

LEONELLO PAOLONI*

I metodi della meccanica quantistica nello studio della chimica: una parte della vicenda italiana**

The methods of quantum mechanics in the study of chemistry: the personal side of the Italian story

Summary – Having had a quite early start of interest in chemistry, after graduation (December 1944) my attention was first given to group theory and to some introductory quantum physics. The first period of work in research, from January 1950 to January 1968 was while staying at the Istituto Superiore di Sanità in Rome. Here, as an assistant in the Spectroscopy Laboratory directed by Giulio Milazzo, I learned the experimental techniques of photographic absorption spectroscopy in vapour phase, and used the Molecular Orbitals (MO) method to carry out an energy level calculation of the heterocyclic penta-atomic aromatic molecules, including selenophene, which was synthesized for studying its spectrum. The *Report on Molecular Orbital Theory*, by Robert S. Mulliken, and the proceedings of the meeting on *Quantum-mechanical Methods in Valence Theory*, held in September 1951 at Shelter Island, Long Island, N.Y. were the most helpful in getting me informed about what was going on in the field. In 1954, the Director of the Istituto di Sanità, Domenico Marotta, allowed me to go abroad: in Paris, to work during three months in the group of Bernard Pullman, and soon after in London for nine months, at the school of Michael J.S. Dewar. My foreign experience was continued in 1957, when invited by Robert G. Parr in Pittsburgh. By the end of 1958 the Italian context had definitely changed because, besides the traditional quantum chemistry research groups by Giovanni Battista Bonino in Bologna, and by Massimo Simonetta in Milano, others were active also in Genova, Naples, Padua, Florence. While at the Istituto di Sanità my experience was extended by cooperation on a variety of research problems with chemists, biochemists and pharmacologists. In October 1962 I joined Giuseppe Del Re to establish in Rome the «Gruppo di Chimica Teorica del CNR», a small autonomous structure having available funds which made possible to attend meetings, to invite foreign colleagues, etc. Two months later I was also asked to give a course of Theoretical Chemistry at the university of Palermo. During these years it was possible for me to carry on theoretical and experimental work, studying IR and UV spectra, reaction kinetics and

* Via Alfonso Borrelli 1/A, 90139 Palermo.

** Relazione presentata al IX Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Modena, 25-27 ottobre 2001).

mechanism. In 1967 the Faculty of Sciences of Palermo established a chair of Theoretical Chemistry, and appointed me there in October 1968. Since then my research interests widened to include the educational aspects, and have evolved towards epistemology and history of chemistry, fields where my work is continuing after the retirement in November 1996.

1. *Nota autobiografica*

La scelta di studiare la chimica è stata per me abbastanza precoce, risalendo all'anno conclusivo della scuola elementare. Mi è sembrato perciò di qualche utilità premettere, almeno nel testo scritto di questa conferenza, le ragioni che hanno condotto ad essa. La mia idea di fare il chimico, ispirata dal «testo unico» della quinta elementare, ha avuto come stimolo l'ambiente familiare, nel quale l'attività di mio padre (una piccola impresa di autotrasporti e costruzioni edili) mi dava frequente occasione di assistere ad operazioni sia di manutenzione che di produzione. Lo assistevo, cercando di partecipare al suo lavoro, quando smontava il motore di un autocarro, e mi insegnava perché prima di togliere una vite era necessario capire la ragione per cui vi era stata messa. Partecipavo poi al rimontaggio ed alle prove di funzionamento. Mi aveva insegnato ad usare un piccolo tornio ed un trapano per ottenere da un pezzo di profilato un bullone o un dado. Mi aveva parlato delle due polarità elettriche, della funzione del magnete per la scintilla, dell'aria che regolava la carburazione nel motore a scoppio, avevo visitato con lui, nei periodi della vacanza scolastica, fonderie di ghisa e di bronzo, fornaci di cottura del calcare per la calce, fabbriche di laterizi, vetrerie, cementifici. Avevo veduto spegnere la calce viva, fermentare e vinificare i mosti d'uva, salare le carni di maiale, saponificare grassi animali e vegetali, fare saldature a stagno e stagnare i rami da cucina, preparare la lega da saldatura, forgiare pezzi in ferro. Le risposte alle domande che gli ponevo su molte di queste osservazioni rimanevano tuttavia incomplete quando mi diceva è *chimica*, un settore in cui dichiarava di non avere competenza.

La trasformazione dei materiali attraverso diverse operazioni era per me un fatto naturale e la conoscenza delle rispettive modalità la soddisfazione di una curiosità che era cresciuta negli anni. Lo studio della chimica, dopo un'attesa così lunga, iniziò negli anni del liceo e fu finalmente realizzato con l'iscrizione all'università nell'ottobre 1939. Questo desiderato evento era stato tuttavia preceduto dalla morte di mio padre, avvenuta due mesi prima in un incidente di cantiere.

Avevo iniziato da poco a frequentare le lezioni del primo anno (nell'aula dell'Istituto Chimico di Via Panisperna) quando un amico di famiglia che ci è stato molto vicino in quel triste periodo della nostra vita, mi fece incontrare un simpatico commerciante maltese: quando seppe che studiavo chimica, mi disse che sua moglie, diplomata in chimica ad Oxford, considerava l'avvenire della chimica strettamente legato alla matematica. Questa osservazione mi incoraggiò a compiere una

scelta (che è stata poi assai influente sul mio futuro). Ero infatti insoddisfatto del corso di Istituzioni di matematica, le cui lezioni mi apparivano come dirette a darci alcune semplici regole per le derivate delle funzioni incontrate nel corso di Fisica sperimentale. Decisi perciò di seguire i corsi di Analisi algebrica e di Geometria analitica, che era possibile inserire tra le materie complementari del corso di laurea in Chimica. Gli orari delle lezioni permettevano questa scelta perché i corsi di chimica e di fisica erano comuni a tutti gli studenti del primo biennio.

Fu in quel periodo che, sotto i portici del cortile dell'istituto dove facevamo le esercitazioni di chimica (foratura dei tappi di sughero e piegatura a squadra delle canne di vetro), conobbi un giovanotto in tuta bruna, alto, magro, che andava indaffarato tra le stanze che vi si affacciavano: era un assistente alla cattedra di Chimica organica, che seppi poi essere Giovanni Battista Marini Bettòlo. L'anno successivo tutti i corsi furono trasferiti nel nuovo edificio della città universitaria. La riforma del corso di laurea nel dicembre 1941 mi fornì la prima occasione di colloquio con Marini Bettòlo: la legge obbligava a scegliere tra due indirizzi, organico-biologico oppure inorganico-chimico fisico. Spiegai a lui perché ero contrario a quella separazione, che seguivo come materie complementari le matematiche (analisi e geometria) comuni al biennio di fisica e di ingegneria, materie che pensavo di combinare con la Fisica superiore, la Geochimica e la Chimica di guerra. Mi incoraggiò a seguire la strada che avevo scelto. Pensai che mi sarebbe piaciuto fare il lavoro di tesi con lui. Il 7 agosto 1942 venni chiamato alle armi, e le vicende della guerra interruppero i miei studi.

Ritornai nei locali dell'Istituto Chimico dell'università nel giugno 1944, dopo l'ingresso a Roma delle truppe anglo-americane. Lezioni ed esami riprendevano tra grandi difficoltà. Marini Bettòlo, al quale mi ero rivolto per entrare interno, mi consigliò di avviare subito il lavoro sperimentale per la tesi, suggerendomi un tema nel quale la parte sintetica era ridotta al minimo: preparare e descrivere le proprietà dei composti cristallini formati da aldeidi e chetoni mescolati ad una soluzione satura di cloruro mercurico. Le analisi, ridotte alla sola determinazione del mercurio (precipitato come solfuro), furono sufficienti a stabilire che tutti i prodotti erano composti di addizione in rapporto 1:1. Per indicarne induttivamente la struttura, dopo aver esaminato la letteratura, Marini Bettòlo organizzò un colloquio con Arturo Miolati (era a Roma, pensionato) che ci recammo a visitare. Miolati ci parlò delle proprietà delle soluzioni di cloruro mercurico in acetone e concordò sulla analogia dei nostri prodotti con quelli formati dal cloruro di alluminio e noti come intermedi nelle sintesi tipo Friedel-Crafts. Subito dopo la laurea (dicembre 1944) Marini Bettòlo (tramite Dino Dinelli) mi aiutò a trovare il mio primo lavoro professionale presso l'*Istituto di Ricerche per l'Industria e l'Agricoltura*, IRIA, una iniziativa che, per la parte a me affidata, intendeva realizzare la sintesi di sostanze ad attività antiallergica. Di fatto fui impegnato anche su una varietà di problemi tecnici dell'azienda (in uno stabilimento enotecnico a Frascati) che, dopo circa un anno e mezzo, entrò in crisi per la durezza dei tempi.

Seguirono anni difficili durante i quali, pur cercando di continuare lo studio che mi appassionava, con la prospettiva di laurearmi in fisica, feci tanti mestieri nei quali entrava anche la chimica e tentai anche di emigrare in Sud America (con l'aiuto di Marini Bettòlo). Nel 1946-47 frequentai le lezioni di Analisi superiore che Mauro Picone teneva dalle 8 alle 9; per circa sei mesi collaborai con Giulio Milazzo, ospite nel suo laboratorio all'Istituto Superiore di Sanità, (metodo di microanalisi volumetrica dell'iridio); dall'estate 1948 al novembre 1949 ebbi un contratto di lavoro nel saponificio Audino a Siderno Marina (Calabria). Qui, nel tempo libero, lessi due testi acquistati presso la libreria Hoepli di Roma: quello sulla teoria dei gruppi applicata alle vibrazioni delle molecole nei cristalli, scritto da Jean Barriol durante la prigionia,¹ ed i primi due capitoli del testo classico di Edmond Bauer² che lo stesso Barriol raccomandava come opera più generale. Mi incontrai di nuovo con Marini Bettòlo a Roma nel gennaio 1950, quando entrai nell'Istituto Superiore di Sanità, assistente di Milazzo. Mi fu quindi possibile riprendere gli studi in modo ordinato, e seguire i corsi per laurearmi in fisica (1953).

2. *L'acquisizione dei metodi di lavoro*

Mi rivolsi la prima volta al professor Giovanni Battista Bonino nel settembre 1952, scrivendogli e presentandomi come «un chimico, relativamente giovane, che da poco più di un anno» aveva iniziato lo studio dei metodi teorici utilizzati nelle indagini sulla struttura molecolare. Scopo della lettera era la richiesta di alcuni estratti dei lavori che egli aveva pubblicato tra il 1948 e il 1950 sulle «strutture elettroniche dei chinoni e delle forme chinoidi», e «sul calcolo degli indici di legame per il gruppo carbonilico delle aldeidi e dei chetoni». Poiché dovevo leggere i lavori a casa, la disponibilità degli estratti restava la via più semplice e diretta (le fotocopie erano allora stampate da microfilm, quindi laboriose da ottenere). La risposta, cortese ed incoraggiante, venne la settimana successiva: aveva fatto spedire ciò che avevo chiesto, «unitamente a tre elenchi che danno l'indice dei lavori pubblicati dopo il 1945, (...) lieto di poterLe fornire tutte le indicazioni che possono esserLe utili o gradite». Iniziava così un rapporto destinato a durare nel tempo.

Nel laboratorio di Milazzo apprendevo le tecniche sperimentali inerenti alla spettroscopia fotografica di assorbimento in fase vapore e portavo avanti la sintesi del selenofene per studiarne lo spettro, in vista di un calcolo destinato a far parte del lavoro di tesi in fisica. Mi fu di grande aiuto il libro di Bernard e Alberte Pullman,³ che descriveva due metodi con i quali ottenere una funzione d'onda appros-

¹ J. BARRIOL: *Applications de la théorie des groupes à l'étude des vibrations moléculaires et cristallines*, Masson & C., Paris 1947.

² E. BAUER: *Introductions à la théories des groupes et à ses applications à la physique quantique*, P.U.F, Paris 1933.

³ B. PULLMAN, A. PULLMAN: *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson & C., Paris 1952; *méthode de la mésométrie*, pp. 120-175; *méthode des orbitales moléculaires*, pp. 176-216.

simata per gli elettroni molecolari, indicando con ragionevole dettaglio i procedimenti da seguire. Esclusi quello designato *méthode de la mésomérie* (che poi era il *metodo del legame di valenza*) perché mi appariva un macchinoso artificio scrivere le varie *strutture* della molecola di una determinata sostanza considerando *legati* due atomi non adiacenti. L'altro metodo, detto degli *orbitali molecolari*, mi sembrava avere pregi di semplicità e chiarezza che mancavano al precedente: costruiva la funzione d'onda come combinazione lineare di tutte le funzioni atomiche ed assegnava a ciascuna un suo ruolo nella funzione molecolare. Di questo metodo trovai una più dettagliata descrizione sul *Journal de Chimie Physique*, negli atti del congresso internazionale sulla «teoria del legame chimico» che si era svolto a Parigi dal 12 al 15 aprile 1948. Vi avevano partecipato una cinquantina di chimici di varie parti del mondo (unico italiano Roberto Piontelli, ordinario di elettrochimica nel Politecnico di Milano) ed il lavoro sul quale si concentrò la mia attenzione fu quello di Robert S. Mulliken. Egli aveva distribuito ai partecipanti una relazione sul metodo degli orbitali molecolari che occupava oltre ottanta pagine su due fascicoli.⁴ Poiché lo studio di un testo di tali dimensioni imponeva di averlo disponibile per lungo tempo, il 22 marzo 1952 scrissi all'autore pregandolo di inviarmene una copia.

Mi aspettavo di riceverne un estratto, ma con mia grande sorpresa il 30 giugno giunse un plico contenente un testo ciclostilato di oltre duecento fogli. Intitolato *Report on Molecular Orbital Theory*, esso recava alcune informazioni che trascrivo per intero:

Reproduced with corrections from 1947-8 and 1948-9 ONR Reports of the Physics Department Spectroscopic Laboratory of the University of Chicago. Being essentially an English version of articles published in *J. de chimie physique* 46, 497-542 and 675-713 (1949). The present English version contains a few corrections and additions not in the French text, particularly on p.43 and in note (64a).

Eccone una sommaria descrizione. Una nota inserita nella pagina iniziale del testo informava che il lavoro era stato finanziato in parte dallo *Office of Naval Research* (ONR), in base al contratto NR 014 005, N6ori-20, Task Order IX, con l'università di Chicago. Le pagine i-xiv, premesse alle parti I-IV (pp. 1-103 del *Report*), contenevano, oltre all'indice ed un ampio riassunto, anche un *Index and Glossary of Symbols and Terminology* (che fu di grande aiuto nella lettura). Una nota in calce a p. ix spiegava le convenzioni adottate e soprattutto avvertiva che alle parole sottolineate corrispondeva una terminologia speciale introdotta e definita nel testo. Analoga premessa era fatta, pp. ii-x, per la parte V (pp. 104-183). Considerato che questa relazione è destinata ad un convegno di storici della chimica, ho creduto opportuno darne una lista (Appendice 1) poiché essa documenta l'origine di termini e locuzioni che oggi entrano in molti libri per i corsi introduttivi nelle università.

⁴ R.S. MULLIKEN: Quelques aspects de la théorie des orbitales moléculaires, *Journal de Chimie Physique*, Parts I-IV, 46 (1949), pp. 497-542; Part V, pp. 675-713.

Un aiuto per me (allora ed in seguito), ed un merito del *Report* di Mulliken, era il confronto (pp. 9-13) tra il metodo del legame di valenza (indicato con l'espressione *valence bond*, oppure con l'abbreviazione *AO*) ed il metodo *MO-LCAO*, confronto fatto presentando le rispettive funzioni d'onda per l'atomo di elio e per la molecola H_2 , per l'atomo di carbonio, per l'atomo di neon, le molecole di metano CH_4 e di acido fluoridrico HF , per la molecola di benzene C_6H_6 (sei elettroni π).

Il contatto stabilito con Bonino e con Mulliken mi dette anzitutto fiducia: potevo fare affidamento sulla disponibilità dei «maestri» ad aiutarmi in caso di bisogno. Era inoltre necessario allargare l'orizzonte al di là delle biblioteche dell'Istituto Superiore di Sanità e dell'Istituto di Fisica dell'università, ancora sprovviste dei libri e di molte delle riviste pubblicate negli anni del conflitto mondiale e in quelli successivi. Avendo incontrato la citazione di una memoria di Mulliken sulle interazioni «*electron donors and acceptors*» presentata ad un convegno tenuto nel settembre 1951 sotto gli auspici dello ONR, ricordai che negli anni difficili dei «tanti mestieri nei quali entrava anche la chimica» mi ero servito più volte delle pubblicazioni raccolte presso la biblioteca allestita dallo *United States Information Service*, USIS, in un edificio adiacente all'ambasciata degli USA in via Veneto. Vi tornai, e furono loro a indicarmi che dovevo rivolgermi al capo della *Physics Branch* dell'*Office of Naval Research* al *Navy Department* in Washington, al quale scrissi il 27 novembre 1952. Un'altra biblioteca cui mi rivolsi per scopi analoghi fu quella del *British Council* nel vicino Palazzo Del Drago in via Sistina. Ambedue mi fornirono indicazioni per ottenere le pubblicazioni che cercavo ed un aiuto competente e gratuito.

Il 23 febbraio 1953 mi giunse il volume degli atti, un fascicolo di 290 pagine, recante il titolo del convegno, *Quantum-mechanical Methods in Valence Theory*, tenuto dall'8 al 10 settembre 1951 a Shelter Island, Long Island, N.Y., «*under the sponsorship of The National Academy of Sciences, with the support of the Office of Naval Research*». La copia, recante in copertina il timbro *Office of Naval Research - American Embassy London*, è protocollata «QANAR 12 Feb. 1953», traccia di una decisione politica e di un impegno che coinvolgeva più persone. Di fatto l'ufficio del *Naval Attache* dell'ambasciata USA a Londra fu quello al quale mi rivolsi più volte negli anni fino al 1956, cioè fino a quando la bibliografia che mi interessava fu di regola disponibile normalmente.

Gli atti del convegno recano una bella foto dei 25 partecipanti (in maggioranza dagli USA, tra cui John H. Van Vleck dalla Harvard University, Henry Eyring dalla University of Utah, John O. Hirschfelder dalla University of Wisconsin, John C. Slater dallo M.I.T.; inoltre John E. Lennard-Jones da Cambridge, Charles A. Coulson da Londra, Per-Olov Löwdin da Uppsala, Masao Kotani da Tokyo). La prefazione di Mulliken, che ne era stato il *Chairman*, riferiva l'origine e la storia della conferenza, mentre Robert G. Parr e Bryce L. Crawford avevano scritto un riassunto analitico e cronologico del suo svolgimento. Le comunicazioni erano arti-

colate in sei sessioni tematiche: - *Atomic and molecular problems* - *The link with chemical valence concepts* - *Intermolecular and nonbonded interatomic forces* - *Transcending the primitive approximations* - *Mathematical developments* - *Integrals*. Negli atti erano state inserite anche le note di alcuni studiosi che non avevano potuto essere presenti, tra cui Karl F. Herzfeld della Università Cattolica di Washington DC, Hermann-Josef Kopineck dell'università di Göttingen, Raymond Daudel del *Centre de Chimie Théorique* di Parigi, S.F. Boys dell'università di Cambridge, UK.

La cronaca del convegno informava che il giorno 11 settembre, dopo la conclusione della conferenza, vi era stato un incontro all'Hotel New Yorker per discutere i problemi posti dal calcolo degli integrali. Vi avevano partecipato Mulliken, che presiedeva il gruppo, con C.A. Coulson, M.P. Barnett, C.C.J. Roothaan, Klaus Rüdemberg e Harrison Shull, il quale aveva preparato per gli atti un sommario rapporto sullo «stato dell'arte»: – erano pronte, per calcolatrici messe a punto dalla IBM, le formule di calcolo degli *integrali di repulsione coulombiana* sulle funzioni atomiche dei gusci K e L, mentre lo Iowa State College aveva stanziato i fondi per il lavoro di tabulazione; – per gli *integrali su 3 e 4 centri atomici* era in corso il lavoro di programmazione da parte di Barnett e di Rüdemberg, e si chiedeva una partecipazione volontaria di altri interessati; – per gli *integrali di scambio* Rüdemberg aveva completato lo sviluppo delle formule per gli strati K, L e M attraverso funzioni ausiliarie riducibili alle funzioni sferiche di Bessel ad argomento immaginario; – per gli *integrali ibridi* con potenziali di monopolo erano disponibili le formule, si prevedeva il calcolo con le stesse macchine IBM (qui una nota, aggiunta alle bozze il 1 marzo 1952, informava che il calcolo era «praticamente completo» anche per i potenziali di dipolo e di quadrupolo). In calce alla comunicazione di Masao Kotani «*on the activities on the calculations of molecular integrals in Japan*» era stato annotato che negli archivi della *Physical Society of Japan* erano ancora disponibili, per chi vi avesse interesse, un centinaio di copie delle tabelle di integrali molecolari pubblicate dal suo gruppo negli anni 1938 e 1940. Scrisi all'indirizzo indicato per averne una copia, che giunse in meno di due mesi, e che poi mi fu utile per seguire lo stesso metodo di calcolo.⁵

⁵ M. KOTANI, A. AMEMIYA, T. SIMOSE: Tables of Integrals Useful for the Calculation of Molecular Energies. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan*, Part I, vol. 20 (1938), Extra No. 1, pp. 70. M. KOTANI, A. AMEMIYA: Part II, vol. 22 (1940), Extra Number, pp. 28. Il Professor Masao Kotani, incontrato a Bologna nel settembre 1959 in occasione del IV Convegno di Spettroscopia Molecolare, richiesto da me sul modo in cui era stato compiuto un lavoro di quella mole, mi spiegò che i calcoli erano stati fatti con l'aiuto degli studenti delle scuole secondarie, per i quali essi avevano fatto redigere tabelle dei valori numerici che dovevano essere introdotti nelle operazioni di moltiplicazione e di somma. Nel dopoguerra il gruppo di Kotani aveva ripreso il lavoro ed a me giunse poi anche la parte III delle tabelle (calcolo svolto presso il *Bureau of Numerical Calculations*, esplicitamente citato): M. KOTANI, E. ISHIGURO, K. HIJIKATA, T. NAKAMURA, A. AMEMIYA, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 8 (1953), pp. 463-476. Essa aggiungeva gli integrali detti *ionic* (oppure *hybrid*) e dava un *Errata-Corrige* per le tabelle precedenti. Un successiva lista di errori è stata pubblicata sulla stessa rivista, vol. 9 (1954), p. 553.

L'aiuto dell'USIS non fu un fatto occasionale, perché attraverso lo stesso canale ottenni in seguito le tabelle degli integrali che erano stati calcolati come parte del programma di lavoro sopra descritto,⁶ ancora finanziato sulla base dei progetti successivi del medesimo contratto tra università di Chicago e *Office of Naval Research*, i fascicoli 1953-1955 del *Technical Report* distribuito dal *Solid-State and Molecular Theory Group*, operante nel *Massachusetts Institute of Technology* di Cambridge, diretto da John C. Slater. Tra questi *Reports* quello del 15 febbraio 1953 elencava nelle ultime trenta pagine i lavori sulla teoria della struttura elettronica delle molecole, classificati per anno, dal 1927 al 1952.

La progressione numerica di queste liste è oggi di qualche interesse storico: 8 nel 1927; 19 nel 1928; 22 nel 1929; 26 nel 1930; 26 nel 1931; 30 nel 1932; 33 nel 1933; 27 nel 1934; 41 nel 1935; 16 nel 1936; 29 nel 1937; 15 nel 1938; 22 nel 1939; 14 nel 1940; 19 nel 1941; 15 nel 1942; 5 nel 1943; 1 nel 1944; 7 nel 1945; 17 nel 1946; 24 nel 1947; 44 nel 1948; 65 nel 1949; 67 nel 1950; 80 nel 1951; 71 nel 1952.

I contributi italiani che figurano tra le 743 pubblicazioni di questa lista sono appena quattro: Giovanni Gentile, nello *Zeitschrift für Physik*, Ettore Majorana sul *Nuovo Cimento* (in italiano), 1930; Fausto Fumi, nel *Journal of Chemical Physics* 1950; Massimo Simonetta nel *Journal of Chemical Physics* 1951. Gli ultimi due, separati da un ventennio rispetto ai primi, sono dovuti a giovani del Politecnico di Milano. Tale rassegna ha ignorato i lavori pubblicati sulla *Gazzetta Chimica Italiana* da Bonino e dalla sua scuola sin dal 1939; tuttavia essa resta indice dei tempi e dei luoghi del nostro paese, una misura della distanza che ha separato gli studi italiani di questo settore dal resto del mondo.

Il *British Council* non fu da meno: mi procurò le copie (stampate da microfilm) dei lavori pubblicati da C.A. Coulson e H.C. Longuet-Higgins⁷ nei quali era definito l'uso dei coefficienti delle funzioni d'onda LCAO per il calcolo delle polarizzabilità ed un estratto della memoria di M.P. Barnett e Coulson pubblicata nel 1951 sul calcolo degli integrali molecolari.⁸

Complessivamente, mentre completavo gli esami per laurearmi in fisica e pro-

⁶ *Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, University of Chicago*: 1) K. RÜDENBERG, C.C.J. ROOTHAAN, and W. JAUNZEMIS: A study of two-center integrals useful in calculations of molecular structure. III. A unified treatment of the hybrid, coulomb, and one-electron integrals. Reprinted from *Technical Report 1952-1953, Part Two*, pp. 137-258, Corrigenda, p. i; Addenda, pp. ii-vi. 2) C.C.J. ROOTHAAN: Tables of two-center coulomb integrals between 1s, 2s, and 2p orbitals. *Special Technical Report 1955*, pp. 1-54. *Office of Naval Research*, Contract N6ori-20, Task Order IX, Project NR 019 101.

⁷ C.A. COULSON, H.C. LONGUET-HIGGINS: The electronic structure of conjugated molecules. I. General theory. *Proceedings of the Royal Society, London*, vol. A 191 (1947), pp. 39-50; II. Unsaturated hydrocarbons and their hetero-derivatives. *ibidem*, A 192 (1948), pp. 16-32.

⁸ M.P. BARNETT, C.A. COULSON: The evaluation of integrals occurring in the theory of molecular structure. Parts I & II, *Transactions of the Royal Society of London*, Series A, No 864, vol. 243 (1951), pp. 221-249.

cedevo alla sintesi del selenofene, alle misure di tensione di vapore ed a quelle spettroscopiche, più direttamente utili alla mia tesi, mi familiarizzavo con i lavori correnti del settore in cui intendevo procedere. Mi fu infine possibile disporre anche di un testo di meccanica quantistica che avevo visto citato nella letteratura: il Pauling-Wilson⁹ (acquistato dalla libreria Hoepli di Roma, che utilizzai anche per preparare una parte dell'esame di fisica teorica). Qualche tempo dopo ebbi anche lo Eyring-Walter-Kimball,¹⁰ ma non ho un ricordo preciso del modo in cui ne venni in possesso.

3. *L'acquisizione degli strumenti di lavoro*

I procedimenti per ottenere gli autovalori dell'equazione (determinante) secolare generata dalla applicazione del metodo variazionale e, per ciascun autovalore, il calcolo dei coefficienti dello sviluppo per costruire (con la base prescelta) la corrispondente autofunzione, erano descritti in diversi testi (usati nei corsi di calcolo numerico e relative esercitazioni). Questo lavoro doveva essere svolto quale che fosse il metodo adottato, quello del legame di valenza, VB (*valence bond*), o quello MO-LCAO.

La parte restante, la più ardua, era il calcolo degli integrali che figurano nei termini del determinante secolare. Essi originano dall'operatore Hamiltoniano della molecola che contiene i termini di energia cinetica riferiti a ciascun elettrone e tutti i termini di energia potenziale relativi alle interazioni tra le particelle cariche: a parte quelle costanti tra i nuclei atomici (posizioni fissate), vi sono le azioni attrattive dei nuclei sugli elettroni e quelle repulsive tra tutte le possibili coppie di elettroni. Ciascuno dei termini dello Hamiltoniano dà quindi origine ad un integrale sull'autofunzione molecolare, dal quale si sviluppa un insieme di integrali sulle funzioni base adottate per esprimere l'autofunzione approssimata del metodo adottato, VB oppure MO-LCAO.

Su questi integrali si era focalizzata, come già visto al paragrafo precedente, l'attenzione di quanti studiavano le applicazioni chimiche della meccanica quantistica. Per il loro calcolo venivano seguite vie diverse, anche perché erano necessarie alcune scelte preliminari: – le funzioni d'onda degli atomi isolati (di regola utilizzate per la spettroscopia atomica) andavano «adattate» al loro impiego nelle molecole modificandone sia il fattore polinomiale (sulle coordinate sferiche r , θ , ϕ , di ciascun elettrone), sia quello esponenziale (sulla coordinata r di ciascun elettrone); – gli elettroni atomici erano raggruppati distinguendoli in elettroni di *core*

⁹ L. PAULING, E. BRIGHT WILSON: *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., 1st edition, 9th impression., New York & London 1935. La libreria Hoepli fu chiusa anni dopo.

¹⁰ H. EYRING, J. WALTER, G.E. KIMBALL: *Quantum Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 5th printing, June 1949.

ed elettroni di valenza, e si doveva decidere come trattare i due insiemi. Normalmente quelli di *core* erano inglobati nel nucleo (introducendo una costante di schermo), mentre quelli di valenza erano ulteriormente separati in base alla simmetria delle rispettive funzioni atomiche, coassiali o perpendicolari a ciascuno dei legami molecolari. La simmetria molecolare, quando era il caso, permetteva di classificare autofunzioni ed autovalori secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo appropriato, in modo da prestabilire quali integrali fossero nulli e quali tra loro identici, fattorizzando l'equazione secolare e riducendo così il numero dei termini da calcolare. Per particolari gruppi di molecole (ad esempio i composti aromatici) l'uso di metodi parametrici (detti «semi-empirici») poteva ridurre al minimo il calcolo esplicito degli integrali.

Una volta decise le approssimazioni di partenza considerate adeguate, cioè metodo (VB oppure MO), numero di elettroni e funzioni atomiche base, le dimensioni dell'equazione secolare rimanevano fissate e si entrava nella parte propriamente numerica del problema: integrali e autovalori. Mentre, come già detto, per ottenere gli autovalori erano noti diversi metodi di calcolo, per gli integrali non erano ancora accertati, in termini operativi, i vantaggi dei vari procedimenti: si sviluppavano gli operatori e le funzioni base operate in termini di funzioni ausiliarie nelle quali, dopo eseguite le integrazioni delle funzioni sulle variabili angolari θ e ϕ , le coordinate radiali di ciascun elettrone e di ciascuna coppia di elettroni venivano ridotte a parametri prefissati. Solo dopo questi passaggi analitici si ponevano i problemi inerenti alla parte numerica del calcolo: – la disponibilità di tabelle numeriche delle funzioni ausiliarie (e la eventuale interpolazione rispetto ai parametri base delle tabelle stesse); – il numero di cifre significative necessario per ottenere dalla soluzione dell'equazione secolare autovalori accettabili nel confronto con le osservabili molecolari (nelle già citate tabelle di Kotani il numero delle cifre tabellate andava da undici nelle funzioni A_n e B_n , e dieci-nove nelle funzioni f_n , a otto-sette nelle funzioni W_n e G_n , fino a solo cinque in alcune delle funzioni F_n). In ogni caso lo strumento cruciale era la macchina calcolatrice.

La prima che ho usato era meccanica, a manovella, con unico tabulatore a dieci cifre, assolutamente inadeguata. Proposi all'Istituto l'acquisto di una macchina elettromeccanica di fabbricazione svizzera, della quale avevo visto la pubblicità: una MADAS. Aveva due tabulatori da 10 cifre, due totalizzatori da 20 cifre dove andava il risultato del prodotto, con accumulo diretto (somma) dei risultati in uno dei due, e con un dispositivo di trasferimento automatico di 10 cifre significative che (con la sola pressione di un tasto) potevano essere inviate direttamente al tabulatore ausiliario ed utilizzate quindi per l'operazione successiva. Si poteva predisporre di mantenere la virgola, di operare con un fattore fisso, di sommare prodotti successivi.¹¹ Ho potuto apprezzare quale notevole differenza facesse il

¹¹ Il costo della MADAS 10x10x20 era allora circa 800mila lire (quasi dieci volte il mio stipendio mensile). Ho veduto la pubblicità relativa ad essa su alcune riviste fino al 1964.

disporre di questa macchina quando, nel 1954-1955, ebbi occasione di lavorare a Parigi, presso l'*Institut du Radium*, nel laboratorio di Bernard Pullman, dove allora si disponeva di semplici macchine elettromeccaniche (donate dalle armate anglo-americane), poi a Londra, *Queen Mary College*, presso il laboratorio di Michael J.S. Dewar, dove usavano le stesse macchine. Qui per i calcoli di maggiore complessità era possibile accedere al calcolatore installato nel *National Physical Laboratory* (Oxford), ma la preparazione dei pannelli sui quali predisporre l'algoritmo ed i dati del calcolo richiedeva una procedura lunga e scoraggiante (era facile incorrere in errori). Di fatto la MADAS rimase utile, per il tipo di calcolo che svolgevo, ben oltre la metà degli anni 1950, quando la IBM introdusse le prime macchine programmabili.

4. Il contesto del lavoro nel 1950-1955

La didattica chimica a Roma negli anni 1939-1944, durante i quali sono stato studente, non presentò mai in un corso di lezioni le applicazioni molecolari della meccanica quantistica, neppure come cenno. Il modello di Bohr era il paradigma standard della struttura elettronica degli atomi nelle lezioni di chimica generale, come era avvenuto nel liceo, e solo nel volumetto di Graetz e Rossi¹² trovai la teoria dei quanti di Planck, prima notizia del «moderno». Il trattato di chimica fisica di Eggert,¹³ aveva inserito nella seconda edizione (1938) un breve cenno sulla trattazione quantistica del benzene (senza riferimenti bibliografici) scritto dal traduttore Gaetano Castelfranchi (libero docente al Politecnico di Milano). L'applicazione della meccanica quantistica alla struttura molecolare rimase del tutto ignorata sia nelle lezioni del corso biennale di Chimica fisica di Biagio Pesce, sia nei pochi fascicoli delle sue dispense (al prezzo di 180 lire, circa cento pagine, mai continuate!). Solo nella sesta edizione (1946) del trattato di Eggert era stata aggiunta una parte *D*, scritta da Simone Franchetti (università di Firenze) articolata in due sezioni: I) La simmetria nello studio delle oscillazioni molecolari; II) La teoria quantistica della valenza.

Nella pagina premessa ad esse l'autore faceva riferimento ai «lavori del Prof. G.B. Bonino», spiegava le proprie intenzioni e dava al lettore alcuni consigli per

¹² L. GRAETZ, C. ROSSI: *Le nuove teorie atomiche e la costituzione della materia*, 1.a edizione, U. Hoepli, Milano 1924; teoria dei quanti alle pp. 175-182 (la 2.a edizione, ampliata, fu pubblicata nel 1925).

¹³ J. EGGERT: *Trattato di chimica fisica ed elettrochimica*, 2.a edizione italiana, con aggiunte del Dr. Ing. G. Castelfranchi, Hoepli, Milano 1938; le edizioni successive furono pubblicate nel 1941, nel 1944, nel 1945; nella 6.a edizione, 1946 (ristampa del 1949) la parte *D* – *Complementi sulla struttura molecolare*, pp. 773-909, citazione da p. 773. Lo stesso Castelfranchi, nel suo trattato *Fisica moderna*, Hoepli, Milano 1941, (acquistato poco dopo la laurea in chimica) nel capitolo «Meccanica quantistica. Applicazioni», si limitava all'atomo di idrogeno, pp. 511-514, alla molecola di idrogeno e ad una breve «Teoria quantistica della valenza», pp. 544-548.

guidarlo nello studio. Sulla scelta degli «argomenti principalissimi» scriveva che due tra essi

(...) non potevano mancare di prendere una parte preponderante: la meccanica quantistica e la teoria dei gruppi; la prima specialmente, essendo il necessario fondamento a qualsiasi trattazione della struttura delle molecole; la seconda per le facilitazioni grandissime che offre alla trattazione di vari problemi di importanza fondamentale.

Se abbiamo cominciato con la seconda è perché (...) ha un carattere più intuitivo e quindi più facile, anche perché si fonda sulla meccanica classica.

Abbiamo successivamente esposto i punti essenziali della meccanica quantistica che sono indispensabili a una prima comprensione della teoria quantistica della valenza, la quale viene sviluppata nelle sue linee basilari principalmente nei §§ 22 a 32. (...)

Il lettore che lo preferisca può anche cominciare con la 2a sezione (*La teoria quantistica della valenza*) salvo a tornare alla teoria dei gruppi (§§ 2 a 7) se desidera passare allo studio del § 33. (...)

Questa trattazione quantistica della struttura molecolare è stata la prima pubblicata in lingua italiana per i corsi universitari dei chimici. Tuttavia allora trovai difficile collegare la presentazione della teoria dei gruppi alle osservazioni spettroscopiche, e capire come servirmi dell'equazione di Schrödinger introdotta al § 14 per interpretare la «risonanza», illustrata nel § 17 e poi applicata al caso del benzene nel § 31. Queste circostanze spiegano anche la ragione per cui, negli anni difficili che seguirono alla mia laurea in chimica, i primi libri di studio siano stati per me quelli di Barriol e di Bauer (rifer. note 1 e 2). Nel rileggere, molti anni dopo, questa parte *D* aggiuntiva l'ho giudicata un tentativo animato da buone intenzioni, però mal riuscito: il testo è scritto in fretta, denso, con qualche errore di stampa¹⁴ allora non facilmente percepito. Forse la lettura dello studente avrebbe dovuto essere guidata da un docente preparato, figura molto rara nei corsi di laurea in chimica di quegli anni.

Nel 1951 ripresi il corso di laurea in fisica abbandonato nel 1947, seguendo di nuovo le lezioni di Mauro Picone. La struttura atomica era uno dei temi del corso di Fisica superiore (dato da Antonino Lo Surdo) e del corso di Spettroscopia (complementare, dato da Salvatore Cacciapuoti). Il corso di Fisica teorica (dato da Bruno Ferretti) trattava in termini generali le equazioni di Eulero-Lagrange, il principio variazionale di Hamilton, la teoria delle perturbazioni, stazionarie e dipendenti dal tempo, mentre altri temi, (matrici di spin, equazione di Schrödinger, autovalori degeneri, equazione della diffusione, ecc.) erano svolti nelle esercitazioni. Erano ignorate le applicazioni chimiche (per curiosità ne avevo chiesto ad un assistente: un aspetto marginale). La mia tesi di laurea, per la quale Milazzo (già assistente nella stessa Facoltà) mi aveva chiesto di essere relatore (febbraio 1953), esaminava lo spettro di assorbimento e la struttura elettronica (sestetto π) dei compo-

¹⁴ Per esempio, nel contesto del § 18, p. 829, *permutazioni* al posto di *perturbazioni*, una svista poi ovvia, ma causa di confusione per un lettore autodidatta come io ero.

sti eterociclici penta-atomici (furano, pirrolo, tiofene, selenofene), tema estraneo alle materie allora oggetto di studio o di ricerca nell'Istituto di Fisica.

Le sedi universitarie italiane nelle quali all'inizio degli anni 1950 esistevano cultori del settore erano due: Bologna, dove nell'Istituto diretto da Bonino lavoravano Eolo Scrocco e Oriano Salvetti¹⁵ (che conobbi quando andai a parlare con loro della mia tesi); Milano, dove era Massimo Simonetta, che aveva lavorato al *California Institute of Technology*, il «*Caltech*» di Pasadena, soprattutto per apprendere le tecniche per la determinazione sperimentale della struttura molecolare mediante diffrazione dei raggi X. Me ne informò lui stesso quando ci incontrammo nella sede del *British Council*, a Roma (autunno 1953), dove ambedue eravamo stati convocati per essere esaminati sulla conoscenza della lingua, quali aspiranti ad una borsa di studio in Inghilterra. Simonetta chiedeva la borsa per un mese (non ricordo dove intendesse andare) ed io per un anno, a Londra. Questo progetto, che ovviamente aveva il consenso di Milazzo e del direttore, era sostenuto per i primi sei mesi dal CNR, che aveva lasciato a me la scelta della destinazione. Recarsi all'estero era infatti una necessità oggettiva, conseguenza della condizione in cui si trovava in Italia questo settore della chimica in rapida evoluzione. In quella occasione chiesi a Simonetta se aveva studenti che potessero fare la tesi con lui su un tema di chimica quantistica, una prospettiva alla quale la scuola romana opponeva un diniego totale. Mi rispose che Livio Cambi considerava una tale tesi accettabile qualora la parte teorica fosse stata un complemento di quella sperimentale.¹⁶ Trovavo abbastanza giusto questo punto di vista, anche perché il mio interesse era per lo studio di molecole organiche aventi un numero di atomi di carbonio e/o di etero-atomi almeno pari a quello del benzene.

Leggendo un qualsiasi fascicolo del *Journal of Chemical Physics* mi aveva colpito il numero dei lavori dedicati alle molecole semplici, spesso biatomiche, intesi al calcolo accurato di proprietà fisiche divenute di recente accessibili a misura (ad esempio la *nuclear quadrupole coupling constant*). La spettroscopia di risonanza di quadrupolo su molecole organiche con sostituenti adatti (ad esempio alogeni)

¹⁵ E. Scrocco e O. Salvetti, nel *Centro per lo studio della chimica fisica del CNR* creato e diretto da G.B. Bonino presso l'Istituto chimico «G. Ciamician», avevano lavorato al calcolo degli integrali (di scambio, repulsione, penetrazione) che si presentano nelle applicazioni del metodo MO, pubblicandone i risultati sulla rivista del CNR: *La ricerca scientifica*, vol. 21 (1951), pp. 1629-1639; 22 (1952), pp. 1766-1775; 23 (1953), pp. 98-107. Dalla loro attività ha avuto origine il «Laboratorio di Chimica Quantistica ed Energetica Molecolare del CNR», in Pisa, il maggiore centro italiano di questo settore.

¹⁶ Massimo Simonetta, promotore degli studi di chimica quantistica presso l'università di Milano, ha contribuito anche al settore degli integrali molecolari: «Calcolo degli integrali coulombiani monocentrici su orbitali di Slater con numero quantico azimutale 0, 1, 2.», *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 89 (1959), pp. 2421-2455. A Roma Vincenzo Caglioti, che avevo interpellato per suggerimento del direttore Domenico Marotta, riconobbe che vi era un'opposizione alla ricerca in tale area e mi offrì di tenere alcune delle lezioni iniziali nel suo corso.

appariva come una via per ottenere informazioni sulla distribuzione molecolare degli elettroni di valenza. La pubblicazione di una serie di memorie di Michael J.S. Dewar¹⁷ nelle quali veniva descritto un metodo di tipo perturbativo, detto LCMO, *Linear Combination of MO*, applicabile anche a grandi molecole organiche, fu la ragione per la quale mi orientai per un soggiorno presso la sua scuola, al *Queen Mary College* di Londra. Secondo il metodo LCMO le autofunzioni ottenute per una molecola aromatica potevano essere combinate tra loro per dare quelle di molecole più complesse ed essere modificate in modo sistematico per introdurre i sostituenti. Scrisi a Dewar il 9 novembre 1953 informandolo che avevo ottenuto una borsa di studio per lavorare sei mesi a Londra presso di lui, indicando la mia posizione nell'Istituto e descrivendogli la mia preparazione in questi termini:

I know the basic principles of the method of molecular orbitals, within limits LCAO and LCMO. (...) I can well read English, but I think a month will be needed to make me familiar with the spoken language.

Chiedevo che mi fosse indicata, se possibile, una data di disponibilità, considerando che avrei avuto bisogno di almeno un mese per predisporre il mio viaggio a Londra. Ebbi la risposta all'inizio di dicembre: avrei potuto trovare posto nel suo dipartimento soltanto all'inizio dell'estate. Ottenuto il consenso del CNR allo spostamento della data di decorrenza della borsa, concordai con Dewar che sarei giunto a Londra il 15 giugno. Nell'attesa direttore dell'Istituto mi consentì di andare a Parigi, ospite presso il laboratorio dei Pullman nello *Institut du Radium*, dal febbraio all'aprile 1954.

Prima di partire avevo portato a termine l'applicazione del metodo LCMO ai derivati della triazina¹⁸ (rendendomi conto dei limiti che esso aveva) ed un lavoro con Marimi Bettòlo sui chinoni¹⁹ (che mi permise di approfondire la letteratura sul tema della loro reattività). A Parigi feci un'applicazione del procedimento elaborato da Coulson e Longuet-Higgins per calcolare la polarizzabilità dei benzochinoni sostituiti.²⁰ Rientrato in Italia, partecipai dal 30 maggio al 5 giugno al VII Con-

¹⁷ M.J.S. DEWAR: A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. I. General principles. II. The structure of mesomeric systems. III. Charge displacements and electromeric substituents. IV. Free radicals. V. Theories of reactivity and relationship between them. VI. Aromatic substitution and addition. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74 (1952), pp. 3341-3363. Gli articoli corrispondevano alle lezioni che egli aveva tenuto, quale Reilly Lecturer, alla University of Notre Dame, Indiana, USA, nel marzo-aprile 1951.

¹⁸ L. PAOLONI: Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica. Nota II. La monoammino, la diammino e la triammino-triazina. *Gazzetta Chimica Italiana*, 84 (1954) pp. 735-741. Costatai che l'uso del procedimento perturbativo per ottenere la triammino-triazina, o melamina, unendo all'anello triazinico i tre gruppi sostituenti, ne riduceva la simmetria al gruppo D_{2h} rispetto a quella effettiva D_{3h} .

¹⁹ L. PAOLONI, G.B. MARINI-BETTÒLO: Azione dei diazo-composti sui chinoni. Nota IV. Azione del diazometano sul 2,6-dimetossi-chinone. *Gazzetta Chimica Italiana*, 84 (1954) pp. 327-339.

²⁰ L. PAOLONI: Structure électronique et réactivité chimique des p-benzoquinones. *Journal de Chimie Physique*, 51 (1954) pp. 385-389.

gresso della Società Chimica Italiana svoltosi a Genova, e partii per Londra alla data convenuta.

Nel frattempo erano state pubblicate le memorie di Pariser e Parr²¹ che proponevano una versione del metodo MO assai promettente per lo studio teorico di molecole aromatiche complesse: con esso si poteva calcolare la distribuzione elettronica dello stato fondamentale, fare una previsione degli stati elettronici eccitati e quindi confrontare il risultato dei calcoli con lo spettro di assorbimento. Proposi a Dewar di farne una applicazione al caso della isomeria melamina \leftrightarrow isomelamina: quest'ultima è derivabile dalla triammino-triazina con una trasformazione tautomerica immedica che, lasciando invariata la simmetria D_{3h} della struttura, modifica profondamente la distribuzione elettronica molecolare. Lo spettro di assorbimento della sostanza confrontato con la previsione teorica poteva aiutare a capire quale delle due situazioni strutturali corrispondesse alla realtà fisica.

La memoria che espone i risultati di questa ricerca si conclude con una dichiarazione di gratitudine della quale, parlando in questa sede, mi sento in dovere di esplicitare le ragioni. Il testo recita in proposito:

One of us (L.P.) is indebted to Prof. R.G. Parr for advice about some details of his method.

Questo fatto è l'origine del mio rapporto diretto con Parr. Nel corso del lavoro, trovandomi in difficoltà nell'assegnare le configurazioni elettroniche eccitate alla rappresentazione irriducibile appropriata, mi rivolsi a Dewar per chiarire questo aspetto metodologico (che a me sfuggiva) nell'uso della teoria dei gruppi, ma dovetti persuadermi (con grande imbarazzo!) che egli non era in grado di farlo. Poiché nel marzo precedente, durante il soggiorno a Parigi, avevo incontrato Parr in occasione della conferenza da lui tenuta alla *Société de Chimie Physique*, decisi di rivolgermi a lui stesso. Nella lettera del 19 novembre 1954, dopo aver ricordato l'occasione del nostro incontro, indicavo la letteratura da me studiata, spiegavo la difficoltà incontrata per stabilire la rappresentazione irriducibile delle funzioni prodotto antisimmetrizzato Φ degli stati eccitati, concludendo (con il mio inglese di allora) in questi termini:

(...) I expressed the symmetry of Φ by forming the direct product of the term symbols of the ϕ_i molecular orbitals, but I am not sure this is the proper way. And after, when I had to deduce the symmetry of a linear combination of Φ wave-functions, (...) none of the ways I tried was successful. I will be therefore very grateful and very obliged if you would give me some advice either by showing me the proper form to do it, or by telling me where I can find what I need.

²¹ R. PARISER, R.G. PARR: A semiempirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I & II. *Journal of Chemical Physics*, vol. 21 (1953), pp. 466-471 & pp. 767-776.

Nella risposta, giunta all'inizio di gennaio 1955, Parr mi indicava come procedere:

(...) One forms a table of how the products $\phi_i\phi_j$ transform under the various symmetry operations. From this table and the character table of the group one can determine the linear combinations of the $\phi_i\phi_j$ which do form bases for irreducible representations. I will be interested to learn what success you have with your calculations.

Continuai il calcolo, ma rimasi a Londra fino a marzo 1955 (usando solo in parte la borsa del *British Council*) poiché la mia assenza dall'Istituto si protraeva ormai da oltre un anno. Il 12 maggio inviai a Parr i risultati ottenuti per gli autovalori dello stato fondamentale e degli stati eccitati, ponendogli alcuni quesiti sulla determinazione dei parametri per gli integrali atomici monocentrici e bicentrici. Mi rispose con suggerimenti che mi furono utili per una prima stesura del lavoro che presentai al congresso della IUPAC tenuto a Zurigo nel luglio 1955. Nella stesura del manoscritto sulla struttura elettronica della melamina avevo esposto nei dettagli lo svolgimento del calcolo affinché Dewar potesse seguirne lo sviluppo. Egli lo fece copiare dopo aver corretto la parte linguistica, ed esso era in fase istruttoria presso la redazione delle *Transactions of the Faraday Society* alla quale lo aveva inviato nell'aprile 1956. In giugno preparai la risposta ai molti rilievi di uno dei referees; ambedue chiedevano di abbreviarlo. In novembre, senza avermi mandato copia della nuova stesura, mi informò che era stato accettato: fu pubblicato nel fascicolo di marzo 1957. Leggendolo mi resi conto che i tagli fatti da Dewar avevano introdotto vari errori e reso incomprensibile buona parte del testo: gli mandai un *errata-corrige*, oltre una pagina dattiloscritta, che egli non inviò alla rivista (e che io ho inserito in tutti gli estratti in mio possesso!).²² Fu una esperienza negativa dalla quale trassi una lezione di vita.

Nello studio della melamina avevo dovuto trovare una soluzione per gli integrali di repulsione elettronica monocentrici (pp|pp) da calcolare per gli atomi di azoto nei differenti stati di valenza e nel manoscritto avevo inserito in proposito una nota a piè di pagina, «L. Paoloni, unpublished results» (vedere rif. 22, p. 263): generalizzai il procedimento da me elaborato in una breve nota, inviata in settembre a Parr. Egli fece alcune modifiche nel testo e suggerì di pubblicarla come let-

²² L. PAOLONI, M.J.S. DEWAR: The Electronic Structure of Melamine. *Volumes des Résumés, XIV Congrès International de Chimie Pure et Appliquée (Chimie Organique)*, Zürich, 21-27 Juillet 1955, p. 25 (Groupe A, presentato il 26 luglio). La pubblicazione del lavoro è avvenuta oltre un anno e mezzo dopo: M.J.S. DEWAR, L. PAOLONI: The Electronic Structure of Melamine. *Transactions of the Faraday Society*, 53 (1957), pp. 261-271. Per evitare che gli errori rimanessero privi di revisione nel testo pubblicato, feci chiedere alla Faraday Society di autorizzarne la traduzione italiana che intendevo pubblicare sui *Rendiconti dell'Istituto Superiore di Sanità*. L'autorizzazione fu concessa con lettera del Segretario F.C. Tompkins il 23 settembre 1958, ma per stanchezza non portai a termine la traduzione.

tera al *Journal of Chemical Physics*, ma io preferii tenerla poiché intendevo lavorare ancora sul tema per estenderne il significato al *bonding power* (capacità legante) di un atomo: la completai e nel maggio 1956 mandai il testo al giornale della Società Fisica Italiana, dove fu pubblicato.²³

Questo periodo trascorso all'estero è stato determinante per il seguito del mio lavoro: l'esperienza diretta in due centri di ricerca a Parigi e Londra estese i miei rapporti professionali (ed anche personali) con giovani studiosi che si avviavano a lavorare in ambiti diversi (dalle università ai centri di ricerca industriale), mi consentì di acquisire una buona conoscenza della lingua parlata nei due paesi, mi familiarizzò con stili di vita diversi da quelli cui ero abituato. Tra le persone allora conosciute, desidero qui ricordare quelle con le quali ho mantenuto rapporti che hanno poi influito in vario modo anche sul mio lavoro: Mike Bavin, Gaston Berthier, John Dave, Graham Henney, Peter Maitlis, Josiane Serre, Carl Wulfman.

Dopo il ritorno a Roma cambiò anche la mia posizione nell'Istituto Superiore di Sanità: fui trasferito al laboratorio di Chimica Terapeutica, diretto da Daniel Bovet, con l'incarico di organizzare un reparto di spettroscopia nell'infrarosso (dotato di un nuovissimo spettrografo della Perkin-Elmer) destinato ad implementare il lavoro di ricerca farmacologica sia dei chimici organici del laboratorio stesso, guidati da Marini Bettòlo, sia di quelli del laboratorio di Biochimica che, guidati da Ernst Boris Chain,²⁴ operavano nell'impianto pilota (cultura di miceti) per la ricerca di nuovi antibiotici.

5. Il lavoro teorico e sperimentale del 1955-1958

Avevo letto alcuni lavori per prepararmi a lavorare in questo nuovo settore ed il direttore Marotta mi aveva sollecitato a mettermi in contatto con Harold W. Thompson per poter assistere alla riunione dello *European Molecular Spectroscopy Group* prevista a Oxford dal 6 all'11 luglio 1955. Dovevo poi incontrarmi con i tecnici della Perkin-Elmer a Zurigo in occasione del congresso IUPAC al quale partecipavo. Prima di andare a Oxford, mi incontrai a Londra con Dewar soprattutto per informarlo che continuavo a lavorare sul problema «melamina». Luglio fu quindi un mese assai impegnativo. Al ritorno a Roma, sistemata la mia nuova stanza di lavoro, dove era stato collocato lo spettrografo IR, feci le prime esperienze in questo settore ed istruii un giovane tecnico per la parte esecutiva delle registrazioni. Il mio nuovo lavoro consisteva nel discutere l'interpretazione degli spettri con i colleghi interessati, mentre avevo completa autonomia nella scelta dei temi di ricerca.

Ripresi la collaborazione con Marini Bettòlo con una prospettiva più ampia,

²³ L. PAOLONI: Coulomb repulsion integrals (pp|pp) and bonding power of an atom in a given valence state. *Nuovo Cimento*, Serie X, 4 (1956) pp. 410-417.

²⁴ R.W. CLARK: *The Life of Ernst Chain*, Widenfeld & Nicholson, London 1985, pp. 117-141.

nella quale entrava anche una parte sperimentale, cercando di approfondire aspetti differenti del tema trattato nella mia tesi di laurea: lo studio degli spettri IR dei composti cristallini formati dal cloruro mercurico, o anche dal cloruro di cadmio, con sostanze aventi un gruppo carbonilico C=O nella molecola. La frequenza tipica di questo gruppo era modificata in un modo specifico attraverso il legame di coordinazione tra l'ossigeno e l'atomo metallico degli alogenuri. I primi risultati di questo lavoro vennero presentati al congresso IUPAC che si svolse dall'8 al 16 settembre a Lisbona. Il tema fu poi sviluppato in varie note pubblicate negli anni successivi.²⁵

Il 24 luglio 1956 scrissi a Parr per informarlo che la nota sugli integrali monocentrici di repulsione elettronica (pplpp), estesa allo studio del potere legante degli atomi, era stata completata ed accettata da *Il Nuovo Cimento* (vedi rif. 23). Con l'occasione lo pregavo di inviarmi gli estratti dei lavori che aveva pubblicato di recente, e gli chiedevo se avesse in programma un calcolo delle transizioni elettroniche $n \rightarrow \pi^*$ presenti nello spettro di assorbimento visibile-UV di molte sostanze etero-aromatiche contenenti atomi O ed N. La settimana successiva mi rispose che era in fase conclusiva un lavoro di tesi sulla formaldeide dove queste ed altre transizioni erano studiate in dettaglio, e mi inviava un estratto. Aggiungeva poi l'invito a recarmi a lavorare per un anno presso il suo gruppo, al Dipartimento di Chimica del *Carnegie Institute of Technology*, in Pittsburgh. La posizione offerta era finanziata dalla *Alfred P. Sloan Foundation*, che aveva destinato una somma per il soggiorno (*fellowship*) di studiosi stranieri nelle università degli Stati Uniti, sotto la condizione che l'istituzione ospitante non ponesse vincoli sul tema e sullo scopo della loro ricerca. La fondazione intendeva così contribuire a modificare la condizione, ritenuta prevalente negli USA, di una ricerca subordinata ai programmi di sviluppo delle industrie. La decorrenza del *fellowship* andava dal gennaio al dicembre 1957. L'accettazione di questo invito, dopo il consenso del direttore dell'Istituto Superiore di Sanità, comportò vari cambiamenti nei miei progetti di lavoro e nella vita familiare.

Avevo avviato uno studio della tetrazina simmetrica C₂N₄H₂, una delle molecole etero-aromatiche semplici non studiate da Pariser e Parr, per la quale la scuola romana di Alessandro Vaciano e Alfonso Maria Liguori aveva determinato la struttura molecolare. Preparai una lettera per il *Journal of Chemical Physics* che il 6 ottobre mandai a Parr per un parere e per un controllo linguistico: egli trasmise la

²⁵ L. PAOLONI, G.B. MARINI-BETTÒLO: The characterization of the carbonyl group through complexes with mercuric chloride and cadmium chloride. *Actas do XV Congresso IUPAC, Lisboa 1956*, riassunto n. VI-22, pp. 183-184, memoria n. VI-22, vol. 2, pp. 6. L. PAOLONI: Ricerche sui complessi tra composti carbonilici e alogenuri metallici. Nota VI. La struttura dei complessi con gli alogenuri di mercurio e di cadmio. *Gazzetta Chimica Italiana*, 87 (1957) pp. 408-426. Nota VII. Studio degli spettri IR dei complessi delle aldeidi e dei chetoni aromatici. *Gazzetta Chimica Italiana*, 89 (1959) pp. 1972-2004. Nota VIII. Il complesso tra acetilacetone e cloruro mercurico. *Gazzetta Chimica Italiana*, 89 (1959) pp. 2171-2178.

lettera alla rivista, dove fu pubblicata dopo due mesi. Lo stesso tema fu trattato in modo più ampio su una nota per la *Gazzetta Chimica Italiana*.²⁶ All'inizio di novembre Parr mi informò che in quei giorni si trovava a Roma un giovane olandese, Hendrick Hamerka (dalla scuola di Luitzen J. Oosterhoff all'università di Leiden), «*working with Dr Liquori. He may be interested in coming to the United States next year*», suggerendomi di incontrarlo. Ovviamente feci conoscenza con Hamerka (giunto poi a Pittsburgh nell'estate dell'anno successivo).

Negli stessi giorni avevo ricevuto gli estratti della mia nota sugli integrali monocentrici di repulsione elettronica (pp|pp) e ne inviai uno a Parr. Mi rispose quasi a giro di posta inviandomi la copia di una lettera che egli aveva inviato a H.O. Pritchard il 30 dicembre 1953, subito dopo la pubblicazione del suo lavoro con H.A. Skinner²⁷ (da me largamente citato nella stessa nota). Riletta oggi, questa lettera è un documento utile per la storia delle idee, nel pur limitato settore dello sviluppo dei metodi semiempirici del tipo *Atoms in Molecules*. Eccone le parti essenziali (sottolineature-corsivi nell'originale):

This article brings to the fore very nicely an important problem we have run up against. (...) Concisely put, the problem is *To give (for use in molecular calculations) a table of values of one-center electronic repulsion integrals for various atoms and ions in various valence states.* (...) Tables of electronegativities, electron affinities and the like are of course of chemical interest chiefly because they provide information about *molecules*; what recent work has produced is a simple way to incorporate such quantitative atomic information into *quantitative* molecular calculations: one replaces theoretically calculated one-center electronic repulsion integrals with integrals determined in a prescribed manner from atomic spectroscopic data.

Parr passava poi a tracciare la storia di tale idea: il merito di averla proposta per primo nel 1951 andava a William Moffitt; lo sviluppo che ne era stato fatto da lui stesso nel 1952 e da Rudolph Pariser nel 1953, aveva aperto la strada al loro lavoro (sopra citato, rif. 21) ed a quello sulla molecola di ossigeno svolto con Fausto Fumi.²⁸ Esponeva infine alcuni dettagli tecnici del procedimento (p.es. uso del metodo dei minimi quadrati per la determinazione dei parametri) e proponeva a Pritchard che l'analisi degli stati di valenza da utilizzare per il calcolo sulle molecole «*should be done once for all for a whole series of atoms and ions, using only actual atomic data as*

²⁶ L. PAOLONI: Electronic structure of s-tetrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 25 (1956) p. 1277. – Studio della struttura della tetrazina simmetrica e della p-diammino-tetrazina con il metodo degli orbitali molecolari antisimmetrizzati (ASMO). *Gazzetta Chimica Italiana*, 87 (1957) pp. 313-328.

²⁷ H.A. SKINNER, H.O. PRITCHARD: The Measure of Electronegativity. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 49 (1953), pp. 1254-1262.

²⁸ F. FUMI, R.G. PARR: Electronic States of Diatomic Molecules: the Oxygen Molecule, *Journal of Chemical Physics*, vol. 21 (1953) pp. 1864-1868. Fumi, allora al Dipartimento di Fisica dell'università di Milano, era stato a Pittsburgh come Post-Doctoral Fellow della Research Corporation.

input data. Would this seem sensible to you?». La proposta di Parr evidenziava un problema che allora si poneva a quanti lavoravano per estendere a molecole complesse le applicazioni chimiche della meccanica quantistica, e che forse aveva avuto un seguito nella memoria di Skinner del 1955 (da me citata) sullo *orbital bonding power*. La mia nota sugli integrali (pp|pp) si collocava perciò in tale contesto.

Sulle prospettive del mio lavoro a Pittsburgh l'indicazione venuta da Parr il 20 dicembre era espressa in questi termini: «*I will be quite happy for you to choose your own course, provided only you emphasize the theoretical side*». Mi informava anche di un fatto che non conoscevo ancora: «*I may not have told you that we have an electronic computer on our campus*». Gli risposi il 4 gennaio 1957 con una lunga lettera in cui riepilogavo la mia carriera e spiegavo le ragioni per cui i miei interessi di ricerca erano nei problemi che un chimico organico incontra ogni giorno nella pratica di laboratorio. Esponevo quindi tre tematiche tra le quali pensavo di scegliere l'argomento del lavoro da svolgere nel suo dipartimento, con l'avvertenza che si trattava di alternative il cui ordine era non preferenziale, chiedendogli un commento nel merito. Ne trascrivo le parti essenziali (per evitare una traduzione influenzata dal senno di poi, trovando io stesso oggi mediocre ed un po' oscuro quel mio inglese di allora):

- 1) An extension of the semiempirical theory of electronic spectra of conjugated systems, by a general application of perturbative techniques (...) The approach I have used for melamine and p-diamminotetrazine has several shortcomings and moreover cannot be useful with compounds like toluene, xylenes, etc.
- 2) A study and discussion of the topics related to the bonding power criterion I have proposed in the paper published in *Nuovo Cimento*, within the framework of the method «Atoms in Molecules». (...) An application of these results could be the study of the structure of guanidinium ion, a planar molecular configuration which contains a trigonally hybridized carbon ion. The strong basic properties of guanidine and several others experimental facts could be explained by considering it as a system of six pi-electrons into the core of four atoms.
- 3) A new formulation of the theory of the organic reactivity, which regards the *transition state* of the reacting molecules forming the *activated complex*, as reached after a series of vibrational perturbations on a proper vibronic configuration. (...) The reaction conditions (...) do stabilize (increase the mean life of) that vibronic states which imply some modifications of the reactant molecules in the sense of the stable structure of the reaction products. (...)

La risposta venne il 19 febbraio: mi informava di aver riservato per me una camera al Faculty Club, dandomi l'indirizzo, e si dichiarava contento che i miei interessi fossero «*mainly in the problems which the organic chemist confronts in his laboratory practice of everyday*», ed aggiungeva alcune considerazioni che mi sembra utile esporre oggi, nella loro prospettiva storica:

(...) these are the problems which quantum chemists are duty-bound to face and try to solve. All of the subjects you propose I am sure will repay research and we should discuss them each at length after your arrival. Right here I will make only a few brief remarks.

Concerning perturbation techniques, your subject (1), I agree that they should be developed. Recent papers by Pople in Proc. Roy. Soc. are relevant here, as is some unpublished work we ourselves have done along lines similar to those used by Moffitt, J. Chem. Phys. 22, 320 (1954). Essentially our idea was to systematize the treatment of *any* perturbed benzene, for example. Thus the several secular equations Pariser and I had for the nitrogen heterocyclic benzene analogues are now written as one.

Bonding power, your subject (2), is also apt. Here recent work of Fischer-Hjalmars, Arkiv Fysik 7, 165 (1953) may be of relevance; also the material in Park's thesis on intra-bond charge transfer effects on electronegativities (...).

Organic reactivity, your subject (3), is more important but more difficult to attack and more of a mystery to me personally. Your ideas will be most welcome; perhaps you can stimulate all of us to thinking more of reactivity than we have been. The recent work of Fukui attracts me; it would be interesting to examine it from a more rigorous point of view than he takes.

Partii per gli Stati Uniti (con un contributo del CNR per il viaggio) nel marzo 1957: imbarcato a Napoli la sera dell'8 sul piroscafo Augustus, sbarcai il 19 mattina a New York dopo una traversata burrascosa (ma ero stato tra i pochissimi passeggeri a non soffrire il mal di mare!) e giunsi a Pittsburgh in treno la sera del 20. La mia stanza di lavoro aveva una grande finestra che dava su Schenley Park. Conobbi la bellezza primaverile del parco, allietato da una varietà di uccelli e di fiori a me ignoti; seguì l'afa umida dell'estate, le foglie dorate degli alberi ginkgo in autunno, il fiume Allegheny gelato nel rigore invernale della Pennsylvania. In questo frattempo il lavoro sulla struttura elettronica della melamina era stato pubblicato ed ero a Pittsburgh quando ebbi alcuni estratti rispediti da Roma nel maggio 1957. Mi resi conto degli errori che Dewar aveva introdotto nel testo e da qui mandai a lui l'*errata-corrige* dattiloscritto, preparandone una dozzina di copie *mimeographed* da inserire nei miei estratti.

La discussione con Parr sul mio programma di lavoro ebbe come preliminare l'informazione, prescritta dalla *Sloan Foundation*, che avrei scelto il tema della ricerca in completa autonomia. Il mio discorso si intrecciò tuttavia con le riflessioni sul «legame a idrogeno» che avevo fatto molte volte con Carl Wulfman durante il nostro soggiorno al *Queen Mary College* (venuto dagli USA, insieme alla giovanissima moglie Connie, con una borsa di studio per ottenere il PhD presso l'università di Londra, egli era allora docente in un college a Defiance, Ohio). Noi ritenevamo che le proprietà di quello che i chimici chiamavano «atomo di idrogeno» mutassero in relazione alle condizioni in cui esso veniva a collocarsi tra altri atomi: propriamente esso era un protone, particella elementare, che trovandosi tra due coppie di elettroni distribuite secondo una opportuna geometria, generava una buca di potenziale asimmetrica (a due minimi). Poiché un tale protone era soggetto a movimenti vibratori in relazione alla temperatura della sostanza considerata, i fenomeni connessi al cosiddetto «legame a idrogeno» erano l'effetto di un comportamento che noi chiamavamo *proton delocalization*.

Supponevo che forse avrei potuto lavorare con Carl per sviluppare la nostra idea, e fu con questo progetto in mente che proposi a Parr un tema diverso da quelli elencati nella mia lettera del 4 gennaio: avviare un lavoro teorico sul legame a idrogeno, in termini generali, anche se con particolare attenzione al caso $O_1-H...O_2$ limitato ai cosiddetti «legami deboli», cioè quelli in cui può essere lecito trascurare le modificazioni della distribuzione elettronica indotte nelle due molecole coinvolte. Intendevo applicare il metodo MO introducendo le funzioni atomiche $2s$ e $2p$ dell'atomo di idrogeno, ritenendo che esse *dovevano* essere implicate nella manifestazione del potere legante del protone verso i doppietti elettronici degli atomi tra i quali esso era collocato. La ragione di questa scelta era connessa all'impostazione iniziale: non esisteva un caso di legame a idrogeno a se stante, ma una successione di casi nei quali la geometria lineare era caratterizzata da una distanza tra O_1 e O_2 variabile, con valori estremi che differivano fin oltre il 10%. E anche Carl Wulfman fu coinvolto nella ricerca progettata.

Questa proposta fu accolta ed iniziai subito il lavoro informando di tanto in tanto Parr sullo sviluppo di esso. Poiché una rassegna sul legame a idrogeno pubblicata oltre venti anni dopo ha considerato come parte innovativa di questo lavoro l'estensione della base funzionale dell'atomo H, ritengo utile cogliere questa occasione per esporre le opinioni che allora vennero scambiate su questo particolare aspetto.

In giugno-luglio Parr, che dava a Chicago un ciclo di otto lezioni, parlò a Robert Mulliken del lavoro che stavo facendo e in una lettera mi riferì il suo commento: «*your idea is worth testing, although he is not overly optimistic*». Aggiunse poi che Mulliken stesso, in un lavoro del 1950, aveva suggerito che tra le molecole o gli ioni di alcuni idruri, per esempio HCl^+ , potessero aversi interazioni (*overlap*) di tipo π ,²⁹ equivalenti per certi aspetti a considerare bivalente l'atomo di idrogeno. Mi resi conto che vi era stato un fraintendimento e il 1 luglio risposi con una lettera di chiarimento nella quale spiegai che trovavo poco utile l'idea di una interazione π poiché

(...) the stronger H-bonds are formed by X—H groups in which the (π/π) overlap is the lower: F—H, 0.15; O—H, 0.19; N—H, 0.26.

Riassumevo poi in dettaglio l'impostazione, evidenziando i quattro punti del lavoro avviato che ritenevo essenziali:

²⁹ R.S. MULLIKEN: Overlap Integrals and Chemical Binding. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72 (1950) pp. 4493-4503; citazione p. 4493: «*The overlap integral S , computed at the experimental bond distance R for the two AO's which overlap when a bond is formed, might reasonably be expected to form the basis of an even more satisfactory index of bond energy*» (corsivi nell'originale).

- a) four atomic orbitals ω_1 ω_2 θ_1 θ_2 accomodating four electrons;
 - b) the four atomic orbitals are coupled into two bond orbitals $\phi_1(\omega_1, \omega_2)$ and $\phi_2(\theta_1, \theta_2)$: this is tantamount to assume that there is not net charge migration from one bond (say O_1-H) to the other (say $H...O_2$), which seems to be the case in the hydrogen bond;
 - c) the electron distribution is assumed corresponding to an electron pair in each bond orbital ϕ_1 and ϕ_2 , and one antisymmetrized wave function, incorporating two parameters λ and μ is used for it;
 - d) the zero point of the energy is assumed that of $[\phi_1(\omega_1, \omega_2)] + [\phi_2(\theta_1, \theta_2)]$ at infinite separation of O_1 and O_2 .
- (...) What I planned to do at the present stage is to evaluate the energy for several values of the λ and μ parameters and avoid the computation of matrix elements for solving the secular equation related to the variational treatment.

Quest'ultima scelta era giustificata dal fatto che non si calcolava l'energia totale delle due molecole associate, ma solo una differenza, funzione del rapporto λ/μ tra i parametri prescelti e della distanza tra O_1 e O_2 (tre valori: 2,70; 2,85; 3,03 Å). Ovviamente vi fu una risposta. Le parti essenziali della sua lettera del 15 luglio, che più direttamente influì sul seguito del lavoro, sono le seguenti:

I had a good talk today with Mulliken about your problem, and I think we came up with something helpful, although I am sure he could have profited if you could have presented your ideas yourself.

First, lest you get too excited, I should say that his *concluding* remark was: «I wouldn't myself want to spend the time on it». Which is to say, he feels quite sure that there is nothing positive to gain. However, I did get him to see that there was some sense in your idea, by appealing to the analogy with the possible pi bonding in compounds XH. Since he himself had suggested the latter (...).

He came up with the best simple picture of your idea that I can imagine. Consider the basic structure $X-H:Y$. Suppose that we want to consider charge-transfer from Y to the X—H group. Where can an electron go? At the first glance there is only one place: into the *antibonding* X—H orbital, $\chi(X)-1s(H)$ roughly. But there is another possible place, of comparable energy, you in effect point out: unoccupied Rydberg-type orbitals of the X—H group, especially those on or near the H, directed towards Y. This led me to realize precisely what the best form for your second H orbital. (...) Clearly this would be a *tetrahedral* hybrid of 2s and 2p orbitals directed towards Y, orthogonal to 1s(H) and preferably also to $\chi(X)$. (...)

La nostra corrispondenza su questo tema si interruppe poco dopo perché anche io andai in vacanza (con Carl Wulfman su un lago nel nord Michigan) fino al 4 di agosto. Il lavoro andò avanti nei mesi successivi, con una pausa dedicata ad un tema imprevisto: il momento dipolare del *p*-benzochinone. Lo stimolo era stato la pubblicazione di un risultato anomalo: la molecola aveva momento dipolare di circa 1 debye, mentre la sua geometria simmetrica faceva prevedere il valore zero. Proposi come spiegazione che i movimenti torsionali deviavano mediamente fuori dal piano dell'anello i due gruppi C=O estremi della molecola, inducendo un momento che orientava la molecola nel campo elettrico. In circa un mese conclusi

il lavoro, superai con l'aiuto di Parr le osservazioni di uno dei *referees* e la breve nota fu accettata e pubblicata pochi mesi dopo.³⁰

Fui coinvolto occasionalmente nelle attività didattiche del dipartimento, ed all'inizio del nuovo anno, nel *Technical Report* del gruppo di lavoro di Parr, figuravano questi due contributi sul tema *Proton Delocalization*: - I. *General Introduction*, by L. Paoloni and C.E. Wulfman. - II. *The Hydrogen Bond*, by L. Paoloni. Il 9 aprile 1958, ormai prossimo alla partenza, esposi in un seminario i risultati del lavoro che, riuniti in una bozza di manoscritto, lasciai a Parr per una revisione. La stesura definitiva fu fatta per corrispondenza ed il testo venne inviato per la pubblicazione a fine luglio: sarebbe stato giusto che anche Parr avesse figurato come autore, ma fui influenzato dall'esperienza negativa fatta nel lavoro sulla melamina: io non lo proposi ed egli non me lo chiese. Oggi trovo questo lavoro meno interessante di quanto mi parve allora.³¹

Ripresi servizio all'Istituto Superiore di Sanità all'inizio di maggio 1958, trovandomi a fronteggiare i problemi posti da uno stipendio inadeguato alle mie necessità. In giugno, contattato dall'università di Puerto Rico che intendeva avviare una cattedra di chimica teorica, fui sul punto di accettare: visitai l'isola, dove fui bene accolto. Parr, cui avevo chiesto consiglio, mi inviò lo stralcio di una rivista che parlava dell'isola, e aggiunse in una nota manoscritta «*you could do worse than go there*». L'ambiente sociale che avevo veduto, ed al quale avrei dovuto appartenere, era troppo diverso da ciò che consideravo desiderabile per me e per l'educazione dei miei figli. Rinunciai. Verso la fine dell'anno, sollecitato dal direttore Marotta mi presentai per la libera docenza: egli suggeriva che fosse in *Chimica Fisica*. Io ritenevo *Chimica Teorica* la disciplina più appropriata, e mi rivolsi perciò a Bonino che propose al Consiglio Superiore della Pubblica Istruzione di includerla nell'elenco di quelle ammesse. Lui stesso fu il presidente della commissione davanti la quale ero unico candidato: tema della lezione «il legame a idrogeno». Questo fu il primo effettivo contatto con il mondo chimico universitario, ed il ricordo più caro di quella giornata sono le parole di stima che mi rivolse Mario Rolla, membro della commissione.

³⁰ L. PAOLONI: The Dipole Moment of p-Benzoquinone, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) pp. 3879-3883. Alla pubblicazione seguì l'invito da parte di Elliot Charney a parlare sul tema al *National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases* di Bethesda, Maryland, USA. La discussione in questo incontro fu anche lo spunto per ricerche successive di Charney, *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) pp. 578-580, che, dimostrata l'assenza di momento indotto e di birifrangenza Kerr, calcolò la elevata polarizzabilità molecolare come somma delle polarizzabilità di legame.

³¹ L. PAOLONI: Nature of the Hydrogen Bond, *Journal of Chemical Physics*, 30 (1959) pp. 1045-1058.

6. *Dall'amministrazione alla carriera universitaria, 1959-1968*

Nel tempo trascorso avevo potuto conoscere altri colleghi italiani attivi nel mio stesso settore di ricerca, leggendo i loro lavori ed incontrandoli in diverse occasioni: Valerio Magnasco a Genova, Salvatore Califano e Roberto Moccia a Napoli, Paolo Mirone a Bologna, Giovanni Giacometti a Padova, Giuseppe Del Re a Firenze. Ero responsabile del reparto di spettroscopia IR del Laboratorio di Chimica Terapeutica, con ampia libertà nella scelta dei temi di lavoro e dei collaboratori. Maurizio Cignitti, un giovane da poco laureatosi a Roma ed entrato nel Laboratorio di Chimica con altre mansioni, aveva chiesto al direttore dell'Istituto di poter lavorare con me. Ne fui lieto.

La ricerca sui composti curaro-simili era uno dei temi di lavoro del Laboratorio di Chimica Terapeutica: l'azione dei curari (rilassamento del muscolo per blocco della placca neuro-muscolare) era ritenuta connessa ad una struttura molecolare caratterizzata da due centri cationici separati da una distanza prossima alla lunghezza di nove-dieci legami C—C, tipo il decametonio, dicloridrato di una diammina $^+[\text{NH}_4(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_5\text{NH}_4]^+$. Poiché dai calcoli fatti sulle azine aromatiche e sulla melamina risultava che gli atomi di carbonio adiacenti a due gruppi amminici erano sede di una forte carica positiva, in una delle riunioni periodiche del Laboratorio proposi che si facesse la sintesi e lo studio farmacodinamico di molecole curaro-simili nelle quali almeno un catione di tipo ammonico fosse sostituito dal catione guanidinio $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$, una struttura piana-lenticolare per la quale il calcolo indicava che la carica cationica era centrata sull'atomo di carbonio. La proposta non fu considerata interessante.

Da una ricerca bibliografica sulle proprietà fisiologiche del cloruro di guanidinio trovai che esso ripristinava la conduzione dell'impulso elettrico nelle fibre nervose dalle quali era stato eliminato il catione sodio: la membrana mielinica delle fibre nervose è capace di distinguere il catione sodio dal catione potassio, ed è su questa sua proprietà che si fonda il meccanismo di conduzione del segnale elettrico nell'impulso nervoso. Ritenevo ciò spiegabile con l'ipotesi di una diversa geometria della solvatazione: supponevo che fosse trigonale per il catione sodio, tetraedrica per il catione potassio. Ne parlai con il fisiologo David Nachmanson, della Columbia University, che era venuto a visitare il Laboratorio di Daniel Bovet (premio Nobel per la medicina nel 1957). Nachmanson mi suggerì di scrivere una breve nota³² che avrebbe presentato in un convegno organizzato da Peter Debye a New York qualche mese più tardi.

Stimolato da questo risultato, mi proposi di indagare più a fondo le proprietà dei cationi alcalini sia nelle loro soluzioni acquose, sia in quelle dei rispettivi metalli

³² L. PAOLONI: Physiological effects of sodium and guanidinium ions in the light of their electronic structure. *Molecular Biology*, D. Nachmanson Editor, Academic Press, New York 1960, pp. 173-177.

disciolti in ammoniaca liquida i cui caratteri più noti erano la elevata conducibilità elettrica (quindi forma ionica del metallo disciolto) e il colore blu intenso. Mi resi conto che le soluzioni dei metalli alcalini in ammoniaca liquida, poco studiate nel trascorso decennio, erano di grande interesse: iniziai un loro studio sistematico con il proposito di scrivere una breve monografia in lingua italiana, utile sia per inserire il tema in un corso di lezioni, sia per i chimici che lavoravano in alcuni settori industriali (impiego di acetilene per la sintesi di monomeri destinati alla produzione di materie plastiche).

Il manoscritto che presentai al direttore era articolato in sei capitoli nei quali avevo raccolto i risultati ottenuti nelle ricerche sperimentali di oltre sessant'anni: 1) Misure termodinamiche. 2) Misure elettrochimiche. 3) Misure magnetiche. 4) Misure spettrofotometriche e fotochimiche. 5) Misure di diffrazione di raggi X. 6) Proprietà chimiche. Per far questo avevo riscontrato le tabelle dei lavori originali ricalcolando i risultati di gran parte delle misure ed introducendo, dove era il caso, le unità moderne appropriate, correggendo errori di stampa e di calcolo. Nel settimo capitolo riassumevo teorie e interpretazioni proposte da vari autori. Stampata la monografia, volevo esporre in una o due memorie il mio modello interpretativo ed i risultati di un calcolo quantistico sulle specie presenti nelle soluzioni di sodio. Il direttore non fu dello stesso parere. Mi chiese di suddividere il manoscritto in una serie di memorie da pubblicare sulla *Gazzetta Chimica Italiana*, e così feci. Nel 1963, invitato a Lille per partecipare al *Colloque Weyl*, primo convegno internazionale dedicato a tali soluzioni, appresi che le memorie pubblicate erano state tradotte in inglese, tra il novembre 1961 e il marzo 1963, a cura della *US Atomic Energy Commission*, su richiesta dello *University of California Radiation Laboratory*, di Berkeley.³³

Il 23 ottobre 1962, dopo alcuni contatti preliminari, insieme con Giuseppe Del Re costituimmo formalmente a Roma il *Gruppo di Chimica Teorica del CNR*, una piccola struttura organizzativa autonoma del Consiglio Nazionale delle Ricerche, con sede propria, ed una modesta disponibilità finanziaria (che aumentò quando, dopo il 1965, Vincenzo Caglioti ne fu il presidente): ci fu possibile far lavorare ospiti stranieri e disporre di fondi per partecipare a congressi in Italia ed all'estero.³⁴

³³ L. PAOLONI: Sulle soluzioni dei metalli alcalini in ammoniaca liquida. Nota I. Misure termodinamiche. *Gazzetta Chimica Italiana*, 90 (1960) pp. 1682-1699. Nota II. Misure elettrochimiche. *ibidem*, 91 (1961) pp. 121-144. Nota III. Misure magnetiche. *ibidem*, pp. 412-427. Nota IV. Misure spettrofotometriche e fotochimiche. Diffrazione di raggi X. *ibidem*, pp. 518-528. Nota V. Proprietà chimiche. *ibidem*, pp. 529-536. Nota VI. Interpretazione teorica. *ibidem*, pp. 787-803. Nota VII. La struttura elettronica delle specie presenti nelle soluzioni di sodio. *ibidem*, pp. 1063-1084. La loro traduzione inglese, curata dalla *USAEC* per lo *University of California Radiation Laboratory* di Berkeley, California, novembre 1961-marzo 1963, è identificata dai codici UCRL Trans. 741, 861, 902, 903, 944.

³⁴ Dopo alcune sedi provvisorie, quella definitiva fu in due locali dell'edificio locato dal CNR in Roma, Via Cornelio Celso n. 7, con assegnazione di fondi di ricerca dal 1963 al 1972. Essi furono impiegati per l'acquisto di arredi e di strumenti (calcolatrice, macchina da scrivere, libri,

Durante quegli stessi mesi, il corso degli eventi politici italiani provocò cambiamenti profondi nella condizione della ricerca scientifica in Italia. L'istituzione del ministero della Sanità, del quale l'Istituto Superiore diventava un organo tecnico (con larga perdita di autonomia), il collocamento a riposo del direttore Domenico Marotta (e la sua vicenda personale successiva), la rinuncia del successore pro-tempore Giordano Giacomello (ordinario nella Facoltà di Farmacia di Roma), la nomina di Marini Bettòlo a nuovo direttore, resero per me più attraente la prospettiva di un passaggio all'università. Fui perciò assai lieto quando il collega Filippo Accascina, nel dicembre 1962, mi offrì la possibilità di ottenere un incarico per l'insegnamento della Chimica Teorica nell'università di Palermo. Cambiò anche la mia posizione nell'Istituto di Sanità, poiché nel Laboratorio di Chimica ebbi a disposizione uno studio ed un laboratorio. Mi era possibile affiancare alla ricerca teorica un lavoro sperimentale, per il quale ottenni l'assegnazione di un borsista, Maria Livia Tosato. Con lei avviai un insieme di lavori intesi ad approfondire la conoscenza dell'anello della triazina simmetrica attraverso lo studio sperimentale di alcuni suoi derivati. La sua collaborazione, iniziata con lo studio della isomerizzazione termica della trimetossi-triazina, continuò con una serie di lavori nell'arco di diversi anni,³⁵ dopo che ella entrò a far parte del personale dell'Istituto. I lavori teorici connessi erano svolti con la collaborazione di Cignitti.³⁶

ecc.), per pagare in *part-time* una segretaria e per le spese di soggiorno di studiosi stranieri. Questo Gruppo del CNR continuò ad operare in Roma anche dopo che Del Re ed io, vincitori di concorso a cattedra, fummo chiamati dalle università di Napoli e di Palermo. Nel 1972 la sede di Roma fu chiusa, gli strumenti di lavoro ripartiti e trasferiti alle rispettive università, alle quali fu affidata la residua gestione dei fondi, fino a quando il *Gruppo di Chimica Teorica del CNR* cessò nel 1974.

³⁵ L. PAOLONI, M.L. TOSATO: (a) Forme tautomere di derivati ossigenati della 1,3,5-triazina. Nota III. Cinetica della trasformazione tautomerica della 2,4,6-trimetossi-triazina. *Annali di Chimica*, 54 (1964) pp. 897-922. (b) The Methyl Derivatives of Trithiocyanuric Acid. *Journal of the Chemical Society, Section C, Organic Chemistry*, 1966, pp. 909-910. (c) Proton-methyl cation exchange reaction: Methylation with a new methylating agent. *La ricerca scientifica*, 37 (1967) p. 258. (d) The N,N,O-trimethyl ester of cyanuric acid. *La ricerca scientifica*, 37 (1967) p. 259. (e) Forme tautomere di derivati ossigenati della 1,3,5-triazina. Nota V. Ricerche sul meccanismo della isomerizzazione termica della trimetossi-triazina mediante spettrometria di massa su molecole marcate (con G. NENCINI, T. SALVATORI). *Gazzetta Chimica Italiana*, 97 (1967) pp. 636-653. (f) The O,O,N-trimethyl ester of cyanuric acid. *La ricerca scientifica*, 38 (1968) pp. 552-553. (g) Tautomeric forms of oxy- and oxo-derivatives of 1,3,5-triazine. Part VI. Isomerization Mechanism and Thermal Stability of the Methyl Esters of Cyanuric Acid (con M. CIGNITTI). *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 5 (1968) pp. 533-544.

³⁶ M. CIGNITTI, L. PAOLONI: (a) Forme tautomere di derivati ossigenati della 1,3,5-triazina. Nota IV. Struttura elettronica della trimetossi-s-triazina e della sua forma tautomera triammidica. *Gazzetta Chimica Italiana*, 96 (1966) pp. 413-426. (b) The Electronic Structure of Groups of Isomeric Heteroaromatic Systems. I. Derivatives of 1,2,4-oxadiazole. *Theoretica Chimica Acta*, (Berlin) 7 (1967) pp. 383-401.

7. *Epistemologia, storia, e lavoro nell'università, 1968-1996*

Quando nel 1967 la Facoltà di Scienze dell'università di Palermo mise a concorso la cattedra di *Chimica Teorica*, mi fu possibile unire alle pubblicazioni anche la documentazione dell'attività didattica svolta. La terna deliberata dalla commissione comprendeva Roberto Moccia, Giuseppe Del Re e me al secondo posto. A fine gennaio 1968 la Facoltà di Palermo fece una doppia chiamata, Moccia sulla cattedra a concorso e me su *Chimica Quantistica*, appositamente istituita. Bonino chiese al Consiglio Superiore di approvare la mia nomina su questa cattedra. Dopo 18 anni avevo lasciato l'Istituto Superiore di Sanità. Nel novembre Moccia fu chiamato dalla Facoltà di Pisa ed io passai sulla cattedra di *Chimica Teorica*, posizione che ho conservato fino al collocamento a riposo (novembre 1996).

L'interesse agli aspetti epistemologici e storici del pensiero scientifico dei chimici, manifestato già nel contesto di alcuni dei lavori citati in precedenza, riguardava il problema dell'esistenza di sostanze la cui molecola non poteva essere inventata seguendo le regole prescritte nella tradizione classica del simbolismo della chimica organica. Dal 1964 evidenziavo (anche nell'attività didattica svolta a Palermo) le limitazioni imposte da tali regole rispetto alle più ampie modalità inventive inerenti all'applicazione della meccanica quantistica. Inoltre come libero docente dell'università di Roma, ero stato relatore di tesi per un giovane laureando in fisica, Antonio Ciampi, interessato a tali problemi.³⁷

In termini storici emergeva che la preferenza accordata dai chimici organici al metodo del legame di valenza (*Valence Bond*, VB) nella fase storica 1935-1960, aveva generato una certa confusione perché la cosiddetta *teoria della risonanza* era proposta (e intuita!) come la conferma quantomeccanica dei concetti tradizionali. La relazione tra questi concetti ed il metodo VB è descritta dallo stesso Linus Pauling nel paragrafo *Meaning of Chemical Valence Formulas*, paragrafo del suo testo classico che è opportuno rileggere (corsivi aggiunti):³⁸

³⁷ L. PAOLONI: (a) Sulle relazioni tra formula, struttura e funzione d'onda, con particolare riferimento allo stato di valenza dell'azoto nei nitroderivati e nei sidnoni. *Gazzetta Chimica Italiana*, 96 (1966) pp. 83-96. (b) Alcune considerazioni sul metodo dei legami di valenza applicato ai composti aromatici. *Gazzetta Chimica Italiana*, 96 (1966) pp. 97-102. (c) (con A.G. GIUMANINI): Sistemi eterociclici riferibili al sidnone ottenuti per combinazione di atomi C, N ed O in vari stati di valenza. *Gazzetta Chimica Italiana*, 96 (1966) pp. 291-310. (d) (con P. GRAMACCIONI e A. VACIAGO): The Electronic Structure of Tetra-azapentalene. *Theoretica Chimica Acta*, (Berlin) 5 (1966) pp. 102-111. (e) (con A. CIAMPI): Quantum Chemical Predictions Concerning Two Unknown «Mesoionic Compounds». *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 5 (1968) pp. 7-12. (f) (con A. CIAMPI): A Semiempirical Method Based on Geminal Functions. I. Extension of the Hückel Method to π - and n -Electrons. *Theoretica Chimica Acta*, (Berlin) 12 (1968) pp. 229-242.

³⁸ L. PAULING, E. BRIGHT WILSON: *Introduction to Quantum Mechanics. With Applications to Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1935, pp. 374-381, citazione da pp. 380-381.

(...) The discussion of the [previous] Section shows that, at least in certain cases, *the valence-bond picture can be correlated with an approximate solution of the wave-mechanical problem*. This correlation, however, is not exact in polyatomic molecules because functions corresponding to other ways of drawing the valence bonds also enter, although usually to a lesser extent.

Thus *the valence picture may be said to have a definite significance in terms of wave mechanics* in those cases in which one valence-bond wave function is considerably more important than the others, but *where this is not true the significance of the structural formulas is less definite. Such less definite cases are those which can be described in terms of resonance*. It is notable that the deficiency of the single structural formula in such cases has long been recognized by the organic chemist, who found that no single formula was capable of describing the reactions and isomers of such a substance as benzene. In a sense, *the use of the term resonance is an effort to extend the use of the valence picture*, which otherwise is found to be an imperfect way of describing the state of many molecules.

Nel volume sopra citato Pauling aveva esposto (paragrafo n. 41, pp. 314-325) una serie di considerazioni sul significato del termine *risonanza* nella meccanica quantistica al fine di segnalarne i limiti alla possibilità di una sua verifica sperimentale, verifica intrinsecamente non paragonabile a quella della risonanza nella meccanica classica. Queste cautele, pur se richiamate al termine della discussione sul caso del benzene per la cui energia di risonanza era data una precisa definizione (p. 378), sono rimaste tuttavia largamente ignorate. Tale definizione è stata poi estesa (1951) anche al metodo MO e di essa sono stati determinati anche i valori detti *termochimici* (ma non *sperimentali*!). Nel 1966, esaminando questo aspetto del problema, ho concluso che l'energia di risonanza è legata ad una fase storica ormai conclusa della teoria quantistica della struttura molecolare, ma è in se una grandezza fisicamente inesistente.³⁹

Nel 1955 è sorto il caso esemplare dei composti detti *mesoionici* (molecole eterocicliche penta-atomiche aventi proprietà aromatiche) perché la scrittura della loro formula imponeva di introdurre solo strutture risonanti *ioniche* (cioè con una separazione delle cariche). Secondo le «regole classiche» della valenza essi avrebbero avuto legami $=N\equiv C-O-$ oppure $\equiv N=N-O-$, cioè con azoto «pentavalente» (memorie citate alla nota 37 a,c,d,e), mentre la formula strutturale della molecola

³⁹ La estensione della definizione al metodo MO è stata fatta da R.S. MULLIKEN e R.G. PARR: LCAO Molecular Orbital computation of Resonance Energies of Benzene, and Butadiene, with General Analysis of Theoretical versus Thermochemical Resonance Energies, *Journal of Chemical Physics*, 19 (1951) pp. 1271-1278. Per i valori *termochimici* si veda, per esempio: L.F. FIESER and M. FIESER: *Introduction to Organic Chemistry*, D.C. Heath & Co. N.Y. 1959, pp. 64-65, che ne indicano il valore in 39 kcal/mole, aggiungendo come nomi alternativi *delocalization or overlap energy*. F. ALBERT COTTON and G. WILKINSON: *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text*, Interscience Publishers, 1962, p. 59: «the energy of the most stable canonical form can be estimated. Thermochemical studies show that the actual energy of benzene is some 35-40 kcal /mole lower.». Per la conclusione si veda la mia nota citata nel rif. 37-(b).

era ritenuta corretta solo se costruita secondo la regola base del metodo VB per la procedura costruttiva della relativa funzione d'onda.⁴⁰ Charles Coulson aveva descritto la peculiarità dei mesoionici come quella di sostanze per le quali «*no possible covalent bond structure can be drawn to represent the electron pairing*».⁴¹

Un caso paradigmatico di questo punto di vista è stato quello della 3-idrossipiridina: in un libro di testo del 1957 si affermava che per essa la struttura di piridone *is not possible*, ed in una monografia del 1959 si dichiarava che, «*from considerations of valency, [it] cannot assume an amide form*». Si trattava di opinioni fondate sul fatto che per tale struttura è nullo il «determinante-funzione d'onda» costruito secondo il metodo VB. Nel pubblicare i risultati di un calcolo dal quale risultava che la funzione d'onda MO del 3-piridone era del tutto conforme a quelle dei due isomeri noti e studiati da molti decenni, facemmo anche una sintesi dimostrativa dello 1-metil-3-piridone, registrandone lo spettro di assorbimento vibrazionale e gli spettri NMR in ossido di deuterio ed in esa-deutero-acetone. È stata la prima memoria pubblicata dalla rivista *Theoretica Chimica Acta* nella quale la parte sperimentale descrive il procedimento di sintesi di una sostanza: la sua *esistenza* dimostrava essere errate alcune interpretazioni della teoria VB.⁴² Un successivo calcolo delle funzioni d'onda in termini di *Localized Molecular Orbitals* mostrava infine che le formule classiche dei tre piridoni isomeri erano coerenti tra loro, quindi «*a reasonable approximation to their actual electronic structure*»:⁴³

(...) the electrons associated with the nitrogen doublet are localized in the lowest MO and those associated with the C=O group localized in the highest occupied MO. Moreover the main difference between 3-pyridone and its isomers seems to be the large delocalization of nitrogen doublet towards the adjacent carbon atoms.

It is perhaps worth mentioning that this conclusion gives to the old controversy on pentavalent nitrogen a historical perspective more fair to the supporters of classical formulae.

Con Mario Giambiagi e sua moglie Myriam Segre prendemmo in esame il ruolo concettuale ed il significato fisico del piano nodale nelle molecole aromatiche: verificare se i dati sperimentali relativi al benzene (spettri elettronici e vibrazionali, anisotropia della suscettività magnetica, *electron-proton hyperfine coupling constants*) rendessero *necessario*, in termini formali e sostanziali, cioè su base fisico-matematica, l'uso di funzioni atomiche aventi un piano nodale per descrivere la

⁴⁰ E. HÜCKEL: *Grundzüge der Theorie ungesättigter Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, 1938, p. 153.

⁴¹ C.A. COULSON: *Valence*, Oxford University Press, 2.nd edition, 1961, p. 386.

⁴² L. PAOLONI, M.L. TOSATO, M. CIGNITTI: The electronic Structure of Groups of Isomeric Hetero-Aromatic Systems. III. Hydroxy-Pyridines and Pyridones. *Theoretica Chimica Acta*, (Berlin) 14 (1969) pp. 221-231.

⁴³ G. BERTHIER, B. LEVY, L. PAOLONI: The electronic Structure of N-Methyl-3Pyridone and its Representation. *Theoretica Chimica Acta*, (Berlin) 16 (1970) pp. 316-318.

distribuzione (matrice densità) del sestetto elettronico aromatico (qualificato π) e le relative transizioni tra i livelli energetici. A tal fine ripetemmo il calcolo fatto nel 1938 da M. Goepfert-Mayer e A.L. Sklar, usando però le funzioni atomiche $2s$: risultò che «*it is possible predict the electronic transitions of benzene with the same accuracy*». Le mappe densità del sestetto elettronico calcolate a distanza di $0,35 \text{ \AA}$ dal piano molecolare furono calcolate usando sia le originali funzioni di Goepfert-Mayer e Sklar, sia le funzioni $2s$ da noi scelte come migliori. Il loro confronto conduceva a questa conclusione:⁴⁴

(...) the conjugation concept arises more clearly from the $2s$ orbital, because the density in the internuclear region far from the molecular plane is certainly higher. Chemical ideas related to the electron distribution of the aromatic sextet appear of no value for supporting a $2p\pi$ ground state description, since the electron density based on nodeless function works equally well if not even better.

Complessivamente avevamo dimostrato che la scelta della base $2p\pi$ era irrilevante. Le critiche dei *referees* del *Journal of Molecular Physics*, al quale l'articolo era stato inviato, furono oggetto di corrispondenza con l'*Editor* della rivista che aveva posto come condizione per accettarlo una riduzione del manoscritto così ampia che avrebbe reso impossibile esporre la tesi da cui ci eravamo mossi. Presentammo la memoria al I Convegno Internazionale dei Chimici Teorici di Espressione Latina, tenuto a Modena nel settembre 1969, presso *Società dei Naturalisti e Matematici* che ne pubblicò gli atti.

La costruzione assiomatica della chimica, che esponevo nel corso di chimica teorica sin dal 1966-67, trovò una sua prima formulazione organica⁴⁵ nel primo volume (1979) di un periodico che la casa editrice inglese Taylor & Francis (Oxford) aveva inteso dedicare alla didattica delle scienze sperimentali con intenti educativi marcatamente culturali. Proponevo che l'insegnamento della chimica nella scuola secondaria, abbandonata l'impostazione tecnica consueta, esponesse la struttura logica della disciplina e la sua evoluzione storica, e nel 1982 avevo pubblicato allo scopo una guida per gli insegnanti. Nel 1983-84 (nel quadro di un progetto di divulgazione scientifica, diretto da Mario Rigutti e contrattualmente sostenuto dall'editore Sergio Giunti di Firenze) avevo preparato un manoscritto, dal titolo *Conoscere*

⁴⁴ L. PAOLONI, M. SEGRE DE GIAMBIAGI, M. GIAMBIAGI: On the symmetry properties of the AO basis for the semiempirical MO-LCAO-CI description of aromatic systems. *Atti della Società dei Naturalisti e Matematici di Modena*, 100 (1969) pp. 89-105, citazione da pp. 101-102. I due collaboratori venivano da Buenos Aires: Myriam Segre era borsista presso il Laboratorio di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità (diretto da Mario Ageno), Mario Giambiagi ospite nella sede romana del Gruppo di Chimica Teorica del CNR (vedi nota 34).

⁴⁵ L. PAOLONI: Towards a Culture-based Approach to Chemical Education in Secondary School. The Role of Chemical Formulae in the Teaching of Chemistry. *European Journal of Science Education*, vol. 1 (1979) pp. 365-377. Per il ruolo dei postulati nel contesto chimico-quantistico si veda la nota di G. BERTHIER, M. DEFRANCESCHI, F. MOMICCHIOLI in *Folia Chimica Theoretica Latina*, vol. 20 (1992), pp. 1-20.

la chimica, pensato come testo per gli studenti che potesse affiancarsi alla guida destinata ai docenti. Dopo due anni di silenzio successivi alla consegna del manoscritto, nel 1988 l'Editore Giunti ha abbandonato il progetto e restituito una fotocopia del manoscritto con i materiali illustrativi. L'assiomatizzazione della chimica era stata riproposta anche nel 1985 al primo convegno del GNFSC a Torino.

L'attenzione agli aspetti storici della chimica, anche se presente nel contesto di alcune pubblicazioni e nella guida didattica sopracitata, ha avuto una sua concretizzazione nelle memorie lette nei successivi convegni del GNFSC.⁴⁶ In questa sede tuttavia vorrei ricordare due memorie che non hanno avuto come esito la pubblicazione nei volumi di tale serie. La prima riguarda la ricostruzione storica delle circostanze che portarono alla fondazione della *Gazzetta Chimica Italiana*, pubblicata nel volume dedicato a G.B. Marini Bettòlo in occasione del 75.mo compleanno.⁴⁷ L'altra è quella sui modelli stereochimici del benzene proposti tra il 1869 e il 1875. Gli storici che si erano occupati del tema, non avendo la possibilità di accedere a tutte le memorie originali, si erano dovuti affidare a citazioni frammentarie e ad analisi o riassunti posteriori che contenevano inesattezze. Da molti anni seguivo questo tema e conoscevo il ruolo dei protagonisti italiani, Wilhelm Körner ed Emanuele Paternò, derivato anche dallo studio delle carte di Stanislao Cannizzaro portato avanti dal 1988 in poi. Disponendo dei testi originali, mi fu possibile scrivere in inglese una messa a punto, che inviai a vari colleghi con i quali avevo rapporti da lungo tempo. Il testo finale, pubblicato⁴⁸ con la data del 1992 (anche se di fatto è apparso nel 1994) venne premiato dalla *History of Chemistry Division* della *American Chemical Society*.

APPENDICE 1

Origine della terminologia usata nel metodo M.O.

Con riferimento alla sede storica di questa relazione ho creduto opportuno dare una lista delle parole che Robert S. Mulliken ha segnalato, nel *Report on Molecular Orbital Theory* (1947-1949) citato al paragrafo 2, come una terminologia

⁴⁶ Le vicende personali e organizzative che portarono alla costituzione del GNFSC sono state oggetto di una documentata ricostruzione da parte di Luigi Cerruti nel saggio scritto per presentare la ristampa, a cura dell'Accademia dei XL, degli *Atti del I convegno di storia della chimica*, Torino 1986, Roma 2000, pp. XIX-LVII (La mia comunicazione è alle pp. 172-187, ma nella lista dei partecipanti, pp. LI-LIII, manca il mio nome).

⁴⁷ L. PAOLONI, G. PAOLONI: La fondazione della *Gazzetta Chimica Italiana*, 1870-1871. *Scritti di Storia della Scienza in onore di Giovanni Battista Marini-Bettòlo nel 75° compleanno*, a cura di A. BALLIO e L. PAOLONI, *Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL*, (Serie 5; 14), vol. 108 (1990) pp. 245-280.

⁴⁸ L. PAOLONI: The Stereochemical models of benzene 1869-1875: the conflicting views of A. Kekulé, W. Körner, J.A. Le Bel, J.H. van't Hoff. *Bulletin for the History of Chemistry*, N. 12, 1992, pp. 10-24.

nuova, ivi introdotta e definita. Esse sono tratte dalle sezioni *Glossary of Symbols and Terminology*, pagine ix-xiv premesse alle parti I-IV, e pagine ix-x premesse alla parte V, del *Report* stesso. L'aggiunta in parentesi trascrive la definizione originale (oppure descrive in italiano l'equazione) data nel testo.

atomic integral (a one-electron one-center theoretical integral)

bond integral (a one-electron two-center theoretical quantity)

electronic state (From here on, let us think in terms of any atom or molecule with n electrons, and let the λ 's represent either the ASO's (*atomic spinorbitals*) or MSO's (*molecular spinorbitals*). Let S denote the *electronic state*. By letting the antisymmetrizer \hat{A} operate on the spinorbital product $\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n$, construct an antisymmetrized spinorbital product $\hat{A}(\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n)$, which is a linear combination of $n!$ individual spinorbital product WF's. Their use as building-blocks was introduced by Slater in 1928. The standard symbol Φ_Λ will be used for the antisymmetrized WF corresponding to any particular spinorbital configuration Λ . Construct a set of linear combinations of all those Φ_Λ which are associated with one particular electron configuration to which the electronic state S belongs; with a proper choice of coefficients, these will be the desired WF's of state S .)

class I states (closed-shell electronic states)

additive partition (espressione dell'energia di un determinato stato elettronico molecolare come somma di integrali mono-elettronici e bi-elettronici)

subtractive partition (espressione dell'energia di un determinato stato elettronico molecolare come differenza tra somma di energie mono-elettroniche e somma di integrali bi-elettronici)

hamiltonian (one-electron Hamiltonian, exact or approximate)

core hamiltonian

ionic hamiltonian

compromise hamiltonian (operatore dell'energia elettronica nel quale sono introdotte quantità empiriche, quale lo *atomic integral*, per l'energia di un elettrone nel campo del nucleo A , dedotto dai potenziali di ionizzazione, e il *bond integral*, per l'energia di un elettrone nel campo di due nuclei A e B , di regola adiacenti, dedotto da misure spettroscopiche)

best-compromise AO's

best MO's

LCAO (state oppure ionic) hamiltonian, (operatore dell'energia elettronica adattato-conveniente al contesto in cui si costruisce la funzione d'onda con l'approssimazione LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

LCAO family (it is necessary to use the *same* set of AO's in constructing all the MO's of *any one LCAO family*. We must then compromise by using AO's that give the best average results for the whole LCAO family. (...) It appears that the *best-compromise* AO's here, and therefore very likely for LCAO MO approximations in general, are probably close to free-atom AO's.)

Questa lista segna quindi l'origine storica di termini e locuzioni che si incontrano in letteratura e in vari libri di testo adottati nei corsi di chimica.

APPENDICE 2

Materiali archivistici e bibliografici

La documentazione archivistica citata, anche se in atto conservata nel mio archivio personale, sarà consultabile presso l'Archivio Centrale dello Stato, in Roma, carteggio professionale libero dal vincolo della corrispondenza privata.

La documentazione bibliografica in mio possesso sarà disponibile presso la biblioteca dell'Accademia delle Scienze detta dei XL, in Roma.