



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
140° (2022), Vol. III, fasc. 1, pp. 121-129
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-51-5

Storia e valutazione della applicazione della teoria dei gruppi alla tabella periodica degli elementi

ANTONINO DRAGO

Università “Federico II” di Napoli (Italia)
E.mail: drago@unina.it

Abstract – Since almost a century some scholars attempted to formalize the periodic table of elements by means of symmetries. First, the present paper reviews the specific literature. The two main methods are illustrated: the Atomic Physics Approach and the Elementary Particle Approach. However, the various results are still unsatisfactory because twelve symmetry groups are possible. The comments in the literature on the subject are reviewed. Further considerations are added by intending symmetries not only as a mathematical technique, but also as an introduction to a new conception of the foundations of a scientific theory. This conception is based on two mutually independent dichotomies, one on the kind of infinity and another on the kind of theoretical organization. They suggest that classical chemistry, and hence periodic table, has to be reformulated just through group theory and moreover non-classical logic, which plays an essential role even in the notion of symmetry. A program for achieving this reformulation is presented.

Keywords: Periodic table, Group theory, Atomic Physics Approach, Elementary Particle Approach, Baruton, Critical remarks, New suggestions, Non-classical logic

Riassunto – Da quasi un secolo alcuni studiosi hanno tentato di formalizzare la tavola periodica degli elementi mediante le simmetrie. Per prima parte il presente lavoro passa in rassegna la letteratura specifica. Vengono illustrati i due metodi principali: l’Approccio di Fisica Atomica e l’Approccio delle Particelle Elementari. Tuttavia, i vari risultati sono ancora insoddisfacenti perché sono possibili dodici gruppi di simmetria. Si esaminano i commenti in letteratura sull’argomento. Si aggiungono considerazioni sulle simmetrie intendendole non solo come tecnica matematica, ma anche come introduzione a una nuova concezione dei fondamenti di una teoria scientifica. Questa concezione si basa su due dicotomie indipendenti, una sul tipo di infinito e l’altra sul tipo della organizzazione teorica. Esse suggeriscono che la chimica classica, e quindi la tavola periodica, deve essere riformulata proprio con la teoria dei gruppi e inoltre con la logica non classica, che gioca un ruolo essenziale anche nella nozione di simmetria. Viene presentato un programma per realizzare questa riformulazione.

Parole chiave: Tavola periodica, Teoria dei Gruppi, Approccio di Fisica Atomica, Approccio delle Particelle Elementari, Baruton, Osservazioni critiche, Nuove suggerimenti, Logica non classica

1. Introduzione all'uso dei gruppi in Chimica¹

La teoria generale dei gruppi è una branca della matematica. Tra i vari sistemi matematici quello di un gruppo ha la struttura più semplice. La sua applicazione a un dominio scientifico specifico di (fisica o) chimica richiede l'uso di teorie e/o modelli fisico-chimici. Nel seguito la teoria dei gruppi continui sarà applicata al fine di interpretare la tabella periodica degli elementi (TP); lo si farà in collegamento con specifici aspetti fisici e chimici; per es. gli studiosi hanno ottenuto il risultato che vedremo poi, il gruppo $SO(4,2) \times SU(2)$, utilizzando la meccanica quantistica insieme a metodi perturbativi e variazionali. Occorre avvertire subito che i risultati ottenuti sono solo approssimativi, perché si cerca di rappresentare il complesso delle tantissime caratteristiche della TP mediante la teoria dei gruppi, che invece è basata su pochi parametri. È infine da notare che finora i contributi maggiori a questo campo di ricerca sono venuti solamente da fisici.

Per introdurci in questo tipo di ricerca consideriamo i gruppi potenzialmente utili per un atomo simile a H. Ad esempio, si potrebbe pensare di caratterizzarlo con il gruppo delle simmetrie spaziali in tre dimensioni $O(3)$,² o al meglio con quello delle simmetrie ortogonali speciali³ $SO(3)$, che è isomorfo al gruppo delle rotazioni di un punto in R^3 . Essendo un gruppo di simmetria geometrica, esso lascia invariate sia la parte cinetica della Hamiltoniana H , sia la parte del potenziale; ovvero, i generatori del momento angolare orbitale (L_1 , L_2 e L_3) di $SO(3)$ commutano con H . Poiché per l'atomo di idrogeno la soluzione della equazione agli autovalori della Hamiltoniana $H\psi = E\psi$ riguarda solo il numero atomico n ,⁴ allo-

ra esistono multipletti (o molteplicità, o degenerazioni) che sono distinti dai diversi valori dei numeri quantici successivi: l , m e spin. Quindi il gruppo $SO(3)$ è incompleto già per l'atomo di idrogeno, perché le sue rappresentazioni irriducibili⁵ non spiegano i multipletti, a incominciare da quelli dei livelli di energia del momento orbitale $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ del campo di Coulomb (cioè il fatto che le subshell ns , np , nd , ecc. hanno la stessa energia). Questa degenerazione potrebbe essere considerata come additiva o, come si è detto, "accidentale"; oppure si può pensare che questo gruppo di simmetria sia incompleto; il che spinge a cercare un gruppo di simmetria più grande. Ciò è quello che appunto ha fatto Fock nel 1935; che ha pensato ad un gruppo di rotazioni nello spazio-tempo a quattro dimensioni di Minkowsky, $SO(4)$; con esso ha ottenuto una spiegazione delle suddette "degenerazioni accidentali" dell'atomo di idrogeno (salvo quelle dello spin).

Questo gruppo include più simmetrie di quelle geometriche; in questo senso è di "invarianza dinamica". Nel seguito poi si useranno gruppi detti (malamente)⁶ di "non invarianza"; in ciascuno non tutti i generatori commutano con l'Hamiltoniana, cioè non tutti sono invarianti del moto; essi servono a collegare stati a differenti livelli di energia, in modo da dare l'intero spettro energetico (o mass energy) del sistema. In tal caso il lavoro si complica. Ovviamente, occorre che i generatori del gruppo commutante con l'Hamiltoniana sia rappresentato da un sottogruppo dei generatori; ma il gruppo generale è da trovare in maniera induttiva.

2. La introduzione delle simmetrie per l'atomo di idrogeno: Vladimir Fock

I lavori pionieristici sull'atomo di idrogeno sono stati compiuti da Niels Bohr, Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli e Erwin Schroedinger. Nel 1926 Pauli ha adottato un approccio locale: in analogia alle trattazioni del siste-

$2l+1$), il numero quantico di spin, o momento magnetico intrinseco, che ha solo due valori: $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

⁵ La rappresentazione di un gruppo è data da matrici complesse quadrate (cioè $m \times m$). Un rappresentazione è unitaria se $MM^\dagger = M^\dagger M = I$, quindi $M^\dagger = M^{-1}$ (dove M^\dagger è la trasposta coniugata di M). È irriducibile se, grosso modo, non è riducibile ad una matrice composta da una serie di sottomatrici sulla diagonale e il resto 0.

⁶ Purtroppo le dizioni "dinamico" e "non invariante" vengono usate senza un accordo comune. Si veda [9 pp. 276-279]. Nel seguito adotterò le definizioni date da questo libro.

¹ Per brevità debbo dare per noti i seguenti concetti: gruppo di trasformazioni, generatori del gruppo, moltiplicazione di gruppi e catena di gruppi, rappresentazione, rappresentazioni irriducibili, multipletto, degenerazione dei livelli energetici. Per una ottima introduzione all'argomento vedasi [9 parte I]. Alla sua bibliografia rimando il lettore che voglia le referenze precise degli scritti qui indicati con solo l'autore e l'anno.

² $O(3)$ è il gruppo delle simmetrie ortogonali, cioè tali che la matrice rappresentativa di una trasformazione A gode la proprietà $AA^T = A^T A = I$ e quindi $A^T = A^{-1}$ (dove A^T è la trasposta di A); il suo determinante è ± 1 .

³ Speciali perché la matrice di ogni trasformazione ha determinante 1; cioè, esse comprendono le sole rotazioni, senza le inversioni, le riflessioni e le riflessioni-rotazioni.

⁴ Ricordo i numeri quantici di un elettrone: n , il numero atomico dell'atomo a cui appartiene; l , il momento angolare orbitale (che prende i valori $0, 1, 2, \dots, n$); m , il numero quantico magnetico (che prende i valori: $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$; quindi di dimensione

ma planetario ha usato il vettore di Runge-Lenz A^7 ; ha ottenuto tutte le degenerazioni (salvo quelle dello spin). Pochi giorni dopo Schroedinger ha pubblicato la sua equazione quantistica con la quale tutto il mondo chimico è apparso potenzialmente calcolabile; in particolare egli ha spiegato gli spettri dell'atomo di idrogeno. Sembrava che non fosse rimasto nulla da aggiungere. Invece nel 1935 Fock sviluppò ancora di più l'approccio di Schroedinger.

La premessa fisica di Fock è la equazione di Schroedinger dell'atomo di idrogeno (o qualche altro atomo simile) in R^3 , o più in generale la Hamiltoniana del detto sistema. Egli ha applicato all'equazione una trasformata di Fourier, cioè è passato ad una equazione integrale espressa nelle quantità di moto (quindi egli ha assunto un approccio globale e di matematica che non usa l'infinito in atto). Poi con una proiezione stereografica l'ha tradotta nella equazione integrale per un punto ruotante sulla superficie di una sfera quadridimensionale (rotore libero in R^4).

Un anno dopo Valentine Bargmann ha riconosciuto nel suo lavoro, che è di natura analitica, una natura grupppale: ha indicato il gruppo ortogonale speciale quadridimensionale, $SO(4)$, che fornisce una simmetria esatta di tutti gli orbitali dell'atomo di idrogeno. Elaborando i risultati di Fock, egli ha dimostrato che la simmetria del gruppo $O(4)$ dell'atomo di idrogeno nasce dalla conservazione di due costanti del moto: la quantità di moto angolare in tre dimensioni L e il vettore A ; e questi due sono proprio i generatori del gruppo suddetto⁸. È quindi dal vettore A che nascono le trasformazioni nascoste del problema, quelle oltre le geometriche. Alle rappresentazioni irriducibili del gruppo $SO(4)$ corrispondono i numeri di occupazione a guscio chiuso per modelli di molte particelle non interagenti, catturate in un potenziale coulombiano attrattivo. Questi sono i co-

siddetti «numeri magici» corrispondenti ai periodi dell'atomo di H: 2, 8, 18, 32, 50⁹.

Questa è stata la prima spiegazione teorica grupppale (che non tiene conto degli effetti relativistici) dello spettro dell'atomo di H quantistico con la sua struttura a guscio, le degenerazioni e i «numeri magici».¹⁰

3. Due diversi approcci: APA ed EPA e i loro risultati

Un chimico può incontrare i gruppi nello studio delle simmetrie della Hamiltoniana; esse danno le soluzioni di quella equazione con un semplice calcolo algebrico. Però è chiaro che questo metodo si complica terribilmente quando dalla Hamiltoniana dell'atomo di H si passa a quelle degli atomi più grandi; nonostante i progressi della meccanica quantistica e della chimica computazionale, la dinamica interna dei sistemi a molti elettroni è ancora avvolta nella nebbia. Perciò è utopico cercare di ricavare il gruppo di simmetria del sistema operando matematicamente sulla Hamiltoniana, così come ha fatto Fock in un caso semplice. Quindi il suo metodo non può essere ampliato ad interpretare la intera TP.

L'approccio di Fock è stato chiamato da Valentin N. Ostrovsky "Atom Physical Approach" (APA). Ma esiste un altro approccio per applicare la teoria dei gruppi alla TP: è stato chiamato, sempre da Ostrovsky, "Elementary Particle Approach" (EPA), perché opera similmente all'applicazione della teoria dei gruppi alla pletora di particelle elementari in Fisica. Esso è indipendente dalla Hamiltoniana, ma si collega ad altri aspetti fisici e chimici del sistema; ed utilizza gruppi più complicati, quelli detti non invarianti.

Per indirizzare il lettore indico subito con una tabella i due metodi con i quali sono state date soluzioni al problema, più i relativi risultati.

⁷ Il vettore di Runge-Lenz è definito da: $A = p \times L - mk\check{r}$, dove m è la massa del punto materiale, p è il vettore quantità di moto, v la velocità, $L = r \times p$ è il vettore momento angolare, k è il parametro che descrive l'intensità della forza centrale, r è il vettore posizione della particella e $\check{r} = r/r$ è il corrispondente vettore unitario, dove r è il modulo di r .

⁸ Il gruppo $O(4)$ ha un gruppo localmente isomorfo: $SU(2) \times SU(2)$ (dove SU è il gruppo speciale delle trasformazioni unitarie; esso algebricamente coincide con $O(3) \times O(3)$); i due gruppi corrispondono ai due unici potenziali che danno traiettorie chiuse, quelli di Coulomb e di Hooke; perciò, ci sono solo due possibili gruppi per descrivere l'atomo di H.

⁹ Però il risultato grupppale di Fock per l'atomo di idrogeno $O(4)$ è eccessivo, perché applica solo quella parte delle sue rappresentazioni irriducibili per le quali vale $j_1 = j_2$ (questa è una relazione tra gli auto valori degli operatori vettoriali L ed A).

¹⁰ Novaro [7] sostiene che la comprensione teorica di un sistema o di un fenomeno è più profonda quando è ricondotta a geometria. Partendo da una Hamiltoniana opportunamente modificata, e utilizzando la regola di Madelung $(n + l, n)$ costruisce, elettrone dopo elettrone, le shells. Ha ottenuto sia $O(4)$ sia lo stesso gruppo che nel seguito vedremo essere stato ottenuto con altro metodo da Barut: $SO(4,2) \times SU(2)$.

Tabella 1 – I due tipi di applicazione della teoria dei gruppi alla tabella periodica.

Autore principale	Metodo	Gruppo	Risultato
W. Pauli (1926) V. Fock (1935) V. Bargman (1936)	Atomic Physics Approach (APA)	SO(4) Gruppo dinamico delle trasformazioni ortogonali speciali in quattro dimensioni per l'atomo di idrogeno.	Tre numeri quantici Degenerazioni dei livelli energetici Numeri magici
A.O. Barut (1972) + vari altri	Elementary Particle Approach (EPA)	SO(4,2)×SU(2) Gruppo delle trasformazioni speciali ortogonali in quattro dimensioni (è incluso nel gruppo delle trasformazioni conformi a cui appartiene il gruppo di Lorentz), moltiplicato per il gruppo delle trasformazioni speciali unitarie in due dimensioni al fine di rappresentare anche lo spin.	Quattro numeri caratteristici, Raddoppio della periodicità ($n+l$ pari o dispari) Regola di Madelung (?)

N.B. Il gruppo di Barut include un gruppo SU(2) che permette di raddoppiare il numero di stati descritto da SO(4, 2) e così tener conto dei due valori dello spin di ogni elettrone. Con più precisione, Barut ha proposto per la TP una catena di gruppi: $SO(4,2) \supset SO(3,2) \supset SO(3) \times O(2)$ (dove ricordo che il segno \supset indica inclusione, qui tra gruppi). Vicino alla regola di Madelung ho posto un (?) perché questo risultato è stato preteso da Barut ed altri, ma ancora non è assicurato.

4. Il metodo EPA: il risultato dell'autore principale, O.A. Barut

Heisenberg ha iniziato questo approccio quando nel 1932 ha assimilato protone e neutrone ad un unico oggetto a due stati soggetti a simmetria. Poi, per risolvere il problema della struttura nucleare secondo il modello a guscio del nucleo altri fisici hanno postulato il gruppo SU(3) come simmetria delle particelle. Nei decenni successivi sono state scoperte svariate particelle elementari. Negli anni '60 esse sono state considerate come un multipletto di un gruppo di simmetria secondo la famosa strategia dell' "ottuplice via" sulle rappresentazioni irriducibili del gruppo SU(3); esse hanno consentito di prevedere particelle elementari ignote perché solo con esse si completava l'ottetto delle rappresentazioni irriducibili del gruppo. Quindi, i fisici della teoria più avanzata in Fisica si sono comportati rispetto alle particelle elementari così come un secolo prima il chimico Dmitri Mendeleev si comportò rispetto agli atomi nella TP!

Nel 1970 Neubert ha auspicato in termini generali che si applicasse questo nuovo tipo di studio alla Chimica. Esso è stato iniziato nel 1971-72 con i lavori indipendenti di Asim O. Barut, Yuri B. Rumer e Abram I. Fet; poi Otavio Novaro, Yury N. Demkov e Valentin N. Ostrovsky.

I lavori più importanti sono quelli di Barut e in sottordine Fet. Il loro metodo è stato di considerare sia il caso di atomi neutri sia quello di atomi fortemente ionizzati. Essi hanno formalizzato matematicamente i diversi «stati» di "materia atomica", o di una "superparticella" come multipletti di un qualche gruppo di simmetria dina-

mica. D'altronde anche Mendeleev considerava gli elementi chimici senza riferirsi alla loro struttura interna, allora ignota, ma solo alla loro periodicità: "Fet e Barut non hanno trattato gli elementi chimici come oggetti distinti, ma come stati differenti di una superparticella, che poi fu chiamata *barutone*, in onore di Barut per i suoi molti contributi alla scoperta delle simmetrie della TP. In altre parole, gli elementi chimici non sono stati trattati come particelle fisiche concrete con una sottostruttura interna... Questo [loro] approccio aveva almeno due vantaggi cruciali. Primo, trattando gli elementi chimici come stati di *un unico* sistema quantistico, la TP veniva studiata come un intero; invece con l'APA, ogni elemento chimico era trattato come sistema quantistico *separato*. In secondo luogo, togliendo agli atomi il loro contenuto fisico, il legame [problematico della Chimica] con la meccanica quantistica è stato completamente abbandonato... Un altro vantaggio [dell'EPA è stato che]... Fet e Barut poterono tentare di comprendere la sottostruttura degli elementi e dare maggiore luce sulla dinamica quantistica interna ad un sistema di molti elettroni". [10, pp. 16-17].

In questo approccio la Hamiltoniana non viene presupposta; può anche non esserci nel senso usuale. La scelta del gruppo tra gli infiniti gruppi matematici non è ricavata da ipotesi superiori; piuttosto, secondo un approccio fenomenologico ed euristico, essa viene indirizzata da: ipotesi plausibili, informazioni empiriche, ipotesi *ad hoc* e anche il procedere per tentativi. In definitiva, il gruppo di simmetria viene semplicemente postulato. Una volta ipotizzato un dato gruppo non invariante, occorre trovare uno dei suoi sottogruppi in cui tutti i gene-

ratori commutano con H ; esso è il gruppo di simmetria cercato. A causa anche di questa ricerca, il gruppo non è determinato a priori e quindi l'approccio EPA non dà una soluzione unica.

Dopo i risultati dell'APA, già sappiamo che l'atomo di H è invariante alle simmetrie rotazionali non solo di R^3 ma di R^4 , cioè al gruppo $SO(4)$. Poiché gli elementi chimici possono essere etichettati con lo stesso insieme di quattro numeri quantici utilizzato per descrivere gli orbitali di H, il gruppo $SO(4)$ è la base ideale per descrivere la simmetria del barutone. Si tratta allora di generalizzare questo gruppo.

L'EPA applicato al barutone può essere presentato così. Il gruppo $SO(3)$ contiene gli operatori che cambiano il momento magnetico m . Il gruppo $SO(4)$ permette di shiftare il numero orbitale l in una data n -shell. Per avere operatori che spostano su è giù il numero principale n (quello dell'energia), occorre un gruppo $SO(2,1)$ (dove l'1 indica che la metrica del gruppo a tre dimensioni ne ha una negativa). Tutti assieme questi gruppi danno ($6+3 =$) nove operatori infinitesimi. Ma essi non commutano tra loro. Per avere questa proprietà occorre aggiungere altri sei operatori; si ottiene una struttura a sei dimensioni con la metrica che è negativa su due di esse, $SO(4,2)$ [9 p. 222].

Questo gruppo è del tutto naturale per descrivere il gruppo di simmetria della TP. Primo: la chimica è determinata, dentro e fuori l'atomo, dall'interazione elettromagnetica; e dall'inizio del Novecento sappiamo che le equazioni di Maxwell del campo elettromagnetico sono covarianti sotto il gruppo conforme nello spazio di Minkowski; questo gruppo è isomorfo a $SO(4,2)$. Secondo: come Barut ha dimostrato, $SO(4,2)$, che descrive le trasformazioni conformi dello spazio-tempo, è il massimo

gruppo di non invarianza per un atomo simile a H che tenga conto di tutti i soliti numeri quantici spettroscopici, con i quali si descrivono atomi complessi nell'approssimazione di un campo centrale. Terzo, ovviamente, $SO(4,2)$ contiene come sottogruppi $SO(4)$ e infine il gruppo di simmetria geometrica per qualsiasi atomo complesso, $SO(3)$ ¹¹.

Dal punto di vista della simmetria $SO(4,2)$, qualsiasi orbitale di H può essere trasformato in qualsiasi altro orbitale; quindi il gruppo $SO(4,2)$ può trasmutare qualsiasi elemento chimico in qualsiasi altro elemento. Lo si può paragonare alla capacità dell'antica pietra filosofale, benché le trasformazioni indotte dal gruppo conforme non sono ovviamente di natura fisica, ma semplicemente matematiche [10 p. 18].

Con più precisione, Barut ha proposto per la TP la catena di gruppi: $SO(4,2) \supset SO(3,2) \supset SO(3) \times O(2)$. Ma poiché esso non è contenuto in un più grande gruppo non compatto, esso contiene due rappresentazioni distinte di $SO(3,2)$; quindi bisogna distinguere due serie di atomi, con $n+l$ o pari o dispari (per alcuni autori esse corrispondono alle due curve dei potenziali di ionizzazione). Con quel gruppo Barut è riuscito per primo a dare una spiegazione della *Aufbau*, cioè a ripetere la regola di Madelung.

Tralascio la pur molto interessante soluzione di Tysen e Ceulemans [9 cap. 14] perché ricorre ad una algebra non lineare, un campo di studi così ampio da dare troppe possibilità.

¹¹ Un altro motivo di interesse per l'approccio $SO(4,2) \times SU(2)$ riguarda le molecole. Il punto di partenza è la descrizione di una molecola di N-atomi con il prodotto diretto $[SO(4,2) \times SU(2)] \times^N$.

5. Thyssen e Ceulemans: I molti risultati possibili

Per completezza, menziono tutti i risultati mediante una tabella.

Tabella 2 – Le interpretazioni della tavola periodica degli elementi mediante gruppi di simmetria (Tavola 13.7 di [9 p. 361]).

<i>Autore</i>	<i>Anni</i>	<i>Catena di sottogruppi</i>
Barut Odabasi	1972 1973, 2010	$SO(4,2) \supset SO(3,2) \supset SO(3) \times O(2)$ $SO(4,2) \supset SO(3,2) \supset SO(3) \times O(2)$
Ostrovsky	1980-2006	$O(4,2) \times SU(2)_s \times SU(2)_T \supset O(4,2) \times SU(2)_s \supset O(4,2) \times U(2)_s \supset O(3)$
Novaro e Berrondo Berrondo e Novaro	1972 1973-2010	$SU(2) \times SU(2) \times SU(2) \supset O(4) \supset SO(3)$ $E(4) \supset SU(2) \times SU(2) \times SU(2) \supset O(4) \supset SO(3)$
Rumer e Fet Konopel'chenko e Fet Byakov et al. Fet Fet	1971 1972 1974-1975 1976-1977 1979-1981 1989-2010	$Spin(4) \supset SU(2)_M, SU(2)_C$ $SO(2,4) + R \supset SO(2,4) \supset SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$ $SO(4,2) \times SU(2) \supset Spin(4) \times SU(2) \supset SU(2)_C \supset SU(2)$ $SO(4,2) \times SU(2) \supset Spin(4) \times SU(2) \supset SU(2)_C \supset SU(2)$ $O(4,2) \times SU(2) \times Z_2$ $O(4,2) \times SU(2) \times SU(2)$
Kibler and Negadi	1989-2007	$SO(4,2) \times SU(2) \supset SO(4) \times SU(2) \supset SO(3) \times SU(2) \supset SU(2)$
Thyssen e Ceulemans	2013	$SO(4,2) \times SU(2) \supset SO(3,2) \times SU(2) \supset SO^*(4) \times SU(2)$

Tra le 12 proposte elencate quella del gruppo $SO(4,2) \times SU(2)$ è maggioritaria (5 su 12).

6. Note critiche

Occorre sottolineare che il primo problema che incontrano ambedue gli approcci è che non è chiara la TP (anche a causa della incertezza della posizione di alcuni elementi: ad es. quella di He). Quindi, a causa delle ambiguità della TP da formalizzare le simmetrie debbono scegliere come e che cosa rappresentare.

Vediamo i risultati. Essi sono parziali, limitati e anche approssimativi. La teoria dei gruppi è inevitabilmente basata su pochi parametri, mentre invece la TP ha tantissime caratteristiche. È chiaro allora che la interpretazione della TP con le simmetrie è solo un tentativo di ridurre a poche caratteristiche la enorme complessità della tabella. Quindi i risultati sono necessariamente astratti rispetto alla TP quale è nella pratica chimica.

I risultati dell'APA riguardano poco più dell'atomo di H. L'EPA dà i pochi aspetti della TP che abbiamo visto in precedenza. A prima vista ambedue danno una *classificazione* degli elementi della TP; essa è anche una *spiegazione*, ma solo parziale.

Eric Scerri ha criticato l'EPA perché cerca dati fenomenologici della TP per inserirci le simmetrie più adatte, senza fare così una “vera” applicazione dei gruppi (che cioè discenda da dei principi). Un'altra critica è che ogni soluzione non ha alcuna connessione con la dinamica in-

terna degli elementi chimici; in particolare, il baruton è senza neutroni. Inoltre Condon e Odobasi non accettano la doppia serie di elementi della soluzione di Barut e con ciò mettono in discussione la validità di tutta la sua catena di gruppi. Più in generale Ostrovsky sostiene che

i principi metodologici più generali non sono ancora sufficientemente sviluppati. Gli schemi formali sono talvolta elaborati a spese della chiarezza delle relazioni tra fisica e chimica. Gli sviluppi di teoria dei gruppi spesso sono fondati non su una base *ab initio*... [Gli] aspetti come la non unicità degli schemi della teoria dei gruppi o i vantaggi relativi degli approcci alternativi non hanno ricevuto una appropriata attenzione. Stranamente, in alcuni casi resta oscura anche la questione basilare di come la struttura della Tabella periodica è rappresentata dagli schemi matematici. [9, p. 265]¹²

La critica ai risultati dell'EPA può essere estremizzata dicendo che essa porta solo ad un semplice artefatto che appare attraente solo perché traduce una realtà chimica in linguaggio matematico. Il chimico quantistico Pekka Pyykkoe giunge alla conclusione che questa lunga ricerca mostra che “non esiste un vero [deep] principio grupale” per la TP.

¹² Questa sua critica sintetizza due pagine e mezzo di considerazioni critiche dettagliate, poste alla fine del suo lavoro [8 pp. 304-306].

Però, occorre notare che mentre Mendeleev, basandosi su dati empirici, ha indicato nella TP un solo parametro (poi identificato col numero atomico), le simmetrie indicano quattro parametri, che coincidono con quelli tipici di ogni elemento secondo la spettroscopia e la meccanica quantistica (benché l'EPA, essendo molto astratta, non sa identificarli con quelli quantistici). Quindi i risultati dell'EPA si avvicinano ad indicare la *struttura* della TP, benché per ora la proposta più interessante, quella di Barut, porti ad una serie di numeri magici (2, 2, 8, 8, 18, 18,...) con un 2 di troppo¹³.

Ma dal punto di vista teorico la mancanza più grave è che non c'è una soluzione unica (occorrerebbero casomai delle condizioni aggiuntive; ad es. la analiticità degli operatori, benché non tutti possano esserlo)¹⁴.

7. Nuova prospettiva di tipo fondazionale

Gli autori precedenti hanno applicato la teoria dei gruppi in senso tecnico. Ma, prima avrebbero dovuto porre con chiarezza il problema di fondo, anche se esso non è affatto facile: come stabilire il rapporto matematica-chimica. Nel 1971 Eugene Wigner scrisse un famoso articolo: "La irragionevole efficacia della matematica nella fisica teorica": oggi il suo uso sembra miracoloso: va bene troppo spesso. Ma in effetti questo miracolo avviene dopo che Galilei ha speso la sua vita scientifica a discutere e prestabilire il legame tra matematica (del continuo) e realtà; e dopo che Newton scelse il legame con la neonata analisi infinitesimale, il quale poi ha imperato gloriosamente per due secoli.

La Chimica classica è nata senza questo legame newtoniano; piuttosto la sua matematica è elementare e appare di tipo strumentale. Ma da quasi un secolo è stata introdotta la matematica della teoria dei gruppi nella Chimica; i suoi risultati non sono affatto di minore rilevanza di quelli delle teorie fisiche avanzate (ad es. quella delle particelle elementari). Perciò questa novità oggi pone alla teoria chimica il problema di come passare da un *uso strumentale* della matematica (tipico del positivismo ottocentesco) ad un *uso legato alla struttura fondazionale* della teoria.

È da notare che le simmetrie sono in contrasto con l'analisi infinitesimale. Mentre gli infinitesimi rappresen-

tano una ricerca matematica sull'infinito, compiuta con variabili date a priori come continue, le simmetrie rappresentano lo studio di una globalità, in quanto un intero sistema può essere visto da diversi punti di vista; il che significa introdurre tutte le trasformazioni dell'intero sistema; le quali possono essere in numero finito o infinito, discrete o continue. Esse possono essere tradotte nel concetto matematico di gruppo; la cui teoria appartiene all'atteggiamento *algebrico* della matematica, in contrasto con l'atteggiamento *analitico* a cui appartiene l'analisi infinitesimale.

Nel paragrafo precedente sono state riportate critiche alla applicazione della teoria dei gruppi; in particolare quella che i suoi risultati sono astratti rispetto alla tradizionale conoscenza dei chimici. In effetti, implicitamente si prende come riferimento il rapporto della teoria newtoniana con la analisi infinitesimale come il più "avanzato" possibile, o addirittura come inevitabile per arrivare ad una teoria ben formulata. Ma questo paragone è fuorviante, perchè quella teoria è nata basandosi su una matematica (geometria analitica e analisi infinitesimale) che per una fortunata coincidenza è stata data a priori come l'unica possibile. Invece in Fisica la Termodinamica non fa uso essenziale di quella matematica. Perciò la Chimica può ben formularsi con una matematica diversa da quella newtoniana senza scadere come teoria scientifica. Piuttosto è da tenere in conto che tutta la fisica teorica è astratta rispetto ai dati sperimentali: i risultati delle misurazioni sono sempre numeri approssimati, quindi numeri razionali, ma la teoria li formalizza con numeri reali, il cui insieme è enormemente più ampio dei numeri razionali. Quindi una teoria sperimentale non può sfuggire alla astrazione matematica; e non c'è problema se il risultato della teoria dei gruppi risulta astratto rispetto alla TP. Casomai, il paragone corretto con la fisica teorica è con la prima legge che ha stabilito il legame tra fisica e matematica: la legge galileiana della caduta dei gravi. La sua applicazione più rilevante è quella del moto dei proiettili. Sono passati più di due secoli prima che le "tavole di tiro", ricavate dalla pratica degli artiglieri, fossero sostituite da tavole calcolate matematicamente con quella legge, perchè in particolare è stato molto difficile schematizzare le correzioni dovute all'attrito dell'aria. Allora nulla di strano se al momento la teoria dei gruppi coglie pochi aspetti ed astratti della TP. Anche qui il distacco attuale tra questa matematica e la pratica della TP potrà essere colmato col proseguire della ricerca.

Solo Barut si è elevato, vari anni dopo i suoi lavori in Chimica, a considerazioni generali di questo tipo. Un

¹³ Si ricordi che i numeri magici dell'atomo di H (2, 8, 16, 32,...) sono diversi da quelli della TP (2, 8, 8, 16, 16, 32, 32, 50,...).

¹⁴ Una rappresentazione irriducibile del gruppo $SO(4,2)$ rimane irriducibile per il gruppo $SO(4,1)$. Questa è un'altra ambiguità dell'approccio EPA.

precedente lavoro [5] ha illustrato e generalizzato il suo studio e ne ha ricavato queste conclusioni: 1) la tecnica matematica delle simmetrie è tipica di una teoria basata sulle due scelte: la matematica del solo infinito potenziale (IP) e la organizzazione teorica rivolta a risolvere un problema specifico (OP); 2) poiché la Chimica è basata su queste stesse scelte, deve essere rifondata sulle simmetrie; 3) in particolare, occorre riformulare la TP con le simmetrie.

8. Suggestimenti per una riformulazione della applicazione della tecnica delle simmetrie

Allora questo scritto vuole proporre un programma di lavoro che, partendo dall'aver riconosciuto le due scelte fondamentali della tradizionale teoria chimica, IP e OP, vuole chiarire come deve essere formulato il rapporto della sua parte centrale, la TP, con la matematica delle simmetrie. A questo scopo per prima cosa occorre riformulare con precisione la teoria chimica secondo queste due scelte. La scelta IP è molto chiara nella Chimica tradizionale ed è sostanzialmente la stessa scelta della teoria dei gruppi. Mentre invece occorre precisare la organizzazione della Chimica secondo il modello della OP, che è stato estratto dallo studio comparato delle varie teorie fisiche IP e OP [4], così da capire come le si possa applicare la teoria dei gruppi.

Nella EPA, la TP è, come dicono Tyssen e Ceuleman [10, p. 17], "il dato empirico di ingresso" alla teoria. Ciò è in accordo con la OP, la quale inizia presupponendo la conoscenza comune del campo in esame. Poi la OP pone il problema cruciale della teoria. Non è difficile trovarlo ricordando che il problema cruciale della Chimica di Mendeleev riguardava la regolarità degli elementi. Questo problema può essere espresso da una proposizione doppiamente negata: "Non è vero che non ci sia regolarità nella moltitudine degli elementi". Si noti che questa frase è inadatta a introdurre l'uso delle equazioni differenziali.

Poi la teoria deve trovare un nuovo metodo per risolvere il suddetto problema. Ma con quale tipo di logica? Come dimostrato in un precedente lavoro [3], la logica della Chimica classica è di fatto quella intuizionista. Invece tutti gli studiosi precedenti hanno studiato le simmetrie in Chimica secondo la logica classica. Eppure, la stessa parola "simmetria", proveniente dal greco "sunmetron" = "misurare insieme", significa misurare secondo una modalità; quindi, questa parola appartiene alla logica modale. A sua volta la logica modale è equivalente, attraverso il suo modello S4, alla logica intuizionista

[6 pp. 224 ss.], dove non vale la legge della doppia negazione. Questa legge rappresenta la principale linea di confine tra la logica classica (dove due negazioni affermano) e la logica intuizionista (dove due negazioni non affermano; ad es.: "Tutti i nemici del mio nemico sono miei amici" \neq "Tutti gli amici del mio amico sono miei amici"; sentenza del Tribunale: "Assolto per insufficienza di prove di colpevolezza" \neq "Comportamento corretto") Ne concludo che le simmetrie debbono essere ripensate nella logica intuizionista, dove $\neg\neg A \neq A$.

Quale è allora la maniera di ragionare per risolvere il problema dato? Seguendo le indicazioni di metodo che si possono trovare in altre teorie con le stesse scelte IP e OP, occorre pensare il sistema originario come modificato da una *aggiunta*(-trasformazione) che fa passare ad un sistema ausiliario, nel quale è più facile ottenere la soluzione del problema posto, perché "generalizzare è semplificare" [2 Appendice]. Questa indicazione di metodo è molto pregnante al metodo EPA, dove si passa dal caso di H al caso di atomi più complessi mediante aggiunte, date dalle trasformazioni conformi applicate al baruton. Nella meccanica di L. Carnot le aggiunte sono i moti del sistema che rispettano i vincoli del sistema [1]; esse svolgono il ruolo di variabili ausiliarie a quelle del sistema, ma ristrette ad essere "moti geometrici", cioè invertibili rispetto ai vincoli del sistema, o anche debbono essere ristretti dal vincolo della non interazione; parimenti nell'EPA l'aggiunta delle trasformazioni conformi, che fanno passare da una configurazione elettronica ad un'altra devono soddisfare dei vincoli: il principio di esclusione di Pauli e la regola di Madelung.

In una OP si tratta poi di ricavare l'invariante che risulta da queste aggiunte, cioè la regolarità che deve risolvere il problema centrale; il che in EPA è equivalente a ricavare dal gruppo di non invarianza il sottogruppo di simmetria di tutti i generatori che commutano con l'Hamiltoniana: L, A, ecc.

Lo studio del gruppo di invarianza pone il problema se le rappresentazioni siano irriducibili o no. Si noti che l'aggettivo ir-riducibile è una parola a doppia negazione che non ha una parola equivalente affermativa (\neq semplice; unitaria). In più la parola in-variante è anche essa a doppia negazione; quindi il risultato dello sviluppo algebrico della teoria matematica dei gruppi (qui da me non esplicitato) conduce ad una conclusione doppiamente negata di logica intuizionista, così come avviene in ogni teoria OP. Questo fatto indica che l'uso della logica intuizionista persevera per tutto la applicazione della teoria dei gruppi.

In realtà il segno preciso che la applicazione si sviluppa con un *ragionamento* di logica intuizionista è che contenga dei ragionamenti per assurdo (RA). A prima vista è complicato trovare dei RA negli sviluppi algebrici della trattazione delle simmetrie. Ma se il teorema matematico cruciale per la teoria dei gruppi non fosse dimostrabile senza usare l'infinito in atto (as es., l'assioma di Zermelo) allora esso deve essere sostituito da un teorema di sola logica applicata direttamente alle circostanze del caso specifico; questo teorema essendo in logica intuizionista non può che essere un RA (così come è in Termodinamica il ben noto RA di Sadi Carnot sostituisce un teorema idealistico di massimo sulla funzione input/output di

una macchina termica). Questo RA per la periodicità della TP ottiene un predicato a doppia negazione che esprime una ipotetica risoluzione del problema.

Nella OP poi viene applicato il principio di ragion sufficiente per tradurre questa conclusione nella corrispondente proposizione affermativa di logica classica. (Ricordo che questo principio è applicabile quando il predicato soddisfa i due vincoli indicati da Markov: essere derivato da un RA ed essere decidibile). Solo essa può essere testata con precisione con i dati disponibili. Perciò alla fine si confronta questa conclusione del RA diventata affermativa con la TP per verificare se in effetti essa soddisfa gran parte della sua periodicità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CARNOT Lazare (1803), *Principes fondamentaux de l'équilibre et du mouvement*, Paris, Deterville.
- [2] CARNOT Lazare (1813), *Réflexions sur la métaphysique du calcul différentiel*, Paris, Courcier.
- [3] DRAGO Antonino (2007), La maniera di ragionare di Lavoisier, Dalton ed Avogadro durante la nascita della teoria chimica, *Rend. Acc. Naz. delle Scienze detta dei XL*, Memorie di Sci. Fisiche e Nat., ser. V, 31, pt. II, tomo II, pp. 189-201.
- [4] DRAGO Antonino (2012), Pluralism in Logic. The Square of opposition, Leibniz's principle and Markov's principle, in *Around and Beyond the Square of Opposition*. BÉZIAU Jean-Yves e Daniel JACQUETTE (edd.), Basel, Birkhauser, pp. 175-189.
- [5] DRAGO Antonino e Antonio PIROLO (1994), Simmetrie in chimica: una rifondazione?, in Giovan Battista Marino (ed.), *Atti V Conv. Storia Fond. Chimica*. Atti Accademia delle Scienze detta dei XL, Roma, pp. 359-369.
- [6] HUGHES George E., e Max J. CRESSWELL (1996), *A New Introduction to Modal Logic*, London: Routledge.
- [7] NOVARO Otavio (2006), Group theory and the periodic table, in ROUVRAY Denis H. and R. Bruce KING (edd.), *The Mathematics of Periodic Table*. Nova Science Publishers, pp. 217-235.
- [8] OSTROVSKY Valentin N. (2006), Group theory applied to the periodic table of the elements, in Rouvray Denis H. and King R. Bruce (edd.), *The Mathematics of Periodic Table*. Nova Science Publishers, pp. 265-311.
- [9] THYSSEN Pieter e Arnout CEULEMANS (2017), *Shattered Symmetries: Group Theory From the Eightfold Way to the Periodic Table*. Oxford, Oxford University Press.
- [10] THYSSEN Pieter e CEULEMANS Arnout (2020), Particular Symmetries: Group Theory of the Periodic System. *Substantia*; 4, pp. 7-22.