

LA CHIMICA

CON I COMPUTER

L'Accademia Reale Svedese delle Scienze ha assegnato il premio Nobel per la Chimica 1998 nel campo della chimica quantistica, dividendolo a metà tra due scienziati di origine europea che operano negli Stati Uniti, Walter Kohn, della Università della California a Santa Barbara, e John A. Pople (tuttora cittadino britannico), della Northwestern University, Evanston, Illinois. La motivazione ufficiale è: "a Walter Kohn per lo sviluppo della teoria del funzionale densità ed a John Pople per lo sviluppo di metodi computazionali nella chimica quantistica" e nel commento aggiunto si dice che entrambi hanno dato un contributo pionieristico allo sviluppo di metodi computazionali per studiare le proprietà delle molecole e le loro interazioni.

I lettori di questa rivista ricorderanno un nostro articolo [1], apparso all'inizio del 1998, su alcune delle possibili applicazioni dei metodi computazionali nell'interpretazione e nella previsione di proprietà e reattività di sistemi molecolari complessi, quelle portate avanti dal nostro gruppo di ricerca. In questo articolo, invece, dedicato ai due premi Nobel, utilizzeremo materiale non nostro, citato nel manifesto e nei comunicati stampa dedicati all'argomento dall'Accademia Reale Svedese delle Scienze.

Nel 1964 Walter Kohn (insieme con Pierre Hohenberg) ha dimostrato un teorema che afferma che è sufficiente conoscere la densità elettronica (che in seguito chiameremo densità senza specificare ogni volta "elettronica") dello stato fondamentale per determinare tutte le quantità osservabili di un sistema quantistico stazionario. Un anno più tardi egli ha derivato (insieme con Lu Sham) un insieme di equazioni, che possono essere usate per determinare la densità dello stato fon-

GIULIANO ALAGONA^(*)
CATERINA GHIO^(*)

damentale. Il teorema Hohenberg-Kohn e le equazioni di Kohn-Sham formano la base della moderna "teoria del funzionale densità" (chiamata DFT dall'acronimo della denominazione inglese *density functional theory*), che è stata estensivamente usata per lungo tempo per determinare la struttura elettronica di solidi e sta ora diventando uno strumento molto importante anche negli studi teorici dei sistemi molecolari.

John Pople ha fatto diventare la chimica quantistica uno strumento che può essere usato dalla generalità dei chimici ed ha quindi trasportato la chimica in una nuova era in cui esperimento e teoria possono lavorare assieme nell'esplorazione delle proprietà dei sistemi molecolari. La chimica non è più una scienza puramente sperimentale.

Brevi profili biografici

Walter Kohn è nato nel 1923 a Vienna, in Austria. E' stato professore al Carnegie Institute of Technology a Pittsburgh tra il 1950 ed il 1960 e, successivamente, fino al 1979, alla University of California di San Diego. È stato direttore dell'Institute for Theoretical Physics della University of California di Santa Barbara, dove è tuttora attivo, dal 1979 al 1984.

John A. Pople è nato nel 1925 a Burnham-on-Sea nel Somerset, Gran Bretagna. Nel 1951 ha conseguito il Ph.D. in matematica a Cambridge (U.K.). Nel 1964 è diventato professore di Chimica-Fisica alla Carnegie-Mellon University di Pittsburgh negli Stati Uniti ed in seguito, nel 1986, professore di chimica alla Northwestern University di Evanston (Illinois), dove attualmente è professore emerito.

Introduzione storica

I fondamenti teorici della fisica (e della chimica) moderna sono stati formulati poco più di settanta anni fa con la formulazione della meccanica quantistica. E' diventato da allora possibile, almeno in linea di principio, capire come gli elettroni e i nuclei atomici interagiscono per formare i legami chimici che tengono uniti gli atomi producendo molecole e solidi. Le applicazioni della meccanica quantistica in chimica sarebbero giunte però solo molto più tardi. Non era infatti praticamente possibile maneggiare le complicate relazioni matematiche proprie della meccanica quantistica per sistemi così complessi quali le molecole.

Uno dei fondatori della fisica quantistica, Paul Dirac, nel 1929, enunciò il problema nei seguenti termini: "Le leggi fondamentali necessarie per la trattazione matematica di larga parte della fisica e della chimica nel suo complesso sono quindi completamente note, e la difficoltà risiede solo nel fatto che l'applicazione di queste leggi porta ad equazioni che sono di gran lunga troppo complesse per essere risolte".

Questa affermazione era certamente vera nel 1929. L'applicazione della nuova meccanica quantistica alla chimica in quei primi anni era principalmente di natura qualitativa (con una eccezione notevolissima, quella dello studio accurato dell'atomo di elio - un sistema con due elettroni - effettuato da Hylleraas nel 1928-1930). Questo lavoro qualitativo, tuttavia, pur con i suoi limiti, fornì ben presto una buona comprensione della natura del legame chimico e fece nascere una nuova scienza, la *chimica quantistica*. Non fu però che all'inizio degli anni Sessanta che gli scienziati cominciarono a sfidare seriamente la visione pessimistica di Dirac sulle possibilità di risolvere le equazioni quanto-meccaniche per le molecole. L'avvento dei primi calcolatori elettronici rese possibile esaminare le complesse equazioni da nuovi punti di vista.

^(*) CNR-ICQEM, Istituto di Chimica Quantistica ed Energetica Molecolare Area della Ricerca di Pisa San Cataldo, Via Alfieri 1, I - 56010 Ghezzano (Pisa)

I primi tentativi furono basati sul cosiddetto *modello a particelle indipendenti*, in cui il problema a molti corpi viene risolto come un insieme di problemi ad una particella, assumendo che ciascun elettrone si muova indipendentemente dagli altri nel campo creato dai nuclei, considerati fissi, e nel campo medio di tutti gli altri elettroni. Il termine orbitale (atomico o molecolare) fu coniato per queste funzioni d'onda monoelettroniche. Questo metodo era stato già sviluppato negli anni Trenta (da Hartree, Fock, Slater ed altri ancora) ed era stato applicato con successo a studi di atomi da Hartree e collaboratori, per cui viene chiamato metodo di Hartree-Fock (HF). Un contributo importante alla soluzione del problema fu dato abbastanza presto (nel 1951) da C. C. Roothaan, con un lavoro [2] nel quale suggerì di sviluppare gli orbitali in un set di base, trasformando così le equazioni differenziali in un problema matriciale ad autovalori che, come poi si vide, era adatto ad essere risolto mediante i computers. Un altro contributo importante era stato dato dall'ormai anziano S. F. Boys, che suggerì [3] che queste funzioni di base potessero essere poste in forma gaussiana ($e^{-\alpha r^2}$), cosa che avrebbe portato ad una notevole semplificazione nel calcolo degli integrali necessari, in quanto per tali funzioni gli integrali possono essere tutti risolti analiticamente. Forti di queste conoscenze, alcuni scienziati cominciarono all'inizio degli anni Sessanta a sviluppare il metodo Hartree-Fock per i sistemi molecolari. Vogliamo a questo proposito ricordare anche gli sforzi compiuti a Pisa, in cui nello stesso periodo fu fatto un programma [4] per trattare molecole di qualunque geometria (poi denominato MOLEC1), sforzi che furono indirizzati verso le funzioni di base di Slater ($e^{-\zeta r}$), che hanno un andamento più corretto di quelle gaussiane sia sul

nucleo, dove presentano una cuspidate, sia a grande distanza dal nucleo, in quanto vanno a zero molto meno rapidamente di una gaussiana¹. Le funzioni di Slater tuttavia hanno il grave inconveniente (costoso anche dal punto di vista computazionale) che gli integrali devono essere risolti numericamente. Ciò in genere pone severe limitazioni sulle strutture trattabili (per esempio, ALCHEMY [5], il programma per funzioni di Slater contenuto in MOTECC-90 [6] può trattare solo molecole lineari), ma soprattutto rende i calcoli molto più pesanti nel confronto con l'uso di funzioni gaussiane.

Il metodo HF² è una approssimazione alla soluzione dell'equazione di Schrödinger, in cui la funzione d'onda è scritta come prodotto antisimmetrizzato di funzioni monoelettroniche, gli orbitali. E' il punto di partenza per una gerarchia di modelli, che hanno lo scopo di ottenere soluzioni dell'equazione di Schrödinger che siano quanto più accurate possibile.

Una approssimazione della meccanica quantistica drastica, ma molto attraente, fu suggerita da Thomas e Fermi (detta pertanto approssimazione di Thomas-Fermi (TF)), già nel 1927. In questa approssimazione non si considera la funzione d'onda, ma si cerca invece di lavorare soltanto con la densità elettronica, $\rho(r)$, che è molto più semplice, e per esprimere la dipendenza dell'energia E dalla sola ρ si scrive simbolicamente $E[\rho]$. L'approssimazione di TF non ebbe tuttavia un gran successo e non ha perciò giocato alcun ruolo cruciale nei primi sviluppi della chimica quantistica. In linea con l'idea di basare la trattazione sulla densità elettronica soltanto, Dirac suggerì di sostituire il pesante termine di scambio nelle equazioni di HF con un'espressione che dipendesse soltanto dalla densità. Questo portò all'approssimazione di Hartree-Fock-Dirac (HFD), che va nella direzione del modello TF, poiché così solo

l'energia cinetica dipende esplicitamente dalla funzione d'onda, mentre tutti gli altri termini sono ottenuti dalla densità. Slater migliorò questo approccio con l'introduzione di un parametro α allo scopo di migliorare l'accordo con i dati sperimentali, sviluppando inoltre programmi per applicazioni generali. Tale metodo, che fu chiamato X_α , presentava tuttavia delle serie carenze, per cui in chimica quantistica (ma non nello stato solido) fu abbandonata l'idea di usare metodi basati sulla densità. Questa era la situazione quando Walter Kohn diede i suoi contributi.

I contributi di John Pople

Trent'anni fa gli studi di chimica quantistica erano guardati con susseguo da molti chimici, se non dalla maggior parte, che li consideravano un esercizio piuttosto futile di scarso o nessun effetto in chimica. La situazione attuale è completamente cambiata: c'è un indubbio riconoscimento dell'utilità e del grande potenziale della chimica quantistica. C'è anche un ampio consenso che questo risultato sia uno dei più importanti sviluppi in chimica nell'ultimo o negli ultimi due decenni. Nel gran numero di scienziati che hanno contribuito a questa affermazione, John Pople emerge come quello che ha dato i contributi più importanti e più decisivi. Pople è stato il mastro-costruttore, che ha reso possibile ai chimici l'uso di metodi quanto-chimici come quotidiani strumenti di lavoro, allo stesso modo della loro strumentazione sperimentale.

Durante gli anni Cinquanta, Pople ha dato importanti contributi allo sviluppo dei metodi semiempirici³ in chimica quantistica. Egli fu uno degli inventori del metodo detto Pariser-Parr-Pople per studiare gli spettri elettronici di molecole organiche insature.

¹ Per riprodurre una funzione di Slater infatti occorrono più gaussiane: quelle con esponente molto elevato servono per simulare la cuspidate e quelle con esponente molto piccolo le "code". Per quanto la base gaussiana abbia un numero di funzioni sensibilmente maggiore di una base di Slater "analoga", l'uso di formule analitiche nel calcolo degli integrali avvantaggia estremamente la gaussiana.

² Il metodo di Hartree-Fock consiste computazionalmente di due stadi principali. Gli orbitali molecolari sono espansi in un set di base composto di funzioni gaussiane centrate sugli atomi (secondo quanto proposto originariamente da Boys). In questa rappresentazione, l'equazione di Schrödinger monoelettronica è sostituita da un problema ad autovalori, che determina le energie orbitaliche ed i coefficienti di espansione. Gli elementi di matrice sono costituiti da integrali sulle funzioni di base che descrivono le differenti componenti dell'energia, quali l'energia cinetica, l'energia di attrazione elettrone-nucleo e l'energia di repulsione elettrone-elettrone. È il calcolo di questi integrali che assorbe le maggiori risorse computazionali. La diagonalizzazione della matrice di HF, che costituisce il secondo stadio, è un procedimento iterativo che deve essere continuato fino al raggiungimento di auto-consistenza (si usa in genere il termine ibrido *self-consistenza* anche in italiano), poiché gli elementi di matrice dipendono dagli orbitali molecolari stessi.

³ I metodi semiempirici sono metodi quantomeccanici, in cui però non tutti gli integrali, di cui la teoria ha bisogno, vengono calcolati: molti sono stimati ricorrendo ad approssimazioni, compensate da parametri determinati empiricamente che assicurano una certa precisione.

In seguito estese questa teoria, che era limitata agli elettroni π , a tutti gli elettroni di valenza con il programma CNDO, che divenne molto popolare nella comunità chimica. All'inizio Pople non credeva che i metodi non-empirici (detti anche *ab initio*) potessero competere con quelli semiempirici, poiché riteneva che le risorse computazionali necessarie sarebbero state decisamente troppo elevate. Fu invece proprio lui che riuscì a modificare questa situazione.

Il maggior collo di bottiglia del metodo HF² era il calcolo degli integrali, in particolare di quelli di repulsione elettronica, che sono molti (dell'ordine di 10^6 - 10^9) e per di più esa-dimensionali. Pople inventò un approccio che riduceva i costi computazionali da uno a due ordini di grandezza, semplificando la descrizione con un'approssimazione che usa gli stessi esponenti orbitalici sia per i gusci *s* che per quelli *p*⁴. Il risultato fu decisivo, poiché con questo miglioramento divenne possibile usare il metodo HF in applicazioni chimiche reali. Pople intuì che se il metodo doveva essere utilizzato su vasta scala doveva essere accuratamente progettato e calibrato. Costruì perciò insiemi di funzioni di base di qualità gradualmente crescente e le saggì in una vasta varietà di sistemi. Questo fu l'inizio di ciò che avrebbe in seguito chiamato *theoretical model chemistry*, che potremmo tradurre con modellistica chimica teorica o chimica teorica dei modelli. Pople si rese conto che il calcolo

della sola energia non è sufficiente per rendere lo strumento teorico di interesse generale in chimica.

La caratteristica più importante di una molecola è la sua struttura, cioè distanze ed angoli di legame, compresi quelli torsionali. La chimica quantistica deve essere in grado di determinare questa struttura se vuole poter avere una qualche influenza in chimica. La struttura di equilibrio di una molecola è la disposizione geometrica dei suoi atomi che produce l'energia più bassa (nella figura si mostra come l'energia di una molecola può variare in funzione

dei suoi parametri geometrici). In teoria, deve essere quindi possibile minimizzare l'energia del sistema rispetto a variazioni nei parametri geometrici. Per far questo è necessaria non solo l'energia corrispondente ad una data geometria, ma anche le derivate dell'energia⁵. Pople intuì l'utilità dei metodi di minimizzazione che facevano uso di derivate e sviluppò dei procedimenti per il calcolo efficiente di tali derivate, basati su algoritmi già sviluppati da Peter Pulay. Questi metodi possono essere usati non solo per determinare strutture di equilibrio,

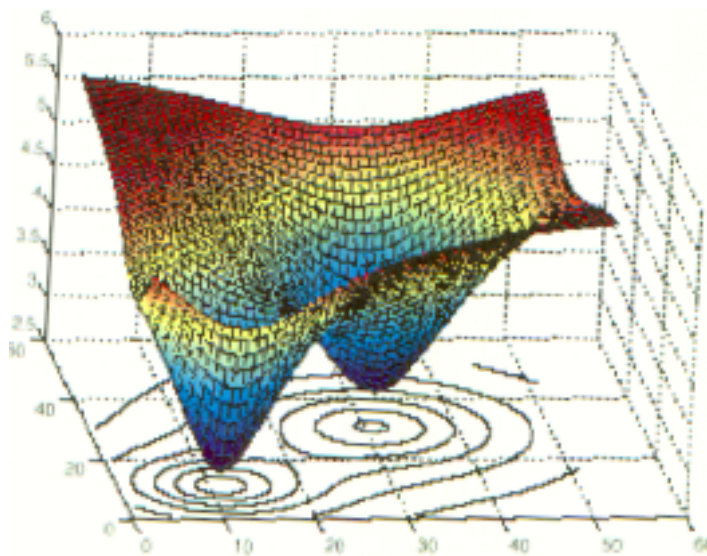


Fig. 1. Superficie di energia potenziale bidimensionale per una ipotetica reazione chimica da uno stato di equilibrio ad un altro passando per una barriera (stato di transizione)

⁴ In questo consiste forse la principale differenza tra l'approccio pisano e quello di Pople: a Pisa si cercava di ottenere, sempre e "a qualunque costo", il risultato più preciso (per questo si utilizzavano le funzioni di Slater e si mantenevano distinti gli esponenti), mentre Pople cercava di velocizzare il più possibile i calcoli, magari a scapito della qualità immediata, ma permettendo in sostanza di fare studi più vasti, su di un maggior numero di sistemi ed in un tempo più breve.

⁵ E' necessario almeno il gradiente, che si annulla nei punti stazionari, ma è preferibile avere anche le derivate seconde, che forniscono la curvatura della superficie e costituiscono l'Hessiano (così viene chiamata la matrice delle derivate seconde). Esistono dei metodi matematici per la ricerca del minimo di una funzione che non fanno uso delle derivate, quali il metodo del semplice. Anche questo, se ci permette la divagazione, è un esempio illuminante della diversa mentalità della scuola di chimica teorica di Pisa. Quando si cominciarono a studiare sistemi "reali" utilizzando IBMOL, un programma che faceva uso di funzioni gaussiane, la cui prima edizione era stata scritta nel 1965 da Enrico Clementi (allora all'IBM di San Josè, California), ci si rese conto che già per sistemi con un numero limitato di atomi, di poco superiore a tre, era impossibile effettuare efficacemente delle ottimizzazioni di geometria utilizzando il metodo artigianale di minimizzare un parametro per volta (si tracciava una parabola con quattro valori dell'energia), passando al successivo con i valori ottimali dei precedenti appena determinati. Infatti, la cosa richiedeva oltre ad un fiuto notevole sull'ordine da seguire nella scelta dei parametri anche una buona dose di fortuna. Spesso quindi bisognava ricominciare da capo, cambiando l'ordine. Per questo, durante lo studio di un meccanismo di reazione, uno di noi (G.A.), impegnato in questo lavoro abbastanza frustrante, aveva cercato in letteratura qualche metodo non troppo costoso ed automatizzabile per minimizzare una funzione, trovando il metodo del semplice. Però la lentezza dei calcolatori dell'epoca (ci riferiamo ai primissimi anni Settanta) non permetteva di verificare l'adeguatezza del metodo con calcoli *ab initio*, per cui aveva pensato di interfacciare il programma di minimizzazione che aveva scritto sfruttando il metodo del semplice, guarda caso, con il CNDO che, come abbiamo detto sopra, è un programma che utilizza un metodo semiempirico, molto meno costoso di quelli *ab initio*. I risultati ottenuti furono molto soddisfacenti per il giovane ricercatore, che pensò di pubblicare il lavoro relativo. Ciò gli fu impedito almeno fino a quando non fosse stato possibile utilizzare metodi *ab initio*. Qualche tempo dopo (1973-74) apparve in circolazione il GAUSSIAN70 (i tempi di calcolo però erano ancora proibitivi), poi con il GAUSSIAN80 le ottimizzazioni di geometria che facevano uso delle derivate prime: il lavoro sull'ottimizzazione con il semplice non vide perciò mai la luce.

ma permettono anche di seguire il cammino che porta a reazioni chimiche, determinando la barriera energetica per la reazione, cioè lo stato di transizione. Diventa così possibile utilizzare i metodi teorici per studiare e spiegare cammini di reazione per le reazioni chimiche, uno sviluppo che è stato di massima importanza per l'applicazione degli strumenti quanto-meccanici in chimica. Pople ha raccolto tutti questi sviluppi nel corso degli anni all'interno di un programma di calcolo, il GAUSSIAN, che è stato distribuito gratuitamente alla comunità chimica per un certo numero di anni (attualmente è un prodotto commerciale). La prima edizione fu del 1970, anche se fu distribuita solo successivamente.

Il modello HF è sorprendentemente preciso, se si tiene conto del fatto che gli elettroni sono trattati come se si muovessero in maniera indipendente gli uni dagli altri. L'errore nell'energia totale è infatti inferiore all'uno per cento. Questo errore è detto energia di correlazione, poiché descrive la correlazione del moto elettronico che non è inclusa nel modello a particelle indipendenti. Pople si rese conto che era necessario includere metodi per calcolare l'energia di correlazione se la teoria doveva essere in grado di raggiungere la "precisione chimica" nella predizione delle energie relative (energie di legame, energie di attivazione, calori di reazione ed altre grandezze molecolari). Questo problema era stato oggetto di intensi studi nei primi anni Settanta. Pople però capì che era necessario sviluppare metodi di calcolo che fossero semplici da usare e che, se possibile, crescessero in modo non esponenziale con la grossezza del sistema. Non tutti i metodi tuttavia avevano queste caratteristiche. Decise perciò di usare la teoria delle perturbazioni e sviluppò metodi efficienti per calcolare l'energia di perturbazione fino al quarto ordine. Di particolare importanza per applicazioni su vasta scala era il semplice approccio al secondo ordine, per il quale furono sviluppate anche le derivate dell'energia. Tutto ciò venne introdotto nelle versioni successive del GAUSSIAN. Durante gli anni Ottanta egli diede ancora notevoli contributi con trattamenti correlativi persino più accurati, basati sull'espansione a cluster della funzione d'onda.

La creazione, il costante miglioramento, e l'estensione delle funzionalità del

GAUSSIAN costituiscono un risultato di rilievo. È un limpido esempio del successo della chimica quantistica e del suo impatto sulla chimica in generale e su altre scienze ad essa vicine, quali la fisica, l'astrofisica, la biochimica, la scienza dei materiali, ecc. Il GAUSSIAN è oggi usato da migliaia di scienziati in tutto il mondo ed ha contribuito a far diventare alla portata di tutti i ricercatori il calcolo e la previsione di proprietà molecolari.

La teoria del funzionale densità ed i contributi di Walter Kohn.

I metodi sviluppati da John Pople sono basati sull'equazione di Schrödinger e sono tutti tentativi di risolvere questa equazione con metodi approssimati che siano abbastanza precisi da dare risultati che possano essere usati per fare previsioni affidabili sulle proprietà dei sistemi molecolari. È stato l'approccio dominante fino a circa dieci anni fa. Per capire i cambiamenti avvenuti in questo campo negli ultimi dieci anni dobbiamo tornare indietro di ben trentacinque anni. Nel 1964 Hohenberg e Kohn (P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)) hanno dimostrato un teorema molto importante, che ha dato un fondamento teorico al-

l'approccio di Thomas-Fermi, e poi di Slater, nella meccanica quantistica. Hanno dimostrato infatti che la densità elettronica esatta dello stato fondamentale specifica in modo univoco il potenziale nucleoelettronico di interazione nucleo-elettroni $v(r)$. Poiché l'energia cinetica degli elettroni e la loro interazione coulombiana hanno una forma indipendente dal sistema, si concluse che la densità dello stato fondamentale specifica il potenziale $v(r)$ e quindi l'Hamiltoniano del sistema, e con esso tutte le proprietà dello stato fondamentale. Oppure, per dirla nel modo usuale: essi hanno dimostrato l'esistenza di un funzionale $E[\rho]$, che dà l'esatta energia dello stato fondamentale per la densità esatta dello stato fondamentale. Essi hanno inoltre mostrato che il minimo di E è raggiunto per la densità esatta fornendo quindi un principio variazionale per determinare ρ e l'energia dello stato fondamentale. Quindi essi hanno dimostrato l'esistenza di una teoria esatta di Thomas-Fermi. In un secondo lavoro del 1965 (W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)) Kohn e Sham hanno esteso i risultati e dimostrato l'esistenza di un esatto metodo di tipo HFD insieme con una procedura variazionale corrispondente utile per

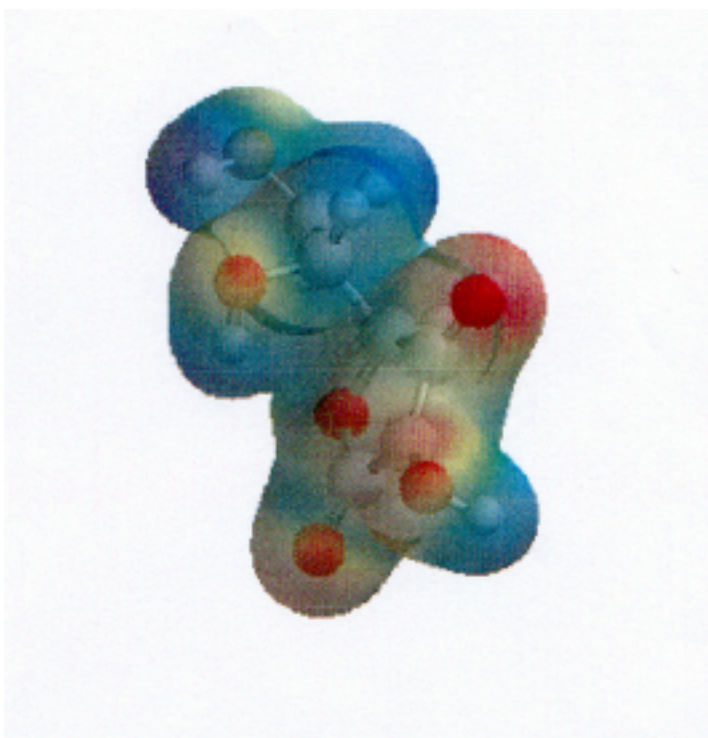


Fig. 2. Densità elettronica intorno alla molecola della vitamina C. I colori mostrano il potenziale elettrostatico con le zone negative in rosso e quelle positive in blu.

va quindi approntato uno schema computazionale per il calcolo, in linea di principio esatto, dell'energia e della densità dello stato fondamentale. Solo un problema rimaneva da risolvere: la forma del funzionale. La formulazione originale di Kohn e dei suoi collaboratori era basata su analogie con un gas omogeneo di elettroni. Tale formulazione funzionava bene nella teoria dello stato solido (un campo in cui tale approccio ebbe immediato successo), ma ebbe meno successo nelle applicazioni molecolari. Ci vollero da 20 a 25 anni prima che la forma del funzionale fosse abbastanza raffinata da rendere sensato lo sviluppo di tecniche computazionali per applicazioni su vasta scala in chimica. È stato il lavoro di molti scienziati (Salveti, Langreth, Parr, Perdew, Becke, ed altri) che ha portato a questo passaggio.

Dal punto di vista computazionale importanti contributi sono stati dati da J. Pople, e nel 1992 l'approccio del funzionale densità è stato implementato in GAUSSIAN. Il DFT è oggi uno dei metodi più frequentemente usati in chimica quantistica. È più semplice dei metodi più avanzati basati sulle funzioni d'onda e può quindi essere applicato a molecole più grosse. Oggi è possibile trattare sistemi con parecchie centinaia di atomi. La precisione è nella maggior parte dei casi sufficientemente alta, anche se sono note eccezioni in cui l'approccio DFT funziona meno bene. Il funzionale è per sua natura approssimato (il funzionale esatto sarebbe l'equazione di Schrödinger stessa) e differenti forme di funzionale possono portare a risultati lievemente diversi. Ciò ha portato allo sviluppo di funzionali empirici in cui i parametri sono aggiustati in modo da dare risul-

tati buoni quanto più è possibile per un dato gruppo di quantità osservabili (normalmente le energie di legame). Il DFT ha provocato una seconda rivoluzione in chimica quantistica, che non sarebbe stata possibile senza il lavoro pionieristico di Walter Kohn.

Bibliografia

- [1] G. Alagona, C. Ghio, *CnS* **20**, 69-77 (1998).
- [2] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [3] S.F. Boys, *Proc. R. Soc. (London) A* **200**, 542 (1950).
- [4] C. Guidotti, M. Maestro, O. Salvetti, *Ric. Sci.* **8**, 3 (1965).
- [5] A.D. McLean in "Proceedings of the Conference on Potential Energy Surfaces in Chemistry", W.A. Lester, Ed., IBM Research Report RA-18, 1971.
- [6] E. Clementi, Ed., "Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90", ESCOM, Leiden, 1990.

Chimica e poesia

Il nostro Direttore, Pasquale Fetto ed io abbiamo confezionato il secondo "cartiglio" con le poesie di Roberto Soldà.

Non finiamo mai di stupirci del fatto che a partire da parole apparentemente aride, quali sono i termini chimici, si possano costruire immagini ed evocare atmosfere così intensamente emotive. È come aprire uno spiraglio sulla fucina che opera in fondo

al nostro subconscio.

Continuo ad essere convinto che si tratta dello stesso luogo da dove scaturiscono anche le invenzioni e le scoperte scientifiche. Vuoi vedere, mi sono detto, che, come ha ipotizzato Hadamard, la matrice estetica gioca un ruolo fondamentale anche nella scelta delle ipotesi scientifiche?

In attesa di sciogliere il dubbio v'invito a leggere queste due poesie dell'amico Soldà.

Ermanno Niccoli

I versi di Roberto Soldà



IL FERRICO SIRIDUCE

*Nubi orlate di rosa,
si frange il cielo.
Celeste si diffonde un velo:
L'emozione con l'alba si sposa.
All'orizzonte il ferrico si riduce,
s'annichila la ruggine:
blù appare di rame un'immagine.
Contro lo scarlatto traluce.
Solitario il sole stasera,
tra i rami del salice,
quale passero felice,
rosa crea un'atmosfera.
Un prisma è la terra!*



STATO DI TRANSIZIONE

*Energia di attivazione,
complesso attivato.
Valica la collina,
giungi allo stato di
transizione prima:
prima che il buio
oscuri la valle.
Rincorri il sogno
della vita eterna.
Lo stato di transizione
esiste, pur se sfuggente.
Fulgida luce riverbera
nello specchio: atomi
d'oro splendente
arcobalenano il ricordo
di cieli frementi.*

