

GIOVANNI GARBEROGLIO

ZIO, MA COSA FAI DI LAVORO?

ABSTRACT - GARBEROGLIO G., 2014 - Uncle, what do you do at work?

Atti Acc. Rov. Agiati, a. 264, 2014, ser. IX, vol. IV, B: 35-52.

During a pleasant walk on a late spring afternoon, an inquisitive teenager asks her “scientist uncle” about his daily work. The ensuing dialogue covers the activities of a computational physicist dealing with quantum chemistry and gas properties, as well as touching briefly the pleasure of finding things out, again.

KEY WORDS - Computational Physics, Quantum Chemistry, Virial Coefficients.

RIASSUNTO - GARBEROGLIO G., 2014 - Zio, ma cosa fai di lavoro?

Durante una passeggiata in un piacevole tardo pomeriggio primaverile, una ragazzina chiede al proprio zio “scienziato” in cosa consista esattamente il suo lavoro. Il dialogo che ne segue descrive le attività di un fisico computazionale alle prese con la chimica quantistica e le proprietà dei gas, accennando anche al piacere della riscoperta.

PAROLE CHIAVE - Fisica Computazionale, Chimica Quantistica, Coefficienti del Viriale.

– Zio, ma in cosa consiste esattamente il tuo lavoro?

*Rieccoci! Sono tornato nella mia città natale in occasione delle festività pasquali, e mi sono messo d'accordo con la mia nipotina ^{***}, che ormai è grande, di andare a prendere un aperitivo.*

Mentre passeggiamo sul lungomare chiacchieriamo del più e del meno, fino a che – non completamente inaspettata – ecco che arriva la fatidica domanda.

La prima risposta che mi viene in mente sarebbe “Sediamoci, ordiniamo un Mojito o tre, e parliamone”, ma manca ancora un po' al tramonto, la risacca ha un effetto rilassante, e la passeggiata nell'aria frizzantina è piacevole.

Ok, allora, iniziamo...

- Sei proprio sicura che lo vuoi sapere?
- Sì, certo! Le ultime volte che ci siamo incontrati abbiamo parlato di tante cose interessanti – di stelle, di galassie, dell’Universo –, ma non ho capito se è proprio quello ciò di cui ti occupi tutti i giorni. Insomma, so che sei uno scienziato, ma cosa fai esattamente? Cosa stai studiando? E a cosa serve? Ma soprattutto, quand’è che andiamo a prendere il premio Nobel?
- Dunque... il premio Nobel non credo lo prenderò mai. Per il resto, come al solito mi fai domande impegnative. Sei davvero sicura di volerlo sapere?
- Sì, certo che sono sicura. Mi diverto sempre così tanto a chiacchiere con te...
- ...
- ... basta solo che mi prometti che non esageri con la matematica come l’altra volta. Non sono sicura di essere ancora riuscita a digerire tutto quello che mi hai detto. Il pranzo di Natale che ha preparato tua mamma, invece, era proprio buono! Quasi quasi ne rifarei un altro...
- Beh, lo sai che sei sempre la benvenuta. Per il resto... che dire? Il mio lavoro è abbastanza vario. In generale quello di cui mi occupo viene “catalogato” sotto la voce *Fisica Computazionale*. In pratica uso i computer per risolvere problemi di fisica.
- Aiuto! Non solo *Fisica* – che di per sé basterebbe a farmi venire il malditesta – ma addirittura *Computazionale*?? Ma perché non me ne sto zitta?!
- Ah, questo non lo so proprio. Se vuoi possiamo chiacchierare di qualcos’altro... ormai sei grande, che ne dici di parlare un po’ di politica?
- No, no! Grazie tante, ma penso che sia meglio la Fisica. Almeno un po’ di senso lo ha!
- Non credo proprio di poter dissentire troppo. Allora ok, che Fisica Computazionale sia!
- Bene! Potresti iniziare a spiegarmi esattamente cosa fai? In che modo usi i computer? Io di solito li uso per *chattare* coi miei amici, o per condividere delle foto. Come è che si usano per risolvere i problemi?
- Dipende. I computer sono strumenti molto versatili e si usano in tanti modi, a seconda dello scopo che si ha, e dei programmi che si trovano.
- Cioè?
- In molti casi si trovano programmi già pronti che ti aiutano a calcolare quello che ti serve. Magari programmi che hanno alle spalle anche dieci o più anni di sviluppo da parte di persone dedicate esclusivamente a questo scopo. In altri casi il problema che si sta affrontando non è mai stato considerato prima, oppure si cerca di riaf-

frontarlo in maniera diversa, magari più precisa, e quindi occorre insegnare al computer a fare i calcoli che servono.

- Quindi non ti basta premere due tasti per arrivare alla soluzione?
- Magari fosse così semplice! In generale si tratta di procedimenti comunque laboriosi. Nel caso dei programmi “scritti da altri” occorre imparare bene come funzionano, cosa fanno, e studiare a fondo il tipo di equazioni che risolvono ed il modo con cui le risolvono. E di solito comunque non ci sono tasti da premere...
- Come «non ci sono tasti»? Ma non ce l'avete il mouse?
- Sì che ce l'abbiamo il mouse. Ma di solito l'interfaccia con questi programmi è testuale, per tutta una serie di motivi, non ultima l'interoperabilità...
- Interoperache?
- Interoperabilità. Se uno scrive un programma “utile” deve essere utile in tutti gli ambienti informatici in cui può essere usato. Ci sono tanti tipi di computer al mondo, ognuno con il suo sistema operativo (pensa solo Windows, al Mac e a Linux, ma anche ad Android e iOS, per non parlare dei supercomputer paralleli dedicati al calcolo scientifico), e nel futuro ce ne saranno ancora di più. Le interfacce grafiche sono delle più varie, e non sempre gli scienziati hanno le capacità di sviluppare la parte grafica per tutte le possibilità (in fondo sono scienziati, non programmatori esperti). Per nostra fortuna praticamente tutti i computer si ricordano degli albori dell'informatica, e hanno una tastiera e un “terminale” su cui lavorare.
- Che noia!
- Sì, a volte è un po' noioso. Ma alla lunga è molto meglio. In molti casi occorre dare al computer una serie di istruzioni che riguardano sia compiti da fare sia il modo in cui questi vanno fatti. Avere una lista di queste istruzioni permette innanzitutto di controllare che la procedura sia corretta, e in secondo luogo permette di collaborare con persone magari anche distanti. Invece che dir loro «premi questo, premi quello, schiaccia il bottone e aspetta il risultato», si può spedire via mail la lista delle istruzioni da dare in pasto ai programmi. Molto, molto più comodo!
- Se lo dici tu... mi pare che stai parlando comunque di programmare qualcosa, giusto?
- In un certo senso sì, solo che i programmi di calcolo già fatti hanno un loro linguaggio di alto livello, relativo alle operazioni che devono fare. In generale però, se qualcuno deve scriversi un programma, allora bisogna partire dalle basi, da linguaggi specifici di programmazione e farsi tutto da soli.

- Inizio a pentirmi di averti chiesto in cosa consiste il tuo lavoro...
- Beh, sei partita dalle cose più “noiose”, almeno per i non addetti ai lavori. In realtà per me il computer è uno strumento. Per quanto poi mi possa “divertire” a usarlo, non è quello il mio scopo principale. Quello che mi interessa di più è che tramite il computer posso calcolare delle cose nuove, e capire come avvengono certi fenomeni.
- Ecco, questo lo trovo più interessante. Di quali fenomeni ti occupi?
- A dire la verità tanti, forse troppi. Quello però che ultimamente mi tiene più impegnato è il calcolo *ab initio* dei coefficienti del viriale di gas quantistici non degeneri.
- Eh?! Ma che lingua era?
- Latino misto italiano misto fisichese.
- E si può tradurre in italiano?
- Certamente! “Calcolo *ab initio*” significa che quello da cui si parte sono le equazioni che descrivono il fenomeno nella maniera più esatta che si conosce.
- Ah... io pensavo che tutti i calcoli della fisica fossero, come hai detto? *ab initio*. Anche a scuola partivamo sempre dalle equazioni di Newton per la meccanica, o dalle leggi Maxwell per l'elettromagnetismo. Voi fisici... no?
- Non sempre, in effetti. Questo perché quando le equazioni “fondamentali” vengono applicate a problemi reali non si riescono sempre a risolvere esattamente. Fino a qualche decina di anni fa gran parte del mestiere del fisico consisteva nel tentare di semplificare la descrizione fondamentale dei fenomeni, per estrarre il succo lasciando perdere i dettagli.
- Non sono sicura di capire esattamente cosa intendi...
- Allora ti faccio un esempio. Prendiamo la meccanica quantistica così come descritta dall'equazione di Schrödinger...
- Aiuto!
- ...no, nessuna formula, non ti preoccupare. Dunque, per quanto ne sappiamo l'equazione di Schrödinger unita alle equazioni di Maxwell è la teoria completa che descrive tutti i fenomeni chimici. In particolare la struttura della materia. Quindi, ad esempio, usando queste equazioni si può capire tutta la disposizione degli atomi nella tavola periodica, si possono studiare le reazioni chimiche (se avvengono, quando avvengono, quanto velocemente procedono), calcolare le proprietà dei materiali (durezza, trasparenza, conducibilità elettrica), e così via.
- Che potenza!
- Eh sì, in effetti sono 5 “semplici” equazioni che descrivono le pro-

prietà di praticamente tutto quello che puoi vedere in giro per il mondo. C'è però un piccolo problema.

- Vediamo se ho capito: risolverle!
- Esatto! In linea di principio c'è dentro tutto. In pratica, è molto difficile tirarlo fuori. Fino all'avvento dei computer le soluzioni esatte di queste equazioni si riducevano ad una soltanto: l'atomo di idrogeno. Un protone e un elettrone.
- Così poco?
- Purtroppo sì. Solamente il più semplice degli atomi. Per tutto il resto, nessuno sapeva come fare. Anzi, *nessuno sa tuttora* come fare. Ancora oggi, dopo più di 90 anni, non è nota la soluzione esatta anche solo per l'atomo di elio, che – dopo l'idrogeno – è il più semplice sistema chimico che ci sia: un nucleo con due cariche positive, più due elettroni che ci “girano” intorno. Figurati per tutto il resto.
- E quindi?
- E quindi si cercano delle semplificazioni, tentando di non buttar via il bambino con l'acqua sporca. È qui che i fisici si sono sbizzarriti, sviluppando tutta una serie di metodi dai nomi strani: principi variazionali, approssimazione di Hartree-Fock, metodo di *coupled cluster*, *configuration interaction*, teoria delle perturbazioni e via discorrendo.
- Ecco, riniziamo coi nomi inquietanti e per giunta in inglese. Ma che cosa intendi dire?
- Intendo dire che se anche non si riesce a risolvere esattamente l'atomo di elio, o capire come funzionano in dettaglio i legami chimici che formano le molecole, si riesce comunque a vedere che la teoria è ragionevolmente giusta in parecchi casi.
- Cioè? Puoi farmi un esempio?
- Ok, allora consideriamo l'atomo di elio. Quello che bisogna fare è trovare la funzione d'onda dei due elettroni, e da quella poi calcolare l'energia dell'atomo, dei suoi stati eccitati, e confrontare questi risultati con i dati spettroscopici...
- Fermati! Fermati! Cos'è che devi fare?
- Beh, sostanzialmente si vuole vedere se riusciamo a capire come è fatto l'atomo di elio, facendosi aiutare dall'equazione di Schrödinger pur senza poter trovare la soluzione esatta.
- Ok.
- Però in un certo senso la soluzione “esatta” la conosciamo.
- Eh?
- Sì, perchè tutte le proprietà dell'atomo di elio si riescono a misurare. Avete studiato qualcosa sull'atomo di idrogeno a scuola, no?

- Beh, sì, qualche accenno al fatto quando mandi della luce su un atomo di idrogeno c'è interazione solo per certi particolari "colori" e non altri, come se gli elettroni potessero orbitare intorno all'atomo solo in particolari orbite, e l'effetto della luce fosse quello di farli saltare da un'orbita all'altra.
- Quasi perfetto! La teoria moderna non parla di orbite ma di "distribuzione" degli elettroni intorno al nucleo. Ogni possibile livello energetico è caratterizzato da una specifica distribuzione degli elettroni, un po' come una nuvoletta. L'equazione di Schrödinger permette appunto di calcolare la forma di queste nuvolette, che in gergo si chiamano *funzioni d'onda*. Uno dei grandi successi della meccanica quantistica è stato proprio quello di descrivere in dettaglio tutti i possibili livelli energetici dell'atomo di idrogeno. L'accordo tra i numeri calcolati *ab initio* (in questo unico caso dove la soluzione è nota esattamente) e i valori ottenuti sperimentalmente è impressionante.
- Ah, ho capito! Quindi prima intendevi dire che le stesse cose le possiamo misurare per l'elio, in quel senso sappiamo la soluzione esatta?
- Brava! Andiamo in laboratorio, illuminiamo un gas di elio con della luce "bianca", vediamo quali colori sono assorbiti, e abbiamo un'idea molto precisa di quali sono le differenze di energia tra i livelli per questo atomo.
- Ma perché non si riescono a calcolare?
- Non si riescono a calcolare perché le "nuvolette" di cui parlavo prima, ovvero la distribuzione degli elettroni intorno all'atomo, sono descritte da una funzione molto complicata. Nel caso dell'atomo di idrogeno l'unico elettrone presente interagisce solo con il nucleo atomico, mentre nel caso dell'atomo di elio i due elettroni interagiscono col nucleo, ma interagiscono anche tra di loro, rendendo il problema molto, ma molto più difficile!
- E le varie approssimazioni di cui parlavi prima?
- Ti fanno capire che vai nella direzione giusta, usando metodi sempre più sofisticati e sempre più precisi. Ad esempio, nel caso dell'atomo di idrogeno la distribuzione degli elettroni nello stato di più bassa energia ha simmetria sferica. La probabilità di trovare un elettrone ad una data distanza dal nucleo decresce esponenzialmente, ed è caratterizzata da una lunghezza tipica, che si chiama raggio di Bohr e che vale circa 52.9 millesimi di miliardesimo di metro.
- Wow! Per essere piccolo direi che è abbastanza piccolo... e quindi?
- Beh, uno potrebbe allora supporre che magari nell'atomo di elio è la stessa cosa. Non è che la probabilità di trovare un elettrone ad

- una certa distanza dal nucleo è un'esponenziale anche in questo caso?
- E che ne so io?
 - Appunto, non lo sai. Né lo puoi calcolare perché le equazioni sono troppo complicate.
 - E allora?
 - E allora quello che si fa è farsi aiutare il più possibile dalle analogie, e dalla matematica. Ad esempio, in questo caso si potrebbe usare il *principio variazionale* che è in realtà un teorema di meccanica quantistica che dice che la distribuzione degli elettroni intorno al nucleo è quella che rende l'energia del sistema più bassa possibile.
 - Embè?
 - Beh, questo è un risultato molto potente, se lo sai usare. In pratica ti dice che se invece di avere la soluzione esatta hai alcune ipotesi su come possa essere approssimata, la migliore tra queste ipotesi è quella che ha l'energia più bassa. Quindi se tu per qualche motivo ritieni che la soluzione che cerchi stia all'interno di una qualche famiglia di funzioni...
 - Famiglia?
 - Sì, ad esempio possiamo supporre che la soluzione per la distribuzione degli elettroni intorno al nucleo dell'atomo di elio sia un'esponenziale con una lunghezza tipica che per ora lasciamo indefinita, ma che vogliamo trovare. La nostra incognita x .
 - Ah! Inizio a capire...
 - A questo punto ti basta usare l'equazione di Schrödinger per calcolare l'energia in funzione della lunghezza tipica x (e questa è un'operazione "facile") e trovare il minimo di questa funzione per avere la migliore descrizione possibile assumendo che la distribuzione degli elettroni nel caso dell'elio decada come quella dell'idrogeno, cioè esponenzialmente.
 - Ho capito. Sembra un metodo intelligente! E quanto viene?
 - Viene molto bene. Il valore sperimentale per l'energia dell'atomo di elio è, usando unità di misura tipiche della fisica atomica, -2.90 . Il metodo variazionale fornisce come risultato il valore -2.85 , che come vedi è molto buono.
 - Praticamente lo stesso, ma... senti... posso chiedere una cosa?
 - Sì, certo.
 - Il fatto che il valore calcolato non sia uguale a quello misurato da cosa dipende? Immagino che gran parte dell'errore che si commette sia quello di assumere che la distribuzione degli elettroni per l'elio abbia la stessa forma che quella per l'idrogeno. Magari è diversa perché comunque loro si respingono.

- In effetti questo tuo ragionamento non fa una piega.
- Ma allora, scusa, non si potrebbe cambiare anche il tipo di funzione e cercare *la migliore funzione*, non solo *la migliore esponenziale*?
- Brava!
- Grazie! Ma perché?
- Perché questo è esattamente l'idea che hanno avuto i signori Hartree e Fock.
- Davvero?
- Nel caso dell'elio, sì.
- Wow. E quindi?
- E quindi qui iniziano a farsi sentire le dolenti note.
- Ovvero?
- Non si riesce a risolvere niente con carta e penna.
- Ah.
- Quello che voglio dire è che se tu stai cercando *la migliore funzione*, allora quello che alla fine bisogna fare è arrivare scrivere un'equazione che venga soddisfatta da questa funzione. Questa parte del procedimento è relativamente facile, anche se non è il caso di entrare nei dettagli di come...
- Decisamente no!
- Ok, ok, nessun dettaglio. Ci basta sapere che è facile scrivere l'equazione la cui soluzione è la migliore funzione per l'atomo di elio. Anzi, il metodo di Hartree-Fock è ancora più generale e riesce a scrivere l'equazione la cui soluzione fornisce la migliore distribuzione di elettroni in una qualsiasi molecola, ma direi che non andiamo troppo nei dettagli.
- Parole sante.
- Quello che però volevo dirti è che se scrivere l'equazione è facile, risolverla non lo è. Ed è qui che entrano in ballo i computer.
- Lo sapevo dove andavi a parare!
- Eh sì. È solo a partire dagli anni '70 che si sono potute risolvere le equazioni di Hartree-Fock. Inizialmente per gli atomi, poi per le molecole, per i solidi e via discorrendo. Via via che i computer diventavano sempre più potenti, si sono potuti affrontare sistemi sempre più grossi, oppure sistemi più piccoli in modo sempre più preciso.
- Ok, ho capito! E per il nostro elio, cosa dice l'equazione di Hartree-Fock? Arriviamo a -2.90 oppure ancora no?
- Ancora no. In realtà non si guadagna molto. Il risultato di Hartree-Fock per l'elio produce un'energia di circa -2.86.
- Ah. Ma cosa manca ancora?!
- Non credo sia il caso di entrare nei dettagli. Quello che però vorrei

- aggiungere sono due cose. La prima è che con considerazioni relativamente semplici siamo in grado di vedere che la meccanica quantistica funziona molto bene anche per l'elio.
- In effetti... abbiamo una differenza di 0.04 su 2.90. Quant'è? Poco più dell'uno per cento.
 - Esatto. E la seconda cosa importante è che alcuni dei metodi che ho citato prima permettono di migliorare ancora di più la precisione, e arrivano a far vedere che il risultato teorico e quello sperimentale sono in un accordo molto molto migliore dell'uno per cento.
 - E scommetto che...
 - Scommetti cosa?
 - Che vi vogliono dei calcoli complicatissimi, e che senza computer non si fanno!
 - Esattamente. Vedo che almeno questo messaggio è arrivato.
 - Forte e chiaro. Ma dimmi, cos'era quella cosa di cui hai detto che ti occupavi?
 - Calcolo *ab initio* dei coefficienti del viriale di gas quantistici non degeneri?
 - Eh, sì, quella roba strana lì. Ora "*ab initio*" più o meno l'ho capito. E il resto che vuol dire?
 - Per quanto riguarda il resto, la parola chiave è "gas".
 - Ok, ai gas ci arrivo. Mi ricordo ancora l'equazione che ci avevano fatto studiare a scuola: la pressione p , la densità numerica ρ e la temperatura T di un gas sono legati dall'equazione: $p = \rho k T$, dove k è una costante!
 - Bravissima! Allora sei pronta per capire cos'è un *coefficiente del viriale*.
 - Davvero?
 - Non ho dubbi. Vedi, l'equazione che ti ricordi è un'approssimazione della descrizione delle proprietà dei gas. Questa approssimazione è valida quanto più le molecole del gas possono essere considerate "puntiformi", ovvero piccole rispetto alla distanza media che le separa. Questo vuol dire che è tanto migliore quanto più la densità del gas che stai considerando è bassa.
 - Mi sembra chiaro. Quanto più la densità è bassa, tanto più aumenta la distanza media fra le molecole e quindi la loro "struttura" diventa sempre meno rilevante.
 - Esatto. Il problema è che questa cosa non esiste.
 - Che vuol dire «non esiste»?
 - Vuol dire che se uno è preciso abbastanza, allora si accorge abbastanza presto che la legge dei gas che ti ricordi non vale praticamen-

te mai. In particolare, non vale nelle condizioni di uso comune di molti gas.

- E allora che si fa?
- Allora si scrivono tante belle equazioni...
- No!
- Sì, ma non ti preoccupare, non dobbiamo farlo noi...
- Bene, stavo già tremando...
- Rilassati... comunque quello che volevo dire è che applicando diligentemente le leggi della *meccanica statistica* si riesce a migliorare l'equazione di stato dei gas perfetti e renderla più corrispondente alle situazioni reali.
- Non oso pensare a cosa vien fuori!
- Niente di che. In realtà è una cosa molto semplice. Vedi, l'equazione che ti ricordi tu la si può scrivere in maniera equivalente come $p / (\rho k T) = 1$, giusto?
- Fin qui direi che ti seguo... ma ho tanta paura...
- Esagerata! Abbiamo fatto di peggio!
- Sarà... insomma, cosa vuoi dirmi?
- Voglio dire che la meccanica statistica ti dice che nel caso dei gas reali, l'equazione di stato può essere espressa come $p / (\rho k T) = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + \dots$ cioè compaiono una serie di termini che moltiplicano potenze successive della densità. Il termine $B(T)$ si chiama *secondo coefficiente del viriale* e dipende solo dalla temperatura, il termine $C(T)$ si chiama *terzo coefficiente del viriale*, e così via. E non solo. La teoria ti permette anche di arrivare a delle formule che esprimono i coefficienti del viriale in funzione dell'energia potenziale di interazione fra le molecole.
- Ah ha! Ora ho capito dove vuoi andare a parare!
- Davvero?
- Sì. Scommetto che stai per dirmi che per calcolare i valori dei coefficienti del viriale ci vogliono i computer!
- Era così ovvio?
- Sì. Ormai ti conosco...
- E va beh! Comunque complimenti per l'intuizione. In realtà, però, per calcolare i coefficienti del viriale i computer vanno usati in due modi.
- Eh?! Questa non me l'aspettavo! Che vuol dire?!
- Quello che voglio dire è che c'è ben una formula per calcolare $B(T)$, ma questa formula dipende dall'energia potenziale di due molecole... e quindi...

- Ah! Quindi prima bisogna calcolare l'energia potenziale, magari con quei metodi strani che dicevi prima usando gli elettroni e compagnia bella, e poi calcolare finalmente $B(T)$.
- Ottimo! In questo modo ottieni un vero calcolo *ab initio* dei coefficienti del viriale per un qualsiasi sistema atomico o molecolare che sia. Parti dalle leggi fondamentali della natura e vedi se riesci a capire quello che osservi in laboratorio sulla relazione tra pressione, temperatura e densità di vari gas.
- E perché vuoi fare una cosa del genere?
- Beh, innanzitutto per vedere se stai capendo bene quello che succede. Anche se i gas sono relativamente semplici, i valori dei coefficienti del viriale dipendono da tanti fenomeni fisici. Non solo la chimica quantistica per il calcolo dell'energia di interazione, ma anche la meccanica statistica che lega queste proprietà microscopiche alla pressione, la densità e la temperatura che misuriamo in laboratorio.
- Ah, ecco, questo è già più interessante. E sembra anche complicato. Come fai da solo a gestire tutto? Devi sapere un sacco di cose!
- Beh, non è che faccio tutto io. In realtà faccio parte di una collaborazione internazionale, dove ognuno mette in campo la sua esperienza.
- Wow! Internazionale?! E con chi collabori?
- Beh, diciamo che il "committente", cioè le persone interessate allo studio delle proprietà dei gas con gran precisione, è il National Institute of Standards and Technology degli Stati Uniti d'America. Il gruppo con cui collaboro è interessato a misure di precisione tramite apparati che si basano sulle proprietà dei gas. Meglio conoscono le proprietà dei gas, tanto più precise sono le misure che riescono a fare.
- Ah, ok, capisco... ma... senti una cosa?
- Sì?
- Prima mi hai detto che in ogni caso l'energia di interazione tra le molecole non puoi calcolarla esattamente, ma devi usare metodi approssimati, no?
- Diciamo di sì. In realtà i metodi "approssimati" possono essere migliorati sistematicamente.
- Immagino che questo voglia dire «facendo calcoli sempre più precisi» e, immagino io, sempre più impegnativi.
- Esattamente.
- Però, zio, perché le proprietà che interessano ai signori del NIST non se le misurano? Prima mi hai detto che la misura corrisponde alla soluzione esatta, no?
- Ottima osservazione!
- Grazie.

- Perché infatti è proprio questo che i signori del NIST hanno provato a fare.
- E allora, scusa, tu a cosa gli servi?
- Ora vediamo se riesco a spiegare.
- Sono tutta orecchie... ma occhio alle equazioni.
- No, nessuna equazione, non ti preoccupare. Allora, come dicevo i signori del NIST (e parecchi altri laboratori a cui interessano queste cose) hanno provato e riprovato a misurare i coefficienti del viriale con metodi sempre nuovi e sempre più moderni. Per capire cosa hanno ottenuto, però, bisogna tener conto di una cosa.
- Cosa?
- Che per quanto ci si impegni, una misura non è mai precisa al 100%. C'è sempre un'incertezza associata al valore che si misura.
- Beh, mi sembra chiaro. Se ho un righello non riesco certo a misurare le lunghezze più precisamente di un millimetro. Però magari a quel punto posso usare un microscopio o qualcosa del genere. Insomma, c'è sempre modo di essere più precisi, no?
- In generale questo è quello che succede. Ma purtroppo chi provava a misurare i coefficienti del viriale si è reso conto che dopo essersi ingegnati per oltre 30 anni nessuno riusciva a diminuirne l'incertezza. E purtroppo questa incertezza si rifletteva a sua volta su "grandi" incertezze in altri tipi di misure.
- Ma che sfortuna!
- Eh sì, per loro era proprio un bel problema. Ma ad un certo punto si sono chiesti: non è che possiamo calcolare i coefficienti del viriale con una precisione maggiore di quella con cui riusciamo a misurarli?
- In effetti, da quel che dici mi sembra che la domanda abbia senso...
- Bene. A questo punto occorre mettere assieme un *team*.
- Perché?
- Perché bisognava trovare le persone adatte che calcolassero l'energia potenziale tra gli atomi con quei metodi dai nomi strani che ho citato prima, e le persone adatte a trasformare questa informazione in valori del secondo o del terzo coefficiente del viriale.
- Ah, capisco. Si divide il lavoro in modo che ognuno faccia la parte di cui è più esperto!
- Esatto.
- E tu di cosa sei esperto?
- A me hanno chiesto se ero in grado di trasformare i valori di energia potenziale nei valori del *terzo* coefficiente del viriale per il gas elio.
- Ah. Ma è un grosso problema?

- Diciamo che quando me lo hanno chiesto, non c'era nessuno al mondo in grado di farlo.
- Davvero? E come mai sono arrivati fino a te?! Eri già così famoso?!
- No, non credo fossi così famoso. Il fatto è che il gruppo di ricerca dove mi sono specializzato quando sono stato in America aveva pubblicato alcuni lavori sul calcolo del *secondo* coefficiente del viriale in gas quantistici...
- Ah ecco!
- Cosa?
- Ecco quello che mancava nella tua tiritera ti prima!
- Quale tiritera?
- Quella del «calcolo abinizio dei coefficienti del viriale di gas...». Mi ricordavo che avevi detto dell'altro, ma non ricordavo cosa. Qualcosa che aveva a che fare con quantistico di sicuro.
- Sì. Avevo detto «gas quantistici non degeneri».
- Ecco, quello! Ma che vuol dire?
- «Gas quantistici» vuol dire che considero dei gas fatti da particelle il cui comportamento quantistico non è trascurabile.
- Cioè?
- Cioè che se tu pensi che un gas sia fatto di palline, allora sbagli di grosso.
- Beh, mi sembra chiaro. È fatto di molecole, no?
- Certamente, ma cosa pensi che sia una molecola?
- Ah, questo lo so! Un insieme di atomi tenuti insieme da legami chimici.
- Sì, ok. Ma questi atomi come te li immagini?
- Ehm... forse inizio a capire... in effetti direi che me li immagino come palline tenute insieme da asticelle. Sai, come quei modellini da costruire che si vedono in giro.
- Ecco. Giusto quello che intendevo. In effetti questo «modello mentale» è ottimo per praticamente tutti gli atomi e le molecole con cui puoi avere a che fare in condizioni «umane».
- Cioè?
- Cioè diciamo con temperature intorno ai 25 gradi centigradi, e pressioni di circa 1 atmosfera.
- Ah. Ok. E quali sono le eccezioni?
- Le eccezioni sono i gas più leggeri: idrogeno oppure elio.
- E che hanno di speciale?
- Quello che hanno di speciale è appunto che sono tra gli atomi e le molecole più leggere che ci sono.
- E allora?

- Nel loro caso la descrizione basata sulla meccanica classica non basta.
- Eh?
- Bisogna usare la meccanica quantistica.
- Come per gli elettroni di cui mi parlavi prima?
- Esattamente. Invece che le equazioni di Newton, bisogna usare l'equazione di Schrödinger.
- E quindi anche idrogeno ed elio li devo pensare come una nuvoletta?
- In generale, sì. Quello che succede è che la "nuvoletta" diventa sempre più ampia man mano che la temperatura diventa bassa. Oppure, corrispondentemente, diventa sempre più piccola ad alte temperature. Tanto più la "nuvoletta" è piccola, tanto meglio queste particelle possono essere descritte come "particelle classiche".
- Ma che complicazione! Dunque, gli elettroni sono nuvolette intorno agli atomi, e anche gli atomi sono un po' diffusi come nuvolette. Ma tu allora cos'hai fatto con tutte queste cose fumose?
- Mi sembra di intravedere una certa ironia...
- ... ma che dici, io?! Non oserei mai...
- Va beh... allora proseguo.
- D'accordo, ma con calma.
- Ok. Dunque mi stavi chiedendo quale fosse il mio contributo, giusto?
- Esatto. E mi hai detto che hai fatto una cosa che nessuno sapeva come fare! Questo mi sembra interessante.
- Sì, in un certo senso è vero. Nessuno sapeva come farlo, e nemmeno io!
- Ah sì, mi stavi raccontando come ti hanno contattato. Perché pensavano che tu fossi la persona giusta?
- C'è chi aveva fiducia in me.
- E chi?
- Come ti dicevo, quando sono andato in America, lavoravo per un gruppo di ricerca che aveva pubblicato dei risultati riguardo al calcolo *secondo* coefficiente del viriale per l'idrogeno usando un metodo che si chiama *integrali di cammino*. Se ti ricordi, però, ho accennato al fatto che quello a cui erano interessati era il terzo coefficiente del viriale.
- Sì, questo me lo ricordo.
- Ora il fatto è che per calcolare il secondo coefficiente ci sono tanti metodi, tutti equivalenti.
- Ok.
- E allora i signori del NIST hanno iniziato a chiedere in giro se chi sapeva calcolare il secondo coefficiente poteva calcolare anche il terzo...

- Mi sembra un'ottimo modo di procedere...
- ...ottenendo tutta una serie di «non sappiamo come fare». Fino a quando non sono andati a chiederlo al mio ex-capo americano.
- E lui che gli ha detto?
- Lui gli ha detto che non era in grado di farlo, ma gli ha consigliato di chiedere a me, visto che secondo lui di queste cose ero diventato un esperto!
- E tu ci avevi già pensato?
- No, non ci avevo mai pensato. Mi ero occupato del metodo, quello che si chiama «metodo degli integrali di cammino» e che serve a studiare (tra l'altro) sistemi che sono descritti contemporaneamente dalla meccanica quantistica e la meccanica statistica, ma non mi ero mai occupato del problema specifico del calcolo dei coefficienti del viriale.
- E allora cos'hai fatto?
- Gli ho chiesto un po' di tempo per pensarci sù. Così ad intuito sicuramente il metodo sembrava adatto a risolvere in problema, ma avevo qualche dubbio...
- Di che tipo?
- ...dubbi sul fatto che questo problema non fosse mai stato affrontato in questo modo. Secondo me ci doveva essere qualcuno che lo aveva già fatto. In fondo se vai a guardare i libri di testo, la descrizione dei coefficienti del viriale è il problema più semplice di meccanica statistica "classica". Mi sembrava strano che qualcuno non avesse pensato a come risolverlo nel caso di meccanica statistica "quantistica".
- E allora?
- Beh, ho detto questi miei dubbi a chi mi aveva fatto la domanda. In fondo loro dovevano aver già fatto un po' di ricerche a proposito.
- E?
- E loro mi hanno detto che non gli risultava. Avevano chiesto in lungo e in largo, avevano cercato su internet e su database specializzati, ma non era venuto fuori niente. Il problema era ancora aperto. E loro volevano sapere se era possibile risolverlo!
- E tu gli hai detto sì?
- Io gli ho detto che secondo me, secondo il mio intuito, il calcolo che volevano era sicuramente fattibile. Però gli ho detto anche che io non mi ero mai occupato di queste cose, e quindi prima di dar loro una risposta definitiva mi riservavo di pensarci su un pochino.
- Beh, mi sembra una decisione ragionevole.
- E infatti... mi sono gettato a capofitto nello studio dei coefficienti del viriale, e soprattutto di cosa aveva fatto il mio ex-capo americano sul secondo coefficiente, per vedere di riuscire a generalizzarlo.

- E quindi?
- E quindi sì, alla fine mi sono convinto che sapevo come fare, ed è iniziata la nostra collaborazione. Ovviamente ho anche controllato che nessuno lo avesse fatto prima. Mi ricordo che sono stato un intero giorno a cercare su internet e su tutti i database tutte le possibili combinazioni di «terzo coefficiente del viriale quantistico» e «metodo degli integrali di cammino».
- E?
- E non ho trovato niente. A parte un sacco di persone che negli anni '60 avevano affrontato il problema, usando però vari tipi di metodi approssimati, nessuno dei quali sistematicamente migliorabile, a differenza del metodo degli integrali di cammino.
- Ah! E poi il calcolo sei riuscito a farlo?
- Sì, dopo qualche mese di lavoro siamo anche riusciti a calcolare il terzo coefficiente del viriale con una precisione mai vista. In certi casi anche decine di volte più accurata dei migliori dati sperimentali.
- Wow! Che bravo!
- Beh, il merito non è solo mio, ma va sicuramente condiviso con le persone che hanno calcolato in maniera molto precisa l'energia di interazione, oltre che con le persone che hanno avuto l'idea di calcolare il terzo coefficiente del viriale invece di misurarlo.
- Beh, bravi! Dovreste essere orgogliosi di aver fatto qualcosa mai fatto prima!
- In realtà, poi, questo non si è rivelato vero...
- Come no?
- No. È vero che siamo stati i primi a calcolare il terzo coefficiente del viriale per l'elio in maniera molto precisa, ma non è vero che siamo stati i primi a pensare di farlo con quel metodo.
- Ma se mi avevi detto che avevi cercato approfonditamente?
- Sì, avevo cercato approfonditamente. E non solo io l'avevo fatto. Ma il mondo è pieno di sorprese.
- Che tipo di sorprese?
- Beh, il tipo di sorprese che incontri quando metti le cose nero su bianco.
- Cioè?
- Cioè, alla fine abbiamo pensato di scrivere un articolo per comunicare a tutti le nostre scoperte. Sia riguardo al metodo, sia – soprattutto – presentando una bella tabella con tutti i valori calcolati e la loro precisione.
- E allora?
- E allora, quando scrivi un articolo scientifico, di solito c'è una parte

di introduzione dove riassumi quello che era stato fatto fino a quel momento.

- Mi sembra un'ottima idea.
- Il che vuol dire che lo devi studiare bene.
- Ma non lo avevi già fatto?
- Non così bene. Mi ero reso conto che tutti i lavori che avevo trovato descrivevano dei metodi approssimati, ma non ero mai entrato nei dettagli. In fase di scrittura, invece, per essere sicuro di non dire troppe stupidaggini, mi sono letto per bene tutti i lavori...
- E cos'hai visto?
- Ho visto che uno di essi, scritto negli anni '70, faceva riferimento all'«uso di tecniche numeriche basate sugli integrali di cammino ed il Monte Carlo da parte di Jordan e Fosdick per ottenere [...] il terzo [coefficiente del] viriale».
- Ah. Che vuol dire?
- Vuol dire che secondo l'autore dell'articolo che stavo leggendo, prima degli anni '70 il metodo che avevo “scoperto” io era già stato usato da i signori Jordan e Fosdick.
- Che peccato.
- Più che altro sono rimasto stupefatto. Il metodo degli integrali di cammino ha avuto il suo *boom* negli anni '80. Vedere che era già stato usato prima degli anni '70 è stato un po' come se mi dicessero che nel medioevo andavano in giro in automobile!
Oltretutto io ero sicuro di aver cercato a fondo, e questi signori Jordan e Fosdick non li avevo mai sentiti nominare.
- E quindi che hai fatto?
- Beh, l'articolo che leggevo riportava i dettagli della referenza al lavoro di Jordan e Fosdick. Così sono andato subito a cercarla e leggerla!
- E cosa c'era scritto?
- C'era scritto che io avevo riscoperto l'acqua calda. L'articolo di Jordan e Fosdick mi ha preceduto di circa 40 anni. Leggendolo bene c'è dentro tutto quello che avevo fatto io. E facevano persino i calcoli col computer!
- Ma perché non l'avevi trovato prima?
- Non l'avevo trovato prima perché stavo cercando un'altra cosa. Io cercavo «metodo degli integrali di cammino», che è un metodo la cui formulazione risale agli anni '40. Il nome però è “moderno”, e si è imposto a partire dagli anni '80. Jordan e Fosdick indicavano il metodo con un altro nome, “integrali di Wiener”, ed è per questo che non lo si riusciva a trovare!
- Ma che peccato!

- Beh, non proprio. In realtà mi ha fatto piacere vedere che le mie formule sono state confermate, anche se un po' "retroattivamente". In secondo luogo, io ero stato molto più generale di Jordan e Fosdick. In fondo coi computer che c'erano negli anni '70 loro non potevano fare calcoli troppo complicati e si sono limitati alla trattazione di un semplice sistema modello. Negli anni 2000 noi avevamo la possibilità di fare tutto per bene, e quindi includere tutti i possibili effetti che Fosdick e Jordan avevano dovuto trascurare. Quindi alla fine non sono stato il primo ad occuparmi di queste cose, ma sono contento lo stesso!
- Beh, dai, zio, anche io ti voglio bene lo stesso anche se non prenderai mai un premio Nobel!
- Grazie, ti voglio bene anche io!
- ...
- Dai, ora direi che abbiamo parlato a sufficienza. Che ne dici di quell'aperitivo che ci eravamo promessi di prendere? Intanto posso telefonare a mia madre e chiederle cosa bolle in pentola...
- Ottima idea!

Ci avviamo sul lungomare alla ricerca di un locale degno di ospitarci. Intanto il Sole si avvia al tramonto, e non serve certo l'aperitivo per farmi sentire un certo languorino.

BIBLIOGRAFIA

- GARBEROGLIO G., 2012 - Zio, ma quanto è grande il Sole?, *Atti Acc. Rov. Agiati*, a. 262, ser. IX, vol. II, B, pp. 43-61. www.agiati.it/UploadDocs/4830_art03_garberoglio.pdf.
- GARBEROGLIO G., 2013 - Zio, e l'Universo quanto è grande?, *Atti Acc. Rov. Agiati*, a. 263, ser. IX, vol. III, B, pp. 5-23. www.agiati.it/UploadDocs/5538_art01_garberoglio.pdf.
- GARBEROGLIO G., MOLDOVER M.R. & HARVEY A.H., 2011 - Improved First-Principles Calculation of the Third Virial Coefficient of Helium, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **116**, pp. 729-742. <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/116/4/v116.n04.a03.pdf>.
- JORDAN H.F. & FOSDICK L.D., 1968 - Three-Particle Effects in the Pair Distribution Function for He⁴ Gas, *Phys. Rev.* **171**, pp. 128-149. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.171.128>.

Giovanni Garberoglio - Ricercatore presso l'European Centre for Theoretical Studies in Nuclear Physics and Related Areas (ECT*-FBK) e Professore aggiunto di "Fisica Computazionale" presso il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Trento.