SERGIO CARRÀ*

Ricordi e riflessioni di un Chimico-fisico curioso

Reminescences and reflections of a curious physical chemist

Summary – Physical chemistry, mainly aimed to deepen the nature of chemical phenomena, offers in the meantime a valuable tool for solving problems concerning different applications and the development of industrial activities. Its conceptual frame is involved at different scales in order to evaluate how the molecular approach to thermodynamic and the knowledge of the reaction rates are implied in the design of separation processes and in the achievement of new synthetic approaches. Examples are mentioned concerning adsorption separation, combustion, catalysis, crystal growth and material synthesis. The perspectives on the role of quantum computational chemistry in exploring new phenomena involved in the obtainment of new materials and at the cutting-edge with biology are offered.

Parole chiave: petrolchimica, cinetica, catalisi, termodinamica molecolare, crescita cristallina, simulazioni al calcolatore.

Lo scenario di partenza di questa mia presentazione è quello degli anni sessanta e non credo di sbagliare se definisco quel periodo un momento magico, poiché tutto il Paese era percorso da un fermento di idee e iniziative derivanti dalla volontà e dall'orgoglio di uscire dallo squallore e dalla marginalità postbellica. Nel settore chimico la ricerca, la tecnologia e la produzione dei beni di consumo erano dominati dalla Petrolchimica, ovvero da quella parte della chimica industriale riguardante la trasformazione degli idrocarburi in composti e materiali destinati ad usi diversi da quello energetico. Uno degli obbiettivi, il principale, era quello di ottenere polimeri sintetici costituiti da macromolecole impiegate nella costruzione di manufatti e strutture in grado di competere con quelle fabbricate con materiali metallici. Gli indispensabili mattoni, ovvero gli idrocarburi insaturi di piccole dimensioni quali l'etilene e il propilene, provenivano dal grezzo petrolifero mediante opportune operazioni di raffineria.

^{*} Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica «Giulio Natta», Politecnico di Milano. Via Mancinelli, 7 - 20123 Milano. E-mail: sergio.carra@polimi.it

In questo quadro si presentavano diversi problemi che riguardavano lo sviluppo delle tecnologie di separazione dei diversi componenti presenti nelle complesse miscele petrolifere e l'individuazione e la gestione di opportuni processi catalitici in grado di favorire le trasformazioni cui si volevano assoggettare gli idrocarburi. La loro soluzione contemplava l'adozione di approcci innovativi riguardanti la termodinamica delle miscele di più componenti, la cinetica delle reazioni chimiche, la dinamica dei processi di trasporto di materia e calore.

In sostanza si trattava di un panorama stimolante che offriva ai giovani la prospettiva di soddisfare le loro curiosità intellettuali e di valorizzare le loro aspirazioni professionali. In tale contesto mi trovavo in una posizione privilegiata poiché ero stato iniziato allo studio della chimica fisica dal prof. Massimo Simonetta mio tutore nello svolgimento della tesi di laurea e successivamente mio superiore durante l'apprendistato presso l'Università di Milano. Massimo Simonetta in quel momento stava esercitando un ruolo importante nel rinnovamento della chimica fisica italiana; traendo vantaggio da una sua collaborazione con il premio Nobel Linus Pauling, uno dei più grandi chimici del secolo scorso, stava infatti importando nel nostro Paese l'approccio quanto meccanico alla soluzione dei problemi chimici. L'avvento della meccanica quantistica stava infatti ridisegnando il volto della chimica, attraverso una precisa definizione dei diversi tipi di legame chimico e l'introduzione di efficaci modelli per la descrizione del comportamento dei sistemi di elettroni presenti nelle molecole. I suoi interessi erano però ampi, poiché coprivano tutti gli aspetti della chimica fisica moderna, e non esitava ad affrontare problemi applicativi riguardanti la realizzazione di processi chimici che stavano alla base dello sviluppo industriale allora in corso, coinvolgendo in tali iniziative anche giovani collaboratori, come il sottoscritto.

Per poter affrontare in modo adeguato i diversi fenomeni che intervenivano negli studi e ricerche che dovevo fronteggiare mi resi subito conto che avrei dovuto utilizzare un approccio coinvolgente tutti gli aspetti della chimica-fisica, secondo lo schema illustrato nella figura 1, uscendo così da una tradizione accademica che privilegiava coloro che ne coltivavano settorialmente particolari aspetti. Questa impostazione si è rivelata una guida efficace anche per i lavori che avrebbero riguardato temi diversi da quelli menzionati. Nella attività che ho svolto nel corso degli anni diverse problematiche si sono infatti avvicendate, scomparendo e riemergendo nel corso del tempo, come le acque di un fiume carsico.

La prospettiva più ambiziosa era quella di riuscire a dominare fenomeni che coinvolgevano un vertiginoso passaggio di scala che procede dalle dimensioni atomiche a quelle ordinarie come illustrato in figura 2.

Protagoniste delle trasformazioni erano le velocità delle reazioni chimiche i cui valori, in linea di principio, si potevano calcolare mediante la meccanica quantistica. In realtà a quei tempi tale prospettiva appariva scoraggiante. Infatti la possibilità di effettuare un calcolo accurato, e quindi concreto, delle energie molecolari avrebbe dovuto attendere ancora parecchi anni, ovvero sino a che i calcolatori elet-

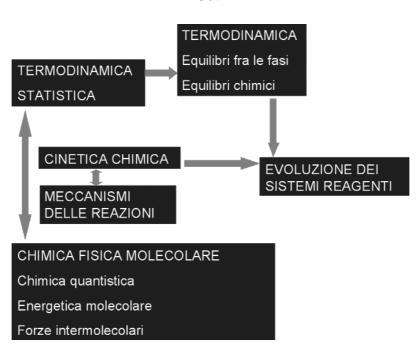


Fig. 1. I diversi settori della chimica fisica che riguardano i suoi aspetti microscopici e macroscopici, si possono considerare collegati fra di loro secondo lo schema che viene indicato nella figura.

tronici non avessero raggiunto un adeguato sviluppo. Tuttavia Massimo Simonetta coltivava con passione e impegno il sogno di poter valutare la velocità di una reazione chimica attraverso il calcolo degli eventi molecolari in essa coinvolti, come ad esempio viene emblematicamente testimoniato dal titolo di una relazione che aveva presentato ad un congresso internazionale. «The breaking and the making of chemical bond: the core of chemistry».

Da parte mia ero consapevole delle difficoltà che si sarebbero incontrate nell'affrontare tali problemi ed ero pertanto reticente ad impegnarmi in un programma molto ambizioso, ma con incerte possibilità di successo. La prospettiva di sviluppare una concreta chimica sulla base dei soli calcoli era stata preconizzata nel 1926 da Paul Dirac, uno dei padri della meccanica quantistica. John Pople che ha contribuito a svilupparne con successo il programma, nella sua Nobel lecture del 1999, avrebbe affermato che ad un esame retrospettivo tale convinzione appariva «come un grido di trionfo e di disperazione», poiché preannunciava l'avvento di un colossale sforzo matematico che si sarebbe prospettato come un vero e proprio incubo.

Le prime ricerche che sviluppai in modo indipendente furono nel settore della catalisi, affascinato dalla sua proteiformità in virtù della quale si riesce spesso a trovare un opportuno sistema catalitico in grado di orientare le sintesi chimiche nelle direzioni desiderate. Nello studio dei processi catalitici convergevano sia gli aspetti

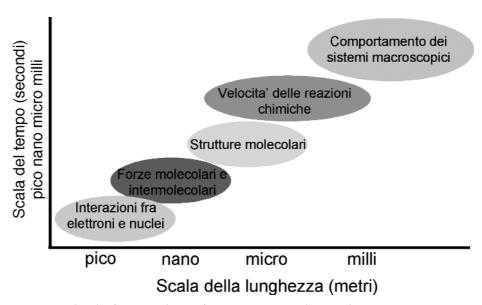


Fig. 2. L'analisi dei fenomeni chimico-fisici può essere condotta mediante un approccio a più scale, ciascuna delle quali, come indicato nella figura, si riferisce a diversi intervalli dimensionali.

fondamentali della ricerca, intesi alla chiarificazione dei dettagli delle trasformazioni che avvengono sulla superficie dei solidi, che quelli applicativi volti allo sviluppo di processi produttivi. Si apriva così un ampio programma inteso nel contempo all'individuazione di nuovi catalizzatori e a conferire alla catalisi un carattere scientifico che l'affrancasse dall'empirismo che aveva caratterizzato il suo esordio. Per realizzare questo obbiettivo si stavano impiegando metodologie fisiche sofisticate in grado di fornire informazioni sempre più dettagliate sulla struttura delle superfici, sulla loro composizione, sulle caratteristiche energetiche delle molecole adsorbite e sulla natura dei centri attivi. Con un gruppo di ricerca che avevo coagulato intorno a me, sono state studiate diverse reazioni catalitiche, riguardanti la deidrogenazione degli idrocarburi su ossidi, la loro idrogenazione su metalli di transizione e le ossidazioni di idrocarburi alchilaromatici.

A Milano si era costituito un sodalizio di ricercatori attivo nella catalisi cui appartenevano fra gli altri i membri del mio gruppo all'Università Statale (gli attuali professori Lucio Forni, Vittorio Ragaini, Luciano Zanderighi e Peter Schwarz successivamente responsabile ricerche ENI) e il professor Ferruccio Trifirò allora al Politecnico di Milano e adesso dell'Università di Bologna, con l'intento di condividere gli interessi comuni. Successivamente tale sodalizio si sarebbe esteso ad altre sedi universitarie, in particolare Roma dove era presente un qualificato gruppo di ricerca nella catalisi che faceva capo al prof. Alessandro Cimino, che mi aveva onorato di far parte del Consiglio scientifico del Centro CNR da lui diretto.

Il profondo interesse che si stava manifestando nel nostro paese sui composti di coordinazione, grazie anche alle conoscenze che si andavano accumulando sulla chimica organometallica, stava inoltre favorendo lo sviluppo di studi sulla catalisi omogenea. In questi casi risultava infatti più agevole individuare il meccanismo delle reazioni coinvolte che potevano offrire efficaci modelli per interpretare i corrispondenti processi che hanno luogo sui catalizzatori eterogenei. Ho sviluppato questo approccio in collaborazione con il Prof. Renato Ugo, che a quel tempo era un giovane assistente del Prof. Lamberto Malatesta, presso l'Università di Milano. Infatti lo studio dei processi chimici bidimensionali che avvengono su una superficie solida, può essere interpretato assimilando le caratteristiche delle specie adsorbite a quelle dei corrispondenti composti organometallici la cui struttura può costituire un modello per quella delle specie adsorbite. Si tratta di un approccio che permette di fruire delle informazioni sui meccanismi delle reazioni omogenee per formulare modelli delle corrispondenti reazioni eterogenee. Ad esempio l'adsorbimento dell'etilene può aver luogo su un atomo di un metallo di transizione, in modo simile a quanto si verifica nella coordinazione delle olefine nei complessi metallorganici, dove ha luogo una retrodonazione di elettroni dal doppio legame olefinico al metallo, in seguito alla sovrapposizione dell'orbitale π antilegante con l'orbitale d dello stesso metallo. In base a questo modello gli elettroni del doppio legame vengono promossi in uno stato eccitato che agevola la sua interazione con altre molecole verso particolari percorsi catalitici.

Lo studio della catalisi contemplava soprattutto l'approfondimento della natura dei centri attivi costituiti da gruppi di atomi presenti nei clusters metallici presenti sulla superficie del catalizzatore. In molti catalizzatori il componente attivo è un metallo disperso sotto la forma di particelle con dimensioni comprese fra 1 e 20 nm. Se ad esse si attribuisce la forma di un cubo-ottaedro ne consegue che al variare delle dimensioni varia anche il numero di atomi superficiali i quali hanno un diverso grado di coordinazione a seconda della posizione che occupano sulla superficie, poiché possono trovarsi rispettivamente sulla superficie piana, su uno spigolo o su un vertice. A ciascuna di tali posizioni corrisponde un diverso numero di valenze libere, ovvero non impegnate a formare legami con altri atomi metallici, per cui il loro numero dipende dalla dimensioni della particella secondo andamenti che possono essere divergenti, come illustrato nella figura 3.

Ne consegue che lo studio sperimentale della dipendenza dei valori sperimentali dell'attività catalitica specifica, ovvero riferita all'unità di superficie, su catalizzatori aventi dimensioni diverse delle particelle attive permette di evidenziare il ruolo catalitico dei diversi tipi di atomi superficiali e quindi di trarre conclusioni sulle caratteristiche geometriche dei centri attivi. In tali ricerche venivano applicati con anticipo concetti che in seguito sarebbero diventato un tema qualificante delle nanotecnologie.

Fra le molte reazioni catalitiche prese in considerazione vorrei ricordare quella di disproporzionamento del cicloesene a benzene e cicloesano, catalizzata dal palla-

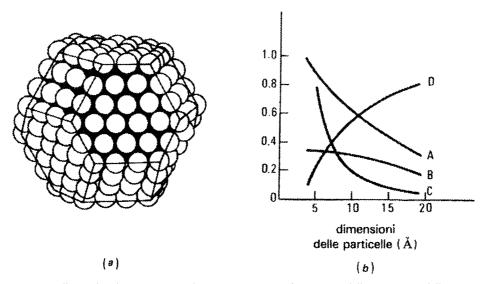


Fig. 3. Nello studio dei processi catalitici è opportuno riferirsi a modelli geometrici delle nano particelle i cui atomi superficiali definiscono i centri attivi. Nella figura a) si prende come esempio un cubo ottaedro. Nella figura b) seguendo la successione A,B,C,D sono riportati gli andamenti, in funzione delle dimensioni delle particelle, della frazione di atomi rispettivamente superficiali, negli spigoli, ai vertici e sulle facce.

dio. Si tratta di una reazione curiosa ed intrigante che manifesta una attività periodica al variare della dispersione del palladio supportato. Questo comportamento è stato attribuito alla presenza di clusters metallici superficiali con numeri diversi di atomi, che riflettono le fluttuazioni presenti nei sistemi dispersi. Un'analisi statistica permette di valutare il numero di atomi presenti nei diversi clusters, senza però chiarire se la variazione della attività catalitica fosse dovuto alla loro configurazione geometrica o alla capacità di accumulare energia e quindi trasferirla alle molecole reagenti. Questo conflitto fra fattori energetici, o elettronici, e geometrici avrebbe per lungo tempo dominato il panorama della catalisi.

Un importante strumento sul quale si basavano le nostre ricerche sulla catalisi era la cinetica, che come è noto è intesa a descrivere l'evoluzione nel tempo dei sistemi soggetti a trasformazioni chimiche. In realtà la cinetica costituiva la cenerentola della chimica-fisica, poiché il suo studio veniva perseguito strumentalmente per la formulazione del meccanismo delle reazioni chimiche, in particolare della chimica organica, cercando di isolare situazioni nelle quali si potessero studiare schemi di reazioni relativamente semplici. Questo approccio, al quale ero stato educato da Massimo Simonetta, mi ha condotto a collaborare con il Prof. Paolo Beltrame a quel tempo mio collega in una serie di lavori nel settore della chimica fisica organica che stava risvegliando notevole interesse nel nostro paese. Pur trattandosi di temi di indiscutibile interesse la mia curiosità si stava però orientando verso lo

studio dell'evoluzione dei sistemi reagenti basato su una visione sistemica, che riflettesse la struttura globale del sistema in esame prescindendo dai suoi dettagli specifici.

Il ruolo della cinetica nella individuazione del meccanismo di una reazione chimica costituiva a quel tempo un tema di accese discussioni. Le evidenze sembravano dimostrare che si trattasse di un approccio insufficiente per tale scopo poiché venivano richieste anche informazioni di natura chimica, spettroscopica, strutturale oltre che a calcoli teorici.

Il mio interesse era però volto alla descrizione dell'evoluzione dei sistemi soggetti a reazioni chimiche, comprendendo tutti quelli presenti sulla terra, nell'atmosfera ed eventualmente nelle nuvole cosmiche fredde che si stavano rivelando ricche di composti chimici. Queste indagini non richiedono conoscenze dettagliate sui meccanismi specifici delle reazioni coinvolte, anche perché come mi aveva insegnato Michel Boudart, professore a Stanford, «I meccanismi di reazione vengono e vanno e la loro esistenza effimera è spesso sconcertante. In contrasto i risultati di una buona cinetica rimangono inalterati, qualunque sia la revisione futura del loro sottostante meccanismo».

Questa impostazione coinvolge trasformazioni chimiche cui partecipano centinaia di specie interconnesse fra di loro da un numero altrettanto elevato di reazioni. Esempi significativi sono la combustione, che ha grande importanza nel settore energetico, e l'insieme delle trasformazioni che hanno luogo nello zoo atmosferico che condizionano l'evoluzione del clima. La complessità più elevata si raggiunge nei sistemi biologici in cui sono coinvolti centinaia di enzimi, confermando la seguente affermazione di James Watson «La vita non è che un insieme di reazioni interconnesse».

In sostanza mi si stava prospettando un interessante programma di ricerche nel quale mi sarei cimentato al Politecnico di Milano dove ero diventato professore di Chimica Fisica, con un agguerrito e qualificato gruppo di collaboratori al quale appartenevano Elio Santacesaria, attualmente professore di chimica industriale all'Università di Napoli, Davino Gelosa e Andrea Sliepcevich, tecnici laureati, Massimo Morbidelli, attualmente professore di Chemical Reaction Engineering all'ETH, Maurizio Masi e Giuseppe Storti, attualmente professori di Chimica Fisica, Renato Rota professore di Principi presso il Politecnico, Alberto Servida professore di impianti chimici all'Università di Genova, ed altri.

Lo studio di tali processi faceva sorgere una serie di problemi di carattere matematico che riguardano l'esistenza di una molteplicità di stati stazionari, l'analisi della loro stabilità e l'insorgenza di comportamenti oscillanti o caotici. Inoltre possono essere presenti effetti di retroazione per cui in una sequenza di reazioni successive la velocità di formazione di alcuni componenti viene influenzata da specie prodotte a valle della sequenza stessa. Ulteriori fattori di complessità sono la presenza di espressioni non lineari delle velocità con le quali si svolgono le reazioni e l'intervento di processi di trasporto di materia dei diversi componenti. Dalla com-

binazione dei fenomeni precedenti possono emergere comportamenti inaspettati con formazione di configurazioni spaziali non omogenee delle concentrazioni dei componenti che si propagano e oscillano nel tempo. In realtà l'esistenza di reazioni chimiche oscillanti era una volta considerata con sospetto, sino a che non è stata trovata la reazione di Belousov-Zabotinski che è successivamente diventata l'icona della complessità chimica. A titolo di esempio vorrei citare una reazione oscillante da noi trovata che riguarda l'ossidazione della dimetilnaftalina con un catalizzatore a base di cobalto nella quale l'evolversi della reazione è associato ad una alternanza periodica dei colori grigio-verde e violetto. Situazioni di questo tipo si riscontrano oltre che nella catalisi, nella chimica colloidale, nella sintesi dei materiali, nella biochimica e così via.

Un esempio significativo di sistemi reagenti complessi riguarda i menzionati processi di combustione nei quali la combinazione degli idrocarburi con l'ossigeno porta alla formazione finale di anidride carbonica e acqua con liberazione di quantità significative di energia. In realtà tali trasformazioni si svolgono attraverso decine di reazioni che coinvolgono molte specie intermedie per cui la descrizione della loro evoluzione nel tempo comporta la soluzione di importanti problemi che interessano i settori energetico e ambientale.

La cinetica riveste un ruolo di primo piano anche nella tecnologia chimica soprattutto per quanto concerne la simulazione e il controllo dei processi industriali e, soprattutto, dei reattori chimici che come è noto costituiscono il cuore di ogni processo chimico e energetico. La loro tipologia è ampia poiché include letti fissi di particelle catalitiche lambite da una corrente fluida che contiene i reagenti, miscele eterogenee agitate di gas e liquidi, i bioreattori in cui vengono impiegati enzimi supportati, così via sino ai sofisticati reattori nei quali vengono preparati materiali monocristallini per deposizione chimica da fase vapore. Lo studio di alcuni esempi significativi di reazioni di interesse industriale è stato l'oggetto di una serie di ricerche riguardanti i processi di deidrogenazione di idrocarburi alchilici e alchilaromatici, di ossidazione dell'etilene ad etilenossido, la dideidroclorurazione del cloro propano a propilenossido, l'ossidazione degli xileni e altri. Molte di tali ricerche anche se condotte in collaborazione con industrie sono state l'oggetto di pubblicazioni. Particolare attenzione è stata data allo studio, sperimentale e modellistico, dei processi di polimerizzazione eterogenea, nei quali la gestione e il controllo delle condizioni operative condizionava la natura e le caratteristiche dei materiali ottenuti.

Un settore emergente verso gli anni settanta era quello della termodinamica molecolare, intesa a correlare e a valutare il comportamento di stato dei fluidi puri e delle loro miscele, fruendo delle conoscenze disponibili sulla struttura delle molecole e delle loro interazioni reciproche. Si tratta di un tema di notevole interesse concettuale che riveste anche una importanza determinante nello studio e progettazione dei processi di separazione, per cui veniva profondamente coltivata presso i dipartimenti di ingegneria chimica. Il mio interesse in tale direzione era remine-

scente di una esperienza condotta dopo la laurea presso il Dipartimento di Theoretical Chemistry dell'University of Wisconsin diretto dal Prof. Joseph O. Hirschfelder, dove avevo svolto ricerche sulla determinazione del comportamento di stato dei gas reali a partire dai potenziali intermolecolari. L'ambiente culturale era molto stimolante e ricco di contatti fra scienziati provenenti da diverse parti del mondo, per cui era possibile recepire tutti gli sviluppi che venivano conseguiti nella chimica-fisica dei fluidi. A quei tempi esisteva una grande eccitazione poiché era stata proposta da parte di alcuni ricercatori la prima espressione analitica della funzione di distribuzione dei sistemi formati da sfere dure, che costituiva un importante spiraglio nella comprensione dello stato liquido, ritenuto da alcuni un obbiettivo remoto che sarebbe stato perseguito solo nel ventunesimo secolo. Paradossalmente però l'idea che stava alla base per la comprensione di tale stato della materia era già contenuto nella teoria che van der Waals aveva formulato alla fine dell'ottocento. Anche se un sistema di sfere dure costituisce un modello semplice il risultato ottenuto avrebbe costituito la base per lo sviluppo di metodi perturbativi in base ai quali nella descrizione di un liquido era legittimo separare i fattori entropici, legati alla distribuzione delle molecole e quindi sostanzialmente condizionato dalle loro dimensioni, da quelli entalpici che dipendono dall'energia di interazione.

L'interesse che il nostro gruppo rivestiva nei riguardi della termodinamica molecolare era però marginale, anche se avevamo eccellenti contatti con scienziati che operavano in tale settore, negli USA e soprattutto in Cecoslovacchia. La situazione è pero bruscamente cambiata quando ci siamo imbattuti in un problema che ha risvegliato la nostra curiosità in modo così profondo da indurci a sviluppare una serie di ricerche che si sono protratte per diversi anni, e che ci avrebbero portato ad occupare la posizione di protagonisti nello scenario della scienza delle separazioni. Il problema riguardava la separazione dei tre xileni isomeri le cui temperature di fusione sono significativamente diverse, mentre quelle di ebollizione sono invece molto prossime, tanto da rendere praticamente impossibile effettuare la separazione per distillazione.

L'idea che stava alla base del nostro lavoro era quella di effettuare la separazione fruendo della diversa tendenza all'adsorbimento delle tre sostanze isomere sulla superficie di un opportuno solido, da cui potevano essere rimosse in modo selettivo mediante eluizione con opportuno solvente, come si realizza in una tecnica analitica ben famigliare ai chimici: la cromatografia. Il primo problema che si doveva affrontare era quello di trovare un opportuno materiale adsorbente che avesse elevata capacità di ritenzione dei fluidi con i quali veniva portato a contatto. La scelta è caduta su alcune zeoliti sintetiche, che sono dei silico-alluminati cristalini caratterizzati di una microporosità geometrica che occupa sino al 20% del volume del materiale. Il secondo problema era quello di formulare un modello di simulazione della dinamica del processo di adsorbimento mediante il quale risultasse possibile controllarlo e gestirlo anche si svolgeva su una scala 108 volte superiore a quella di laboratorio. Il modello era basato su un sistema di equazioni dif-

ferenziali che riflettevano l'influenza dei processi di trasporto di materia, diffusivi e convettivi, che determinavano la velocità del processo e termodinamici che riflettevano l'efficienza della ripartizione dei diversi componenti fra la fase adsorbita e fluida, che condizionavano l'efficienza della separazione. Grazie alle nostre conoscenze sulla teoria dei processi di trasporto non avevamo difficoltà ad esprimere e valutare la velocità dei processi di diffusione, mentre per la soluzione del problema termodinamico era necessario tenere conto delle caratteristiche molecolari dei componenti che dovevano essere separati. Le cavità delle zeoliti possono essere assimilate a sottosistemi contenenti un numero diverso di molecole sino ad un valore massimo compatibile con il loro volume. Pertanto il fluido adsorbito può essere assimilato ad un gas bosonico degenere, e quindi studiato mediante i formalismi della termodinamica statistica intesi a descriverne l'equilibrio fra la fase adsorbita con il gas o liquido con il quale sono a contatto. Questo approccio ha permesso di simulare in modo eccellente la dinamica dei processi di adsorbimento come viene illustrato nella figura 4. Pertanto il modello sviluppato ha permesso di sviluppare la tecnologia della cromatografia su scala industriale e la sua applicazione a diverse miscele difficilmente separabili in particolare i clorotolueni.

Un limite del procedimento cromatografico è però di dover operare in modo discontinuo, come si verifica a livello analitico, poiché non è agevole operare con letti di particelle solide adsorbenti in movimento. Per superare tale inconveniente abbiamo progettato e costruito un impianto in cui la miscela separata viene attinta in diversi punti della colonna di adsorbimento, a tempi diversi in modo da simulare un sistema in cui il letto delle particelle risulti mobile. Questa tecnica ha avuto ulteriori sviluppi da parte dei miei collaboratori Massimo Morbidelli e Marco Mazzotti, che nel frattempo erano diventati professori all'ETH (Politecnico di Zurigo), considerando sistemi soggetti a reazioni chimiche, dando quindi origine ad una nuova generazione di reattori nei quali le reazioni chimiche risultassero associate ai processi di separazione.

Verso la fine degli anni settanta il panorama della chimica industriale stava però profondamente cambiando poiché da una impostazione sostanzialmente centrata sulla realizzazione di processi di grande scala, tipici della petrolchimica, stava ripiegando sulle produzioni aventi minori dimensioni, caratteristiche dei prodotti della cosiddetta chimica fine e più intimamente connessi con le attività di servizio, di intrattenimento, oltre ovviamente a quelle per la salute. In questo nuovo scenario, nel quale la chimica restava un punto di forza, la competenze tecniche dovevano saper colloquiare con la sensibilità verso i desideri e le velleità umane, con le pulsioni artistiche provenienti dal design e nel contempo dovevano essere strettamente osservanti dei vincoli imposti dalla tutela dell'ambiente.

Negli anni compresi fra il 1980-1990 mi sono trovato coinvolto nella gestione di uno dei sottoprogetti del Progetto Finalizzato del CNR «Chimica Fine e secondaria» diretto dal Prof. Luciano Caglioti, e non ho remore a dichiarare che si è trattato di una esperienza molto stimolante. Attorno a questo progetto si era for-

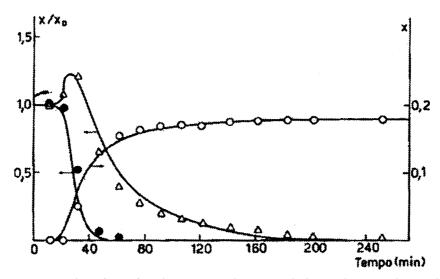


Fig. 4. Esempio di confronto fra valori sperimentali e curve calcolate mediante simulazione della dinamica del processo di adsorbimento in una colonna, di una miscela di \bullet meta e Δ p-xilene, in presenza di toluene o, quale eluente. \mathbf{x} indica la frazione molare di ciascun componente.

mato un sodalizio di ricercatori universitari e di operatori provenienti dall'industria, con uno scopo che andava oltre la richiesta di finanziamento, perché era inteso ad istituire una piattaforma di incontro in grado di agevolare gli scambi sulle esperienze e idee reciproche, e nel contempo di fare emergere settori di interesse scientifico e applicativo che erano stati trascurati. Se si fosse perseguita tale linea invece di adottare schemi organizzativi che trovano nella burocrazia la loro qualificazione, la ricerca chimica italiana avrebbe acquisito una configurazione ed una rilevanza diversa dall'attuale.

Non è questa la sede per ricordare le vicissitudini del progetto finalizzato, ma tuttavia non posso fare a meno di ricordare due tracce profonde che hanno stimolato il mio interesse e quindi l'attività di ricerca che stavo perseguendo. La prima riguarda la scienza delle interfasi e dei colloidi che pur essendo considerata la scienza delle dimensioni dimenticate aveva però un elevato interesse scientifico ed una indiscutibile rilevanza in diversi problemi riguardanti le transizioni di fase, la chimica ambientale, la stabilità dei preparati industriali e così via. Al sottoprogetto faceva capo un agguerrito gruppo di ricercatori che hanno visto l'opportunità di poter dare visibilità e rilancio dei loro studi, e che hanno trovato piena sinergia con il mio gruppo attraverso il Prof. Elio Santacesaria che ne è diventato un valente cultore.

Il secondo tema riguarda la crescita cristallina, in particolare quella dei semiconduttori che vengono impiegati nella tecnologia elettronica. La mia curiosità in questo settore venne stimolata da una collaborazione con il Prof. Carlo Paorici dell'Istituto MASPEC del CNR, e attualmente professore di struttura della materia presso l'Università di Parma. In breve mi resi conto che la mia esperienza avrebbe potuto essere utilmente messa a profitto per descrivere i processi di crescita cristallina, in particolare quelli che si svolgevano attraverso le reazioni di deposizione da una fase gassosa che lambisce una superficie monocristallina. Fra i diversi problemi affrontati mi soffermerò sulla crescita del silicio, il materiale principe per la costruzione dei dispositivi impiegati nell'elettronica e nella costruzione delle celle solari, da silano per eliminazione di idrogeno. In tale processo mi incuriosiva il fatto che la struttura e la morfologia del deposito, amorfa, policristallina o monocristallina, dipendessero dai parametri operativi (temperatura, pressione, flusso del reagente) perché controllandoli opportunamente era possibile ottenere il materiale desiderato. Questo fatto aveva una ricaduta importante nelle applicazioni menzionate nei settori elettronico fotovoltaico. In realtà la comprensione dei principali eventi che caratterizzano la crescita dei materiali cristallini è resa complessa da una seria di processi chimici e fisici che si verificano a scale di tempi e lunghezze diverse di ordini di grandezza. In particolare l'interazione fra la velocità delle reazioni chimiche, che dipende dalle concentrazioni dei reagenti e dalla temperatura, e dei processi di trasporto di materia, che dipende anche dalla velocità della corrente fluida che lambisce il deposito, condiziona la natura del deposito stesso.

Uno dei principali obbiettivi che ci eravamo posti era di trovare una relazione fra i parametri che possono essere gestiti e le proprietà della superficie solida. In questo quadro è risultato opportuno distinguere i fenomeni che avvengono su diverse scale, in particolare:

- macroscala ($l \sim cm$): velocità di crescita e composizione del film
- mesoscala (l ~ 100 nm): morfologia del film (mono- o poli-cristallo, amorfo, formazione di difetti, dislocazioni,...)
- nanoscala (l ~ nm): simulazione degli atti chimici elementari.

Con questa impostazione sono stati affrontati problemi concernenti la simulazione di processi di crescita di composti che si comportano come semiconduttori GaAs, GaP, GaN, InP, ..., isoelettronici con i corrispondenti elementi del quarto gruppo che costituiscono la colonna vertebrale del sistema periodico. La simulazione dei reattori di crescita poteva essere perseguita combinando la chimica e la cinetica dei processi chimici con la fluido dinamica, facendo sorgere complessi problemi matematici che venivano risolti grazie allo sviluppo che aveva raggiunto il calcolo elettronico.

Verso la fine del secolo scorso la chimica fisica fondamentale stava raggiungendo un soddisfacente livello di maturità nello studio della dinamica degli eventi molecolari. E ciò sia attraverso indagini sperimentali, in particolare di natura spettroscopica e diffrattometrica, e teoriche fruendo delle metodologie della meccanica quantistica. Si trattava del punto di arrivo di una evoluzione culturale volta alla completa comprensione e controllo delle trasformazioni che la materia subisce. Grazie agli sviluppi dei calcolatori elettronici e la messa a punto di metodologie di

calcolo come quella del funzionale densità (DFT) che trae le sue origini in un lavoro di Enrico Fermi del 1928, il calcolo dell'energia molecolare poteva essere perseguito con una accuratezza sufficiente per poter affrontare mediante il calcolo i problemi concernenti la velocità delle reazioni chimiche. In sostanza il sogno del Prof. Massimo Simonetta si stava realizzando poiché la quanto meccanica molecolare stava diventando un vero e proprio strumento per poter esplorare situazioni complesse e spesso non perseguibili sperimentalmente. Le ricadute potenziali erano enormi poiché riguardavano le sintesi chimiche, la combustione, la chimica atmosferica, la individuazione di nuovi farmaci, la biologia molecolare, la sintesi di nuovi materiali e la cosmochimica. Su tale impostazione viene ormai sviluppata una vera e propria ingegneria molecolare, che sta conferendo alla chimica un rinnovato slancio, conservando il suo ruolo di protagonista nei progetti avanzati della scienza e tecnologia moderne.

Quando mi resi conto di questo fatto mi impegnai ad avviare un gruppo di ricerca arruolando due giovani laureati, Carlo Cavallotti e successivamente Davide Moscatelli, che ora sono rispettivamente professore associato e ricercatore al Politecnico di Milano, attorno ai quali si sono raccolti diversi giovani dottorandi ingegneri. Muovendoci nel laboratorio virtuale che ci veniva offerto dai calcolatori, ci siamo accinti a rivivere molti dei problemi precedentemente affrontati, approfondendone i dettagli ma soprattutto esplorando quei risvolti che potessero offrire lo spunto di nuove indagini. Fra i temi presi in considerazione mi limiterò a ricordare la catalisi, la combustione, la crescita cristallina, la chimica del plasma, la chimica ambientale, la biologia molecolare ed altre. (fig. 5).

Per concludere «Quo Vadis Chimica?». Anche se non ritengo di essere qualificato per dare una risposta a questa impegnativa domanda mi permetto di avanzare qualche considerazione. La rivista Science nel numero di luglio 2005, in occasione della Celebrazione del suo 125-simo centenario enumera 125 problemi difficili non risolti, di cui 25 considerati di maggiore rilevanza. Uno solo di essi riguarda la chimica mentre 13 riguardano la biologia. Tale problema è il seguente: «How far can we push Chemical self-assembly?». Le molecole autoassemblate che oscillano fra due stati stabili possono agire come interruttori, con potenziali applicazioni per la costruzioni di computer molecolari. Sino ad ora però i chimici hanno imparato a costruire sistemi autoorganizzati con un modesto grado di complessità. Più grandi diventano le molecole sintetiche più difficile diventa il controllo della loro forma, evidenziando così dei possibili limiti nella applicazione della chimica supramolecolare. Se i chimici vogliono realizzare strutture complesse e ordinate dovranno imparare a pensare come la natura. Ciò però nella piena consapevolezza che le molecole resteranno le protagoniste di tali ricerche, occupandone la posizione centrale con ampie diramazioni anche in altre discipline, inclusa la biologia.

In realtà le recenti ricerche nel settore biologico rivelano che si sta delineando un nuovo approccio inteso a descrivere il comportamento di complesse reti che esprimono le interazioni fra i geni e le proteine. Gli schemi che così emergono sono

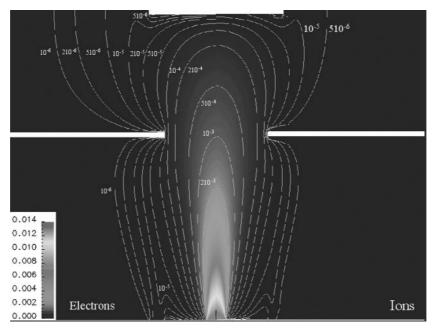


Fig. 5. Viene illustrata la simulazione di un plasma contenente argon e SiH₄/H₂. Per ottenere tale risultato è stato necessario combinare le equazioni dell'elettromagnetismo con la cinetica delle reazioni chimiche coinvolte. (Carlo Cavallotti, comunicazione personale)

però familiari a chi ha esperienza nel campo della cinetica chimica, anche se la loro complessità li rende difficilmente trattabili. Si apre allora la sfida di individuare una strategia per affrontare la complessità degli organismi viventi in un approccio sintetico nel quale convergono diverse discipline e nel cui ambito le conoscenze di un chimico fisico possono dare un adeguato contributo.