

La candela

Questa puntata non è dedicata a una persona (ricordate, tre anni fa, Tilly il suo maestro e lo tsunami?) ma a un concetto astratto. E non in senso positivo, ma tutt'altro... Non vi lascio in sospenso: il concetto è quello di orbitale, che regna sovrano nell'insegnamento della chimica a tutti i livelli. So che esiste, per più ragioni, il pericolo che questo annuncio induca un certo numero di lettori a saltare tutto ciò che segue; mentre qualcuno, dotato di buona memoria, magari penserà "ancora? ma è un chiodo fisso!". Oppure, come mi è stato detto di recente: "non ci sono problemi più importanti di cui occuparsi?"

Rispondo solo all'obiezione del "chiodo fisso." In realtà scorrendo le puntate precedenti alla ricerca della parola "orbitali," l'ho trovata cinque volte; l'ultima piuttosto di recente. Però all'argomento non ho mai dedicato molto spazio: il più delle volte sono state delle semplici allusioni. Invece stavolta intendo impegnarmi un po' di più, tanto che temo non mi basterà una sola puntata. Ma voi a questo mio vizio ci avrete fatto il callo... e spero che vorrete resistere alla tentazione di spendere diversamente il vostro tempo, piuttosto che seguire le mie elucubrazioni. In fin dei conti, queste cose — bene o male — dovete insegnarle, per cui posso dire *de te fabula narratur*...

In verità le ragioni che mi hanno spinto a tornare sugli orbitali sono diverse, e verranno fuori nel seguito. Non trascurabile una piccola scoperta che ho fatto di recente: mentre i libri di testo per la scuola secondaria sembra non possano fare a meno degli orbitali e di tutto ciò che li accompagna (con pesanti strafalcioni tutt'altro che rari) la discussione tra gli stessi chimici sulla (in)utilità d'introdurre gli orbitali nell'insegnamento secondario non si è mai spenta. Ne vedremo poi qualche esempio.

Mi sembra però opportuno riprendere la questione *ab ovo*, ossia dalla nascita dell'idea e dalle sue prime applicazioni. Spero non vi dispiaccia se parto piuttosto da lontano, addirittura 150 anni fa...

* * *

La storia comincia infatti a metà dell'800, quando nasce la spettroscopia. Questa tecnica si dimostra subito un potente mezzo d'indagine in campi diversi tra loro: vi ricordo di sfuggita la classificazione di Secchi degli spettri stellari e circa allo stesso tempo la scoperta (Bunsen e Kirchhoff) che ciascun elemento chimico ha uno spettro di righe caratteristico.

Per tutto il secolo si affinano le tecniche sperimentali e si accumulano i dati di osservazione, ma la struttura degli spettri è in generale così complicata che solo a fatica si riesce a trovare delle regolarità. Non è certo un caso se il primo spettro per il quale si dà una formula empirica sia quello dell'idrogeno: il più

semplice degli atomi. La formula, la cui prima espressione è dovuta a Balmer (1885) e quella più generale a Rydberg (1888), ha la forma

$$k = R(1/m^2 - 1/n^2)$$

dove k è il “numero d’onda” (l’inverso della lunghezza d’onda della riga); m è un intero che vale 2 per lo spettro dell’idrogeno nel visibile (serie di Balmer) e n è un qualsiasi intero maggiore di m . Altre osservazioni mostrarono poi che la formula rappresentava bene anche lo spettro ultravioletto ($m = 1$, serie di Lyman) e lo spettro infrarosso ($m = 3$, serie di Paschen, ecc.). La costante R è appunto la *costante di Rydberg*.

Un altro passo decisivo è il *principio di combinazione*, enunciato da Ritz nel 1909, che nella forma moderna asserisce che non solo per le righe spettrali dell’idrogeno, ma per quelle di qualsiasi atomo o molecola il numero d’onda k è la differenza di due *termini spettrali*. Il che vuol dire che la grande molteplicità delle righe negli spettri più complessi può essere ridotta a un numero molto minore di dati: appunto i termini spettrali. Per l’idrogeno, com’è chiaro, basta prendere come termini spettrali $T_n = R/n^2$ e la formula di Rydberg si scrive $k = T_m - T_n$.

Tutto quanto ho detto fin qui riguarda il puro aspetto *empirico*: si cerca di esprimere in qualche modo con formule maneggevoli l’insieme dei dati che la spettroscopia atomica sta producendo. Ma la teoria è in grave difficoltà: infatti non esiste alcun modo per interpretare quei dati a partire dalla struttura atomica di tipo “planetario” che i contemporanei esperimenti di Rutherford e collaboratori stanno rivelando, e dalle leggi del moto e del campo elettromagnetico che al tempo di cui si parla (siamo ormai agli inizi del secolo scorso) sembrano ben stabilite: meccanica newtoniana, equazioni di Maxwell; quella che oggi si è soliti chiamare “fisica classica.”

Nel 1913 accadono due cose: in primo luogo, Franck e Hertz dimostrano il carattere discreto delle energie degli atomi, fatto incomprensibile sulla base della fisica classica. Allo stesso tempo, e in modo indipendente, Bohr riesce a spiegare lo spettro dell’atomo d’idrogeno per mezzo del suo famoso *modello*, di cui è parte essenziale proprio il carattere discreto delle energie atomiche, insieme col postulato che la radiazione possa venir emessa o assorbita da un atomo solo nella *transizione* da un livello di energia a un altro.

Anche se so che il mio lettore tipico ha poca simpatia per le formule, questa (che del resto non sarà sconosciuta a nessuno) debbo riproporvela: il modello di Bohr esprime i termini spettrali per mezzo dei livelli energetici in modo semplice: $T_n = -E_n/(hc)$, e per le energie $E_n = -2\pi^2me^2/(n^2h)$. Ciò equivale a dare per la costante di Rydberg l’espressione $R = 2\pi^2me^2/(ch^2)$.

Tanto che ci sono, ricordo anche che la formula per le energie può essere scritta in modo un po’ più semplice introducendo una nuova definizione: il cosiddetto “raggio di Bohr” $a_0 = h^2/(4\pi^2me^2)$. Il motivo del nome è che si tratta

del raggio della più piccola orbita circolare permessa nel modello di Bohr, e vale $5.3 \cdot 10^{-11}$ m. Ne parlo perché — come vedremo — la sua utilità permane anche al di là del modello di Bohr, in tutta la meccanica quantistica atomica. Usando il raggio di Bohr, abbiamo $E_n = -e^2/(2n^2a_0)$, più facile da ricordare.

Una precisazione è necessaria: tutte le formule che ho scritto usano il sistema di unità di Gauss invece del Sistema Internazionale. Purtroppo i fisici sono avvezzi da troppo tempo a lavorare con quel sistema, e tutti sappiamo a memoria un certo numero di dati e certe formule; la conversione al SI è sempre possibile, ma non sempre banale. Nel nostro caso, se proprio ci tenete, dovrete sostituire e^2 , ogni volta che lo trovate, con $e^2/(4\pi\epsilon_0)$. Mi scuserete se evito di farlo. . .

Le formule possono anche essere antipatiche, ma il loro contenuto essenziale va comunque apprezzato: Bohr mostra che le energie e quindi le lunghezze d'onda spettrali dell'idrogeno possono essere calcolate *a partire da costanti fisiche già note*: massa e carica dell'elettrone, velocità della luce e costante di Planck. Inutile dire che i dati sperimentali sono in ottimo accordo con la formula di Bohr. Inoltre il raggio di Bohr, che si esprime anch'esso mediante le stesse costanti, fornisce il corretto ordine di grandezza delle dimensioni atomiche. Tutto ciò dal punto di vista di un fisico è la prova che il modello di Bohr ha colto qualcosa di profondamente giusto riguardo alla struttura dell'atomo.

Tuttavia, se queste sono le luci, ci sono anche le ombre: ogni tentativo di applicare il modello di Bohr ad altri atomi fallisce. E per di più il modello resta del tutto incompatibile con la fisica classica. Ci si rende quindi conto facilmente che siamo di fronte a un primo passo ma che la soluzione richiederà altri passi significativi.

Negli anni che seguono tutti i maggiori fisici teorici si cimentano sul problema. Con estrema brevità voglio solo ricordare un fondamentale lavoro di Einstein nel 1917, e l'idea innovativa di de Broglie (1924): occorre attribuire *proprietà ondulatorie* agli elettroni, secondo l'altra famosa formula $\lambda = h/p$, dove p è la quantità di moto. Ma una soluzione che possiamo definire completa viene data — in due modi diversi — nel 1925 da Schrödinger e nel 1926 da Born, Heisenberg e Jordan. Lo stesso Schrödinger dimostra subito dopo che le due soluzioni sono del tutto equivalenti, e qui nel seguito ci occuperemo solo della forma data da Schrödinger con la sua arcifamosa (ahimé!) equazione.

Perché ho scritto “ahimé”? Appunto perché oggi questa equazione imperversa nella didattica della chimica: viene citata e strapazzata, imposta a studenti che non sono in grado di capirne il significato, talora (temo) da parte d'insegnanti che non lo capiscono neanche loro. Così uno dei massimi risultati della fisica teorica del secolo scorso finisce per diventare un mostro, un incumbente fantasma, di cui si parla senza sapere che cosa sia. . .

Per quanto ci riguarda, posso solo ricordare che l'equazione di Schrödinger viene immediatamente applicata ai sistemi atomici. Già Schrödinger nel 1926

mostra che nel caso dell'idrogeno l'equazione è esattamente risolubile (cosa che accade in pochissimi altri casi) e riproduce i livelli energetici di Bohr. Per tutti gli altri atomi, a cominciare dall'elio, è giocoforza ricorrere a metodi approssimati, e qui comincia veramente la storia degli orbitali.

Però prima di addentrarci nel nostro vero argomento, voglio ancora ricordare che negli anni immediatamente successivi al 1925 la nuova teoria, nota coi due nomi di "meccanica quantistica" e "meccanica ondulatoria" (il primo è oggi prevalente) verrà applicata a una quantità sterminata di problemi nei campi più diversi: dal legame chimico che più ci riguarda alle nane bianche, dai solidi ai nuclei atomici... Oggi è forse difficile riportarsi a quell'epoca, ma credo che qualsiasi fisico teorico della mia età abbia rimpianto di non essere nato 30 anni prima, quando tutto un mondo era aperto davanti all'inventiva fisica e all'abilità matematica.

* * *

Restiamo almeno per ora agli atomi: per quanto importante fosse la soluzione per l'atomo d'idrogeno, era evidente per chiunque che occorreva andare oltre, spiegare la struttura anche degli altri atomi, il sistema periodico, i potenziali di ionizzazione...

Il passo immediatamente successivo dopo l'idrogeno era ovvio: l'atomo con due elettroni, apparentemente ancora molto semplice. E invece... Cerchiamo ora di spiegare in che consiste la difficoltà del nuovo problema.

In fondo un atomo d'idrogeno non è che un "problema dei due corpi" (termine preso a prestito dalla meccanica celeste): c'è il protone e c'è l'elettrone. Come già accadeva nella meccanica newtoniana, che era stata applicata oltre due secoli prima al moto di un pianeta attorno al Sole, anche nell'ambito della meccanica quantistica e dell'atomo d'idrogeno si poteva dimostrare facilmente che il problema dei due corpi si riduceva *senza nessuna approssimazione* a quello di un unico corpo (il pianeta, l'elettrone) in moto nel campo (gravitazionale, elettrico) prodotto da un "primario" (il Sole, il protone) tenuto fisso. L'unica cosa da fare era di sostituire alla massa (del pianeta, dell'elettrone) la cosiddetta "massa ridotta," su cui non do maggiori dettagli, salvo ricordare che si tratta di una correzione piccola, perché in entrambi i casi (pianeta, elettrone) il primario ha massa di gran lunga maggiore.

Non che questa correzione fosse inosservabile: per es. nel caso dell'idrogeno fa differenza se il nucleo consiste di un solo protone o di un deutone, ossia se abbiamo a che fare con l'isotopo ^1H o col ^2H . Ne consegue una piccola differenza nelle energie dei livelli e quindi anche nelle lunghezze d'onda delle righe spettrali: il cosiddetto "effetto isotopico," che per l'idrogeno ammonta a qualche unità su 10^4 . È in questo modo che il deuterio fu scoperto da Urey nel 1932.

Non posso fare a meno di ricordare, anche se è una parziale divagazione, che la correzione dovuta alla massa del nucleo sui livelli energetici degli atomi era già entrata in ballo ai tempi di Bohr, nella soluzione posta dal problema delle

righe addizionali (serie di Pickering) osservate fin dalla fine dell'800 nello spettro di alcune stelle, e che solo lentamente, con notevole fatica teorica e sperimentale vennero finalmente individuate come righe dello ione He^+ . È una storia assai interessante per mostrare quanto poco lineare sia a volte il percorso della scienza; magari la racconterò un'altra volta. . .

Ma torniamo al problema dei due corpi, astronomico e atomico. Mi rendo conto che ho forse dato troppo per scontate, accanto alle analogie tra i due problemi, le profonde differenze: vediamo quindi di chiarire.

Il problema dei due corpi astronomico, come ho già detto, riguarda il moto di un pianeta nel campo gravitazionale del Sole. Si tratta ovviamente di un'approssimazione, dal momento che si assume che il pianeta (ad es. Marte) non senta altra azione gravitazionale che quella solare, e siano invece trascurabili le forze dovute agli altri pianeti. Ciò è corretto in una prima approssimazione, ma non funziona se si vogliono ottenere dai calcoli risultati confrontabili con le osservazioni, che già da secoli sono assai accurate. Tuttavia l'approssimazione va bene almeno come primo passo, grazie al fatto già ricordato che tutti i pianeti hanno masse assai minori del Sole: il caso peggiore è quello di Giove, la cui massa è 1/1000 del Sole, e che quindi eserciterà su Marte (o su un altro pianeta) una forza 1000 volte più piccola (a parità di distanza, ovviamente).

Ricordo di passaggio che è solo grazie a questa fortunata circostanza che possiamo parlare di "leggi di Keplero": provate a immaginare quale sarebbe stata la storia dell'astronomia se vivessimo in un sistema solare in cui ci fosse qualche pianeta con massa pari a — poniamo — 1/10 di quella solare! E forse non solo la storia dell'astronomia, ma la stessa possibilità della vita sulla Terra, ecc. ecc. Ma anche questa divagazione debbo chiuderla qui.

* * *

Passando al problema atomico, secondo il modello di Rutherford, si dice fin troppo spesso che si tratta di un "sistema solare in miniatura." Vediamo dunque in che misura ciò è vero. È vero che esiste un *nucleo*, la cui massa è almeno 1800 volte quella degli elettroni (molto di più per gli atomi più pesanti dell'idrogeno). È vero che la forza attrattiva (elettrostatica) tra nucleo ed elettroni ha la stessa legge in funzione della distanza come quella gravitazionale tra Sole e pianeti. È quindi vero che l'atomo d'idrogeno è un vero e proprio "problema dei due corpi" . . . e le analogie finiscono qui.

Infatti la meccanica newtoniana fallisce completamente per il moto degli elettroni negli atomi, e va sostituita con la ben più complicata meccanica quantistica. Ma anche dal punto di vista osservativo ci troviamo in condizioni del tutto diverse: noi possiamo osservare i pianeti (oggi possiamo anche mandarci delle sonde), possiamo misurarne le posizioni a tempi diversi, quindi seguirne il moto nel senso della fisica newtoniana. Niente del genere ci è possibile con gli atomi, e non solo per difficoltà strumentali che potremmo pensare di superare in futuro: come vi è certo noto, anche se forse in modo un po' vago, esiste una

difficoltà *di principio*, per cui non possiamo sperare di seguire un elettrone nel suo moto e disegnarne la traiettoria. Ma su questo non voglio insistere: richiederebbe una “full immersion” nei fondamenti della meccanica quantistica. . .

Inoltre sono diverse le domande che poniamo alla teoria: chiediamo di spiegare le righe spettrali, le energie di ionizzazione, gli eventuali momenti magnetici. . . Poi (passando alla chimica) vorremo sapere come e perché gli atomi si legano tra loro. . . È proprio il caso di dire con Kuhn che siamo di fronte a un *cambiamento di paradigma*: non solo la teoria è diversa, nel senso che sono diverse le equazioni (Schrödinger al posto di Newton), ma cambia l'intero complesso degli esperimenti e della loro connessione con la teoria. In poche parole, *dobbiamo imparare un nuovo linguaggio*.

Ma debbo anche sottolineare un'altra differenza essenziale tra sistema solare e atomo, relativa alle forze tra i pianeti/elettroni. Come ho già detto, nel caso del sistema solare queste forze sono piccole, e almeno in un primo tempo possono essere trascurate, sì che ogni pianeta segue le leggi del “problema dei due corpi,” ossia le tre leggi di Keplero. Questo accade perché le masse dei pianeti sono piccole rispetto a quella del Sole, e d'altra parte la forza prodotta da un pianeta su qualsiasi altro corpo (su un altro pianeta, per esempio) è proporzionale alla sua massa.

Nel caso atomico la situazione è del tutto diversa: è vero che le masse degli elettroni sono piccole rispetto a quella del nucleo, ma le forze (elettriche) *non dipendono dalla massa*, bensì dalla carica. E si dà il caso che la carica degli elettroni non sia piccola rispetto a quella del nucleo; almeno non *molto* piccola, perfino nel caso di atomi ad alto Z . Il rapporto delle cariche arriva al più a $100 \div 1$, e per gli atomi leggeri è ben più sfavorevole.

Ne segue che non è neppure il caso di pensare a trascurare le forze tra gli elettroni, se si vuol avere un'idea anche grossolana di come questi si muovono nell'atomo; e perciò il problema diventa subito immensamente più complicato: perfino per il semplice elio, che diventa un “problema dei tre corpi.” Forse vi sarà giunta all'orecchio la notizia di quanto filo da torcere abbia dato il problema dei tre corpi in meccanica classica; e qui per di più abbiamo a che fare con la meccanica quantistica, che è già complicata di suo. . .

Comunque, prima di affrontare il problema, vediamone qualche aspetto quantitativo (sempre questi numeri, direte voi . . . ebbene sì: se non si tengono presenti i numeri qui non si capisce neppure la natura del problema che abbiamo davanti). Per prima cosa debbo aprire una parentesi sulle unità di misura: mi riferisco alle energie di legame, di ionizzazione, e simili. Tra fisici da una parte, e chimici e biologi dall'altra, c'è una differenza di uso, che ha come sempre le sue brave motivazioni ma contribuisce a rendere un po' più difficile il dialogo. Vediamo di che si tratta.

L'unità di energia “giusta” sarebbe quella del Sistema Internazionale, ossia il joule; ma ci sono due ragioni per cui nessun fisico esprime un'energia di legame

atomica in joule. La prima è che si avrebbe un numero assai piccolo; non è un grave problema, visto che esiste la notazione esponenziale, e per es. l'energia di ionizzazione dell'idrogeno risulterebbe $2.18 \cdot 10^{-18}$ J. Però è una pratica consolidata quando si lavora in un certo ambito di fenomeni, di "adattare" le unità di misura agli ordini di grandezza che s'incontrano più frequentemente in quell'ambito; e di fatto quel numero che ho scritto io non lo so a memoria, mentre so a memoria quest'altro: 13.6 eV. Ho così introdotto l'unità di misura usata più di frequente dai fisici, appunto l'elettron-volt, pari a circa $1.6 \cdot 10^{-19}$ J.

Ma dicevo che ci sono due ragioni: oltre alla piccolezza del valore numerico espresso in joule, c'è anche il fatto che negli esperimenti della fisica atomica, della fisica nucleare, e poi anche nella fisica delle particelle, si ha molto spesso a che fare con campi elettrici che servono appunto a fornire energia a particelle cariche. Dato che l'energia ceduta è pari al prodotto della carica per la differenza di potenziale, e dato anche che le cariche delle particelle in questione sono al più un piccolo multiplo di quella dell'elettrone, ecco che viene naturale l'unità "elettron-volt." Come sapete, nella fisica delle particelle odierna si va ben oltre l'eV: si è cominciato coi MeV, poi si è passati ai GeV, ora siamo ai TeV (che sono 10^{12} eV). Il che a essere sinceri suona un po' paradossale: usiamo un multiplo gigantesco di un'unità piccolissima. . .

Quanto a chimica e biologia, quale sia l'uso lo sapete meglio di me: kJ/mol o anche kcal/mol. La ragione del riferimento alla mole è ovvia: in chimica non si lavora con singoli atomi o molecole, ma con quantità *ponderabili*: grammi, milligrammi, magari microgrammi. E torna poi utile riportare le misure alla mole perché tutte le relazioni sono semplici se espresse in tal modo. Anche l'attaccamento (che ora sta tramontando) alla caloria si comprende: spesso le misure di cui ci stiamo occupando sono misure di variazione di entalpia in una reazione (quella che una volta si chiamava "tonalità termica") e si eseguono per via calorimetrica.

Quelli che servono sono due fattori di conversione, da eV a kcal/mol oppure a kJ/mol. Il secondo si ottiene semplicemente osservando che 1 joule non è che 1 coulomb per 1 volt: basta quindi esprimere in coulomb la carica di *una mole* di elettroni. Questa carica, a volte indicata con F , è semplicemente $N_A e$, dove N_A è la *costante* di Avogadro (impropriamente detta spesso "numero di Avogadro": impropriamente perché non è un numero puro, la sua misura essendo $6.02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹). Abbiamo dunque $F = 9.65 \cdot 10^4$ C/mol e da qui segue che 1 eV equivale a 96.5 kJ/mol. La conversione a kcal/mol si fa subito, ricordando la definizione di caloria: 1 cal = 4.184 J. Pertanto 1 eV equivale anche a 23.06 kcal/mol. Ne segue che la solita energia di ionizzazione dell'idrogeno ammonta a circa 300 kcal/mol e a circa 1300 kJ/mol.

* * *

Finita la digressione sulle unità, torniamo al problema dell'atomo di elio. Per prima cosa è bene vedere che cosa accadrebbe se si provasse a trascurare

l'interazione fra i due elettroni. In tal caso ciascuno degli elettroni “vedrà” solo la carica del nucleo, e si comporterà come se l'altro elettrone non ci fosse: ma ciò è come dire che dobbiamo occuparci di uno ione He^+ .

Lo studio di He^+ è facile, come lo sarebbe Li^{2+} ecc.: tutto va come nell'idrogeno, a parte il diverso valore (doppio) della carica nucleare. Quello che succede, e che non giustifico per brevità, ma che si potrebbe capire anche con un modellino “planetario” classico, sono due cose:

- a) la dimensione dello spazio occupato dall'elettrone si dimezza (in generale va come $1/Z$)
- b) l'energia di legame dell'elettrone si moltiplica per 4 (in generale per Z^2).

Per l'energia di seconda ionizzazione dell'elio possiamo dunque prevedere il valore $4 \times 13.6 = 54.4 \text{ eV}$, ed è proprio ciò che si osserva.

Ma per quello che abbiamo detto, se si potesse trascurare l'interazione tra i due elettroni questa sarebbe anche l'energia di prima ionizzazione di He neutro! Invece il valore sperimentale è 24.6 eV : meno della metà. Dunque non ci sono scappatoie: dobbiamo mettere in conto l'interazione, e la cosa purtroppo non è semplice.

A questo punto entra in gioco un attore che d'ora in poi sarà sempre presente con ruoli di primo piano: la cosiddetta *teoria delle perturbazioni*. Di che si tratta? Come viene usata nel nostro problema? L'avevo detto che il discorso sarebbe stato lungo... Siamo a poco più dell'inizio, e dobbiamo continuamente fare dei passi indietro, per richiamare cose che vengono di lontano...

La teoria delle perturbazioni ha origine infatti dalla meccanica celeste, quasi due secoli prima della m.q. L'idea a parole è semplice. Abbiamo visto che nel caso del sistema solare le interazioni fra i pianeti sono piccole; se anche non le vogliamo trascurare, possiamo provare questa strada: in primo luogo studiamo il moto di ciascun pianeta come se fosse solo in presenza del Sole, poi applichiamo a questa soluzione la correzione dovuta agli altri pianeti (perturbazione). In questo modo otterremo una soluzione approssimata, che potrà forse essere adeguata ai nostri scopi; in caso contrario vedremo...

Lo studio della teoria delle perturbazioni in meccanica celeste si rivelò in realtà pieno d'insidie e anche di problemi genuinamente matematici, dei quali ovviamente mi guardo bene dal parlare. Accenno solo che negli ultimi anni dell'800 fu proprio da questi problemi che Poincaré fu condotto a scoprire i primi aspetti di quello che poi avrebbe preso il nome di “caos deterministico.”

Ma noi siamo interessati agli atomi e alla meccanica quantistica: come si potrà usare in questo ambito la teoria delle perturbazioni? Il problema fu subito affrontato e risolto dagli stessi fondatori della m.q.: è infatti il caso di ricordare che quei fisici teorici di 80 anni fa avevano nel loro bagaglio culturale delle solide basi di meccanica celeste, e le misero a frutto nel nuovo campo di ricerca. Bell'esempio di “interfecondità scientifica,” se così posso esprimermi.

L'idea (sempre a parole) non è difficile da descrivere. In partenza costruiamo la soluzione per l'atomo di elio quale sarebbe se l'interazione fra gli elettroni non ci fosse; poi calcoliamo, per questa soluzione, il *valor medio* dell'energia potenziale d'interazione fra gli elettroni e la sommiamo all'energia dell'atomo "imperturbato." Si dimostra che in tal modo si ottiene appunto l'energia di legame dell'atomo nella prima approssimazione perturbativa, che è il nostro scopo.

Avrete notato la comparsa (evidenziata) di un'espressione finora indefinita: "valor medio." Perdonatemi se per ora la lascio indefinita, ma dovrò tornarci, ormai nella prossima puntata. Il calcolo di questo valor medio non è difficile ma non posso certo spiegarlo qui, altrimenti scrivo un piccolo testo di meccanica quantistica... Debbo perciò limitarmi al risultato finale: l'energia di legame dell'atomo, così calcolata, risulta 74.8 eV. Notate che questa è l'energia di legame completa, ossia tutta l'energia che occorrerebbe spendere per separare *entrambi gli elettroni* dal nucleo. Il valore sperimentale è 79.0 eV: niente male, se considerate che trascurando l'interazione avremmo trovato il doppio di 54.4, ossia 108.8 eV.

Molto peggio vanno le cose se calcoliamo l'energia di *prima ionizzazione*: questa risulterà dalla differenza tra l'energia di legame calcolata e quella di seconda ionizzazione (che abbiamo visto essere del tutto corretta). Otteniamo $74.8 - 54.4 = 20.4$ eV, che è in difetto di oltre il 17%. Nessun chimico potrebbe accettare un risultato così grossolano!

Dunque la teoria delle perturbazioni non è adeguata per l'atomo di elio, anche se sembra almeno andare nella direzione giusta. Che fare? Ormai ne parleremo la prossima volta.

* * *

Termino con una specie di "excusatio non petita": perché ho deciso di affliggervi con tutti questi calcoli e numeri? Era davvero utile e necessario? Utile non so, dato che potrei aver perso per strada tutti i miei 25 lettori... Ma necessario ho creduto di sì, e ora cerco di motivarlo.

Credo sia ammesso da tutti che chi insegna dovrebbe saperne alquanto di più dei suoi allievi, in senso sia orizzontale che verticale: come ampiezza di conoscenze, ma anche come profondità. Possiamo discutere fino a che punto ci si debba immergere nella struttura atomica quando s'insegna chimica; ma se lo si fa, allora le cose di cui sto parlando costituiscono secondo me un *retrotterra insopprimibile* che il docente dovrebbe padroneggiare, anche se non le toccherà mai nelle sue lezioni.

Quest'affermazione risulterà (spero) meglio motivata dal seguito, ma già fin d'ora dovrebbe essere riuscito chiaro che abbiamo solo parlato di alcuni modelli iniziali su cui ci si basa per comprendere la struttura degli atomi; degli ordini di grandezza dei parametri che entrano nei modelli; del significato fisico delle ipotesi e delle approssimazioni che siamo andati via via esplorando. Si potrebbe

insegnare struttura atomica senza avere ben salde queste idee? Secondo me no. Il che lascia comunque aperta più d'una opzione, ma certo non quella di parlare di cose che non si conoscono o non si capiscono. . .