

Χημικά Χρονικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ
1η Έκδοση 1936

CHEMICA CHRONICA
General Edition
Association
of Greek Chemists

ΑΦΙΕΡΩΜΑ

116

ΧΡΟΝΙΑ
ΝΟΜΠΕΛ
ΧΗΜΕΙΑΣ

1901 - 2016



Θεμελιωτές
& Πρωτοπόροι της
Σύγχρονης Χημείας



Η Διοικούσα επιτροπή της Ε.Ε.Χ. (2016-2018)

Πρόεδρος: Σιδέρη Τριανταφυλλιά
Α' Αντιπρόεδρος: Λαμπρόπουλος Βασίλειος
Β' Αντιπρόεδρος: Μπίνας Βασίλειος
Γεν. Γραμματέας: Γκανάτσιος Βασίλειος
Ειδ. Γραμματέας: Βαφειάδης Ιωάννης – Αλέξανδρος
Ταμίας: Βαμβακερός Ξενοφώντας
Μέλη: Αποστολάκης Νικόλαος, Λαμπή Ευγενία,
Παπαδόπουλος Αθανάσιος, Παπάς Σεραφεΐμ,
Σιταράς Ιωάννης

Περιφερειακά τμήματα της Ε.Ε.Χ.

Αττικής και Κυκλάδων (Πρόεδρος: Μακρυπούλιας Φώτιος), Κάνιγγος 27, Τ.Κ. 10682 Αθήνα, τηλ. : 210 3821524, 210 3829266, fax : 2103833597, e-mail : info@eex.gr

Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας (Πρόεδρος: Σαμανίδου Βικτωρία) Αριστοτέλους 6, Τ.Κ. 54623 Θεσσαλονίκη, τηλ./fax : 2310 278077, e-mail: ptkdm@eex.gr

Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας (Πρόεδρος: Γιαννόπουλος Παναγιώτης), Μαιζώνος 211, Τ.Κ. 26222 Πάτρα, τηλ./fax : 2610 362460, e-mail : eexpat@eex.gr

Κρήτης (Πρόεδρος: Πεντάρης Ευτύχης), Επιμενίδου 19, Τ.Κ. 71110 Ηράκλειο Κρήτης, Τ.Θ. 1335, τηλ./fax : 2810 220292, e-mail : crete@eex.gr , eexkritis@yahoo.com

Θεσσαλίας (Πρόεδρος: Κούρτη Χαρίκλεια), Σκενδεράνη 2, Τ.Κ. 38221 Βόλος, τηλ./fax : 24210 37421, e-mail : eexthes@eex.gr

Ηπείρου - Κερκύρας - Λευκάδας (Πρόεδρος: Κυριακάκου Γεωργία) Γραφείο X3 – 206B, 2ος όροφος, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Πανεπιστημιούπολη Ιωαννίνων, Τ.Κ. 45110 Ιωάννινα, τηλ. : 26510 08716, e-mail : epiruseex@gmail.com

Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας (Πρόεδρος: Ρουκουνιώτης Αντώνιος) Λεβαδίτου 2, Τ.Κ. 35100 Λαμία, τηλ. : 22310 25388, e-mail : goulal@liv.forthnet.gr

Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης (Πρόεδρος: Κακαλής Χρήστος), Ε.Ε.Χ. – Π.Τ. – Α.Μ.Θ. Μάρκου Μπότσαρη 7, Τ.Κ. 68100 Αλεξανδρούπολη, τηλ./fax : 25510 81002, e-mail : ptamth.eex@gmail.com

Νοτίου Αιγαίου

Κλ. Πέππερ 1, Τ.Κ. 85100 Ρόδος, τηλ. : 22410 28638, 22410 37522, fax : 22410 35623, 22410 37522, e-mail : eex@rho.forthnet.gr

Βορείου Αιγαίου (Πρόεδρος: Χατζηβασιλείου Παναγιώτης), Ηλία Βενέζη 1, Τ.Κ. 81100 Μυτιλήνη, τηλ./fax : 22510 28183, e-mail : n.aegean@eex.gr

Ιδιοκτήτης: Ένωση Ελλήνων Χημικών
Εκδότης: Η πρόεδρος της Ε.Ε.Χ. Σιδέρη Τριανταφυλλιά
Αρχισυντάκτης: Κυριακίδης Συμεών
Αναπληρωτής Αρχισυντάκτης: Ζήκος Νικόλαος
Μέλη Συντακτικής Επιτροπής: Γιαννακόπουλος Ανδρέας, Καραγιάννης Ι. Μιλτιάδης, Κατσαφούρου Αγγελική, Κιτσινέλης Σπύρος, Κυριακού Ηρακλής, Περδικάρης Σταμάτιος, Τέλλα Ελένη
Εκπρόσωπος της Δ.Ε. της Ε.Ε.Χ. στη Συντακτική Επιτροπή: Γκανάτσιος Βασίλειος
Τιμή Τεύχους: 3€
Συνδρομές: Τακτικά μέλη (ενεργά): 40€
Τακτικά μέλη (συνταξιούχοι): 25€
Άνεργοι, μεταπτυχιακοί φοιτητές και στρατευμένοι: 15€
Βιομηχανίες – Οργανισμοί: 74€
Συνδρομή Εξωτερικού: \$120
Σχεδίαση - Παραγωγή Έκδοσης: Adjust Lane
Πευκών 147, 141 22 Ν. Ηράκλειο
τηλ.: 210 7489487, 210 7489488,
fax: 210 7489487, e-mail : info@adjustlane.gr

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 3 Σημείωμα του εκδότη
- 4 Βραβείο Νόμπελ Χημείας 2016 (Ε. Τέλλα)
- 6 116 χρόνια Νόμπελ Χημείας: Πρόσωπα & αριθμοί πίσω από τα βραβεία (Σ.Κυριακίδης)
- 11 Οι Θεμελιωτές & τα Νόμπελ της Αναλυτικής Χημείας (Μ.Ι.Καραγιάννης & Κ.Η.Ευσταθίου)
- 16 Βραβεία Νόμπελ σχετικά με Ανόργανη Χημεία (Ν.Κλούρας)
- 19 Τα Βραβεία Νόμπελ Χημείας. Οργανική Χημεία (Α.Βάρβογλης)
- 23 Φυσικοχημεία & Βραβεία Nobel (Α.Μαυρίδης & Α.Τσεκούρας)
- 28 Θεμελιωτές της Μοριακής Βιολογίας (Ε.Γ.Σιδέρης)
- 32 Διακεκριμένοι Χημικοί οι οποίοι δεν τιμήθηκαν ποτέ με το Βραβείο Νόμπελ
- 34 Για τον νομπελίστα που ξέχασες (Σ.Κιτσινέλης)
- 34 Ψωμί για το λαό & τοξικά αέρια για τον εχθρό. Η τραγική ιστορία του Γερμανού Χημικού Φριτς Χάμπερ (Α. Παντοκράτορας)
- 36 Νόμπελ Χημείας & Φιλοτελισμός
- 38 Κατάλογος βραβευθέντων με Νόμπελ Χημείας



συγκομιδή από τον αγρό της επιστήμης είναι συχνά, όπως και η συγκομιδή από τον αγρό του γεωργού, το κοινό προϊόν της εργασίας αφενός και των ευνοϊκών συνθηκών αφετέρου. Με μόνη την εργασία αυξάνεται το ποσόν των γνώσεών μας και η επιστήμη προχωρά βραδέως αλλιά ασφαλώς. Από καιρού εις καιρόν, όμως, η επιστήμη κάνει ένα μεγαλύτερο βήμα προς τα εμπρός και το βήμα αυτό είναι άλλοτε ο καρπός μιας σωστά αξιοποιηθείσας ευτυχούς συγκυρίας και άλλοτε ο καρπός της οξυδερκούς έρευνας μιας πνευματικής εφοχότητας».

Βιβλιογραφία

1. Οι ιστοσελίδες του Ιδρύματος Νόμπελ, στη διεύθυνση, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/
2. L.K. James, Ed., Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992, American Chemical Society, 1993.
3. Α. Βάρβογλης, Μεγάλοι Χημικοί, Η Χρυσή Εποχή, Εκδόσεις Ζήτη, 1997.
4. D.B. Wallace και H.E. Gruber, Creative People at Work, Oxford University Press, 1989 (ένα κεφάλαιο αναφέρεται στον R.B. Woodward).
5. Συνέντευξη του E.J. Corey στο περιοδικό Chemistry World (29/6/2015), στη διεύθυνση, <https://www.chemistryworld.com/research/collaboration-not-competition/8671.article>
6. Α. Βάρβογλης, Μεγάλοι Χημικοί, Η Παλιά Φρουρά, Εκδόσεις Ζήτη, 1996.

Αριστείδης Μαυρίδης¹ και Αθανάσιος Τσεκούρας², Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, Ζωγράφου 15771

Φυσικοχημεία και Βραβεία Nobel

Η εξέλιξη των θετικών επιστημών, δηλαδή των νόμων της φύσεως και των περιορισμών τους οποίους θέτουν στον τρόπο σκέψης και αντιστοίχου συμπεριφοράς των ανθρώπων, είναι απίστευτα γοητευτική, αλλιά και άκρως διδακτική για το ανθρώπινο είδος και την ίδια του την ύπαρξη. Πρέπει να γίνη κατανοητό ότι οι φυσικοί νόμοι ίσχυαν ακριβώς οι ίδιοι όπως και τώρα και ανεξαρτήτως της δικής μας υπάρξεως, από την αρχή δημιουργίας του σύμπαντος, δηλαδή πριν περίπου 14×10^9 χρόνια και κάπου 9×10^9 χρόνια πριν την δημιουργία της Γης. Οι άνθρωποι δεν κατασκευάζουν τους νόμους της φύσεως, τους ανακαλύπτουν και προσπαθούν να τους κατανοήσουν στον βαθμό των διανοητικών δυνατοτήτων τους. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθή ότι κάποια κατανόηση του φυσικού κόσμου αρχίζει μόλις πριν περίπου 500 χρόνια, ενώ το σημερινό μέγεθος των γνώσεών μας είναι όντως εκπληκτικά μεγάλο εν σχέσει με το σχετικά πρόσφατο παρελθόν.

Οι δύο ακρογωνιαίοι λίθοι των θετικών επιστημών είναι, προφανώς, η Φυσική και η Χημεία και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση, μικρή αρχικώς, πολύ μεγάλη πλέον. Από το 1901 και εντεύθεν, όπου η πρόοδος των επιστημών είναι εκρηκτική λόγω εισαγωγής της σταθεράς Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s), μπορούμε να ψηλαφίσουμε με ικανοποιητική αντικειμενικότητα την εννοιολογική εξέλιξη της επιστήμης, αλλιά και των εφαρμογών της μέσω των βραβείων Nobel στα γνωστικά αντικείμενα της Φυσικής, Χημείας και Φυσιολογίας-Ιατρικής³. Το πρώτο βραβείο Χημείας δίνεται το 1901 στον J. H. van't Hoff, Ολλανδό. Ακολουθούν 107 βραβεία Nobel Χημείας σε 175 επιστήμονες. Τα έτη 1916, 1917, 1919, 1924, 1933, 1940, 1941 και 1942, κυρίως λόγω του Α' και Β' παγκοσμίου πολέμου και πολιτικών αναταράξεων, δεν απονέμονται βραβεία Nobel Χημείας.

Το απέραντο πεδίο της χημείας υποδιαιρείται, τυπικώς, σε τέσσε-

ρεις κλάδους: της Αναλυτικής, Ανοργάνου, Οργανικής και Φυσικής Χημείας (= Φυσικοχημείας). Τι είναι, τι συμπεριλαμβάνει, ή ποιος είναι ο ορισμός της φυσικοχημείας; Η απάντηση δεν είναι εύκολη λόγω εκτεταμένων επικαλύψεων, αλλιά μπορούμε να ισχυρισθούμε ότι η φυσικοχημεία εστιάζεται στην βαθύτερη κατανόηση των μορίων, αλλιά και κάθε μορφής της ύλης, με έμφαση – προσήλωση στις αναλυτικές εκφράσεις των φυσικών νόμων. Κλάδοι όπως η θερμοδυναμική, η στατιστική μηχανική, η φασματοσκοπία (κάθε είδους), η κβαντική μηχανική – κβαντική χημεία, η χημεία στερεάς καταστάσεως και η κρυσταλλογραφία, η δομή του πυρήνους κλπ. θεωρούνται πλέον φυσικοχημικού χαρακτήρος⁴.

Από τα 108 βραβεία Nobel Χημείας που απονεμήθηκαν στο διάστημα 1901-2016 περισσότερα από 40 ανήκουν στον κλάδο της φυσικοχημείας. Προφανώς δεν είναι δυνατόν ν' αναφερθούμε σε όλους τους (57) ερευνητές, αλλιά θα προσπαθήσουμε να σκιαγραφήσουμε κυρίως τέσσερα βραβεία Nobel τα οποία παραπέμπουν, κατά την άποψή μας, σε θεμελιώδεις έννοιες ή/και εφαρμογές.



1. Peter Debye (1884 – 1966)

Ο P. Debye γεννήθηκε στο Maastricht της Ολλανδίας το 1884 και απεβίωσε το 1966 ως πολίτης (από το 1946) των ΗΠΑ. Βραβεύεται με το βραβείο Nobel Χημείας του 1936 «για την συνεισφορά του στην κατανόηση της μοριακής δομής μέσω της έρευνής του επί των διπολικών ροπών και της περιθλάσεως ακτίνων X και ηλεκτρονίων υπό αερίων».

Η γραμμή ζωής του P. Debye είναι, όντως, ενδιαφέρουσα και γεωγραφικώς τεθλασμένη. Το 1905 παίρνει πτυχίο ηλεκτρολόγου μη-

1. mavriadis@chem.uoa.gr

2. thanost@chem.uoa.gr

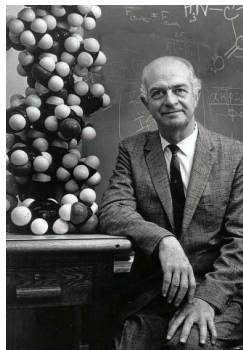
3. Καλώς ή κακώς το βραβείο Nobel έχει καθιερωθεί πλέον παγκοσμίως ως το πλέον τιμητικό βραβείο στον χώρο των θετικών επιστημών και ως «γενικός δείκτης» της νοητικής και τεχνολογικής ανάπτυξης ενός λαού στα αντίστοιχα πεδία.

4. Αξίζει να σημειωθή στο σημείο αυτό ότι ο κλάδος της φυσικοχημείας οριοθετείται, τυπικώς τουλάχιστον, από το 1887 με την έκδοση του πρώτου αμιγώς φυσικοχημικού (γερμανόφωνου) περιοδικού, "Zeitschrift für physikalische Chemie", εκδοθέντος υπό των W. Ostwald (Γερμανού, βραβείο Nobel Χημείας του 1909) και J. van't Hoff. Ακολουθεί το αγγλόφωνο περιοδικό "Journal of Physical Chemistry" το οποίο εκδίδεται στις ΗΠΑ το 1896 υπό του W. D. Bancroft.



χανικού από το πανεπιστήμιο του Aachen (Γερμανία), ενώ το 1908 παρουσιάζει την διδακτορική του διατριβή στο πανεπιστήμιο του Μονάχου υπό την καθοδήγηση του A. Sommerfeld. Ήδη οι γνώσεις του Debye καλύπτουν ένα τεράστιο φάσμα των θετικών επιστημών της εποχής με ιδιαίτερη έμφαση στα μαθηματικά. Παραμένει στο Μόναχο ως βοηθός και κατόπιν ως εντεταλμένος υπηγητής. Το 1911 και για ένα έτος περίπου καλείται στο πανεπιστήμιο της Ζυρίχης (Ελβετία), το 1912 επιστρέφει στην Ολλανδία ως καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Ουτρέχτης, το 1914 μετακινείται στο πανεπιστήμιο του Göttingen (Γερμανία), το 1920 τον βρίσκει στο πολυτεχνείο της Ζυρίχης (ETH), το 1927 μετακινείται στο πανεπιστήμιο της Λειψίας (Γερμανία) και το 1934 καταλαμβάνει την έδρα θεωρητικής φυσικής στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου! Τέλος το 1940, λόγω του Β' παγκοσμίου πολέμου, φεύγει από την Γερμανία και γίνεται καθηγητής του τμήματος χημείας του πανεπιστημίου Cornell των ΗΠΑ (Ithaca) όπου και παραμένει μέχρι του θανάτου του. Η έρευνα του Debye και των συνεργατών του, θεωρητική κυρίως, αλλά και πειραματική, θεωρείται πλέον κλασική στον ευρύτερο χώρο της φυσικοχημείας και εστιάζεται στα ακόλουθα πεδία.

- (i) Θερμοχωρητικότητα κρυσταλλικών στερεών σε χαμηλές θερμοκρασίες
 - (ii) Έντασις περιθλιμμένης ακτινοβολίας κρυσταλλικών στερεών συναρτήσει της θερμοκρασίας
 - (iii) Περίθλασις ακτίνων X και ηλεκτρονίων υπό αερίων, υγρών και μη κρυσταλλικών στερεών
 - (iv) Περίθλασις ακτίνων X κρυσταλλικών κόνεων, μέθοδος Debye-Scherrer
 - (v) Ηλεκτρική ασυμμετρία πολικών μορίων εντός διαλυμάτων. Ανάπτυξη μεθοδολογίας μετρήσεως της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μονάδα μετρήσεως διπολικής ροπής είναι το "Debye" (D). $1 D = 3.34 \times 10^{-30} C m$.
 - (vi) Θεωρία Debye-Hückel ιοντικών διαλυμάτων
- Με βαθείες γνώσεις μαθηματικών και φυσικής, άπιστευτα ικανός και προσαρμοστικός, εξαιρετικός ομιλητής και δάσκαλος ο P. Debye υπήρξε ένας από τους μεγαλύτερους φυσικοχημικούς του 20ου αιώνας.



2. Linus C. Pauling (1901 – 1994)

Ο Linus Pauling έλαβε το βραβείο Nobel Χημείας του 1954 «για την έρευνά του στην φύση του χημικού δεσμού και την εφαρμογή του επί της διαλευκάνσεως της δομής πολυπλοκών ουσιών», καθώς και το βραβείο Nobel Ειρήνης του 1962 λόγω της σθεναρής στάσης του (και συνακόλουθης νομικής εμπλοκής του) εναντίον των πυρηνικών δοκιμών των ΗΠΑ και της Σοβιετικής Ενώσεως της εποχής. Πρέπει να τονισθεί ότι είναι αδύνατον να οριοθετηθεί σε λίγες γραμμές η επιστημονική προσωπικότητα ενός ανθρώπου «αχαλίωτης» επιστημο-

νικής περιεργείας και δραστηριότητας, ενός χημικού Leonardo Da Vinci του 20ου αιώνας. Αρκεί να ληχθεί ότι ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1930 η ερευνητική δραστηριότης του Pauling στην «συμβατική» χημεία-φυσικοχημεία έχει αρχίσει να εκτρέπεται προς άλλες, νέες για τον ίδιο κατευθύνσεις και σφραγίζεται με την έκδοση του πασίγνωστου βιβλίου του το 1939 "The Nature of the Chemical Bond", Cornell UP, Ithaca, NY (1939) (3η έκδοση 1960). Τα ενδιαφέροντά του μετατοπίζονται συνεχώς από την χημεία προς την βιοχημεία και βιολογία, προς την ιατρική, αλλά και την ψυχιατρική. Στα μέσα της δεκαετίας του 1940 αποσασφηνίζει πλήρως την αιτία της δρεπανοειδούς αναιμίας, ανίστης μέχρι σήμερα και τραγικά επώδυνης ασθένειας. Την δεκαετία του 1950 αυτός και οι συνεργάτες του εισάγουν τις μορφολογικές δομές της «α-έλικας» και «πτυχωτού φύλλου», σημαντικών εννοιών της τρισδιάστατης δομής των πρωτεϊνών. Την ίδια δεκαετία «χάνει» την κούρσα της διπλής έλικας του DNA διότι δεν είχε πρόσβαση σε πληροφορίες ζωτικής σημασίας, αλλά και εδώ η έμμεση συνεισφορά του στην δομή του DNA είναι

πολύ μεγάλη. Στο τέλος της δεκαετίας του 1950 και στις αρχές του 1960 εισάγει την έννοια της «Μοριακής Ιατρικής» (προφανώς σήμερα) και δημοσιεύει την θεωρία του περί Γενικής Αναισθησίας η οποία, πρακτικώς, ισχύει μέχρι σήμερα. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 και μέχρι το τέλος της ζωής του προωθεί τις ευεργετικές ιδιότητες του ασκορβικού οξέως (βιταμίνης C). Το 1973 θεμελιώνει το «Ινστιτούτο Linus Pauling Επιστήμης και Ιατρικής» (Pallo Alto, California).

Αλλά ποια είναι τα επιτεύγματα του L. Pauling στην χημεία και ειδικότερα στην φυσικοχημεία; Ο Pauling γεννιέται το 1901 στο Portland του Oregon των ΗΠΑ, το πρώτο από τρία παιδιά του Herman Pauling, φαρμακοποιού. Ο πατέρας του πεθαίνει 33 χρόνων, αλλά ο Pauling κατορθώνει να τελειώσει μετ' επαίνων το Αγροτικό Κολλέγιο του Oregon και το 1922 γίνεται δεκτός στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα χημείας του Caltech (California Institute of Technology). Το ιδεώδες επιστημονικό περιβάλλον του Caltech όπως και η εποχή δρουν καταλυτικώς στο επιστημονικό του τεμπεραμένο και τις ικανότητές του. Το 1923 αποκτά το διδακτορικό του, το 1927 γίνεται επίκουρος καθηγητής, το 1929 αναπληρωτής και το 1931 καθηγητής. Από το 1937 και έως το 1958 είναι πρόεδρος (chairman) της Σχολής Χημείας – Χημικών Μηχανικών του Caltech. Το 1963 εγκαταλείπει το Caltech και τελικώς καταλήγει καθηγητής στο τμήμα χημείας του πανεπιστημίου Stanford (California).

Ο χημικός Pauling είναι πειραματικός, αλλά με βαθειά εκτίμηση στην θεωρία καθώς και στα μαθηματικά. Το διδακτορικό του στην κρυσταλλογραφία βασίζεται στην λύση της δομής μεγάλου αριθμού ανοργάνων κρυσταλλικών ενώσεων. Η συνεργασία του με το καθηγητή R. C. Tolman στο Caltech τον πείθει για την ισχύ της στατιστικής και μη θερμοδυναμικής, ενώ συμπληρώνει τις γνώσεις του στην κβαντική θεωρία από το 1925 έως το 1927 (με υποτροφία Guggenheim) στο εργαστήριο του A. Sommerfeld στο Μόναχο. Ίσως είναι ο πρώτος Αμερικανός χημικός ο οποίος αντιλαμβάνεται ότι η κατανόηση των μορίων περνάει μέσα από την κβαντική μηχανική. Επιστρέφοντας στο Caltech συνεχίζει τον προσδιορισμό κρυσταλλικών δομών μέσω ακτίνων X. Σε συνεργασία με τον L. Bragg (Βρετανό, ½ βραβείου Nobel Φυσικής του 1915) διασαφηνίζει πλήρως τις δομές των πυρηνικών ενώσεων και θέτει τις «λογικές» βάσεις της χημικής κρυσταλλογραφίας. Σε συνεργασία με τον Γερμανό H. Mank ασχολείται συστηματικά με την περιθλάση ηλεκτρονίων επί ουσιών στην αέρια φάση, π.χ. βενζολίου και κυκλοεξανίου. Εισάγει την έννοια της ηλεκτρικότητας και την αντίστοιχη κλίμακα "Pauling" η οποία χρησιμοποιείται αυτούσια μέχρι σήμερα. Εισάγει τις έννοιες του υβριδισμού και του συντονισμού (resonance) και συζεύγει την θεωρία δεσμού σθένους (valence bond) με τον συντονισμό. Εισάγει εμπειρικές σχέσεις οι οποίες προβλέπουν μήκη δεσμών και γωνιών μη «συμβατικών» ενώσεων. Κατά τον ίδιο, η ιδέα του περί συντονισμού είναι αποτέλεσμα της μελέτης του επί της κβαντικής θεωρίας. Την ίδια περίπου εποχή και με σκοπό ν' αποκτήσουν οι χημικοί κάποια οικειότητα με την κβαντική θεωρία και με την βοήθεια ενός εκ των μαθητών του (E. B. Wilson), γράφει το πολύ επιτυχημένο βιβλίο "Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry", McGraw-Hill, NY (1935). Κατά την δεκαετία του 1940 δημοσιεύει, μεταξύ άλλων, την θεωρία του περί του μεταλλικού δεσμού.

Το βραβείο Nobel του 1954 καθιερώνει τον L. Pauling ως τον πατριάρχη της σύγχρονης χημείας και ειδικότερα της φυσικοχημείας. Μεγάλο μέρος της ορολογίας της σημερινής χημείας είναι «ορολογία Pauling». Η τρίτη έκδοσις του βιβλίου του "The Nature of the Chemical Bond" (1960), με εκατοντάδες παραπομπές στην βιβλιογραφία, μπορεί να θεωρηθεί ως η επιτομή του μεγαλύτερου μέρους των ιδεών του όσον αφορά την χημεία. Ο L. Pauling υπήρξε, όπως, από τους μεγαλύτερους χημικούς και πολύ-επιστήμονες του 20ου αιώνας. Η επιστημονική του περιέργεια και φαντασία άνοιξε νέους διεπιστημονικούς διαύλους και επηρέασε βαθύτατα ένα πολύ μεγάλο μέρος των θετικών επιστημών. Όμως, κάποιες από τις απόψεις-θεωρίες του κυρίαρχες ακόμη και σήμερα στην χημεία όπως π.χ. ο συντονισμός, ο υβριδισμός και ο



χημικός δεσμός, η ηλεκτρονική, πολύ σημαντικές την εποχή που διατυπώθηκαν, πρέπει να τις επανεξετάσουμε ορθολογικότερα, αυστηρότερα, αλλά και υπό το φως νέων δεδομένων και της εν γένει βαθύτερης κατανόησής μας των μοριακών συστημάτων.



3. Robert S. Mulliken (1896 – 1986)

Ο R. Mulliken έρχεται στον κόσμο στο Newport της Μασσαχουσέττης το 1896 και πεθαίνει στο Arlington της Βιρτζίνια το 1986 (ΗΠΑ). Ο πατέρας του, Samuel P. Mulliken, ήταν καθηγητής Οργανικής Χημείας στο M.I.T. και η μητέρα του Kathleen Mulliken, καλλιτέχνης και δασκάλα μουσικής. Το βραβείο Nobel Χημείας του 1966 απονέμεται στον R. Mulliken για «το θεμελιώδες έργο του εν σχέσει με τους χημικούς δεσμούς και την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων».

Η αγάπη του για τα μόρια αρχίζει όταν παιδί ακόμη βοηθάει στην διόρθωση των δοκιμών του τετράτομου έργου του πατέρα του "A Method for Identification of Pure Organic Compounds". Η βαθύτερη κατανόηση και οικειότητα την οποία αποκτά αργότερα με τα μοριακά συστήματα είναι η αιτία που αποκτά το χαϊδευτικό παρωνύμιο "Mr. Molecule".

Το 1913 ο Mulliken εισέρχεται στο τμήμα χημείας του M.I.T. και αποφοιτά το 1917. Μετά την στρατιωτική του θητεία σε εργοστάσιο πολεμικών αερίων (Α΄ παγκόσμιος πόλεμος, 1914-1918) και θέλοντας να εργασθεί σε κάτι «ουσιαστικότερο», εισέρχεται το 1919 στο πανεπιστήμιο του Σικάγου με σκοπό την κατανόηση των ατομικών πυρήνων⁵ στα μόρια. Υπό την καθοδήγηση του W. D. Harkins υπερασπίζεται το διδακτορικό του το 1922 με θέμα τον μερικό διαχωρισμό των ισotόπων του υδραργύρου⁶. Κατά την διάρκεια του διδακτορικού του διδάσκει τα περί παλαιάς κβαντικής θεωρίας υπό τον καθηγητή R. A. Millikan (Αμερικανού, βραβείο Nobel Φυσικής του 1923). Μετά το 1923 ο Mulliken στρέφεται στην φασματοσκοπία μικρών μορίων και το 1924 σε συνεργασία με τον Βρετανό W. Jevons διασαφηνίζει το φάσμα του BO και προβλέπει την «ενέργεια μηδενός»⁷ δονήσεως⁷.

Ο Mulliken ωρμάζει επιστημονικώς και αθλάζει κατεύθυνση προς την θεωρία και την εννοιολογία των μοριακών συστημάτων κατά την διάρκεια της επισκέψεώς του στην Ευρώπη το 1925. Στην επίσκεψη αυτή είχε την ευκαιρία να γνωρίσει, να συζητήσει και να συσχεφθί με τους πλέον διακεκριμένους επιστήμονες της εποχής, πειραματικούς και θεωρητικούς, μεταξύ των οποίων και τους C. P. Snow, A. Gray, A. Sommerfeld, N. Bohr (Δανό, βραβείο Nobel Φυσικής του 1922) και M. Born. Ιδιαίτερως επιωφελείται από τις εκτενείς συζητήσεις του με τον F. Hund, βοηθό του M. Born, και τις πρωτοποριακές σκέψεις του Hund περί των φασμάτων των μορίων. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην ομιλία του κατά την παραλαβή του βραβείου Nobel ο Mulliken είπε ότι «θα μοιραζόμουν ευχαρίστως το βραβείο με τον Hund».

Στο διάστημα 1926-1932, εργαζόμενοι ανεξάρτητα αλλά σε συνεχή επικοινωνία, οι Hund και Mulliken ανέπτυξαν ένα μοριακό πρότυπο βασιζόμενο κυρίως στο πρότυπο Bohr, δηλαδή την κατανομή των ηλεκτρονίων σε «μοριακά τροχιακά» (molecular orbitals, MO), συγκεκριμένων κβαντικών αριθμών και φυσικά λαμβάνοντας υπ' όψιν την «απαγορευτική αρχή» του W. Pauli (Αυστριακού, βραβείο Nobel Φυσικής του 1945). Εί-

ναι ο Hund ο οποίος εισάγει για τα γραμμικά μόρια τα σύμβολα σ, π, δ, φ, ... και Σ, Π, Δ, Γ, Φ, ... για τα MO και τις καταστάσεις των μορίων, αντιστοίχως. Η ονοματολογία αυτή εν συνδυασμό με την «ηλεκτρονιακή απεικόνιση» θεμελιωδών και διηγεργμένων καταστάσεων του Mulliken (1928), καθώς και την μεθοδολογία κατασκευής των MO με την μέθοδο γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (linear combination of atomic orbitals, LCAO) του Βρετανού J. Lennard-Jones, θεμελιώνει και απογειώνει την θεωρία μοριακών τροχιακών. Το 1927 επισκέπτεται και πάλι την Ευρώπη, γνωρίζει τον E. Schrödinger (Αυστριακό, ½ βραβείο Nobel Φυσικής του 1933) και τους W. Heitler και F. London. Οι Heitler και London είναι οι πρώτοι που εφαρμόζουν (ήλθουν προσεγγιστικώς) την εξίσωση Schrödinger του μορίου του υδρογόνου (H₂) το 1927 και αποδεικνύουν εμπράκτως την «ορθότητα» της εξισώσεως Schrödinger. Η δημοσίευση αυτή των Heitler και London είχε, και βεβαίως έχει, τεράστια βαρύτητα για την εννοιολογική ανάπτυξη της χημείας: είναι η απαραίτητη κατανόηση του χημικού δεσμού, του spin των ηλεκτρονίων και της σημασίας του ζεύγους των ηλεκτρονίων (δικαίως των απόψεων (1916) του G. N. Lewis, Αμερικανού φυσικοχημικού, 1875-1946). Ουσιαστικώς πρόκειται για την πρώτη εργασία στους υπολογισμούς «πρώτων αρχών» (ab initio), δηλαδή στην παραγωγή αριθμητικών αποτελεσμάτων δίχως την χρήση πειραματικών δεδομένων (εκτός ορισμένων φυσικών σταθερών όπως π.χ. η σταθερά του Planck h), και στην εισαγωγή της μεθοδολογίας «δεσμού σθένους» (valence bond, VB), αντιπάλου της προσεγγίσεως της μεθοδολογίας των μοριακών τροχιακών⁸.

Το 1929-1930 ο R. Mulliken γίνεται καθηγητής φυσικής στο πανεπιστήμιο του Σικάγου και εμπλέκεται σε έντονες δραστηριότητες επιστημονικές και μη. Πρέπει να θυμηθούμε ότι μεσοθαβεί η οικονομική καταστροφή των ΗΠΑ (το «κραχ» του 1929) και ο Β΄ παγκόσμιος πόλεμος (1939-1945). Το εργαστήριο του Mulliken (Laboratory of Molecular Structure and Spectra, LMSS) παρουσίασε τεράστια και πρωτοπόρα επιστημονική δραστηριότητα μετά τον πόλεμο χάρη και στην αέναη προέλευση ικανοτήτων επιστημόνων. Το LMSS στελεχώνεται π.χ. με τους J. M. Blatt, C. C. J. Roothaan, (διδασκαλικός φοιτητής του Mulliken), K. Rudenberg, B. J. Ransil, P. Cade και πληθώρα επισκεπτών και φοιτητών από τις ΗΠΑ, την Ευρώπη, αλλά και την Ασία. Η παράλληλη ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών και της μεθοδολογίας LCAO – SCF υπό του Roothaan, αλλά και του Rudenberg, οδηγεί στην παραγωγή κυματοσυναρτήσεων, δηλαδή στην (προσεγγιστική) λύση της εξισώσεως Schrödinger μεγάλου πλήθους διατομικών μορίων και συστηματοποίη τους υπολογισμούς πρώτων αρχών. Το πλέον σημαντικό είναι ότι η κοινότης των χημικών αρχίζει να πείθεται ότι η κατανόησης της ηλεκτρονιακής δομής των μορίων περνάει μέσα από την λύση της εξισώσεως Schrödinger. Η κβαντική υπολογιστική χημεία είναι πλέον γεγονός.

Το όνομα Mulliken είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την μοριακή δομή και με έννοιες όπως μοριακά τροχιακά, μεταφορικά φορτίου, πηληθυσμιακή ανάλυση, τροχιακό spin, ηλεκτρονιακή συγγένεια, οι οποίες είναι συνηθείς πλέον και καθιερωμένοι χημικοί όροι.

Τελειώνοντας όμως πρέπει να αναφερθεί και κάτι άλλο. Η ευχρησία των μοριακών τροχιακών υπήρξε τόσο καθολική στον κόσμο της χημείας ώστε οι χημικοί άρχισαν να «ξεχνούν» ότι τα μόρια αποτελούνται από άτομα! Κανείς δεν αμφισβητεί την χρησιμότητα των μοριακών τροχιακών, αλλά η χημική κοινότης πρέπει να αναθεωρήσει ορισμένες έννοιες ώστε να ξεφύγει από αδιέξοδα τα οποία οδηγούν σε αναχρονισμούς και εμπειρισμούς ασύμβατους με τον ορθολογισμό των θετικών επιστημών.

5. Η ύπαρξη των πυρήνων διαπιστώνεται μόλις το 1911 υπό του Νεοζηλανδού φυσικού E. Rutherford (βραβείο Nobel Χημείας του 1908).

6. Τα σταθερά ισotόπια του Hg (εντός παρενθέσεως οι φυσικές αφθονίες) είναι ¹⁹⁶Hg (0.15%), ¹⁹⁸Hg (10%), ¹⁹⁹Hg (16.8%), ²⁰⁰Hg (23.1%), ²⁰¹Hg (13.2%), ²⁰²Hg (29.8%) και ²⁰⁴Hg (6.9%). Είναι αξιοσημείωτο ότι η λέξις «ισotόπιο» (isotope) εισάγεται το 1913 υπό του φυσικοχημικού F. Soddy (Βρετανού, βραβείο Nobel Χημείας του 1922), δίχως να γνωρίζε τι ακριβώς σημαίνει. Η έννοια του ισotόπου αποσαφηνίζεται το 1932 με την ανακάλυψη του νετρονίου υπό του J. Chadwick (Βρετανού, βραβείο Nobel Φυσικής του 1935).

7. Η ύπαρξη της ενέργειας μηδενός κάθε δεσμού συστήματος επιβεβαιώνεται πλήρως με την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας το 1925-1926.

8. Η αντιπαράθεση μεταξύ των θεωριών MO και VB εξακολουθεί μέχρι σήμερα, αν και στερείται πλέον ουσιαστικού νοήματος.





4. Gerhard Herzberg (1904 – 1999)

Τα μόρια είναι σταθερές (δέσιμες) κβαντικές οντότητες αποτελούμενες από (κατά σύμβαση) αρνητικώς φορτισμένα σωματίδια, τα ηλεκτρόνια, φορτίου $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C και θετικώς φορτισμένους πυρήνες φορτίου ίσου προς Ze , όπου Z ο ατομικός αριθμός. Η σχέση αυτή κβαντώσεως του πυρηνικού φορτίου ως προς το ηλεκτρονικό είναι από μόνη της εκπληκτική. Επί πλέον του ηλεκτρικού φορτίου τα e^- , αλλά και πρακτικώς όλοι οι πυρήνες, φέρουν και «μαγνητικό» φορτίο ανάλογο του spin (κβαντικός αριθμός spin

ηλεκτρονίου $s = \frac{1}{2}$, κβαντικός αριθμός spin πυρήνων $I = n + \frac{1}{2}$ ή $I = n$, όπου $n = 0, 1, 2, \dots$) Λόγω ηλεκτρικού φορτίου ή/και spin, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία («φωτόνια» $= h\nu$) αλληλεπιδρά έντονα με τα μόρια. Δηλαδή η ακτινοβολία απορροφάται (ή εκπέμπεται) σύμφωνα με τους κβαντικούς κανόνες επιλογής κι όλη η διαδικασία απορροφήσεως (ή εκπομπής) των φωτονίων ονομάζεται «φασματοσκοπία», η δε ερμηνεία του αντίστοιχου «γραμμικού» φάσματος αποτελεί την σημαντικότερη πηγή πληροφοριών διαλευκάνσεως της μοριακής δομής. Με εξαίρεση την μαγνητική φασματοσκοπία πυρήνων (NMR) και ηλεκτρονικών (ESR), ο G. Herzberg υπήρξε ο λαμπρότερος και ίσως ο πλέον «ακούραστος» φασματοσκόπος ηλεκτρονιακής, δονητικής και περιστροφικής φασματοσκοπίας από εποχής υπάρξεως της τελευταίας έως σήμερα. Του απενεμήθη το βραβείο Nobel Χημείας του 1971 για την «προσφορά του στην κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής και γεωμετρίας των μορίων, ειδικότερα ελευθέρων ριζών».

Ο G. Herzberg γεννιέται τον Δεκέμβριο του 1904 στο Αμβούργο (Γερμανία), τελειώνει τις εγκύκλιες σπουδές του εκεί, το 1924 εγγράφεται στο τεχνικό πανεπιστήμιο του Darmstadt απ' όπου παίρνει το διδακτορικό του το 1928 στο πεδίο φυσικής μηχανικής. Η περίοδος 1926-1928 συμπίπτει με την γέννηση της κβαντικής μηχανικής και την συστηματική ανάπτυξη της μοριακής φασματοσκοπίας και ο Herzberg ήταν εκεί! Το επόμενο έτος τον βρίσκουμε στο πανεπιστήμιο του Göttingen να διαμοιράζει τον χρόνο του μεταξύ του πειραματικού J. Franck ($\frac{1}{2}$ βραβείο Nobel Φυσικής του 1925) και του θεωρητικού M. Born¹⁰, συνεργάζεται δε με τον θεωρητικό φυσικό W. Heitler (για τους Heitler και London αναφερθήκαμε στα περί R. Mulliken) και ερμηνεύει το φάσμα Raman του μοριακού αζώτου, N_2 . Η πρώτη αυτή δημοσίευση το 1929 του Herzberg έχει ιδιαίτερη σημασία διότι αποδεικνύει ότι οι πυρήνες του αζώτου (^{14}N με πυρηνικό spin $I = 1$) ακολουθούν στατιστική Bose-Einstein (αυτό σημαίνει ότι η θεμελιώδης περιστροφική κατάσταση του N_2 είναι «όρθο», ενώ η πρώτη διηγερμένη «πάρα», με αναλογία εντάσεως των φασματικών γραμμών $o/p = \frac{1}{2}$). Πριν αποχωρήσει από το πανεπιστήμιο του Göttingen δημοσιεύει δύο ακόμη εργασίες και φαίνεται να κατανοεί την θεμελιώδη σημασία της δημοσιεύσεως των E. Wigner (Ούγγρου, $\frac{1}{2}$ βραβείο Nobel Φυσικής του 1963) και E. E. Witmor του 1928. Το 1929-1930 μετακινείται στο πανεπιστήμιο του Bristol (Βρετανία) ως μεταδιδακτορικός ερευνητής υπό τον καθηγητή J. E. Lennard-Jones. Μυείται στην πρωτοεμφανιζόμενη θεωρία των μοριακών τροχιακών και παρακολουθεί διαλέξεις του C. V. Raman (Ινδού, βραβείο Nobel Φυσικής του 1930). Το 1930 παίρνει την υπηγεσία του (Habilitation) επί θεωρητικής εργασίας στα μοριακά τροχιακά και το ίδιο έτος γίνεται εντεταλμένος υπηγητής στο πανεπιστήμιο του Darmstadt.

Ακολουθούν περίπου πέντε χρόνια έντονης πειραματικής εργασίας με

χτίσιμο νέων οργάνων και διερεύνηση των φαινομένων προδιασπάσεως (predissociation) και «απαγορευμένων» μεταπτώσεων επί σειράς ελαφρών διατομικών μορίων. Σε συνεργασία με τον E. Teller¹¹ αναπτύσσει κανόνες επιλογής μεταπτώσεων στα πολυατομικά μόρια (1933). Την ίδια εποχή καταγράφει φάσματα ενώσεων εμπηλουτισμένων με το ισότοπο του υδρογόνου δευτέριο (2H ή D ή βαρύ υδρογόνο) το οποίο ανεκαλύφθη υπό του H. Urey (Αμερικανού, βραβείο Nobel Χημείας του 1934).

Το 1935 ο Herzberg μετακινείται στο τμήμα Φυσικής του πανεπιστημίου του Saskatchewan του Καναδά, εξαιτίας της ανόδου του Εθνικοσοσιαλιστικού Κόμματος (Nazi) στην Γερμανία, και ταχύτατα αποκτά μόνιμη θέση. Ήδη είχε αρχίσει να γράφει το μνημειώδες τετράτομο έργο του περί μοριακών φασμάτων και μοριακής δομής, οι τόμοι του οποίου εμφανίζονται διαδοχικώς από τα 1939 ως το 1979:

- G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" I. "Spectra of Diatomic Molecules"; 1st ed. Prentice-Hall, New York, 1932; 2nd ed. Van Nostrand, New York, 1950 (658 σελ.)
- II. «Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules»; Van Nostrand, New York, 1945 (632 σελ.)
- III. «Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules»; Van Nostrand, New York, 1966 (745 σελ.)
- IV. Constants of Diatomic Molecules" (with K. P. Huber), Van Nostrand, New York, 1979 (716 σελ.)

Οι τέσσερις τόμοι μοριακής φασματοσκοπίας του Herzberg θεωρούνται ως το πληρέστερο έργο επί του θέματος αυτού από εποχής ενάρξεως του πεδίου μέχρι σήμερα: ένα σύνολο 2751 πυκνογραμμένων σελίδων τεράστιας πολυπλοκότητας και ευρυμάθειας. Απορεί κανείς με τις γνώσεις, θεωρητικές και πειραματικές, την αντοχή και την αέναη εργατικότητα του συγγραφέως.

Η φασματοσκοπική επιβεβαίωση της υπάρξεως μικρών μορίων και ιόντων στον διαστρικό χώρο του επέτρεψαν να αναλάβει το 1945 θέση ερευνητού στο αστεροσκοπείο του Yerkes (Wisconsin, ΗΠΑ), όπου κατασκευάζει όργανα υψηλής αναλύσεως και συνεχίζει την πρωτοποριακή του εργασία στην μοριακή φασματοσκοπία. Για λόγους οικονομικούς δέχεται το 1947 την προσφορά του National Research Council (NRC) του Καναδά, αρχικώς ως διευθύνων ερευνητής και από το 1949 μέχρι και το 1969 διευθυντής του τομέως Φυσικής. Το 1969 το NRC προσλαμβάνει τον Herzberg ως τον πρώτο «Διακεκριμένο Επιστήμονα Ερευνητή» (Distinguished Research Scientist). Η θέση αυτή του επιτρέπει να συνεχίσει την ερευνητική του δραστηριότητα άνευ χρονικών ορίων και απαλλαγμένος γραφειοκρατικών καθηκόντων.

Τα επιτεύγματα του Herzberg και των συνεργατών του στο NRC είναι αξιολάμβαστα. Δημοσιεύονται εκατοντάδες εργασίες επί διατομικών και πολυατομικών μορίων και διερευνάται συστηματικώς το μοριακό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας των πλανητών, του διαστρικού χώρου και των κομητών. Μεταξύ άλλων ταυτοποιείται το ιόν H_2O^+ στην ουρά του κομήτη Kohoutek και καταγράφεται το φάσμα του ουδετέρου H_2 αποδεικνύοντας την ύπαρξη διηγερμένων καταστάσεων (1979). Η ομάδα Herzberg χρεώνεται επίσης με την ανάπτυξη τεχνικών για την παρατήρηση ελευθέρων ριζών οι οποίες διασπώνται ταχύτατα και την διαλεύκανση της δομής μερικών δεκάδων τέτοιων μορίων.

Το ερευνητικό έργο του G. Herzberg συνέβαλε στην εις βάθος κατανόηση της δομής των μορίων μέσω της κβαντικής θεωρίας και του πειράματος, αποτελεί δε την έμπρακτη απόδειξη υπάρξεως ενός μοριακού «κόσμου» τεράστιας πολυπλοκότητας αλλά και αισθητικής.

9. Υπενθυμίζουμε ότι «ρίζα» σημαίνει μόριο, ουδέτερο ή μη, με ένα ή περισσότερα «ασύζευκτα» ηλεκτρόνια, δηλαδή συνολικού ηλεκτρονιακού spin $S = 1/2, 1, 3/2, \dots$. Ας σημειωθεί ότι η ερμηνεία δονητικοπεριστροφικών ηλεκτρονιακών φασμάτων ριζών παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες.

10. Ένας από τους μεγαλύτερους θεωρητικούς φυσικούς της Γερμανίας και ο σημαντικότερος θεμελιωτής – ερμηνευτής της κβαντικής μηχανικής (1882-1970). Για «περίεργες» αιτίες παίρνει το $\frac{1}{2}$ του βραβείου Nobel Φυσικής του 1954 με καθυστέρηση τουλάχιστον 20 ετών.

11. Ούγγρος φυσικός, διδακτορικός φοιτητής του W. Heisenberg και πολύ αργότερα υπεύθυνος της κατασκευής της βόμβας (συντήξεως) υδρογόνου στις ΗΠΑ.



Δύο βραβεία άξια μνείας

Είναι προφανές ότι περιορισμοί χώρου δεν μας επιτρέπουν να αναφερθούμε αναλυτικώς σε περισσότερα των τεσσάρων βραβείων Nobel χημείας-φυσικοχημείας στην έκταση που κάναμε προηγουμένως. Είμαστε υποχρεωμένοι όμως ν' αναφερθούμε, έστω επιγραμματικώς, σε δύο βραβεία Nobel χημείας των ετών 1985 και 1998 τα οποία πρέπει να γνωρίζουν οι χημικοί όλου του κόσμου.

Το βραβείο Nobel χημείας του 1985 απενεμήθη στους Αμερικανούς Herbert A. Hauptman (1917-2011) και Jerome Karle (1918-2013) για «τα εξαιρετικά τους επιτεύγματα στην ανάπτυξη άμεσων μεθόδων (direct methods) για τον προσδιορισμό κρυσταλλικών δομών». Η περιθλασις των ακτίνων Χ και (αργότερα) νετρονίων αποτελεί μία από τις σημαντικότερες και απόλυτες μεθόδους προσδιορισμού της τρισδιάστατης δομής των μορίων στην κρυσταλλική κατάσταση, εν συντομία «κρυσταλλική δομή». Ποια είναι λοιπόν η επαναστατική, κυριολεκτικώς, συμβολή των Hauptman (μαθηματικού) και Karle (φυσικοχημικού) στο πρόβλημα της κρυσταλλικής δομής; Η ακριβής δομή οποιασδήποτε (κρυσταλλικής) χημικής ενώσεως εμπεριέχεται στους παράγοντες δομής $F(hkl)$ (h,k,l δείκτες Miller) η σύνθεσις των οποίων μέσω σειρών Fourier μας οδηγεί απ' ευθείας στην λύση της κρυσταλλικής δομής. Δυστυχώς οι παράγοντες $F(hkl)$ είναι μιγαδικές συναρτήσεις, δηλαδή είναι της μορφής $F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$ όπου $|F|$ το μέτρο (μέγεθος) και φ η φάσις του $F(hkl)$. Πειραματικώς δια περιθλάσεως μπορούμε να προσδιορίσουμε μόνον το μέτρο $|F|$, αλλά όχι την φάση φ . Η λύσις της κρυσταλλικής δομής θα ήταν τετριμμένη, εάν μπορούσαμε να προσδιορίσουμε, με οιονδήποτε τρόπο, την φάση της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Αυτό είναι το περίφημο «πρόβλημα των φάσεων» της κρυσταλλογραφίας και μέχρι το σχετικώς πρόσφατο παρελθόν η εν γένει λύσις της κρυσταλλικής δομής ήταν «επιστημονικός εφιάλτης».

Ο Karle, κατ' αρχάς, και κατόπιν με την βοήθεια του Hauptman (διδακτορικού φοιτητού του Karle), αντιλήφθη ότι οι τιμές των $|F|$ (πειραματικώς προσδιορίσιμες) περιέχουν πληροφορίες για την φάση φ . Συνδυάζοντας αναλυτικώς και για πρώτη φορά την αρχή της «μη αρνητικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας» στα πειραματικά δεδομένα περιθλάσεως ακτίνων Χ, πιθανοτικά κριτήρια και με ενδείξεις από τις ανισότητες Harker-Kasper (1948) μεταξύ ορισμένων $|F|$, οι Karle και Hauptman ήλυσαν πρακτικώς το περιώνυμο πρόβλημα των φάσεων της κρυσταλλογραφίας, τουλάχιστον για μη βιολογικά μόρια και υψηλής ποιότητας κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Δίχως να παραγνωρίζουμε στο ελάχιστο την αλητάωδη ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών και τις δυνατότητές τους να διαχειρίζονται κολλοσιαίες ποσότητες δεδομένων, η συνεισφορά των Karle και Hauptman στην κρυσταλλογραφία μοριακής δομής υπήρξε μνημειώδης.

Οι χημικοί και οι φυσικοί οι οποίοι ασχολούνται με τα άτομα, αλλά πρωτίτως με τα μόρια, γνωρίζουν ότι η ενδελεχής κατανόησις της ηλεκτρονιακής δομής ενός μορίου απαιτεί την λύση της εξισώσεως Schrödinger, δηλαδή τον όσο περισσότερο ακριβή προσδιορισμό της κυματικής συναρτήσεως Ψ . Το βραβείο Nobel χημείας του 1998 απενεμήθη στους Walter Kohn (1923-2016) και John Pople (1925-2004). Στον πρώτο «για την ανάπτυξη της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας» (density functional theory, DFT) και στον δεύτερο «για την ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων στην κβαντική χημεία».

Ο W. Kohn, θεωρητικός φυσικός, διδακτορικός φοιτητής του J. Schwinger (1/3 βραβείου Nobel φυσικής του 1965), αποδεικνύει το 1964 (με τον P. C. Hohenberg, θεώρημα HK) ότι «η θεμελιώδης κατά-

στασις ατόμου, μορίου ή στερεού προσδιορίζεται μονοσημάντως από την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα». Η εννοιολογική απλούστευση την οποία εισαγείται το θεώρημα HK είναι πολύ μεγάλη, διότι ανεξαρτήτως του αριθμού ηλεκτρονίων N ενός συστήματος η ηλεκτρονιακή πυκνότης $\rho(\mathbf{r})$ είναι συνάρτησις τριών μεταβλητών, ενώ η συνάρτησις $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ $3N$ μεταβλητών. Μία δεύτερη εργασία του W. Kohn (με τον L. J. Sham) υποδεικνύει τρόπους εφαρμογής του θεωρήματος HK για τον υπολογισμό ιδιοτήτων μοριακών συστημάτων, ειδικότερα στερεών. Παρ' όλες τις σημαντικές αντιρρήσεις πολλών επιστημόνων ως προς την ορθότητα του θεωρήματος HK, το τελευταίο επέζησε κάθε κριτικής και η μέθοδος DFT (παράκαμψις της συναρτήσεως Ψ) παίζει πλέον πολύ σημαντικό ρόλο στον όλο κλάδο της υπολογιστικής κβαντικής χημείας και φυσικής. Η μεθοδολογία DFT δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα στα στερεά, αλλά δεν ισχύει το ίδιο στα (ελεύθερα) μόρια. Για τα ελεύθερα μόρια υπάρχουν έντονες ενστάσεις ως προς την ακρίβεια της DFT, τουλάχιστον μέχρι στιγμής. Δεν υπάρχει όμως η ελάχιστη αμφιβολία ως προς την μεγάλη συνεισφορά του W. Kohn στην εννοιολογική, αλλά και πρακτική εξέλιξη της κβαντικής θεωρίας.

Ο J. Pople, μαθηματικός και κατόπιν θεωρητικός χημικός, βραβεύθηκε με το βραβείο Nobel για την εν γένει συνεισφορά του στο πεδίο της υπολογιστικής χημείας και δή τους υπολογισμούς πρώτων αρχών (ab initio). Ο Pople κατόρθωσε να πείση, κυρίως τους χημικούς, ότι η κατανόησις της δομής ενός μορίου απαιτεί τελικώς τον υπολογισμό της συναρτήσεως Ψ . Αυτός υπήρξε και ο σκοπός του πολύ γνωστού πλέον υπολογιστικού κώδικα "Gaussian", δημιουργία του Pople και των συνεργατών του. Ομοιογουμένως δεν υπάρχει μέθοδος "Pople", υπάρχει όμως τρόπος σκέψεως Pople ο οποίος άμεσα ή μη επηρεάζει τον τρόπο σκέψεως των ερευνητών της θεωρητικής χημείας.

Για να σταθμίσουμε την συνεισφορά όλων αυτών των επιστημόνων, ας θυμηθούμε τα λόγια του Sir Humphry Davy τα οποία απηύθυνε προς την Royal Society of London στις 30/11/1825.

«Ευτυχώς η επιστήμη, όπως και η φύση στην οποία ανήκει, δεν περιορίζεται ούτε στον χώρο ούτε στον χρόνο. Ανήκει στον κόσμο, όχι σε κάποιο κράτος ή ορισμένη εποχή. Όσα περισσότερα γνωρίζουμε, τόσο αντιλαμβάνομαστε την άνοιιά μας τόσο περισσότερο καταλαβαίνουμε πόσα πολλά παραμένουν άγνωστα. Επιπροσθέτως, από φιλοσοφικής απόψεως, δεν μπορεί ποτέ να εφαρμοσθεί το συναίσθημα του Μακεδόνα ήρωα [του Αλεξάνδρου] – πάντα υπάρχουν νέοι κόσμοι να κατακτήσουμε.»

Βιβλιογραφία

1. "Nobel Laureates in Chemistry, 1901-1922", L. K. Jumps, Ed., ACS and the Chemical Heritage Foundation, 1993
2. "A Short History of Chemistry", J. R. Partington, Dover, 1989, originally published in 1957
3. "Chemical Physics of Free Molecules", N. M. March and J. F. Mucci, Plenum, New York, 1993
4. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/
5. Προσωπικές μαρτυρίες

Πηγές φωτογραφιών:

Peter Debye: <http://www.museumboerhaave.nl/contact/pers2a.html>

Linus Pauling: <http://cce.caltech.edu/content/cce-glance>

Robert Mulliken: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1966/mulliken-bio.html

Gerhard Herzberg: National Research Council Canada Staff and Boris Stoiceff, Gerhard Herzberg, edited by Research Council Canada Staff National, and Boris Stoiceff, NRC Research Press, 2002. ProQuest Ebook Central

