e tutti gli elettroni non π che sono altrettanto ben localizzati sulla molecola come gli orbitali atomici lo sono sugli atomi. Il metodo di Pariser-Parr-Pople esegue una più accurata valutazione della repulsione interelettronica e gli elementi di matrice dei diversi elementi dell'operatore di Fock sono normalmente espansi in termini di un parametro.

Roald Hoffmann è un ebreo polacco, nato a Zloczów in Galizia, cittadina con una importante tradizione ebraica, i cui abitanti ebrei furono sterminati dai nazisti nel 1944 (fig. 4). Quando i tedeschi invasero la Polonia la sua famiglia fu internata in un campo di concentramento. Quando la situazione divenne molto critica e i prigionieri venivano man mano eliminati, il padre Hillel Safran riuscì con l'aiuto di un vicino ucraino, Mykola Dyuk, a far nascondere Roald che aveva tra 5 e 7 anni, sua madre Clara Rosen, due zii e una zia in un attico dove rimasero nascosti per diciotto mesi dal gennaio 1943 al giugno 1944, mentre suo padre rimase nel lager finché non fu torturato e ucciso dai tedeschi con l'accusa di essere coinvolto in una organizzazione clandestina che cercava di procurare armi ai prigionieri in attesa di potersi ribellare. Roald e la madre furono gli unici membri della famiglia che riuscirono a sfuggire all'Olocausto ed emigrare nel 1949 negli Stati Uniti con una nave da

trasporto delle truppe, la *Ernie Pyle*. Dopo aver studiato alla Columbia University di New York, Roald ottenne il dottorato in chimica ad Harvard, sotto la supervisione di William N. Lipscomb jr. (1919-2011), premio Nobel per la chimica nel 1976.

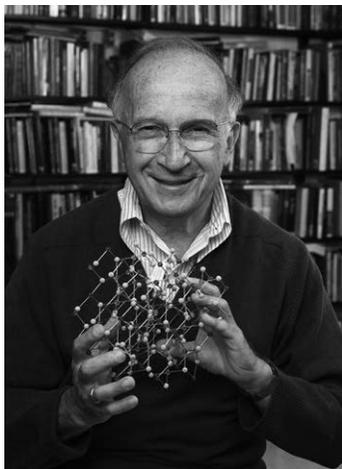


Figura 4 – Roald Hoffmann nel suo studio di Harvard.

Ad Harvard ebbe la fortuna di lavorare nel periodo 1962-1965 con il premio Nobel Robert Burns Woodward (1917-1979), uno dei più famosi chimici organici del XX secolo che fu il suo vero maestro e lo indirizzò alla chimica quantistica. La collaborazione con Woodward fu di grandissima importanza per Hoffmann.

Nel 1981, Hoffmann ricevette il Premio Nobel per la chimica, insieme a Kenichi Fukui, per aver indipendentemente sviluppato le teorie riguardanti la comprensione delle reazioni chimiche (fig. 5).



Figura 5 – Roald Hoffmann nel 2015. [CC BY-SA 3.0]

Nel 1952 nelle sue ricerche Kenichi Fukui (1918-1998) aveva concentrato la sua attenzione sul ruolo degli orbitali di frontiera nelle reazioni chimiche, mostrando che le molecole condividono elettroni debolmente legati che occupano orbitali di frontiera cioè l'orbitale molecolare occupato più alto (HOMO) e quello vuoto più basso (LUMO) (Fukui et al, 1952). Gli acronimi HOMO e LUMO significano, rispettivamente, *Highest Occupied Molecular Orbital* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. In ricerche successive Fukui e Hoffmann dimostrarono indipendentemente che le proprietà di simmetria degli orbitali elettronici permettono di spiegare correttamente l'andamento delle reazioni chimiche.

Fukui, nato a Nara, cittadina situata nell'isola di Honshū, era figlio di un ricco mercante che organizzava scambi commerciali con vari paesi esteri. Nel periodo in cui studiava all'università, l'interesse di Fukui per la meccanica quantistica fu stimolato dalla scoperta della famosa equazione di Erwin Schrödinger e dalla convinzione che i veri cambiamenti paradigmatici nella scienza si realizzano a causa di inattese fusioni tra campi fino allora non correlati. Poiché nel periodo scolastico aveva espresso in famiglia il suo desiderio di studiare chimica, il padre chiese consiglio al suo amico personale, il professore Gen-itsu Kita dell'Università Imperiale di Kyoto, che lo indirizzò ad iscriversi al dipartimento di chimica industriale, ma Kenichi, già convinto di preferire studi teorici a quelli sperimentali, decise di dedicarsi alla chimica teorica, anche se non rifiutò completamente la parte sperimentale, tanto da spendere buona parte della sua ricerca iniziale anche in problemi di chimica di laboratorio. Conservò per tutta la sua vita la convinzione che un chimico, anche se teorico, deve conoscere a fondo le difficoltà della chimica sperimentale. Dopo essersi laureato nel 1941 all'Università imperiale di Kyoto, Kenichi fu richiamato sotto le armi a lavorare nel laboratorio chimico dell'esercito durante la seconda guerra mondiale, finché nel 1943 fu assunto come lettore di chimica dei combustibili, iniziando così una carriera di chimico organico sperimentale. Presidente dell'Istituto di Tecnologia dell'Università imperiale di Kyoto dal 1982 al 1988 fu anche nominato dallo stesso Imperatore Gran Cordone dell'ordine del Sole Nascente, il più alto titolo che l'Imperatore concedesse a personaggi di grande cultura e sapere tra i suoi sudditi.

Nel 1952, nominato professore di chimica fisica all'Università di Kyoto ottenne con i suoi collaboratori Teijiro Yonezawa e Haruo Shingu un brillante risultato teorico, subito pubblicato sul *Journal of Chemical Physics*, introducendo in chimica quantistica il concetto di orbitali di frontiera, che consiste nel calcolo della reattività, trascurando il contributo di tutti gli orbitali delle molecole tranne due, quello occupato di più alta energia, HOMO e quello vacante di più bassa energia, LUMO. Fukui inventò il termine 'orbitali di frontiera' nella teoria degli orbitali molecolari, per chiarire che erano orbitali alla 'frontiera' della reattività chimica. Secondo la sua teoria questi due orbitali sono gli unici veramente significativi nelle reazioni chimiche perché si comportano come i veri orbitali di valenza di un atomo. In particolare l'orbitale HOMO che contiene elettroni con

la più alta energia ha il carattere di donatore di elettroni mentre l'orbitale LUMO è un vero e proprio accettore di elettroni. Poiché una reazione chimica non è altro che un processo di scambio di elettroni tra i reagenti, la conoscenza degli orbitali di frontiera equivale a conoscere la reattività della molecola. La teoria di Fukui si è dimostrata molto semplice da utilizzare ma anche molto potente nel prevedere il comportamento chimico dei reagenti e dei prodotti finali (Inagaki *et al.* 1976). Quando una molecola A si avvicina a una molecola B, i loro orbitali più esterni incominciano a sovrapporsi e a interagire. Secondo la teoria delle perturbazioni quanto maggiore è la sovrapposizione e quanto minore la differenza di energia tra reattivi e prodotti, tanto più grande è la predizione del programma di calcolo. La teoria degli orbitali di frontiera di Fukui, non fu subito accettata dal mondo chimico internazionale, anzi fu esposto a molte critiche negative, probabilmente per la forma oscura e poco comprensibile con cui era presentata e per un inglese poco corretto grammaticalmente.

La teoria degli orbitali di frontiera divenne importante solo dopo la pubblicazione nel 1965 del lavoro di Robert B. Woodward e Roald Hoffmann che presentava una serie di regole stereospecifiche per predire la velocità di reazione tra due reagenti (Woodward, Hoffmann 1970). Queste regole, dovute alle proprietà di simmetria che descrivono la disposizione degli elettroni, spiegano chiaramente perché certe coppie di molecole reagiscono facilmente tra loro, mentre altre non ne vogliono sapere. Fukui nel suo lavoro specificò tre importanti regole che decidono come due molecole interagiscono tra di loro:

- gli orbitali molecolari occupati di due molecole si respingono;
- le cariche positive su una molecola attraggono le cariche negative sull'altra;
- gli orbitali occupati di una molecola e gli orbitali vuoti dell'altra molecola interagiscono tra di loro dando luogo al processo di attrazione.

Sulla base di queste tre semplici osservazioni, la teoria degli orbitali di frontiera semplifica molto il processo di interazione tra gli orbitali HOMO di una specie chimica e gli orbitali LUMO dell'altra (fig. 6).

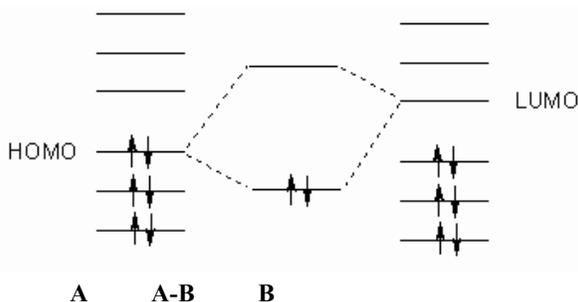


Figura 6 – Correlazione tra orbitali HOMO e LUMO di due molecole.

CAPITOLO XVI

LENNARD JONES E LA SCUOLA INGLESE DI CHIMICA TEORICA

Nel famoso e già citato lavoro (Lennard-Jones 1929) sugli orbitali molecolari, Lennard-Jones sviluppò il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici, riprendendo da un lavoro di Friedrich Hund l'idea che gli elettroni più interni in queste molecole fossero localizzati in orbitali atomici e che solo gli elettroni di valenza restassero delocalizzati in orbitali molecolari estesi su tutti i nuclei della molecola. Per costruire molecole complesse Lennard-Jones seguì il principio di Aufbau di Bohr partendo dalla molecola più semplice possibile con un solo elettrone delocalizzato su due nuclei positivi e aggiungendo mano a mano elettroni su orbitali idrogenoidi per ottenere molecole biatomiche con sempre più elettroni. Poiché per la molecola una soluzione approssimata si otteneva usando combinazioni lineari, cioè somme e differenze di orbitali atomici, anche nelle altre molecole una soluzione accettabile per approssimare un orbitale molecolare doveva essere una combinazione lineare di orbitali atomici del tipo di quelli dell'atomo d'idrogeno opportunamente normalizzati. Naturalmente ogni volta che si aggiungeva un elettrone bisognava aggiustare con un metodo perturbativo le costanti di schermo per tener conto della presenza degli altri elettroni (Lennard-Jones 1924).

Per molecole biatomiche con pochi elettroni il metodo di Lennard-Jones diede risultati ottimi che confermavano perfettamente quelli di Hund e di Mulliken. Per molecole di dimensioni maggiori Lennard-Jones usò un procedimento inverso partendo dall'idea che due atomi di gas inerti non possono formare un legame tra di loro perché hanno un guscio esterno completo di elettroni. Sottraendo quindi elettroni uno alla volta da coppie di atomi di gas inerti, ottenne la struttura di molecole biatomiche complesse. In questo modo ottenne, per esempio, da una coppia di atomi di neon la struttura della molecola di fluoro F_2 , mostrando come si arriva alla formazione di un legame semplice eliminando i due elettroni nell'orbitale di antilegame.

Come primo professore di chimica teorica nel Regno Unito, Lennard-Jones fondò una importante scuola di chimica quantistica dalla quale originarono fondamentali nuove idee di meccanica quantistica e di teorie delle interazioni tra particelle sub-atomiche.

Lennard-Jones creò in questo modo, prima a Bristol e poi a Cambridge, un'importante scuola teorica che contava tra i suoi allievi scienziati di al-

tissimo livello che hanno rappresentato le punte più avanzate della chimica teorica nel Regno Unito nella prima metà del XX secolo. Il Dipartimento di chimica teorica di Cambridge ospitò così molti scienziati di grande rilievo come Samuel Francis (Frank) Boys, Charles Alfred Coulson, George Garfield Hall, Andrew Hurley e John Pople. Charles Coulson e John Pople furono senza alcun dubbio le punte più avanzate della chimica teorica nel Regno Unito nella prima metà del XX secolo.

L'irlandese George Garfield Hall (1925), nato a Belfast, aveva scoperto indipendentemente da Clemens C. J. Roothaan e proprio nello stesso anno, le equazioni che questi aveva definito nel 1950 e che per questa ragione vanno oggi sotto il nome di Roothaan-Hall. Per questo eccellente lavoro, Hall ottenne il PhD nel 1950 sotto la supervisione di John Lennard-Jones all'Università di Cambridge, dove occupò una posizione di assistente in chimica teorica prima di trasferirsi all'Imperial College di Londra, dove insegnò matematica dal 1955 al 1962. Nel 1957-58 si recò per un anno a Uppsala in Svezia collaborando con Per-Olov Löwdin (1916-2000), uno dei grandi specialisti di chimica teorica del tempo. Dopo essere stato professore di matematica all'Università di Nottingham, nel 1962 si ritirò dall'insegnamento e nel 1983 si trasferì all'Università di Kyoto in Giappone, ritornando poi al dipartimento di matematica di Nottingham nel 1988, per collaborare con A.T. Amos, F. Collard e P. Rees allo sviluppo di un nuovo metodo perturbativo per il calcolo dell'energia d'interazione tra due atomi d'idrogeno, espandendo l'equazione d'onda in termini di funzioni prodotto. Hall si rese conto dell'importanza di includere stati di trasferimento di carica nell'insieme di funzioni usate e che non bisognasse trascurare gli integrali di scambio rispetto a quelli di Coulomb concludendo che solo quando le funzioni di base sono scritte come prodotto di funzioni d'onda atomiche è possibile stimare a priori la grandezza dei termini superiori dell'espansione perturbativa.

Samuel Francis Boys (1911-1972) è noto soprattutto per aver introdotto l'uso di orbitali Gaussiani (GTO) nei calcoli *ab initio* di chimica quantistica. Gli orbitali gaussiani sono orbitali atomici usati in combinazioni lineari per formare orbitali molecolari. Furono introdotti da Boys già nel 1950 (Boys; 1950, 1969) e sono tutt'oggi le funzioni di base generalmente più usate nei programmi di calcolo elettronico per sistemi molecolari. Caratteristica importante degli orbitali gaussiani è l'uso di una parte radiale definita da una funzione Gaussiana del tipo $\exp(-\alpha r^d)$, dove r è un vettore che definisce la posizione dell'elettrone e α un parametro che viene ottenuto minimizzando l'energia o anche per trasferimento da altri orbitali noti, per esempio orbitali di Slater. Normalmente l'origine del vettore è centrata sul nucleo ma in linea di principio può essere scelta a piacere.

Charles Alfred Coulson (1910-1974) fu uno dei primi dottorandi di Lennard-Jones a Cambridge e sotto la sua guida portò a termine il primo calcolo *ab initio* di una molecola poliatomico, lo ione H_2^+ . Coulson era partito come matematico per poi spostarsi verso la fisica ed era un uomo molto religioso, personalmente impegnato nell'organizzazione della chie-

sa metodista inglese fino ad essere vicepresidente del congresso metodista inglese del 1959-1960 e addirittura membro nel periodo 1962-1968 del comitato centrale del consiglio mondiale delle Chiese. Coulson era capace di interagire con i credenti che ascoltavano la domenica i suoi sermoni con un atteggiamento tranquillo e gentile, spesso venato di sano umorismo. Di lui si raccontava, ad esempio, che nella sua lezione inaugurale al King's College raccontò di aver ricevuto una lettera intitolata a lui come professore di chimica teologica. Scrisse anche libri sui rapporti tra scienza e religione e mantenne sempre una posizione di pacifista e di tranquillo obiettore di coscienza, convinto che la fede religiosa fosse essenziale per garantire un uso responsabile della scienza.

Come chimico teorico era fermamente convinto che la teoria degli orbitali molecolari di Hund e Mulliken offrisse un quadro matematicamente più consistente della teoria del legame di valenza sbandierata da Pauling e si impegnò allo sviluppo della teoria degli orbitali molecolari. Fu anche uno dei primi ad utilizzare il metodo di Hartree-Fock per calcolare le funzioni d'onda e le energie associate della molecola d'idrogeno fino a convergenza completa.

Come tutti i teorici di quel periodo in cui i calcolatori elettronici erano ancora lontani da venire, faceva con pazienza da certosino i suoi calcoli utilizzando macchinette meccaniche a manovella come la Brunsviga o la Friden, ben note a tutti i pionieri del calcolo a mano.

Coulson ebbe molti allievi importanti che hanno contribuito in maniera decisiva allo sviluppo della chimica quantistica. Tra questi Christopher Longuet-Higgins, William Moffitt e Roy McWeeney sono senz'altro i personaggi più rappresentativi della generazione di chimici teorici inglesi cresciuti all'interno della scuola di Lennard-Jones.

Hugh Christopher Longuet-Higgins (1923-2004), Christopher per gli amici, era un personaggio di cultura enciclopedica, capace di fare importanti scoperte in discipline scientifiche molto diverse tra di loro, dalla chimica all'intelligenza artificiale, impersonando di fatto il personaggio più rappresentativo ai suoi tempi del grande uomo di cultura poliedrica, che spaziava dalla musica, alla meccanica quantistica, alle scienze cognitive e alla fisiologia del cervello.

Secondo molti scienziati suoi contemporanei, avrebbe senz'altro meritato il premio Nobel se questo non fosse già stato assegnato alle discipline di cui s'interessava, studiate prima di lui da importanti personaggi scientifici che l'avevano di poco preceduto. Nato nel Kent, già da ragazzo aveva dimostrato la sua impressionante abilità matematica che gli permetteva di risolvere problemi riguardanti solidi in spazi a quattro dimensioni che non aveva mai visto prima e dei quali aveva scoperto l'esistenza solo da pochi mesi. Quando era ancora studente a Oxford, dove studiava contemporaneamente chimica e musica, aveva pubblicato un articolo nel «Journal of the Chemical Society» sulla struttura di un composto pochissimo noto, il diborano. Rimasto a Oxford per prendere il PhD in chimica sotto la supervisione di Charles Coulson, riuscì con lui a derivare importanti teore-

mi che riguardavano gli stati elettronici delle molecole aromatiche. Dopo Oxford, Christopher spese qualche tempo all'Università di Chicago e di Manchester prima di ottenere, nel 1952, un insegnamento di chimica teorica al King's College di Londra. Due anni dopo, divenne 'John Humphrey Plummer', professore di chimica teorica a Cambridge, un dipartimento già eminente nel campo ma che grazie a lui divenne in breve quello più importante del mondo. Con grande sorpresa di tutti i chimici che lo conoscevano, nel 1967 decise di spostarsi in un nuovo campo di ricerca, quello dell'intelligenza artificiale, abbandonando il posto che aveva a Cambridge per accettare un posto molto meno importante di ricercatore e solo un anno dopo quello di professore all'Università di Edimburgo. In questo nuovo campo di ricerca dimostrò subito di possedere un formidabile talento.

Longuet-Higgins ricevette numerosi riconoscimenti, divenendo membro di molte società scientifiche, ottenne quattro lauree honoris causa in chimica (Bristol, Essex, York, Sussex) e addirittura una a Sheffield, in musica. In suo onore nel 2005 fu creato il Premio Longuet-Higgins per contributi fondamentali alla visione artificiale che hanno resistito alla prova del tempo. Il premio viene assegnato ogni anno dalla Conference on Computer Vision and Pattern Recognition ad un massimo di due lavori ragguardevoli, pubblicati dieci anni prima della stessa conferenza.

Dopo aver collaborato con il suo maestro Coulson e averlo anche seguito nelle sue attività di pastore metodista (Longuet-Higgins, Coulson 1959), Hugh Christopher Longuet-Higgins divenne noto per le sue applicazioni del metodo degli orbitali molecolari, culminate nello sviluppo dell'utilizzazione delle funzioni di Green al calcolo degli elettroni π delle molecole aromatiche (Coulson, Longuet-Higgins 1947).

Nel periodo 1946-1950, sotto la supervisione di Charles Coulson, Longuet-Higgins pubblicò una serie di diciotto lavori sulle proprietà elettroniche di molecole organiche contenenti doppi legami coniugati basati sulle applicazioni del metodo di Hückel (Longuet-Higgins, Salem 1959), tra cui una serie di cinque lavori pubblicati sui Proceedings of the Royal Society che presentavano una sua originale teoria in cui provava che la carica su un atomo era uguale alla derivata dell'energia totale rispetto all'integrale di Coulomb, mentre l'ordine di legame tra due atomi era eguale alla derivata dell'energia rispetto all'integrale di risonanza tra gli atomi (Pople, Lennard-Jones 1950). In collaborazione con il suo amico Michael J. Dewar, si interessò anche del calcolo degli spettri elettronici di molecole aromatiche (Dewar, Longuet-Higgins 1954) e con Edwin W. Abrahamson (Longuet-Higgins, Abrahamson 1965) dello studio dei meccanismi di reazione di molecole eterocicliche.

Nominato molto giovane professore di chimica teorica al King's College di Londra e poi di Cambridge, nel 1967 si trasferì a Edimburgo per fondarvi, grazie alle sue competenze in questo nuovo campo a cavallo tra le scienze chimiche, fisiche e le teorie cognitive, un dipartimento d'intelligenza artificiale in collaborazione con Richard Langton Gregory and Donald Michie, assumendo un ruolo di primo piano nell'avvio della School of Epistemics. A Edimburgo abbandonò in buona parte il campo che lo aveva

reso famoso, per interessarsi al funzionamento del cervello e ai nuovi campi dell'intelligenza artificiale e delle scienze cognitive. Il libro intitolato *The nature of mind*, che scrisse durante la sua attività a Edimburgo, ebbe un notevole successo tra i sostenitori delle teorie cognitive (Kenny *et al.* 1972).

A Edimburgo, diede poi importanti contributi nel campo dell'informatica, delle reti neurali, della generazione del linguaggio con i computer e della percezione della musica.

Grande conoscitore di musica e bravo suonatore di pianoforte riuscì ad amalgamare il suo innato talento musicale con la sua abilità di scienziato. Scrisse un famoso articolo sull'armonia classica e sviluppò un programma che generava uno spartito a partire da musica classica suonata al pianoforte. Longuet-Higgins non sapeva bene come classificare le sue ricerche, e nel 1973 fu proprio lui a coniare il termine 'scienza cognitiva'. Nel 1974 si trasferì al dipartimento di psicologia sperimentale dell'Università del Sussex, dove continuò i suoi studi di intelligenza artificiale e dove dal 1984 al 1986, fu direttore dell'Istituto di scienze cognitive e informatiche. Negli ultimi anni di attività lavorò a come riprodurre automaticamente uno spartito musicale in modo che il fraseggio risultasse soddisfacente. Questo lavoro non fu mai pubblicato.

L'altro allievo di Lennard-Jones a Cambridge che ha occupato un ruolo di primo piano nello sviluppo della teoria degli orbitali molecolari fu John Antony Pople (1925-2004) che per questi contributi fu onorato nel 1998 del Premio Nobel per la chimica insieme a Walter Kohn (1923-2016) (fig. 1) per gli studi che entrambi avevano affrontato nel campo delle proprietà elettroniche dei materiali.



Figura 1 – Walter Kohn. [CC BY-SA 3.0]

Walter Kohn si laureò in matematica e fisica all'Università di Toronto nel 1945 (essendo ebreo era stato fatto fuggire in Inghilterra con il famo-

so Kindertransport e da lì aveva raggiunto il Canada) e un anno dopo ottenne la specializzazione in matematica.

Nel 1948 conseguì il dottorato in fisica all'Università di Harvard. Kohn insegnò alla Carnegie Mellon University nel periodo 1950-1960, dove condusse gran parte del suo lavoro sulla fisica dei semiconduttori.

Si trasferì quindi all'Università della California, a San Diego, appena fondata nel 1960 ove rimarrà fino al 1979. Ricoprì quindi il ruolo di direttore fondatore all'Istituto Kavli di fisica teorica con sede a Santa Barbara. Nel 1984 cominciò a insegnare all'Università della California a Santa Barbara dove oggi è professore emerito.

Walter Kohn sviluppò nel 1964 in collaborazione con Pierre Hohenberg (1934), professore a Yale, la teoria del funzionale densità, teoria che in brevissimo tempo divenne la base portante dei metodi di calcolo *ab initio* e che si articolava su due teoremi di base originati dal modello statistico di calcolo dell'energia di un sistema a molti elettroni di Fermi-Thomas che approssimava la distribuzione di elettroni in un atomo assumendo che fosse uniformemente distribuita nello spazio delle fasi. Il primo teorema (Hohenberg, Kohn 1965) serviva a dimostrare che tutte le proprietà dello stato fondamentale di un sistema multi-elettronico sono correttamente descritte da un funzionale della densità mono-elettronica. Il secondo teorema (Kohn, Sham 1965) dimostrava che la densità elettronica dello stato fondamentale minimizza l'energia elettronica totale del sistema. In questo modo Hohenberg e Kohn provarono che l'energia elettronica dello stato fondamentale di un sistema di elettroni permette di determinare tutte le proprietà fisiche che siano esprimibili come funzionali della densità e mostrarono anche che, mentre la densità elettronica dipende ovviamente dal sistema elettronico considerato, esistono funzionali densità, come quelli relativi all'energia cinetica e a parte dell'energia potenziale, che sono universali, cioè validi per qualsiasi problema.

La definizione esatta dei funzionali densità è riportata nei testi di un gran numero di autori, in particolare in quello di Robert Parr (1921-2017) e Weitao Yang (Parr, Yang 1989). Per una migliore comprensione dell'argomento, ricordiamo che con buona approssimazione un funzionale è una funzione matematica che usa funzioni come argomento, cioè una funzione il cui dominio è formato da un insieme di funzioni. Tutti i metodi standard della meccanica quantistica, in particolare il metodo di Hartree-Fock, sono in effetti basati sull'uso di complesse funzioni di sistemi a molti elettroni. In altre parole lo scopo dei funzionali densità è, per una molecola con N elettroni, quello di sostituire funzioni d'onda che dipendono da $4xN$ variabili, cioè dalle tre variabili spaziali e da una di spin per ogni elettrone, con la corrispondente funzione d'onda. A partire dall'inizio degli anni Ottanta, molte variazioni del metodo dei funzionali densità di Kohn e Sham sono state proposte, ognuna capace di apportare un particolare miglioramento al metodo originale del funzionale densità di Kohn e Sham. Tra questi quello più significativo è quello incluso nel famoso programma GAUSSIAN di Pople, Møller e Plesset del 1934.

Roy McWeeny (1924), nato a Bradford, nel Yorkshire, ottenuto il PhD a Oxford, sotto la supervisione di Coulson, insegnò chimica-fisica al King's College dell'Università di Durham per poi essere chiamato all'Università di Keele nella contea dello Staffordshire, dove dal 1957 al 1965 fu professore di fisica e di chimica teorica. Nel 1966 divenne professore di chimica teorica all'università di Sheffield e infine nel 1982 si trasferì all'Università di Pisa dove tuttora è professore emerito e dove lavora attivamente nel gruppo che il fisico Eolo Scrocco, allievo di Fermi e della sua scuola, aveva organizzato nel campo della chimica teorica. Nel 1996 è stato organizzato in suo onore un volume *festschrift* del «Journal of Quantum Chemistry», contenente lavori originali di 132 scienziati di 19 Paesi. McWeeny ha pubblicato nella sua vita un gran numero di lavori scientifici e sette libri, tra cui *Coulson's Valence*, e due edizioni del trattato intitolato *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Nel 1963 ha poi scritto un libro di grandissima diffusione internazionale, intitolato *Symmetry: an introduction to group theory and its applications*, che presenta un'accurata esposizione della teoria dei gruppi e delle sue applicazioni alla chimica fisica.

CAPITOLO XVII

LA CHIMICA TEORICA IN FRANCIA E IN ITALIA

La teoria degli orbitali molecolari traversò facilmente il canale della Manica per approdare prima in Francia e poi in Italia. In Francia la teoria trovò applicazioni non solo nelle ricerche di chimica quantistica ma anche in quelle in cui la teoria degli orbitali molecolari si associava ad applicazioni biologiche e mediche, grazie alle ricerche di Raymond Daudel (1920-2006) prima assistente di Irène Joliot Curie all'Institut du Radium e poi professore all'Università Pierre et Marie Curie di Parigi. Daudel fu uno dei primi a dedicarsi alle applicazioni di potenziali intermolecolari semiempirici al calcolo di proprietà fisiche e della reattività di molecole d'interesse biologico. Grazie alle sue eccellenti relazioni con il potere politico e con la burocrazia ministeriale, riuscì ad ottenere molti fondi governativi per finanziare l'attività di un centro di chimica teorica del CNRS a Parigi, il Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (CMOA), che diresse per molti anni e che attrasse molti visitatori stranieri, per le relazioni che Daudel aveva stabilito anche grazie a una sua Accademia di scienze quantistiche nota come Académie Européenne des Sciences, des Arts et des Lettres, et Humanitaires che aveva fondato a Mentone nel 1967 e della quale era presidente. Nella sua carriera scientifica, quando lavorava all'Institut du Radium, ebbe molte idee non ortodosse. Da giovane ricercatore aveva raggiunto, grazie a una serie di calcoli, la convinzione che la vita media delle sostanze radioattive dipendesse dal tipo di molecola in cui si trovava e cercò di applicare i metodi della chimica quantistica ai problemi del cancro, senza purtroppo riuscire ad ottenere risultati di un qualche rilievo. Nel laboratorio di Daudel iniziò la sua attività di ricerca in chimica quantistica Marcel Allavena, un eccellente esperto di chimica teorica che in seguito come direttore di ricerca del CNRS divenne direttore del Laboratoire de Dynamique des Interactions Moleculaires. A partire dal 1984, Allavena in collaborazione con David White s'interessò del trasferimento di protoni nei processi acido-base nelle zeoliti, processo di notevole importanza per la catalisi eterogenea.

Alla fondazione dell'Accademia di Mentone contribuì anche Bernard Pullman (1919-1996) di origine polacca e poi naturalizzato francese insieme alla moglie Alberte che da giovane aveva collaborato con Daudel e che dopo la guerra aveva sposato Bernard con il quale continuò a lavorare alla predizione delle proprietà carcinogeniche degli idrocarburi aromatici

sulla base della densità elettronica. I coniugi Pullman furono tra i primi definire una zona k delle molecole aromatiche che, secondo i loro calcoli, interagiva selettivamente con le proteine e con gli aminoacidi.

Nel laboratorio di Daudel iniziò la sua carriera scientifica Lionel Salem (1937), figlio di un matematico della Sorbonne che, poiché il figlio nel 1967 aveva fatto presente di voler studiare chimica quantistica, chiese a un suo amico e collega professore a Chicago, Antoni Zygmund, di suggerirgli il nome di un esperto in questo campo. Zygmund fece due nomi, quello di Francis Crick e quello di Longuet-Higgins. Lionel, che voleva studiare chimica quantistica e non struttura delle proteine, senza pensarci due volte scelse di andare nel laboratorio di Longuet-Higgins a Cambridge, che gli diede da leggere alcuni lavori di Pople sui metodi semiempirici, lettura che gli aprì la strada all'uso dei calcolatori elettronici per risolvere problemi di matematica applicata ai quali i grandi matematici della Sorbonne avevano scarso interesse e ancora più scarsa voglia di applicarsi. Dopo aver ottenuto il dottorato a Cambridge nel 1960 sotto la direzione di Longuet-Higgins, Salem divenne direttore di ricerca del CNRS e contribuì alla teoria delle forze intermolecolari, allo studio della struttura di molecole coniugate, di meccanismi di reazioni organiche e alla catalisi eterogenea. In collaborazione con David White studiò il contributo dei processi catalitici di tipo fotochimico indotti dalla luce e la teoria elettronica dei di-radicali e di zwitterioni. Col passare degli anni si riaccese in lui l'interesse, già nutrito da giovane studente per i rapporti tra arte, letteratura e scienza, che lo spinsero a scrivere vari libri su questo argomento tra cui *Molécule la Marveilleuse* del 1987, *Les Plus Belles Formules Mathématiques* del 1990 in collaborazione con il matematico di Nizza Frederic Testarde e illustrato da Coralie Salem e *La Science dans L'Art* nel 2000.

Un volta arrivata in Francia la teoria degli orbitali molecolari e la teoria del legame di valenza non ebbero difficoltà a traversare le Alpi per arrivare in Italia, dove trovarono che la meccanica quantistica aveva già una posizione di grande prestigio, grazie alla scuola di Fisica di Fermi a Roma e a quella di chimica di Ciamician a Bologna dove Giovan Battista Bonino aveva aperto le braccia ad accogliere fisici e chimico-fisici che potessero far crescere anche nella dotta Bologna gli sviluppi della fisica e della chimica fisica che rendevano nota in tutto il mondo la scuola di via Panisperna a Roma.

La nuova fisica di Roma aveva già da qualche tempo una grandissima risonanza internazionale, legata ai nomi degli eccellenti fisici quantistici che vi lavoravano. Tra questi si era inserito un giovane studente di fisica Eolo Scrocco (1916-2012), che proprio nel laboratorio di via Panisperna avrebbe iniziato la sua carriera scientifica, interessandosi a uno dei problemi che a quel tempo era di maggior interesse per la fisica, quello dello studio dei raggi cosmici. Scrocco contribuì attivamente a questo argomento, dedicandosi in particolare alle misure di deflessione magnetica della componente mesonica dei raggi cosmici, producendo nel 1945 un lavoro in collaborazione con Giorgio Bernardini, Marcello Conversi, Et-

tore Pancini e Giancarlo Wick, subito inviato alla «Physical Review» ed immediatamente pubblicato (Bernardini *et al.* 1941) seguito da altri due lavori (Conversi, Scrocco 1945; Bernardini *et al.* 1945) che contribuirono a rendere il nome di Scrocco ben noto nell'ambiente chimico in Italia. Eolo Scrocco nato a Tivoli (Roma) come primo figlio di un medico (Amedeo) e di una rinomata pittrice romana (Virginia Tomescu), passò la gioventù tra Tivoli e Buonalbergo, una piccola città (nei dintorni di Benevento) di cui era originaria la famiglia del padre. A causa delle vicende della Seconda guerra mondiale che divisero l'Italia in due, Scrocco si trasferì ben presto a Bologna, dove cominciò a occuparsi di fisica molecolare nell'istituto diretto dal professor Giovanni Battista Bonino, uno dei più importanti rappresentanti della chimica italiana del periodo successivo alla fine della Prima guerra mondiale che, grazie a un nuovo modo di affrontare i problemi della chimica, era stato tra i primi ad applicare i metodi sperimentali propri della fisica, utilizzando la spettroscopia molecolare per lo studio delle strutture chimiche e della reattività dei composti chimici. I suoi studi di spettroscopia infrarossa, ultravioletta e Raman portarono ad applicazioni di polarimetria e di spettro-polarimetria nello studio di problemi chimici. Gli studi di fotochimica, eseguiti in collaborazione con il prof. Carassiti, allora suo assistente che avrebbe dato poi vita alla scuola di Ferrara, e quelli di elettroforesi alla Tiselius, permisero di separare per la prima volta un racemo negli antipodi ottici attraverso esperienze di cromatografia di partizione su carta, alle quali ne seguirono altre di diffusione in ambiente liquido. La ricerca scientifica di Bonino si era rivolta anche a studi di catalisi e a indagini sistematiche sulla teoria delle soluzioni acquose degli elettroliti forti (Miertuš, Scrocco, Tomasi 1981), nonché a ricerche magneto-chimiche ed elettrochimiche e allo studio della struttura delle molecole aromatiche. Scrocco fu accolto molto amichevolmente nell'istituto di Chimica di via Ciamician da Bonino che gli lasciò ampia libertà di azione e la possibilità di inserirsi nelle linee di ricerca di tipo spettroscopico che aveva impiantato a Bologna, pur lasciandolo libero di continuare le sue ricerche di fisica. Nel 1955 fu chiamato alla cattedra di Chimica fisica dell'Università di Pisa dove si dedicò a ricerche di chimica teorica e a numerose applicazioni d'interesse spettroscopico, termodinamico e di reattività chimica. Questi anni dell'attività scientifica di Scrocco coincisero con l'introduzione dell'approccio quantistico in Italia come in tutti i più importanti centri mondiali. Tra i contributi di Scrocco in queste linee di ricerca rientrano i primi calcoli d'intensità Raman, la predizione di frequenze vibrazionali in composti carbonilici coniugati, l'introduzione del concetto di stato di valenza molecolare, la valutazione dell'entalpia d'idratazione di ioni metallici, la proposta di un nuovo tipo di orbitali di Slater e la determinazione di costanti di accoppiamento quadrupolari (Scrocco, Tomasi 1961, 1964).

La notorietà che Scrocco aveva raggiunto nell'ambiente scientifico italiano, gli permise di aggiungere alla sua cattedra un gran numero di nuove cattedre di chimica fisica a Pisa per creare un centro di eccellenza di

livello mondiale nel quale lavorarono ricercatori di altissimo livello come Oriano Salvetti, Roberto Moccia, Sergio Cabani, Giovanni Paolo Arrighini, Jacopo Tomasi e Roy McWeeny.

Contemporaneamente alla scuola di chimica quantistica di Pisa, nacque a Milano un equivalente gruppo di chimici teorici diretti da Massimo Simonetta (1920-1986), un allievo di Livio Cambi e di Adolfo Quilico, nato a Novara ma cresciuto a Milano dove si laureò prima in chimica industriale al Politecnico e poi in fisica all'Università e che nel periodo 1950-1951 era stato *visiting professor* al California Institute of Technology di Pasadena nel gruppo diretto da Linus Pauling.

Il soggiorno in California, ripetuto nel 1958, diede origine a una svolta decisiva nella sua attività di scienziato, aprendogli nuovi orizzonti nel campo della chimica fisica moderna. L'attività di ricerca di Simonetta riguardò soprattutto lo studio delle relazioni tra struttura e reattività in molecole organiche, adottando le più svariate tecniche sia teoriche, quali la teoria del legame di valenza empirica o la teoria degli orbitali molecolari *ab initio*, sia sperimentali, quali la cinetica in soluzione, la diffrazione di raggi X, la risonanza di spin elettronico e la diffrazione di elettroni a bassa energia.

L'attività di ricerca di Simonetta non era però limitata solo a quella scientifica ma fu intensamente integrata da un'altrettanto vasta ricerca nel settore industriale progettando e realizzando reattori per la sintesi di metanolo, ammoniaca ed urea e impianti per la produzione di etilendiammina, dodecilbenzene, etilbenzene, fenolo, stirene ed etilene da steam cracking. Purtroppo la vita di Simonetta fu improvvisamente stroncata da un violento attacco di un'implacabile malattia, classificata al momento come leucemia acuta, che lo portò alla tomba il 6 gennaio 1986.

Gli improvvisi cambiamenti di paradigma che avevano portato dalla fisica classica a quella quantistica, dalla matematica della grande scuola di Göttingen a Turing e dalla genetica di Linneo a quella di Darwin, finirono per riflettersi anche sul carattere e sulle scelte di molti personaggi del tempo che, senza una spiegazione plausibile, da un giorno all'altro abbandonarono improvvisamente le ricerche che li avevano resi famosi per saltare in un campo completamente nuovo e spesso lontano dalle loro conoscenze passate. Fu questo il caso di Christopher Longuet-Higgins che dalla chimica quantistica passò all'intelligenza artificiale, di Roald Hoffmann che transitò anche lui dalla chimica quantistica alla poesia e al teatro, di Oppenheimer che decise di passare dalla fisica delle particelle alla politica e alla guerra nucleare, o dello stesso Pauling che dalla teoria del legame di valenza arrivò alla politica, alla biologia e infine alla genetica. Anche Eolo Scrocco subì l'effetto del cambiamento repentino d'interessi scientifici e improvvisamente comunicò ai suoi collaboratori che aveva deciso di dare le dimissioni da professore ordinario e di lasciare Pisa. In breve tempo mise in atto questa decisione, lasciò Pisa e non vi ritornò mai più per vivere nei luoghi che amava da sempre, e di cui parlava spesso: Acciaroli al mare nel Salento, Buonalbergo, la casa e la terra della sua famiglia in Ir-

pinia, la nuova casa al mare ad Anzio e l'appartamento di Roma. Il mare voleva dire anche la barca a vela, un amore da sempre; la casa a Buonabergo voleva dire la campagna e l'attività pittorica della madre da sistemare; Roma, infine, voleva dire il lavoro scientifico. Scrocco, infatti, non appena si rimise in salute riprese a fare scienza. Ritiratosi a Roma riprese gli studi di fisiologia vegetale che da ragazzo e poi da giovane studente lo avevano sempre interessato. Organizzò così un mini-laboratorio in una piccola stanza del suo appartamento connessa a una serra che si affacciava sull'orto botanico di Roma.

CAPITOLO XVIII

I METODI PERTURBATIVI

Di grande importanza per lo sviluppo dei metodi di calcolo *ab initio* fu la comparsa della teoria perturbativa di Møller-Plesset, un metodo *ab initio* post-Hartree-Fock, molto utilizzato nei calcoli computazionali di chimica quantistica. La teoria di Møller-Plesset rappresenta un perfezionamento del metodo Hartree-Fock ottenuto tenendo conto della correlazione elettronica e sfruttando la teoria perturbativa, solitamente del secondo (MP2), terzo (MP3) o quarto ordine (MP4). La teoria perturbativa rappresenta una trattazione quantomeccanica che esprime matematicamente l'effetto generato da una perturbazione esterna sul sistema oggetto di studio. Nel caso della chimica quantistica ciò è particolarmente utile considerando che in una reazione chimica spesso si trovano a interagire dipoli molecolari o specie ioniche a ognuno dei quali è associato un certo valore di campo elettrico. Per semplicità consideriamo il caso di due atomi A e B a distanza R, rispettivamente nello stato r e s. Quando i due atomi sono lontani e l'interazione tra loro è nulla, l'Hamiltoniano totale H_0 del sistema A + B è ovviamente $H_0 = H_A + H_B$ tali che

$$H_A \psi_r^A = E_r^A \psi_r^A \quad \text{e} \quad H_0 \Psi_0 = (H_A + H_B) \Psi_0$$

Quando i due atomi si avvicinano la nuvola di carica dell'atomo A perturba quella dell'atomo B e viceversa. Se la perturbazione è piccola possiamo utilizzare la teoria delle perturbazioni al secondo ordine. Quando gli atomi interagiscono, l'operatore hamiltoniano non perturbato H_0 , assume una forma estesa, aggiungendogli un fattore perturbativo V_{AB} :

$$H_{AB}^1 = H_A + H_B + V_{AB}$$

che al primo ordine fornisce l'energia elettrostatica

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle$$

che contiene interazioni carica-carica, carica-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ecc. Al secondo ordine di perturbazione si ottiene invece l'energia di induzione

$$E^{(2)} = \sum_{rs} \left\langle \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_r^A \Psi_s^B \rangle \langle \Psi_r^A \Psi_s^B | V_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}{(E_0^A + E_0^B) - (E_r^A + E_s^B)} \right\rangle$$

che per $r = 0$ oppure $s = 0$ assume la forma più semplice

$$E^{(2)} = \sum_s \left\langle \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_0^A \Psi_s^B \rangle^2}{(E_0^B - E_s^B)} \right\rangle + \sum_r \left\langle \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_r^A \Psi_0^B \rangle^2}{(E_0^A - E_r^A)} \right\rangle$$

mentre per $s, r \neq 0$ si ottiene l'energia di dispersione

$$E^{(2*)} = \sum_{r,s}^{s,r \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_r^A \Psi_s^B \rangle^2}{(E_0^A - E_r^A) + (E_0^B - E_s^B)}$$

Poiché, tranne casi molto particolari, il calcolo si arresta al secondo ordine, le espressioni dell'energia riportate prima sono quelle di gran lunga più diffuse in letteratura, soprattutto da quando questi potenziali vengono ampiamente utilizzati in calcoli di simulazioni di dinamica newtoniana di gas o liquidi con calcolatori molto potenti e veloci.

Utilizzazione di grandi calcolatori elettronici per calcoli di chimica quantistica attirò subito l'attenzione di un altro allievo di Lennard-Jones William Moffitt (1925-1958). Moffitt era nato a Berlino ed era stato educato fino all'età di 11 anni, dal 1936 al 1943, alla Harrow School, una scuola privata nella quale mostrò fin dal primo momento una esuberante gioia di vivere che lo accompagnò per tutta la vita. Come ragazzo era molto dotato per la chimica. Studiò poi al New College di Oxford fin quando non ottenne il PhD per le sue ricerche in chimica quantistica. Dopo il PhD fu assunto da una ditta inglese che produceva gomma, la British Rubber Producers Research Association, finché nel gennaio 1953 non divenne assistente all'Università di Harvard. Nel 1953 fu nominato assistente e nel 1955 ottenne un titolo A.M. Honoris Causa, termine che corrispondeva a una libera docenza nel sistema universitario europeo, cioè in Germania in Francia e in Italia. Edgar Bright Wilson (1908-1992) che insegnava ad Harvard, disse al riguardo che poche persone a suo avviso erano riusciti ad avere un impatto così importante sulla scienza come Moffitt dotato di una intelligenza così rapida a capire e risolvere problemi e di una tale capacità di spendere ore e ore nello studio di problemi fondamentali. Per la sua grande capacità intellettuale era in grado di selezionare rapidamente problemi per i quali una soluzione era possibile ignorando quelli che non avevano a suo avviso rapporti con l'esperienza. Nel 1956 sposò Dorothy Silberman dalla quale ebbe una figlia Alison nel 1958. Moffitt, amava l'arte e la musica e in particolare la letteratura inglese e conosceva bene il latino (Coulson 1959) ed era inoltre un bravo giocatore di rugby e un appassiona-

to di squash, gioco che gli costò la vita perché proprio durante una partita di squash morì per un fatale infarto il 19 dicembre 1958. La sua carriera scientifica era iniziata con Coulson a Oxford e da questa collaborazione nacquero i lavori che offrono la prima chiara interpretazione del concetto di legame curvo (in inglese *bent bond*) (Moffitt, Coulson 1948a, b).

Gli interessi di Moffitt si spostarono però subito su aspetti più generali della teoria del legame di valenza. Ignorando la moda del tempo, Moffitt rivolse la sua attenzione al modo con cui una funzione d'onda molecolare è costruita da funzioni d'onda atomiche a molti elettroni. In un primo importante lavoro sull'argomento del 1951 (Moffitt 1951) Moffitt pubblicò sui Proceedings della Royal Society un attento calcolo dello stato fondamentale e di alcuni stati eccitati di CO e CO_2 . Il primo importante risultato che ottenne fu la scoperta di nuovi stati di bassa frequenza dell'ossigeno e la realizzazione del fatto che valori semiempirici potevano essere assegnati ad alcuni integrali di repulsione inter-elettronici, fatto che fino allora aveva sempre causato problemi di calcolo alla teoria del legame chimico (Moffitt, Liehr 1957). Guidato da questa idea, Moffitt si interessò di idrocarburi coniugati con lavori che rappresentarono un importante passo avanti nella comprensione della struttura e dell'energia degli stati eccitati (Witkowski, Moffitt 1960; Moffitt, 1954).

In lavori successivi (Moffitt *et al.* 1961), Moffitt si concentrò sul problema della instabilità configurazionale in sistemi a guscio aperto (Gouterman, Moffitt 1970). Con i suoi collaboratori fornì la prima analisi corretta dell'effetto vibronico Jahn-Teller (Thorson, Moffitt 1968).

Prima della sua morte stava lavorando all'applicazione di queste idee a composti gassosi dei metalli di transizione e allo studio teorico del ferrocene e soprattutto alla teoria del potere rotatorio che fu senza dubbio il campo di ricerca più importante di Moffitt e quello che lo classificò con Albert Moskowitz come il vero responsabile della comprensione in termini quantistici di questo importante processo fisico (Moffitt, Yang 1956; Moffitt, Moskowitz 1959; Witkowski, Moffitt 1960; Moffitt *et al.* 1961). Un aspetto particolare del lavoro scientifico di Moffitt riguarda la sua capacità di applicare, grazie alla sua preparazione matematica, le migliori tecniche di calcolo numerico alla soluzione di problemi fisici, mai contento di soluzioni approssimate e sempre impegnato a far in modo che la chimica quantistica fosse uno studio piacevole e fruttifero dal punto di vista intellettuale. Allievo e collaboratore di Moffitt ad Harvard nello sviluppo della teoria quantistica del potere rotatorio fu Albert Moskowitz, Al per gli amici, anche lui prematuramente scomparso per un tumore alle ossa, dopo essere stato nominato professore al dipartimento di chimica dell'Università del Minnesota a Minneapolis. Al era molto legato a Alden Mead, anche lui professore di chimica fisica a Minneapolis, con il quale aveva addirittura in comune una cantina molto ben attrezzata con vini di grande qualità e con il quale aveva collaborato sul calcolo delle intensità nella zona dell'infrarosso (Mead, Moskowitz 1967). Moskowitz nel periodo di Harvard pubblicò importanti lavori sul dicroismo magnetico circolare.

Nel 1951 *lo stesso* tipo di metodo auto-consistente ideato da Roothaan, fu sviluppato in maniera del tutto indipendente da George G. Hall, allievo di Lennard-Jones a Cambridge e poi professore di matematica all'Università di Nottingham nel 1962.

La teoria perturbativa, dipendente dal tempo, fu introdotta nella meccanica quantistica da Erwin Schrödinger in un famoso lavoro del 1926, subito dopo che aveva pubblicato i suoi lavori sulla meccanica quantistica. In questo lavoro Schrödinger faceva riferimento a un testo di Lord Rayleigh che si riferiva alle vibrazioni armoniche di una corda perturbata da piccole inomogeneità (Schrödinger 1926). Per questa ragione, la teoria perturbativa in meccanica quantistica e di conseguenza in chimica quantistica prende il nome di teoria di *Rayleigh-Schrödinger*.

Nel caso chimico l'uso della teoria perturbativa è particolarmente utile, considerando che in una reazione chimica spesso si trovano a interagire dipoli molecolari o specie ioniche alle quali è associato un certo valore di campo elettrico. Il classico operatore Hamiltoniano non perturbato assume una forma estesa addizionandogli un fattore perturbativo :

$$H = H_0 + \lambda \tilde{U}$$

dove λ è un parametro che descrive l'entità della perturbazione. La funzione d'onda di Hartree-Fock è un'autofunzione approssimata dell'hamiltoniano corretto ma diviene un'autofunzione esatta considerando la somma dei singoli operatori di Fock. La perturbazione rappresenta matematicamente la differenza tra l'hamiltoniano effettivo e l'hamiltoniano di Hartree-Fock originario (sistema non perturbato), cioè un contributo energetico dovuto all'interazione delle cariche elettriche che l'Hartree-Fock classico considera solamente come effetto medio (questo è uno degli assunti fondamentali del metodo Hartree-Fock). Se l'entità della perturbazione è sufficientemente piccola, la risultante funzione d'onda ed energia può essere espressa in serie di potenze in λ . La funzione d'onda di Hartree-Fock è un'autofunzione approssimata dell'hamiltoniano corretto ma diviene un'autofunzione esatta considerando la somma dei singoli operatori di Fock \tilde{U}_0 . Se l'entità della perturbazione è sufficientemente piccola, sia l'hamiltoniano che le risultanti funzioni d'onda ed energie, possono essere espresse in serie di potenze in λ :

$$H = H_0 + \lambda \tilde{U}$$

$$\psi = \sum_{i=0}^m \lambda^i \psi^{(i)}$$

$$E = \sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)}$$

Sostituzione di queste serie nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, fornisce per m , la nuova equazione di Schrödinger

$$(H_0 + \lambda \ddot{u}) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \psi^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \cdot \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \psi^{(i)} \right)$$

la cui soluzione può essere utilizzata al secondo (MP2) (Head-Gordon, Pople, Frisch 1988), terzo (MP3), (Pople, Seeger, Krishnan 1977; Pople *et al.* 1976), e perfino quarto (MP4) ordine (Krishnan, Raghavachari, Pople 1978) di perturbazione. Calcoli di tipo Møller-Plesset sono ormai standard in calcoli per molecole di dimensioni limitate e sono disponibili in molti programmi di calcolo elettronico. Bisogna però tener presente che la teoria delle perturbazioni non è necessariamente sempre convergente anche ad alti ordini. La convergenza può essere rapida o lenta, oscillatoria o lineare, erratica o semplicemente inesistente, a seconda del sistema chimico o della base utilizzata. Nel metodo Møller-Plesset la correzione all'energia al primo ordine è eguale a zero mentre al secondo e al quarto ordine può essere importante a seconda del sistema molecolare considerato.

Il concetto di correlazione elettronica fu introdotto nei calcoli quantistici dell'energia degli orbitali molecolari nel 1950 per tener conto che gli elettroni nel loro movimento all'interno delle molecole, cercano di tenersi il più possibile lontani gli uni dagli altri per minimizzare la repulsione elettrostatica. La correlazione elettronica, anche detta correlazione d'interazione, fu introdotta nel metodo HF da diversi autori, usando combinazioni lineari di determinanti di Slater invece di un singolo determinante, in modo da cambiare le funzioni d'onda e non l'Hamiltoniano del sistema. Il metodo usa funzioni variazionali scritte come combinazioni lineari di determinanti derivati dalla teoria HF per promuovere uno o più elettroni in orbitali di stati elettronici eccitati. Il numero di determinanti che possono essere ottenuti da N orbitali e M elettroni è proporzionale al fattore binomiale N/M e può facilmente raggiungere valori molto alti fino a miliardi di configurazioni possibili. Il metodo HF che tiene conto della correlazione elettronica fornisce risultati molto accurati e rappresenta il *benchmark*, cioè il sistema di controllo, per le differenti tecniche utilizzate nel calcolo di proprietà molecolari. Nella seconda metà del ventesimo secolo molti autori hanno contribuito allo sviluppo del metodo della correlazione elettronica e delle sue diverse varianti tra cui Löwdin nel 1959, Oktay Sinanoğlu nel 1961, Roy McWeeney nel 1967, Ernest R. Davidson nel 1974, Charlotte Froese Fischer nel 1977, C.N. Handy nel 1980 e J. Olsen nel 1990.

Per-Olov Löwdin (1916-2000), nato ad Upsala da Erik Wilhelm, un musicista che stimolò nel figlio l'interesse per la musica per tutta la sua vita, dopo aver frequentato da giovane la scuola secondaria e il liceo dimostrando una eccezionale abilità nel risolvere rapidamente esercizi di

matematica anche molto complessi, si iscrisse nel 1935 all'Università di Uppsala, intenzionato a specializzarsi in fisica matematica, nel dipartimento diretto da Ivan Waller, professore di fisica teorica all'Università, membro dell'Accademia svedese delle scienze e membro anche del comitato Nobel, noto per aver sviluppato nel 1925 la teoria della diffusione dei raggi X. Nel 1950 Löwdin formulò un suo schema di ortogonalizzazione simmetrica degli orbitali molecolari, basato sulla approssimazione ZDO, usata in molte teorie semiempiriche. Nel periodo 1963-1971 Löwdin pubblicò una serie di quattordici lavori sulla teoria delle perturbazioni, che lo resero noto come il vero grande specialista di questo argomento così importante in chimica quantistica. Introdusse anche un suo conveniente simbolismo per le matrici rendendo più semplice la derivazione di molti teoremi di meccanica quantistica. Löwdin introdusse anche nella teoria quantistica il teorema di accoppiamento che porta il suo nome, in base al quale uno può ottenere una esplicita espressione per la repulsione di sovrapposizione di due gusci chiusi di molecole non perturbate, a livello di un singolo determinante. L'energia di interazione può essere presentata come somma di termini con diverso significato fisico, ognuno dei quali espresso in termini di orbitali molecolari accoppiati delle due molecole interagenti. L'energia d'interazione è così decomposta nei seguenti termini:

- a) l'interazione elettrostatica corrispondente alla distribuzione di cariche delle due molecole;
- b) il termine di scambio di Hartree-Fock senza sovrapposizione orbitalica;
- c) un termine originato dalla deviazione dei singoli orbitali molecolari dal limite di Hartree-Fock;
- d) gli effetti di sovrapposizione che modificano l'energia intermolecolare e le interazioni elettrostatiche e di scambio;
- e) la distribuzione di cariche intermolecolare in integrali a uno e due elettroni.

Löwdin introdusse anche l'uso di simboli particolari per matrici che rendono semplice la derivazione di molti teoremi di meccanica quantistica. Nel 1958, organizzò la *Summer Schools of Quantum Chemistry* a Uppsala e nel 1959 e 1960, iniziò, insieme al gruppo di chimica quantistica di Uppsala il progetto di teorie quantistiche all'Università della Florida, prima nell'isola di Sanibel e successivamente a Gainesville, progetto al quale nel 1964 si associò anche John C. Slater dal MIT.

Molti altri metodi sono stati poi sviluppati per calcolare funzioni d'onda correlate. Tra essi, il cosiddetto Cluster Expansion Method (CEM) fornisce funzioni d'onda molto accurate, anche se al costo di introdurre parametri variazionali non-lineari. Al metodo CEM contribuì Jirí Čížek e soprattutto il matematico dell'Università di Waterloo, Ontario Rodney Bartlett (1944), un altro pioniere dello sviluppo di metodi rigorosi a molti-corpi per il calcolo della correlazione elettronica. In particolare Bartlett e il suo collaboratore Marcel Nooijen suggerirono di combinare il metodo delle perturbazioni a molti corpi a quello dell'espansione di *clusters*, combina-

zione che è divenuta poi un metodo standard per la predizione accurata di strutture elettroniche. Bartlett e Nooijen furono i primi a proporre di migliorare la teoria dei coupled clusters con operatori di singola e doppia eccitazione e svilupparono una versione dei diagrammi di Feynman che permetteva di visualizzare correttamente la correlazione elettronica, introducendo il concetto di dimensione estensiva nella teoria a molti corpi. Questo approccio varia correttamente con il numero di particelle e rappresenta un elemento essenziale di una corretta approssimazione. L'energia di correlazione non è una proprietà fisica, ma è utile per valutare la qualità dei metodi post-Hartree-Fock. Tanto maggiore è la percentuale di energia correlata che viene recuperata, tanto meglio il metodo descrive la correlazione elettronica. Il problema di descrivere correttamente la rottura di un doppietto elettronico (dissociazione od eccitazione elettronica) nasce dall'aver descritto in maniera non esatta la correlazione dei moti elettronici, in quanto il metodo HF descrive un elettrone nel campo medio degli altri elettroni e non nel loro campo istantaneo: problema della correlazione elettronica.

Alla definitiva sistemazione del metodo di Hartree contribuì anche Bertha Swirles, (1903-1999), anche lei allieva di Ralph Fowler a Cambridge (Swirles 1936) che collaborò anche con Hartree (Swirless, Hartree, 1939) all'estensione del metodo.

MOPAC è un programma per calcolatori elettronici utilizzato in chimica computazionale finalizzato a implementare algoritmi utilizzati in chimica quantistica che gira correttamente su programmi Windows, Mac e Linux. La versione più recente può essere usata per calcoli su molecole piccole e perfino su enzimi. MOPAC fu scritto in larga parte dal gruppo di Michael Dewar all'Università del Texas ad Austin. Il nome è un acronimo di Molecular Orbital PACKage.

CAPITOLO XIX

LE FORZE INTERMOLECOLARI

Mentre i suoi allievi Coulson, Longuet-Higgins, Pople, Moffitt e McWeeny continuavano con grande successo l'attività di chimica quantistica che l'aveva reso famoso, Lennard-Jones (fig. 1) dedicò la maggior parte del suo tempo a studiare le forze d'interazione tra atomi e tra molecole, convinto che i processi in base ai quali si formavano gli stati condensati della materia e le trasformazioni di fase che ne caratterizzavano il comportamento in funzione della temperatura e della pressione non potevano essere spiegati correttamente senza l'aiuto delle nuove tecniche di meccanica quantistica che la sua scuola ormai maneggiava con grande abilità. Lennard-Jones, partendo dall'idea che gli atomi di un gas nobile interagiscono tra di loro via un potenziale nel quale le forze attrattive di van der Waals bilanciano quelle repulsive dovute alla sovrapposizione degli orbitali elettronici, creò una ben nota approssimazione a questo tipo d'interazione, il cosiddetto potenziale di *Lennard-Jones* che rappresenta l'energia potenziale in funzione della distanza di separazione di due atomi interagenti. Il potenziale di Lennard-Jones del 1924, spesso indicato in letteratura come potenziale LJ, o anche potenziale 12-6, è un modello matematicamente molto semplice per approssimare le interazioni tra coppie di atomi o addirittura di molecole e proprio per questo molto usato in chimica. La forma più usata del potenziale LJ è descritta dall'espressione

$$V_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$

dove ϵ è una costante che rappresenta l'energia di legame e r_m è la distanza alla quale il potenziale raggiunge il suo valore minimo (fig. 2).

Successivamente il potenziale di Lennard-Jones fu migliorato dal potenziale detto di Buckingham, proposto da Richard A. Buckingham per le interazioni tra atomi di gas nobili (Buckingham 1938), nel quale la parte repulsiva del potenziale è di forma esponenziale.

Questi potenziali descrivono con relativamente buone approssimazioni l'interazione tra due atomi neutri, grazie alla loro semplicità matematica e sono stati largamente utilizzati in ricerche sull'interazione tra atomi o molecole allo stato gassoso, liquido e perfino solido, rivelandosi particolarmente accurati per gas nobili ma facilmente utilizzabili anche per in-



Figura 1 – John Lennard-Jones. [CC BY 2.0]

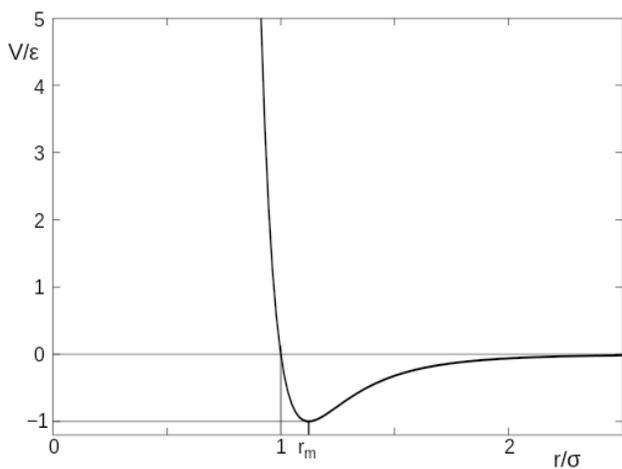


Figura 2 – Curva del potenziale di Lennard-Jones in funzione della distanza ($r_m = 2^{1/6}\sigma$).

terazioni allo stato gassoso, descrivendo abbastanza bene le interazioni dovute alla sovrapposizione di orbitali elettronici.

Il potenziale di Buckingham è dato dalla relazione

$$V_B = \gamma [e^{-r/r_0} - (\frac{r_0}{r})^6]$$

Le strutture cristalline formate da un numero infinito di atomi per le quali potenziali di questo tipo sono stati convenientemente utilizzati, corrispondono a molti possibili reticoli di Bravais. Anche se funzionano meglio di tutto in cristalli di tipo cubico ed esagonale, questi potenziali servono abbastanza bene anche per descrivere transizioni di fase da solido a liquido e poi a gas.

Potenziali intermolecolari calcolati con metodi ab initio, come quello di Stockmayer, o come quello perturbativo di Møller-Plesset o ottenuti tenendo conto dell'interazione di configurazione, descrivono ovviamente le interazioni tra molecole più accuratamente dei potenziali semiempirici, ma richiedono un uso massivo di tempo di calcolo con calcolatori molto potenti e costosi (Møller, Plesset 1934).

In aggiunta alle forze di van der Waals, altri tipi di potenziale sono stati proposti per formalizzare le interazioni tra atomi e molecole, separate in forze elettrostatiche, di polarizzazione e di induzione. Le interazioni elettrostatiche e quelle di polarizzazione sono facilmente interpretabili in termini della teoria classica in cui la distribuzione delle cariche negli atomi e nelle molecole è convenientemente rappresentata in termini di multipoli (cariche, dipoli, quadrupoli ecc.) e di polarizzabilità.

La formulazione della teoria delle forze intermolecolari è stata sviluppata dalla scuola olandese, soprattutto quella di Peter Debye (1884-1966) e di Willem Hendrik Keesom (1876-1956), il collaboratore di Kamerlingh Onnes (1853-1926) che aveva scoperto come congelare l'elio liquido e che nel 1921 aveva anche sviluppato il formalismo matematico per descrivere le interazioni dipolo-dipolo. In effetti, era difficile capire come mai due atomi di elio, sfericamente simmetrici e non dotati di carica elettrica potessero attrarsi tra di loro e dar luogo a una fase condensata.

Nel 1927 Debye si era recato alla Columbia University di New York dove aveva avuto la possibilità di discutere con un giovane fisico teorico cinese Shou Chin Wang (1904-1984) e riuscì a convincerlo a studiare in termini quantistici l'esistenza dell'elio liquido (Califano 2012). Wang usando il modello di due dipoli oscillanti, riuscì a dimostrare che gli atomi in fase condensata erano tenuti insieme da forze attrattive dovute a un potenziale del tipo

$$U(r) = -C_6 \exp(r^{-6})$$

Nel 1930, il problema dell'interazione tra atomi neutri fu riconsiderato da Fritz London (London 1930 a, b, c, d, e) che conìò l'espressione 'effetto

di dispersione' che giustificava l'esistenza della fase liquida. Che gli atomi esercitassero tra di loro deboli forze sia attrattive che repulsive era noto da tempo e già Newton aveva parlato di forze tra particelle e il gesuita Ruggero Boscovich (1711-1787) aveva suggerito nel 1758 che tra le 'particelle' che costituiscono la materia si esercitasse una forza repulsiva a piccolissima distanza che ne impediva il contatto e che poi diveniva attrattiva a distanze maggiori. In seguito molti altri autori accettarono l'idea che la natura dei solidi, dei liquidi e dei gas fosse controllata da queste forze e già al tempo di Lavoisier, Pierre Simon Laplace (1749-1827) considerava deboli forze attrattive come responsabili di vari processi fisici come ad esempio l'attrazione capillare, riprendendo precedenti idee dell'inglese Francis Hauksbee (1660-1713) a proposito della tensione superficiale. L'idea dell'esistenza di forze interatomiche divenne parte integrante delle teorie chimiche solo dopo la pubblicazione della tesi dell'olandese Diderik van der Waals (1837-1923) intitolata *Over de Continuïteit van de - Gas - en Vloeïstofoestand*¹ nella quale mostrava che questi due stati di aggregazione della materia non solo si trasformano l'uno nell'altro ma posseggono addirittura la stessa natura fisica.

L'idea centrale della tesi di van der Waals era che nel caso dei gas reali, se si tiene conto del fatto che le molecole o gli atomi posseggono un loro volume proprio, ignorato nella teoria cinetica, è possibile spiegare facilmente le deviazioni dalle leggi dei gas ideali dovute alla presenza di deboli forze intermolecolari, da allora in poi chiamate forze di van der Waals, chiarendo i rapporti tra pressione, volume e temperatura dei gas e dei liquidi.

Tenendo conto dello spazio occupato dal volume delle molecole o degli atomi van der Waals arrivò alla nuova forma dell'equazione di stato dei gas

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT$$

dove a e b sono costanti specifiche di ogni gas. Per queste ricerche sui gas van der Waals ottenne nel 1910 il premio Nobel per la fisica. Un potenziale più raffinato fu poi proposto nel 1903 dal fisico teorico tedesco Gustav Adolf Mie (1869-1957) con la forma

$$\Phi_{12}(r) = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]$$

dove n e m sono numeri interi, r è la distanza tra i due atomi e ε e σ sono parametri che specificano la forma del potenziale. La formula di Mie fu subito trasformata da Lennard-Jones nella espressione semi-empirica più semplice

$$\Phi_{12}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

¹ 'Sulla continuità degli stati gassoso e liquido'.

Le forze di van der Waals sono in genere distinte in interazioni elettrostatiche, forze di polarizzazione e forze d'induzione. Le interazioni elettrostatiche e le forze di polarizzazione sono interpretabili senza problemi in termini di teorie classiche in cui le distribuzioni spaziali delle cariche sono rappresentate in termini di multipoli (monopoli, dipoli, quadrupoli, ottupoli ecc.) e di polarizzabilità molecolari. Mentre le interazioni elettrostatiche erano state perfettamente formalizzate da Peter Debye e da Willem Hendrik Keesom, le forze di dispersione non hanno un equivalente classico e il loro contributo all'interazione tra molecole divenne comprensibile solo dopo la comparsa della meccanica quantistica. Nel 1930 il problema fu ripreso da London che riuscì a rendere conto del contributo derivante dall'interazione di dipoli istantanei che compaiono sugli atomi o sulle molecole per fluttuazioni casuali della distribuzione degli elettroni. In collaborazione con il fisico austriaco Robert Eisenschitz (1898-1968) del Kaiser Wilhelm Institut für Chemie di Berlino, Fritz London (1900-1954), utilizzando la teoria delle perturbazioni al secondo ordine, dimostrò che l'interazione di dispersione è dovuta al movimento degli elettroni intorno ai nuclei (Eisenschitz, London 1930). A causa di questo rapido movimento compare in ogni istante su ogni atomo un momento fluttuante di dipolo che induce su un atomo vicino a distanza R un campo proporzionale a R^{-3} . Il momento indotto sul secondo atomo interagisce con il momento presente sul primo atomo, dando così un contributo attrattivo all'energia d'interazione proporzionale a R^{-6} . A questo termine attrattivo si aggiunge poi una interazione repulsiva a brevissima distanza che Eisenschitz e London dimostrarono essere dovuta alla necessità per l'autofunzione elettronica di essere anti-simmetrica rispetto allo scambio degli elettroni. Il collaboratore di London, Robert Karl Eisenschitz austriaco nato a Vienna, che aveva acquisito la nazionalità tedesca per matrimonio, nel periodo 1918-1924 dopo aver studiato chimica alle università di Vienna e di Monaco e alla Technischen Hochschule di Karlsruhe, si era laureato nel 1924 sotto la direzione di Alfred Reis con una tesi sugli spettri di fiamma, intitolata *Über die materiellen Träger der Spektren-gefärbten Flammen*. Dal 1924 al 1927 aveva lavorato come chimico alla ditta AEG a Berlino finché nel 1927 fu assunto come assistente di Lise Meitner nell'*abteilung* di fisica teorica del Kaiser Wilhelm Institute di Dahlem. Nell'ottobre del 1933, quando il partito nazionalsocialista prese il potere in Germania, non fu informato dalla polizia che il regime nazista gli aveva ritirato la nazionalità tedesca per il suo comportamento non-leale nei confronti del partito. Eisenschitz, in virtù della sua origine ebraica visse un completo declassamento sociale e malgrado fosse un veterano della Prima guerra mondiale si trovò privato del suo posto e fu costretto a emigrare. Grazie all'intervento di William Henry Bragg (1862-1942), riuscì ad emigrare in Inghilterra dove fu assunto all'Università di Londra. Inizialmente l'impiego in Inghilterra era limitato a un solo anno su proposta di Leo Szilard che per prima scelta aveva proposto il nome di Walter Gordon che però aveva già trovato una sistemazione a Manchester e che poi si era spostato a Stoccolma dove in

collaborazione con Oskar Klein aveva sviluppato un'equazione alternativa a quella di Schrödinger. In Inghilterra, dove fu assunto come ricercatore al Davy Faraday laboratorio della Royal Institution, Eisenschitz restò fino al 1945, finché nel 1946 non ebbe un posto di lecturer all'University College di Londra e nel 1949 divenne membro del dipartimento di fisica del Queen Mary College, posto che nel 1957 fu trasformato in quello di professore e che conservò finché non andò in pensione nel 1965. Nella teoria di London il potenziale d'interazione era espresso in serie di R^{-1} cioè nella stessa serie in cui è espansa la carica elettrica in termini di multipoli. Nel 1984 Oddershede, Jørgensen e Yeager (Oddershede *et al.* 1984) dimostrarono che l'espansione di London non è necessaria e che è possibile riformulare l'energia di dispersione in termini di propagatori di polarizzazione che forniscono la probabilità che una particella viaggi da un luogo ad un altro in un dato tempo, spesso chiamati funzioni di Green.

CAPITOLO XX

IL METODO DI HEITLER E LONDON

Già nel 1916 Gilbert N. Lewis (1875-1946) aveva proposto che il legame chimico covalente si formasse quando due atomi mettevano in condivisione una coppia di elettroni spaiati. La corrispondente teoria quantomeccanica del legame chimico nella molecola di idrogeno fu inizialmente elaborata da Heitler nel 1927 secondo il seguente schema. Consideriamo due atomi A e B a distanza R tra di loro. Quando i due atomi sono lontani ognuno di essi obbedisce all'equazione di Schrödinger nella forma

$$H^A \Psi_r^A = E_r^A \Psi_r^A \quad e \quad H^B \Psi_s^B = E_s^B \Psi_s^B$$

Quando i due atomi si avvicinano l'elettrone legato a uno dei due nuclei sente l'attrazione esercitata dall'altro e lo stesso accade per il secondo elettrone. Come risultato la probabilità che gli elettroni si scambino tra i due nuclei aumenta man mano che la distanza R tra essi diminuisce, finché diventa impossibile stabilire a quale nucleo appartenga uno dei due elettroni.

A questo punto, London che era un bravissimo matematico si rese conto che per la molecola d'idrogeno era possibile scrivere sia la funzione d'onda $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$ per la quale l'elettrone 1 è legato all'atomo a e l'elettrone 2 all'atomo b o viceversa la funzione $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$ in cui i due elettroni si sono scambiati di posto. Heitler e London discussero a lungo la scelta della funzione d'onda da adottare finché London non suggerì che, essendo gli elettroni indistinguibili, le uniche funzioni d'onda possibili erano le due possibili combinazioni lineari

$$\Psi_+ = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)$$

oppure

$$\Psi_- = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)$$

Per calcolare l'energia nei due casi rappresentati dalle due funzioni d'onda Ψ_+ e Ψ_- , Heitler e London utilizzarono il principio variazionale, tecnica che Lord Rayleigh aveva introdotto per calcolare il valore minimo possibile dell'energia di un sistema. Il principio variazionale rappresenta una tecnica iterativa che cerca di migliorare l'energia ottenuta per un siste-

ma fisico utilizzando una funzione d'onda che non è la vera autofunzione dell'operatore hamiltoniano. Il procedimento iterativo proposto da Lord Rayleigh serve a far diminuire il valore dell'energia, fino ad avvicinarsi al massimo a quello sperimentale.

Heitler e London calcolarono con questo procedimento l'energia corrispondente alle due autofunzioni Ψ_+ e Ψ_- ottenendo i valori

$$E_+ = 2E_0 + \frac{C+A}{1+S} \quad \text{e} \quad E_- = 2E_0 + \frac{C-A}{1-S}$$

dove C, A e S sono integrali che presero il nome di integrale di Coulomb, integrale di scambio e integrale di sovrapposizione. Gli integrali di Coulomb C e di scambio A sono attrattivi e quindi hanno valore numerico negativo, mentre l'integrale di sovrapposizione S ha valore positivo. L'energia E_+ è quindi minore di quella dei due atomi separati $2E_0$, mentre l'energia E_- è maggiore di $2E_0$ e quindi l'effetto è repulsivo. Heitler e London capirono subito che l'integrale S era quello che giocava il ruolo più importante rendendo positiva l'energia E_- e negativa quella E_+ . Purtroppo però un'incongruenza ancora più grave si presentava. La funzione d'onda Ψ_+ che corrispondeva a un'energia attrattiva non rispettava il principio di Pauli, mentre la funzione Ψ_- , corrispondente a un'energia repulsiva lo soddisfaceva perfettamente! Heitler e London si resero subito conto che l'incongruenza era dovuta al fatto che non avevano ancora tenuto conto dello spin degli elettroni, incongruenza che eliminarono subito moltiplicando la funzione d'onda Ψ_+ per una funzione di spin antisimmetrica $(\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1))$ e la funzione Ψ_- per una funzione di spin simmetrica $(\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1))$, dove α e β rappresentano rispettivamente funzioni con spin $1/2$ e $-1/2$.

CAPITOLO XXI

LINUS PAULING E IL LEGAME DI VALENZA

Il lavoro di Heitler e London sulla molecola d'idrogeno era troppo complicato per i chimici del tempo perché conteneva troppa matematica ed era pubblicato su un giornale, lo «Zeitschrift für Physik», che i chimici non conoscevano. Il lavoro sarebbe probabilmente restato lungamente estraneo al mondo della chimica se un giovane chimico americano, Linus Pauling, proveniente dal California Institute of Technology, non si fosse recato con una borsa di studio della Guggenheim Foundation proprio a Zurigo dove conobbe proprio Heitler e London ed ebbe la possibilità di interagire con loro.

Linus Pauling (1901-1994) (fig. 1) si era laureato nel 1922 in ingegneria chimica all'Agricultural College di Corvallis nell'Oregon. La lettura dei lavori di Lewis e di Langmuir sulla struttura elettronica degli atomi e delle molecole lo convinse a iscriversi alla scuola di dottorato in chimica del California Institute of Technology, il Caltech, che sotto la presidenza del premio Nobel per la fisica Robert A. Millikan cominciava ad affermarsi come la migliore università della costa Ovest degli Stati Uniti, grazie alla presenza di importanti scienziati come l'astronomo George Hellery Hale (1866-1945) e il chimico Arthur Amos Noyes che vi aveva organizzato un dipartimento di chimica che in breve tempo sarebbe diventato famoso, non solo per la chimica ma anche per la genetica e la biologia molecolare, in particolare dopo l'arrivo a Pasadena di Thomas Hunt Morgan (1866-1945), scopritore dei geni e dei cromosomi, campi ai quali in seguito Pauling avrebbe dato contributi di altissimo livello scientifico e di grande risonanza internazionale.

Pauling, lavorando al Caltech sotto la guida del cristallografo Roscoe G. Dickinson (1894-1945), si dedicò anche allo studio della struttura di cristalli con i raggi X, in parallelo a ricerche sul legame chimico.

Conseguito nel 1925 il titolo di PhD, si recò su consiglio di Noyes in Europa dove esistevano i migliori centri per lo studio teorico della struttura atomica e della nascente meccanica quantistica. Prima di partire per l'Europa Pauling aveva seguito un corso che Sommerfeld aveva tenuto sulla vecchia teoria dei quanti e su questa base aveva anche iniziato a calcolare energie di legame e strutture molecolari, applicando le teorie apprese da Lewis concernenti le coppie elettroniche per spiegare la stabilità di molecole biatomiche omonucleari semplici come F_2 , O_2 e N_2 .

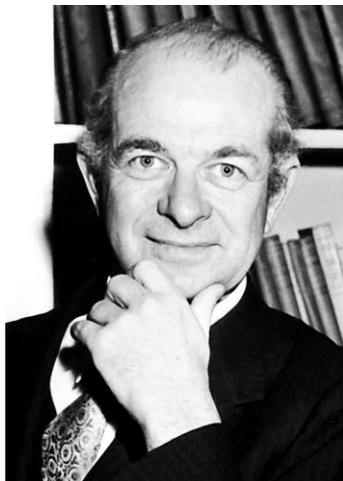


Figura 1 – Linus Pauling.

In seguito alla lettura del lavoro di Burrau (Burrau 1927) sulla molecola di idrogeno, Pauling si era appassionato all'idea di orbite bicentriche da utilizzare nel quadro della vecchia teoria dei quanti per creare modelli dinamici di molecole di maggiore dimensione come il benzene.

Nel 1926 partì per l'Europa per stare un anno a Monaco nel laboratorio di Sommerfeld e poi visitare altri laboratori europei, in particolare quello di Bohr a Copenaghen e quello di Schrödinger a Zurigo. Ebbe così la fortuna di trovarsi nel posto giusto al momento giusto, vivendo da vicino in prima persona la nascita e lo sviluppo della meccanica quantistica e incontrando molti dei personaggi chiave della nuova fisica. Quando Pauling arrivò a Monaco, i membri dell'istituto di Sommerfeld erano ancora sotto lo shock della pubblicazione del lavoro di Heisenberg sulla meccanica delle matrici ed ebbe appena il tempo di sistemarsi in un appartamento in affitto che comparve il lavoro di Schrödinger sulla meccanica ondulatoria.

Per un chimico, abituato a pensare in termini concreti di atomi e molecole, la teoria di Heisenberg nella quale sparivano orbite ed elettroni e restavano solo matrici ed equazioni complesse, era troppo astratta per essere facilmente digeribile da un giovane che ancora risentiva la provenienza da un'atmosfera non del tutto moderna come quella che aveva respirato nell'Oregon di quei tempi. Anche la teoria ondulatoria di Schrödinger abbandonava il concetto di orbita, ma per lo meno lo sostituiva con qualcosa che possedeva un minimo di realtà fisica, le onde stazionarie. Pauling non ebbe quindi dubbi a scegliere la soluzione di Schrödinger per trasportarla nel mondo della chimica. Nei diciannove mesi trascorsi in Europa venne a contatto con molti dei protagonisti della nuova fisica sia per il flusso continuo di ricercatori che frequentavano l'istituto di Sommerfeld sia per gli incontri che fece a Copenaghen, a Göttingen e a Zurigo.

Quando era in California al Caltech nell'ambiente dei chimici raccolti intorno a Noyes, Pauling era considerato un intellettuale di grande livello che conosceva benissimo sia la fisica che la matematica. Quando però, sia a Monaco sia a Copenhagen e a Zurigo si trovò a contatto con veri grandi fisici teorici, si rese conto dei suoi limiti e capì che doveva nel più breve tempo possibile eliminare tutte le lacune che gli davano quella sensazione di inferiorità alla quale non era abituato e che doveva imparare il più rapidamente possibile tutto quello che mancava alla sua preparazione professionale (Califano 2012).

Pauling si trattenne a Monaco circa un anno lavorando su consiglio di Sommerfeld alle applicazioni della meccanica quantistica al calcolo della struttura e dell'energia di atomi pluri-elettronici e pubblicando due lavori su questo argomento (Pauling 1927a, 1927b). Nella primavera del 1927 incontrò a Copenhagen, dove si era recato per visitare l'istituto di Bohr, Samuel Goudsmit (1902-1978) che aveva da poco sviluppato la teoria dello spin e collaborò con lui senza successo sul calcolo della struttura fine dello spettro del bismuto.

Divenne però amico di Goudsmit e lo aiutò a scrivere in inglese la sua tesi di laurea in un libro intitolato *The Structure of Line Spectra* (Goudsmit, Pauling 1930). Per circa due mesi Pauling si recò poi a Zurigo sperando di incontrare Schrödinger ma lo vide solo ai seminari e non riuscì mai ad interessarlo alle sue idee.

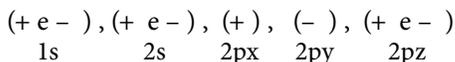
Più importante fu invece l'incontro con Walter Heitler e Fritz London con i quali ebbe molte discussioni, soprattutto con Heitler, senza però sapere nulla del loro lavoro di cui scoprì l'esistenza solo nel 1928 al suo rientro negli Stati Uniti.

Ritornato a Pasadena ottenne, grazie all'interessamento di Noyes, un posto di assistente di chimica teorica, tenendo un corso di meccanica quantistica. Pauling non era un fisico teorico come quelli che aveva incontrato in Europa, ma quando si trattava di aver a che fare con molecole, aveva su di essi il grande vantaggio di conoscere bene la chimica e le strutture molecolari, grazie anche alla sua passata esperienza di cristallografo. Pauling capì subito che il lavoro di Heitler e London apriva grandi prospettive allo studio di molecole complesse e in particolare si rese conto che l'energia di scambio era la chiave maestra per la comprensione del legame chimico.

Il suo problema centrale era però quello di essere accettato dalla comunità chimica del Caltech e soprattutto di poter interagire con essa agganciandosi alla teoria elettronica di Lewis, facilmente comprensibile anche da chimici non abituati a masticare i concetti di orbitali e funzioni d'onda. Nel 1928 preparò quindi un breve articolo per il giornale ufficiale dell'Accademia delle scienze americane, i *Proceedings della National Academy of Sciences* (PNAS) e subito dopo un articolo più esteso per *Chemical Reviews* (Pauling 1928b) nel quale spiegava con grande chiarezza lo schema della teoria di Heitler e London e illustrava la sua equivalenza alla teoria di Lewis.

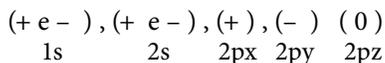
Le teorie elettroniche del legame chimico espresse in termini di orbitali atomici presentavano però parecchi problemi nel predire la struttura

geometrica non solo delle molecole complesse ma perfino di quelle biatomiche, di gran lunga più semplici. Le difficoltà nascevano dal fatto che gli orbitali 1s hanno forma sferica mentre i tre orbitali 2p hanno la forma di due lobi con un nodo al centro, orientati lungo i tre assi x, y e z. Combinare insieme gli orbitali portava a strutture che si discostavano molto da quelle sperimentali. Per esempio, nella molecola d'acqua l'atomo di ossigeno possiede otto elettroni di cui quattro nei due orbitali 1s e 2s con spin accoppiati e quattro negli orbitali 2p, di cui due soli il 2px e il 2py con elettroni spaiati e quindi disponibili a formare legami con gli orbitali 1s dei due atomi d'idrogeno

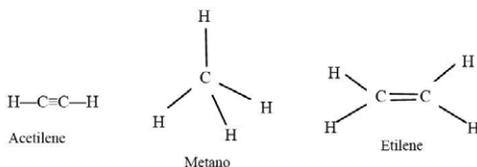


Poiché però i due orbitali 2p sono orientati a 90° l'uno rispetto all'altro, si otteneva una molecola con un angolo di 90° tra i due legami O-H, mentre sperimentalmente l'angolo è di 104,5°.

Per spiegare questa differenza era necessario introdurre una ipotesi ad hoc, ammettendo che la differenza fosse imputabile al fatto di aver trascurato la repulsione tra gli orbitali elettronici e quella tra i due nuclei d'idrogeno. Ancora più difficile, se non addirittura impossibile, era spiegare le strutture di molecole complesse, in particolare quelle di molecole organiche, dagli idrocarburi alle proteine. Un altro caso difficile da capire era il fatto che nel caso dell'ossido di carbonio CO l'atomo di carbonio sembrava avere solo due orbitali spaiati il 2px e il 2py



mentre in tutti gli altri miliardi di molecole organiche il carbonio era tetravalente e inoltre le sue valenze erano dirette ai vertici di un tetraedro come nel caso degli idrocarburi saturi o nel piano come nell'etilene o addirittura lungo una linea come nell'acetilene.



Pauling si rese conto che per rendere tetravalente l'atomo di carbonio bisognava promuovere un elettrone dall'orbitale 2s all'orbitale vuoto 2p_z in modo da avere quattro elettroni spaiati da accoppiare a quattro elettroni di altri atomi, per formare quattro legami chimici. Questa operazione richie-

deva però una certa quantità di energia per eccitare l'elettrone 2s nell'orbitale 2p e bisognava trovare come compensarla. Pauling ebbe allora l'idea di ricorrere all'energia di scambio che aveva incontrato nel trattamento della molecola d'idrogeno. L'idea era semplice ma brillante, poiché quando si forma un legame C-H si guadagna una certa energia di scambio. A questo punto quattro legami C-H dovevano essere largamente sufficienti a compensare la perdita di energia per promuovere l'elettrone nello stato $2p_z$. Purtroppo non riuscì subito a dare forma matematica a quest'idea, dedicando invece tutto il suo tempo alle ricerche di cristallografia. Nel 1930, ritornato negli Stati Uniti dal viaggio in Europa, si dedicò di nuovo al problema delle valenze del carbonio. Per due mesi cercò in tutti i modi di mescolare insieme le autofunzioni atomiche degli stati 2s e 2p per ottenere quattro legami orientati nel modo giusto e dotati della stessa energia.

Per minimizzare la repulsione elettrostatica tra le loro distribuzioni di cariche, gli orbitali cercavano di orientarsi in modo da eliminare o al massimo di minimizzare la loro sovrapposizione. Tenendosi il più possibile lontano gli uni dagli altri, i nuovi orbitali si orientavano disponendosi ai vertici di un tetraedro regolare, formando quindi tra i quattro legami chimici angoli di $109^\circ 28'$, come nel caso dei legami degli atomi di carbonio nel metano e negli idrocarburi saturi e in miliardi di equivalenti legami in composti chimici. In questo mescolamento, ognuno dei quattro orbitali formatisi partecipava per un quarto alle caratteristiche dell'orbitale 2s e per tre quarti a quelle dei tre orbitali 2p.

Dato il peso maggiore degli orbitali 2p rispetto all'orbitale 2s, la forma dei nuovi quattro orbitali era grosso modo simile a quella degli orbitali 2p, ma i due lobi, quello positivo e quello negativo erano ora di dimensioni molto diverse, con il lobo negativo piccolissimo e quello positivo molto più grande.

A questo mescolamento di una autofunzione atomica 2s con tre autofunzioni atomiche 2p, Pauling diede il nome di ibridazione sp^3 . Una volta inventato il meccanismo dell'ibridazione sp^3 , fu facile per Pauling immaginare altri tipi di ibridazione, in modo da spiegare la struttura di molecole o di parti di molecole completamente planari come l'etilene o lineari come l'acetilene. Nel primo caso inventò l'ibridazione sp^2 formata dall'orbitale $2p_z$ che restava da solo perpendicolare al piano definite dall'ibrido dei due orbitali $2p_x$ e $2p_y$ e dell'orbitale 2s dell'atomo di carbonio e nel secondo l'ibridazione sp . Nell'ibridazione sp^2 si formano tre orbitali ibridi corrispondenti a una struttura planare mentre nell'ibridazione sp l'orbitale 2s e il $2p_x$ formano un ibrido lineare e i due orbitali $2p_y$ e $2p_z$ restano disponibili per formare legami con i corrispondenti orbitali del resto della molecola.

Nel periodo 1931-1933 Pauling, in collaborazione con George Wheland (1907-1962) pubblicò una serie di cinque famosi articoli, tutti intitolati *The Nature of the Chemical Bond* che presentavano la sua teoria del legame di valenza (Pauling 1931a, b, c, 1932a, b). La teoria di Pauling e Wheland si raccordava alle idee di Lewis, ormai però completamente riviste ed inserite nel quadro della teoria del legame di valenza, basata sulla formazione

di coppie di elettroni a spin antiparalleli e completata con il principio di massima sovrapposizione di orbitali, con l'idea di risonanza e con l'ibridazione degli orbitali atomici. L'esempio più semplice era quello dell'acido cloridrico HCl, che può essere rappresentato sia dalla struttura covalente in cui l'idrogeno e il cloro hanno in comune un doppietto elettronico a spin anti-paralleli, sia dalla forma ionica in cui l'atomo d'idrogeno ha ceduto completamente il suo elettrone al cloro, divenendo un ione positivo. Secondo Pauling la molecola era un ibrido che risuonava continuamente tra le due forme estreme e la funzione d'onda totale era costituita dalla combinazione delle autofunzioni delle due forme risonanti. Il concetto di risonanza spiegava molte cose nel mondo della chimica e inevitabilmente i chimici organici se ne impossessarono perché vedevano nell'esistenza di forme risonanti la spiegazione di molti meccanismi di reazione. In particolare la risonanza spiegava bene il doppio legame insaturo. Già negli anni venti Thomas Martin Lowry (1874-1936) aveva usato il termine doppio legame semipolare e Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952) aveva aggiunto l'espressione legame coordinato per metterne in evidenza il carattere parzialmente ionico. L'ingresso del concetto di risonanza nel mondo della chimica fu certamente facilitato dalla capacità di Pauling e del suo collaboratore Wheland di presentarlo senza equazioni matematiche e con grande abilità espositiva, affidata a uno stile estremamente semplice e chiaro.

La risonanza acquistò particolare rilievo dopo la pubblicazione del quarto lavoro di Pauling sul legame chimico (Pauling 1932b) nel quale proponeva di valutare l'importanza relativa della parte ionica rispetto a quella covalente nelle molecole, come differenza tra l'energia calcolata per i legami covalenti e quella calcolata per i legami ionici. Paragonando le energie calcolate nel caso covalente con quelle sperimentali di molecole biatomiche eteronucleari, Pauling valutò l'effetto stabilizzante della risonanza con forme ioniche. Poiché un alto valore ionico del legame significava che uno dei due atomi aveva una maggiore capacità di attrarre elettroni, Pauling utilizzò questi dati per costruire una nuova scala dell'elettronegatività, scala che gli serviva per valutare il tipo e la forza del legame. In questo modo predisse che il fluoro, che si trovava all'estremo della scala, essendo fortemente elettronegativo, doveva essere in condizione di strappare un elettrone perfino a un atomo di un gas raro come lo Xenon. Esperimenti fatti al Caltech diedero risultati negativi, ma dopo trent'anni la predizione di Pauling si dimostrò corretta (Hoppe 1964). L'idea della risonanza trovò ulteriore conferma nell'applicazione della teoria della valenza alla molecola di benzene, che egli pubblicò nel 1933 in collaborazione con il suo dottorando George Wheland (Pauling, Wheland 1933). In questo lavoro il trattamento quanto-meccanico della molecola di benzene veniva sviluppato in funzione di cinque forme risonanti, dette forme canoniche, due forme di Kekulé e tre di Dewar. Friedrich Kekulé (1829-1896) aveva nel 1865 avanzato l'ipotesi che la struttura della molecola di benzene oscillasse continuamente tra due strutture con semplici e doppi legami alternati, ma tali che i doppi legami della prima struttura fossero spostati

nella seconda struttura al posto di legami semplici. A queste due strutture sono state aggiunte nel tempo altre tre strutture possibili con legami lunghi tra atomi opposti nell'anello attribuite a James Dewar (1842-1923), che aveva studiato con Kekulé a Gand (Dewar 1867) e contemporaneamente proposte anche da Hermann Wichelhaus (1842-1927) (Wichelhaus 1869).



Forme di Kekulé

forme di Dewar

Pauling sosteneva che le proprietà della molecola fossero una specie di valor medio tra quelle delle cinque forme canoniche, cioè che la vera struttura fosse la sovrapposizione delle cinque strutture piuttosto che una rapida interconversione tra esse che fisicamente sembrava irrealizzabile. In seguito Pauling estese in collaborazione con Jack Sherman le sue idee sulla risonanza a una serie di sistemi con doppi legami coniugati e a molecole aromatiche anche molto complesse e a molecole d'interesse biologico.

Tra il 13 marzo e il 14 aprile 1935 Pauling tenne quattordici lezioni a Berkeley sulla struttura elettronica delle molecole con speciale enfasi sulla risonanza tra strutture elettroniche. In primavera e poi in estate, Pauling e Sherman pubblicarono due articoli, il sesto e il settimo sulla natura del legame chimico, sull'energia di risonanza: il primo conteneva calcoli empirici e il secondo calcoli teorici.

Maurice Loyal Huggins (1897-1981) concepì indipendentemente da Pauling l'idea che il legame a idrogeno fosse responsabile della stabilizzazione delle possibili conformazioni delle proteine, dando origine alla teoria detta di Flory-Huggins. Paul John Flory (1910-1985), giovane irrequieto e desideroso di entrare nel novero di coloro che avevano legato il proprio nome a una scoperta scientifica importante, era un allievo di Wallace Hume Carothers (1896-1937) inventore del neoprene, il progenitore delle gomme sintetiche, nonché di molte importanti resine sintetiche come il nylon. Flory aveva lavorato in molte strutture industriali, dalla Du Pont alla Standard Oil Development Company alla Goodyear prima di diventare professore alla Cornell University dal 1948 al 1957 e poi al Mellon Institute di Pittsburgh dal 1957 al 1961 e infine a Stanford dal 1961 al 1985.

Huggins, allievo di Lewis e laureato a Berkeley nel 1922 sotto la supervisione di Charles M. Porter (1880-1971), sosteneva di essere stato il primo a suggerire che il legame idrogeno fosse responsabile della stabilità delle strutture proteiche. Nel 1919 aveva scritto una tesi di dottorato in cui dimostrava che il tautomerismo presente nell'acido acetoacetico era dovuto al legame idrogeno.

Purtroppo per lui, tutte le copie della sua tesi erano andate distrutte e l'unica informazione sul suo lavoro nel campo era dovuto a un articolo

di Wendell Latimer e di Worth Rodebush del 1920, che lo menzionavano in una nota a piè di pagina, menzione assolutamente insufficiente per assicurargli la paternità dell'idea relativa all'importanza del legame idrogeno nel tautomerismo degli acidi di interesse biologico. Nel 1937 Huggins analizzò il modello detto del β -sheet di William Astbury (1898-1961), dimostrando che questo modello non poteva assolutamente spiegarne la struttura, in quanto la geometria del legame amidico che allora era considerata tetraedrica, avrebbe spostato l'idrogeno dall'ossigeno del gruppo carbonile, suggerendo invece che il cambiamento di geometria fosse dovuto proprio alla risonanza. Purtroppo per lui non affermò esplicitamente il fatto che il legame peptidico fosse planare come invece messo in chiara evidenza da Pauling. Inoltre Huggins produsse anche un modello dell' α -elica nel 1943, circa otto anni prima del modello di Linus Pauling, Robert Corey (1897-1971) e Herman Branson (1914-1995), universalmente accettato nella letteratura internazionale (Pauling *et al.* 1951). Inoltre, Pauling e Maurice Loyal Huggins pubblicarono un lavoro molto noto e utilizzato da molti ricercatori interessati alle strutture cristalline di sostanze biologiche sul raggio covalente di atomi in cristalli contenenti coppie di elettroni.

Pauling poi entrò in contatto con Roger Hayward, un illustratore e giornalista scientifico oltre che architetto che gli fornì delle eccellenti figure per le sue lezioni. Nel 1934 Pauling cominciò ad interessarsi all'emoglobina, la proteina delle cellule rosse del sangue, e fece una domanda alla Rockefeller Foundation per un finanziamento triennale (1935-1938) per ricerche sull'emoglobina e su altre proteine di interesse biologico. Contemporaneamente però, continuò ad interessarsi di strutture cristallografiche e in collaborazione con Lawrence Brockway pubblicò due lavori sugli atti del PNAS sulla determinazione della struttura degli esafluoruri di zolfo, selenio e tellurio (Brockway, Pauling 1933; Pauling, Brockway 1935).

Nella primavera, durante un viaggio a Berkeley, Pauling mise a punto la sua teoria sull'importanza dei legami idrogeno per stabilizzare la struttura del ghiaccio e per spiegare come i legami idrogeno ne stabilizzassero l'entropia configurazionale, lavoro che in seguito pubblicò sul JACS e che è stato definito come il più importante contributo americano alla strutturistica cristallografica dell'acqua (Pauling 1935).

Nel 1935 Pauling, in collaborazione con Bright Wilson Jr. pubblicò il suo famoso libro intitolato *Introduction to Quantum Mechanics, with Applications to Chemistry*, un libro sul quale hanno appreso i fondamenti della meccanica quantistica e della teoria del legame di valenza intere generazioni di studenti in tutte le parti del mondo (Pauling, Wilson 1935).

Pauling pubblicò anche un testo intitolato *The Oxygen Equilibrium of Hemoglobin and Its Structural Interpretation*, nel quale spiegava come mai le molecole di ossigeno si attaccano all'atomo di ferro dell'emoglobina e iniziò una intensa collaborazione con Charles D. Coryell (1912-1971) sulle proprietà magnetiche dell'emoglobina.

Nella primavera dello stesso anno, Pauling conobbe Alfred E. Mirsky (1900-1974), professore di biologia cellulare al Rockefeller Institute for

Medical Research a New York con il quale discusse a lungo la natura e la struttura dell'emoglobina e di molte proteine, al punto che Mirsky espresse subito il suo interesse a continuare uno scambio di idee con Pauling al Center for innovative technology (CIT) e chiese a Simon Flexner, direttore del Rockefeller Institute di organizzare a Pasadena una permanenza di Mirsky di quindici mesi. Pauling and Mirsky scrissero insieme un lavoro sulla struttura di proteine denaturate e coagulate nel quale sostennero la tesi che le proteine attive in biologia sono collegate da legami idrogeno, spiegando anche come mai in maggioranza le proteine globulari possano essere sgrovigliate e denaturate. Nell'autunno Verner Schomaker arrivò al CIT e divenne un importante collaboratore di Pauling nel campo della diffrazione di elettroni per la determinazione di strutture conformazionali.

Un mese prima della pubblicazione del primo lavoro di Pauling sulla natura del legame chimico, apparve un articolo scritto da un fisico Americano John Clark Slater, intitolato *Directed Valence in Polyatomic Molecules* che illustrava una teoria che Slater aveva elaborato un anno prima e presentata nell'aprile del 1930 a un convegno della National Academy of Sciences a Washington e successivamente a una riunione della American Physical Society a Cleveland. In questo lavoro Slater aveva sviluppato in maniera più rigorosa la teoria dell'ibridazione del legame sp^3 e presentato anche una sua conveniente utilizzazione della teoria dei determinanti, sviluppata nel 1929. Questo lavoro di Slater discuteva praticamente gli stessi argomenti di Pauling, cioè l'idea della massima sovrapposizione degli orbitali, le relazioni tra legame di valenza e legame ionico, la formazione di legami direzionali, l'importanza dell'energia di scambio e in particolare il caso dell'atomo di carbonio.

John Clark Slater era un fisico nato ed educato sulla costa Est degli Stati Uniti in ambiente accademico, che dopo aver conseguito il PhD in fisica ad Harvard sotto la direzione di Percy William Bridgman (1881-1961) era partito nel 1923 per l'Europa per studiare spettroscopia con Ralph Fowler (1889-1944). Alla fine del 1923 si trasferì da Bohr a Copenhagen dove, dopo non più di sei mesi, aveva già contribuito a sviluppare in collaborazione con Bohr e con il suo braccio destro Hendrik Kramer una teoria generale dei processi di emissione, assorbimento e diffusione della luce con il lavoro *Über die Quantentheorie der Strahlung*¹ che lo rese subito famoso. Nel giugno 1924 Slater ritornò ad Harvard e cominciò ad applicare, sotto la direzione di Frederick Albert Saunders (1865-1963) le conoscenze di spettroscopia apprese in Inghilterra sull'interpretazione degli spettri di complessi molecolari.

Nel 1929 Slater prima di ripartire per l'Europa con una borsa Guggenheim che gli consentì di collaborare con Heisenberg e di conoscere Hund a Lipsia, sviluppò tutto il formalismo necessario per scrivere le funzioni d'onda sotto forma di determinanti. Il metodo introdotto in chimica quan-

¹ 'Sulla teoria quantistica della radiazione'.

tistica da Slater offriva una maniera semplice ma precisa di rappresentare funzioni d'onda poli-elettroniche come combinazione lineare di funzioni d'onda mono-elettroniche composte in parte di una parte orbitale e in parte di una di spin (Slater 1928). L'idea che le autofunzioni dovessero essere antisimmetriche rispetto a una permutazione della parte orbitale o di quella di spin era già stata introdotta da Heisenberg e Dirac, ma nessuno aveva ancora fornito un metodo semplice per tener conto dell'asimmetria.

Successivamente, nel 1930 Slater sviluppò gli orbitali atomici in forma di funzioni esponenziali note come orbitali di Slater e formulò le regole per definire i valori numerici degli esponenti di queste funzioni che rappresentavano cariche nucleari schermate dalla presenza degli elettroni (Slater 1930).

Benché rivali, Pauling e Slater restarono sempre in ottime relazioni avendo reciprocamente grande rispetto l'uno dell'altro. Il fatto che avessero sviluppato indipendentemente la stessa teoria diede alla fine origine al nome di teoria HLSP (Heitler-London-Slater-Pauling) che divenne poi più nota come teoria del legame di valenza, una delle poche teorie che in chimica quantistica possono tranquillamente sostenere di discendere da due padri. Nell'arco di oltre trentacinque anni scrisse ben quattordici testi per studenti universitari come *Chemical Physics* del 1939, *Quantum Theory of Matter* del 1951 e *Quantum Theory of Molecules and Solids* del 1963-66 che hanno riempito le librerie di moltissimi studenti universitari e insegnanti in tutto il mondo.

Nel 1931 Slater divenne professore di fisica al MIT (Massachusetts Institute of Technology) e spostò i suoi interessi scientifici sullo studio dello stato solido e delle microonde, gettando, in collaborazione con Julius Stratton e Nathaniel Frank, le basi per la nascita della tecnologia radar. Slater fu anche un eccellente scrittore di libri sia di fisica che di chimica.

Nel 1922 Pauling incontrò la sua futura moglie Ava Helen Miller (fig. 2), proveniente anche lei dall'Oregon a una riunione di studenti, si innamorò di lei e la sposò nel giugno del 1923. Pauling scoprì ben presto che la moglie era una donna molto intelligente e vivace, molto coinvolta nel difendere i diritti delle donne e capace di risolvere testi d'intelligenza, così apprezzati da un certo tipo di americani, addirittura più velocemente di lui. Ava Helen lo aiutò molto durante la loro vita in comune anche nel lavoro scientifico e nella stesura di articoli scientifici specialmente quando Pauling era impegnato in Europa a studiare fisica quantistica e cercò sempre di infondere nel marito l'idealismo e le idee socialiste che la caratterizzarono per tutta la vita. Normalmente a tavola le discussioni che la moglie intavolava erano concentrate sull'idealismo e sugli ardori socialisti dei giovani americani al punto che Pauling che prima del matrimonio votava per i repubblicani, cambiò le sue idee politiche a favore dei democratici, spinto anche a votare per Franklin D. Roosevelt e a votare per Upton Sinclair nella sua campagna a favore dei democratici per governatore della California. Senza dubbio fu lei ad introdurlo al sostegno per i movimenti a favore della pace e per impedire la proliferazione delle armi atomiche per i quali nel 1962 gli fu assegnato il Premio Nobel per la pace.

Nel 1954 Linus Pauling fu onorato dal Premio Nobel per la chimica. La Reale Accademia svedese per la scienza citò nelle motivazioni, il lavoro fondamentale di Pauling sulla natura del legame chimico e sulla struttura delle molecole e dei cristalli e le sue applicazioni al chiarimento della struttura delle proteine e in particolare della α elica.

Nel 1929 Pauling ritrovò a Pasadena il fisico Robert Oppenheimer che aveva conosciuto a Monaco e strinse con lui un intenso rapporto di amicizia e di collaborazione in quanto Oppenheimer integrava bene, con le sue competenze di fisica teorica e di matematica, quelle di chimica di Pauling. Oppenheimer era un uomo affascinante e colto, raffinato e sensibile che attirava attorno a sé gruppi di giovani rivoluzionari entusiasti della sua visione del mondo libera e senza legami. Benché su di lui circolassero chiacchiere di posizioni politiche oltranziste e radicali, di amore libero e perfino di omosessualità, Pauling divenne rapidamente suo amico molto stretto. Oppenheimer aveva l'abitudine di fare continuamente regali anche spesso costosi e di scrivere poesie dai significati spesso oscuri e misteriosi che spaziavano dalla lettura dei classici all'omosessualità, alla scienza e all'arte. Pauling e la moglie Ava Helen erano stregati da questo personaggio insolito per un ambiente noioso e conformista come quello di Pasadena e per un periodo cominciarono a vedersi con una certa frequenza.

L'amicizia però finì quando un giorno del 1929 Oppenheimer propose ad Ava Helen di andare insieme in Messico a fare un breve viaggio di piacere. Ava Helen rimase abbastanza scioccata e naturalmente rifiutò e la stessa sera raccontò tutto al marito che da quel momento tagliò completamente i rapporti con lui e la collaborazione in corso sull'inquadramento della teoria del legame chimico nella meccanica quantistica si interruppe per sempre.



Figura 2 – Ava Helen Pauling.

BIBLIOGRAFIA

- Alvarez L., Cornog R. 1939, *Helium and Hydrogen of Mass 3*, «Phys. Rev.», 56, 613.
- Bernardini G., Conversi, M., Pancini E., Scrocco E., Wick G. C. 1945, *Researches on the Magnetic Deflection of the Hard component of cosmic Rays*, «Phys. Rev.», 68, 109.
- Bernardini G., Pancini E., Santangelo M., Scrocco E. 1941, *Sulla produzione della radiazione secondaria elettronica da parte dei mesotroni*, ING, 57.
- Bohm D. 1952, *A suggested interpretation of quantum theory in terms of "hidden variables"*, «Phys. Rev.», LXXXV (166).
- Bohr N., Kramers H. A., Slater J. 1924, *The quantum theory of Radiation*, «Phil. Mag.», 47, 785-802.
- Boltzmann L. 1897, *Zu Hr'n Zermelo's Abhandlung über die mechanische Erklärung irreversibler vorgänge*, «Ann. Phys.», 60, 392.
- Born W. 1926a, *Zur Quantenmechanik II*, «Z. Phys.», 34, 557-615.
- Born W. 1926b, *Quantenmechanik der Stossvorgänge*, «Z. Phys.», 38, 803-827.
- Born W., Heimberg W., Jordan P. 1925, *Zur Quantenmechanik II*, «Z. Phys.», 34, 858.
- Boys S. F. 1950, *Electronic Wave Functions I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*, «Proc. R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences», 200, 542-554.
- Boys S. F. 1969, *Some Bilinear Convergence Characteristics of the Solutions of Dissymmetric Secular Equations*, «Proc. R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences», 309, 195-208.
- Brockway L. O., Pauling L. 1933, *The Determination of the Structure of the Hexafluorides of Sulfur, Selenium and Tellurium by the Electron diffraction Method*, «PNAS», 19, 68-73.
- Buckingham R. A. 1938, *The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon*, «Proc. R. Soc. A, Mathematical and Physical Sciences», 168, 264-283.
- Burrau O. 1927, *Berechnung des Energieeigenwertes des Wasserstoff-molekel-Ion im Normal-Zustand*, Kongelige Daske Videns-kabernes Selskab, Matematisk-fysiske Meddelelser, VII, 1-18.
- Califano S. 1976, *Vibrational States*, Wiley, New York.

- Califano S. 2011, *Storia della Chimica*, vol. II, Bollati Boringhieri, Torino.
- Califano S. 2012, *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer, Berlin.
- Califano S., Heicklen J. 1961, *Redundancy conditions and form of the potential function*, «Spectrochim. Acta», 17, 900-903.
- Compton A.H. 1923, *A quantum theory of scattering of X rays by light elements*, «Phys. Rev.», 21, 483.
- Conversi M., Scrocco E. 1945, *Ricerche sulla componente dura della radiazione penetrante eseguite per mezzo di nuclei di ferro magnetizzati*, «Nuovo Cimento», 1, 372.
- Coulson C. A. 1959, *Prof. William Moffitt*, «Nature», 184, 21.
- Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C. 1947, *The electronic structure of conjugated systems. I. General theory.*, «Proc. R. Soc. A», 191, 39.
- Csizmadia I. G., Harrison M. C., Moskowitz J. W., Sutcliffe B. T. 1966, *Nonempirical LCAO-MO-SCF-CI calculations on organic molecules with gaussian-type functions. Introductory review and mathematical formalism*, «Theoretica Chimica Acta», 6, 191.
- Davisson C., Germer L. H. 1927, *The scattering of electrons by a single crystal of nickel*, «Nature», 119, 558-560.
- De Broglie L. 1924, *Ondes et quanta*, «Comptes rendus Ac. Sciences», 177, 507.
- De Broglie L. 1925, *Recherches sur la théorie des quanta*, Thesis, Paris, Ann. de Physique, 3, 22.
- Dewar J. 1867, *On the oxidation of phenyl alcohol and the mechanical arrangement adapted to illustrate structure of the non-saturated hydrocarbons*, «Proc. R. Soc. Edin.», 6, 82-86.
- Dewar M. J. S., Longuet-Higgins H. C. 1954, *The electronic spectra of aromatic molecules. I Benzenoid hydrocarbons*, «Proc. R. Soc. A», 67, 795.
- Dirac P. A. M. 1925, *The fundamental equations of quantum mechanics*, «Proc. Roy. Soc. London», Set. A. 109, 642-653.
- Dirac P. A. M. 1926, *On the theory in quantum mechanics*, «Proc. Roy. Soc.», A 112, 661-677.
- Dirac P. A. M. 1929, *Quantum mechanics of many-electron systems*, «Proc. Roy. Soc.», A123, 714-733.
- Dirac P. A. M. 1930, *The principles of quantum mechanics*, Oxford University Press.
- Dirac P. A. M. 1931, *Quantised singularities in the quantum field*, «Proc. Roy. Soc.», A 133, 60-72.
- Dirac P. A. M. 1939, *A new notation for quantum mechanics*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 35, 416-418.
- Eddington A. S. 1928, *The nature of the Physical Word*, Cambridge University Press.
- Ehrenfest P., Ehrenfest T. 1907, *Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem*, «Phys. Zeitschrift», 8, 311-314.
- Ehrenfest P., Ehrenfest T. 1911, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, in F. Klein, F. Conrad (eds.), *Mechanik*, vol.

- 4.4, Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften: mit Einschluss ihrer Anwendungen, B.G. Teubner, Leipzig, 3-90.
- Einstein A. 1906, *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*, «Ann. der Physik und Chemie», 20, 199.
- Einstein A. 1912, *Thermodynamische Begründung des Photochemischen Äquivalent-gesetz*, «Ann. der Physik und Chemie», 37, 833-838.
- Eisenschitz R., London F. 1930, *Über das Verhältnis der van der Waalschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften*, «Zeit. Phys.», 60, 491.
- Fermi E. 1926a, *Über die Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände*, «Zeit. Phys.», 26, 54-56.
- Fermi E. 1926b, *Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico*, Rendiconti R. Accademia Lincei, 3, 145-149.
- Fermi E. 1926c, *Zur Quantelung des Idealen einatomigen Gases*, «Zeit. Phys.», 36, 902-912.
- Fermi E. 1927, *Un metodo statistico per la determinazione delle proprietà dell'atomo*, «Rend. Lincei», 6, 602-607.
- Fermi L. 1954, *Atomi in famiglia*, Mondadori, Milano.
- Fermi E., Amaldi E., D'Agostino O., Rasetti F., Segrè E. 1934, *Artificial Radioactivity Produced by Neutron bombardment*, «Proc. R. Soc.,A», CXLVI, 483.
- Fock V. 1930, *Näherunsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörper problems*, «Zeit. Physik», 61, 126.
- Fock V. 1932, *Configurationsraum und zweite quantelung*, «Zeit. Physik», 75, 622-647.
- Fowler A. 1913, *The spectra of Helium and Hydrogen*, «Nature», 92, 232.
- Fues E. 1922, *Die Berechnung wasserstoffunähnlicher Spektren aus Zentralbewegungen der Elektronen. I.*, «Z. Phys.», 11, 364-368.
- Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. 1952, *A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons*, «J. Chem. Phys.», 20, 722.
- Gallavotti G. 1995, *Ergodicity, ensembles, irreversibility in Boltzmann and beyond*, «J. Stat. Phys.», 78, 1571-1589.
- Gallavotti G. 1999, *Statistical mechanics: A short treatise*, Springer, Berlin.
- Gallavotti G. 2014, *Nonequilibrium and irreversibility*, Springer, Berlin.
- Gavroglu K., Simoes A. 2012, *Neither physics nor chemistry – a history of quantum chemistry*, MIT Press, Cambridge (Mass.).
- Giacque W. F., Johnston H. L. 1929, *An isotope of oxygen, mass 17, in the earth's atmosphere*, «J. Am. Chem. Soc.», 51, 3528-3334.
- Gill P. M. W., Pople J. A. 1991, *The Prism algorithm for two-electrons integrals*, «Int. J. Quantum Chem.», 40, 753-772.
- Goudsmit S., Pauling L. 1930, *The Structure of Line Spectra*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Gouterman M., Moffitt W. 1970, *Origin of zero-field splittings in triplet states of aromatic hydrocarbons*, «J. Chem. Phys.», 30, 1107-1108.
- Hartree D. R. 1923, *On Some Approximate Numerical Applications of Bohr's Theory of Spectra*, «Proc. Cambridge Phil. Soc.», 21, 625.

- Hartree D. R., Hartree W. 1935, *Self-consistent field, with exchange, for Berillium*, «Proc. Roy. Soc. London», A150, 9-33.
- Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M., J. 1988, *MP2 Energy evaluation by direct methods*, «Chem. Phys. Letters», 153, 503-506.
- Heisenberg W. 1925, *Über quantentheoretische Umdeutung kinetischer und mechanischer Beziehungen*, «Zeit. Physik», 33, 879.
- Heisenberg W. 1926, *Quantenmechanik*, «Naturwissenschaften», 14, 989-994.
- Heisenberg W. 1927, *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, «Zeit. Physik», 43, 172.
- Hoffmann R. 1963, *An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons*, «J. Chem. Phys.», 39, 1397-1412.
- Hohenberg P., Kohn W. 1964, *Inhomogeneous Electron Gas*, «Phys. Rev.», 136, B 864-1964.
- Hoppe R. 1964, *Valence Compounds of the inert Gases*, «Ang. Chem. Int. Ed.», III, 536-538.
- Hückel E. 1930, *Quantentheorie der Doppelbindung*, «Zeit. Phys.», LX, 423-456.
- Hückel E. 1931, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. Elektronen-konfiguration des Benzols und verwandte Verbindungen*, «Zeitschrift für Physik», 70, 204-286, II.
- Hückel E. 1932, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I Elektronen-konfiguration des Benzols und ungesättigten Verbindungen*, «Zeitschrift für Physik», 76, 628-654, III.
- Hückel E. 1933, *Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. V.*, «Zeit. Phys.», 83, 632-668.
- Kirchhoff G. 1860, *Über dem Emissionvermögen und dem Absorptionvermögen der Körper für Wärme und Licht*, «Annalen der Physik», 109, 275-301.
- Kohn W., Sham L. J. 1965, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, «Phys. Rev.», 140, A1133-A1138.
- Krihnan R., Pople J. A. 1978, *Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy*, «Int. J. Quantum Chem.», 14, 91-100.
- Inagaki S., Fujimoto H., Fukui K. 1976, *Symmetry Rules for Chemical reactions*, «J. Am. Chem. Soc.», 98, 4693.
- Jeans J. H. 1905, *On the partition of Energy between Matter and Aether*, «Phil. Mag.», 10, 91.
- Kenny A. J. P., Lucas H. C., Waddington C. H., Longuet-Higgins H. C. 1972, *The Nature of Mind*, Edinburgh University Press.
- Lennard-Jones, J. E. 1924, *On the Determination of Molecular fields*, «Proc. R. Soc. Lond. A.», 106, 463-477.
- Lennard-Jones J. E. 1929, *The electronic structure of some diatomic molecules*, «Trans. Far. Soc.», 25, 668-686.
- London F. 1930a, *Theorie und Systematik der Molekularkräften*, «Z. Phys.», 63, 245-279.

- London F. 1930b, *Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molecularkräften*, «Z. Phys. Chem.», B11, 222-251.
- London F. 1930c, *Properties and applications of molecular forces*, «Z. Phys. Chem.», B11, 222-223.
- London F. 1930d, *Theory and systematics of molecular forces*, «Z. Phys.», 63, 245.
- London F. 1930e, *The general theory of molecular forces*, «Trans. Faraday Soc.», 33, 8-26.
- Longuet-Higgins C. A., Abrahamson E. W. 1965, *The electronic mechanism of electrocyclic reactions*, «J. Am. Chem. Soc.», 87, 2045-2046.
- Longuet-Higgins C. A. Coulson C. 1959, *Fundamental beliefs: a discussion on Christianity and science*, «Listener», 60, 87-89.
- Longuet-Higgins H. C., Salem L. 1959, *The alternation of bond lengths in long conjugated molecules*, «Proc. R. Soc.», 251, 172-185.
- Mayer A. M. 1878, *Experiments with Floating and Suspended Magnets, Illustrating the Action of Atomic Forces, the Molecular Structure of Matter, Allotropy, Isomerism, and the Kinetic Theory of Gases*, «Scientific American», Supplement 5, June 22, 2045-2047.
- McCormmach R. 1966, *The atomic theory of John William Nicholson*, «Arch. Hist. Exact Sci.», 3, 160-184.
- McMurchie L. E., Davidson E. R. 1978, *One- and two-electron integrals over Cartesian Gaussian functions*, «J. Comp. Phys.», 26, 218-231.
- Mead A., Moskowitz A. 1967, *Dipole length versus dipole velocity in the calculation of infrared intensities*, «Quantum Chemistry», 1, 243-249.
- Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. 1981, *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*, «Chem. Phys.», 117-129.
- Moffitt W. 1951, *Atoms in the molecule and crystals*, «Proc. R. Soc.», A 210.
- Moffitt W. 1954, *The Electronic Structure of Bis-cyclopentadienyl Compounds*, «J. Am. Chem. Soc.», LXXVI (13), 3386-3392.
- Moffitt W. E., Coulson C. A. 1948a, *The electronic structure and bond lengths of coronene and pyrene*, «Proc. Phys. Soc.», 60, 309-315.
- Moffitt W. E., Coulson C. A. 1948b, *The free radicals $\text{CH}_2(\text{CH})_{2m-1}\text{CH}_2$* , «Trans. Faraday Soc.», 44, 81-84.
- Moffitt W., Liehr A. D. 1957, *Configurational instability of degenerate electronic states*, «Phys. Rev.», 106, 1195-1200.
- Moffitt W., Moskowitz A. 1959, *Optical activity in absorbing media*, «J. Chem. Phys.», 30, 648-660.
- Moffitt W., Woodward W., Moskowitz W. R. B., Klyne W., Djerassi C. 1961, *Structure and the optical Rotatory Dispersion of saturated Ketones*, «J. Am. Chem. Soc.», 83, 4013-4018.
- Moffitt W., Yang, J. T. 1956, *The Optical Rotatory Dispersion of simple Polypeptides*, «Proc Natl Acad Sci U S A», 42, 596.
- Møller C., Plesset M. S. 1934, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, «Phys. Rev.», 46, 618-622.

- Navarro L., Pérez E. 2004, *Paul Ehrenfest on the Necessity of Quanta (1911): Discontinuity, Quantization, Corpuscularity, and Adiabatic Invariance*, «Arch. Hist. Exact Sci.», 58, 97.
- Obara S., Saika A. 1986, *Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions*, «J. Chem. Phys.», 84, 3963-3974.
- Oddershede J., Jørgensen P., Yeagen D.L. 1984, *Polarization propagator Methods in Atomic and Molecular Calculations*, «Computer Physics Report», 33-92.
- Pais A. 1993, *Il danese tranquillo, Niels Bohr: Un fisico e il suo tempo (1885-1962)*, Bollati Boringhieri, Torino.
- Parisi G. 1997a, *Nuovo Cimento*, 20C, 923-931.
- Parisi G. 1997b, *On the approach to equilibrium of a Hamiltonian chain of anharmonic oscillators*, «Europhys. Letters», 40, 357-362.
- Parisi G. 1999, *Off-Equilibrium Fluctuation-Dissipation Relation in Fragile Glass*, «Phys. Rev. Lett.», 79, 3660.
- Parr R. G., Crawford B. L. Jr. 1948, *Molecular Orbital Calculations of vibrational Force Constants*, «I. Ethylene. J. Chem. Phys.», 16, 526-532.
- Parr R. G., Crawford B. L. Jr. 1948, *On certain integrals useful in molecular orbital calculations*, «J. Chem. Phys.», 16, 1049-1056.
- Parr R. G., Yang W. 1989, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York-Oxford.
- Pauli W. 1925, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*, «Zeit. Phys.», 31, 765-783.
- Pauli W. 1926, *Über das Wasserstoff spektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik*, «Zeit. Phys.», 36, 336-363.
- Pauling L. 1927a, *The size of ions and the structure of ionic crystals*, «J. Am. Chem. Soc.», 49, 765-790.
- Pauling L. 1927b, *The theoretical prediction of physical properties of many electron atoms and ions*, «Proc. Roy. Soc.» (London), A114, 181-211.
- Pauling L. 1928a, *The shared-electron chemical bond*, «Proc. Natl. Acad. Sci.», 7, 359-362.
- Pauling L. 1928b, *The Applications of the quantum mechanics to the structure of the hydrogen molecule and the Hydrogen molecule-ion and to related problems*, «Chem. Rev.», 5, 173-213.
- Pauling L. 1931a, *Quantum Mechanics and the nature of the Chemical Bond*, «Phys. Rev.», 37, 1185-1186.
- Pauling L. 1931b, *The nature of the Chemical Bond*, «J. Am. Chem. Soc.», 53, 1367-1400.
- Pauling L. 1931c, *The nature of the Chemical Bond*, «J. Am. Chem. Soc.», 53, 3225-3227.
- Pauling L. 1932a, *The nature of the Chemical Bond*, «J. Am. Chem. Soc.», 53, 988-1003.
- Pauling L. 1932b, *The nature of the Chemical Bond*, «J. Am. Chem. Soc.», 54, 3570-3582.

- Pauling L. 1935, *The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement*, «J. Am. Chem. Soc.», 57, 2680-2684.
- Pauling L., Brockway L. O., Beach J. Y. 1935, *The dependence of interatomic distance on single bond-double bond resonance*, «J. Am. Chem. Soc.», 57, 2705-2709.
- Pauling L., Corey R. B., Branson H. R. 1951, *The structure of proteins: Two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain*, «Proc. Natl. Acad. Sci. USA», 37, 205.
- Pauling L., Wheland G. W. 1939, *The nature of the Chemical Bond V*, «J. Chem. Phys.», 1, 362, 374.
- Pauling L., Wilson E. B. Jr. 1935, *Introduction to Quantum Mechanics, with Applications to Chemistry*, McGraw Hill, New York.
- Planck M. 1900a, *Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung*, «Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft», 2, 202-204.
- Planck M. 1900b, *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum*, «Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft», 2, 237.
- Planck M. 1900c, *Entropie und Temperatur strahlender Wärme*, «Annalen der Physik», 306, 719-737.
- Planck M. 1900d, *Über irreversible Strahlungsvorgänge*, «Annalen der Physik», 306, 69-122.
- Planck M. 1901, *Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum*, «Annalen der Physik», 309, 553-563.
- Planck M. 1903, *Treatise on Thermodynamics*, Longmans, Green & Co., Ogg, A. London.
- Planck M. 1906, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, J. A. Barth, Leipzig.
- Planck M. 1914, *The Theory of Heat Radiation* (II ed.), P. Blakiston's Son & Co.
- Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R. 1976, *Theoretical models incorporating electron correlation*, «Int. J. Quantum Chem.», 10, 1-19.
- Pople J. A., Hehre W. J. 1978, *Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions*, «J. Comp. Phys.», 27, 161-168.
- Pople J. A., Lennard-Jones J. 1950, *The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency: IV. The Significance of Equivalent Orbitals*, «Proc. Roy. Soc. A», 202, 166-180.
- Pople J. A., Seeger R., Krishnan R. 1977, *Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory*, «Int. J. Quantum Chem.», 12, 149-163.
- Rayleigh (Lord, John William Strutt) 1905, *The dynamical theory of gases and of radiation*, «Nature», 72, 54.
- Roothan C. C. I. 1951, *PhD Thesis Chicago 1948-49 ONR Report*, «Revs Mod. Phys.», 23, 69.

- Schlegel H., Frisch M. 1990, *Transformation between Cartesian and pure spherical harmonic Gaussians.*, «Int. J. Quantum Chem.», 54, 83-87.
- Schrödinger E. 1926a, *Quantizierung als Eigenwertproblem I*, «Annalen der Physik», 79, 361-376.
- Schrödinger E. 1926b, *Quantizierung als Eigenwertproblem II*, «Annalen der Physik», 79, 489-527.
- Schrödinger E. 1926c, *Quantizierung als Eigenwertproblem III*, «Annalen der Physik», 80, 437-490.
- Schrödinger E. 1927, *Quantizierung als Eigenwertproblem IV*, «Annalen der Physik», 81, 109-139.
- Scrocco E., Tomasi J. 1961, *Atomic Orbitals with angularly dependent Z_{eff} to be used in molecular orbital calculations*, «Mol. Phys.», 4, 193.
- Scrocco E., Tomasi J. 1964, *An interpretation of the nuclear Quadrupole coupling constant for the HCl molecule, on the basis of an ab Initio calculation*, «Theor. Chim. Acta», 2, 386.
- Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. W., Wahl A. C. 1946, *Radioactive element 94 from Deuterons on Uranium*, «Phys. Rev.», 69, 366-367.
- Simonetta M. 1968, *Forty years of valence bond theory*, in A. Rich, N. Davidson (eds.), *Structural chemistry and molecular biology*, Freeman, San Francisco.
- Slater C. 1928, *The Self-Consistent field and the Structure of Atoms*, «Phys. Rev.», 32, 339-348.
- Slater C. 1930, *Atomic Shielding Constants*, «Phys. Rev.», 36, 57-64.
- Slater C. 1931, *Analytic atomic wavefunctions*, «Phys. Rev.», 42, 33-43.
- Sun C. E., Parr R. G., Crawford B. L. Jr. 1949, *On the detection and determination of redundant vibrational coordinates*, «J. Chem. Phys.», 17, 840.
- Swirls B. 1936, *The relativistic interaction of two electrons in the self-consistent field method*, «Proc. Roy. Soc. Series A», 157, no. 892, 680-696.
- Swirls B., Hartree D. R., Hartree W. 1939, *Self-Consistent Field, Including Exchange and Superposition of Configurations, with some Results for Oxygen*, «Phil. Trans Roy. Soc.», A 238, 229.
- Takeda H., Huzinaga S., Kiyosi O. 1966, *Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals*, «J. Phys. Soc. Japan», 21, 2313-2324.
- Thomas L. H. 1927, *The calculation of atom fields*, «Proc. Cambridge Phys. Soc.», 23, 542-548.
- Thomson G. P., Reid A. 1927, *Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film*, «Nature», 119, 890.
- Thorson W., Moffitt W. 1968, *Some calculations on the Jahn-Teller effect in octahedral systems*, «Physical Review», 168, 362-369.
- Urey H. C., Brickwedde F. G., Murphy G. M. 1932, *A Hydrogen isotope of mass 2*, «Phys. Rev.», 39, 164-165.
- Weissert T. P. 1997, *The genesis of simulation in dynamics; pursuing the Fermi-Pasta-Ulam problem*, Springer, New York.
- Wichelhaus H. 1869, *Die Hypothesen über die constitution des benzols*, «Berichte», 2, 197-199.

- Wien W. 1898, *Über die Fragen, welche die traslatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen*, «Annalen der Physik», 301, 1-18.
- Witkowski A., Moffitt W. 1960, *Electronic Spectra of Dimers: Derivation of the fundamental vibronic Equations*, «J. Chem. Phys.», 33, 872.
- Woodward R., Hoffmann R. 1970, *The conservation of orbital symmetry*, Ac. Press, New Jersey.
- Zermelo E. 1896, *Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge Eine Antwort auf Hrn. Boltzmann's Entgegnung*, «Annalen der Physik», 295, 793-801.
- Živković T., Maksić Z. B. 1968, *Explicit Formulas for Molecular Integrals over Hermite-Gaussian Functions*, «J. Chem. Phys.», 49, 3083-3087.

INDICE DEI NOMI

- Abrahamson E.W. 90, 133
Adler E. 19
Aepinus F. 20
Afanasyeva T. XX
Allavena M. 95
Alvarez L. 38, 129
Amaldi E. 39-40, 131
Amaldi G. 40
Amos A.T. 67, 88, 117
Anderson C.D. 55, 57
Astbury W. 124
Aston F.W. 37
Auger P.V. 47
- Balmer J.J. XII, 25, 27, 61
Bartlett R. 106-107
Bayer (von) O. 17
Becquerel A.H. 37
Bernardini G. 96-97, 129
Blackett P. 16
Bohr A.N. XIII, XIX, XXI, 12-13,
17, 19, 24-28, 30, 33-35, 48-52,
55, 63-65, 67, 69-70, 73, 79, 87,
118-119, 125, 129, 131, 134
Boisbaudran (de) P.E. 30
Boltzmann L. XVII, XIX, XX, XXI,
3-6, 23, 46, 59, 129, 131, 137
Bonino G.B. 96-97
Born M. 15-18, 51-55, 57, 63-65,
69, 129
Bosovich R.J. 112
Bothe W. 69
Boys S.F. 76-77, 88, 129
Bragg W.H. 14, 113
Branson H. 124, 135
- Bridgman P.W. 125
Brockway L. 124, 129, 135
Brode R. 16
Buckingham R.A. 109, 111, 129
Bunsen R.W. XVI
Burrau O. 67, 73, 118, 129
- Carassiti V. 97
Carothers W.H. 123
Cartan É. 13
Chancourtois (de) B. 29
Chebyshev P. 74
Christiansen C. 19
Ciamician G.L. 96-97
Čížek J. 106
Clausius R. 2
Collard F. 88
Compton A. 8, 11, 50, 63, 69, 130
Conant J.B. 68
Conversi M. 96-97, 129-130
Corey R. 124, 135
Coryell C.D. 124
Coulson C.A. 88-90, 93, 102-103,
109, 130, 133
Cranston J. 47
Crawford B. 69, 83, 134, 136
Crick F. 96
Crookes W. 27
Csizmadia I. 77, 130
Curie P. 37-38, 40, 95
- D'Agostino O. 39, 131
Daudel R. 95-96
Dauvillier A. 14
Davidson E. 76

- Davidson E.R. 105, 133
 Davisson C.J. 14-18, 130
 De Broglie L. 9-17, 25, 60, 69, 130
 De Broglie M. 10
 Debye P. 59, 79, 111, 113
 Dewar M.J. 90, 107, 122-123, 130
 Dickinson R.G. 117
 Dirac P. 18, 31, 55-57, 59, 62, 67, 69, 126, 130
 Döbereiner J.W. 29
 Doppler C. 12

 Eddington A. 4, 130
 Ehrenfest P. XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, 32, 73, 130, 134
 Einstein A. XVIII, XIX, XXI, 2, 7-8, 10-11, 14, 16-17, 19, 34, 47, 52, 54, 59, 62, 131
 Eisenschitz R. 113-114, 131
 Elsasser W. 14-18

 Fajans K. 46
 Faraday M. 26, 114, 133
 Fermat P. (de) 13
 Fermi E. XX, 31, 38-40, 41-42, 45, 47-49, 55, 69, 92-93, 96, 131
 Fermi L. 39-40, 131
 Feynman R. 107
 Fischer E. 46
 Flexner S. 125
 Flory P.J. 123
 Fock V.A. 70, 73-75, 83, 89, 92, 101, 104, 106-107, 131
 Fowler A. 28, 131
 Fowler R. 107, 125
 Franck I. 17
 Franck J. 16-18, 34, 51-52
 Frisch O.R. 33, 47, 76, 105, 132, 136
 Froese Fischer C. 105
 Fues E.R. 73, 131
 Fukui K. 84-86, 131-132

 Geiger J.W. 24, 39
 Germer L.H. 14-15, 18, 130
 Giaouque W.F. 37
 Gibbs J.W. XX, 2

 Gill P.M.V. 76-77, 131
 Göhring O.H.A. 46
 Gordon W. 105, 113, 132
 Goudsmit S.A. 32, 50, 73, 119, 131
 Gregory R.L. 90
 Grotrian H. 17
 Gustafsson T. 34

 Haas A.E. 26
 Haber F. 17
 Hahn O. 2, 17, 33, 39, 45-48
 Hale G.H. 117
 Hall G.G. 47, 88, 104
 Hamilton W.R. 5
 Handy C.N. 105
 Hansen H.M. 25
 Harrison M.C. 77, 130
 Hartree D.R. 107
 Hasenöhrl F. 59
 Hauksbee F. 112
 Hayward R. 124
 Hehre W.J. 76, 135
 Helmholtz (von) H. 2, 4, 19-20
 Hertz G. 17, XIX
 Hilbert D. XX, 51-52, 54, 74
 Hoffmann R. 82-86, 98, 132, 137
 Hohenberg P. 92, 132
 Hückel E. 70-71, 79-82, 90, 132
 Huggins M.L. 123-124
 Hund F. 69, 71, 87, 89, 125
 Hurley A. 88

 Jeans J.H. XVIII, 132
 Joliot Curie F. 40
 Joliot Curie I. 40, 95
 Jordan P. 53-55, 57, 129
 Jørgensen P. 114, 134

 Kac M. 5
 Keesom W.H. 111, 113
 Kekulé A. 45, 122-123
 Kelvin (Lord) XI, 19-20
 Kemble E.C. 69
 Kennedy J.W. 40, 136
 Kirchhoff G.R. XV, XVI, 2, 4, 132
 Klein F. XX, 54

- Klein O. 114
 Kohn W. 91-92, 132
 Kossel W.L. 48
 Kramer H. 125
 Kramers H. 50, 129
 Kronig de Laer R. 32
 Kruskal M.D. 42
 Kunsman C.H. 14, 16

 Langevin P. 9-10, 13-14
 Langmuir 117
 Laplace P.S. 112
 Latimer W. 124
 Laue (von) M. 2, 7, 17
 Lavoisier A.L. 112
 Leibniz G.W. 60
 Lenard P. 15
 Lennard-Jones J.E. 80, 87-91, 102,
 104, 109-110, 112, 132, 135
 Lewis G.N. 11, 115, 117, 119, 121,
 123
 Lindsay R.B. 73
 Lipscomb W.N. 84
 Llewellyn H.T. 31
 Lockyer N. 27
 London F. 111, 113-117, 119, 126,
 130-135
 Longuet-Higgins H.C. 89-91, 96,
 98, 109, 130, 132-133
 Lorentz H. XIX, 10, 12, 56
 Loschmidt J.J. XX, 5
 Löwdin P.O. 88, 105-106
 Lowry T.M. 122
 Lyapunov A. 74

 Main-Smith J.D. 30
 Maiorana E. 39
 Maksić Z. 76, 137
 Marsden E. 24
 Mauguin C. 13
 Maxwell J.C. XI, XVII, 4, 14, 24-
 25, 35
 Mayer A. 21, 133
 McMillan E.M. 40, 136
 McMurchie L. 76, 133
 McWeeny R. 93, 98

 Mead A. 103, 133
 Meitner L. 2, 17, 33, 39, 45-48, 113
 Mendeléev D.I. 21, 29-30
 Michie D. 90
 Mie G.A. 112
 Miller A.E. 126
 Millikan R.A. 7, 68, 117
 Minkowski 54
 Mirsky A.E. 124-125
 Moffitt W. 89, 102-103, 109, 130-
 131, 133, 136-137
 Møller C. 92, 101, 105, 111
 Morgan T.H. 117
 Moskowitz J. 77, 103, 130, 133
 Müller H. 2
 Müller W. 55
 Mulliken R.S. 65, 67-71, 83, 87, 89

 Nagaoka H. 23, 26
 Nernst W. 7, 10
 Newlands J. 29
 Newton I. XI, XIII, 14, 52, 112
 Nicholson J.W. 25-27, 50, 133
 Noddack I. 39
 Noddack W. 39
 Nooijen M. 106-107
 Nørlund M. 34
 Noyes A.A. 67-68, 117, 119

 Obara S. 76, 134
 Occhialini B. 39
 Oddershede J. 114, 134
 Oliphant M.L.E. 38
 Olsen I. 105
 Onnes K. 111
 Oppenheimer R. 16, 18, 69, 98, 127

 Pancini E. 97, 129
 Pariser 82-83
 Parr R.G. 82-83, 92, 134, 136
 Pasta J.R. 41-42, 136
 Pauling L. 89, 98, 117-127, 129, 131,
 134-135
 Pauli W. 17, 31-32, 55, 62, 64, 75,
 116, 134
 Perrin J. 13

- Planck M. 1-12, 19, 24-27, 33, 35, 46, 52, 57, 135
 Plesset M.S. 92, 101, 105, 111, 133
 Podolsky B. 62
 Poincaré H. 4-5, 23
 Pontecorvo B. 39-40
 Pople J.A. 76-77, 82-83, 88, 90-92, 96, 105, 109, 131-132, 135
 Porter C.M. 123
 Potter Wills A. 3
 Pringsheim P. 17
 Pullman B. 95-96

 Rabi I.I. 34
 Ramsay W. 45-46
 Rasetti F. 39, 131
 Rayleigh (Lord) XVIII, 104, 115-116, 135
 Rees P. 88
 Reis A. 113
 Robertson H.P. 16
 Rodebush W. 124
 Röntgen W. 16
 Roosevelt F.D. 47, 126
 Roothaan C.C.J. 69-70, 88, 104
 Rosen N. 62, 83
 Rutherford E. XII, 24, 26, 33, 35, 37-38, 46, 49
 Rydberg J. XII, 25, 27, 31

 Saika J. 76, 134
 Salem L. 90, 96, 133
 Saunders F.A. 69, 125
 Schlesinger H.I. 69
 Schomaker V. 125
 Schott G.A. 23
 Schrödinger E. 3, 18, 55-57, 59-63, 67, 69, 73, 77, 85, 104-105, 114-115, 118-119, 136
 Scrocco E. 93, 96-99, 129-130, 133, 136
 Seaborg G.T. 39-40, 136
 Segrè E. 39, 131
 Sereni E. 40
 Sham L.J. 92, 132
 Sherman J. 123

 Shingu H. 85, 131
 Sidgwick N.V. 122
 Simonetta M. 82, 98, 136
 Sinanoğlu O. 105
 Sinclair U. 126
 Sklodowska Curie M. 37
 Slater J.C. 49-50, 69, 74-77, 88, 97, 105-106, 125-126, 129, 136
 Soddy F. 37, 47
 Solvay E. XXI, 9-11, 64
 Sommerfeld A. 2, 12, 15-16, 28, 31, 48, 51, 54-55, 73, 117-119
 Sponer H. 17
 Stefan J. XVII
 Stockmayer W.H. 111
 Stoner E.C. 30, 49
 Strassmann F. 33, 48
 Stratton J. 126
 Strutt J.W. (vedi Baron Rayleigh) XVIII, 135
 Sutcliffe B. 77, 130
 Swirles B. 107, 136
 Szilard L. 113

 Tait P.G. 20
 Takeda H. 76, 136
 Testarde F. 96
 Thomas L.H. 31, 92, 117, 122, 136
 Thomson J.J. 14, 17, 20, 23-24, 26, 33, 37
 Thomson W. 19
 Thomson Paget G. 14, 17, 136
 Turing A. 82, 98

 Uhlenbeck G.E. 32, 50, 73
 Ulam S.M. 41-42, 136
 Urey H.C. 38, 69, 136

 Van der Waals J.D. 109, 111-113
 Van Vleck J.H. 69

 Wahl A.C. 40, 136
 Waller I. 106
 Wang S.C. 111
 Watson Dyson F. 4
 Weierstrass K. 2

- Weiss P. 49
Westphal W. 17
Weyl H. 59
Wheland G. 121-122, 135
Whiddington R. 49
White D. 95-96
Wichelhaus H. 123, 136
Wick G. 97, 129
Wien W. XVII, XVIII, 5-7, 15-16,
51, 59, 137
Wigner E. 57
Wills A.P. 3
Wilson E.B. 102, 124, 135
Wöhler F. 45
Woodward R.B. 82, 84, 86, 133, 137
Yang W. 92, 103, 133-134
Yeager D.L. 114
Yonezawa T. 85, 131
Zabusky N. 42
Zeeman P. 31, 52
Zermelo E. XX, 5, 129, 137
Zincke T. 45
Živković T. 76, 137
Zygmund A. 96

STUDI E SAGGI
Titoli Pubblicati

ARCHITETTURA, STORIA DELL'ARTE E ARCHEOLOGIA

- Bartoli M.T., Lusoli M. (a cura di), *Le teorie, le tecniche, i repertori figurativi nella prospettiva d'architettura tra il '400 e il '700. Dall'acquisizione alla lettura del dato*
- Benelli E., *Archetipi e citazioni nel fashion design*
- Benzi S., Bertuzzi L., *Il Palagio di Parte Guelfa a Firenze. Documenti, immagini e percorsi multimediali*
- Biagini C. (a cura di), *L'Ospedale degli Infermi di Faenza. Studi per una lettura tipomorfologica dell'edilizia ospedaliera storica*
- Bologna A., *Pier Luigi Nervi negli Stati Uniti 1952-1979. Master Builder of the Modern Age*
- Eccheli M.G., Pireddu A. (a cura di), *Oltre l'Apocalisse. Arte, Architettura, Abbandono*
- Fischer von Erlach J.B., *Progetto di un'architettura storica / Entwurf einer Historischen Architectur*, traduzione e cura di G. Rakowitz
- Frati M., *"De bonis lapidibus concii": la costruzione di Firenze ai tempi di Arnolfo di Cambio. Strumenti, tecniche e maestranze nei cantieri fra XIII e XIV secolo*
- Gregotti V., *Una lezione di architettura. Rappresentazione, globalizzazione, interdisciplinarietà*
- Gulli R., *Figure. Ars e ratio nel progetto di architettura*
- Maggiore G., *Sulla retorica dell'architettura*
- Mantese E. (a cura di), *House and Site. Rudofsky, Lewerentz, Zanuso, Sert, Rainer*
- Mazza B., *Le Corbusier e la fotografia. La vérité blanche*
- Mazzoni S. (a cura di), *Studi di Archeologia del Vicino Oriente. Scritti degli allievi fiorentini per Paolo Emilio Pecorella*
- Messina M.G., *Paul Gauguin. Un esotismo controverso*
- Pireddu A., *In abstracto. Sull'architettura di Giuseppe Terragni*
- Pireddu A., *The Solitude of Places. Journeys and Architecture on the Edges*
- Pireddu A., *In limine. Between Earth and Architecture*
- Rakowitz G., *Tradizione Traduzione Tradimento in Johann Bernhard Fischer von Erlach*
- Tonelli M.C., *Industrial design: latitudine e longitudine*

CULTURAL STUDIES

- Candotti M.P., *Interprétations du discours métalinguistique. La fortune du sūtra A 1.1.68 chez Patañjali et Bhartṛhari*
- Nesti A., *Per una mappa delle religioni mondiali*
- Nesti A., *Qual è la religione degli italiani? Religioni civili, mondo cattolico, ateismo devoto, fede, laicità*
- Pedone V., *A Journey to the West. Observations on the Chinese Migration to Italy*
- Pedone V., Sagiyama I. (edited by), *Perspectives on East Asia*
- Pedone V., Sagiyama I. (edited by), *Transcending Borders. Selected papers in East Asian studies*
- Rigopoulos A., *The Mahānubhāvas*
- Squarcini F. (a cura di), *Boundaries, Dynamics and Construction of Traditions in South Asia*
- Vanoli A., *Il mondo musulmano e i volti della guerra. Conflitti, politica e comunicazione nella storia dell'islam*

DIRITTO

- Allegretti U., *Democrazia partecipativa. Esperienze e prospettive in Italia e in Europa*
- Bartolini A., Pioggia A. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. VIII. Cittadinanze amministrative*
- Cafagno M., Manganaro F. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. V. L'intervento pubblico nell'economia*

- Cavallo Perin R., Police A., Saitta F. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. I. L'organizzazione delle pubbliche amministrazioni tra Stato nazionale e integrazione europea*
- Chiti E., Gardini G., Sandulli A. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. VI. Unità e pluralismo culturale*
- Cingari F. (a cura di), *Corruzione: strategie di contrasto (legge 190/2012)*
- Civitaese Matteucci S., Torchia L., *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. IV. La tecnificazione*
- Comporti G.D. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. VII. La giustizia amministrativa come servizio (tra effettività ed efficienza)*
- Curreri S., *Democrazia e rappresentanza politica. Dal divieto di mandato al mandato di partito*
- Curreri S., *Partiti e gruppi parlamentari nell'ordinamento spagnolo*
- De Giorgi Cezzi, Portaluri Pier Luigi (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. II. La coesione politico-territoriale*
- Federico V., Fusaro C. (a cura di), *Constitutionalism and Democratic Transitions. Lessons from South Africa*
- Fiorita N., *L'Islam spiegato ai miei studenti. Otto lezioni su Islam e diritto*
- Fiorita N., *L'Islam spiegato ai miei studenti. Undici lezioni sul diritto islamico*
- Fossum J.E., Menéndez A.J., *La peculiare costituzione dell'Unione Europea*
- Gregorio M., *Le dottrine costituzionali del partito politico. L'Italia liberale*
- Marchetti B., Renna M. (a cura di), *A 150 anni dall'unificazione amministrativa italiana. Studi. Vol. III. La giuridificazione*
- Palazzo F., Bartoli R. (a cura di), *La mediazione penale nel diritto italiano e internazionale*
- Ragno F., *Il rispetto del principio di pari opportunità. L'annullamento della composizione delle giunte regionali e degli enti locali*
- Sorace D. (a cura di), *Discipline processuali differenziate nei diritti amministrativi europei*
- Trocker N., De Luca A. (a cura di), *La mediazione civile alla luce della direttiva 2008/52/CE*
- Urso E., *La mediazione familiare. Modelli, principi, obiettivi*
- Urso E., *Le ragioni degli altri. Mediazione e famiglia tra conflitto e dialogo. Una prospettiva comparatistica e interdisciplinare*

ECONOMIA

- Bardazzi R. (edited by), *Economic multisectoral modelling between past and future. A tribute to Maurizio Grassini and a selection of his writings*
- Bardazzi R., Ghezzi L. (edited by), *Macroeconomic modelling for policy analysis*
- Barucci P., Bini P., Conigliello L. (a cura di), *Economia e Diritto durante il Fascismo. Approfondimenti, biografie, nuovi percorsi di ricerca*
- Ciappei C. (a cura di), *La valorizzazione economica delle tipicità rurali tra localismo e globalizzazione*
- Ciappei C., Citti P., Bacci N., Campatelli G., *La metodologia Sei Sigma nei servizi. Un'applicazione ai modelli di gestione finanziaria*
- Ciappei C., Sani A., *Strategie di internazionalizzazione e grande distribuzione nel settore dell'abbigliamento. Focus sulla realtà fiorentina*
- Garofalo G. (a cura di), *Capitalismo distrettuale, localismi d'impresa, globalizzazione*
- Lauretì T., *L'efficienza rispetto alla frontiera delle possibilità produttive. Modelli teorici ed analisi empiriche*
- Lazzeretti L. (a cura di), *Art Cities, Cultural Districts and Museums. An Economic and Managerial Study of the Culture Sector in Florence*
- Lazzeretti L. (a cura di), *I sistemi museali in Toscana. Primi risultati di una ricerca sul campo*
- Lazzeretti L., Cinti T., *La valorizzazione economica del patrimonio artistico delle città d'arte. Il restauro artistico a Firenze*
- Lazzeretti L., *Nascita ed evoluzione del distretto orafico di Arezzo, 1947-2001. Primo studio in una prospettiva ecology based*

Meade S. Douglas (edited by), *In Quest of the Craft. Economic Modeling for the 21st Century*

Simoni C., *Approccio strategico alla produzione. Oltre la produzione snella*

Simoni C., *Mastering the Dynamics of Apparel Innovation*

FILOSOFIA

Baldi M., Desideri F. (a cura di), *Paul Celan. La poesia come frontiera filosofica*

Barale A., *La malinconia dell'immagine. Rappresentazione e significato in Walter Benjamin e Aby Warburg*

Berni S., Fadini U., *Linee di fuga. Nietzsche, Foucault, Deleuze*

Borsari A., *Schopenhauer educatore? Storia e crisi di un'idea tra filosofia morale, estetica e antropologia*

Brunkhorst H., *Habermas*

Cambi F., *Pensiero e tempo. Ricerche sullo storicismo critico: figure, modelli, attualità*

Cambi F., Mari G. (a cura di), *Giulio Preti: intellettuale critico e filosofo attuale*

Casalini B., Cini L., *Giustizia, uguaglianza e differenza. Una guida alla lettura della filosofia politica contemporanea*

Desideri F., Matteucci G. (a cura di), *Dall'oggetto estetico all'oggetto artistico*

Desideri F., Matteucci G. (a cura di), *Estetiche della percezione*

Di Stasio M., *Alvin Plantinga: conoscenza religiosa e naturalizzazione epistemologica*

Giovagnoli R., *Autonomy: a Matter of Content*

Honneth A., *Capitalismo e riconoscimento*

Mindus P., *Cittadini e no: Forme e funzioni dell'inclusione e dell'esclusione*

Sandrini M.G., *La filosofia di R. Carnap tra empirismo e trascendentalismo. (In appendice: R. Carnap Sugli enunciati protocollari, Traduzione e commento di E. Palombi)*

Solinas M., *Psiche: Platone e Freud. Desiderio, sogno, mania, eros*

Trentin B., *La Città del lavoro. Sinistra e crisi del fordismo*, a cura di Iginio Ariemma

Valle G., *La vita individuale. L'estetica sociologica di Georg Simmel*

LETTERATURA, FILOLOGIA E LINGUISTICA

Bastianini G., Lapini W., Tulli M., *Harmonia. Scritti di filologia classica in onore di Angelo Casanova*

Bilenchi R., *The Conservatory of Santa Teresa*

Bresciani Califano M., *Piccole zone di simmetria. Scrittori del Novecento*

Caracchini C., Minardi E. (a cura di), *Il pensiero della poesia. Da Leopardi ai contemporanei. Letture dal mondo di poeti italiani*

Cauchi-Santoro R., *Beyond the Suffering of Being: Desire in Giacomo Leopardi and Samuel Beckett*

Colucci D., *L'Eleganza è frigida e L'Empire des signs. Un sogno fatto in Giappone*

Dei L. (a cura di), *Voci dal mondo per Primo Levi. In memoria, per la memoria*

Ferrone S., *Visioni critiche. Recensioni teatrali da «l'Unità-Toscana» (1975-1983)*, a cura di Teresa Megale e Francesca Simoncini

Ferrara M.E., *Il realismo teatrale nella narrativa del Novecento: Vittorini, Pasolini, Calvino*

Filipa L.V., *Altri orientamenti. L'India a Firenze 1860-1900*

Francese J., *Leonardo Sciascia e la funzione sociale degli intellettuali*

Francese J., *Vincenzo Consolo: gli anni de «l'Unità» (1992-2012), ovvero la poetica della colpa-espiazione*

Franchini S., *Diventare grandi con il «Pioniere» (1950-1962). Politica, progetti di vita e identità di genere nella piccola posta di un giornalino di sinistra*

Francovich Onesti N., *I nomi degli Ostrogoti*

Frau O., Gragnani C., *Sottoboschi letterari. Sei case studies fra Otto e Novecento. Mara Antelling, Emma Boghen Conigliani, Evelyn, Anna Franchi, Jolanda, Flavia Steno*

Frosini G., Zamponi S. (a cura di), *Intorno a Boccaccio / Boccaccio e dintorni*

Galigani G., *Salomè, mostruosa fanciulla*

Gori B., *La grammatica dei clitics portoghesi. Aspetti sincronici e diacronici*

Graziani M., Abbati O., Gori B. (a cura di), *La spugna è la mia anima. Omaggio a Piero Ceccucci*

Guerrini M., *De bibliothecariis. Persone, idee, linguaggi*

Guerrini M., Mari G. (a cura di), *Via verde e via d'oro. Le politiche open access dell'Università di Firenze*

Keidan A., Alfieri L. (a cura di), *Deissi, riferimento, metafora*

Lopez Cruz H., *America Latina aporetz lexicos al italiano contemporaneo*

Mario A., *Italo Calvino. Quale autore laggiù attende la fine?*

Masciandaro F., *The Stranger as Friend: The Poetics of Friendship in Homer, Dante, and Boccaccio*

Nosilia V., Prandoni M. (a cura di), *Trame controllo. Il patriarca 'protestante' Cirillo Loukaris / Backlighting Plots. The 'Protestant' Patriarch Cyril Loukaris*

Pestelli C., *Carlo Antici e l'ideologia della Restaurazione in Italia*

Rosengarten F., *Through Partisan Eyes.. My Friendships, Literary Education, and Political Encounters in Italy (1956-2013). With Sidelights on My Experiences in the United States, France, and the Soviet Union*

Ross S., Honess C. (edited by), *Identity and Conflict in Tuscany*

Totaro L., *Ragioni d'amore. Le donne nel Decameron*

Turbanti S., *Bibliometria e scienze del libro: internazionalizzazione e vitalità degli studi italiani*

Virga A., *Subalternità siciliana nella scrittura di Luigi Capuana e Giovanni Verga*

Zamponi S. (a cura di), *Intorno a Boccaccio / Boccaccio e dintorni 2015*

Zamponi S. (a cura di), *Intorno a Boccaccio / Boccaccio e dintorni 2016*

MEDICINA

Mannaioni P.F., Mannaioni G., Masini E. (a cura di), *Club drugs. Cosa sono e cosa fanno*

Saint S., Krein S.L. (con Stock R.W.), *La prevenzione delle infezioni correlate all'assistenza. Problemi reali, soluzioni pratiche*

PALEONTOLOGIA, SCIENZE NATURALI

Sánchez-Villagra M.R., *Embrioni nel tempo profondo. Il registro paleontologico dell'evoluzione biologica*

PEDAGOGIA

Mariani A. (a cura di), *L'orientamento e la formazione degli insegnanti del futuro*

POLITICA

De Boni C., *Descrivere il futuro. Scienza e utopia in Francia nell'età del positivismo*

De Boni C. (a cura di), *Lo stato sociale nel pensiero politico contemporaneo. 1. L'Ottocento*

De Boni C., *Lo stato sociale nel pensiero politico contemporaneo. Il Novecento. Parte prima: da inizio secolo alla seconda guerra mondiale*

De Boni C. (a cura di), *Lo stato sociale nel pensiero politico contemporaneo. Il Novecento. Parte seconda: dal dopoguerra a oggi*

Caruso S., *Homo oeconomicus. Paradigma, critiche, revisioni*

Cipriani A., Gramolati A., Mari G. (a cura di), *Il lavoro 4.0. La Quarta Rivoluzione industriale e le trasformazioni delle attività lavorative*

Corsi C. (a cura di), *Felicità e benessere. Una ricognizione critica*

Corsi C., Magnier A., *L'Università allo specchio. Questioni e prospettive*

Gramolati A., Mari G. (a cura di), *Bruno Trentin. Lavoro, libertà, conoscenza*

Gramolati A., Mari G. (a cura di), *Il lavoro dopo il Novecento: da produttori ad attori sociali. La Città del lavoro di Bruno Trentin per un'«altra sinistra»*

Lombardi M., *Fabbrica 4.0: i processi innovativi nel Multiverso fisico-digitale*

Ricciuti R., Renda F., *Tra economia e politica: l'internazionalizzazione di Finmeccanica, Eni ed Enel*

- Spini D., Fontanella M. (a cura di), *Sognare la politica da Roosevelt a Obama. Il futuro dell'America nella comunicazione politica dei democrats*
Tonini A., Simoni M. (a cura di), *Realtà e memoria di una disfatta. Il Medio Oriente dopo la guerra dei Sei Giorni*
Zolo D., *Tramonto globale. La fame, il patibolo, la guerra*

PSICOLOGIA

- Aprile L. (a cura di), *Psicologia dello sviluppo cognitivo-linguistico: tra teoria e intervento*
Barni C., Galli G., *La verifica di una psicoterapia cognitivo-costruttivista sui generis*
Luccio R., Salvadori E., Bachmann C., *La verifica della significatività dell'ipotesi nulla in psicologia*

SOCIOLOGIA

- Alacevich F., *Promuovere il dialogo sociale. Le conseguenze dell'Europa sulla regolazione del lavoro*
Alacevich F.; Bellini A., Tonarelli A., *Una professione plurale. Il caso dell'avvocatura fiorentina*
Battiston S., Mascitelli B., *Il voto italiano all'estero. Riflessioni, esperienze e risultati di un'indagine in Australia*
Becucci S., Garosi E., *Corpi globali. La prostituzione in Italia*
Bettin Lattes G., *Giovani Jeunes Jovenes. Rapporto di ricerca sulle nuove generazioni e la politica nell'Europa del sud*
Bettin Lattes G. (a cura di), *Per leggere la società*
Bettin Lattes G., Turi P. (a cura di), *La sociologia di Luciano Cavalli*
Burrioni L., Piselli F., Ramella F., Trigilia C., *Città metropolitane e politiche urbane*
Catarsi E. (a cura di), *Autobiografie scolastiche e scelta universitaria*
Leonardi L. (a cura di), *Opening the European Box. Towards a New Sociology of Europe*
Nuvolati G., *Mobilità quotidiana e complessità urbana*
Nuvolati G., *L'interpretazione dei luoghi. Flânerie come esperienza di vita*
Ramella F., Trigilia C. (a cura di), *Reti sociali e innovazione. I sistemi locali dell'informatica*
Rondinone A., *Donne mancanti. Un'analisi geografica del disequilibrio di genere in India*

STORIA E SOCIOLOGIA DELLA SCIENZA

- Angotti F., Pelosi G., Soldani S. (a cura di), *Alle radici della moderna ingegneria. Competenze e opportunità nella Firenze dell'Ottocento*
Cabras P.L., Chiti S., Lippi D. (a cura di), *Joseph Guillaume Desmaysons Dupallans. La Francia alla ricerca del modello e l'Italia dei manicomi nel 1840*
Califano S., Schettino V., *La nascita della meccanica quantistica*
Cartocci A., *La matematica degli Egizi. I papiri matematici del Medio Regno*
Fontani M., Orna M.V., Costa M., *Chimica e chimici a Firenze. Dall'ultimo dei Medici al Padre del Centro Europeo di Risonanze Magnetiche*
Guatelli F. (a cura di), *Scienza e opinione pubblica. Una relazione da ridefinire*
Massai V., *Angelo Gatti (1724-1798)*
Meurig T.J., *Michael Faraday. La storia romantica di un genio*
Schettino V., *Scienza e arte. Chimica, arti figurative e letteratura*

STUDI DI BIOETICA

- Baldini G. (a cura di), *Persona e famiglia nell'era del biodiritto. Verso un diritto comune europeo per la bioetica*
Baldini G., Soldano M. (a cura di), *Nascere e morire: quando decido io? Italia ed Europa a confronto*
Baldini G., Soldano M. (a cura di), *Tecnologie riproduttive e tutela della persona. Verso un comune diritto europeo per la bioetica*
Bucelli A. (a cura di), *Produrre uomini. Procreazione assistita: un'indagine multidisciplinare*

Costa G., *Scelte procreative e responsabilità. Genetica, giustizia, obblighi verso le generazioni future*

Galletti M., Zullo S. (a cura di), *La vita prima della fine. Lo stato vegetativo tra etica, religione e diritto*

STUDI EUROPEI

Guderzo M., Bosco A. (edited by), *A Monetary Hope for Europe. The Euro and the Struggle for the Creation of a New Global Currency*

Scalise G., *Il mercato non basta. Attori, istituzioni e identità dell'Europa in tempo di crisi*

