

# 1 Molecole

Una molecola contiene nuclei di massa  $M_i$ , le cui coordinate sono  $R_i$  ed elettroni di massa  $m$  e coordinate  $r_i$ . Ovviamente  $M_i \approx 2000 m$ . Sia  $a$  la distanza la distanza tipica tra i nuclei ( $\sim 1\text{\AA}$ ). Varie sono le scale di energia coinvolte.

- *energie elettroniche :*

gli elettroni leganti debbono avere una alta probabilita' di presenza tra i nuclei. Quindi l'energia tipica elettronica e'

$$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2} \sim \text{qualche } eV .$$

- *energia vibrazionale delle molecole:*

le forze tra nuclei hanno la stessa natura elettrostatica che le forze tra elettroni. In approssimazione armonica, per piccoli spostamenti associamo alle vibrazioni tra nuclei la frequenza  $\omega_N = \sqrt{k/M}$  e a quelle elettroniche  $\omega_e = \sqrt{k/m}$  dove  $k$  e' una costante elastica presa uguale per i due casi. Quindi

$$E_{vibr} \sim \frac{\omega_N}{\omega_e} E_{el} = \sqrt{\frac{m}{M}} E_{el} \sim \text{varie decine di } meV .$$

- *energia rotazionale delle molecole:*

Il momento di inerzia di una molecola sara'  $\sim Ma^2$ . Per un rotatore rigido  $E_{rot} = l(l+1) (\hbar^2/2I)$  ( $l = 0, 1, 2, ..$ ). Dunque

$$E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2Ma^2} \sim \frac{m}{M} E_{el} \sim \text{qualche } meV .$$

In conseguenza, si possono quasi sempre considerare gli elettroni come veloci e i nuclei come lenti. L'approssimazione di ordine zero per risolvere il problema di Schrödinger della molecola e' l' approssimazione a nuclei fissi. E' questo lo schema generale dell'approssimazione adiabatica che prevede i seguenti passi:

1. Buttare dall'hamiltoniana  $H = T_N + H_{el}$  l'energia cinetica dei nuclei:

$$\hat{T}_N = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{M_i} \nabla_{R_i}^2 .$$

2. risolvere l'eq. di Schrödinger restante considerando  $R_i$  come dei parametri:

$$\{H_{el}(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_n) - E_\alpha(R_1, \dots, R_n)\} \Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_n) = 0$$

3. considerare  $E_\alpha(R_1, \dots, R_n)$  come un'energia potenziale del problema nucleare e risolvere l'eq. di Schrödinger per i nuclei:

$$\left(\hat{T}_N + E_\alpha(R_1, \dots, R_n) - \mathcal{E}_{\alpha u}\right) F_{\alpha u}(R_1, \dots, R_n) = 0$$

L'autofunzione d'onda sarà (nel caso più semplice):

$$\Psi_{\alpha u}(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_n) = F_{\alpha u}(R_1, \dots, R_n) \Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_n)$$

corrispondente all'autovalore  $\mathcal{E}_{\alpha u}$ .

4. Le correzioni saranno di  $\mathcal{O}(\sqrt{m/M})$ .

Molto spesso, l'energia potenziale  $E_{\alpha=0}(R_1, \dots, R_n)$  che garantisce lo stato fondamentale legato della molecola dipende dalla distanza internucleare con la legge  $12 - 6$  (potenziale di Lennard Jones). La repulsione a breve distanza  $\propto 1/R^{12}$  è fenomenologica. L'attrazione a grande distanza  $\propto -1/R^6$  origina da proprietà molto generali della risposta elettronica (vedi la forza di van der Waals nella molecola  $H_2$ ).

## 2 La molecola $H_2$

Sia  $R$  la distanza tra i due atomi  $H$  denominati  $a, b$ . L'hamiltoniana per la molecola di idrogeno a nuclei fissi è

$$H = \frac{e^2}{R} + h_{el}(r_1) + h_{el}(r_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1)$$

dove l'hamiltoniana per ciascun elettrone  $h_{el}$ , a nuclei fissi, si scrive:

$$h_{el} = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla_r^2 - \sum_{j=a,b} \frac{e^2}{r_j} \quad (2)$$

Qui  $r_j$  ( $j = a, b$ ) è la distanza dell'elettrone dal sito  $a, b$ . Nel seguito  $r_{1a}$  sarà la distanza del primo elettrone dal sito  $a$  (e così via).

## 2.1 La forza di van der Waals

Quando gli atomi  $H$  sono a grande distanza  $R$  (lungo la direzione  $\hat{n}$ ), risentono di una debole forza attrattiva (di van der Waals). L'operatore momento di dipolo per l'atomo isolato  $a$  e',  $\vec{d}_a = -e\vec{r}_a$  dove  $\vec{r}_a$  e' il vettore posizione dell'elettrone, centrato nel nucleo  $a$ . Anche se il suo valore medio sullo stato fondamentale sia nullo, vi puo' essere una fluttuazione quantistica che lo rende attivo e in grado di indurre un analogo momento di dipolo su un altro atomo, cosi' da dar luogo ad un'energia di interazione dipolare attrattiva. Mostriamo come funziona il meccanismo.

In un punto a distanza  $R$  il potenziale generato dal dipolo  $a$  sara' :

$$U(\vec{R}) = \frac{\vec{d}_a \cdot \vec{R}}{R^3}$$

Il campo elettrico nel punto  $\vec{R}$  sara':

$$\vec{E}_a = -\vec{\nabla}_R U = \frac{e}{R^3} [\vec{r}_a - 3(\vec{r}_a \cdot \hat{n}) \hat{n}]$$

( $\hat{n}$  e' la direzione congiungente i due atomi). Nei pressi del punto  $R$  vi e' l'elettrone del dipolo  $b$  e il potenziale di interazione sara'

$$V(\vec{R}) = -\vec{d}_b \cdot \vec{E}_a = \frac{e^2}{R^3} [\vec{r}_a \cdot \vec{r}_b - 3(\vec{r}_a \cdot \hat{n})(\vec{r}_b \cdot \hat{n})] .$$

Prendiamo  $\hat{n} \parallel \hat{z}$ . La parentesi quadra diventa, per i due elettroni 1, 2:  $x_{1a}x_{2b} + y_{1a}y_{2b} - 2z_{1a}z_{2b}$ .

Al prim' ordine perturbativo prendiamo come funzione d'onda elettronica il prodotto  $\varphi_{a0}(r_1)\varphi_{b0}(r_2)$  ( se  $R$  e' grande non ci sono problemi di overlap e quindi di indistinguibilita' ). Il valore di aspettazione del prodotto  $x_{1a}x_{2b}$ :

$$\int d^3r_1 \varphi_{a0}^*(r_1) x_{1a} \varphi_{a0}(r_1) \int d^3r_2 \varphi_{b0}^*(r_2) x_{2b} \varphi_{b0}(r_2) = 0$$

per simmetria. La correzione perturbativa al second'ordine coinvolge tutto il set completo di autostati elettronici:

$$\langle V^2 \rangle = \sum_{\nu\nu'} \frac{|\langle \varphi_{a\nu} \varphi_{b\nu'} | V | \varphi_{a0} \varphi_{b0} \rangle|^2}{2E_0 - E_\nu - E_{\nu'}} \approx \frac{|\langle \varphi_{a0} \varphi_{b0} | V^2 | \varphi_{a0} \varphi_{b0} \rangle|^2}{2E_0} . \quad (3)$$

Nel secondo passaggio abbiamo stimato il risultato trascurando  $E_\nu + E_{\nu'}$ , rispetto a  $2E_0 = -2e^2/(2a_B)$ . Infatti le energie degli stati eccitati si affollano sotto il livello di zero e poi vanno nel continuo. Ma gli stati del continuo, molto delocalizzati, verosimilmente non presentano momento di dipolo e non contribuiscono alla somma. In quest'approssimazione nulla dipende piu' da  $\nu, \nu'$  nel denominatore e la completezza della base garantisce il risultato.

Poiche' i termini misti danno aspettazione zero,  $\langle V^2 \rangle \propto \langle x_{1a}^2 x_{2b}^2 + y_{1a}^2 y_{2b}^2 + 4z_{1a}^2 z_{2b}^2 \rangle = 6 \langle x_a^2 \rangle \langle x_b^2 \rangle$ , con  $\langle x_a^2 \rangle = a_B^2/3$ .

Dunque

$$\mathcal{E}^{(2)} \sim \frac{6}{9} (a_B^2)^2 \times \frac{e^4}{2E_0} \frac{1}{R^6} = -\frac{e^2}{3R} \left(\frac{a_B}{R}\right)^5$$

e' attrattiva e va come  $\mathcal{O}(1/R^6)$ . Il meccanismo e' assolutamente generale. Tuttavia, solo a distanze piu' brevi nasce il vero e proprio legame molecolare. L'energia di coesione e' fornita dalla delocalizzazione degli elettroni di legame su piu' atomi.

## 2.2 Molecola ione idrogeno $H_2^+$

Costruiamo a partire dagli stati  $\varphi_{a0}(r), \varphi_{b0}(r)$  (orbitali atomici centrati in  $a, b$ ) l'orbitale molecolare

$$\psi_{\{c\}}(r) = c_a \varphi_{a0}(r) + c_b \varphi_{b0}(r). \quad (4)$$

Minimizzare l'energia nel sottospazio coperto da tutti i possibili  $\{c\}$  equivale a risolvere il sistema lineare omogeneo

$$\sum_{j=a,b} c_j \langle \varphi_{i0} | h_{el} | \varphi_{j0} \rangle = \epsilon^{el} \sum_{j=a,b} c_j \langle \varphi_{i0} | \varphi_{j0} \rangle,$$

ovvero diagonalizzare la matrice secolare :

$$\begin{pmatrix} h_{aa} - \epsilon & h_{ab} - \epsilon S \\ h_{ba} - \epsilon S & h_{bb} - \epsilon \end{pmatrix} \quad (5)$$

dove abbiamo supposto gli stati  $\varphi_{j0}$  normalizzati ad uno e  $S = \langle \varphi_{i0} | \varphi_{j0} \rangle$  ( $i \neq j$ ). Infatti, i due orbitali atomici, centrati a siti diversi, non sono ortogonali. Se  $h_{aa} = h_{bb}$  e  $h_{ab} = h_{ba}$  (orbitali atomici reali), gli autovalori e le

autosoluzioni sono:

$$\epsilon_{u/g}^{el} = \frac{h_{aa} \mp h_{ab}}{1 \mp S} ; \quad c_a = \mp c_b$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi_g(r) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_{a0}(r) + \varphi_{b0}(r)) & \text{stato legante} \\ \psi_u(r) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_{a0}(r) - \varphi_{b0}(r)) & \text{stato antilegante} \end{cases} \quad (6)$$

Notare che  $h_{aa}, h_{ab}$  dipendono da  $R$ , cosicché  $\epsilon_{u/g}^{el}$  vi dipende. Un minimo dell'energia in funzione della distanza e' trovato solo per  $\epsilon_g(R)$  ad  $R_o = 1.32 \text{ \AA}$ . L'orbitale molecolare legante  $\psi_g$  che approssima lo stato fondamentale e' costituito da orbitali atomici  $1s$  ed e' detto  $\sigma_g 1s$ . Si trova  $\epsilon_{1s} > \epsilon_g(R_o)$  ( $\epsilon_{1s}$  e' l'energia dell'atomo di idrogeno):  $D^{el} = \epsilon_{1s} - \epsilon_g(R_o) = 1.77 \text{ eV}$  (valori esatti :  $D^{el} = 2.79 \text{ eV}$  con  $R_o = 1.06 \text{ \AA}$ ).

Il difetto principale e' che a grandi distanze l'orbitale non somiglia alla funzione d'onda di un sistema separato: atomo di idrogeno imperturbato  $H(1s) +$  ione nudo  $H^+$  come ragionevolmente dovrebbe. Inoltre, a piccole distanze, l'orbitale non somiglia alla funzione d'onda dell'  $He^+(1s)$  come ragionevolmente dovrebbe.

$\epsilon_u(R)$  non ha minimo in  $R$  e l'orbitale e' antilegante. Si indica con  $\sigma_u^* 1s$ , dove \* indica la natura antilegante.

Un orbitale dicesi  $\sigma$  se e' simmetrico per rotazioni di  $\pi$  attorno all'asse del legame ( momento angolare lungo l'asse del legame e'  $m = 0$ ). Dicesi  $\pi$  se e' antisimmetrico per rotazioni di  $\pi$  attorno all'asse del legame ( momento angolare lungo l'asse del legame e'  $m = 1$ ).

Notare che se  $h_{ab}$  ( detto *integrale di risonanza*) e' ignorato, i due autovalori non hanno minimo con  $R$  e si e' del tutto fuori strada.

### 2.3 Lo stato fondamentale di $H_2$ e' un singoletto in gran misura covalente

Dal punto di vista della funzione d'onda spaziale, l' orbitale e' di tipo covalente se prevede gli elettroni distribuiti fra i due nuclei. E' ionico se prevede i due elettroni accavallati su un singolo nucleo e un'interazione elettrostatica  $H^- - H^+$ .

Qui mostriamo su basi molto generali che lo stato di singoletto covalente e' quello ad energia piu' bassa, non appena l'interazione  $e - e$  incomincia a diventare determinante.

Vi e' infatti un modello esattamente risolubile: il *modello di Hubbard a due siti*. Risolverlo e' molto istruttivo. Si hanno due elettroni di spin  $s_z = \sigma_1, \sigma_2$ , e vanno disposti su due siti  $a, b$ . Equivale quindi ad assumere funzioni d'onda orbitali  $\varphi_{a,b}$  molto localizzate sui siti. Gli stati a due elettroni possono cosi' essere indicati

$$|\uparrow\downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle \quad (7)$$

il primo posto nel ket lo diciamo  $a$ ; il secondo  $b$  ( fare attenzione: dal momento che le funzioni d'onda debbono essere antisimmetriche nello scambio tra i due elettroni, accade che  $|\downarrow\uparrow, 0\rangle = -|\uparrow\downarrow, 0\rangle$  e, altrettanto,  $|0, \downarrow\uparrow\rangle = -|0, \uparrow\downarrow\rangle$  ).

Gli elettroni possono trasferirsi da un sito all'altro ( energia cinetica) e, se compresenti sullo stesso sito ( a spin opposto per il principio di Pauli ), si paga un'energia elettrostatica  $U > 0$ .

Dobbiamo rappresentare l'energia cinetica di un elettrone come un operatore che agisca su questa base. Lo faremo in modo euristico in una breve digressione.

L'impulso  $\hat{p} \equiv \hbar\hat{k}$  e' il generatore delle traslazioni. Se chiamiamo  $s$  lo spostamento dal sito  $a$  al sito  $b$  e  $-s$  lo spostamento  $b \rightarrow a$ , l'operatore di traslazione si scrive

$$\hat{\tau}_{a \rightarrow b} = e^{is\hat{k}} = 1 + is\hat{k} - \frac{s^2}{2}\hat{k}^2 + \dots$$

Che questa espansione sia vera lo si capisce pensando allo sviluppo di Taylor di una generica funzione di  $x$  (  $\hat{k} \equiv -i\frac{d}{dx}$  ):

$$\hat{\tau}_{a \rightarrow b}f(x) = e^{is\hat{k}}f(x) = f(x) + s\frac{d}{dx}f|_x - \frac{s^2}{2}\frac{d^2}{dx^2}f|_x + \dots = f(x+s).$$

Chiamiamo  $\hbar^2/(2ms^2)$  il costo di energia cinetica che la traslazione comporta. Il termine di energia cinetica che figurera' nell'hamiltoniana sara' ( per piccoli  $s$  ) :

$$\hat{t} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{ds^2} = \frac{\hbar^2}{2ms^2} ([\hat{\tau}_{a \rightarrow b} - 1] + [\hat{\tau}_{b \rightarrow a} - 1]) \quad (8)$$

Questa equazione mostra che l'usuale operatore energia cinetica  $-\hbar^2\nabla^2/2m$  e' interpretabile come un'operazione di traslazione di un elettrone da un sito

all'altro e comporta un costo  $\hbar^2/(2ms^2) \equiv t$ . Il riferimento ( il  $-1$ ) viene automaticamente tale, cosicché, a spostamento  $s$  nullo, corrisponde energia cinetica nulla. Nell' hamiltoniana, va sommata l'energia cinetica degli spin  $\uparrow$  a quella degli spin  $\downarrow$ .

Dal punto di vista della funzione d'onda di spin, ancorche' l'hamiltoniana  $H$  di eq.(1) non dipenda dallo spin dei due elettroni, l'energia ci dipende, a causa degli effetti di scambio. Cio' e' stato visto anche per gli atomi a molti elettroni.

Poiche'  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$  commuta con  $H$  si puo' discutere separatamente il caso di singoletto ed il caso di tripletto.

Incominciamo con la base del sottospazio di singoletto:

$$|0ab\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) , \quad |0a\rangle = |\uparrow\downarrow, 0\rangle , \quad |0b\rangle = |0, \uparrow\downarrow\rangle . \quad (9)$$

$|0a\rangle$  prevede due elettroni sul sito  $a$  ( primo a sinistra nel ket ),  $|0b\rangle$  due elettroni sul sito  $b$  ( a destra della virgola nel ket ),  $|0ab\rangle$  due elettroni in singoletto, uno sul sito  $a$  , l'altro sul sito  $b$ .

Poiche' non e' possibile mettere due spin uguali sullo stesso sito, saranno elementi di matrice non nulli solo:

$$\langle 0a|\hat{t}|0ab\rangle = \langle 0b|\hat{t}|0ab\rangle = \langle 0ab|\hat{t}|0a\rangle = \langle 0ab|\hat{t}|0b\rangle = \sqrt{2}t$$

Infatti gli unici spostamenti consentiti riguardano il distribuire due spin opposti, prima accavallati su un solo sito, sui due siti, e viceversa. La  $\sqrt{2}$  nasce dal contare i *due* contributi diversi che provengono dallo stato  $|0ab\rangle$ , normalizzati con  $1/\sqrt{2}$ .

Il modello prevede che, se due elettroni sono accavallati sullo stesso sito ( a spin opposti), si paghi un'energia di interazione  $e - e$  pari ad  $U$ . Allora la matrice hamiltoniana nello spazio descritto dai tre stati di eq.(9) scritti sopra ( nell'ordine dato) e':

$$H_{S=0} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}t & \sqrt{2}t \\ \sqrt{2}t & U & 0 \\ \sqrt{2}t & 0 & U \end{pmatrix} \quad (10)$$

L'hamiltoniana diagonalizzata diventa:

$$\begin{pmatrix} (U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2 & 0 & 0 \\ 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & (U + \sqrt{U^2 + 16t^2})/2 \end{pmatrix} \xrightarrow{U \rightarrow \infty} \begin{pmatrix} -4t^2/U & 0 & 0 \\ 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & U + 4t^2/U \end{pmatrix} \quad (11)$$

dove, per semplificare, abbiamo preso il limite di grandi  $U$  ( $U \gg t$ ).

Il calcolo nel sottospazio di tripletto e' molto piu' facile. Incominciamo con la base del sottospazio di tripletto:

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad , \quad |11\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle \quad , \quad |1\bar{1}\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle \quad (12)$$

In questo caso non si paga energia  $U$  perche' gli elettroni sono su siti diversi, e non c'e' possibilita' di traslazione da un sito ad un altro per i due stati ad  $S_z = \pm 1$ , a meno di non rovesciare lo spin (cosa che l'energia cinetica non puo' fare). Nel caso dello stato  $|10\rangle$  la traslazione di un elettrone e' possibile, ma genera uno stato che e' ortogonale a tutti e tre e quindi non c'e' elemento di matrice. L'hamiltoniana in questo sottospazio e' una matrice nulla. Notare che da' zero anche ogni elemento di matrice misto tra stati di singoletto e di tripletto.

Disegniamo qui, su un asse delle energie, autoenergie ed autostati corrispondenti per  $U = 0$  e  $U \gg t$ . Nel primo caso:

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow -2t \quad (1 \times S) : \quad \frac{1}{2} [ (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) + (|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |0, \uparrow\downarrow\rangle) ] \\ \leftarrow 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} (1 \times S) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow, 0\rangle - |0, \uparrow\downarrow\rangle) \\ (3 \times T) : \quad |\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \end{array} \right. \\ \leftarrow -2t \quad (1 \times S) : \quad \frac{1}{2} [ (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) - (|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |0, \uparrow\downarrow\rangle) ] \end{array} \right. \quad (13) \end{array}$$

Nel caso di  $U \gg t$  abbiamo:

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \quad \quad \quad (1 \times S) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |0, \uparrow\downarrow\rangle) \\ \leftarrow U \quad \quad \quad (1 \times S) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow, 0\rangle - |0, \uparrow\downarrow\rangle) \\ \leftarrow 0 \quad \quad \quad (3 \times T) : \quad |\uparrow, \uparrow\rangle ; |\downarrow, \downarrow\rangle ; \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \\ \leftarrow -4t^2/U \quad (1 \times S) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) \end{array} \right. \quad (14) \end{array}$$

Ad  $U = 0$  hanno egual peso nello stato fondamentale componenti covalenti e componenti ioniche (vedi lo stato piu' basso in eq.(13) : sono componenti ioniche quelle che prevedono doppia occupazione di sito).



Al crescere di  $U$ , le componenti ioniche pesano meno nello stato fondamentale perche' sono spinte verso alte energie e, ad  $U/t \gg 1$ , la loro energia e'  $\propto U$  e lo stato fondamentale non le contiene piu'.

Il rapporto  $U/t$  puo' crescere sia perche'  $U$  cresce, ma anche perche'  $t$  diminuisce. Il secondo caso accade se la distanza di equilibrio degli atomi aumenta.

Ad  $U \gg t$ , lo stato fondamentale e' un singoletto intrecciato (*entangled*) tra i due siti (*valence bond singlet*), la cui funzione d'onda non e' scrivibile come un determinante di Slater.

Scriviamo ora la funzione d'onda orbitale corrispondente allo stato di singoletto intrecciato. Come nel caso dell'  $He$ , trattandosi di due soli elettroni, e' possibile scrivere la funzione d'onda elettronica fattorizzando la parte di spin. La parte orbitale dello stato fondamentale in eq.(14) e':

$${}^1\Phi_o(r_1, r_2) \propto \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) + \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2) \quad (15)$$

Quest' orbitale si chiama di *Heitler-London* ( ${}^1\Sigma_g^+$ ). E' piu' basso in energia dello stato di tripletto  ${}^3\Sigma_u^+$  che ha energia 0 e autofunzione ad  $S_z = 0$ :

$${}^3\Phi_o(r_1, r_2) \propto \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2) \quad (16)$$

( il segno  $+$  della notazione, applicato a  $\Sigma$ , indica che la funzione d'onda resta invariata per riflessione in un piano che contiene i nuclei ).

Ambedue questi orbitali sono totalmente covalenti. Invece, se le funzioni d'onda orbitali vengono costruite con gli orbitali molecolari come quelli di eq.(6), vi saranno con ugual peso contributi covalenti e ionici (*metodo di Hund-Mulliken* ).

Una buona stima per il caso della molecola  $H_2$  prevede l' 80% di legame covalente ed il 20% di legame ionico, con minimo dell'energia a  $R_o \approx 0.8 \text{ \AA}$ . L'energia di legame e'  $4.00 \text{ eV}$ . I valori osservati sono:  $R_o = 0.74 \text{ \AA}$  e energia di legame  $4.48 \text{ eV}$  (  $4.75 \text{ eV}$  se si include anche il moto di punto zero dei nuclei ).

Il modellino qui discusso non e' assolutamente applicabile ( come a prima vista potrebbe sembrare) anche agli stati  $2S$  dell'  $He$  atomico (con solo un cambio di nomenclatura ) ed infatti, nell' $He$  la conclusione e' opposta: lo stato  $2^1S$  e' piu' alto in energia rispetto allo stato di tripletto  $2^3S$ . La corrispondenza ipotetica sarebbe  $\varphi_a \rightarrow \varphi_{1s}$ ,  $\varphi_b \rightarrow \varphi_{2s}$  ma gli orbitali atomici  $1s$ ,  $2s$  sono ortogonali, quelli di sito  $a, b$  hanno un overlap. Cio' comporta

che non ci sarebbe un hopping  $t$  tra l' $1s$  ed il  $2s$  ( e  $t$  quindi non sarebbe addirittura definibile!) ma solo lo scambio dovuto all'indistinguibilità degli elettroni se di tripletto. Negli atomi, l'interazione di scambio (che origina dal coulombiano) abbassa l'energia del tripletto e dà le regole di Hund. Qui invece, lo scambio non è tenuto affatto in conto ( abbasserebbe l'autovalore del tripletto da zero a negativo di pochissimo ! ) mentre  $t$ , nel limite di grandi  $U$  dà una correzione perturbativa per hopping al second'ordine  $-4t^2/U$  possibile solo per il singoletto, perché prevede l'occupazione doppia virtuale di un singolo sito (costo di energia  $:U$ ), cosa impossibile per il tripletto. È proprio questo processo virtuale ad abbassare l'energia del singoletto rispetto al tripletto nelle molecole.

Eccezione notevole alla regola che lo stato fondamentale è di singoletto è la molecola  $O_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ). ( vedi seguito). Anche  $NO$  è  $^2\Pi$ . Infatti  $N$ :  $[He]2s^22p^3$  e  $O$ :  $[He]2s^22p^4$ .

## 2.4 Legami covalenti, risonanti, ionici e ibridi

Qui adottiamo, al contrario del paragrafo precedente, il punto di vista degli orbitali molecolari da riempire con elettroni ( due volte, con spin opposto).

$N_2$  L'atomo di azoto (  $N$ :  $[He]2s^22p^3$  ) può completare il suo ottetto in comune con un secondo atomo formando tre legami covalenti.

$O_2$  L'ossigeno è bivalente nella maggior parte dei suoi composti. L'ossigeno atomico ha la configurazione  $1s^22s^22p^4$ . Tre degli elettroni  $p$  dello stesso atomo formano orbitali leganti:  $(\sigma_g 2p)^2$ ,  $(\pi 2p_x)^2$ ,  $(\pi 2p_y)^2$ . Gli elettroni corrispondenti dell'altro atomo li saturano. Il quarto elettrone  $p$  va in uno degli orbitali antibonding:  $(\pi^* 2p_x)$ ,  $(\pi^* 2p_y)$ . Sarebbe prevedibile un doppio legame in cui l'elettrone corrispondente dell'altro atomo saturasse il legame semipieno, formando un singoletto e completando così, ambedue gli atomi, l'ottetto. Invece esso va nell'altro legame lasciato libero e i due elettroni restano disaccoppiati e possono formare uno stato di tripletto. È una realizzazione della regola di Hund. Conseguono interessanti effetti legati alla statistica dei nuclei ( vedi Bransden 10.5 ). A questi elettroni disaccoppiati e in tripletto bisogna attribuire il paramagnetismo dell'ossigeno. Inoltre l'attrazione che tiene legati i due atomi risulta molto maggiore di quella che dovrebbe avere un legame covalente singolo.

$O_3$  Nell'ozono, il terzo legame semplice che si aggiunge ai due legami semplici tra gli atomi a destra e sinistra dell'atomo centrale risuona tra destra e sinistra.

$NaCl$  Un esempio di legame ionico e'  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ . Un alcalino come il sodio perde volentieri il suo elettrone piu' esterno  $3s$  per cederlo all'alogeno che cosi' completa la shell  $3p$ . In casi come questo, il potenziale tra gli ioni ha un termine di attrazione elettrostatica a grande distanza  $-e/R$  ed un termine di forte repulsione a piccola distanza, che viene spesso dato fenomenologicamente ( vedi anche il potenziale di Morse):

$$E_s(R) = E_s(\infty) - \frac{e}{R} + Ae^{-cR} . \quad (17)$$

Qui  $A, c$  sono costanti da determinare dai dati delle eccitazioni rotazionali e vibrazionali.  $E_s(\infty)$  e' la differenza di energia tra i due ioni liberi ( $Na^+ + Cl^-$  a separazione infinita) e i due atomi neutri ( $Na + Cl$ ) separati.  $E_s(\infty) = 1.49 \text{ eV}$  La distanza di equilibrio risultante e'  $R_o \sim 2.2 \text{ \AA}$ .

$LiH$  La molecola di  $LiH$  e' un caso semplice di legame ibrido. Il  $Li : 1s^2 2s$  forma un orbitale molecolare di bassa energia  $1\sigma$  con lo stato interno  $1s$  e forma un orbitale  $2\sigma$  con l' $1s$  dell'idrogeno, ad energia piu' alta, usando il  $2s$  ibridizzato con  $2p_z$ .

Alla fine vi saranno due  $e^-$  in  $1\sigma$  e due  $e^-$  in  $2\sigma$ . Ha una distanza di equilibrio  $R_o \sim 1.6 \text{ \AA}$  e un momento di dipolo permanente.

A grandi separazioni  $\rightarrow Li^+ + H^-$ , con l'orbitale  $2\sigma$  che diventa praticamente l' $1s$  dell' $H$ .

- *I legami del C:*

Il carbonio atomico ha la configurazione  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Con i quattro elettroni  $2s^2 2p^2$  puo' formare 4 legami covalenti.

Gli elettroni si redistribuiscono come  $2s 2p^3$  e gli orbitali, ibridizzandosi, diventano tetraedrici ed esattamente equivalenti (*ibridi  $sp^3$* ). E' questa la struttura del diamante dove il legame  $C - C$  e' fortissimo.

Altrettanto per il metano  $CH_4$ , tetraedrico, con gli idrogeni esattamente alla stessa distanza da  $C$ . (*vedi idrocarburi*).

La grafite, invece e' a strati bidimensionali, in cui ogni atomo e' circondato da altri tre ed ha tre legami semplici ed un quarto risonante tra le tre posizioni. E' molle ed e' usata anche come lubrificante.

La molecola di carbonio  $C_2$  contiene due separati curiosi orbitali leganti:  $(\sigma_g 2p)$ ,  $(\pi_u 2p)$ . Il carbonio puo' generare vari tipi di orbitali ibridi (vedi idrocarburi).

## 2.5 Il legame idrogeno

Composti idrogenati con elementi non metallici fortemente elettronegativi possono presentare il *legame idrogeno* dalle proprieta' particolarissime. I punti di ebollizione e di fusione dell'acqua,  $H_2O$ , sono assolutamente fuori tendenza rispetto a quelli degli altri elementi non metallici del *VI* gruppo:  $H_2Te$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2S$ . Per essere in linea con essi, il ghiaccio dovrebbe fondere a  $-100^\circ C$  (invece di  $0^\circ$  e l'acqua bollire a  $-80^\circ$  (invece di  $100^\circ$ ).

Analogamente ( ma in misura meno eclatante) l'acido fluoridrico  $HF$  non segue la tendenza di  $HI$ ,  $HBr$  e  $HCl$ , del *VII* gruppo. E l'ammoniaca  $NH_3$  non segue  $SbH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $PH_3$  del *V* gruppo.

Questo e' dovuto alla specialita' del legame che puo' formare l' idrogeno.

L'idrogeno, spogliatosi del suo  $e^-$  e' un nudo protone che puo' attirare fortemente a se' uno ione negativo. Infatti lo ione  $HF_2^-$  e' stabile ed e' presente in alta concentrazione nelle soluzioni di acido fluoridrico, attaccandosi, elettrostaticamente ad  $H^+F^-$ . La struttura di dimero dell'acido fluoridrico puo' formare vari polimeri:  $F^-H^+ - - - F^-H^+$  dove la linea tratteggiata rappresenta il legame idrogeno. Si hanno cosi'  $H_nF_n$ , con  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ . L'  $H_6F_6$  e' particolarmente stabile perche' puo' chiudersi ad anello esagonale. (polimero e' una molecola data dalla combinazione di due o piu' molecole uguali ).

Altrettanto, per l'acqua: una soluzione acida contiene ioni idronio  $H_3O^+$  e una basica ioni ossidrilie  $OH^-$ . Una neutra li contiene in piccolissima concentrazione, ambedue. L' $H^+$  o l' $OH^-$  si lega elettrostaticamente ad una molecola d'acqua. Cosi' si arriva alla struttura tetraedrica del ghiaccio: una molecola d'acqua ha due ioni  $H^+$  e due  $e^-$  collocati sull'ossigeno, che possono in totale formare quattro legami idrogeno. Questa struttura, nella quale ogni molecola e' circondata da solo quattro altre vicine, e' molto aperta e percio' il ghiaccio ha una densita' insolitamente piccola, minore di quella

dell'acqua. Le sole sostanze che hanno una costante dielettrica superiore a 40 sono l'acqua, l'acido fluoridrico liquido e l'acido cianidrico liquido ( $H\dot{C}N$ ). Tutte queste sostanze polimerizzano per formazione di legami idrogeno (Pauling: Chimica Generale cap.XV).

### 3 Alcune molecole poliatomiche

$H_2O$  Le molecole d'acqua hanno un notevole carattere ionico. Esse possono pensarsi formate da uno ione ossigeno  $O^{--}$  e due idrogenioni  $H^+$  attaccati alla sua superficie ( si trovano a  $0.95 \text{ \AA}$  dal nucleo di  $O$  e dalla stessa parte : i due bracci  $OH$  formano un angolo di  $105^\circ$ . Le cariche positive e negative sono quindi separate e costituiscono un dipolo con notevole momento elettrico. La costante dielettrica dell'acqua a temperatura ordinaria e' 80, incredibilmente alta.

L'orbitale molecolare sui due bracci e' costruito da una combinazione di orbitali atomici:

un orbitale dell'ossigeno  $v_{1,2}$ , in cui una combinazione di  $2p_x$  e  $2p_y$  si ibridizza con il  $2s$  e l'orbitale  $1s$  dell'  $H$  ( $u_{1,2}$ ).

Si ha:

$$\Phi_A = v_1 + \lambda u_1 \quad \Phi_B = v_2 + \lambda u_2 \quad (18)$$

Il determinante di Slater per le quattro funzioni  $\Phi_{A\alpha}$ ,  $\Phi_{B\alpha}$ ,  $\Phi_{A\beta}$ ,  $\Phi_{B\beta}$  e i quattro elettroni: i due di valenza dell'  $O$  e i due provenienti dai due  $H$ , e' una buona funzione di prova. Se non vi fosse l'ibridizzazione l'angolo sarebbe di  $90^\circ$ .

$NH_3$  La molecola di ammoniaca ha una forma piramidale, con il vertice superiore occupato dall'  $N$ . La base e' un triangolo equilatero formato dai tre atomi  $H$ . La distanza  $NH$  e'  $R_{NH} = 1.014 \text{ \AA}$ . L'altezza della piramide e'  $z_o = 0.38 \text{ \AA}$ . (Per le inversioni  $z_o \leftrightarrow -z_o$ , vedi il capitolo seguente ).

#### 3.1 Idrocarburi e derivati

$CH_4$  Gli ibridi  $sp^3$  che appaiono nel metano sono:

$$\phi_1 = v_{2s} + v_{2p_x} + v_{2p_y} + v_{2p_z} \quad (1, 1, 1)$$

$$\begin{aligned}
\phi_2 &= v_{2s} + v_{2p_x} - v_{2p_y} - v_{2p_z} & (1, \bar{1}, \bar{1}) \\
\phi_3 &= v_{2s} - v_{2p_x} + v_{2p_y} - v_{2p_z} & (\bar{1}, 1, \bar{1}) \\
\phi_4 &= v_{2s} - v_{2p_x} - v_{2p_y} + v_{2p_z} & (\bar{1}, \bar{1}, 1) .
\end{aligned} \tag{19}$$

In parentesi e' la direzione del massimo dell'orbitale. L'angolo e'  $109,6^\circ$  ( tetraetro).

$C_2H_4$  Nell'etilene gli atomi sono in un piano e ogni  $C$  ha due idrogeni. Tutti gli angoli sono a  $120^\circ$ :

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= v_{2s} + \sqrt{2} v_{2p_x} \\
\phi_2 &= v_{2s} + \sqrt{\frac{3}{2}} v_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}} v_{2p_x} \\
\phi_3 &= v_{2s} - \sqrt{\frac{3}{2}} v_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}} v_{2p_x} .
\end{aligned} \tag{20}$$

Questi legami sono chiamati  $\sigma$  perche' non hanno momento angolare orbitale nella direzione del legame.

Resta un legame appeso ( *dangling bond*) in direzione  $\hat{z}$ , che forma un ulteriore legame  $\pi$  tra i due carbonii.

$C_2H_2$  L'acetilene e' una molecola lineare:

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= v_{2s} + v_{2p_x} \\
\phi_2 &= v_{2s} - v_{2p_x} ,
\end{aligned} \tag{21}$$

che sono orbitali  $\sigma$  leganti il  $C$  all' $H$  e al  $C$ , rispettivamente. I rimanenti quattro elettroni formano una coppia di orbitali  $\pi$  che si aggiungono come legami tra i due  $C$ .

### 3.2 Il benzene $C_6H_6$

Il carbonio, con tre suoi elettroni forma 3 ibridi  $sp^2$  come nell'etilene. Sono tre legami  $\sigma$  cosi' distribuiti: uno accoglie l'elettrone di  $H$  e gli altri due sono

covalenti con altri due  $C$ . Resta un quarto elettrone  $2p_z$ . Esso forma un legame  $\pi$  ma delocalizzato:

$$\pi = v_{2p_z}^{(1)} + v_{2p_z}^{(2)} + \dots + v_{2p_z}^{(6)} \quad . \quad (22)$$

Per convincersene, chiamiamo  $\chi_n (\sim v_{2p_z}^{(n)})$  con  $n = 1, \dots, 6$ ) gli orbitali costruiti a partire dagli orbitali atomici  $2p_z$  centrati sui sei siti, ma ortogonalizzati e normalizzati:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

L'hamiltoniana di questi sei elettroni delocalizzati, su questa base, si rappresenta così:

$$\langle \chi_i | H_\pi | \chi_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{per } i = j \\ \beta & \text{per } i, j \text{ primi vicini} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (23)$$

ovvero:

$$H_\pi = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (24)$$

Costruiamo l'autofunzione come  $\phi_m = \sum_n C_{mn} \chi_n$ . Le equazioni del determinante secolare da risolvere sono:

$$\beta C_{n-1 m} + (\alpha - E_m) C_{nm} + \beta C_{n+1 m} = 0 \quad (25)$$

con condizioni periodiche al contorno:  $C_n \equiv C_{n+N}$ , con  $N = 6$ .

Risolve il nostro problema:

$$C_{nm} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in\theta}, \quad E_m = \alpha + 2\beta \cos \theta ;$$

Perche' sia  $e^{in\theta} \equiv e^{i(n+N)\theta}$ ,  $\Rightarrow \theta = \frac{2\pi \mathbf{m}}{N}$ . (26)

Gli autovalori, ordinati per energie crescenti, sono:

$$E_j = \alpha - 2|\beta| \cos \frac{2\pi j}{6} :$$

$$\begin{array}{l} \uparrow \\ - \quad j = 3 \quad E = \alpha + 2|\beta| \quad (\pi^*) \\ -- \quad j = 2, 4 \quad E = \alpha + |\beta| \quad (\pi^*) \\ -- \quad j = 1, 5 \quad E = \alpha - |\beta| \quad (\pi) \\ - \quad j = 6 \quad E = \alpha - 2|\beta| \quad (\pi) \end{array} \quad (27)$$

A fianco all'energia vi e' la degenerazione e la natura legante o antilegante dell'orbitale. Per dedurla si puo' calcolare la carica al centro tra l'atomo 1 e l'atomo 2, assumendo che in quel punto sia  $\chi_1 = \chi_2$ , mentre tutti gli altri  $\chi_j$  siano trascurabili. Si ottiene la tabellina ( nell'ordine dell'eq. (27)):

$$\rho \propto |\chi_1 + e^{i\theta} \chi_2|^2 \propto 2(1 + \cos \theta)$$

$$\cos \theta : \begin{cases} j = 3 : & \cos \pi & \rightarrow & = -1 \\ j = 2, 4 : & \cos \frac{2\pi}{3} = -\cos \frac{\pi}{3} & \rightarrow & = -\frac{1}{2} \\ j = 1, 5 : & \cos \frac{\pi}{3} = -\cos \frac{2\pi}{3} & \rightarrow & = \frac{1}{2} \\ j = 6 : & \cos 2\pi & \rightarrow & = 1 \end{cases} \quad (28)$$

Lo stato fondamentale, assumendo i sei elettroni delocalizzati non interagenti in uno stato paramagnetico, si otterra' da un determinante di Slater formato dai primi tre orbitali ( ciascuno con le due possibili funzioni di spin ). Si possono trovare le energie dei primi due stati eccitati sapendo che  $\alpha = -6.9 \text{ eV}$  e  $\beta = -2.4 \text{ eV}$  e confrontare le energie di transizione ottenute con i dati sperimentali :  $L_b : 3.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ;  $L_a : 4.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ;  $B_b : 5.54 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  .