PAOLA ANTONIOTTI (*)

La ricezione della chimica quantistica tra il 1925 e 1940 (**)

Riassunto - In questo lavoro ci siamo occupati di valutare quel che è stata la ricezione delle nuove teorie quantistiche da parte delle comunità scientifiche tedesca e inglese, negli anni tra il 1925 e il 1940.

Le questioni affrontate riguardano la diffusione delle nuove tecniche quanto-meccaniche, e in particolare l'individuazione della comunità scientifica alla quale appartenevano coloro che si occupavano di divulgare questa nuova disciplina, e i canali utilizzati per la diffusione del loro lavoro. Successivamente viene affrontato il problema dell'utilizzazione della nuova teoria e della sua effettiva applicazione ai problemi della struttura e della reattività molecolare da parte dei chimici.

Attraverso un'analisi delle riviste di chimica inglesi e tedesche, di carattere più generale, abbiamo riscontrato che l'opera di divulgazione della nuova teoria quantistica è stata svolta prevalentemente dai fisici, in particolare sono comparsi ripetutamente i nomi di due capi scuola quali Born e Sommerfeld. I lavori che scienziati come Hund e Hückel hanno presentato ai congressi delle società chimiche tedesca e inglese evidenziano come i fisici fosse interessati a fondo alle problematiche chimiche.

L'interesse della comunità chimica sia tedesca che inglese nei confronti delle applicazioni della meccanica quantistica ai problemi della struttura e della reattività molecolare è risultato grande, grandi erano anche le aspetttive nei confronti di questa nuova disciplina, che si scontravano però con le difficoltà legate all'applicabilità delle nuove tecniche a sistemi chimicamente interessanti.

The reception of quantum chemistry: 1925-1940.

Summary - In this paper I consider a few questions about the reception of the new quantum theories and their application to chemical problems by chemists and physicists between the 1925 and the 1940.

The first question concerns the question of quantum mecanical theories, and the scientific community that spread this new discipline. The second question concern the utilization and the real application of this new tecnique to chemical problems as molecular structure and reactivity.

I have found in the english and german chemical journals that the diffusion work of new quantum theory has been made mostly by physicists, in particular by Born and Sommerfeld. The papers of Hund and Hückel, at the meetings of the English and German chemical societies, showed that physicists were deeply interested in the chemical problems.

The English and German chemical communities were interested about applications of quantum mechanics to structure and reactivity problems, but the applications of this new tecnique to real system were very difficult for chemists.

(*) Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino, Corso M. D'Azeglio 48, 10125 Torino.

(**) Lavoro dedicato al Professor G.B. Marini-Bettòlo, Uno dei XL, in occasione del 75° compleanno.

Scopo di questo lavoro è la valutazione della ricezione delle prime teorie quantistiche e dell'applicazione di queste nuove teorie a problemi di interesse chimico da parte delle comunità scientifiche tedesca e inglese. Lo studio della comunità americana, all'interno della quale la meccanica quantistica ha avuto la maggiore diffusione, verrà tralasciato, in parte perché già considerata da altri autori ed in parte perché richiederebbe una maggiore estensione del lavoro.[1] Per quanto riguarda la comunità chimica francese, da una prima valutazione, sembrerebbe che l'interesse per le applicazioni della meccanica quantistica, a problemi di struttura e reattività delle molecole, non sia stato immediato, tanto che i primi lavori in questo campo compaiono solo a partire dagli anni '40.[2]

Per rendere più esplicito cosa intendiamo con il termine ricezione cercheremo di chiarire quali sono i punti che verranno affrontati nel presente lavoro.

Una prima questione riguarda la diffusione delle nuove tecniche quanto meccaniche e in particolare l'individuazione della comunità scientifica (fisici o chimici?) alla quale appartenevano coloro che si occupavano di divulgare questa nuova disciplina, successivamente considereremo i canali usati per la diffusione del loro lavoro (riviste, congressi, conferenze).

Un secondo punto riguarda l'utilizzazione e l'effettiva applicazione della nuova teoria a problemi strettamente chimici come quello della struttura molecolare, del lagame chimico e della reattività. In particolare ci interessa valutare quanto la comunità chimica fosse interessata ad introdurre queste nuove tecniche tra i metodi di ricerca usuali.

Un ultimo punto riguarda la trasmissione di questa nuova disciplina che a partire dalle applicazioni della meccanica quantistica a problematiche chimiche si è sempre più differenziata come disciplina a sé, fino a diventare chimica quantistica. Sarebbe interessante riuscire ad individuare, seguendo il percorso dell'insegnamento universitario e dei primi testi didattici, il momento della nascita della chimica quantistica.

Tutti questi temi non verranno affrontati in modo esaustivo in questo lavoro ma verranno trattati in modo più approfondito le prime due questioni, tenendo conto dei limiti sia cronologici che geografici già definiti, mentre per quanto riguarda l'ultimo punto faremo solo alcuni cenni.

Un confronto con la ricezione della meccanica quantistica da parte delle comunità dei fisici sembra ovvio e la letteratura in questo campo è sterminata, ma sembra in gran parte convergere su una posizione comune, che a partire dal prevalere dell'interpretazione di Copenaghen, in particolare dalla conferenza Solvay del 1927, la diffusione e l'utilizzo della meccanica quantistica da parte dei fisici ha subito una crescita vertiginosa. Nata nella Germania della Repubblica di Weimar, dopo essersi consolidasta come teoria, ebbe il suo maggiore sviluppo soprattutto negli Stati Uniti a partire dagli anni '30.[3] Una volta accettata e sistematizzata la teoria i fisici si preoccuparono di applicarla ai molteplici problemi non ancora risolti. I loro sforzi

[1] A. Russo, *Testi e Contesti*, *6*, 37-59 (1982).
[2] G.B. Bykov, *Chymia*, *10*, 199-253 (1964).
[3] E. Donini, Il caso dei quanti, Clup-Clued: Milano, 1982.

erano stati rivolti da anni al problema della costituzione dell'atomo e dei fenomeni ad essa connessi, e quindi quando la nuova teoria dei quanti aveva fornito una soluzione soddisfacente, il passaggio al problema della struttura molecolare era un passaggio obbligato. Il campo di ricerca relativo allo studio della struttura atomica è stato da sempre appannaggio dei fisici, pochi furono i chimici che si inoltrarono in questo settore. Il tema della struttura molecolare, che era stato invece prerogativa dei chimici organici, diventava ora, con l'avvento della meccanica quantistica, un campo di ricerca di confine dove sia fisici che chimici si cimentavano.

Ancora oggi la chimica quantistica è ritenuta una disciplina di confine, insieme con altre discipline quali la spettroscopia molecolare e tutte le aree di ricerca ad esse collegate, tanto che anche la denominazione è incerta e per citare le parole di Mulliken: «Tutte queste varie aree di ricerca vengono usualmente chiamate "fisica molecolare" se sviluppate in un dipartimento di fisica oppure "chimica fisica" se in un dipartimento di chimica».[4]

Sarebbe interessante riuscire a capire qual è stato il percorso che ha portato questa disciplina a differenziarsi sempre più fino a diventare un settore di ricerca a sè. Dopo la lunga monografia di Schrödinger dal titolo «Quantisierung als Eigenwertproblem» divisa in quattro sezioni, che furono inviate agli *Annales der Physik* tra gennaio e giugno del 1926, e il lavoro di Heisenberg fatto in collaborazione con Born e Jordan, che comparve nel novembre dello stesso anno sulla *Zeitschrift für Physik*, i fisici tedeschi iniziarono ad occuparsi delle applicazioni della nuova teoria. Quasi immediatamente, prima in Germania poi negli Stati Uniti, avvertendo la risonanza di questi lavori, alcuni ricercatori tra fisici e chimici sviluppano ulteriormente la teoria iniziando ad applicarla a sistemi di interesse chimico. Anche in questo caso, come per la meccanica quantistica, assistiamo ad un cambiamento di area geografica, dalla Germania agli Stati Uniti, probabilmente più disponibili ad accogliere nuovi e promettenti campi di ricerca.

Ci si potrebbe chiedere come mai sia nato proprio nei fisici l'interesse verso problemi quali la natura del legame chimico o la reattività, quali siano le ragioni che hanno indotto i fisici ad occuparsi di problemi che fino ad allora avevano preso in scarsa considerazione. Una possibile risposta potrebbe risiedere nell'entusiasmo con cui la meccanica quantistica era stata accolta come una teoria nuova che sembrava prospettare enormi possibilità.

H.C. Hinshelwood, chimico fisico di notevole versatilità, particolarmente interessato alle problematiche della struttura e reattività molecolare, che ottenne il Nobel per la chimica nel 1956, negli *Annual Reports* del 1932, trattando delle applicazioni della meccanica quantistica alla chimica, scrive: «I semplici problemi strutturali della chimica organica sono stati trattati così meravigliosamente e completamente con l'aiuto delle idee tradizionali che la traduzione di queste idee nel linguaggio della meccanica ondulatoria deve essere considerata più come una soddisfazione per i fisici che un reale avanzamento nella chimica».[5]

[4] R.S. Mulliken, «Physics Today, 52-57, cit. alla p. 52 (1968).

[5] C.N. Hinshelwood, «Ann. Reports», *XXVIII*, 13-46, cit. alla p. 17 (1932).

Da queste parole traspare una nota di invidia dei fisici per la coerenza e la completezza della teoria elettronica della struttura elaborata dai chimici organici ma Hinshelwood prosegue il discorso lasciando intravedere una possibilità anche per la nuova teoria: «Vi sono alcuni problemi che non è stato possibile risolvere con gli ordinari concetti della chimica senza l'aiuto di idee ausiliarie qualche volta di carattere piuttosto indefinito».[6] Si riferisce in particolare ai problemi riguardanti la struttura dei composti aromatici dove la meccanica quantistica potrebbe fornire qualche chiarimento, sempre che tale problema sia possibile da trattare.

Non sarà stata probabilmente l'invidia che ha spinto sia H. Heitler che F. London, entrambi fisici, ad affrontare il lavoro che segna l'inizio della nuova disciplina che si chiamerà chimica quantistica. In questo lavoro, che compare sulla *Zeitschrift für Physik* del 1927, gli autori risolvono in modo approssimato l'equazione d'onda di Schrödinger per la molecola di idrogeno dando una rappresentazione del legame chimico in termini di legame a coppia di elettroni condivisa tra i due atomi, in cui il maggior contributo all'energia di legame proviene dalla componente di scambio (*Austauschenergie*)».[7]

La descrizione del legame data da Heitler e London risulta essere una traduzione nel linguaggio della meccanica quantistica della teoria di Lewis del legame covalente, inteso come coppia di elettroni delocalizzata tra due atomi (*shared electron pair bond*).[8]

L'equivalenza tra le due rappresentazioni del legame chimico, una quantitativa e l'altra esclusivamente qualitativa, viene riconosciuta dagli autori stessi. London, nella parte introduttiva di un lavoro del 1928 (in seguito molto citato), afferma: «La discontinuità della chimica, che sotto forma di legge delle proporzioni multiple ha a suo tempo animato le idee della teoria atomistica, non si basa come abbiamo visto sull'atomismo della materia. Risulta un'attrazione irregolare, quando non si sovrappone alla finora considerata parte coulombiana dell'energia di interazione, come tipico effetto quanto meccanico, la cosidetta energia di scambio, che regola in un modo molto caratteristico il comportament di due atomi».[9] Prosegue ancora: «La questione del legame omopolare appare fondarsi, in relazione con il principio di Pauli, esclusivamente sull'esistenza dello spin».[10]

Le parole di Heitler, in accordo con quelle di London, appaiono anche più esplicite: «La teoria del legame covalente nelle molecole diatomiche [...] è completamente equivalente al concetto di coppia elettronica di Lewis: due elettroni di valenza liberi, che appartengono a due diversi atomi, possono causare un'attrazione tra gli atomi grazie alla loro energia di scambio».[11]

Questa equivalenza tra le due rappresentazioni, che conservano al loro interno concetti familiari al chimico, ha sicuramente consentito al metodo di Heitler-London di suscitare più rapidamente l'interesse della comunità dei chimici.

[6] Ibid., p. 17.
[7] H. Heitler, F. London, «Zeit. Phys.», *44*, 455-472 (1927).
[8] G.N. Lewis, «J. Am. Chem. Soc.», *38*, 762-785 (1916).
[9] F. London, «Zeit. Phys.», *46*, 455-477, cit. alla p. 457 (1928).
[10] Ibid., p. 457.
[11] H. Heitler, «Zeit. Phys.», *51*, 805 (1928).

Il successo di questo metodo e dei lavori di perfezionamento e di applicazione a sistemi più complessi che seguirono, venne reso noto alla comunità dei chimici in una review del 1928 da L. Pauling, chimico fisico americano che sviluppo, insieme al fisico J. Slater, il metodo ancora oggi noto come *Valence bond method.*[12]

La comunità americana, più aperta alle innovazioni, aveva accettato con entusiasmo questa nuova disciplina, definita da Pauling «chimica teorica sub-atomica».[13] Si tratta di vedere, a questo punto, cosa succedeva all'interno della comunità scientifica tedesca che per tradizione era più conservatrice e più rigida, e come i chimici e i fisici tedeschi, che in quel periodo storico, seguente alla grande crisi economica, erano concentrati soprattutto sulla produzione materiale, reagivano alla nascita di questa disciplina. Per poter fare una valutazione prenderemo in considerazione le riviste chimiche di quel periodo soffermandoci soprattutto sugli articoli più rilevanti sulle applicazioni della meccanica quantistica a problematiche chimiche.

La comunità chimica tedesca: interesse e attese

I lavori scientifici più importanti sono comparsi su riviste di fisica tedesche. Infatti sia Heitler che London, ma anche Hund, Hückel, Born pubblicavano i loro lavori sulla *Zeitschrift für Phisik*. La possibilità per i chimici di venire a conoscenza delle applicazioni della nuova teoria passava quindi attraverso altri canali e non attraverso i lavori originali, che tra l'altro erano ricchi di un formalismo matematico che la gran parte dei chimici non era in grado di comprendere. Uno dei periodici attraverso il quale i chimici potevano documentarsi ed aggiornarsi era il *Chemisches Central-Blatt*, una rassegna di riassunti sia di lavori originali che di brevetti contenente anche recensioni di libri.

Da un'analisi delle annate tra il 1925 e il 1940 risulta che alla voce «Quanten Theorie» venivano segnalati tutti i lavori di maggior rilievo usciti in quel periodo nonché le recensioni dei testi di meccanica quantistica. Esisteva quindi la possibilità di venire a conoscere facilmente le ultime novità nel settore della teoria quantistica.

Come abbiamo già sottolineato, sulle riviste di chimica anche di carattere più generale, come ad esempio l'*Angewandte Chemie*, non comparivano lavori originali sull'argomento, comparivano però dei lavori di carattere divulgativo nei quali autori come Heitler, London, Hückel, più vicini ai problemi chimici, ma anche Born, Sommerfeld e altri si impegnavano non solo in un'opera di ricerca ma anche di divulgazione delle nuove tecniche fino ad allora elaborate.

Uno di questi primi articoli comparve nel 1928 sulla *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, come trascrizione di una conferenza tenuta da A. Sommerfeld, presso i laboratori centrali della BASF, il 27 ottobre 1927, sugli sviluppi della meccanica ondulatoria applicata al sistema periodico. Siamo agli albori della meccanica quantistica, le equazioni e i principi erano stati formulati ma le applicazioni erano limitate allo studio della struttura dell'atomo. Sommerfeld, in questa conferenza, tratta lo

[12] L. Pauling, «Chem. Rew.», 5, 173-213 (1928).
[13] Ibid., p. 174.

sviluppo storico della neo-nata meccanica ondulatoria e delle sue applicazioni allo studio della struttura atomica di alcuni elementi del sistema periodico.[14]

Quello stesso anno, sulla rivista della società di chimica-fisica tedesca (Deutschen Bunsen Gesellschaft) la *Zeitschrift für Elecktochemie*, comparivano le comunicazioni tenute alla XXXIII riunione annuale della società, fondata nel 1894 con il nome di Società elettrochimica.

Il tema era di enorme interesse e riguardava i tipi di legame chimico e la struttura dell'atomo. La riunione, che si tenne dal 17 al 20 maggio 1928, fu presieduta da A. Mittasch, direttore del laboratorio sulla catalisi della BASF (il più importante del mondo nel settore), uomo di grande cultura e storico della chimica. Nelle parole di apertura del congresso Mittasch richiama l'estremo interesse dei chimico fisici verso i progressi della fisica che lui considera la scienza sorella o forse «più giustamente» la scienza madre della chimica.

L'organizzatore locale della riunione fu K. Fajans, docente di chimica-fisica all'Università di Monaco. Fajans presenta la sessione con un disorso che suscita più volte l'ilarità del pubblico, parlando dei problemi incontrati nella ricerca del locale adatto ad ospitare i 500 convenuti sottolinea le difficoltà nel trovare una sala che non facesse parte delle immense birrerie di Monaco. Il successo del convegno, dice Fajans, è dovuto soprattutto al tema della riunione che cinvolge non solo i chimico-fisici ma anche i ricercatori dei campi vicini, quali la fisica teorica e sperimentale e la chimica organica.

Anche l'industria sembra essere interessata al tema del convegno dato che più di 60 convenuti lavorano nei laboratori della IG Farben.

Alla riunione partecipano chimici e fisici di grande prestigio, O. Hahn (futuro premio Nobel per la chimica nel 1944), che porge il saluto a nome della Società Chimica tedesca e di diciannove altre associazioni tecnico-scientifiche tedesche, sottolinea lo straordinario significato (*ausserordentliche Bedeutung*) della chimica fisica oggi per i più diversi rami delle scienze esatte, inoltre ricorda come Fajans abbia confessato che il numero dei partecipanti al convegno ha superato le sue «più audaci attese».[15]

Fra i relatori presenti troviamo inoltre: Peter Debye (che avrà il Nobel per la chimica nel 1936) il cui tema di discussione è «il momento elettrico delle molecole e le forze intermolecolari». Si tratta di un tema piuttosto critico e una conferma ci proviene dall'intervento di Walter Hückel sulla struttura «asimmetrica» dell'ammoniaca, che una volta ammessa, insieme alla stabilità dei legami dei sostituenti, farebbe prevedere l'esistenza di isomeri ottici nelle ammine trisostituite; poiché questo non avviene si deve ammettere l'ipotesi ausiliaria, che Hückel definisce «rifugio», di un'oscillazione di sostituenti rispetto al piano di simmetria. La risposta di Debye sottolinea l'incapacità della meccanica quantistica di risolvere questa questione.

La comunicazione di G. von Hevesy, anch'egli futuro premio Nobel per la chimica (gli verrà assegnato nel 1943), riguarda la «Conducibilità elettrica come crite-

[14] A. Sommerfeld, «Zeit. Ang. Chem.», *41*, 1-6 (1928).
[15] «Zeit. Elektrochem», *34*, 421-426 (1928).

rio del tipo di legame». Il fondatore della scuola novergese di geochimica V.H. Goldschmidt propone una relazione su «La costituzione dei cristalli e i tipi di legame chimico». Si possono ricordare ancora gli interventi di Fritz Paneth, W. Gerlach, G. Tammann e di Erik Hückel. La relazione di quest'ultimo è datata da Londra e tratta la teoria della mobilità degli ioni idrogeno e ossidrile nelle soluzioni acquose. Qui Hückel è colto quando ancora non si è impegnato nella quantistica.

N.V. Sidgwick fa una relazione sul legame coordinativo e la teoria elettronica della valenza. Nel porre la distinzione fra elettrovalenza (legame ionico) e covalenza, ricorda il contributo fondamentale di Lewis sulla condivisione della coppia elettronica. «Questa assunzione» dice Sidgwick «[...] è stata ora utilizzata da London come basa delle sue ricerche meccanico ondulatorie sugli atomi legati in modo covalente». Sidgwick cita più volte il lavoro di London del 1928[16] e nel discutere la differenza tra legame elettrovalente e legame covalente, con il limite di quattro covalenze possibili per gli elementi del primo periodo, dice: «A favore di queste conclusioni parlano anche i più recenti risultati di London, che da fondamenti meccanico ondulatori ha mostrato che l'azoto "pentavalente" può avere solo quattro legami covalenti».[17]

Le tre relazioni più rilevanti dal punto di vista dell'eventuale impatto della meccanica quantistica sono quelle di A. Sommerfeld, H.G. Grimm ed F. Hund. Arnold Sommerfeld tiene la prima relazione «Sulla questione del significato dei modelli atomici» e inizia dicendo: «L'audace idea di rappresentare l'atomo con un modello è sorta per la prima volta in teste inglesi, e prima di tutto nella testa piena di inventiva di William Thomson, alias Lord Kelvin». Questa considerazione sembra essere un omaggio a Sidgwick presente in platea. Prosegue ancora Sommerfeld: «Io consideravo l'idea dei modelli atomici temeraria. E così sembrava alla maggior parte dei fisici e dei chimici fino ad oltre l'anno 1900».[18]

I primi modelli davano comunque spiegazioni parziali di fenomeni atomici particolari. I primi veri successi vennero con il modello di Bohr, con la successiva definizione dei diversi numeri quantici, compreso quello magnetico, confermato sperimentalmente dall'«esperienza» magistrale di Stern e Gerlach (presente in sala). Ancora su questa linea di ricerca, precedente e indipendente dalla meccanica ondulatoria, Sommerfeld colloca il Principio di Pauli e il recentissimo risultato di Dirac. Dopo aver citato l'esperienza dei «giovani olandesi» Goudsmit e Uhlenbeck, Sommerfeld scrive: «Sembra, secondo i più recenti lavori di Dirac, che questa rotazione dell'elettrone e questo magnetismo dell'elettrone sia in un certo senso una conseguenza analitica necessaria della teoria della relatività».[19]

Solo a questo punto Sommerfeld introduce i nomi di Heisemberg e Schrödinger la cui «forma» di risposta al problema del modello atomico: «ha la relazione più stretta con l'esperimento ed è la più adatta per il suo utilizzo pratico a scopo

[16] N.V. Sidgwick, «Zeit. Elektrochem.», *34*, 445-450, cit. alla p. 445 (1928).
[17] Ibid., 449.
[18] A. Sommerfeld, «Zeit. Elektrochem.», *4*, 426-430, cit. alla p. 426 (1928).
[19] Ibid., p. 428.

di calcolo», anche se è chiara l'equivalenza delle loro teorie: «esse possono reclamare un alto interesse conoscitivo-teoretico».[20]

Sommerfeld si sofferma solo sull'esposizione «divulgativa» di Schrödinger (con l'analogia dei rapporti fra meccanica ondulatoria e macromeccanica da una parte e ottica geometrica dall'altra). La teoria di Schrödinger è una meccanica statistica in cui «il singolo elettrone» è sciolto in una «nube di carica». Presenta inoltre le autofunzioni per l'idrogeno e le relative distribuzioni elettroniche.

Le conclusioni sono interessanti dice infatti Sommerfeld: «Tutti i gusci (*Schale*) chiusi sono secondo la nuova teoria di un certo senso statici, cioè la loro densità di carica è invariabile nel tempo. Questo corrisponde (naturalmente in modo del tutto particolare) alle immagini dei cubi elettronici che si è dato G.N. Lewis».[21] «Il chiarimento delle proprietà atomiche e degli spettri mediante i numeri quantici introdotto precedentemente rimane invariato nella nuova teoria. Solo il significato è diventato meno concreto». Infine conclude la sua comunicazione dicendo: «La nuova concezione statistica dei modelli atomici non significa nessuna catastrofe per la fisica atomica, ma solo un progresso particolarmente importante».[22]

La relazione che segue è quella di H.G. Grimm il cui titolo è «Generalità sui diversi tipi di legame», il sottotitolo specifica che tratterà dei rapporti energetici nonché di limiti e transizioni tra i tipi di legame. Vengono considerati dati termochimici, termodinamici, elettrochimici, con riferimento costante alle strutture elettroniche degli atomi secondo Lewis. È significativo che sia aggiunto in nota, a proposito delle situazioni di transizione fra i diversi tipi di legame, questo commento: «In una discussione con G.M. Schwab è venuto fuori che una formula data da London rende comprensibile questa situazione anche dal punto di vista della teoria di Schrödinger».[23]

Le prime parole della relazione di Hund il cui titolo è «Meccanica quantistica e legame chimico» sono: «La nuova meccanica quantistica di Heisemberg e Schrödinger, secondo l'opinione dei fisici teorici, rende possibile in linea di principio il calcolo di tutte le proprietà di una molecola. Con il suo aiuto deve essere anche possibile che i concetti empirici usati finora per la comprensione della struttura molecolare (molecole ioniche e atomiche: valenza) siano resi invece esatti, o posti come rappresentazioni approssimative, oppure abbandonati come inesatti».[24]

Hund insiste molto su questo: «Poiché parlo davanti a chimici, potrei sottolineare che spetta in primo luogo al fisico ricavare [dalla nuova teoria] un significato teorico dei concetti empirici. Egli deve essere felice se questo gli riesce e se in questo modo può dedurre dalle leggi della teoria quantistica fatti semplici, conosciuti da tempo».[25] I calcoli di Heitler e London sono il riferimento obbligato sulla formazione del legame: «Proprio come base del concetto chimico qualitativo di valen-

[20] Ibid., p. 428.
[21] Ibid., p. 430.
[22] Ibid., p. 430.
[23] H.G. Grimm, «Zeit. Elektrochem.», *34*, 430-437, cit. alla p. 436 (1928).
[24] F. Hund, «Zeit. Elektrochem.», *34*, 437-445, cit. alla p. 437 (1928).
[25] Ibid., p. 438.

za London pone un sistema di concetti quantomeccanici».[26] Ciò può essere espresso in questo modo: «viene saturata una valenza se riunendo degli atomi in una molecola il numero di paia di elettroni collegati simmetricamente viene aumentato».[27] Queste riflessioni danno una giustificazione teorica alla rappresentazione cresciuta empiricamente, come G.N. Lewis sottolinea: «le coppie di punti poste fra le lettere corrispondono alle coppie ora collegate simmetricamente secondo London»[28] e concordano con l'affermazione di London «La saturazione di una valenza è perfettamente analoga alla chiusura del guscio elettronico in un atomo».[29]

Nella discussione successiva a queste tre comunicazioni, la prima dell'intero congresso, intervengono a lungo Fajans e Kossel; l'argomento che l'argomento sembra interessare maggiormente riguarda la transizione fra i vari tipi di legame e la funzione della polarizzazione degli atomi e degli ioni in questi casi. Per quanto riguarda la meccanica quantistica i riferimenti sono solo marginali e l'argomento sembra rimanere molto sullo sfondo.

Nel 1930 Heitler scriveva sulla *Zeitschrift für Elektrochemie* esplicitando, ad un pubblico prevalentemente di chimici, quali erano le questioni che un fisico teorico si poneva di fronte al problema strettamente chimico della valenza. Le questioni dice Heitler sono fondamentalmente due, la prima riguarda la natura delle forze che agiscono tra atomi neutri per formare una molecola, la seconda riguarda l'insolito comportamento verso l'insaturazione di queste forze che si traduce più chiaramente nella questione sull'interpretazione fisica del numero di valenza.

La risposta a queste domande è quasi ovvia per Heitler che afferma come sia ormai noto che la meccanica quantistica ha risolto almeno in parte questi compiti. Si riferisce in particolare al suo lavoro, in collaborazione con London, sulla molecola di idrogeno ma cita anche la teoria proposta da Hückel sul doppio legame, problema di grande interesse per i chimici organici insieme con l'enorme problema della reattività.[30]

A questo lavoro segue un articolo di E. Hückel sulla teoria quantistica del doppio legame, in connessione con il problema del comportamento stereochimico di composti che lo contengono e con l'isomeria che deriva dalla rigidezza alla torsione che il doppio legame presenta. Si tratta, in questo caso, di un tema particolarmente interessante per i chimici organici da sempre impegnati nelle questioni della struttura molecolare.[31]

Hückel sottolinea come la rappresentazione del doppio legame, da lui proposta quello stesso anno sulla *Zeitschrift für Phsyik*, sia simile a quella fornita da van't Hoff che consiste di due tetraedri uniti attraverso uno spigolo. Ma ci tiene a precisare che, dal punto di vista della meccanica quantistica, si tratta solo di un punto di partenza, il compito principale è infatti di stabilire quali sono le motivazioni che portano alla realizzazione di una tale rappresentazione (una distribuzione di carica sim-

[26] Ibid., p. 440.
[27] Ibid., p. 441.
[28] Ibid., p. 441.
[29] Ibid., p. 442.
[30] W. Heitler, «Zeit. Elektrochem.», *36*, 640-641 (1930).
[31] E. Hückel, «Zeit. Elektrochem.», *36*, 641-645 (1930).

metrica rispetto ad un piano contenente i nuclei) e Hückel le fornisce proponendo la sua teoria del doppio legame.

Sulla *Angewandte Chemie* del 1933 compare una relazione tenuta da Born ad una riunione della Società Chimica tedesca (Deutsche Chemische Gesellschaft), si tratta di una breve comunicazione il cui titolo si presenta sotto forma di interrogazione «Quale rappresentazione del legame chimico fornisce la meccanica quantistica». Già nel 1931, ad una conferenza tenuta ad Hannover per la Verains Deutscher Chemiker, l'unione dei chimici tedeschi, interessati agli aspetti applicativi della chimica, Born aveva trattato la questione del legame chimico dal punto di vista della meccanica quantistica. Era partito dalla teoria di Heitler-London ed aveva fornito uno schema nel quale veniva affrontato il problema della saturazione della valenza in molecole poliatomiche.[32]

Nella breve comunicazione del 1932 Born riprende la questione facendo il punto della situazione sullo stato delle ricerche e sulle possibili applicazioni pratiche delle nuove teorie. Considerando la teoria di Heitler-London evidenzia come sia applicabile solo a molecole biatomiche e come il problema delle molecole più grandi sia estremamente complesso, inoltre accenna anche alla teoria di Hund, Herzberg e Mulliken ma non la ritiene ancora utilizzabile praticamente.[33]

Finora abbiamo visto qual è stato lo sforzo di divulgazione che i fisici teorici hanno fatto attraverso comunicazioni, congressi, conferenze nelle industrie, vediamo ora la reazione dei chimici.

Nel 1932 Walter Hückel, chimico organico di grande valore, autore del più importante testo di chimica organica teorica di quel periodo, fratello di Erik Hückel, in un articolo divulgativo sui progressi della chimica organica tra il 1929 e il 1931, riserva alla fine del lavoro una piccola parte alle applicazioni della meccanica quantistica a problemi di chimica organica. Egli afferma che gli sviluppi di questa nuova teoria hanno permesso l'interpretazione teorica di una serie di fenomeni che, con la meccanica classica e con l'aiuto della teoria chimica della struttura, o non era possibile comprendere oppure la comprensione era solo parziale e imperfetta. Hückel mette in rilievo soprattutto i contributi del fratello Erik al problema della stabilità del doppio legame, connessi con il problema dell'isomeria, e al problema della struttura del benzene. Cita inoltre il lavoro di L. Pauling sulla stabilità del carbonio tetraedrico.[34]

Dall'osservatorio inglese

Prenderemo in considerazione, come fonte di riferimento più generale, gli *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, dove vengono recensiti in modo critico i lavori più interessanti in ogni campo della chimica.

[32] M. Born, «Zeit. Ang. Chem.», *45*, 6-8 (1932).
[33] M. Born, «Zeit. Ang. Chem.», *46*, 179-180 (1933).
[34] W. Hückel, W. Gelmroth, «Zeit. Ang. Chem.», *45*, 457-471 (1932).

Nel volume del 1930 compare per la prima volta un articolo di H. Hinshelwood sul trattamento quanto-meccanico delle forze chimiche. Nell'introdurre l'argomento Hinshelwood sembra accogliere con entusiasmo la nuova teoria e in particolare l'interpretazione, nei termini della nuova teoria, delle consolidate (*old-established*) idee chimiche: «Benché alcune delle teorie fisiche abbiano i loro limiti e non potrebbero mai forse esser costruite finché i fatti chimici non sono stati già ben compresi, la loro introduzione è stata non solo vantaggiosa ma illuminante».[35]

Come vediamo l'entusiasmo di Hinshelwood non è senza riserve, la sua posizione è chiara, «i fatti chimici» devono essere prima ben compresi, la fisica può solo esser una ulteriore conferma oppure fornire qualche chiarimento in più.

Di particolare importanza per i chimici risulta il fenomeno quanto-meccanico della risonanza che permette un'interpretazione delle forze coinvolte nelle combinazioni chimiche. Per spiegare questo «effetto di risonanza» Hinselwood utilizza il ben noto modello della fisica classica (due pendoli in risonanza tra di loro) evidenziano un'analogia tra il fenomeno che i fisici quantisti chiamano «scambio» di elettroni tra due atomi e il fenomeno della fisica classica. I riferimenti qui sono in modo particolare al lavoro di Heitler-London nel quale vi è una corrispondenza tra i risultati della teoria quantistica e i concetti familiari della chimica classica. In particolare la valenza chimica risulta strettamente correlata al principio di Pauli dell'accoppiamento di elettroni con spin opposto. «Un'indagine sistematica delle relazioni di simmetria degli atomi con differente numero di elettroni in risonanza quanto meccanica, in congiunzione con il principio di Pauli, fornisce molti dei fatti conosciuti riguardo alla valenza chimica in un modo qualitativamente corretto».[36]

Hinshelwood ci tiene inoltre a sottolineare che il principio di Pauli è empirico e non più fondamentale che le regole della valenza che la chimica ha stabilito, ma aggiunge che i grandi vantaggi derivano dal fatto che i fenomeni chimici vengono così messi in stretta relazione con quelli della spettroscopia. «La connessione è cristallizzata nell'affermazione che la valenza non è niente meno che la molteplicità spettrale».[37]

Hinshelwood ci indica come uno dei più interessanti sviluppi della teoria quantistica, dal punto di vista chimico, l'approccio di E. Hückel al problema del doppio legame che porta ad una spiegazione della rigidità del doppio legame rispetto alla rotazione; ricorda inoltre il contributo di Lennard-Jones sulla struttura elettronica della molecola di ossigeno. Riguardo al modello di Hückel, Hinshelwood dice: «La validità del calcolo di Hückel non dipende naturalmente dall'ammissibilità di questa rappresentazione, ma se noi ci vogliamo valere dell'aiuto che ci offre, possiamo combinarlo con l'affermazione, benché un elettrone non sia una nube di elettricità, che ci sono ragioni per le quali è conveniente considerarlo come tale».[38]

Sugli *Annual Reports* dell'anno successivo Hinshelwood afferma: «Non ci sono state fondamentali novità nella nuova teoria quantistica ma ci sono state diverse

[35] C.N. Hinshelwood, «Ann. Reports», *XXVII*, 11 (1931).
[36] Ibid., p. 15.
[37] Ibid., p. 16.
[38] Ibid., p. 18.

importanti applicazioni a problemi chimici. L'interesse di queste applicazioni è così grande che le possibilità di semplificare le tecniche matematiche della meccanica quantistica, persino con il sacrificio dell'accuratezza formale, è tale che dovrebbe essere molto ben esplorata».[39] In particolare si riferisce allo studio della struttura del benzene e della posizione dei sostituenti.

L'augurio che Hinsehelwood si fa è che i risultati della meccanica quantistica, relativi alle forze molecolari, possano essere elaborati in modo tale da permettere al chimico di risolvere i suoi problemi. Ma sottolinea che queste regole dovrebbero essere semplici ed approssimate e utilizzabili allo stesso modo come lo sono le linee di forza usate da Faraday o i legami rigidi di van't Hoff. Rivolge poi la propria attenzione al problema della reattività e in particolare alle applicazioni quanto-meccaniche in questo campo. Evidenzia soprattutto l'importanza del lavoro di Eyring e Polanyi in cui è stata calcolata la superficie di energia potenziale per alcune reazioni semplici e che permette una stima approssimata dell'energia di attivazione.

Negli *Annual Reports* del 1934, in un articolo di H.W. Thomson, riservato agli sviluppi della spettroscopoia, compare un ampio resoconto della letteratura riguardante la struttura molecolare studiata con metodi quanto-meccanici. Molti di questi lavori sono già stati presi in considerazione da Hinshelwood, altri vengono esaminati per la prima volta, in particolare viene citato il metodo di Hartree del campo auto consistente (*self consistent field*) per la soluzione dell'equazione di Schrödinger. Una particolare attenzione viene rivolta ai lavori di Mulliken che ha sviluppato insieme ad altri ricercatori il metodo degli orbitali molecolari.[40]

Nel 1935 Moelwyn-Hughes, in un articolo sugli sviluppi della cinetica chimica, nota come il contributo della meccanica quantistica a questa disciplina sia stato ricco. Si riferisce in particolare al già ricordato lavoro di Eyring e Polanyi del 1931 e alle applicazioni che sono state fatte di questo modello, noto come «modello delle montagne di energia potenziale» che, come dice Moelwyn-Hughes, è la roccia sulla quale le teorie quanto meccaniche della reattività chimica sono fondate.[41] Si tratta di un modello piuttosto grezzo, pieno di pesanti approssimazioni, specialmente per quanto riguarda il calcolo della parte coulombiana dell'energia che rappresenta il punto di maggiore vulnerabilità.[42]

Le riunioni della società chimica inglese (Faraday Society) rappresentavano occasioni di discussione su temi di grande attualità. Quella che si tenne a Bristol, tra il 24 e il 25 settembre del 1929, trattava un argomento di grande interesse in quel periodo «Spettri molecolari e struttura molecolare». Furono presentati circa quaranta lavori che vertevano prevalentemente sul tema degli spettri molecolari e sulle applicazioni della teoria quantistica in questo campo. Nell'introduzione generale al convegno J.E. Lennard Jones e W.E. Gardner offrono un quadro generale degli argomenti che verranno trattati nel corso della riunione, che vanno dalle caratteristiche generali degli spettri molecolari, alle regole di selezione, alla formazione del-

[39] C.N. Hinshelwood, «Ann. Reports», *XXVIII*, 13-46 (1932).

[40] H.W. Thomson, «Ann. Reports», *XXX*, 56-81 (1934).

[41] E.A. Moelwyn-Hughes, «Ann. Reports», *XXXI*, 89-109 (1935).

[42] P. Antoniotti, *Atti del III Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, Brenner; Cosenza, 1991, pp. 265-277.

le molecole e come argomento estremamente nuovo compare l'effetto Raman e le sue applicazioni.[43]

Fra i partecipanti al simposio troviamo R.S. Mulliken, con una comunicazione dal titolo «Spettri di banda e nuclei atomici», nella quale fornisce un quadro generale delle conoscenze fino ad allora acquisite nel campo dell'intensità delle linee spettrali degli spettri di banda e delle speciali applicazioni alle molecole.[44]

È presente al simposio anche F. Hund con un lavoro sul «Legame chimico». La comunicazione riguarda in particolare le forze che agiscono all'interno delle molecole nella formazione del legame.[45] Il contributo di Lennard-Jones è sulla struttura elettronica di alcune molecole biatomiche, nel quale viene presentato un resoconto delle idee più recenti sulla formazione delle molecole e sull'energia di dissociazione. In particolare vengono citati i lavori di Heitler e London, Hund, Herzberg e Mulliken.[46]

Nel 1935, alla discussione della Faraday Society, che ha luogo a Cambridge tra il 28 e il 30 settembre, il tema di grande interesse per i chimici organici, riguarda i radicali liberi. Presiede la riunione N.V. Sidgwik.

La relazione introduttiva di T.M. Lowry offre un quadro degli sviluppi della chimica organica con particolare attenzione al problema dei meccanismi delle reazioni organiche. Gli sviluppi della teoria elettronica della valenza hanno contribuito largamente alla popolarità del meccanismo ionico delle reazioni organiche, che fornisce una rappresentazione chiara della conversione della covalenza in elettrovalenza, ma, secondo quanto afferma Lowry, lo scopo della riunione è di sottolineare l'esistenza di un secondo meccanismo, attraverso il quale le reazioni organiche possono procedere. Si tratta in particolare del meccanismo che conduce, a partire da una molecola, alla formazione di due radicali neutri. In particolare lo studio delle reazioni tra gas ha portato a concludere che il meccanismo di queste reazioni non può essere ionico. Importante risulta essere inoltre il problema della stabilità dei radicali.[47] Legata a questo tema è la comunicazione di E. Hückel che propone il metodo da lui elaborato per spiegare, dal punto di vista della configurazione elettronica, la piccola energia di dissociazione di alcune molecole.[48]

Al convegno è presente anche C.K. Ingold che espone la teoria elaborata in collaborazione con Burton. Ingold sottolinea che le teorie chimiche, benché qualitative, sono per certi aspetti più generali delle teorie fisiche, aggiunge inoltre che le basi concettuali di queste teorie sono identiche a quelle delle più recenti teorie quantitative.[49] Nel dibattito che segue Hückel evidenzia come la teoria proposta da Ingold sia più legata al trattamento teorico proposto da Pauling e Wheland che non

[43] W.E. Gardner, J.E. Lennard-Jones, «Trans. Far. Soc.», *25*, 611-627 (1929).
[44] R.S. Mulliken, «Trans. Far. Soc.», *25*, 634-45 (1929).
[45] F. Hund, «Trans. Far. Soc.», *25*, 646-648 (1929).
[46] J.E. Lennard-Jones, «Trans. Far. Soc.», *25*, 668-686 (1929).
[47] T.M. Lowry, «Trans. Far. Soc.», *30*, 3-9 (1934).
[48] E. Hückel, «Trans. Far. Soc.», *30*, 40-52 (1934).
[49] C.K. Ingold, «Trans Far. Soc.», *30*, 52-60 (1934).

al suo metodo, aggiunge inoltre che i concetti usati da Ingold, benché diano delle spiegazioni qualitative, non possono essere definiti in modo esatto, e questo è naturalmente fonte di incertezza.

Conclusioni

Malgrado si tratti di una ricerca preliminare è possibile dare una risposta ai quesiti che ci eravamo posti all'inizio. La prima questione riguardava l'individuazione della comunità scientifica che si era impegnata di più nella divulgazione della nuova teoria quantistica, possiamo affermare senza dubbio che si tratta della comunità dei fisici. Fra gli scienziati comparsi, nella nostra ricerca, possiamo vedere che, a livello di grande divulgazione, appaiono due capi scuola come Sommerfeld e Born, ritenuti, sia dalla comunità che dall'industria, i maggiori esponenti della teoria quantistica. I loro contributi sono di carattere diverso, mentre Born è un fondatore (insieme ad Heisemberg e Jordan), Sommerfeld non apporta lavori originali alla nuova teoria quantistica. Per quanto riguarda la generazione immediatamente successiva le ricerche sia di Hund che di Hückel si presentano su due piani diversi, il primo è impegnato sulla nuova frontiera, il secondo si impegna e si impegnerà, in un tempo successivo, sia nella divulgazione che nell'applicazione della teoria quantistica. Il contributo di Hückel, come ho già indicato in un precedente lavoro,[50] ma anche quello di Hund evidenziano come i fisici fossero interessati a fondo alle problematiche chimiche.

La seconda questione riguardava più direttamente la comunità chimica e, in particolare, ci chiedevamo quanto fosse interessata ad utilizzare direttamente le nuove tecniche. Possiamo concludere, attraverso l'analisi fin qui condotta, che l'interesse era grande, vi erano da parte dei chimici grandi aspettative, riguardo alle possibili applicazioni, ma le difficoltà, non solo legate al formalismo astratto ma anche legate agli aspetti più pratici dell'applicabilità delle tecniche a sistemi chimicamente interessanti, rendevano queste aspettative non immediatamente concretizzabili.

[50] P. Antoniotti, «Rend. Acc. Naz. Sc.», *XXII*, 287-295 (1988).