

## ACCADDE QUELL'ANNO

### Il principio di esclusione di Pauli

Marco Giliberti (\*), Luisa Loviseti (\*\*)

*Dipartimento di Fisica “Aldo Pontremoli”, Università degli Studi di Milano,  
Milano, Italia*

**Riassunto.** Il principio di esclusione di Pauli è uno dei pilastri della fisica moderna e della chimica quantistica, ma la sua genesi è spesso raccontata in modo semplificato o scollegato dal contesto storico e teorico in cui venne alla luce. Il presente contributo ha l'obiettivo di raccontare in modo accessibile la nascita del principio di esclusione, evidenziando il quadro scientifico in cui si collocava l'attività di Pauli, le questioni aperte dell'epoca e le difficoltà teoriche che resero necessaria l'introduzione di un nuovo principio per rendere conto della struttura degli atomi. Verranno analizzati i principali passaggi del ragionamento di Pauli e i suoi scambi con altri fisici. L'obiettivo è offrire al lettore non solo una spiegazione del principio di esclusione, ma anche una comprensione più profonda del contesto storico e fisico in cui è nato e del processo con cui la scienza avanza: tra intuizioni, errori, imprevisti, confronti e, talvolta, perfino sorprese inaspettate.

### 1. Premessa

Il matematico e storico della scienza Bartel Leendert van der Waerden (Amsterdam, 1903–Zurigo, 1996), nel suo lavoro del 1960 *Principio di esclusione e spin* [1], osservava che nell'insegnamento delle teorie fisiche l'approccio utilizzato nei manuali è spesso di tipo dogmatico: si parte da un'ipotesi, se ne traggono le conseguenze e le si confronta con i dati sperimentali. Talvolta, alcuni testi adottano un metodo misto, combinando l'esposizione dogmatica con alcune (generalmente poche) osservazioni storiche, che mostrano (almeno in parte) come siano state formulate le ipotesi.

Tuttavia, secondo van der Waerden, per una comprensione profonda di una teoria o di un concetto fisico, la storia non può rimanere un aspetto marginale o accessorio, ma deve essere parte integrante e importante della trattazione concettuale. Seguendo passo dopo passo l'evoluzione delle idee, è infatti possibile valutare la reale necessità delle ipotesi, le possibili modifiche e i limiti di validità della teoria stessa.

Seguendo il suggerimento di van der Waerden, in questo articolo i contenuti di fisica verranno quindi presentati prevalentemente attraverso un approccio storico

(\*) E-mail: marco.giliberti@unimi.it

(\*\*) E-mail: luisa.lovisetti@unimi.it

(debitamente commentato) e ci si concentrerà su un ambito circoscritto ma fondamentale: chiarire il problema affrontato, il contesto storico, le conoscenze dell'epoca e i tentativi precedenti alla formulazione del *principio di esclusione* di Wolfgang Pauli (Vienna, 1900–Zurigo, 1958). Infatti, come sottolineato anche da van der Waerden, sebbene le notazioni possano essere modernizzate e alcune dimostrazioni omesse, le idee fondamentali devono sempre essere illustrate in modo chiaro.

Nelle pagine che seguiranno, cercheremo quindi di partire dalle idee essenziali per comprendere in quale contesto (chimico e fisico) il principio di esclusione di Pauli ha preso forma e ha avuto origine, al fine di mostrare come, dal punto di vista storico, la sua nascita è strettamente legata alla ricerca sulla possibilità di modellizzare la struttura degli atomi a più elettroni, di spiegarne in maniera dettagliata lo spettro di emissione e di comprendere, in termini fisici, la struttura del sistema periodico degli elementi.

## 2. Dal 1900 al modello di Bohr

All'inizio degli anni Venti del Novecento, la fisica atomica si trovava in una fase di grande fermento sperimentale e di profonda incertezza teorica; tale situazione era dovuta allo sviluppo della cosiddetta “vecchia teoria dei quanti” nei suoi primi due decenni di vita.

Nata nel 1900 con il lavoro di Max Planck (Kiel, 1858–Gottinga, 1947) sulla radiazione di corpo nero [2], la vecchia teoria dei quanti andò via via consolidandosi grazie ai contributi di Albert Einstein (Ulm, 1879–Princeton, 1955) del 1905 sull'emissione e trasformazione della luce [3] —in particolare per la spiegazione dell'effetto fotoelettrico— e del 1907 con il suo modello relativo al calore specifico dei solidi [4] —modello nel quale un solido veniva descritto come un insieme di oscillatori armonici identici, non interagenti, e aventi livelli energetici quantizzati di energia  $h\nu$ . Miglioramenti importanti, a proposito della teoria dei calori specifici, giunsero nel 1912, a opera di Peter Debye (Maastricht, 1884–Ithaca, NY, 1966) [5].

Tuttavia, si dovette aspettare il 1913 perché arrivasse una delle prime grandi conferme dell'importanza delle idee quantistiche con il modello atomico di Niels Bohr (Copenaghen, 1885–Copenaghen, 1962) [6–8]. Tale modello, sviluppato in forma matematica dettagliata solamente per atomi a un solo elettrone (come l'idrogeno e l'elio ionizzato), ottenne notevoli successi. Esso permetteva, infatti, di:

- (1) ricondurre la costante di Rydberg dell'idrogeno a costanti fisiche fondamentali già note;
- (2) determinare il valore corretto dell'energia di ionizzazione e dedurre teoricamente le dimensioni dell'atomo di idrogeno;
- (3) spiegare le serie spettrali di Balmer [9] del 1885 e di Lyman [10,11] —le cui righe erano state osservate tra il 1906 e il 1914— e soprattutto prevedere serie che all'epoca non erano ancora state scoperte, come quelle di Brackett [12], trovate nel 1922, e Pfund [13], identificate nel 1924;

- (4) spiegare l'effetto isotopico —ovvero le lievi differenze riscontrate negli spettri di isotopi diversi dello stesso elemento— come dovute alla diversa massa dei loro nuclei —massa che compare nell'espressione della cosiddetta massa ridotta presente nella formula del modello.

Bohr si occupò anche delle cosiddette righe di Pickering [14], osservate negli spettri stellari e solitamente attribuite all'idrogeno (vedi [15], pp. 68–74). Egli suggerì invece che esse fossero prodotte dallo ione elio  $\text{He}^+$  (elio ionizzato una volta). In effetti, le frequenze associate a queste righe spettrali seguivano la relazione

$$(1) \quad \nu = R \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \right].$$

A prima vista, questa formula sembrava in contrasto con il modello di Bohr, che prevedeva livelli energetici determinati esclusivamente da numeri interi. Tuttavia, Bohr si accorse che la stessa espressione poteva essere trasformata nella seguente:

$$(2) \quad \nu = 4R \left[ \frac{1}{4^2} - \frac{1}{(2n+1)^2} \right].$$

In questa nuova forma, la formula risultava coerente con il suo modello teorico, purché riferita a un atomo con numero atomico  $Z = 2$ , ossia l'elio. Questa intuizione lo condusse a ipotizzare che le righe di Pickering non provenissero dall'idrogeno, ma dallo ione  $\text{He}^+$ . Bohr previde inoltre che tali righe avrebbero potuto essere osservate anche in tubi a scarica contenenti elio —a conferma di ciò, l'ipotesi venne ben presto verificata sperimentalmente (vedi [16], p. 287).

Nel primo articolo del 1913 [6], Bohr giunse al suo modello atomico attraverso tre approcci teorici diversi, che tuttavia conducevano alle stesse conclusioni. Quello più noto (e comunemente presentato nei manuali di fisica) è quello basato sulla quantizzazione del momento angolare. In tale approccio, i principi fondamentali potevano essere riassunti nei seguenti quattro punti (la notazione che utilizziamo è la nostra —più moderna—, non quella originale di Bohr):

- l'elettrone si muove attorno al nucleo su orbite circolari sotto l'azione della forza coulombiana, seguendo le leggi della meccanica classica;
- non tutte le orbite, però, sono permesse: lo sono solamente quelle per cui il momento angolare  $L$  è un multiplo intero di  $\hbar \equiv h/2\pi$ , una quantità detta “acca tagliato” e chiamata costante di Planck ridotta; tali orbite sono dette stazionarie;
- un elettrone su un'orbita stazionaria non emette radiazione elettromagnetica;
- l'atomo emette radiazione soltanto quando l'elettrone compie una transizione da un'orbita con energia  $E_i$  a una con energia  $E_f$  con  $E_i > E_f$ ; in tal caso, la frequenza della radiazione emessa è:

$$(3) \quad \nu = \frac{E_i - E_f}{h}.$$

Si trattava di assunzioni senza dubbio “funzionali” a generare un modello predittivo ed esplicativo, ma la loro giustificazione teorica era tutt’altro che facile. Addirittura, proprio il successo empirico del modello di Bohr metteva ancora più in evidenza quanto fossero misteriose le assunzioni su cui si fondava.

Uno degli interrogativi più difficili riguardava la relazione tra la quantizzazione del momento angolare orbitale e la costante ridotta di Planck. In effetti, perché mai il momento angolare dell’elettrone dovrebbe essere quantizzato in unità di  $\hbar$ ? Nella quantizzazione alla Planck,  $h$  è una costante di proporzionalità che lega la frequenza di un oscillatore armonico alla minima quantità di energia che esso può scambiare. Anche nel modello di Einstein dell’effetto fotoelettrico,  $h$  è la costante di proporzionalità tra una frequenza (questa volta della radiazione elettromagnetica) e l’energia di ciascuno dei suoi “quanti”. È vero che le dimensioni fisiche di  $h$  sono anche le stesse del momento angolare, però concettualmente sono cose differenti; per convincersene basta pensare che il momento di una coppia di forze si misura in Nm, tuttavia, è difficile sovrapporre questo concetto con quello di energia.

Non si può certamente fare a meno di notare come, tra le tre vie che Bohr percorse per giungere alla descrizione dell’atomo di idrogeno [6, 16], i manuali si concentrino quasi esclusivamente sulla quantizzazione del momento angolare in multipli di  $\hbar$  — che, a nostro avviso, è proprio quella di più difficile interpretazione. Eppure la cosa sarebbe stata giustificata in maniera più profonda, nel giro di poco tempo, con una nuova teoria.

### 3. La teoria di Bohr-Sommerfeld

Una risposta significativa al problema della quantizzazione nei sistemi atomici fu proposta da Arnold Sommerfeld (Königsberg <sup>(1)</sup>, 1868–Monaco di Baviera, 1951) [18–20], e, in forma simile, anche da altri fisici come Jun Ishiwara (Tokyo, 1881–Prefettura di Chiba, 1947) [21, 22], William Wilson (Goody Hills, 1875–Hereford, 1965) [23, 24] ed Einstein [25], tutti attivi negli stessi anni (1915–1920 circa).

Trascurando il formalismo matematico più rigoroso, l’idea centrale della quantizzazione secondo Sommerfeld è che, per ogni sistema fisico multiperiodico (ovvero con gradi di libertà descritti da coordinate periodiche), l’azione associata a ciascuna coordinata in un periodo deve essere un multiplo intero della costante di Planck (vedi [16], pp. 299–307; [26]). In termini matematici:

$$(4) \quad \int_{T_i} p_i dq_i = n_i h,$$

<sup>(1)</sup> È il nome storico della città prussiana corrispondente all’odierna Kaliningrad, situata nell’exclave russa tra la Polonia e la Lituania. Königsberg è conosciuta dagli appassionati di matematica per il celebre “problema dei sette ponti”, la cui soluzione negativa, fornita da Leonhard Euler (Basilèa, 1707–San Pietroburgo, 1783) e presentata all’Accademia delle Scienze di San Pietroburgo il 26 agosto 1736, pose le basi della teoria dei grafi e anticipò i concetti fondamentali della topologia [17].

dove  $q_i$ ,  $p_i$  e  $T_i$  rappresentano rispettivamente la  $i$ -esima coordinata generalizzata, il corrispondente momento coniugato e il suo periodo. La costante di Planck  $h$  assume quindi il significato di “quanto di azione”, cioè, detto in maniera un po’ grossolana, della minima quantità di cui l’azione <sup>(2)</sup> di un sistema fisico può variare.

Questa idea consentiva di comprendere in modo naturale la quantizzazione del momento angolare introdotta da Bohr. Infatti, se si considera il moto circolare uniforme di un elettrone su un’orbita di raggio  $r$ , si ha

$$(5) \quad \int_0^{2\pi r} p \, dq = nh,$$

cioè

$$(6) \quad mv \cdot 2\pi r = nh,$$

che equivale esattamente alla condizione di quantizzazione del momento angolare formulata da Bohr.

La regola di Sommerfeld non solo forniva un principio unificatore dei modelli quantistici formulati in precedenza —come il modello di corpo nero proposto da Planck, con la ben nota quantizzazione dell’energia nell’oscillatore armonico e, come appena detto, come il modello atomico di Bohr—, ma permetteva anche la costruzione di modelli nuovi —come quello per la quantizzazione dei gradi di libertà rotazionali delle molecole. Inoltre, esso offriva una descrizione più accurata di molti sistemi fisici. Per tornare all’atomo di idrogeno, per esempio, Sommerfeld propose una struttura più articolata rispetto al modello di Bohr. L’elettrone, avendo tre gradi di libertà, veniva ora descritto da tre numeri quantici:  $(n_r, l, m)$ . A parte la fondamentale regola di quantizzazione —cui ricordiamo, andava comunque aggiunta l’espressione per le frequenze delle righe emesse, per nulla classica, fornita da eq. (3)—, il quadro proposto da Sommerfeld era sostanzialmente di meccanica classica. Per questo, l’elettrone poteva percorrere anche orbite ellittiche oltre a quelle circolari.

Il numero quantico radiale  $n_r$  era associato al moto radiale, mentre  $l$  determinava il momento angolare, secondo la relazione:

$$(7) \quad L = l\hbar.$$

I numeri  $n_r$  e  $l$  determinavano i semiassi dell’orbita, mentre  $m$  (detto numero quantico magnetico) determinava le possibili orientazioni spaziali del piano dell’orbita, anch’esse quantizzate. Vale forse la pena osservare che il nome “magnetico” attribuito

<sup>(2)</sup> Per gli scopi che riguardano questo lavoro, l’azione di un corpo che si muove di moto periodico è una grandezza scalare, data dall’integrale di  $p \cdot dq$  lungo la traiettoria descritta dal corpo —o equivalentemente, se l’energia è una costante del moto, dall’energia del corpo moltiplicata per il periodo del moto—, cioè è l’analogo del lavoro quando al posto della forza si sostituisce la quantità di moto.

a tale numero quantico deriva dal fatto che la quantizzazione spaziale veniva riferita rispetto ad un asse privilegiato, come era usualmente fornito dalla direzione di un campo magnetico esterno.

Bohr accolse con entusiasmo il lavoro di Sommerfeld, come testimoniato da una lettera del 19 marzo 1916:

Caro professor Sommerfeld,

La ringrazio moltissimo per i Suoi articoli, così interessanti e belli. Non credo di aver mai provato più piacere nella lettura di qualcosa di quanto ne abbia provato studiando i Suoi lavori, e non c'è bisogno che Le dica che non solo io, ma tutti qui, abbiamo mostrato il massimo interesse per i Suoi risultati, tanto importanti quanto eleganti. (vedi [27], p. 604)

Negli anni successivi, il modello di Sommerfeld ottenne numerosi successi. Riuscì a spiegare le frequenze spettrali degli atomi a un solo elettrone, e anche lo spettro dei metalli alcalini, che, dopo i gas nobili nella tavola periodica, sono caratterizzati da un elettrone esterno (“ottico”) debolmente legato, e da un *core* elettronico fortemente legato.

Alcune righe spettrali di questi elementi, che ci si aspetterebbe essere singole, appaiono invece come doppietti o tripletti, ovvero presentano una *struttura fine*. Il modello di Sommerfeld riuscì, almeno qualitativamente, a spiegare tale fenomeno attraverso correzioni relativistiche dovute alla velocità degli elettroni in orbite eccentriche.

Il modello era in grado anche di spiegare fenomeni come l'effetto Stark-Lo Surdo (*splitting* delle righe in un campo elettrico) [28–32] e l'effetto Zeeman “normale” (*splitting* in un campo magnetico) [33].

Secondo la teoria di Bohr-Sommerfeld, in presenza di un campo magnetico, ogni livello caratterizzato da un'energia dipendente dai primi due numeri quantici,  $E_{nl}$ , si suddivide in  $2l + 1$  sottolivelli equidistanti:

$$(8) \quad \Delta E = \mu_B B m,$$

dove  $\mu_B$  è il magnetone di Bohr <sup>(3)</sup>,  $B$  l'intensità del campo e  $m$  il numero quantico magnetico.

Le transizioni tra stati non sono tuttavia sempre possibili, ma sono soggette a delle regole (dette regole di selezione) — nate come regole empiriche e poi successivamente spiegate dalla meccanica quantistica — per cui le righe osservate sono solo quelle corrispondenti alle transizioni  $\Delta m = 0, \pm 1$  e  $\Delta l = \pm 1$ .

Applicando tali regole, si potevano, in generale, prevedere le righe osservate.

Tuttavia, in alcuni casi, come nei metalli alcalini, si osservavano più righe di quanto previsto: un effetto definito “anomalo”. Con campi più intensi, queste righe tornavano a raggrupparsi nel numero previsto: il cosiddetto effetto Paschen-Back.

<sup>(3)</sup> Esso rappresenta un momento magnetico di dipolo. Il nome “magnetone di Bohr” fu coniato nel 1920 da Pauli [34, 35].

Anche lo spettro dei raggi X fu spiegato coerentemente dal modello di Sommerfeld. Nel 1913, Henry Moseley (Weymouth, 1887–Gallipoli, 1915), tramite esperimenti con tubi a raggi X, rilevò una relazione tra la frequenza  $\nu$  della radiazione emessa e il numero atomico dell'elemento (vedi [16], pp. 292–296). In particolare, trovò che

$$(9) \quad \nu \propto A(N - b)^2,$$

dove  $N$  è il numero atomico, e  $A$  e  $b$  sono costanti (vedi [36], p. 712). Questa equazione generale, oggi nota come *legge di Moseley*, confermava sperimentalmente la struttura a livelli energetici prevista dalla quantizzazione.

Una conferma ulteriore del modello quantistico venne dall'esperimento del 1914 di James Franck (Amburgo, 1882–Gottinga, 1964) e Gustav Hertz (Amburgo, 1887–Berlino, 1975), che mostrò che l'energia veniva assorbita dagli atomi di mercurio in quantità discrete (in quel caso, multipli di 4.9 eV) [37], come previsto dalla teoria di Bohr <sup>(4)</sup>.

In conclusione, le idee di quantizzazione sviluppate da Bohr, Sommerfeld, Einstein, Wilson e Ishiwara permisero di costruire un quadro teorico coerente e generale, superando i modelli *ad hoc* dei primi anni del Novecento e fondando, così, una prima vera e propria teoria quantistica.

#### 4. Difficoltà della teoria di Bohr-Sommerfeld

Oltre ai grandi successi brevemente menzionati sopra, la teoria di Bohr-Sommerfeld presentava, però, anche grandi difficoltà che andavano di mano in mano aumentando di numero. Per esempio, l'effetto Zeeman anomalo (in un campo magnetico “debole” il numero di righe osservate è maggiore di quello che si osserva in un campo magnetico intenso) era difficile da spiegare. Così lo era anche l'effetto Paschen-Back [42], cioè il graduale passaggio dall'effetto Zeeman anomalo a quello normale all'aumentare del campo magnetico. Gli spettri di atomi complessi erano comprensibili solo in maniera qualitativa; e anche le intensità delle linee spettrali risultavano di difficile interpretazione.

Sostanzialmente inspiegabile risultava anche l'effetto Ramsauer-Townsend [43,44], e, cioè il fatto che la sezione d'urto per lo scattering di elettroni da parte di un gas nobile presentasse un minimo quando l'energia degli elettroni era di pochi elettronvolt (per esempio per lo xenon è di circa un elettronvolt). La cosa risultava strana in quanto gli atomi dei gas nobili hanno un potenziale di prima ionizzazione piuttosto elevato e, pertanto, ci si aspetterebbe che elettroni incidenti di bassa energia non abbiano l'energia sufficiente per eccitare gli stati elettronici dell'atomo, per cui è estremamente improbabile che nello scattering avvengano processi di eccitazione o

<sup>(4)</sup> Negli anni Sessanta Franck spiegò tuttavia come, nel 1914, lui e Hertz non fossero a conoscenza delle idee di Bohr (vedi [39,40] e [41], p. 18).

ionizzazione degli atomi del gas. Di conseguenza, la probabilità di diffusione —che immaginiamo elastica, per quanto appena detto— dovrebbe essere approssimativamente uguale alla probabilità di urto tra elettrone e atomo; probabilità che ci aspetteremmo indipendente dall'energia degli elettroni (purché nel regime che stiamo considerando), contrariamente a quanto osservato.

Più in generale, il modello di Sommerfeld aveva grandi difficoltà a spiegare il legame chimico —soprattutto il legame covalente era del tutto inspiegabile: neppure la molecola più semplice, quella dell'idrogeno, trovava una spiegazione convincente.

Ancora, per la spiegazione degli spettri vibrazionali sembrava necessario introdurre una energia minima positiva per le oscillazioni delle molecole, chiamata energia “di punto zero” (introdotta già da Planck nel 1911 [45]). Tale energia non era inquadrabile con facilità all'interno dello schema di Bohr-Sommerfeld.

Inoltre, per spiegare gli spettri a bande (ma non solamente per questo) era stato necessario introdurre numeri quantici seminteri (vedi [15], p. 346); ma questi non avevano certamente significato nella teoria di Bohr-Sommerfeld, dal momento che, in un contesto di quantizzazione, i numeri quantici sono concettualmente necessariamente interi —osserviamo infatti che la presenza di numeri quantici seminteri non equivale a dimezzare la grandezza del quanto, perché dipende da come e dove il numero quantico stesso è contenuto all'interno della formula considerata.

Insomma, non possiamo certamente dire che la situazione in cui verteva la teoria di Bohr-Sommerfeld fosse delle migliori.

## 5. Il sistema periodico e la struttura dell'atomo – Parte 1

C'era poi la grande sfida di spiegare il sistema periodico. In effetti, fino al 1913 la disposizione degli elementi nella tavola periodica era basata sul loro peso atomico e strutturata in base alle loro proprietà chimiche. Furono necessari gli esperimenti di Hans Geiger (Neustadt an der Weinstraße, 1882–Potsdam, 1945) e Ernest Marsden (Rishton, 1889–Lower Hutt, 1970) relativi alla struttura atomica proposta da Ernest Rutherford (Brightwater, 1871–Cambridge, 1937), per spingere i fisici a pensare che la tavola andasse ordinata, invece, secondo il numero atomico di un elemento [38,46]. Ma l'idea rimase controversa (vedi [15], p. 33) fino alla fine della Prima Guerra Mondiale (vedi [15], p. 34).

In ogni caso, capire come la struttura fisica di un atomo potesse portare alle proprietà chimiche osservate era cosa tutt'altro che facile. Gli approcci dei fisici e dei chimici su questa questione partirono da punti di vista differenti. I fisici cercarono essenzialmente di costruire un modello di atomo basato su proprietà fisiche (cariche in gioco, forze tra queste ed emissione e assorbimento di radiazione)— le proprietà chimiche venivano viste come una necessaria conseguenza di tale struttura. I chimici, al contrario, partivano da un modello che spiegasse “rapidamente” le proprietà chimiche lasciando da parte, o trattando in un secondo momento, il problema di quali forze e proprietà fisiche avrebbero potuto portare a tale modello.

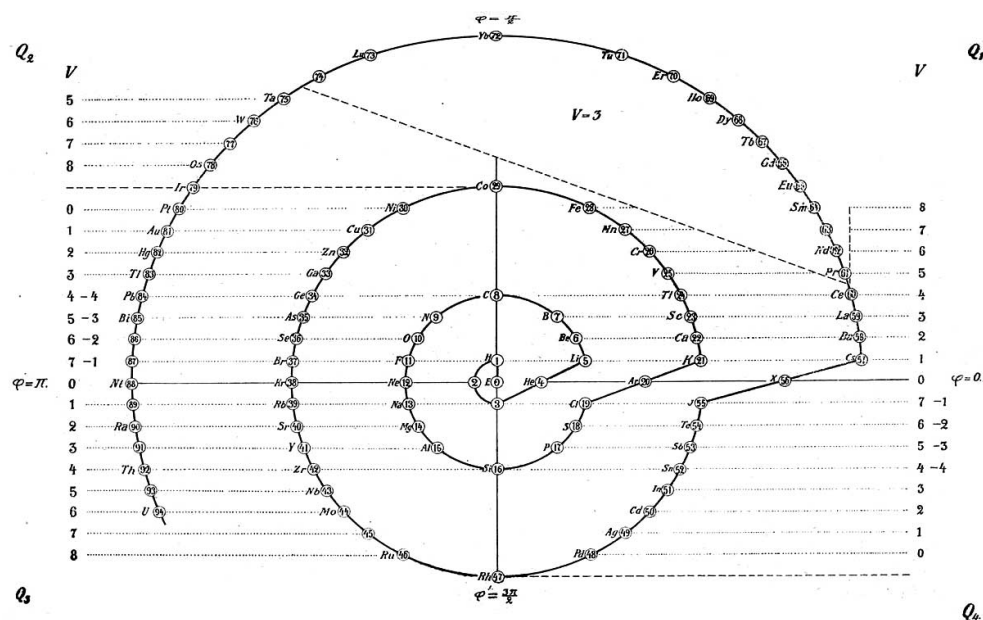


Fig. 1. - Il sistema periodico di Rydberg a forma di spirale (vedi [50], p. 611). L'elettrone (E) si trova al centro; l'idrogeno (H) è il primo punto sulla prima circonferenza. I gas nobili sono posizionati sull'asse orizzontale. Le linee orizzontali identificano gli elementi appartenenti allo stesso gruppo.

Ma, ovviamente, ci furono anche parecchi approcci che mescolavano le carte, sviluppati da parte di chimici-fisici (che sono chimici di formazione) e da fisici-chimici (che sono invece fisici) o da parte di scienziati particolarmente interessati agli aspetti matematici (per esempio alla teoria dei numeri).

Tra questi ultimi, lo spettroscopista svedese Johannes Rydberg (Halmstad, 1854–Lund, 1919) nel suo lavoro del 1906 *L'elettrone, il primo elemento* [47] compì un primo passo verso un ordinamento sistematico “più profondo” della tavola periodica. In quell'occasione, affermò per la prima volta che i numeri 2, 8 e 18, che definiscono la lunghezza dei periodi nella tavola degli elementi, erano dati dalle espressioni:  $2 \times 1^2$ ,  $2 \times 2^2$  e  $2 \times 3^2$ . In un successivo lavoro del 1913, *Ricerche sul sistema degli elementi* [48–50], riprese la medesima formula, suggerendo che la progressione potesse continuare con  $2 \times 4^2$ ,  $2 \times 5^2$ , e così via, e ipotizzando che ogni guscio elettronico potesse contenere al massimo  $2n^2$  elettroni. Tuttavia, non riuscì a trovare una giustificazione per il fattore 2 che compariva in tale formula.

Nel tentativo di trovare un ordine matematico, Rydberg propose una disposizione degli elementi lungo una sorta di spirale (fig. 1): una serie di circonferenze concentriche aperte, i cui raggi stanno nei rapporti 1 : 4 : 9 : 16, collegate tra loro da segmenti rettilinei. Al centro era collocato l'elettrone (E), in corrispondenza del numero 0 e considerato come primo elemento, mentre l'idrogeno (H) occupava il primo punto della prima circonferenza. Lungo l'asse orizzontale venivano posizionati gli elementi inerti. Le righe orizzontali, sopra e sotto l'asse orizzontale, mettevano

in evidenza gli elementi appartenenti allo stesso gruppo. Caratterizzati dai numeri 2 e 3 si possono osservare due elementi disposti tra l'idrogeno e l'elio, così che il primo gruppo veniva a essere formato da quattro, anziché da due elementi. Osserviamo, inoltre, la presenza dei due presunti elementi, rispettivamente ai numeri 8 e 9, chiamati *coronium* —ipotetico elemento della corona solare che sarebbe stato responsabile di una particolare riga dello spettro che non si riusciva ad ottenere in laboratorio— e *nebulium* —ipotetico elemento proposto dall'astronomo William Huggins (Londra, 1824–Londra, 1910) come responsabile dell'emissione di due linee verdi, anch'esse all'epoca non riproducibili in laboratorio (vedi [51], pp. 271–272) <sup>(5)</sup>. Il primo sarebbe stato successivamente interpretato come lo ione  $\text{Fe}^{13+}$  e il secondo come  $\text{O}^{2+}$ .

Non è certamente difficile credere che lo spettro del ferro ionizzato ben 13 volte ( $\text{Fe}^{13+}$ ) sia difficile da osservare in laboratorio; per farlo, bisognerebbe essere capaci di distinguerlo da quello del ferro ionizzato, diciamo, 12 o 14 volte e riuscire a mantenerlo sotto forma di ione  $13+$  per un tempo sufficiente prima che si ricombini! Per quanto riguarda le righe emesse dall'ossigeno doppiamente ionizzato ( $\text{O}^{2+}$ ), la difficoltà viene, invece, dal fatto che le righe originariamente attribuite al *nebulium* sono generate da transizioni cosiddette “proibite”, ovvero processi la cui probabilità di accadimento è estremamente bassa. In laboratorio, tali transizioni risultano pressoché impossibili da rilevare, poiché gli atomi eccitati tendono a diseccitarsi attraverso collisioni prima che possano emettere spontaneamente un fotone. Per quanto detto, si capisce che, affinché l'emissione di luce per mezzo di tali transizioni sia osservabile, è necessario che il gas si trovi in condizioni di densità estremamente bassa, come accade in alcune nebulose, così che le collisioni tra gli atomi risultino estremamente improbabili e gli atomi non si diseccitino per urto.

Nel 1916, il chimico statunitense Gilbert Lewis (Weymouth, 1875–Berkeley, 1946) pubblicò un articolo intitolato *L'atomo e la molecola* [54], in cui introdusse il cosiddetto “modello cubico dell'atomo” (fig. 2 e fig. 3). Egli ipotizzò che gli elettroni dell'atomo fossero disposti in modo simmetrico agli angoli di un cubo, con la tendenza da parte dell'atomo a possedere un numero pari di elettroni in ogni strato elettronico.

<sup>(5)</sup> Il nome *nebulium* viene spesso attribuito a Huggins. Tuttavia è opportuno mettere in evidenza come nel 1898, Margaret Lindsay Murray (Dublino, 1848–Londra, 1915), moglie di Huggins e pioniera della spettroscopia, puntualizzò che “Sarebbe comodo se si scegliesse un nome per il gas, ancora non scoperto, suggerito dalle tipiche linee brillanti delle nebulose, considerato un costituente principale di queste ultime. Sir William Huggins ha occasionalmente usato il termine *nebulum*. Indipendentemente, Miss Agnes Clerke [(Skibbereen, 1842–Londra, 1907), astronoma irlandese] mi ha suggerito il termine *nébulium* come nome appropriato, che, ‘sebbene non del tutto ineccepibile dal punto di vista etimologico, è del tutto coerente con *coronium*’. Se, tuttavia, si volesse seguire la nomenclatura greca adottata per *helium* e *argon*, si potrebbe proporre come adatto il termine *nephelium* o *nephium*; probabilmente, *asterium* sarebbe considerato troppo generico nel significato. È altamente auspicabile che il nome scelto sia universalmente accettato dagli astrofisici e quindi adottato in modo esclusivo. Da qui, questa nota.” [52].

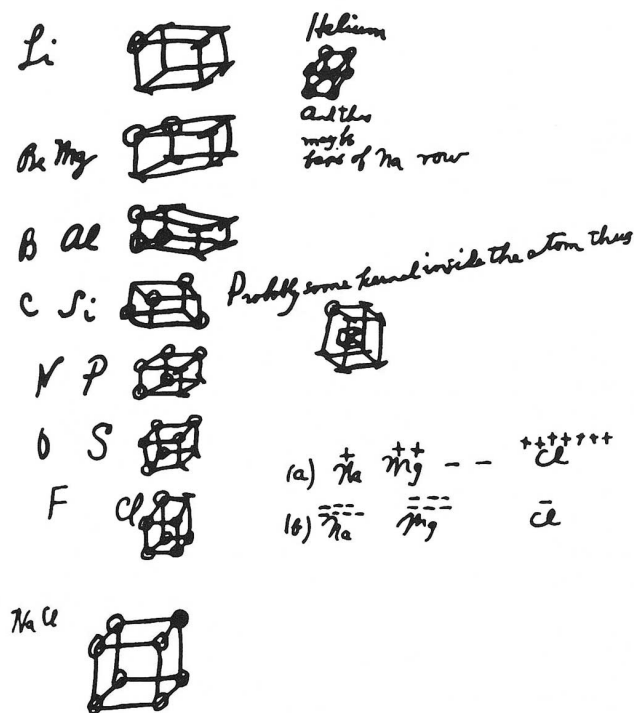


Fig. 2. — Disegni originali di Lewis del 1902: i cerchi indicano la posizione degli elettroni nel guscio più esterno dell'atomo neutro [53].

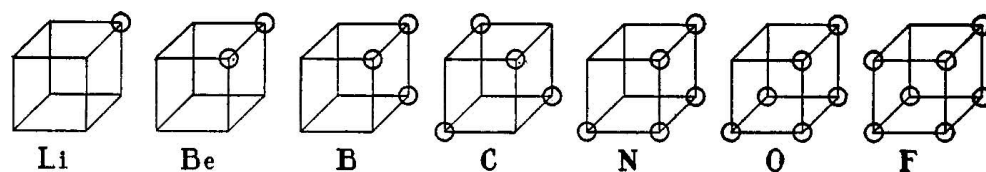


Fig. 3. — Disegni originali di Lewis tratti dal suo articolo del 1916 (vedi [54], p. 767): i cerchi indicano la posizione degli elettroni nel guscio più esterno dell'atomo neutro.

Lewis concepì queste rappresentazioni con l'obiettivo di fornire una base teorica per interpretare alcune regole fondamentali del comportamento chimico, fondandosi sui seguenti principi:

- (1) ogni atomo è costituito da un “nucleo centrale” che conserva la propria identità nei normali processi chimici;
- (2) questo nucleo ha una carica positiva equivalente al numero del gruppo a cui appartiene l'elemento nella tavola periodica;
- (3) l'atomo è formato da questo nucleo centrale e da un guscio elettronico esterno;
- (4) in un atomo neutro, il numero di elettroni nel guscio bilancia esattamente la carica positiva del nucleo;

- (5) durante le reazioni chimiche, il numero di elettroni nel guscio può variare da zero fino a otto;
- (6) esiste una tendenza da parte degli atomi a raggiungere un assetto elettronico con un numero pari di elettroni nel guscio esterno, preferibilmente otto —disposti normalmente ai vertici di un cubo;
- (7) i gusci esterni degli atomi possono sovrapporsi, permettendo così un'interazione diretta tra elettroni di atomi diversi;
- (8) gli elettroni possono muoversi con una certa facilità all'interno dello strato più esterno, ma il loro movimento è condizionato da forze specifiche, che dipendono sia dalle proprietà dell'atomo stesso, sia da quelle degli atomi vicini;
- (9) le forze elettriche che agiscono tra particelle molto vicine non obbediscono alla legge dell'inverso del quadrato della distanza, la quale si applica solo su distanze maggiori.

A un fisico, un modello come quello di Lewis potrebbe probabilmente sembrare strano e poco convincente. D'altra parte, i modelli scientifici servono a interpretare, descrivere e prevedere le regolarità nei fenomeni osservabili. Come detto, all'inizio del Novecento, fisici e chimici impiegavano approcci e linguaggi differenti; di conseguenza, teorie accettate come plausibili in ambito chimico potevano risultare poco convincenti dal punto di vista della fisica e viceversa. Tuttavia, quando si iniziò a cercare teorie più generali capaci di connettere entrambe le discipline, anche per i fisici, modelli come quello di Lewis assunsero maggiore rilevanza. Il suo sesto postulato, per quanto atipico, mette in luce l'esigenza di superare i limiti delle leggi esistenti per fornire una descrizione più completa della struttura atomica —cosa per la quale i fisici introdussero la quantizzazione (ipotesi certamente non meno “strampalata” e *ad hoc*).

Come detto, nonostante le differenze, anche i fisici si interessarono ai modelli proposti dai chimici. Ad esempio, Alfred Landé (Elberfeld, 1888–Columbus, 1976), ispirandosi al modello di Sommerfeld, elaborò tra il 1918 e il 1920 una serie di modelli atomici con geometrie cubiche e poliedriche, noti come *Würfelatome* (atomi cubici) [55–60]. In questi modelli, gli elettroni si muovevano lungo piccole orbite posizionate ai vertici di cubi concentrici (vedi [15], pp. 177–181). Questo nuovo approccio, che superava la concezione bidimensionale dell'atomo, fu ben accolto dalla comunità dei fisici. Anche Bohr invitò Landé a esporre le sue idee a Copenaghen, nell'ottobre 1920, ma, dopo la visita di Landé, Bohr concluse che la struttura cubica non fosse adeguata a risolvere le problematiche legate agli atomi più complessi (vedi [61], p. 177).

Nel 1919, il chimico americano Irving Langmuir (Brooklyn, 1881–Woods Hole, 1957) pubblicò l'articolo *La disposizione degli elettroni negli atomi e nelle molecole* [62, 63], nel quale, partendo dal modello cubico di Lewis e dalla teoria del legame chimico proposta dal fisico Walther Kossel (Berlino, 1888–Kassel, 1956) —essenzialmente una teoria che funzionava bene per il legame ionico, secondo la quale gli atomi tendono a raggiungere la configurazione elettronica dei gas nobili, ma che aveva grandi difficoltà con il legame covalente [64]—, egli sviluppò una teoria elettronica a gusci concentrici per spiegare la struttura degli atomi. L'approccio di Langmuir era tipico di un chimico —ed era quindi differente da quello usuale dei fisici, come egli stesso mise in evidenza:

Il problema della struttura atomica è stato affrontato prevalentemente dai fisici, i quali però hanno dato scarso peso alle proprietà chimiche che una teoria atomica dovrebbe chiarire. L'enorme patrimonio di dati chimici raccolti nella Tavola Periodica dovrebbe costituire un fondamento più solido rispetto ai pochi risultati ottenuti sperimentalmente con metodi puramente fisici. (vedi [63], p. 868)

Langmuir propose che l'organizzazione degli elementi nella tavola periodica potesse essere compresa assumendo che gli elettroni si sistemassero attorno al nucleo seguendo regole ben definite, tra le quali ricordiamo:

- (a) gli elettroni si distribuiscono attorno al nucleo su una serie di gusci sferici concentrici, tutti aventi lo stesso spessore;
- (b) considerando il raggio medio di ciascun guscio, i raggi rispettano la proporzione  $1 : 2 : 3 : 4$ , e di conseguenza le superfici aumentano secondo i rapporti  $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2$ ;
- (c) ogni guscio è suddiviso in celle sferiche che hanno lo stesso volume e lo stesso spessore radiale, risultando quindi identiche per tutti gli atomi;
- (d) le due celle più vicine al nucleo possono contenere un solo elettrone ciascuna, mentre tutte le altre possono ospitarne fino a due;
- (e) un elettrone può occupare un guscio esterno solo se tutti i gusci più interni sono completamente occupati (vedi [63], pp. 870–871).

Oltre a formulare questo modello, Langmuir cercò anche di creare un collegamento con le teorie fisiche. A questo proposito scrisse:

È probabile che le leggi di forza che regolano il comportamento degli elettroni all'interno di un atomo siano diverse da quelle che agiscono su particelle cariche che attraversano l'atomo stesso. L'ipotesi dell'esistenza di celle elettroniche indipendenti sembra necessaria per giustificare le proprietà degli elementi, in particolare quelli oltre le terre rare. Questa ipotesi è strettamente legata al concetto di stati stazionari di Bohr. Quando un elettrone passa da una cella a un'altra, potrebbe essere emessa una riga spettrale. Si osservi che i numeri 1,  $2^2$ ,  $3^2$ ,  $4^2$ , ecc., compaiono anche nella teoria di Bohr per descrivere le orbite quantizzate. È dunque probabile che entrambe le teorie condividano un fondamento comune. (vedi [63], p. 872)

Come si vede (punto d dell'elenco precedente), il numero 2 torna di nuovo; infatti, Langmuir, pur non riuscendo a spiegare in modo definitivo perché ogni cella potesse contenere al massimo due elettroni, aveva intuito che alla base vi fosse una forma di simmetria doppia. Nel 1932 fu insignito del Premio Nobel per la Chimica grazie ai suoi contributi pionieristici nello studio della chimica delle superfici.

## 6. L'Aufbauprinzip

Come abbiamo visto, nel 1913 Bohr aveva proposto un proprio modello atomico capace di spiegare lo spettro dell'idrogeno. Tuttavia, i tentativi di estenderlo ad altri atomi e molecole non ebbero grande successo. Dopo anni di ricerche, a partire dal 1920

e, più in particolare nel 1922 [65], Bohr riuscì ad aggiornare il suo modello proponendo una teoria della struttura di tutti gli elementi capace di fornire una spiegazione della tavola periodica.

L'idea fondamentale era quella di considerare l'atomo come "costruito" progressivamente mediante l'aggiunta successiva, uno per uno, degli elettroni a un nucleo "nudo". Secondo il cosiddetto *Aufbauprinzip* (principio di costruzione) (vedi [15], pp. 281–287), l'aggiunta dell'elettrone numero  $n$  ad un atomo parzialmente già dotato di  $n - 1$  elettroni non modificherebbe i numeri quantici degli elettroni già presenti. Ogni volta che si forma un nuovo atomo, il numero quantico principale dell'elettrone aggiunto cambierebbe solo se l'atomo appartiene a un nuovo periodo. Dunque, in ogni nuovo periodo  $n$  aumenta di un'unità [67–69].

Bohr affermò, inoltre, che ogni elettrone aggiunto si sarebbe sistemato nel livello energetico disponibile più basso, assumendo che alcuni numeri (come 2, 8 e 18) corrispondessero a configurazioni elettroniche particolarmente stabili (gusci chiusi). Tuttavia, non riuscì a spiegare perché ogni guscio contenesse solo un numero limitato e regolare di elettroni. In base al principio dell'energia minima, infatti, tutti gli elettroni avrebbero dovuto occupare lo stato di energia minore, ma così non era.

La teoria di Bohr venne continuamente raffinata in successivi scritti e presentata in varie occasioni (vedi [15], p. 275). Tuttavia, in nessun caso essa venne accompagnata da veri e propri calcoli [70]: era frutto di elaborate considerazioni basate su principi generali e conoscenze empiriche, che solo il "fiuto" teorico di Bohr era in grado di mettere assieme.

Bohr ipotizzò, tra l'altro, che l'elemento allora ancora sconosciuto di numero 72 appartenesse allo stesso gruppo dello zirconio, e non fosse invece un elemento delle terre rare, come ipotizzato da molti chimici (vedi [15], p. 293; [70]). Tale previsione si rivelò corretta e venne annunciata dallo stesso Bohr nella sua *Nobel Lecture* del 1922. Non solo: Bohr si spinse addirittura a prevedere la configurazione elettronica dell'elemento di numero atomico 118, come si può vedere dalla tabella tratta dal suo discorso tenuto l'11 dicembre 1922, in occasione della cerimonia di consegna del Nobel (fig. 4).

A proposito della cerimonia del Nobel del 1922, non possiamo resistere alla tentazione di raccontare un delizioso aneddoto che mescola scienza, suspense e un pizzico di commedia dell'improvvisazione.

Nel testo della sua *Nobel Lecture*, Bohr menziona —come abbiamo detto— la scoperta del nuovo elemento numero 72, che sarà poi battezzato *afnio*, dal nome latino di Copenaghen, Hafnia —la città in cui fu scoperto. Fu lo stesso Bohr ad annunciare ufficialmente durante la *Nobel Lecture* la sua scoperta, avvenuta (presumibilmente) solo due giorni prima, il 9 dicembre 1922 (vedi [71], p. 185; [72], p. 38), grazie a Dirk Coster (Amsterdam, 1889–Groninga, 1950) e George de Hevesy (Budapest, 1885–Friburgo in Brisgovia, 1966), all'epoca entrambi ricercatori nell'Istituto di Fisica di Copenaghen.

Bohr ricevette la notizia l'11 dicembre, proprio pochi minuti prima di salire sul palco a Stoccolma e tenere il suo discorso. Nel 1951, de Hevesy ricordò con affetto e

|       | 1 <sub>1</sub> | 2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub> | 3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub> | 4 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub> 4 <sub>4</sub> | 5 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 5 <sub>3</sub> 5 <sub>4</sub> 5 <sub>5</sub> | 6 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> 6 <sub>4</sub> 6 <sub>5</sub> 6 <sub>6</sub> | 7 <sub>1</sub> 7 <sub>2</sub> |
|-------|----------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 H   | 1              |                               |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 2 He  | 2              |                               |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 3 Li  | 2              | 1                             |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 4 Be  | 2              | 2                             |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 5 B   | 2              | 2 (1)                         |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 10 Ne | 2              | 4 4                           |                                              |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 11 Na | 2              | 4 4                           | 1                                            |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 12 Mg | 2              | 4 4                           | 2                                            |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 13 Al | 2              | 4 4                           | 2 1                                          |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 18 A  | 2              | 4 4                           | 4 4                                          |                                                             |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 19 K  | 2              | 4 4                           | 4 4                                          | 1                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 20 Ca | 2              | 4 4                           | 4 4                                          | 2                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 21 Sc | 2              | 4 4                           | 4 4 1                                        | (2)                                                         |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 22 Ti | 2              | 4 4                           | 4 4 2                                        | (2)                                                         |                                                                            |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 29 Cu | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 1                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 30 Zn | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 2                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 31 Ga | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 2 1                                                         |                                                                            |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 36 Kr | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 4 4                                                         |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 37 Rb | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 4 4                                                         | 1                                                                          |                                                                                           |                               |
| 38 Sr | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 4 4                                                         | 2                                                                          |                                                                                           |                               |
| 39 Y  | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 4 4 1                                                       | (2)                                                                        |                                                                                           |                               |
| 40 Zr | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 4 4 2                                                       | (2)                                                                        |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          |                                                                                           |                               |
| 47 Ag | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 1                                                                          |                                                                                           |                               |
| 48 Cd | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 2                                                                          |                                                                                           |                               |
| 49 In | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 2 1                                                                        |                                                                                           |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          |                                                                                           |                               |
| 54 X  | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 4 4                                                                        |                                                                                           |                               |
| 55 Cs | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 4 4                                                                        | 1                                                                                         |                               |
| 56 Ba | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 4 4                                                                        | 2                                                                                         |                               |
| 57 La | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6                                                       | 4 4 1                                                                      | (2)                                                                                       |                               |
| 58 Ce | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6 1                                                     | 4 4 1                                                                      | (2)                                                                                       |                               |
| 59 Pr | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 6 6 6 2                                                     | 4 4 1                                                                      | (2)                                                                                       |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          | -                                                                                         |                               |
| 71 Cp | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 4 4 1                                                                      | (2)                                                                                       |                               |
| 72 -  | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 4 4 2                                                                      | (2)                                                                                       |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          | -                                                                                         |                               |
| 79 Au | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      |                                                                                           |                               |
| 80 Hg | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 2                                                                                         |                               |
| 81 Tl | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 2 1                                                                                       |                               |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          | -                                                                                         |                               |
| 86 Em | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 4 4                                                                                       |                               |
| 87 -  | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 4 4                                                                                       | 1                             |
| 88 Ra | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 4 4                                                                                       | 2                             |
| 89 Ac | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 4 4 1                                                                                     | (2)                           |
| 90 Th | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 6 6 6                                                                      | 4 4 2                                                                                     | (2)                           |
| -     | -              | -                             | -                                            | -                                                           | -                                                                          | -                                                                                         | -                             |
| 118 ? | 2              | 4 4                           | 6 6 6                                        | 8 8 8 8                                                     | 8 8 8 8                                                                    | 6 6 6                                                                                     | 4 4                           |

Fig. 4. – I vari elementi ordinati per numero atomico, come riportati nella *Nobel Lecture* di Bohr (vedi [76], p. 34). “Le cifre davanti ai diversi elementi sono i numeri atomici, che indicano il numero totale di elettroni nell’atomo neutro. Le cifre nelle diverse colonne indicano il numero di elettroni negli orbitali corrispondenti ai valori dei numeri quantici principale e secondario riportati in alto.” (vedi [76], p. 33).

una punta di emozione quel momento:

Pochi minuti prima che Bohr iniziasse la sua conferenza, Coster telefonò per annunciare che sulla sua lastra fotografica erano comparse le linee dell’afnio  $\beta_1$  e  $\beta_2$ . (vedi [77], p. 370; [74], p. 683)

A quanto pare, questa chiamata inaspettata ritardò l'inizio della cerimonia di mezz'ora (vedi [71], p. 185) —un evento mai successo prima (né dopo) nella storia dei Nobel. Ma ne valse la pena: alla fine della conferenza, Bohr annunciò con orgoglio la scoperta del nuovo elemento.

Inoltre, nel 1967, Oskar Klein (Danderyd, 1894–Stoccolma, 1977) ricordò un altro dettaglio memorabile di quella *Nobel Lecture*:

Durante la conferenza obbligatoria, nella quale aveva scelto di parlare della costituzione degli atomi, [Bohr] si accorse di aver dimenticato al suo hotel sia gli appunti che le diapositive. Fu quindi costretto a iniziare senza di essi, mentre qualcuno andava a recuperarli <sup>(6)</sup>. Tuttavia, ciò si rivelò un vantaggio, perché lo costrinse a improvvisare, proprio come faceva nelle conversazioni private. (vedi [73], p. 84)

Gli imprevisti capitati durante la *Nobel Lecture* del 1922 vennero descritti anche da Frederick Soddy (Eastbourne, 1877–Brighton, 1956) nel 1949 (vedi [75], p. 235), contribuendo così a trasformare quella giornata del 1922 in una delle più inaspettate nella storia dei Nobel.

### 6.1. L'esperimento di Stern e Gerlach

Alla base del modello atomico sviluppato da Bohr e, in particolare, della struttura del sistema periodico da lui proposto, ci sono le ipotesi di quantizzazione della teoria di Sommerfeld. Come già osservato, una di queste, nota come *quantizzazione spaziale*, appare piuttosto insolita —e, infatti, all'epoca, non tutti i fisici erano disponibili ad accettarla (vedi [77], p. 435). Per verificarla sperimentalmente, si doveva introdurre una direzione privilegiata nello spazio, ad esempio mediante un campo magnetico, e osservare se il momento angolare degli atomi fosse orientato solo lungo particolari direzioni rispetto a quella del campo.

Poiché il momento magnetico di una particella che ruota è parallelo al suo momento angolare, l'interazione con un campo magnetico avrebbe dovuto mostrare se le componenti del momento magnetico lungo la direzione del campo fossero davvero quantizzate, come, appunto, previsto dalla teoria di Sommerfeld (vedi [66], pp. 360–361).

Tra il 1921 e il 1922, Otto Stern (Żory, 1888–Berkeley, 1969) e Walther Gerlach (Biebrich, 1889–Monaco di Baviera, 1979) condussero un celebre esperimento [78, 79] per mettere alla prova questa ipotesi. Secondo la teoria di Bohr-Sommerfeld, gli atomi che possiedono un singolo elettrone di valenza —come nel caso dell'argento— dovrebbero avere un momento magnetico pari a un magnetone di Bohr. Quando sottoposti a un campo magnetico, la proiezione del momento angolare di questi atomi lungo l'asse individuata dal campo avrebbe potuto avere solo tre componenti:  $+\hbar$ , 0,  $-\hbar$ . Tuttavia, Bohr [80] aveva escluso la possibilità che la proiezione del momento angolare potesse essere 0, perché in tal caso il piano dell'orbita dell'elettrone avrebbe

<sup>(6)</sup> E chissà se, forse, anche questo disguido contribuì al ritardo...

contenuto la direzione del campo e l'orbita sarebbe stata instabile (vedi [77], pp. 438–439). Quindi, di fatto, le possibili direzioni che Stern e Gerlach si aspettavano nel caso di quantizzazione spaziale erano due. Infatti, essi scrivono:

Secondo la teoria dei quanti [81], il momento angolare di un atomo in un campo magnetico non può assumere direzioni arbitrarie, ma solo quelle per cui la sua componente lungo la direzione del campo magnetico è un multiplo intero di  $h/2\pi$ . [...] In generale, per atomi il cui momento angolare totale è  $nh/2\pi$ , sono possibili solo  $2n$  orientazioni discrete, se —come suppone Bohr— si esclude il caso in cui la direzione del momento angolare sia esattamente perpendicolare al campo magnetico. (vedi [82], p. 673)

Se la quantizzazione spaziale fosse reale, un fascio di atomi di argento, attraversando un campo magnetico fortemente non uniforme, non si dovrebbe distribuire in modo continuo —come previsto dalla fisica classica— ma dividersi nettamente in due fasci distinti. E in effetti, nel loro esperimento, Stern e Gerlach osservarono proprio questa separazione del fascio: una prova sperimentale che sembrava confermare la teoria quantistica di Bohr-Sommerfeld (vedi [15], pp. 347–349).

Tuttavia, analisi successive —che non verranno approfondite qui— mostrarono che tale interpretazione era sbagliata. Solo con l'introduzione del concetto di *spin* fu possibile comprendere correttamente il significato e l'esito di quell'esperimento. Ma tale introduzione non fu semplice, né indolore.

## 7. Entra in scena Pauli

Nonostante i notevoli risultati ottenuti, non si poteva affermare che la teoria di Bohr sulla struttura elettronica fosse solidamente fondata, e le critiche non tardarono, infatti, ad arrivare.

Pauli sottolineò l'incapacità della teoria di giustificare la regola di Rydberg del  $2n^2$  (vedi [15], p. 301).

Pauli non era nuovo allo studio delle strutture atomiche ed elettroniche. Egli infatti si era iscritto all'Università di Monaco di Baviera nel 1918, dove aveva avuto Sommerfeld come supervisore di dottorato. I due si erano confrontati frequentemente sulla questione della struttura atomica, interessandosi in particolare alla sequenza numerica individuata da Rydberg, la quale indicava il numero massimo di elettroni che un guscio poteva contenere. Sebbene nota per via empirica, tale sequenza sembrava portare un significato teorico profondo, che Pauli aveva cercato di chiarire.

Nel 1921 Pauli ottenne il dottorato con una tesi sul modello di Bohr-Sommerfeld applicato allo ione molecolare  $\text{H}_2^+$ . L'anno seguente partecipò a una serie di conferenze di Bohr a Gottinga <sup>(7)</sup>, durante le quali il fisico danese presentò e discusse le sue idee

<sup>(7)</sup> Tali conferenze furono una serie di sette lezioni finanziate dalla Fondazione Wolfskehl e tenute da Bohr dal 12 al 22 giugno 1922 presso l'Istituto di Fisica Teorica di Gottinga. Avendo avuto luogo nelle due settimane precedenti il Festival internazionale di Händel a Gottinga (*Internationale Händel-Festspiele Göttingen*), divennero note come note come *Bohrfestspiele* (Festival di Bohr).

sul sistema periodico. In autunno, Bohr invitò Pauli al suo istituto a Copenaghen (vedi [85], p. 59). Lì, Pauli si dedicò allo studio dell'effetto Zeeman anomalo, una questione che lo mise profondamente in crisi. Come avrebbe in seguito ricordato:

Il tipo anomalo di sdoppiamento era da un lato estremamente interessante per le sue regolarità eleganti, ma dall'altro quasi incomprensibile, poiché né la teoria classica né quella quantistica riuscivano a derivare altro che un semplice tripletto. Approfondendo il problema, avevo l'impressione che fosse ancora più inaccessibile. (vedi [84], p. 214)

Col senno di poi, è chiaro che Pauli si trovava di fronte a due grandi problemi: non si disponeva di una descrizione classica coerente dello sdoppiamento anomalo delle righe spettrali in campo magnetico e non si aveva ancora una descrizione quantistica del fenomeno. In tale quadro, il fallimento appariva del tutto comprensibile.

Nel 1923, diventato docente a Amburgo, Pauli tornò a studiare la disposizione elettronica negli atomi e nei gusci. Notò una possibile connessione tra la disposizione degli elettroni e la molteplicità degli spettri atomici. All'epoca si pensava — seguendo Bohr — che la duplicazione delle righe spettrali negli atomi alcalini derivasse dal momento angolare nucleare e/o del *core*.

In effetti, nel 1922 Werner Heisenberg (Würzburg, 1901–Monaco di Baviera, 1976), partendo da un precedente modello di Sommerfeld, aveva costruito un modello che riusciva a riprodurre la struttura dei doppietti e dei tripletti Zeeman e persino a spiegare l'effetto Paschen-Back [86]. In tale modello egli faceva uso di numeri quantici seminteri. Inoltre, ipotizzava che, nel caso dei metalli alcalini, l'elettrone di valenza interagisse con il core condividendo con lui metà del momento angolare  $\hbar$ . In tale modello, i termini del doppietto Zeeman sarebbero nati dalle due possibili orientazioni reciproche — parallela o anti parallela — del momento angolare del core e dell'elettrone di valenza (vedi [15], pp. 320–321).

Il modello funzionava bene per la spiegazione dell'effetto Zeeman, ma non tutto era a posto; per esempio, tale modello prevedeva che la distanza minima dell'elettrone dal nucleo dell'atomo nel caso di metalli pesanti fosse addirittura minore delle dimensioni del nucleo stesso. Inoltre, esso era in contrasto con le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld in quanto utilizzava numeri quantici seminteri ed era in contrasto anche con l'*Aufbauprinzip* che prevedeva la permanenza dei numeri quantici durante la fase di costruzione dell'atomo elettrone dopo elettrone e che, perciò, non ci fosse alcuna interazione tra elettrone di valenza e *core*. Fra tutti i numerosi tentativi che si susseguirono, vale la pena osservare che, sempre Heisenberg alcuni mesi dopo fece un nuovo modello, di natura più simbolica e meno legata alla teoria di Bohr-Sommerfeld in cui egli (vedi [15], p. 322) introdusse una nuova regola secondo la quale un determinato valore dell'energia di accoppiamento tra l'elettrone ottico e il *core* è associata non con uno ma con due valori del numero quantico interno  $j$  (legato al momento angolare totale dell'elettrone).

Nell'autunno del 1924 Pauli stava ancora investigando il difficile problema dell'effetto Zeeman anomalo che egli pensava come collegato a quello di spiegare la struttura del sistema periodico. Durante i suoi studi raggiunse la conclusione che il modello

di metallo alcalino costituito da un *core* e da un elettrone di valenza ottico fosse sbagliato. Infatti, i risultati dei suoi calcoli, effettuati tenendo conto della relatività, implicavano che la separazione tra le righe avrebbe dovuto variare come il quadrato del numero atomico; fatto che non si osservava. Per questo Pauli concluse che il momento angolare atomico fosse dovuto solo all'elettrone di valenza e che l'accoppiamento fra il *core* e l'elettrone di valenza non fosse corretto (vedi [15], p. 305).

Concentrandosi sul doppietto spettrale degli alcalini, un caso semplice e ben noto, e scartando l'ipotesi di interazione *core*-elettrone ottico, Pauli cercò una spiegazione di tale doppietto nella struttura elettronica. Un contributo decisivo venne da un articolo del 1924 di Edmund Stoner (Esher, 1899–Leeds, 1968), del Cavendish Laboratory, che perfezionava la classificazione elettronica in sottogruppi e notava che “il numero di elettroni in ciascun livello completo è uguale al doppio della somma dei numeri quantici interni” (vedi [87], p. 722).

La stabilità chimica dei gas nobili —che possiedono alti valori di energia di ionizzazione— faceva pensare a configurazioni elettroniche particolarmente stabili: 2, 10, 18, 36, ecc. Tali regolarità indicavano un ordine interno preferenziale. Con terminologia attuale, i primi gusci si possono descrivere così:

- primo guscio: uno stato quantico solo ( $n = 1, l = 0, m = 0$ ), capace di contenere 2 elettroni;
- secondo guscio: un livello  $s$  ( $n = 2, l = 0, m = 0$ ) con 2 elettroni, e un livello  $p$  ( $n = 2, l = 1, m = -1, 0, 1$ ) con 6 elettroni, per un totale di 8.

Pauli intuì allora che la complessità dei numeri elettronici nei gusci chiusi poteva essere ricondotta a un principio generale: ogni stato quantico può ospitare un solo elettrone, a condizione però che sia descritto da quattro, anziché tre, numeri quantici distinti.

Questa intuizione divenne il “principio di esclusione”, che Pauli enunciò una prima volta il 24 novembre del 1924, in una lettera a Landé <sup>(8)</sup>:

deve essere vietato che più di un elettrone con lo stesso  $n$  [...] abbia identici valori per i tre numeri quantici. (vedi [89], p. 261; [85], p. 180)

Gli stati che non rispettavano questa regola dovevano essere “esclusi”. È interessante notare come, in questa prima e abbozzata formulazione, il principio di esclusione “avesse la forma non di un principio dinamico, ma dei Dieci Comandamenti” (vedi [89], p. 180).

Inoltre, il 12 dicembre, in una lettera inviata a Bohr, Pauli scrisse che

Considero insostenibile l'ipotesi secondo cui l'anomalia dell'effetto Zeeman derivi dal fatto che il residuo atomico possieda un magnetismo doppio rispetto a quanto previsto dalla teoria classica. Questa ipotesi (che in realtà proviene da me stesso,

<sup>(8)</sup> Questa lettera fu mostrata da Landé a Ralph Kronig (Dresda, 1904–Zeist, 1995), all'inizio di gennaio del 1925. Essa spinse Kronig, pare nello stesso giorno, a interpretare in modo concreto e intuitivo questa proprietà dell'elettrone ottico —descritta da Pauli con tanta cautela— come un momento angolare proprio, ovvero, come sarebbe stato chiamato in seguito, uno spin (vedi [88], pp. 20–21; [85] p. 202).

ma che gli altri hanno preso fin troppo seriamente) contraddice vivamente il mio senso fisico. Infatti, essa è del tutto incomprensibile e isolata all'interno della teoria quantistica. In particolare, non esiste alcuna connessione logica diretta tra questa ipotesi e il fatto che gli spettri degli alcalini presentino una struttura a doppietto.

In alternativa, ho cercato di sviluppare il più possibile la seguente ipotesi di lavoro: la struttura a doppietto degli alcalini è essenzialmente una proprietà dell'elettrone ottico (cioè l'elettrone di valenza) da solo. La stessa duplicità, non descrivibile in termini classici, che causa la struttura a doppietto, è anche responsabile dell'anomalia dell'effetto Zeeman. Questa stessa duplicità si manifesta, primo, nel fatto che una certa quantità quantistica è determinante per l'entità della correzione relativistica, mentre un'altra lo è per la grandezza delle forze centrali tra l'elettrone ottico e il nucleo atomico; e secondo, nel fatto che una quantità quantistica è determinante per il momento magnetico, mentre un'altra lo è per il momento angolare. (vedi [85], p. 187)

Pauli si rese conto che il doppietto spettrale degli alcalini derivava da una nuova proprietà quantistica dell'elettrone. Propose quindi un nuovo numero quantico che può assumere solamente due valori distinti: “una doppia possibilità non descrivibile classicamente” (vedi [83], p. 30).

Nel febbraio del 1925, pubblicò l'articolo *Sulla connessione tra la chiusura dei gruppi elettronici nell'atomo e la struttura complessa degli spettri* [90] (ricevuto il 16 gennaio dalla rivista *Zeitschrift für Physik*), nel quale mostrava che i numeri quantici dell'atomo corrispondono a quelli dell'elettrone di valenza.

È in tale articolo che Pauli pubblicò l'ipotesi che ogni elettrone sia caratterizzato da tre numeri quantici tradizionali più un quarto, oggi indicato con  $m_s$ , che può assumere solo i valori  $\pm 1/2$ . In presenza di un campo magnetico forte, il risultato di Stoner — secondo cui il numero di elettroni in un sottogruppo completato coincide con il numero dei termini dell'effetto Zeeman — si riduce alla seguente regola generale:

Non possono mai esserci due o più elettroni equivalenti in un atomo, per i quali, in un campo magnetico forte, i valori di tutti i [quattro] numeri quantici [...] coincidano. Se c'è un elettrone nell'atomo per il quale questi numeri quantici (nel campo esterno) hanno valori specifici, allora questo stato è “occupato”.

Va ricordato che il numero quantico principale  $n$  è parte essenziale di questa regola; ovviamente, possono esserci più elettroni (non equivalenti) nell'atomo con gli stessi valori degli altri numeri quantici, ma con un valore diverso di  $n$ . (vedi [90], p. 776)

Questo enunciato rappresenta il principio di esclusione. Tuttavia, il significato fisico del numero  $m_s$  era ancora oscuro: un elettrone puntiforme non sembrava potersi descrivere con quattro gradi di libertà.

La risposta giunse pochi mesi più tardi, nell'autunno del 1925, con Samuel Goudsmit (L'Aia, 1902–Reno, 1978) e George Uhlenbeck (Batavia, 1900–Boulder, 1988), a Leida. Senza addentrarsi in particolari considerazioni sul fatto che l'elettrone sia puntiforme o meno, Goudsmit e Uhlenbeck ipotizzarono che al quarto numero quantico  $m_s$  si potesse associare una rotazione propria dell'elettrone (perciò, di fatto, introducendo l'idea di un elettrone esteso).

È naturale assegnare a ogni elettrone, con i suoi 4 numeri quantici, 4 gradi di libertà. Si possono quindi dare ai numeri quantici il seguente significato, ad esempio:  $n$ ,  $l$  e  $j$  restano i numeri quantici principale e azimutale dell'elettrone nella sua orbita, come prima; mentre a  $s$  sarà assegnata la sua rotazione propria. (vedi [91], p. 954)

Nel giro di qualche mese divenne comune riferirsi a tale ipotetica rotazione intrinseca dell'elettrone con il nome di spin [92–94].

Goudsmit e Uhlenbeck ipotizzarono che lo spin fosse  $1/2$  in unità di  $\hbar$ : in un campo magnetico, l'elettrone poteva assumere due orientamenti,  $+1/2$  (“spin-up”) oppure  $-1/2$  (“spin-down”). Il numero quantico del momento angolare totale risultava  $j = l \pm s$ . Con questa impostazione, l'effetto Zeeman anormale trovava finalmente spiegazione.

All'inizio, Pauli espresse forti dubbi sull'ipotesi dell'elettrone rotante e avvertì Bohr di queste sue perplessità. Tuttavia, Bohr, presente a Leida per il cinquantenario del dottorato di Lorentz, scrisse a Kronig:

Quando arrivai a Leida per i festeggiamenti di Lorentz, Einstein mi chiese subito cosa pensassi dell'elettrone rotante. Alla mia domanda sulla causa della necessità dell'accoppiamento reciproco tra l'asse di spin e il moto orbitale, egli spiegò che tale accoppiamento era una conseguenza immediata della teoria della relatività.

Questa osservazione fu per me una rivelazione completa, e da allora non ho mai più dubitato che fosse finalmente giunta la fine delle nostre sofferenze. (vedi [77], p. 703)

Poche settimane dopo, nella primavera del 1926, Llewellyn Thomas (Londra, 1903–Raileigh, 1992) applicò la relatività ristretta per calcolare correttamente la separazione tra le righe spettrali, confermando il modello dello spin [92].

Negli anni successivi, la meccanica quantistica avrebbe chiarito la maggior parte dei dubbi rimasti. Nonostante il ruolo centrale dello spin nella fisica moderna e nonostante siano stati nominati per ben 70 volte ciascuno, Goudsmit e Uhlenbeck non sono mai stati insigniti del Premio Nobel.

## 8. Il sistema periodico e la struttura dell'atomo – Parte 2

Una conseguenza fondamentale del principio di esclusione è la complessa organizzazione degli strati elettronici negli atomi e il modo in cui gli elettroni di valenza vengono condivisi tra atomi, fenomeno che spiega la varietà degli elementi chimici e delle loro combinazioni [95].

Un atomo elettricamente neutro possiede lo stesso numero di elettroni e protoni. Poiché gli elettroni sono soggetti al principio di esclusione, ogni livello energetico può contenere al massimo due elettroni. Quando due elettroni occupano lo stesso livello, i loro spin devono necessariamente essere opposti.

Nel caso di atomi contenenti molti elettroni, questi ultimi devono sistemarsi in stati individuali a energia crescente, partendo dallo stato fondamentale, cioè quello a energia più bassa. All'aumentare del numero di elettroni, non possiamo aspettarci che i livelli energetici coincidano con quelli dell'atomo di idrogeno, poiché il loro calcolo

richiede trattazioni complesse e dettagliate. Tuttavia, in linea generale, possiamo disporre i livelli in ordine crescente di energia nel modo seguente (vedi [96], p. 128):

$$\begin{array}{c}
 1s \\
 2s, 2p \\
 3s, 3p \\
 4s, 3d, 4p \\
 5s, 4d, 5p \\
 6s, 4f, 5d, 6p \\
 \dots
 \end{array}$$

In questa notazione, il numero indica il numero quantico principale  $n$ , mentre le lettere rappresentano il numero quantico azimutale  $l$ , secondo la corrispondenza:  $s = 0$ ,  $p = 1$ ,  $d = 2$ ,  $f = 3$ .

Tenendo conto dello spin, il numero massimo di elettroni per ciascun gruppo di livelli è dato da:

$$\begin{array}{c}
 2 \times (1) = 2 \\
 2 \times (1 + 3) = 8 \\
 2 \times (1 + 3) = 8 \\
 2 \times (1 + 5 + 3) = 18 \\
 2 \times (1 + 5 + 3) = 18 \\
 2 \times (1 + 7 + 5 + 3) = 32 \\
 \dots
 \end{array}$$

Riempiendo il primo livello si ottengono l'idrogeno (1 elettrone) e l'elio (2 elettroni); aggiungendo il secondo livello si va dal litio (3 elettroni) fino al neon (10 elettroni). Il processo continua in questo modo con pochissime eccezioni —delle quali non ci occupiamo— negli elementi delle terre rare e degli attinoidi.

In generale, le proprietà chimiche di un elemento dipendono dal numero  $v$  di elettroni presenti nel livello energetico più esterno. Un elemento i cui livelli sono completamente riempiti è un gas nobile (elio con  $v = 2$ , argon con  $v = 2 + 8 = 10$ , kripton con  $v = 2 + 8 + 8 = 18$ , ecc.), chimicamente molto stabile.

Gli elementi che si trovano poco prima o poco dopo un gas nobile, e che hanno quindi solo pochi elettroni in più o in meno rispetto a esso, hanno proprietà chimiche determinate da quel numero (chiamato *valenza*), considerato positivo se gli elettroni sono in più, negativo nel caso contrario.

Le proprietà chimiche di ogni elemento, dunque, dipendono dal numero di elettroni presenti nel guscio più esterno. Gli elementi che hanno lo stesso numero di elettroni nell'ultimo livello mostrano proprietà simili. È proprio su questo principio che si basa la disposizione degli elementi nella tavola periodica.

Dopo le grandi sintesi teoriche di Newton, che unificò le leggi del cielo con quelle terrestri, e quelle dell'elettromagnetismo e della termodinamica statistica, la meccanica quantistica e il principio di esclusione di Pauli hanno permesso di unificare anche tutta la chimica con la fisica.

Non abbiamo qui spazio sufficiente per affrontare la storia della scoperta della struttura del nucleo atomico. Tuttavia, se assumiamo che i nuclei siano composti da protoni (particelle cariche positivamente, identiche ai nuclei dell'atomo di idrogeno) e da neutroni (simili ai protoni ma elettricamente neutri), e immaginiamo che entrambi obbediscano al principio di esclusione, non stupisce che anche nella struttura nucleare tale principio rivesta un ruolo essenziale.

Infatti, si osservano certi “numeri magici” —2, 8, 20, 28, 50, ...— che rappresentano l'equivalente nucleare dei “numeri magici” atomici visti in precedenza: 2, 8, 18, 36, 54, ...

Analogamente a quanto accade negli atomi, dove l'elettrone di valenza (quello aggiunto appena dopo la configurazione stabile di un gas nobile) tende a legarsi debolmente all'atomo e quindi a partecipare facilmente ai legami chimici (come nei metalli), anche nel nucleo un protone o un neutrone in eccesso —cioè in un nucleo che ha un numero totale di nucleoni (protoni + neutroni) pari a un numero magico più uno— risulta avere una energia di legame particolarmente bassa.

Il principio di esclusione gioca un ruolo fondamentale per spiegare la struttura della materia nell'universo. La stabilità dei sistemi fisici simili all'idrogeno —atomi con un elettrone— non è legata al principio di esclusione, ma al fatto che esiste un valore minimo per l'energia dell'elettrone: quella che caratterizza il cosiddetto *stato fondamentale* (vedi [97], pp. 565–566). Il principio di esclusione entra invece in gioco nei sistemi più grandi, formati da molti elettroni (o molti nucleoni): è proprio grazie a questo principio che tali sistemi occupano un volume spaziale esteso e sono stabili.

Nel 1931, in occasione dell'assegnazione della Medaglia Lorentz a Pauli, Paul Ehrenfest (Vienna, 1880–Amsterdam, 1933) ipotizzò che l'estensione spaziale degli atomi e la grandezza della materia derivassero proprio da questo principio: gli elettroni, infatti, non possono tutti collocarsi nel livello energetico più basso, ma devono distribuirsi in stati di energia crescente che “occupano” spazi sempre più grandi con gli elettroni mediamente sempre più lontani dal nucleo. Di conseguenza, gli atomi possiedono una dimensione finita e non possono essere compressi indefinitamente. Di qui la battuta scherzosa che Ehrenfest rivolse a Pauli in quell'occasione:

Devi ammetterlo, Pauli: se solo revocassi anche solo parzialmente il tuo divieto, potresti alleviare molte delle nostre preoccupazioni pratiche, ad esempio il problema del traffico nelle nostre strade. (vedi [98], p. 1538)

Nel 1967, Freeman John Dyson (Crowthorne, 1923–Princeton, 2020) pubblicò un lavoro scientifico [98] in cui dimostrava che, se da un certo momento in poi non valesse più il principio di esclusione, non solo i singoli atomi collaserebbero, diventando molto più piccoli, ma anche la materia nel suo insieme si comprimerebbe, rilasciando enormi quantità di energia. In quel lavoro, Dyson affermava, infatti, che le conseguenze dell'assenza del principio di esclusione sarebbero state ancora più estreme di quelle

previste da Ehrenfest: non solo gli atomi individuali, ma l'intera materia macroscopica collasserebbe in uno stato ultra-denso. La combinazione di due oggetti di grandi dimensioni provocherebbe una liberazione di energia simile a quella di una bomba atomica. “È quindi una fortuna”, osservò ironicamente Dyson, “che Pauli non sia stato disposto ad accettare la benintenzionata proposta di Ehrenfest.” (vedi [98], p. 1538).

Per capire quanto detto da Dyson prendiamo ora in considerazione un atomo contenente un numero di elettroni  $N > 2$ . Poiché gli elettroni ubbidiscono al principio di esclusione di Pauli, essi non possono trovarsi tutti nello stesso stato quantico: l'atomo non potrà, quindi, avere una configurazione del tipo  $(1s)^N$ , con tutti gli elettroni nel livello fondamentale  $1s$ . Se invece il principio di esclusione non fosse valido, allora tutti gli elettroni cadrebbero nel livello  $1s$  con emissione di radiazione; la dimensione dell'atomo si ridurrebbe drasticamente e verrebbe emessa una enorme quantità di energia. Inoltre, non ci sarebbe alcuna differenza chimica significativa tra gli elementi e non sarebbe possibile costruire la tavola periodica. In altre parole, la materia come la conosciamo cesserebbe di esistere.

Nel campo dell'astronomia, l'esistenza delle *nane bianche* e delle *stelle di neutroni* è una prova sorprendente dell'efficacia del principio di esclusione. Per molte stelle lo stadio di nana bianca rappresenta lo stadio finale della loro evoluzione. Esse, infatti, sono stelle che hanno terminato i processi di fusione nucleare e sono collassate sotto la loro stessa forza di gravità fino a raggiungere densità molto elevate di dimensioni di poco più grandi di quella della Terra. A tali densità, la struttura atomica ordinaria viene distrutta dando origine a uno stato della materia detto *materia degenera*.

In generale, le stelle mantengono il loro equilibrio, che consente loro di non collassare sotto l'azione della gravità, grazie alla fusione nucleare che avviene al loro interno. Per quanto detto, le nane bianche devono, invece, contare sulla cosiddetta *pressione di degenerazione degli elettroni* per contrastare la forza di gravità e restare stabili. Infatti, la diminuzione del volume della stella che ha terminato le reazioni nucleari costringe gli elettroni a occupare in ordine crescente tutti gli stati quantici a loro disposizione. La resistenza presentata a un'ulteriore compressione, e dovuta al principio di Pauli, può essere considerata come forma di una pressione detta, appunto, *pressione di degenerazione*.

Nel caso delle stelle di neutroni, che sono tra gli oggetti più densi dell'universo —circa  $10^{14}$ – $10^{15}$  volte più densi dell'acqua— le forze gravitazionali sono così forti da comprimere la stella fino in una sfera di diametro dell'ordine di una decina di chilometri e da indurre la cattura degli elettroni da parte dei protoni, dando luogo a neutroni <sup>(9)</sup>. Poiché anche i neutroni ubbidiscono al principio di esclusione di Pauli, essi generano a loro volta una pressione di degenerazione in grado di contrastare la gravità, consentendo alla stella di raggiungere uno stato stabile senza ulteriori collassi.

<sup>(9)</sup> Bisogna però prestare attenzione al fatto che le stelle di neutroni, nonostante il nome, non sono costituite interamente da neutroni. Infatti, sono presenti anche elettroni, protoni, e, più all'interno, probabilmente anche altre particelle esotiche.

## 9. Il legame spin-statistica

La struttura degli atomi con più elettroni può essere efficacemente descritta come una buca di potenziale coulombiana all'interno della quale sono distribuiti gli elettroni che, naturalmente, a loro volta modificano la buca di potenziale stessa. Quando si ha a che fare con sistemi costituiti da molte particelle è naturale adottare un approccio statistico —ed è proprio questo che, di conseguenza, può essere fatto anche nel caso dell'atomo con molti elettroni o, ancora più efficacemente nel caso dei solidi, costituiti da moltissimi atomi.

Non è difficile prevedere che la descrizione statistica in meccanica quantistica differisca, in generale, da quella classica. In particolare, mentre nella fisica classica due particelle, pur aventi le stesse proprietà intrinseche, restano distinguibili —quantomeno in base alla loro posizione— in meccanica quantistica, dove il concetto stesso di posizione è più sfumato, tale distinguibilità scompare del tutto. Di conseguenza, in generale, non è possibile identificare in modo univoco una particella rispetto a un'altra. Ad esempio, due elettroni appartenenti allo stesso sistema quantistico —nel nostro caso un atomo o un solido— risultano perfettamente identici e indistinguibili.

A partire dal 1925/26 prese forma la struttura teorica della meccanica quantistica. Nella formulazione generalmente più nota, dovuta a Erwin Schrödinger (Vienna, 1887–Vienna, 1961), lo stato di un sistema è descritto dalla cosiddetta funzione d'onda —una funzione in generale complessa, la cui norma vale 1— che, nel caso di un insieme di  $N$  particelle identiche, si scrive come:

$$(10) \quad \psi(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_k, \dots, z_N, t),$$

dove  $z_l$  rappresenta sinteticamente tutte le “coordinate” (posizione, spin, ecc.) che caratterizzano la  $l$ -esima particella.

Per quanto detto sopra, scambiando la particella  $i$  con la particella  $k$  si otterrà un sistema indistinguibile da quello originale. Questo implica che le due funzioni d'onda, ottenute l'una dall'altra per lo scambio di due particelle, potranno differire al più per una costante  $\alpha$ , che sia un numero complesso di modulo 1, che dipenderà unicamente dal tipo di particella considerata. Soltanto in tal modo, infatti, il modulo quadro della funzione d'onda rimarrà inalterato, e, perciò, anche le proprietà del sistema rimarranno immutate.

Potremo, dunque, scrivere:

$$(11) \quad \psi(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_i, \dots, z_N) = \alpha \psi(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_k, \dots, z_N).$$

D'altra parte, risulterà anche:

$$(12) \quad \psi(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_k, \dots, z_N) = \alpha \psi(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_i, \dots, z_N).$$

Sostituendo l'eq. (11) nell'eq. (12), si otterrà:

$$(13) \quad \psi(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_i, \dots, z_N) = \alpha^2 \psi(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_i, \dots, z_N)$$

da cui:

$$(14) \quad \alpha^2 = 1.$$

Le particelle per le quali —quando scambiamo due particelle— lo stato rappresentato dalla funzione d'onda si trasforma con  $\alpha = 1$  sono dette *bosoni* (vedi [99, 100], p. 331; [51], pp. 146–147; [96], p. 122), in onore di Satyendra Nath Bose (Calcutta, 1894–Calcutta, 1974); in questo caso, la funzione d'onda è *simmetrica* rispetto allo scambio di due particelle.

Le particelle per cui lo stato si trasforma con  $\alpha = -1$  sono dette *fermioni* (vedi [99, 100], p. 331; [51], pp. 146–147; [96], p. 122), dal nome di Enrico Fermi (Roma, 1901–Chicago, 1954); in tal caso, la funzione d'onda è *antisimmetrica* rispetto allo scambio di due particelle.

I possibili valori di  $\alpha$  nell'eq. (13) comportano conseguenze significative per gli aspetti statistici dell'insieme di particelle in esame. Nel caso in cui le particelle —come ad esempio gli elettroni— siano soggette al principio di esclusione di Pauli, la funzione d'onda associata dovrà essere necessariamente *antisimmetrica*. In tal modo, infatti, lo scambio tra due particelle caratterizzate dagli stessi numeri quantici porterà a una funzione d'onda nulla, rendendo tale configurazione fisicamente non realizzabile, come prescritto, appunto, dal principio di esclusione.

Una conseguenza importante di una formulazione relativistica della fisica quantistica è che c'è un legame fondamentale tra lo spin e la statistica cui un insieme di particelle obbedisce: tutte le particelle con spin intero sono bosoni, mentre tutte quelle a spin semintero sono fermioni.

Osserviamo che quando nel 1925 Pauli scrisse il suo articolo in cui enunciò il principio di esclusione, egli non fece cenno alle statistiche quantistiche. In effetti, le statistiche di Bose-Einstein [101] erano apparse solo da pochi mesi e quelle di Fermi-Dirac [102, 103] sarebbero state pubblicate solamente l'anno successivo; pertanto, ci sembra del tutto logico che Pauli, non si potesse (o si dovesse) porre il problema delle statistiche.

A tale proposito vale la pena osservare che storicamente il termine *bosone* si riferisce a una particella che obbedisce alla statistica di Bose-Einstein e *fermione* a una particella che obbedisce alla statistica di Fermi-Dirac. Visto che la statistica di Bose-Einstein è stata sviluppata prima che Schrödinger proponesse la sua formulazione della meccanica quantistica basata sul concetto di funzione d'onda (1926), questo vuol dire che la definizione che abbiamo dato di bosoni e fermioni (utilizzata al giorno d'oggi in molti libri di meccanica quantistica) è cronologicamente posteriore allo sviluppo delle due statistiche.

Una prima discussione della connessione tra spin e statistica fu affrontata da Pauli nel 1936, nel lavoro *Teoria quantistica relativistica delle particelle che obbediscono alla statistica di Einstein-Bose* [104]. Fu però Markus Fierz (Basilea, 1912–Küsnacht, 2006), all'epoca allievo di Pauli a Zurigo, che diede una prima (parziale) soluzione concreta. Sotto la supervisione del suo maestro, nell'articolo *Sulla teoria relativistica delle particelle libere da forze con spin arbitrario* [105], inviato a ottobre del 1938 (e pubblicato nel 1939), Fierz enunciò per la prima volta (in una forma embrionale) il cosiddetto *teorema spin-statistica*. Tale lavoro fu seguito, pochi mesi dopo, da un articolo scritto a quattro mani con Pauli [106].

Il teorema spin statistica fu poi riderivato in maniera più sistematica nel 1940, da Pauli [107], che lo ripropose, nell'ambito di quella che potremmo chiamare “versione relativistica della meccanica quantistica” nota come “teoria quantistica dei campi”. Questo teorema collega lo spin di una particella con la statistica a cui essa obbedisce e che, di conseguenza, ne determina la natura bosonica o fermionica. Con parole semplici, la formulazione del teorema è la seguente:

- (1) tutte le particelle con spin intero sono necessariamente bosoni;
- (2) tutte le particelle con spin semintero sono necessariamente fermioni.

La meccanica quantistica non relativistica non è in grado di stabilire se un sistema di particelle identiche debba essere descritto da una funzione d'onda simmetrica oppure antisimmetrica. Solo una trattazione relativistica, sotto opportune ipotesi, conduce alla conclusione che la funzione d'onda di un sistema composto da particelle a spin intero sia simmetrica rispetto allo scambio delle particelle, mentre quella di un sistema di particelle a spin semintero sia antisimmetrica.

Come sopra osservato, il principio di esclusione è coerente con il teorema spin-statistica: la funzione d'onda di due fermioni (in particolare elettroni) aventi tutti gli stessi numeri quantici è nulla. Il principio di esclusione risulta pertanto una conseguenza naturale di questo comportamento quantistico e il suo meccanismo può essere spiegato tramite l'antisimmetria della funzione d'onda rispetto allo scambio di particelle identiche.

Nella sua *Nobel Lecture* (tenuta il 13 dicembre 1946), Pauli chiarì l'importanza della (anti)simmetria dello stato quantistico per il principio di esclusione:

Tra le diverse classi di simmetria, le più importanti (che per due particelle sono le uniche) sono la classe simmetrica, in cui la funzione d'onda non cambia valore quando le coordinate spaziali e di spin di due particelle vengono permutate, e la classe antisimmetrica, in cui per tale permutazione la funzione d'onda cambia segno. A questo punto della teoria risultavano logicamente possibili tre diverse ipotesi riguardanti l'insieme effettivo di più particelle identiche in Natura.

I. Questo insieme è una miscela di tutte le classi di simmetria.

II. Si presenta solo la classe simmetrica.

III. Si presenta solo la classe antisimmetrica.

Come vedremo, la prima ipotesi non si realizza mai in Natura. Inoltre, solo la terza ipotesi è in accordo con il principio di esclusione, poiché una funzione antisimmetrica contenente due particelle nello stesso stato è identicamente nulla. L'ipotesi III può

pertanto essere considerata come la formulazione meccanico-ondulatoria corretta e generale del principio di esclusione. È questa la situazione effettivamente valida per gli elettroni <sup>(10)</sup>. (vedi [83], p. 31)

In pratica, tuttavia, il teorema spin-statistica mostra soltanto che il legame tra lo spin e il comportamento statistico è compatibile con la meccanica quantistica relativistica e non contraddice nessuna teoria fisica conosciuta. Alla conclusione della sua *Nobel Lecture*, Pauli ammise di non poter fornire una spiegazione logica del principio di esclusione, né di poterlo derivare da una teoria più fondamentale, nonostante si aspettasse che la neonata meccanica quantistica potesse dedurre rigorosamente tale principio (vedi [83], p. 42).

Come ultima osservazione possiamo ricordare che, oltre alle statistiche quantistiche qui discusse, furono ipotizzate, tra la fine degli anni Trenta e i primi anni Quaranta, anche le *parastatistiche*, ossia statistiche in qualche modo intermedie tra quelle di Bose-Einstein e Fermi-Dirac, nelle quali su ciascun livello energetico può esistere un numero finito, maggiore di uno, di particelle identiche. Queste furono ipotizzate da Giovanni Gentile jr. (Napoli, 1906–Milano, 1942) [108–110]. Tuttavia, non ci occuperemo oltre di questo tema, poiché ci allontanerebbe troppo dal nostro discorso.

## 10. Alcune osservazioni

Giunti a questo punto, riteniamo ci siano alcune osservazioni che è opportuno fare.

### 10.1. Osservazione 1: “stesso stato”

Innanzitutto, bisogna prestare attenzione all’affermazione “due elettroni non possono trovarsi nello stesso stato”, perchè detta in questo modo c’è il rischio che possa generare confusione. Infatti, in un sistema a molte particelle, il concetto di stato individuale non è, in generale, ben definito: senza soffermarci eccessivamente sui dettagli, possiamo osservare che l’aggiunta di una particella modifica, per così dire, lo stato “delle altre”.

Nel caso di due particelle, quando ciò avviene, le sei coordinate da cui dipende la funzione d’onda (ossia le tre coordinate spaziali di ciascuna delle due particelle) risultano così interdipendenti che il loro disaccoppiamento —che condurrebbe a una funzione d’onda fattorizzata— risulta impossibile. In tal caso, peraltro molto frequente, solamente lo stato complessivo del sistema mantiene un significato fisico ben definito. È dunque evidente come la formulazione del principio di Pauli in termini di antisimmetria della funzione d’onda sia certamente preferibile.

<sup>(10)</sup> Attenzione a non pensare non esistano particelle che non appartengono alla classe simmetrica —infatti, come abbiamo detto, queste particelle sono i bosoni. Pauli sta dicendo che la classe simmetrica non è quella a cui appartengono gli elettroni.

## 10.2. Osservazione 2: implicazioni del teorema di esclusione

Osserviamo, inoltre, che l'enunciato del principio proposto da Pauli nel 1925

Non possono mai esserci due o più elettroni equivalenti in un atomo, per i quali [...] i valori di tutti i [quattro] numeri quantici [...] coincidano. (vedi [90], p. 776)

ha, come affermato da Heilbron, una forma da comandamento biblico (vedi [89], p. 180), o, come scritto da Margenau, un sapore giuridico/legale (vedi [111], p. 190), che lo rende poco ragionevole in termini fisici.

Tuttavia, esiste un'idea che può aiutarci a comprendere più profondamente questo principio, ed è alla base del cosiddetto *teorema spin-statistica*. Espressa in maniera estremamente euristica, l'idea è quella di considerare lo scambio di due particelle  $P_1$  e  $P_2$  come equivalente a una rotazione di un angolo piatto, che porta  $P_1$  nella posizione di  $P_2$  e viceversa, come se le due particelle fossero sopra un disco che ruota attorno al punto medio tra le due.

Gli elettroni possiedono spin  $1/2$ , il che implica che, se sottoposti a una rotazione di un angolo  $\theta$ , la loro funzione d'onda viene moltiplicata per un fattore  $e^{-i\frac{1}{2}\theta}$ . In generale, infatti, una rotazione agisce sullo stato quantistico di una particella con spin  $s$  introducendo una fase del tipo  $e^{-is\theta}$ ; tale fase non modifica le probabilità. Una rotazione totale dei due elettroni, ciascuno di un angolo  $\pi$ , comporta dunque che la funzione d'onda del sistema venga moltiplicata per  $e^{-i\frac{1}{2}2\pi} = e^{-i\pi} = -1$ ; cioè risulta antisimmetrica per lo scambio di due elettroni (vedi [112], pp. 308–311).

Per comprendere alcune delle implicazioni del principio di esclusione, consideriamo ora il caso più semplice: un sistema costituito da soli due elettroni. Come già osservato, la funzione d'onda complessiva del sistema deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio delle coordinate dei due elettroni. Nel caso in cui le due particelle siano indipendenti, saremmo tentati di scrivere

$$(15) \quad \psi(r_1, r_2) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2),$$

dove  $\phi_1$  e  $\phi_2$  rappresentano le funzioni d'onda individuali associate ai due stati occupati. Tuttavia, in questo modo la funzione d'onda complessiva non sarebbe antisimmetrica per lo scambio delle due particelle. Un'espressione antisimmetrica sarebbe del tipo

$$(16) \quad \psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]$$

che, chiaramente, non è più fattorizzabile; le particelle sono, per definizione, *entangled*. Questo accade, in generale, nel caso di particelle non più indipendenti, come succede quando esse sono interagenti.

Scopriamo così che l'*entanglement*, lungi dall'essere un fenomeno esotico, costituisce la base della struttura dell'atomo e dell'intero sistema periodico. D'altronde, se la funzione d'onda non è fattorizzabile, le particelle risultano correlate per via del principio di (anti)simmetria della funzione d'onda.

Classicamente, siamo abituati a interpretare le correlazioni come conseguenze di interazioni fisiche manifeste. Pertanto, anche nel caso delle correlazioni dovute al principio di esclusione —un principio di simmetria di tipo *geometrico*— utilizziamo ancora il termine “interazione” e parliamo della cosiddetta *interazione di scambio*.

Alla luce di quanto detto, si comprendono le difficoltà incontrate nell’interpretazione dello spettro dell’elio o nella modellizzazione della molecola di idrogeno, poiché in entrambi i casi l’interazione di scambio gioca un ruolo fondamentale.

In realtà, una buona parte della fisica teorica del Novecento ha riconosciuto che le forze fondamentali della natura possono essere ricondotte all’azione di principi di simmetria. Questo vale, ad esempio, per la forza di gravità nella teoria della relatività generale di Einstein, così come per le forze elettromagnetiche, interpretate nel Modello Standard come conseguenza dell’invarianza locale di gauge.

La differenza, a nostro avviso significativa, è che mentre la gravità e l’elettromagnetismo erano fenomeni già noti che sono stati reinterpretati e generalizzati come conseguenza di principi di simmetria, nel caso del principio di esclusione è stato proprio il principio di (anti)simmetria della funzione d’onda ad aver portato alla previsione di un nuovo tipo di correlazione tra particelle —una correlazione che non è frutto di una diretta osservazione sperimentale precedente.

### 10.3. Osservazione 3: spin e analogie classiche

Come ultima osservazione, notiamo che nelle trattazioni meno tecniche lo spin dell’elettrone viene presentato come se l’elettrone si comportasse un po’ come una trottola con due sole possibilità di orientazione del suo momento angolare. Seguendo Pauli, invece, le trattazioni più tecniche asseriscono che lo spin è una grandezza senza analogo classico; infatti, l’idea che l’elettrone si comporti un po’ come una pallina che ruota va incontro a moltissime difficoltà, in primo luogo, infatti, dovrebbe essere esteso e, quindi, possedere una struttura “interna” (che non possiamo escludere, ma certamente neppure presumere).

Un’altra considerazione a favore di una mancanza di analogia classica per lo spin deriva dal fatto che, mentre per la maggior parte dei casi l’hamiltoniana di un sistema quantistico è costruita a partire da quella classica con la “promozione” a operatori di posizione e quantità di moto, in presenza di spin, l’hamiltoniana si ottiene con per mezzo di opportuni operatori (matrici di spin) che non si costruiscono attraverso posizione e quantità di moto. Tuttavia, la questione di una possibile analogia classica dello spin può essere vista sotto un’altra luce se, invece di considerare un’analogia particellare, ci si rifà ad un’analogia in termini di onde.

Non lo scriviamo qui in maniera esplicita, ma è chiaramente possibile calcolare il momento angolare di un campo elettromagnetico; il risultato che se ne ricava è separabile nella somma di due addendi interpretabile come un momento angolare orbitale e un momento angolare intrinseco, di spin (vedi [113], p. 18) (per farcene un’idea pensiamo alle perturbazioni nell’acqua di un fiume che ruota in un’ansa, qualora ci si trovi in presenza anche di vortici). Se consideriamo l’aspetto ondulatorio degli elettroni possiamo pensare di essere in presenza di un campo [114]. Anche in

questo caso il calcolo del momento angolare si separerà in un momento angolare totale e in un momento angolare intrinseco [115]; quest'ultimo può essere proprio considerato l'analogo classico dello spin — purché si consideri come “classico” il campo ondulatorio associato agli elettroni.

Quello che possiamo dire, quindi, è che lo spin è essenzialmente una proprietà dei campi d'onda (vedi [116], p. 504). Perciò l'idea, forse un po' elementare, di un corrispondente classico di moto rotazionale collegata al concetto di spin non va, secondo noi, abbandonata, ma, “questo moto consiste in una circolazione di energia nei campi d'onda <sup>(11)</sup>, piuttosto che nella rotazione di un corpo rigido” (vedi [116], p. 504).

Con il senno di poi si capisce quindi perché agli inizi degli anni Venti del Novecento ci fossero grandi difficoltà a spiegare teoricamente questioni legate all'effetto Zeeman e alla struttura fine dell'atomo. Infatti, la quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld faceva riferimento a una descrizione classica in cui l'elettrone era considerato come una particella puntiforme. Diversa sarebbe, forse, stata la situazione se la quantizzazione fosse avvenuta a partire da un referente classico come le onde. Tuttavia una rappresentazione anche grossolanamente di tipo ondulatorio apparve storicamente solo nel 1924, quando ormai la situazione stava precipitando irrimediabilmente verso la costruzione di una nuova teoria, nelle versioni che le avrebbero dato Heisenberg [117–119], Paul Dirac (Bristol, 1902–Tallahassee, 1984) [120, 121] e Schrödinger [122–126].

<sup>(11)</sup> Per esempio, l'energia di un campo elettromagnetico.

---

## Bibliografia

- [1] VAN DER WAERDEN B. L., “Exclusion principle and spin”, in: *Theoretical physics in the twentieth century: A memorial volume to Wolfgang Pauli*, edited by FIERZ M. and WEISSKOPF V. W. (Interscience Publishers, New York) 1960, pp. 199–244.
- [2] PLANCK M., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **17** (1900) 237.
- [3] EINSTEIN A., *Ann. Phys.*, **322**(6) (1905) 132.
- [4] EINSTEIN A., *Ann. Phys.*, **327**(1) (1907) 180.
- [5] DEBYE P., *Ann. Phys.*, **344**(14) (1912) 789.
- [6] BOHR N., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **26**(151) (1913) 1.
- [7] BOHR N., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **26**(153) (1913) 476.
- [8] BOHR N., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **26**(155) (1913) 857.
- [9] BALMER J. J., *Ann. Phys.*, **261**(5) (1885) 80.
- [10] LYMAN T., *Astrophys. J.*, **23** (1906) 81.
- [11] LYMAN T., *Nature*, **93**(2323) (1914) 241.
- [12] BRACKETT F. S., *Astrophys. J.*, **56** (1922) 154.
- [13] PFUND A. H., *J. Opt. Soc. Am.*, **9**(3) (1924) 193.
- [14] BOHR N., *Nature*, **92**(2295) (1913) 231.
- [15] KRAGH H., *Niels Bohr and the Quantum Atom: The Bohr Model of Atomic Structure 1913–1925* (Oxford University Press, Oxford) 2012.
- [16] GILBERTI M. and LOVISETTI L., “Bohr's Hydrogen Atom”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 269–312.

- [17] EULER L., *Comment. Acad. Sci. Imp. Petropol.*, **8** (1741) 128.
- [18] SOMMERFELD A., *Ann. Phys.*, **51**(17) (1916) 1.
- [19] SOMMERFELD A., *Ann. Phys.*, **51**(18) (1916) 125.
- [20] SOMMERFELD A., *Atombau und Spektrallinien* (F. Vieweg & Sohn, Braunschweig) 1921.
- [21] ISHIWARA J., *Tokyo Sugaku Buturigakkwai Kizi*, **8** (1915) 106.
- [22] ISHIWARA J., *Eur. Phys. J.*, **42**(4–5) (2017) 523.
- [23] WILSON W., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **29**(174) (1915) 795.
- [24] WILSON W., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **31**(182) (1916) 156.
- [25] EINSTEIN A., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **19** (1917) 82.
- [26] ECKERT M., “Extending Bohr’s Model, 1914–1919”, in: *Establishing Quantum Physics in Munich. Emergence of Arnold Sommerfeld’s Quantum School* (Springer, Cham) 2020, pp. 35–51.
- [27] BOHR N., *Bohr’s Collected Works*, Vol. **2: Work on Atomic Physics (1912–1917), edited by LÉON ROSENFELD e ULRICH HOYER (North-Holland Publishing Company, Amsterdam) 1981.**
- [28] STARK J., *Nature*, **92**(2301) (1913) 401.
- [29] STARK J., *Ann. Phys.*, **43** (1914) 965.
- [30] LO SURDO A., *Nuovo Cimento*, **7** (1914) 335.
- [31] LO SURDO A., *Nuovo Cimento*, **7** (1914) 344.
- [32] LO SURDO A., *Nuovo Cimento*, **7** (1914) 347.
- [33] ZEEMAN P., *Proc. Roy. Acad. Amst.*, **5** (1896) 181.
- [34] PAULI W., *Phys. Z.*, **21** (1920) 615.
- [35] PAULI W., *Collected scientific papers by Wolfgang Pauli*, Volume **2**, edited by KRONING R. and WEISSKOPF V. F. (Interscience Publishers, New York) 1964, pp. 36–38.
- [36] MOSELEY H. G. J., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **27**(160) (1914) 703.
- [37] FRANCK J. and HERTZ G., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **16** (1914) 457.
- [38] KRAGH H., *Stud. Hist. Phil.*, **31** (2000) 435.
- [39] HOLTON G., *Am. J. Phys.*, **61**(12) (1961) 805.
- [40] Filmato sull’esperimento di Franck-Hertz del Physical Science Study Committee (1960): <https://archive.org/details/FranckHertzExperiment>
- [41] FRANCK J. and SPONER-FRANCK H., *Oral history joint interview with James Franck and Hertha Sponer-Franck, 1962 July 9 to 14*, Niels Bohr Library & Archives, American Institute of Physics, College Park, MD USA (<https://repository.aip.org/franck-james-and-sponer-franck-hertha-1962-july-9-14-session-i>)
- [42] PASCHEN F. and BACK E., *Physica*, **1** (1921) 261.
- [43] RAMSAUER C., *Ann. Phys.*, **369**(6) (1921) 513.
- [44] TOWNSEND J. S. and BAILEY V. A., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **42**(252) (1921) 873.
- [45] PLANCK M., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **13** (1911) 138.
- [46] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., “Rutherford’s Hypothesis on the Atomic Structure”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 229–268.
- [47] RYDBERG J., *Elektron der erste Grundstoff* (Håkan Olssons, Lund) 1906.
- [48] RYDBERG J., *Lunds. Univ. Årsskrift.*, **9**(18) (1913) 1.
- [49] PAULI W., “Rydberg and the Periodic System of the Elements”, in: *W. Pauli, Writings on Physics and Philosophy* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York) 1994, pp. 73–77.
- [50] RYDBERG J., *J. Chim. Phys.*, **12**(585) (1914) 585.
- [51] KRAGH H., *The Names of Science: Terminology and Language in the History of the Natural Sciences* (Oxford University Press, Oxford) 2024.
- [52] HUGGINS M. L., *Astrophys. J.*, **8** (1898) 54.
- [53] LEWIS G., *Personal memorandum as found in the JFK library* (California State University, Los Angeles) 1902.
- [54] LEWIS G., *Am. Chem. Soc.*, **38**(4) (1916) 762.
- [55] LANDÉ A., *Phys. Z.*, **19** (1918) 500.
- [56] LANDÉ A., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **21** (1919) 578.
- [57] LANDÉ A., *Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, **1** (1919) 101.
- [58] LANDÉ A., *Z. Phys.*, **2** (1920) 191.

- [59] LANDÉ A., *Z. Phys.*, **2** (1920) 380.
- [60] LANDÉ A., *Phys. Z.*, **21** (1920) 626.
- [61] FORMAN P., *Hist. Stud. Phys. Sci.*, **2** (1970) 153.
- [62] LANGMUIR I., *J. Frankl. Inst.*, **187**(3) (1919) 359.
- [63] LANGMUIR I., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**(6) (1919) 868.
- [64] KOSSEL W., *Ann. Phys.*, **49** (1916) 229.
- [65] BOHR N., *Z. Phys.*, **9**(1) (1922) 1.
- [66] GILBERTI M. and LOVISETTI L., “Pauli Exclusion Principle”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 353–393.
- [67] BOHR N., *Nature*, **107**(2682) (1921) 104.
- [68] BOHR N., *Nature*, **108**(2711) (1921) 208.
- [69] KRAMERS H. A. and HOLST H., *Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg) 1925.
- [70] KRAUGH H., “The theory of the periodic system”, in: *Niels Bohr. A Centenary Volume*, edited by FRENCH A. P. and KENNEDY P. J. (Harvard University Press, Cambridge) 1985, pp. 50–67.
- [71] KRAUGH H., *Hist. Stud. Phys. Sci.*, **10** (1979) 123.
- [72] CHRISTIANSEN J. A., *Fys. Tidsskr.*, **1** (1963) 31.
- [73] KLEIN O., “Glimpses of Niels Bohr as scientists and thinker”, in: *Niels Bohr: His Life and work as seen by his friends and colleagues*, edited by ROZWENTAL S. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam) 1967, pp. 74–93.
- [74] DE HEVESY G., *Historical notes on the discovery of hafnium Manne Siegbahn 1886–1951* (Almqvist e Wiksells, Stoccolma) 1951, pp. 681–686.
- [75] SODDY F., *La storia dell’energia atomica* (Paolo Boringhieri, Torino) 1962.
- [76] BOHR N., “The structure of the atom”, in: *Nobel Lectures, Physics 1922–1941* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam) 1964, pp. 7–43.
- [77] MEHRA J. and RECHENBERG H., *The historical development of quantum theory*, Vol. **1**: *the quantum theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: its foundation and the rise of its difficulties 1900–1925* (Springer, New York) 1982.
- [78] GERLACH W. and STERN O., *Z. Phys.*, **8** (1922) 110.
- [79] GERLACH W. and STERN O., *Z. Phys.*, **9** (1922) 353.
- [80] BOHR N., *K. Danske Vid. Selsk. Skrifter*, **4**(1) (1918) 37.
- [81] SOMMERFELD A., *Atombau und Spektrallinien* (F. Vieweg & Sohn, Braunschweig) 1922.
- [82] GERLACH W. and STERN O., *Ann. Phys.*, **379**(16) (1924) 673.
- [83] PAULI W., “Exclusion principle and quantum mechanics”, in: *Nobel Lectures, Physics 1942–1962* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam) 1964, pp. 27–43.
- [84] PAULI W., *Science*, **103**(2669) (1946) 213.
- [85] PAULI W., *Wissenschaftlicher Briefwechsel mit Bohr, Einstein, Heisenberg u.a.: Band 1: 1919–1929*, edited by HERMANN A., MEYENN K. V. and WEISSKOPF V. F. (Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg) 1979.
- [86] HEISENBERG W., *Z. Phys.*, **8** (1922) 273.
- [87] STONER E. C., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **48**(286) (1924) 719.
- [88] KRONIG R., “The turning point”, in: *Theoretical physics in the twentieth century: A memorial volume to Wolfgang Pauli*, edited by FIERZ M. and WEISSKOPF V. W. (Interscience Publishers, New York) 1960, pp. 5–39.
- [89] HEILBRON J. L., *Hist. Stud. Phys. Sci.*, **13**(2) (1983) 261.
- [90] PAULI W., *Z. Phys.*, **31**(1) (1925) 765.
- [91] UHLENBECK G. and GOUDSMIT S., *Naturwiss.*, **13** (1925) 953.
- [92] THOMAS L., *Nature*, **117**(2945) (1926) 514.
- [93] CONWAY A. W., *Proc. R. Ir. Acad., Sect. A*, **37** (1926) 52.
- [94] BREIT G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **12**(7) (1926) 451.
- [95] HALL P. J., *Synthese*, **69**(3) (1986) 267.
- [96] WEINBERG S., *Lecture on Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge) 2013, pp. 125–128.
- [97] GILBERTI M. and LOVISETTI L., “Quantum Statistics”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer,

- Cham) 2024, pp. 529–570.
- [98] DYSON F., *J. Math. Phys.*, **8**(8) (1967) 1538.
  - [99] DIRAC P. A. M., *Notes on Dirac's lecture Developments in Atomic Theory at Le Palais de la Découverte, 6 December 1945* (UKNATARCHI, Dirac Papers BW83/2/257889).
  - [100] FARMELO G., *The Strangest Man: The Hidden Life of Paul Dirac, Mystic of the Atom* (Basic Books, New York) 2009.
  - [101] BOSE S. N., *Z. Phys.*, **26**(1) (1924) 178.
  - [102] FERMI E., *Rend Lincei.*, **3** (1926) 145.
  - [103] DIRAC P. A. M., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **112**(762) (1926) 661.
  - [104] PAULI W., *Ann. Inst. Henri Poincaré*, **6** (1936) 137.
  - [105] FIERZ M., *Helv. Phys. Acta*, **12**(1) (1939) 3.
  - [106] FIERZ M. and PAULI W., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **173**(953) (1939) 211.
  - [107] PAULI W., *Phys. Rev.*, **57**(7) (1940) 716.
  - [108] GENTILE G., *Nuovo Cimento*, **17** (1940) 493.
  - [109] GENTILE G., *Seminario Mat. Fis. Milano*, **15** (1941) 96.
  - [110] GENTILE G., *Nuovo Cimento*, **19** (1942) 109.
  - [111] MARGENAU H., *Philos. Sci.*, **11**(4) (1944) 187.
  - [112] FORTE S. and ROTTOLI L., *Fisica quantistica* (Zanichelli, Bologna) 2018.
  - [113] GUPTA S., *Quantum electrodynamics* (Gordon and Breach Science Publishers, New York, Parigi, Londra) 1970.
  - [114] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2727** (2024) 012012.
  - [115] BELINFANTE F. J., *Physica*, **6**(7–12) (1939) 887.
  - [116] OHANIAN H. C., *Am. J. Phys.*, **54**(6) (1986) 500.
  - [117] HEISENBERG W., *Z. Phys.*, **33**(1) (1925) 879.
  - [118] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., “Matrix Mechanics”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 397–429.
  - [119] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., *Heisenberg's 1925 “Umdeutung” Paper A Commented Translation from a Physicist's Perspective* (Springer, Cham) 2025.
  - [120] DIRAC, P. A. M., *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **109**(752) (1925) 642.
  - [121] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., “Dirac's and Born's Contributions”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 463–496.
  - [122] SCHRÖDINGER E., *Ann. Phys.*, **384**(4) (1926) 361.
  - [123] SCHRÖDINGER E., *Ann. Phys.*, **384**(6) (1926) 489.
  - [124] SCHRÖDINGER E., *Ann. Phys.*, **385**(13) (1926) 437.
  - [125] SCHRÖDINGER E., *Ann. Phys.*, **386**(18) (1926) 109.
  - [126] GILIBERTI M. and LOVISETTI L., “Wave Mechanics”, in: *Old Quantum Theory and Early Quantum Mechanics. A Historical Perspective Commented for the Inquiring Reader* (Springer, Cham) 2024, pp. 431–461.