

Salvatore Califano

LENS. (Laboratorio Europeo di spettroscopia
non lineare) Università di Firenze

Storia del concetto di atomo

La riflessione sulla composizione e struttura della materia e il concetto di atomo risalgono allo sviluppo del pensiero greco anche se molte delle idee sviluppate dai filosofi greci sulla materia avevano radici nella antiche civiltà sumera, babilonese e egiziana e avevano anche risentito l'influenza delle culture dell'estremo oriente.

L'esistenza degli atomi, discussa per oltre 2000 anni soprattutto dai filosofi naturali, entrò a far parte della fisica e della chimica solo nel XIX secolo. Come vedremo anche grandi fisici e chimici (Lord Kelvin, Helmholtz, Lavoisier) ebbero difficoltà ad accettare il concetto di atomo.

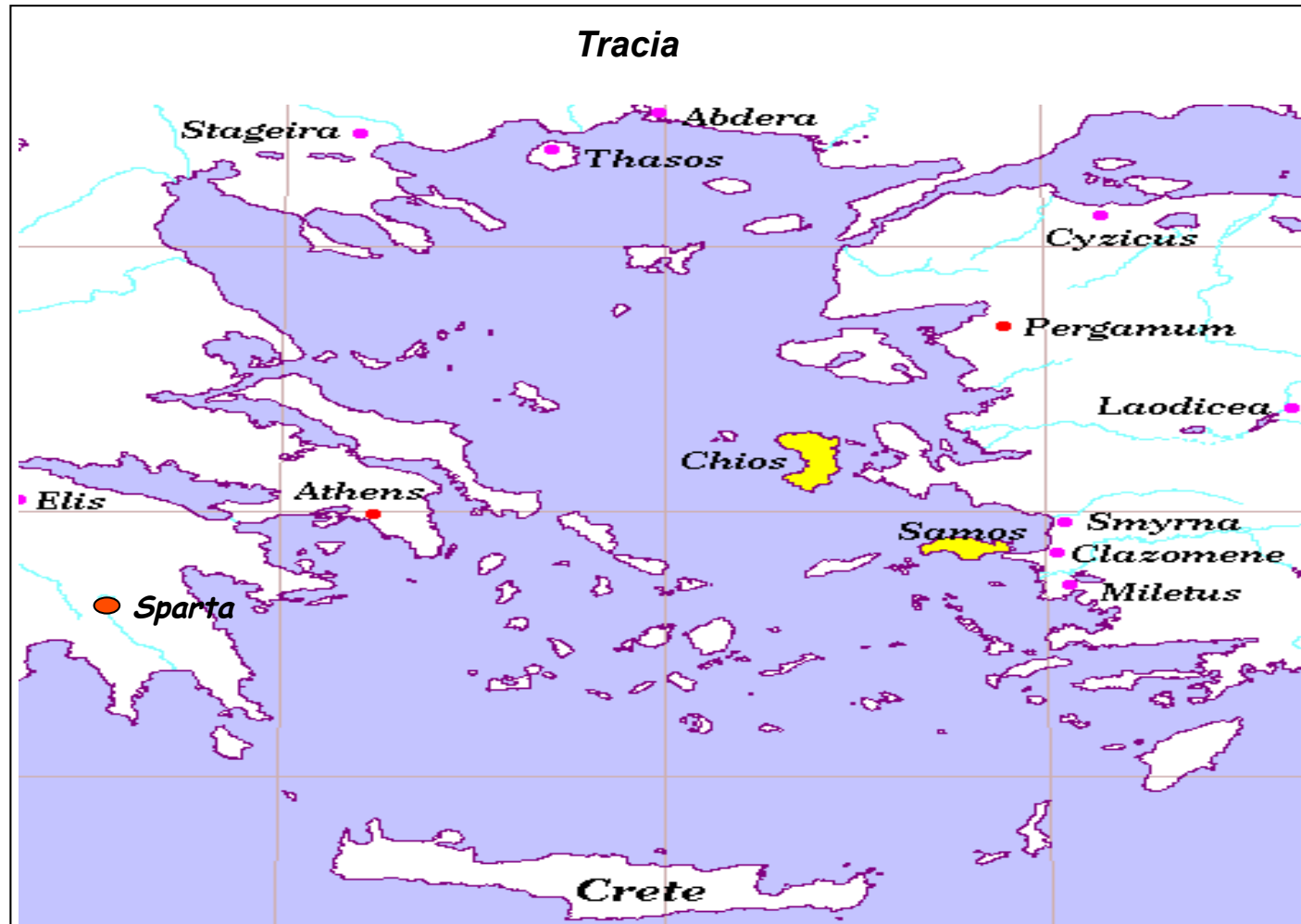
La struttura della materia nella filosofia greca

I filosofi greci presocratici furono i primi a porsi questioni logiche e a cercare spiegazioni razionali ai fenomeni fisici. Essi pensavano che all'origine della materia ci fosse una unica sostanza primordiale, l'*arché* (ἀρχή), una specie di vuoto materiale, il **Nulla** o **Caos**, un oscuro abisso silente da cui tutte le cose emergono all'esistenza o si dissolvono alla fine con la morte.

La filosofia greca iniziò nella Ionia, oggi parte della Turchia, più esposta alle influenze delle culture babilonesi e egiziane che raggiungevano le città greche seguendo le strade delle carovane. I filosofi ionici, erano stati educati in Egitto a una descrizione matematica e soprattutto geometrica della natura.

La geometria richiede la definizione di uno spazio vuoto in cui inserire gli oggetti geometrici. Questo spazio è l'insieme di tutti i possibili punti di un continuo a tre dimensioni ai quali vengono applicati i postulati della geometria euclidea. Tutti gli oggetti rappresentabili in termini di geometria euclidea, linee, poligoni e poliedri sono divisibili all'infinito. La divisibilità all'infinito della materia era quindi il principio alla base della speculazione dei filosofi ionici sulla natura del mondo fisico.

IONIA



La scuola ionica

Talete di Mileto	(ca. 624-546
Ana Anassimandro di Mileto	(ca. 610-546 a.C.)
Anassimene di Lampsaco	(ca. 585-525 a.C.)
Anassagora di Clazomene	(ca. 500-428 a.C.)

Talete, di origine fenicia, aveva studiato geometria in Egitto e la applicava a problemi pratici. Noto per diversi teoremi di geometria, per la misura dell'altezza delle piramidi e per la predizione dell'eclisse di sole del 28 maggio del 585 a.C. Era considerato uno dei famosi sette saggi. Per lui l'archè era l'acqua che aveva la potenzialità di trasformarsi nella molteplicità delle cose di cui è composta la materia.

Anassimandro: l'archè (ἄπειρος) era un'entità illimitata e infinita da cui derivava tutta la materia.

Anassimene: l'ἀρχή era l'aria. il fuoco diveniva aria, l'aria vento, il vento nuvola, la nuvola acqua, l'acqua terra e la terra pietra. Fu il primo a menzionare i nomi dei quattro elementi costitutivi della materia, aria, fuoco, acqua e terra

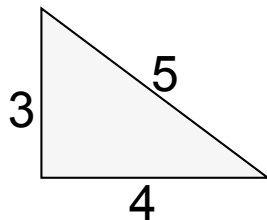
Anassagora: tutto esisteva da sempre sotto forma di infiniti piccolissimi frammenti; nascita e morte erano solo trasformazioni della materia esistente. Intorno al 480 a.C. introdusse ad Atene le idee della scienza ionica.

La scuola pitagorica

Pitagora (ca.580-490 a.C.), discepolo di Anassimandro e forse anche di Talete, fondò a Crotone, una scuola con intenti educativi ed ascetici, con la struttura di una società religiosa segreta, fortemente influenzata dal culto orfico, uno dei fenomeni religiosi misterici più importanti della Grecia antica, che addolciva gli aspetti violenti del culto di Dioniso.

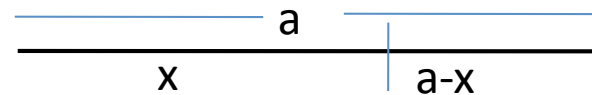
Secondo Pitagora e i suoi seguaci l'*apxή* era il numero che possedeva una vera dimensione fisica ed era alla base di tutti gli oggetti geometrici.

Il triangolo di Pitagora



Pitagora è noto per il teorema che porta il suo nome. In realtà il teorema era noto da tempo in Mesopotamia, Egitto e India. Il testo è stato infatti scoperto su una tavoletta babilonese datata nel periodo 1900-1600 a.C.

La sezione aurea φ



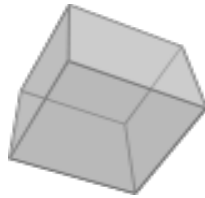
$$\varphi = \frac{a}{x} = \frac{x}{a-x} \longrightarrow \varphi = 1 + 1/\varphi \longrightarrow \varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1,61803398874989484....$$

I pitagorici e la simmetria

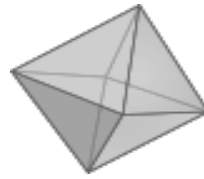
I solidi platonici



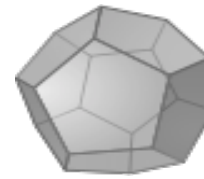
Tetraedro



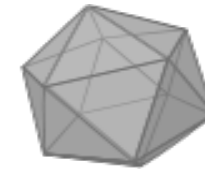
Cubo



Ottaedro



Dodecaedro



Icosaedro

Scuola eleatica : Parmenide, Zenone e Empedocle

Empedocle (490-435 a.C.) di Acragas (Agrigento) diede forma compiuta ai quattro elementi di base, aria $\triangle$, fuoco $\triangle$, acqua ∇ e terra ∇ , fatti di parti piccolissime, idea che anticipava quella degli atomi. Le forze responsabili del loro mescolamento erano l'amicizia ($\Phi\iota\lambda\iota\alpha$) che combinava e l'odio ($\text{N}\epsilon\acute{\iota}\kappa\omicron\varsigma$) che separava gli elementi.

L'esistenza di particelle piccolissime di materia divenne centrale nella concezione del mondo dei filosofi atomisti con i quali iniziano i grandi sistemi filosofici della Grecia classica.

Il concetto di atomo probabilmente giunse in Grecia dall'India dove era stato sviluppato nel quadro della filosofia Vaisheshika.

Il pensiero Vaisheshika, una delle sei scuole Indu di filosofia (Sistema Vedico) dell'India, era associato alla scuola indiana di logica Nyaya. La filosofia Vaisheshika adottava una forma di atomismo che sosteneva che tutti gli oggetti dell'universo sono riducibili a un numero finito di particelle. Il concetto di atomo (*paramānus*) fu proposto dal saggio Kanada, Kana-bhuk, ("mangiatore di atomi") circa nel VI secolo a.C.

Kanada utilizzava sillogismi per dimostrare che tutti gli oggetti, cioè i quattro elementi (*bhūtas*), *pr̥thvī* (terra), *ap* (acqua), *tejas* (fuoco) e *vāyu* (aria) sono fatti di indivisibili *paramānus* (atomi):

Assumiamo che la materia non sia composta di atomi indivisibili e che sia un continuo divisibile all'infinito. Prendiamo una pietra. Uno può dividerla in un numero infinito di parti. Anche la catena dell'Himalaya è composta da un numero infinito di parti. Quindi si può costruire un'altra catena dell'Himalaya partendo dall'infinito numero di parti di cui è composta la pietra. Uno comincia con una pietra e finisce con la catena dell'Himalaya, il che è ovviamente ridicolo. Quindi l'ipotesi iniziale che la materia sia continua deve essere falsa e tutti gli oggetti devono essere composti di un numero finito di *paramānus* (atomi).

L'atomismo greco

Il termine ἀτομος da α (privativo) e τέμνω (tagliare), fu usato la prima volta da Leucippo di Mileto, ma fu il suo allievo Democrito (ca. 460-360 a.C.) di Abdera a farlo divenire famoso.

Leucippo e Democrito: materia discreta e discontinua; Materia composta di infiniti atomi indivisibili e indistruttibili, differenti per forma e dimensione, in continuo movimento nello spazio. Il movimento non era dovuto a forze esterne ma era una proprietà della materia.

Democrito cercava di spiegare il mondo senza ricorrere a concetti teleologici (*finalità, primo motore*); tutto era dovuto a leggi naturali che non avevano nulla a vedere con il caso e il disordine.

Movimento, atomi e vuoto: ingredienti per spiegare l'esistenza del Cosmo. Visione senza equivalente nella filosofia greca.

Per oltre 2000 anni il pensiero di Democrito trovò l'ostilità delle religioni dominanti perché negava il processo creativo dovuto alla volontà degli dei o dell'unico Dio nelle religioni monoteistiche come quelle cristiana, ebraica e islamica. Nel medioevo la teoria atomica di Democrito divenne per i filosofi scolastici una manifestazione blasfema e peccaminosa di ateismo, considerata eretica perché negava l'ordine cosmico e la perfezione del creato voluti da Dio, credendo nel caos e nel disordine materiale, come descritto da Dante nel IV canto dell'Inferno

*quivi vid' iò Socrate e Platone,
che 'nnanzi a li altri più presso li stanno;
Democrito che 'l mondo a caso pone,
Diogenès, Anassagora e Tale
Empedoclès, Eraclito e Zenone*

Con la filosofia ateniese il pensiero scientifico cominciò a sostituire la visione naturalistica dei filosofi presocratici dando importanza agli strumenti cognitivi che da allora sono alla base della scienza moderna.

La scuola filosofica ateniese

Socrate (469-399 a.C.) Platone (428-348 a.C.) Aristotele (384-323 a.C.)

Socrate era all'inizio interessato alle teorie scientifiche di Anassagora, ma in seguito abbandonò ogni interesse al mondo fisico dedicandosi a investigare lo sviluppo del pensiero e i problemi della morale.

La cosmologia di Platone, discussa in molti suoi scritti spesso sotto forma di dialoghi con il suo maestro Socrate, è riassunta nel Timeo, il suo dialogo più noto che ha fortemente influenzato la scienza nei secoli successivi.

Secondo Platone le forme perfette sono quelle dei cinque solidi geometrici, noti come solidi platonici, che posseggono tutte le facce eguali. Gli atomi degli elementi di Empedocle possedevano queste forme geometriche. Associava la terra al cubo, solido stabile e resistente, l'aria all'ottaedro, l'acqua all'icosaedro, che rassomiglia a una piccola pallina che sfugge dalle mani quando uno cerca di afferrarla e il fuoco al tetraedro che possiede punte aguzze.



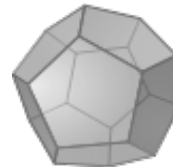
Tetraedro



Cubo



Ottaedro



Dodecaedro



Icosaedro

A questi quattro elementi Platone ne aggiunse un quinto, l'etere, un tipo di aria estremamente fine e pura i cui atomi avevano la forma dei dodecaedri. Gli atomi di Platone non erano eterni e immutabili come quelli di Democrito ma di natura variabile, idea ripresa in seguito dagli alchimisti.

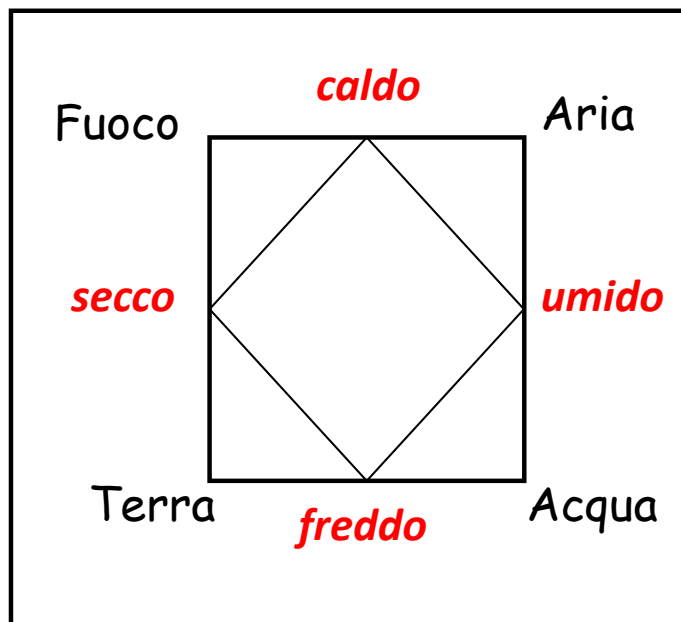
Aristotele (384-323 a.C.)

Platone considerava la filosofia come un tutto unico di elementi interconnessi e non separabili. Aristotele invece divise la filosofia in branche, la metafisica, la fisica, la logica, l'estetica, l'etica e la politica, separazione universalmente accettata anche oggi.

Aristotele trasformò la logica in una vera scienza, codificandone le strutture operazionali, le categorie e le proposizioni. La dialettica e i sillogismi divennero i procedimenti dominanti della deduzione, fino allo sviluppo della logica matematica nel XIX secolo.

Anche Aristotele credeva nell'esistenza di una materia primordiale originaria (πρώτη ὕλη), da cui si erano formati i quattro elementi di Empedocle, terra, acqua, aria e fuoco, organizzati in funzione del loro peso, in giù quelli pesanti come la terra e l'acqua e in alto quelli leggeri come l'aria e il fuoco.

Ai quattro elementi ne aggiunse un quinto, l'**etere**, πέμπτον στοιχείον, puro e immutabile, privo di peso e dotato di moto circolare. Nella tradizione medievale l'etere divenne la "**quinta essentia**".



I quattro elementi non potevano spiegare il gran numero di oggetti differenti che esistono in natura. Per superare questa difficoltà Aristotele considerava gli elementi come combinazione di quattro qualità, **caldo**, **freddo**, **secco** e **umido**, in proporzioni variabili. Il fuoco aveva le qualità del secco e del caldo, l'acqua del freddo e dell'umido, la terra del secco e del freddo e l'aria del caldo e dell'umido.

Per Aristotele la velocità di un corpo era funzione del peso e della resistenza del mezzo. Quindi nel vuoto avrebbe avuto velocità infinita, contro il senso comune. Quindi il vuoto che era il "nulla", il contrario dell'essere, non esisteva. La materia non poteva essere composta di atomi, perché tra due atomi ci sarebbe stato il vuoto e quindi doveva essere continua e divisibile all'infinito.

La divisione però portava a parti di materia sempre più piccole che, se ulteriormente divise, avrebbero perso le proprietà della sostanza iniziale alterando il rapporto delle qualità. Le proprietà fisiche di un corpo dipendevano quindi dalla "estensione". Oltre una dimensione minima le proprietà erano perdute e la sostanza si trasformava in un'altra. Il mescolamento di due liquidi, κράσις, o di due solidi, μίξις, portava a una nuova sostanza con proprietà differenti da quelle delle sostanze iniziali.

La scuola di Aristotele ebbe una importanza enorme e la sua influenza si estese per secoli a tutta la cultura occidentale. La tesi aristotelica della divisibilità all'infinito della materia mise completamente da parte le teorie di Leucippo e di Democrito oscurando a lungo l'idea dell'esistenza degli atomi.

Le idee di Democrito furono riprese da Epicuro (341-270 a.C.) che sostenne la necessità di esaminare i fenomeni naturali senza l'idea di forze soprannaturali. Il pensiero di Epicuro trovò la sua esaltazione nel *De rerum Natura* del poeta latino Tito Lucrezio Caro (98-55 a.C.). Secondo Lucrezio la materia è composta di atomi eterni e indistruttibili, infiniti in numero ma diversi in forma e dimensione, che si muovono di moto uniforme nel vuoto in linea retta finché non cambiano direzione a causa di urti tra di loro.

Pierre Gassendi (1592-1655) e la diffusione del *De rerum Natura*

Le idee dei filosofi greci sulla composizione della materia e sul numero degli elementi trovarono spazio nello sviluppo dell'alchimia, nata nell'antico Egitto. Lo sviluppo dell'alchimia iniziato ad Alessandria raggiunse l'Islam dove ebbe uno sviluppo rigoglioso alla corte di **Harùn ar-Rashid** (764-809) e di **al Mamùn** (786-833). Il più famoso alchimista arabo fu **Giabir ibn Hayyàn**, noto in occidente come Geber o Giabir.

Secondo **Giabir** i metalli si erano formati nelle viscere della terra per unione degli opposti, **zolfo** e **mercurio**. Il primo forniva le nature del caldo e del secco e il secondo quelle del freddo e dell'umido.

Nei metalli le *nature*, erano sia interne (nascoste), sia esterne (manifeste). L'oro aveva come proprietà esterne il caldo e l'umido e interne il freddo e il secco. Nel piombo invece il freddo e secco erano esterne e il caldo e l'umido interne. **Per trasformare il piombo in oro era sufficiente estrarre dal piombo le qualità interne (caldo e umido) lasciando che le qualità esterne del freddo e del secco migrassero verso l'interno.**

La teoria zolfo-mercurio fu estesa da Philippus von Hohenheim (1493-1541), (Paracelso), ai regni minerale, animale e vegetale. Allo zolfo e al mercurio Paracelso aggiunse il sale (*tria prima*; proprietà astratte). Il sale rappresentava la costanza e l'incombustibilità, il mercurio la fusibilità e la volatilità e lo zolfo l'infiammabilità e la combustibilità.

I "minima naturalia"

Nel Medioevo il più importante interprete delle idee di Aristotele, il filosofo arabo **Muhammad ibn Ahmad ibn Rushd**, noto in occidente come **Averroè** (1126-1198), sviluppò la teoria dei minima naturalia per superare le contraddizioni della divisibilità all'infinito di Aristotele.

Averroè ipotizzava che le sostanze potessero essere divise all'infinito solo concettualmente. La divisione successiva portava a *minima naturalia*, versione latina del termine greco *ελαχιστα* (*elachista*), particelle di materia che se ulteriormente divise non erano più parte della sostanza iniziale ma cambiavano natura fisica. Le proprietà fisiche di un composto chimico erano quindi legate alla sua "estensione". I *minima naturalia* erano la più piccola parte di sostanza che ne conservasse le proprietà.

La teoria dei minima di Averroé fu sviluppata da molti filosofi, come Agostino Nifo (1473-1538) che sosteneva che i minima erano vere e proprie entità fisiche, Giulio Cesare della Scala (1484-1558) che valutava le dimensioni dei minima naturalia a seconda del tipo di sostanza, il tedesco Daniel Sennert (1572-1637) che sosteneva che non fossero differenti dagli atomi di Democrito e li classificava in "elementi di primo e secondo ordine" e Angelo Sala (1576-1637) che praticava in Germania idee simili a quelle di Sennert.

I minima naturalia si avvicinarono ancora di più agli atomi nella cosmologia di **Giordano Bruno** (1548-1600) che, sfuggendo all'inquisizione romana, si rifugiò nel 1576 prima in Svizzera, poi in Francia e infine nel 1583 in Inghilterra, dove scrisse nel 1584 i dialoghi cosmologici italiani. Nel 1585, si spostò in Germania, dove pubblicò a Francoforte nel 1591 la trilogia latina *De Magia, De triplici minimo et mensura* e *De Vinculis in Genere*. Rientrato in Italia in 1592, fu denunciato all'Inquisizione, arrestato e trasferito a Roma dove, dopo un processo durato sette anni, fu arso vivo in Campo dei fiori il 17 febbraio 1600.

Nei dialoghi italiani di Londra l'atomismo è ancora un concetto virtuale, mentre nella trilogia di Francoforte assunse una vera realtà, caratterizzata da una forma di animismo che distingueva tra atomi diversi. Fisicamente essi avevano tutti la stessa forma sferica e la stessa dimensione, ma si differenziavano per il tipo di forza che controllava il loro movimento.

Nel XVII secolo ai minima naturalia cominciò a contrapporsi l'atomismo meccanico ereditato dagli empiristi greci grazie al meccanicismo di **René Descartes (Cartesio) (1596-1650)** e alla filosofia empirica di **Pierre Gassendi (1592-1655)** che diffuse nei suoi scritti le idee di Epicuro.

Per **Cartesio** la proprietà fondamentale della materia era l'estensione, da cui derivavano tutte le altre. Anche se accettava l'esistenza degli atomi, negava il modello di Democrito di atomi indivisibili in movimento nel vuoto. La negazione del vuoto, l'*horror vacui*, era in effetti il fondamento della sua cosmologia, ereditato dalla teoria aristotelica del moto.

Secondo **Cartesio** ogni oggetto fisico "esiste" solo in quanto riempie uno spazio: tutto ciò che esiste è "*res extensa*", materia con dimensioni spaziali. Il vuoto è immateriale e senza estensione e quindi impossibile. Se esistesse il vuoto parti diverse della materia non sarebbero in contatto e si dovrebbe ammettere l'esistenza di un'azione a distanza, cioè di una azione immateriale che si propaga nel vuoto. L'azione a distanza diverrà poi con Newton la base dell'attrazione universale. Per un filosofo meccanicista del XVII secolo era però impossibile accettare l'idea della sua esistenza perché questo avrebbe significato ammettere l'esistenza di una entità metafisica della stessa natura dello "spirito vitale" che egli negava.

Gassendi considerava lo spazio come un vuoto assoluto e infinito, *vacuum separatum*, esistente indipendentemente dagli oggetti. Secondo lui Dio arredava lo spazio vuoto con atomi dando origine a un universo di dimensioni infinite. Gassendi credeva nell'esistenza di un *vacuum disseminatum*, zone di vuoto distribuite tra gli atomi. La teoria di Aristotele del continuo e della divisibilità all'infinito aveva significato solo in matematica e geometria ma non nel mondo reale.

Le idee di Gassendi ebbero un enorme influenza non solo su pensatori minori del secolo ma anche su importanti figure della scienza del XVII e XVIII secolo come Robert Boyle, John Locke, David Hume e perfino Isaac Newton.

Un passo importante verso l'accettazione della teoria atomica fu realizzato da **Robert Boyle** (1627-1691) credeva, in contrasto con il filosofo francese, nell'esistenza del vuoto. Gli atomi di Boyle, che chiamava "corpuscoli", erano formati tutti della stessa materia primordiale, ma con dimensioni, forma e movimento diversi.

I corpuscoli di Boyle avevano due proprietà fondamentali come progenitori degli atomi: forma e movimento. A queste si aggiunse l'attrazione reciproca, base della teoria delle forze interatomiche e intermolecolari. L'interazione tra gli atomi fu introdotta da Isaac Newton (1643-1727) con le forze di attrazione e repulsione, derivate dalla gravitazione universale. Newton, seguendo le idee del suo maestro Isaac Barrow (1630-1677), credeva nello spazio e nel tempo assoluto e sosteneva che il tempo esistesse indipendentemente dal movimento e che addirittura esisteva anche prima che Dio creasse la materia nell'universo.

L'azione a distanza tra oggetti non a contatto era impensabile per i meccanicisti del XVII secolo e inaccettabile anche per gli atomisti. Sembrava impossibile che oggetti inanimati potessero esercitare un'azione in un posto diverso da quello dove si trovavano, lasciando supporre che il moto fosse regolato dall'intervento di uno spirito magico o addirittura diabolico. Perfino Galileo non la credeva possibile, tanto che aveva respinto l'idea di Keplero che le maree fossero dovute all'azione della luna, immaginando un improbabile e complicato effetto cinematico dovuto alla rotazione della terra. Anche Bacone e Leibnitz si erano associati alla posizione di Galileo e fisici come Faraday e Huygens non accettarono mai la teoria di Newton.

Anche la forza di gravità urtava contro il senso comune perché si esercitava tranquillamente tra astri lontani mentre era assente tra oggetti a contatto. Anche per Newton era difficile conciliare l'attrazione gravitazionale tra oggetti celesti con l'interazione tra particelle a distanze microscopiche. Per evitare speculazioni sulle interpretazioni dell'interazione gravitazionale, Newton sostenne che l'interazione si trasmettesse attraverso una sostanza impalpabile, l'etere, che permeava tutto lo spazio e che funzionava da supporto alla sua propagazione. Il concetto di etere resterà vivo fino ad Einstein.

Newton fu anche un alchimista convinto, che si dedicò alla lettura dei testi alchemici dal 1668 fino alla morte. Nello spirito della tradizione magica, Newton era convinto che il sapere alchemico dovesse essere riservato a pochi eletti, in quanto la sua diffusione poteva rappresentare un pericolo per persone non preparate a conoscenze magiche e addirittura scrisse a Boyle di non discutere in pubblico i principi dell'alchimia.

Newton produsse un gran numero di manoscritti alchemici per oltre un milione di parole. Alla sua morte la Royal Society, per non deteriorarne l'immagine pubblica, decise che dovessero restare segreti per lungo tempo. I manoscritti si dispersero tra gli Stati Uniti, l'Europa e Israele. Nel 1936 buona parte ritornò in circolazione, in seguito a un'asta di Sotheby nella quale furono messi in vendita trecentoventinove lotti di manoscritti che furono acquistati da John Maynard Keynes, una delle più importanti figure nella storia dell'economia.

Keynes, in un suo articolo *Newton, the Man*, letto dal fratello Geoffrey Keynes alla riunione organizzata dalla Royal Society nel luglio del 1946 per le celebrazioni del tricentenario di Newton scrisse:

Newton was not the first of the Age of Reason. He was the last of the magicians, the last of the Babylonians and Sumerians, the last great mind which looked out on the visible and intellectual world with the same eyes as those who began to build our intellectual world rather less than 10,000 years ago. ^{*}

Grandi modifiche furono apportate all'interazione a distanza dal matematico e astronomo dalmata di Ragusa (oggi Dubrovnik), il gesuita Ruggero Giuseppe Boscovich (1711-1787), che suggerì che la materia fosse costituita da particelle puntiformi e indivisibili tra le quali si esercitava una forza attrattiva a grande distanza e repulsiva a piccolissime distanze, con un andamento di tipo oscillante in funzione della distanza. A una certa distanza passava per zero, poi diveniva repulsiva, poi di nuovo zero, poi di nuovo attrattiva e così via finché diventava fortemente repulsiva tendendo all'infinito a brevissima distanza in modo da rendere impossibile il contatto tra due particelle.

^{*} Newton non fu il primo del secolo della Ragione, fu l'ultimo del secolo dei Maghi, l'ultimo dei Babilonesi e dei Sumeri, l'ultimo grande spirito che penetrava il mondo del visibile e dello spirito con gli stessi occhi di coloro che incominciarono a edificare il nostro patrimonio intellettuale un po' meno di 10.000 anni fa.

Un passo importante verso l'accettazione del concetto di atomo come mattone fondamentale della materia fu realizzato dal francese Louis-Joseph Proust (1754-1826), lo scopritore della legge delle proporzioni definite che si rese conto che i composti avevano tutti una composizione fissa. Sulla base di accurate analisi ponderali formulò la legge che stabilisce la costanza della composizione in peso dei composti chimici e che gli elementi chimici possono, in condizioni diverse, dare solo un numero limitato di composti di diversa composizione ponderale. Questa legge è la banale conseguenza del fatto che la materia è composta di atomi, ma questa idea non sembrava interessare chimici e fisici ma solo i filosofi, abituati a costruire complicate cosmologie. Per chimici e fisici era infatti sufficiente avere a disposizione gli elementi, per costruire il loro edificio. Perfino Lavoisier, uomo di fine cultura e sottile pensatore, considerava il discorso sul numero e la natura degli elementi di tipo puramente metafisico.

Tout ce qu'on peut dire sur le nombre & sur la nature des éléments se borne suivant moi à des discussions purement métaphysiques: ce sont des problèmes indéterminés qu'on se propose de résoudre, qui sont susceptibles d'une infinité de solutions, mais dont il est très-probable qu'aucune en particulier n'est d'accord avec la nature.

Sostenitori delle idee di Newton furono l'irlandese Bryan Higgins (1737-1818) e il nipote William Higgins (1762-1825), che vedevano nell'esistenza di forze interatomiche dipendenti dal quadrato della distanza la spiegazione meccanica dell'esistenza dei composti chimici.

La tesi di William Higgins era che nelle molecole che chiamava "atomi composti" gli atomi si combinassero a coppie o a triplette e quindi non si potessero formare composti intermedi e in questo modo spiegava le leggi di Proust. Purtroppo nella sua teoria la materia era formata da atomi tutti identici. Se avesse capito che gli atomi di elementi differenti non sono eguali, sarebbe arrivato al concetto di peso atomico prima di altri.

A questa idea concettualmente semplice, ma d'importanza fondamentale, di interpretare la legge di Proust in termini atomici arrivò invece John Dalton (1766-1844), universalmente considerato il padre dell'atomistica moderna, il primo a introdurre il concetto di peso atomico e a pubblicarne una tabella.

La teoria atomica di Dalton

1. Gli elementi sono formati di atomi;
2. Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono identici tra loro;
3. Gli atomi di ogni elemento sono differenti da quelli di ogni altro elemento;
4. Gli atomi di un elemento si combinano con gli atomi di altri elementi per formare composti. Un composto sarà sempre formato dallo stesso numero relativo di atomi di tipo diverso;
5. Gli atomi non possono essere né creati né distrutti. In una reazione chimica tutto quello che accade è che gli atomi si riorganizzano in maniera diversa tra i componenti.

L'atomismo di Dalton introduceva una concezione completamente nuova della massa chimica, basata sul concetto di peso atomico. Il peso di un *atomo composto*, cioè di una molecola, si otteneva come somma dei pesi atomici degli atomi semplici che lo componevano. Per la prima volta si pesavano atomi e molecole.

Nella prima metà del XIX secolo la teoria di Dalton trovò grandi consensi come anche grandi opposizioni, come sempre accade per idee rivoluzionarie.

L'opposizione alla teoria atomica nasceva dal fatto che i chimici non riuscivano a rendersi conto del perché bisognasse utilizzare i pesi atomici avendo a disposizione i pesi di combinazione e le analisi volumetriche che derivavano direttamente dall'esperienza di laboratorio. La trasformazione di questi dati sperimentali in pesi atomici portava infatti ad ambiguità che sembravano inutilmente complicare lo scenario.

Inoltre non era facile accettare la teoria di Dalton in un ambiente culturale dominato dalle teorie del continuo nell'elettricità e nell'elettromagnetismo e abituato dagli atomisti a credere nell'esistenza di un solo tipo di atomo. L'ipotesi di Dalton che esistessero tanti tipi d'atomi quanti erano gli elementi, portava invece di colpo a circa cinquanta i mattoni di base con cui il Padreterno avrebbe costruito il mondo. Questa mancanza di semplicità progettuale sembrava a molti assai poco probabile e appariva come un'inaccettabile manifestazione di spreco e di inefficienza di madre natura.

Simboli di Dalton degli Elementi chimici (New System of Chemical Philosophy. Vol. I)

								
Oxygen	Hydrogen	Nitrogen	Carbon	Sulfur	Phosphorus	Gold	Platinum	Silver
								
Mercury	Copper	Iron	Nickel	Tin	Lead	Zinc	Bismuth	Antimony
								
Arsenic	Cobalt	Manganese	Uranium	Tungsten	Titanium	Cerium	Potash	Soda
								
Calcium	Magnesia	Baryte	Strontiane	Aluminium	Silicium	Yttrium	Berillium	Zirconium

Una serie di precisi esperimenti effettuati all'inizio del XIX secolo dal chimico francese Joseph Louis **Gay-Lussac** (1778-1850) offrirono il test definitivo della teoria di Dalton.

Il 31 dicembre 1808 Gay-Lussac presentò alla *Société Philomatique* di Parigi i suoi esperimenti sui volumi dei gas con il titolo *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres*. Da questi dati Gay Lussac dedusse la sua famosa legge che stabilisce che i gas si combinano sempre in rapporti volumetrici semplici espressi da numeri interi.

Dalton restò sempre scettico nei confronti dei dati di Gay Lussac che considerava errati. Chi invece diede credito agli esperimenti di Gay Lussac fu Lorenzo Romano **Amedeo Carlo Avogadro** (1776-1856), conte di Quaregna e Cerreto, con il famoso principio che volumi eguali di gas contengono lo stesso numero di molecole. Conseguenza diretta dell'ipotesi di Avogadro fu che il rapporto tra il peso molecolare di un gas e quello di un gas di riferimento è eguale al rapporto delle corrispondenti densità.

M. Gay-Lussac a fait voir que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très-simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très-simple avec celui de ses composants; Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très-simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans-les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.

Il principio di Avogadro, non fu però accettato facilmente dalla comunità scientifica. Avogadro era in effetti ben noto a livello internazionale per le sue ricerche sull'elettricità ma era praticamente ignorato dai filosofi naturali. Inoltre, anche in Italia, Avogadro aveva difficili rapporti con i suoi colleghi dell'Accademia di Torino che continuavano a rifiutare i suoi articoli. L'indifferenza dell'ambiente scientifico italiano per le idee di Avogadro è testimoniata dal fatto che fino al 1901 nessun testo italiano di fisica o chimica menzionava il suo principio.

Un'ulteriore complicazione comparve nel 1814 a causa di una lettera a Berthollet del matematico francese **André-Marie Ampère** nella quale quest'ultimo sosteneva di aver raggiunto le stesse conclusioni di Avogadro prima di lui. Avogadro subito chiese che fosse confermata la sua priorità ma la richiesta non ebbe effetto per più di 50 anni fino a quando un altro italiano, Stanislao Cannizzaro (1826-1910), non riprese il problema in un famoso congresso tenutosi a Karlsruhe dal 3 al 5 Settembre 1860.

Cannizzaro e il congresso di Karlsruhe.

L'idea di organizzare un congresso internazionale di chimica era stata di Kekulé che nel 1859 aveva contattato Weltzien e Wurtz per sondare la possibilità di organizzarlo.

“Si propone di adottare concetti diversi per molecola e atomo, considerando molecola la quantità più piccola di sostanza che entra in reazione e che ne conserva le caratteristiche fisiche, e intendendo per atomo la più piccola quantità di un corpo che entra nella molecola dei suoi composti”

La teoria corpuscolare dell'elettricità

Lettera del 20 Marzo 1800 di Alessandro Volta a Sir Joseph Banks, Presidente della Royal Society

a source of constant-current generation from a pile of dissimilar metals

La corrente elettrica come un fluido continuo

Humphry Davy, Michael Faraday, Jöns J. Berzelius

La corrente elettrica come un fluido di particelle materiali

Hermann von Helmholtz, James Clerk Maxwell, Svante Arrhenius

La teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius provò che anche le cariche elettriche degli ioni erano discrete e discontinue. Nel 1873 Maxwell aveva mostrato che i cationi trasportavano una carica elettrica positiva e gli anioni carica negativa, multipla sempre della stessa quantità elementare.

Il fatto che gli ioni trasportassero valori definiti di carica elettrica fu poi ribadito anche da **von Helmholtz** in una famosa *Faraday Lecture* tenuta il 5 aprile 1881 alla Chemical Society di Londra

Nel XIX secolo la visione dell'elettricità dei chimici e dei fisici era abbastanza diversa. I chimici, in contatto con un mondo discreto e discontinuo, fatto di atomi e di molecole che maneggiavano tranquillamente in laboratorio e combinavano a piacimento, concepivano l'elettricità sotto forma di cariche indissolubilmente legate alla materia e responsabili delle affinità che tenevano insieme gli atomi nelle molecole.

Una elettricità particellare sembrava un'eresia ai fisici, abituati a discutere in termini di fluidi continui e legati a concetti astratti come onde, campi e potenziali. Alla fine del secolo l'idea della natura corpuscolare dell'elettricità riuscì però ad insinuarsi anche nel mondo della fisica attraverso lo studio delle scariche elettriche nei gas a bassa pressione, fenomeno noto da tempo, che veniva normalmente presentato nei salotti eleganti per mostrare i prodigi dell'elettricità.

La scarica nei gas rarefatti

Julius Plucker (1801-1868)

Luminescenza al catodo

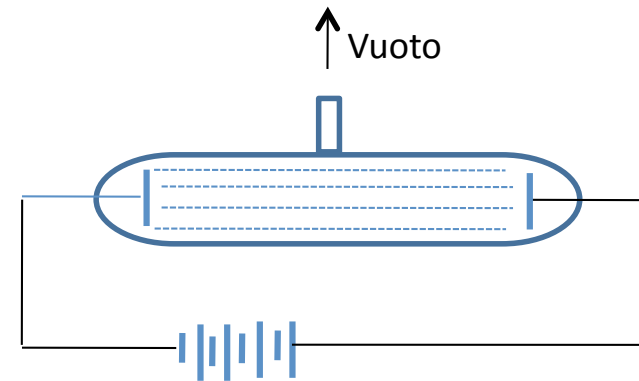
Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914)

Raggi catodici

William Crookes (1832-1919),

Jean-Baptiste Perrin (1870-1942)

Particelle negative



Nel 1897 Joseph John Thomson (1856-1940), professore a Cambridge, riprese lo studio dei misteriosi raggi catodici. All'inizio era convinto che i raggi catodici fossero corpuscoli costituiti da frammenti di atomo, che considerava vortici di etere, il supporto che la teoria elettromagnetica prevedeva a quel tempo per la propagazione delle onde. Che gli atomi fossero vortici dell'etere lo sosteneva anche il suo amico e compagno di classe a Cambridge, Joseph Larmor (1857-1942), influenzato da una vecchia ipotesi di Helmholtz sulla struttura atomica. Thomson stesso si dedicò a lungo al trattamento teorico della dinamica dei vortici.

Misurando la deviazione sia in campi elettrici che magnetici, Thomson riuscì finalmente a calcolare il rapporto e/m tra la carica e la massa delle particelle dei raggi catodici che continuava a chiamare "corpuscoli", mostrando che la massa era circa $1/1000$ della massa dell'atomo d'idrogeno. Il 30 aprile 1897, nel teatro della Royal Institution a Londra, Thomson raccontò a un pubblico di dame e di gentiluomini che aveva scoperto una particella 1000 volte più piccola dell'atomo. Nel 1881 George Johnstone Stoney (1826-1911) suggerì per le particelle di carica negativa il nome *elettrone* che venne rapidamente accettato

La scoperta dell'elettrone rappresentò una tappa fondamentale nello sviluppo della struttura della materia. L'atomo indivisibile dei filosofi greci, la cui esistenza come componente ultimo della materia aveva dato luogo a tante discussioni e controversie nel corso del XIX secolo, risultava ora composto di particelle di dimensioni minori di quella atomica e per di più cariche elettricamente. L'elettricità, a lungo considerata un fluido continuo, acquistava anch'essa una struttura particellare e l'attrazione tra cariche opposte diveniva l'interazione fondamentale nell'interpretazione della struttura atomica. Ben presto cominciarono a fiorire modelli di struttura atomica.

Un modello di atomo fu proposto nel 1867, prima della scoperta dell'elettrone, da Lord Kelvin (William Thomson) partendo da un lavoro di Helmholtz del 1858 sulla dinamica dei vortici. Lord Kelvin era sempre stato un avversario dell'esistenza degli atomi come oggetti materiali, e si lanciò con entusiasmo nel tentativo di rappresentarli come vortici nell'etere.

L'idea di Helmholtz's era che in un fluido ideale un vortice visse all'infinito. Nell'acqua e nell'aria, che sono ben lontani dall'essere fluidi ideali, i vortici muoiono rapidamente. Invece secondo Lord Kelvin l'etere era un fluido ideale e quindi i vortici sarebbero durati in eterno.

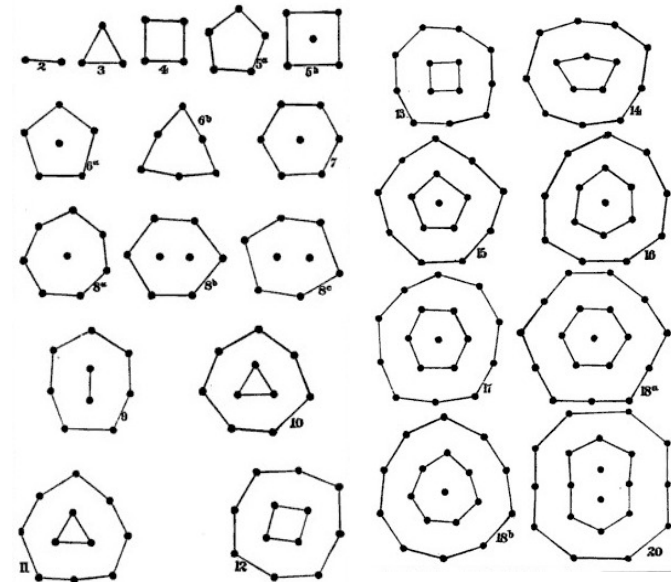
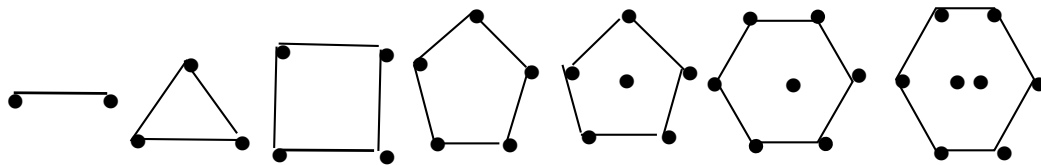
La teoria dei vortici ebbe vita breve, ma il fatto che Lord Kelvin l'avesse adottata, stimolò l'interesse di molti matematici, portando a importanti sviluppi dell'idrodinamica. Nel 1902 Lord Kelvin l'abbandonò proponendo un nuovo modello in cui l'atomo era composto da una carica positiva bilanciata da cariche negative, riprendendo una teoria avanzata circa 100 anni prima, dal fisico tedesco Franz Maria Ulrich Theodosius Aepinus (1724-1802) che in un trattato del 1759 aveva sviluppato una teoria del fluido elettrico, fatto di minutissime particelle immateriali permeate di fluido elettrico e di particelle invece vuote di fluido, che riempivano lo spazio. Le particelle con fluido elettrico si respingevano tra di loro ma erano attratte da quelle senza fluido con le quali si accoppiavano

L'idea di Lord Kelvin dell'atomo formato da cariche positive e negative fu fatta propria da J. J. Thomson. Il modello atomico di Thomson era formato da una sfera uniforme di carica positiva delle dimensioni dell'atomo in cui erano immersi gli elettroni come i semi in un cocomero. Gli elettroni occupavano posizioni di equilibrio stabilizzate dalle interazioni repulsive tra di loro e da quella attrattiva con la parte di carica positiva interna alla loro posizione.

Fino a un certo numero gli elettroni erano disposti in cerchi su un piano e per numeri maggiori su strutture ad anello o a corteccia. In questo budino di carica positiva gli elettroni, oscillando con frequenze fisse intorno alle loro posizioni d'equilibrio, emettevano o assorbivano le righe spettrali caratteristiche degli atomi. Thomson concluse sulla base di calcoli complicati che su ogni cerchio si formavano strutture triangolari, tetraedriche ecc. di elettroni. Oltre otto elettroni, si formavano invece cortecce concentriche nelle quali erano sistemati gli elettroni.

Nel 1878 l'americano Alfred Mayer (1836-1897), ebbe l'idea di infilare aghi magnetici in tappi di sughero galleggianti sull'acqua in un catino, con il polo nord rivolto verso l'alto, sospendendo al centro del catino un potente magnete con il polo sud rivolto verso il basso e scoprì che gli aghi si disponevano su cerchi concentrici in strutture regolari. Tre formavano un triangolo, quattro un quadrato, cinque un pentagono. Aggiungendo un altro magnetino non si aveva però un esagono ma uno si sistemava al centro e gli altri cinque intorno. L'anello continuava a crescere con un magnetino centrale finché con 8 magneti due si sistemavano al centro e gli altri sei nell'anello esterno. Da 8 a 18 i si aveva una distribuzione con uno centrale e due anelli concentrici. Da 19 in poi si formavano tre anelli concentrici e per numeri maggiori quattro, cinque e così via. Già nel 1897

Thomson trovò l'idea di Mayer molto suggestiva e l'utilizzò per creare il suo modello atomico nel quadro del sistema periodico di Mendeleev

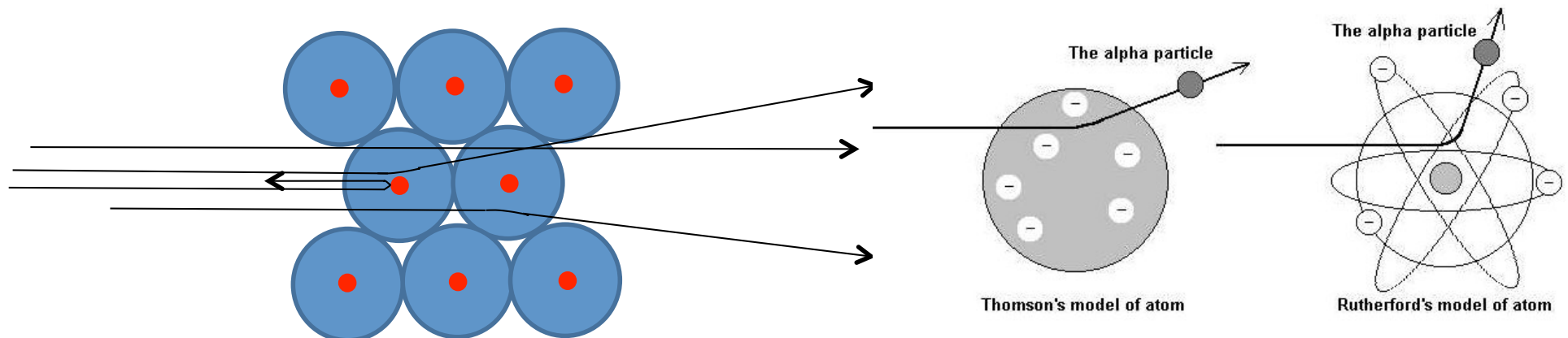


Nello stesso 1904 il giapponese Hantaro Nagaoka (1865-1961), professore di fisica all'università di Tokyo, sviluppò un modello planetario dell'atomo del tipo del pianeta Saturno, formato cioè da un nucleo centrale pesante di carica positiva circondato da un anello di elettroni che vi giravano intorno. Il modello prevedeva che gli anelli di elettroni fossero stabilizzati dalla grande massa del nucleo atomico, predizione che si rivelò fondata in seguito. Poiché però molti altri aspetti del modello non sembravano giustificabili, esso fu abbandonato dallo stesso Nagaoka nel 1908.

Anche il modello atomico di Thomson ebbe vita breve. Anche i fisici si erano ormai convinti della struttura particellare dell'elettricità e era difficile accettare l'idea di una dissimmetria così evidente tra la distribuzione della carica negativa condensata in particelle piccolissime, e quella della carica positiva distribuita in maniera uniforme in un volume più grande di molti ordini di grandezza.

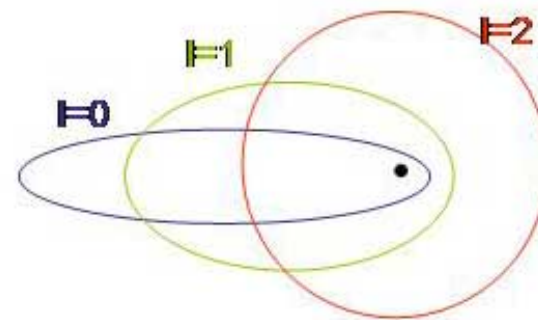
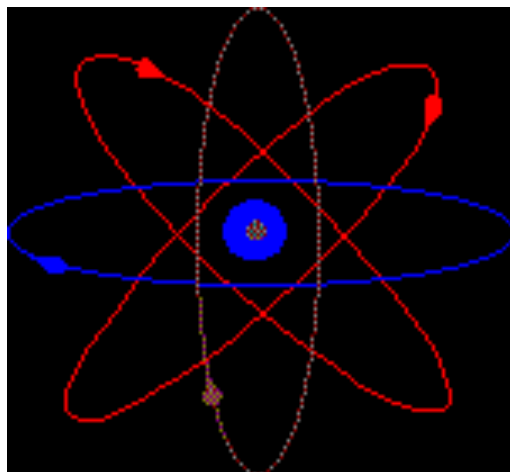
Fu proprio da un allievo di Thomson, Ernest Rutherford, che venne l'esperimento cruciale che segnò la fine del modello *plum-pudding* e aprì la strada alla moderna teoria dell'atomo

Nel 1907 Ernest Rutherford professore di fisica a Manchester iniziò a collaborare con un fisico tedesco, Johannes Wilhelm Geiger. Geiger e un giovane studente, Ernest Marsden studiando l'allargamento di fasci di particelle alfa, nuclei di elio ionizzati (He^{++}), per passaggio attraverso sottili fogli metallici, scoprirono che alcune erano deviate tanto da tornare addirittura indietro. Rutherford presentò alla seduta del 7 marzo 1911 della Literary and Philosophical Society di Manchester una comunicazione nella quale concludeva che l'unico modo di spiegare i risultati di Geiger e Marsden era di ammettere che la carica positiva fosse localizzata con la massa in un volume molto minore del volume totale dell'atomo, che chiamò nucleo.



Nello stesso periodo Charles Galton Darwin (1887-1962), abile teorico studente di Rutherford, di nobile stirpe accademica, figlio del matematico George Howard Darwin e nipote del grande Charles Darwin, lavorò anche lui alla teoria della diffusione delle particelle α contribuendo in particolare a dimostrare il loro rallentamento dovuto all'effetto di schermo degli elettroni esterni dell'atomo e provando che la perdita di energia delle particelle dipendeva dal numero di elettroni che essa incontrava sul suo cammino.

Sulla base di questi risultati Rutherford propose nel 1911 un nuovo modello atomico consistente in un nucleo centrale positivo intorno al quale ruotavano gli elettroni di carica negativa come i pianeti intorno al sole.



La "vecchia" teoria dei quanti

Il modello atomico con un nucleo centrale positivo intorno al quale gli elettroni ruotavano su orbite stazionarie presentava un affascinante parallelismo tra il mondo dell'infinitamente grande e quello dell'infinitamente piccolo assoggettati a muoversi su orbite fisse dalle leggi deterministiche della dinamica classica. Questo modello urtava però contro la difficoltà che, secondo l'elettromagnetismo di Maxwell, una carica in moto su un'orbita, essendo sottoposta ad un'accelerazione, emette continuamente radiazione. L'atomo non sarebbe stato stabile e dopo un tempo brevissimo l'elettrone sarebbe precipitato sul nucleo.

Anche Rutherford si era reso conto dei limiti del modello planetario per particelle elettricamente cariche e non aveva discusso nel lavoro del 1911 la distribuzione degli elettroni intorno al nucleo in termini di orbite, limitandosi a specificare che nel suo modello l'atomo consisteva di un nucleo centrale di carica positiva circondato da una distribuzione uniforme di carica negativa.

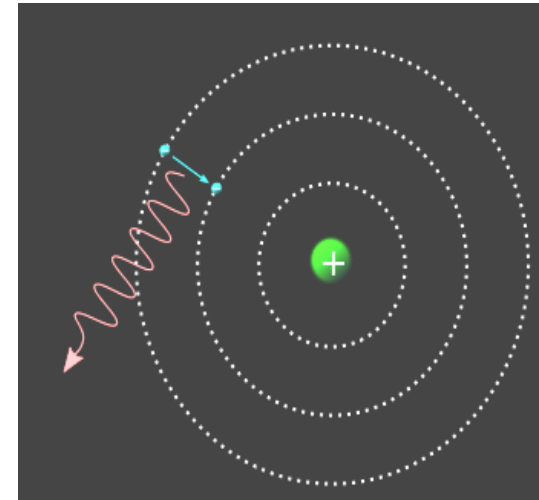
Il problema di assegnare gli elettroni a orbite fu invece affrontato da Niels Bohr in tre famosi lavori divenuti poi la base di tutta la moderna spettroscopia. Il primo lavoro si limitava all'atomo d'idrogeno, e i successivi a atomi con più elettroni. In questi lavori Niels Bohr fece un brillante tentativo di salvare il determinismo della meccanica classica collegato al concetto di orbita, utilizzando un'ipotesi avanzata da Max Planck nel 1900 per spiegare la radiazione del corpo nero, supponendo che la radiazione non potesse essere emessa e assorbita in maniera continua, ma solo per quantità discrete, chiamati *quanti* di luce.

Nel modello di Bohr gli elettroni conservavano la realtà classica delle orbite circolari, ma la loro energia poteva avere solo valori discreti, definiti da due condizioni, dette di *quantizzazione*.

La prima condizione imponeva che la differenza di energia tra due orbite fosse eguale a un multiplo della quantità $h\nu$, dove h è una costante introdotta da Planck e ν la frequenza della radiazione emessa o assorbita nel salto tra due orbite discrete. Bohr arrivò a questa condizione di quantizzazione a seguito della conversazione con H. R. Hansen, che gli parlò della formula di Balmer, formula che egli non conosceva.

Lo svizzero Johann Jacob Balmer (1825-898), insegnante di matematica in una scuola femminile di Basilea e appassionato di numerologia, era riuscito a rappresentare la frequenza ν delle righe spettrali dell'atomo d'idrogeno (in unità di cm^{-1}) con la formula empirica

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



dove $\nu = 3, 4, 5$, ecc. e dove R_H è una costante (costante di Rydberg, $R_H = 109,737 \text{ cm}^{-1}$).

Alla schiera di spettroscopisti atomici apparteneva anche lo svedese Johannes Robert Rydberg (1854-1919) professore di fisica a Lund. Convinto che l'ordine degli elementi nel sistema periodico si riflettesse negli spettri atomici, Rydberg generalizzò la formula empirica di Balmer per classificare le righe spettrali degli elementi

Bohr esaminando la formula di Balmer si rese subito conto che le frequenze emesse dall'atomo d'idrogeno, erano tutte ottenute come differenza tra due valori e ne dedusse che solo la differenza tra le energie di due stati elettronici avrebbe potuto spiegare gli spettri atomici.

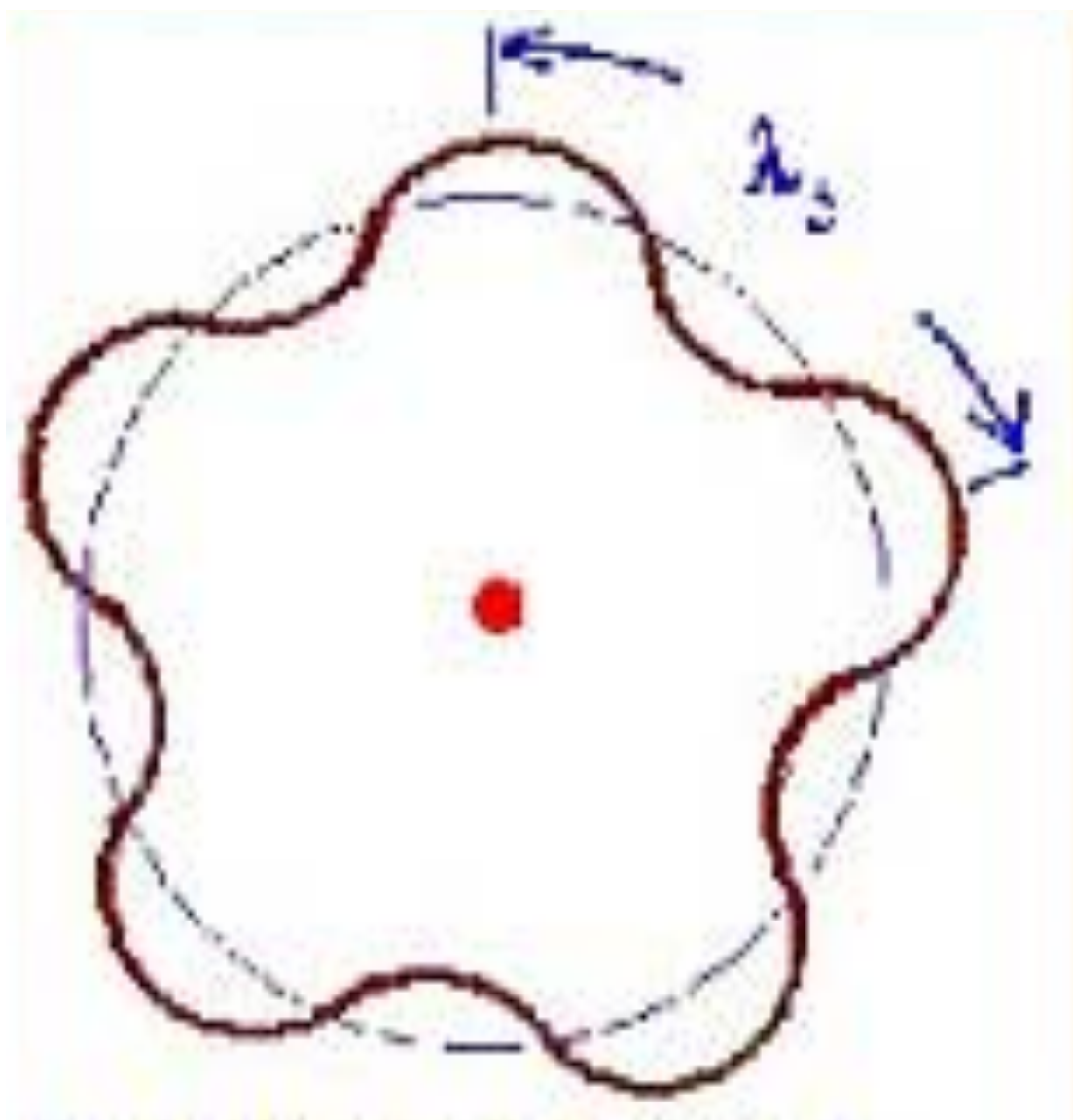
La seconda condizione "quantizzava" il momento angolare dell'elettrone imponendo che fosse eguale a un multiplo di $h\nu/c$, dove c è la velocità della luce. Questa condizione fu suggerita a Bohr dai lavori di John William Nicholson (1881-1955), un astronomo di Cambridge che aveva cercato di interpretare lo spettro di emissione della corona solare con un modello atomico in cui anelli di elettroni orbitavano intorno al nucleo. Secondo Nicholson le oscillazioni degli elettroni in questi anelli davano origine allo spettro. Anche se sbagliata, questa teoria conteneva un'idea importante che fu inglobata nella teoria di Bohr. L'idea di Nicholson era di utilizzare la costante h di Planck come unità di momento angolare e di ammettere che l'atomo potesse perdere o guadagnare momento angolare in quantità definite, multiple di h , poiché, secondo lui, la quantizzazione del momento angolare era più corretta e importante della quantizzazione dell'energia.

L'idea geniale di Bohr fu di accoppiare la quantizzazione dell'energia a quella del momento angolare, riducendo in questo modo il numero di orbite circolari possibili per l'elettrone solo a quelle stazionarie e di capire l'importanza di introdurre la costante di Planck.

Bohr riuscì in questo modo a ottenere uno stupefacente accordo tra la sua teoria e le relazioni empiriche trovate da diversi autori, in particolare da Balmer e da Rydberg, tra le frequenze dello spettro visibile dell'idrogeno.



L'estensione della teoria di Bohr a sistemi con più elettroni, presentata nel secondo e terzo lavoro del 1913, si rivelò meno soddisfacente per l'interpretazione degli spettri di emissione. Un miglioramento della teoria fu sviluppato da Arnold Sommerfeld (1868-1951), che introdusse orbite ellittiche in aggiunta a quelle circolari con condizioni di quantizzazione del momento angolare più generali di quelle di Bohr.



In realtà l'idea di Nicholson e di Bohr di quantizzare il momento angolare corrispondeva, senza che se ne rendessero conto, a considerare l'elettrone non solo come una particella ma anche come un'onda, anticipando di dieci anni il principio di Louis de Broglie. Infatti un'orbita che rispetti il principio di de Broglie per essere stabile deve corrispondere a un'onda stazionaria e quindi la circonferenza descritta deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda. Di conseguenza solo speciali valori del raggio della circonferenza sono permessi.

Con l'aiuto di Sommerfeld, Bohr riuscì però a utilizzare i principi della vecchia teoria dei quanti per sviluppare dal 1921 al 1923 il principio di *Aufbau* (costruzione) che stabiliva come distribuire gli elettroni nelle orbite atomiche degli elementi del sistema periodico

Il principio di Aufbau costruiva la struttura elettronica di un atomo, aggiungendo un elettrone a quella dell'atomo precedente e applicando la quantizzazione delle orbite. Partendo dall'atomo di idrogeno con un solo elettrone i livelli energetici degli atomi successivi venivano mano a mano riempiti con elettroni, a partire dai livelli di energia più bassa. Le orbite elettroniche erano distribuite negli atomi in gusci o "cortecce" che racchiudevano il nucleo come gli strati successivi di una cipolla

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

Formulazione finale del principio di Aufbau. Ogni guscio, contraddistinto da una lettera (K, L, M, N, ecc.), è caratterizzato dal numero quantico principale n che può prendere i valori 1, 2, 3, ecc. In ogni guscio prendono posto al massimo $2n^2$ elettroni. Il guscio K ($n = 1$) conteneva quindi al massimo 2 elettroni, il guscio L ($n = 2$) al massimo 8, quello M ($n = 3$) 18 e così via. Ogni guscio è suddiviso in sottogusci (s, p, d, f, ...), caratterizzati dal numero quantico orbitale ℓ che poteva prendere tutti i valori da 0 fino a $n-1$. In ognuno dei sottogusci erano sistemati al massimo $2(2\ell+1)$ elettroni. Il numero quantico magnetico m prende tutti i valori interi da $-\ell$ a $+\ell$, compreso il valore 0. In questo modo nel sottoguscio s si accomodano 2 elettroni, in quello p 6, in quello d 10 elettroni, ecc.

Tabella 14.1. numeri quantici di Bohr

Tabella 14.1. numeri quantici di Bohr				
Numeri quantici			Numero di stati	
n	ℓ	m	sottoguscio	totale
1	0	0	2	2
2	0 (s)	0	2	8
	1 (p)	-1, 0, +1	6	
3	0 (s)	0	2	18
	1 (p)	-1, 0, +1	6	
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	10	
4	0 (s)	0	2	32
	1 (p)	-1, 0, +1	6	
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	10	
	3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	14	

Il principio di Aufbau fu poi completato nel 1926 con la scoperta di Uhlenbeck e Goudsmit dello spin dell'elettrone e con l'introduzione del numero quantico di spin (PAULI).

LO SPIN DELL'ELETTRONE

Nel 1920 Sommerfeld propose l'esistenza di un quarto numero quantico associato a una "rotazione nascosta", per descrivere la risposta anomala di atomi a molti elettroni a un campo magnetico esterno (effetto Zeeman anomalo). Nel 1925 Wolfgang Pauli (1900-1958) propose il suo *Ausschliessungsprinzip*, il principio di esclusione che dimostrava l'esistenza del quarto numero quantico.

Inoltre lo svedese Rydberg aveva notato che la serie dei numeri 2, 8, 16, 32, ... dei periodi del sistema periodico, era la serie $2n^2$. Pauli si rese conto che questo fattore 2 non aveva nessuna giustificazione teorica e che doveva derivare da un'altra condizione di quantizzazione non ancora chiarita.

Il principio di esclusione di Pauli stabilisce che due elettroni non possono avere la stessa quaterna di numeri quantici. Quando un elettrone si trova in uno stato di energia definito da quattro valori dei numeri quantici, quello stato è occupato e non può ospitare un altro elettrone. In seguito si chiarirà che questa regola è valida però solo per particelle che obbediscono alla statistica di Fermi Dirac (fermioni).



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

Nel 1926 gli svedesi George Eugene Uhlenbeck (1900-1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978), che lavoravano sotto la direzione di Ehrenfest a Leida in Olanda, lessero il lavoro di Pauli appena pubblicato, nel quale Pauli accennava a un quarto grado di libertà quantistico. I due amici pubblicarono subito la teoria dello spin (Uhlenbeck, Goudsmit, 1925) in lavori in cui l'elettrone era considerato come una sferetta di elettricità negativa che ruotava intorno al nucleo ruotando anche su se stessa come una piccola trottola. Trattandosi di carica elettrica in rotazione doveva essere associata a un momento magnetico intrinseco. I due olandesi imposero alla rotazione dell'elettrone la condizione che il momento angolare di spin potesse avere solo il valore $(\frac{1}{2})h/2\pi$ e che il momento magnetico potesse orientarsi in campo magnetico solo in due modi, parallelo o antiparallelo alla direzione del campo

L'introduzione del numero quantico di spin s per l'elettrone, si rivelò di grandissima importanza per lo sviluppo successivo della chimica quantistica. Il principio di esclusione di Pauli impone che se due elettroni hanno lo stesso valore di n , ℓ e m devono avere spin opposti (antiparalleli), l'uno con valore $+1/2$ e l'altro con valore $-1/2$.

