

CAPITOLO III

MOLECOLE

3.1 CONCETTI GENERALI

Uno dei successi più grandi della Meccanica Quantistica è stato quello di dare una risposta completa al problema della struttura delle molecole e di poter comprendere le proprietà chimiche e fisiche delle molecole esistenti, partendo da uno studio del sistema "a principi primi", cioè studiando la molecola in termini dei suoi costituenti elementari. In questo modo è stato possibile chiarire perché esistono o non esistono talune molecole. Ad esempio, ci possiamo chiedere perché esiste la molecola H_2 ma non esiste la molecola H_3 , o perché la molecola CO_2 è lineare mentre non lo è quella di H_2O , oppure perché la molecola di NH_3 ha una struttura a piramide, etc.

Ma soprattutto possiamo chiederci che cosa è una molecola? Una prima risposta potrebbe essere: è un gruppo di atomi legati fra di loro da una certa interazione. Questa risposta comunque ne farebbe sorgere delle altre: all'interno di una molecola gli atomi conservano la loro individualità? come viene influenzato lo stato degli elettroni nella formazione di una molecola e che tipo di interazione dà origine ad una molecola?

Una risposta migliore alla domanda su che cosa sia una molecola è la seguente: una molecola è un insieme di nuclei ed elettroni in uno stato legato stabile. In effetti, possiamo impostare lo studio delle molecole partendo da questa risposta e dall'approssimazione adiabatica introdotta nel 1927 da Max Born e da Robert Oppenheimer, come vedremo nei prossimi paragrafi. Naturalmente, data la complessità del sistema, ovviamente maggiore di quella esibita dagli atomi, è necessario sviluppare dei metodi di soluzione approssimata. Questi metodi di soluzione approssimata sono, a loro volta, suggeriti e testati dalle misure sperimentali di svariate proprietà delle molecole, oltre che dai metodi teorici che abbiamo già incontrato nello studio degli atomi.

Fra le proprietà più importanti di una molecola citiamo la sua struttura spaziale, l'energia di legame (anche detta energia di dissociazione), gli spettri energetici, i momenti di dipolo elettrici e magnetici. Tutte queste proprietà possono essere misurate in maniera molto accurata con opportune tecniche sperimentali.

Per studiare la struttura di una molecola, la tecnica principale è la diffrazione di raggi X o di particelle massive come elettroni o neutroni, ma informazioni utili vengono anche dalla spettroscopia ottica e dalla risonanza magnetica nucleare.

L'energia di legame, cioè l'energia necessaria per separare gli atomi, è determinata con metodi termochimici e, a volte, con metodi spettroscopici.

La spettroscopia è, infatti, anche nel caso delle molecole, come già per gli atomi, lo strumento principale di indagine. Gli spettri molecolari coprono un intervallo molto ampio: dalle microonde, attraverso l'infrarosso ed il visibile fino all'ultravioletto. Naturalmente è possibile osservare anche gli

spettri X i quali però mostrano sostanzialmente le stesse caratteristiche dei corrispondenti spettri X atomici (perché questi ultimi si originano da una lacuna in un livello interno di un particolare atomo). La spettroscopia molecolare¹ si è molto sviluppata negli ultimi decenni grazie all'utilizzo di laser modulabili; progressi importanti sono stati fatti anche grazie all'avvento di due tecniche quali la spettroscopia di Fourier e la spettroscopia Raman.

3.2 APPROSSIMAZIONE ADIABATICA DI BORN-OPPENHEIMER E TEOREMA DI HELLMANN - FEYNMAN

Questa approssimazione, introdotta da Max Born e Robert Oppenheimer nel 1927 rappresenta il punto di partenza nello studio delle molecole e dei solidi. Consideriamo una molecola composta da N nuclei di massa M_I e carica $Z_I e$, con $I = 1, \dots, N$ e da n elettroni di massa m e carica $-e$. Fissiamo l'origine del sistema di riferimento nel centro di massa della molecola. Indichiamo con \vec{R}_I il vettore posizione del nucleo I -esimo e con \vec{r}_i il vettore posizione dell'elettrone i -esimo. Essendo interessati agli stati stazionari di questo sistema, consideriamo l'equazione di Schrödinger stazionaria:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_{tot} \Psi_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (1)$$

Per brevità, non abbiamo scritto esplicitamente la dipendenza della funzione d'onda totale della molecola Ψ_{tot} dalle variabili di spin degli elettroni e dei nuclei. Seguendo una procedura già adottata nello studio degli atomi, conviene trascurare in prima approssimazione le interazioni dovute allo spin delle particelle e ad altri effetti relativistici. Pertanto ci limitiamo a considerare **le interazioni dominanti fra le particelle, originate da forze Coulombiane**. Di conseguenza, l'operatore Hamiltoniano totale può essere scritto nella maniera seguente:

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2)$$

Per brevità conviene ridefinire \hat{H}_{tot} come:

$$\boxed{\hat{H}_{tot} \equiv \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}} \quad (3)$$

dove:

$\hat{T}_N \equiv -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ è l'operatore associato all'energia cinetica dei nuclei

¹ Nota: A tal proposito si consiglia la lettura dei paragrafi 2.12.1 - 2.12.2 di Fieschi-De Renzi. Chi fosse interessato a saperne di più sulla spettroscopia Raman può vedere anche su Eisberg - Resnick, p.432-433.

$\hat{T}_e \equiv -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ è l'operatore associato all'energia cinetica degli elettroni

$\hat{V}_{ee} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione repulsiva tra elettroni

$\hat{V}_{eN} \equiv -\sum_{I,i} \frac{z_i e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione attrattiva tra elettroni e nuclei

$\hat{V}_{NN} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ rappresenta l'energia potenziale dovuta all'interazione repulsiva tra nuclei.

Se supponiamo che la massa dei nuclei sia infinita ($M_I \rightarrow \infty$), questo comporterebbe un annullamento dell'energia cinetica; di conseguenza potremmo considerare i nuclei fermi, in determinate posizioni, ed eliminare il termine \hat{T}_N . Sotto queste ipotesi quindi l'hamiltoniano \hat{H}_{tot} diventerebbe:

per $M_I \rightarrow \infty$ si ha: $\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e$ con:

$$\boxed{\hat{H}_e \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}} \quad (4)$$

Notiamo che, essendo le posizioni dei nuclei \vec{R}_I fissate, il termine V_{NN} che appare nella (4) è una costante. Il termine \hat{H}_e rappresenta l'operatore hamiltoniano di un sistema composto da elettroni soggetti ad un campo elettrostatico generato dai nuclei in posizioni fissate. Questo campo può essere visto come un campo esterno. Quindi \hat{H}_e rappresenta l'hamiltoniano del sistema elettronico in un campo elettrostatico esterno. In un tale sistema, lo stato degli elettroni è descritto da una funzione delle n variabili \vec{r}_i (oltre che delle variabili di spin \vec{s}_i , che omettiamo per brevità) e dipende parametricamente dalle posizioni degli n nuclei. Dunque gli stati stazionari di un tale sistema elettronico sono descritti dagli autostati di \hat{H}_e , ossia dalle soluzioni dell'equazione di Schrödinger stazionaria:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (5)$$

Sottolineiamo il fatto che le autofunzioni del sistema elettronico nella (5) sono calcolate assumendo i nuclei nelle posizioni $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ fissate, pertanto la dipendenza di Ψ_e da $\{\vec{R}_I\}_{I=1,2,\dots,N}$ è solo di tipo parametrico, cioè Ψ_e non è la funzione d'onda del sistema molecolare: non descrive la dinamica dei nuclei

ma solo quella degli elettroni quando i nuclei sono in posizioni qualunque ma fissate.

In realtà la **massa dei nuclei M_I non è infinita, anche se $M_I \gg m$** (tipicamente $M_I \cong 10^4 - 10^5 m$). Di conseguenza, pur non potendo trascurare del tutto l'energia cinetica dei nuclei, possiamo trattare questo termine come una perturbazione. Se riscriviamo la (3) introducendo la definizione (4) dell'hamiltoniano elettronico, abbiamo:

$$\boxed{\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{T}_N} \quad (6)$$

dove assumiamo che l'energia cinetica dei nuclei \hat{T}_N sia una perturbazione. Dunque, l'idea centrale alla base dell'approssimazione adiabatica è quella di **utilizzare l'informazione sulla Ψ_e ottenuta nel limite di $M_I \rightarrow \infty$ per poter descrivere la Ψ_{tot} anche quando M_I è finita ma molto più grande di quella di un elettrone**. Pertanto, facciamo l'ipotesi di poter scrivere Ψ_{tot} come prodotto della funzione d'onda del sistema elettronico a nuclei fissi per una funzione d'onda delle solo coordinate nucleari:

$$\boxed{\Psi_{tot}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \cdot \Psi_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)} \quad (7)$$

Vediamo se è accettabile scrivere la Ψ_{tot} in questo modo, e che cosa comporta questa espressione approssimata per Ψ_{tot} . Se sostituiamo la (7) nella (1) e teniamo conto della (6) si ottiene:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = (\hat{H}_e + \hat{T}_N) \Psi_e \Psi_N = E_{tot} \Psi_e \Psi_N \quad (8)$$

Per vedere come agisce \hat{T}_N su $\Psi_e \Psi_N$ consideriamo l'effetto di ∇_I^2 su $\Psi_e \Psi_N$:

$$\nabla_I^2(\Psi_e \Psi_N) = \nabla_I(\nabla_I \Psi_e \Psi_N) = \Psi_e \nabla_I^2 \Psi_N + \Psi_N \nabla_I^2 \Psi_e + 2(\nabla_I \Psi_e) \cdot (\nabla_I \Psi_N) \quad (9)$$

L'operatore \hat{H}_e d'altra parte contiene l'operatore differenziale \hat{T}_e , quindi per stabilire come agisce questo termine su $\Psi_e \Psi_N$ consideriamo l'effetto di ∇_i^2 su $\Psi_e \Psi_N$:

$$\nabla_i^2(\Psi_e \Psi_N) = \Psi_N \nabla_i^2 \Psi_e \quad (10)$$

perché ∇_i^2 agisce solo su Ψ_e in quanto Ψ_N non dipende dalle coordinate elettroniche. Quindi riconsiderando la (8) ed utilizzando la (9) e la (10) otteniamo:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} &= (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \Psi_e \Psi_N = \\ &= \left\{ \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} (\nabla_I \Psi_e) \cdot (\nabla_I \Psi_N) + \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \Psi_N (\nabla_I^2 \Psi_e) \right\} - \\ &= -\Psi_e \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} (\nabla_I^2 \Psi_N) - \Psi_N \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2 \Psi_e) + (V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e \Psi_N \end{aligned}$$

dove i primi tre termini in quest'ultima relazione corrispondono ad $\hat{T}_N(\Psi_e\Psi_N)$ mentre il quarto termine corrisponde a $\hat{T}_e(\Psi_e\Psi_N)$; possiamo dunque scrivere:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = -\{\dots\} + \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + \Psi_N(\hat{H}_e\Psi_e)$$

e, tenendo conto della (5) si ha:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = -\{\dots\} + \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\Psi_e\Psi_N \quad (11)$$

Notiamo che i termini in parentesi graffa contengono le derivate della funzione d'onda del sistema elettronico calcolate rispetto alle coordinate nucleari. Quindi, se assumiamo che lo stato stazionario del sistema elettronico sia poco influenzato da una piccola variazione delle coordinate dei nuclei, possiamo trascurare questi termini. I due termini in parentesi graffa sono detti **termini non adiabatici**, in quanto il loro valore controlla **l'intensità di accoppiamento fra il sistema elettronico ed il sistema dei nuclei e quindi controlla il trasferimento di energia fra questi due sistemi**. Quindi, trascurare i termini in parentesi equivale da assumere un'approssimazione adiabatica. Eliminando questi termini la (11) diventa:

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}(\Psi_e\Psi_N) = \Psi_e(\hat{T}_N\Psi_N) + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\Psi_e\Psi_N$$

Supponendo $\Psi_e \neq 0$ e dividendo per Ψ_e , si ottiene:

$$\boxed{[\hat{T}_N + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)]\Psi_N = E_{tot}\Psi_N} \quad (12)$$

dove E_{tot} è l'energia totale della molecola, mentre $E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ sono gli autovalori dell'energia del sistema elettronico quando i nuclei sono fissi.

L'equazione (12) è l'equazione di Schrödinger di un sistema composto dai soli nuclei soggetti ad un potenziale "esterno" $E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$. Quindi gli **autovalori dell'energia del sistema elettronico a nuclei fissi forniscono il potenziale efficace che descrive l'interazione repulsiva fra i nuclei schermata per effetto degli elettroni**. Infatti gli elettroni si muovono così velocemente rispetto ai nuclei che il loro stato può essere determinato considerando i nuclei fermi in posizioni prefissate e d'altra parte l'effetto sui nuclei della "nuvola" elettronica è di schermare parzialmente la loro interazione elettrostatica.

Le equazioni (5), (6), (7), (12) sono le equazioni centrali dell'approssimazione di Born - Oppenheimer. In particolare la (5) e la (12) sono rispettivamente il punto di partenza nello studio del problema elettronico e di quello legato al moto dei nuclei sia nelle molecole che nei solidi.

Sottolineiamo, che la grande **diversità di massa** fra gli elettroni ed i nuclei implica una grande **diversità nei tempi** che caratterizzano la dinamica degli uni e degli altri, e questo consente di disaccoppiare formalmente il moto elettronico dal moto nucleare.

Calcolando con la teoria delle perturbazioni l'effetto dei termini non adiabatici trascurati si può vedere che **l'approssimazione adiabatica è tanto migliore quanto maggiore è la separazione in energia tra i diversi stati elettronici**. Se la separazione fra livelli energetici elettronici è dell'ordine della separazione in energia associata alle oscillazioni dei nuclei allora è possibile un trasferimento di energia dagli stati elettronici ai moti vibrazionali o roto-vibrazionali dei nuclei (e viceversa) e pertanto il moto di questi ultimi e quello degli elettroni non possono essere disaccoppiati.

Anticipiamo che nei solidi i termini non adiabatici sono responsabili delle **interazioni fra elettroni e fononi** (vibrazioni reticolari) e quindi della resistività elettrica dei metalli oltre che della superconduttività.

Riconsideriamo ora l'equazione (5) che per comodità riscriviamo introducendo la seguente notazione sintetica: $\vec{R} \equiv (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ e $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r})$$

Moltiplichiamo per $\Psi^*(\vec{R}, \vec{r})$ entrambi i membri dell'equazione precedente ed integriamo sulle coordinate elettroniche, otteniamo:

$$E_e(\vec{R}) = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}$$

Ora consideriamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_k} &= \frac{\partial}{\partial R_k} \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} \end{aligned} \quad (13)$$

Dal momento che l'operatore \hat{H}_e è hermitiano il terzo integrale può essere riscritto come:

$$\int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} E_e(\vec{R}) \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}$$

Pertanto la somma del primo e terzo integrale nel membro di destra della (13) diventa:

$$\begin{aligned} &\int \frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \hat{H}_e \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} d\vec{r} \\ &= E_e(\vec{R}) \int \left(\frac{\partial \Psi^*(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) + \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_k} \right) d\vec{r} = E_e(\vec{R}) \int \frac{\partial}{\partial R_k} (\Psi^* \Psi) d\vec{r} \\ &= E_e(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \int (\Psi^* \Psi) d\vec{r} = 0 \end{aligned}$$

Di conseguenza si ottiene:

$$\boxed{\frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_k} = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r} = \int \Psi^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \hat{V}}{\partial R_k} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) d\vec{r}} \quad (14)$$

Dove l'ultimo passaggio deriva dal fatto che l'operatore energia cinetica elettronica presente nell'espressione (4) di \hat{H}_e non dipende dalle posizioni dei nuclei. L'equazione (14) è nota come **teorema di Hellmann-Feynman** (ricavato da Hellmann nel 1937 e da Feynman nel 1938) ed è di grande importanza concettuale oltre di utilità computazionale. Esso stabilisce che nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, le forze agenti sui nuclei sono derivabili dal potenziale $V(\vec{R}, \vec{r})$ e dalla funzione d'onda elettronica. Quindi, se scriviamo la componente k -esima della forza sul nucleo I -esimo come:

$$F_{I,k} = -\frac{\partial E_e(\vec{R})}{\partial R_{I,k}} \quad (15)$$

Il teorema di Hellmann-Feynman stabilisce che $F_{I,k}$ nello stato Ψ è data da:

$$F_{I,k} = -\left\langle \Psi, \frac{\partial V(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_{I,k}} \Psi \right\rangle \quad (16)$$

ossia dall'espressione classica $-\partial V / \partial R$ mediata sulla funzione d'onda elettronica. Questo teorema fornisce quindi le basi per calcolare le forze agenti sui nuclei, le costanti di forza dei modi vibrazionali in molecole e solidi, i rilassamenti della struttura cristallina attorno a difetti, etc.

3.4 IL PROBLEMA ELETTRONICO NELLE MOLECOLE: ASPETTI GENERALI

Anche se l'approssimazione adiabatica consente di fare un passo decisivo nello studio delle molecole e dei sistemi condensati in genere, in quanto consente di separare lo studio della dinamica dei nuclei da quello della dinamica degli elettroni, il problema elettronico che ne risulta è comunque molto complicato. È inevitabile allora ricorrere a metodi approssimati.

Innanzitutto, in analogia con quanto fatto per gli atomi a più elettroni, si può **scindere il problema ad n elettroni in n problemi ad un elettrone**, di nuovo introducendo l'approssimazione di campo medio. Questa volta però il campo medio non è centrale perché una molecola può non presentare nessuna simmetria e, nel migliore dei casi, esibisce una simmetria che è comunque più bassa rispetto a quella sferica presente nel caso degli atomi isolati. Le funzioni d'onda ad un elettrone $\psi(\vec{r})$ introdotte con l'approssimazione di campo medio sono dette **orbitali molecolari (MO)**. Esse descrivono lo stato quantico di un elettrone nella molecola (con i soliti limiti delle approssimazioni a campo medio), di conseguenza $|\psi(\vec{r})|^2$ rappresenta la densità di probabilità di trovare un elettrone nel volumetto $d\vec{r}$ nell'intorno

del punto \vec{r} . Notiamo che in questo caso la distribuzione di probabilità di presenza dell'elettrone si estende in generale su tutta la molecola.

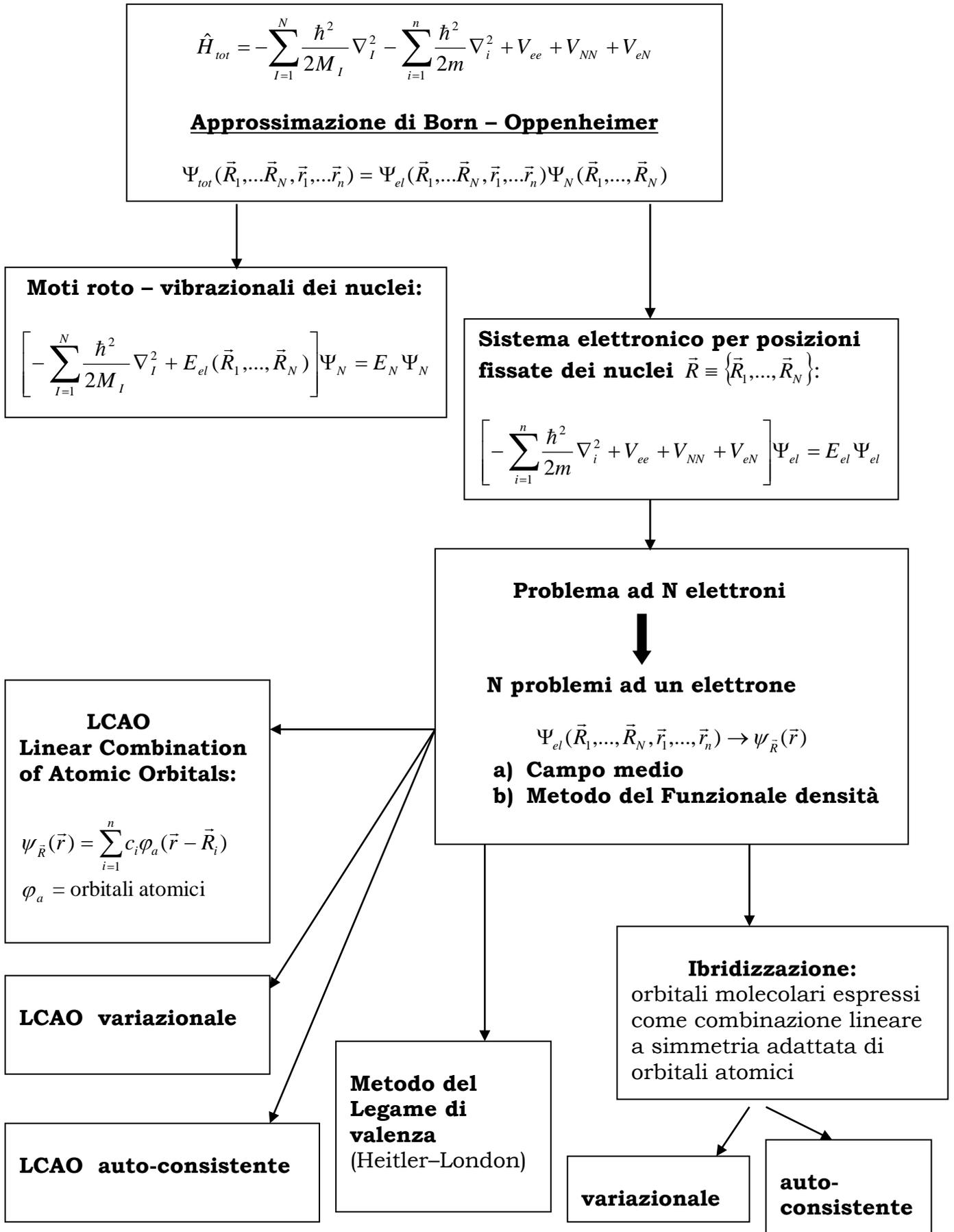
Una volta calcolati, con vari metodi, gli orbitali molecolari, la funzione d'onda ad n elettroni sarà data da un determinante di Slater o da una combinazione lineare di determinanti, seguendo procedure simili ma in generale più complicate di quella incontrata nello studio degli atomi ad n elettroni.

Un'altra importante semplificazione viene dal poter spesso distinguere gli elettroni costituenti la molecola in **elettroni di core ed elettroni di valenza**. I primi, che nell'atomo isolato occupano le *shell* complete più interne, sono fortemente legati ai rispettivi nuclei (l'energia di legame di questi elettroni è molto maggiore dell'energia di dissociazione della molecola, $|\varepsilon_i| \gg D$) e restano praticamente indisturbati dalla formazione della molecola. Pertanto, con buona approssimazione, si può assumere che l'orbitale molecolare di questi elettroni, coincida sostanzialmente con l'orbitale atomico nell'atomo isolato. Gli elettroni di valenza invece, nelle *shell* esterne, essendo meno legati sono sensibili alla presenza di altri atomi nelle vicinanze (come sapete sono proprio questi elettroni che determinano il legame chimico e molte proprietà fisiche della molecola). Pertanto spesso nello studio del sistema elettronico di una molecola possiamo limitarci a calcolare solo gli orbitali molecolari per gli elettroni di valenza ed assumere gli elettroni di *core* descritti da orbitali atomici.

Un metodo molto importante per il calcolo degli orbitali molecolari è il **metodo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)**, che conoscete già, almeno nella sua versione più semplice, per averlo applicato allo studio dello stato fondamentale e dei primi stati eccitati dello ione molecolare H_2^+ . Secondo questo metodo, è possibile ottenere un'espressione approssimata degli orbitali molecolari scrivendoli come combinazioni lineari di orbitali atomici. Per determinare i coefficienti della combinazione lineare a volte sono sufficienti considerazioni di simmetria. Tuttavia in generale per il calcolo dei coefficienti si deve ricorrere al metodo variazionale. D'altra parte, è possibile introdurre anche altri parametri variazionali, oltre ai coefficienti della combinazione lineare, in modo da ottenere soluzioni adeguatamente accurate (**metodo LCAO variazionale**). Notiamo che è anche possibile utilizzare il metodo LCAO in associazione ad una procedura auto-consistente (**LCAO auto-consistente**) simile a quella illustrata nel caso atomico. In questo caso il metodo LCAO si limita a fornire l'approssimazione zero del set di funzioni di base con cui avviare la procedura iterativa. Uno schema riassuntivo dell'approccio che seguiremo per lo studio delle molecole è riportato alla pagina seguente.

Di seguito illustreremo le varie versioni del metodo LCAO applicandole al caso più semplice, quello della molecola di H_2^+ . Prima però è utile svolgere alcune considerazioni generali sulle proprietà di simmetria delle molecole biatomiche ed introdurre alcune notazioni usate per denotare gli orbitali molecolari e gli stati a molti elettroni di tali molecole.

SCHEMA RIASSUNTIVO



3.5 SIMMETRIA DELLE MOLECOLE BIATOMICHE E NOTAZIONI DEGLI STATI ELETTRONICI

Come è noto, una molecola è detta biatomica quando è composta da due atomi. In particolare si parla di molecola biatomica omonucleare quando i due atomi appartengono alla stessa specie chimica (cioè i due nuclei hanno lo stesso numero atomico). Si parla invece di molecola biatomica eteronucleare quando i due atomi appartengono a specie chimiche diverse.

La direzione della congiungente i due nuclei rappresenta una direzione privilegiata, detto asse della molecola, e le rotazioni intorno a questo asse lasciano invariate tutte le proprietà osservabili del sistema. Pertanto, in una molecola biatomica la simmetria non è sferica ma cilindrica. Il momento angolare orbitale totale \vec{L} non si conserva, ma si conserva solo L_z , cioè: $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Possiamo quindi classificare gli stati a molti elettroni Ψ in base agli autovalori di $L_z = M_l \hbar$, ossia in base ai valori del numero quantico $M_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Per lo stesso motivo, in approssimazione di campo medio (non più centrale!), il momento angolare del singolo elettrone \vec{l} non si conserva, ma si conserva solo l_z , cioè: $[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$. Pertanto, possiamo classificare gli orbitali molecolari (funzioni di singola particella) ψ in base agli autovalori di $l_z = m_l \hbar$, ossia in base ai valori del numero quantico $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Tuttavia \hat{L}_z (o \hat{l}_z) non sono gli unici operatori che commutano con \hat{H} : infatti una riflessione in un qualunque piano contenente l'asse molecolare lascia invariato il sistema, quindi l'operatore σ_v associato a questa riflessione commuta con \hat{H} . Questo fatto rende irrilevante il verso di rotazione attorno all'asse z , cioè rende irrilevante il segno di L_z o di l_z (vedi figura 1). Pertanto, **l'energia E del sistema a molti elettroni dipende dal**

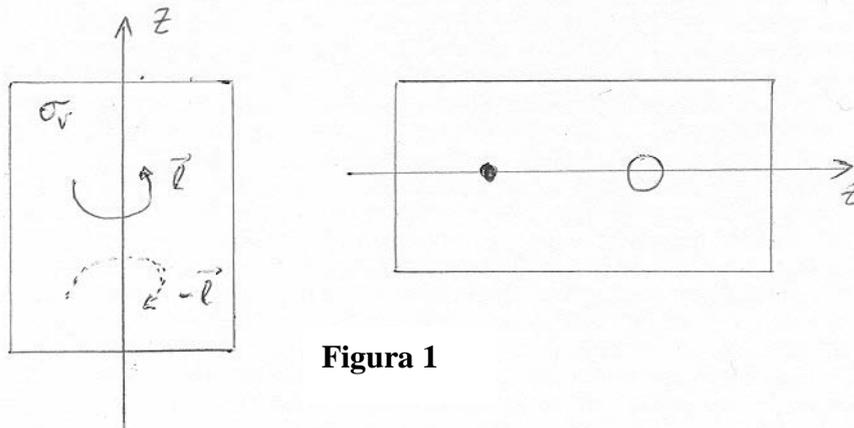


Figura 1

numero quantico $\Lambda = |M_l|$. Gli stati a molti elettroni Ψ sono quindi indicati con le lettere $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ a secondo dei valori di $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$ **rispettivamente.**

Similmente, in approssimazione di campo medio, l'energia ϵ dei livelli di particella singola, cioè l'energia dell'orbitale molecolare dipende oltre che dal

numero quantico principale n , anche dal numero quantico $\lambda = |m_l|$, in altri termini si ha: $\varepsilon_{n,\lambda}$. Di conseguenza, gli **orbitali molecolari** ψ sono indicati come $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ a secondo dei valori $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ rispettivamente (questa notazione riprende quindi quella della fisica atomica di chiamare stati s, p, d, f, \dots gli stati con $l = 0, 1, 2, 3, \dots$). Pertanto tutti gli stati con $\lambda \neq 0$ sono degeneri 2 volte rispetto a $\pm m_l$.

Se si tiene conto dello spin, si ha che gli **stati σ presentano degenerazione 2**, e possono quindi essere occupati da due elettroni con spin opposto, mentre gli **stati π, δ, ϕ, \dots presentano degenerazione 4**, e possono quindi essere occupati da 4 elettroni.

Infine notiamo che le **molecole omonucleari** possiedono un **centro di simmetria**, di conseguenza l'operatore di inversione \hat{I} , che trasforma $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, lascia invariato il sistema e quindi commuta con \hat{H} . Pertanto, gli autostati dell'hamiltoniano elettronico \hat{H} devono essere anche autostati di \hat{I} cioè devono avere un comportamento definito per inversione, cioè una parità definita. Gli stati pari cioè tali che: $\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$ vengono detti "**gerade**" (dal tedesco) ed indicati con la lettera **g**, mentre gli stati dispari: $\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$ vengono detti "**ungerade**" e sono indicati con la lettera **u**:

$$\begin{cases} \text{se } \psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}) \Rightarrow \psi_{\text{pari}} \equiv \psi_g \\ \text{se } \psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r}) \Rightarrow \psi_{\text{dispari}} \equiv \psi_u \end{cases} \quad (17)$$

Complessivamente, per quanto riguarda gli orbitali molecolari, la notazione generale adottata per indicarli è la seguente: $(nl\lambda)$ in molecole senza un centro di simmetria, $(nl\lambda_{g/u})$ in molecole con un centro di simmetria. I numeri quantici nl che generalmente precedono λ (in alcuni testi, seguono) sono i **numeri quantici dell'orbitale atomico cui tende l'orbitale molecolare nel limite di atomi isolati**, cioè quando le distanze fra gli atomi costituenti la molecola sono infinite (questo è vero nel caso in cui l'orbitale molecolare sia riconducibile nel limite di atomi isolati ad un orbitale atomico con un definito valore di l , cosa non sempre possibile, come discuteremo in seguito).

Ricordiamo che in approssimazione di campo medio centrale gli orbitali atomici possono scriversi come:

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (18)$$

dove:
$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{\pm im_l \varphi} \quad (19)$$

pertanto la distribuzione di probabilità di presenza di un elettrone in uno stato ψ_{nlm_l} è indipendente dall'angolo φ , infatti si ha:

$$|\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)|^2 = F_{nl}(r) \cdot \eta_{lm_l}(\vartheta)$$

($|Y_{m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$ non dipende dall'angolo φ). Tuttavia, siccome per costruire gli orbitali molecolari di una molecola biatomica quello che conta è $|m_l|$ e non m_l , è utile considerare gli orbitali atomici:

$$\Psi_{nl|m_l|}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot [aY_{m_l}(\vartheta, \varphi) \pm bY_{l-m_l}(\vartheta, \varphi)] \quad (20)$$

Per questo motivo, combinando Y_{11} con Y_{1-1} , sono stati introdotti gli orbitali² p_x e p_y . Notiamo però che la (20) fornisce in generale una distribuzione di probabilità di presenza che dipende sia da θ che da φ :

$$|\Psi_{nl|m_l|}(\vec{r})|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \cdot [aY_{m_l}(\vartheta, \varphi) \pm bY_{l-m_l}(\vartheta, \varphi)]^2 = F(r) \cdot \eta'_{l,|m_l|}(\vartheta, \varphi)$$

Tuttavia, in virtù delle (18) e (19), negli stati atomici con $m_l = 0$ e quindi negli orbitali molecolari costruiti come loro combinazione lineare (**orbitali σ**) la **distribuzione di probabilità di presenza dell'elettrone** non dipende da φ ma solo da ϑ quindi è **invariante per rotazione attorno all'asse della molecola**. Gli orbitali molecolari σ sono gli unici orbitali molecolari ad esibire questa proprietà. Tutti gli altri tipi di orbitale molecolare forniscono una distribuzione di probabilità di presenza dell'elettrone che dipende sia da θ che da φ .

Se definiamo come piano nodale di una funzione, un piano in cui la funzione è identicamente nulla: $\psi \equiv 0$, è facile rendersi conto che per gli orbitali molecolari σ non esistono piani nodali contenenti l'asse della molecola.

Inoltre, gli orbitali molecolari che hanno piani nodali perpendicolari all'asse della molecola e passanti per il centro della molecola sono detti antileganti, e sono indicati con l'aggiunta di un simbolo *, ossia come $(nl\lambda_{g/u}^*)$ (* in questo contesto non va confuso con il simbolo di complesso coniugato). Infine notiamo che spesso è presente un simbolo + oppure - posto in alto a destra $(nl\lambda_{g/u}^{+/-})$: esso specifica il carattere pari o dispari dell'orbitale per riflessioni rispetto ad un piano verticale (contenente l'asse molecolare).

² NOTA: I nomi p_x e p_y derivano dal seguente fatto:

$$p_x = \text{cost}(-Y_{11} + Y_{1-1}) = \text{cost}'(\text{sen } \vartheta e^{i\varphi} + \text{sen } \vartheta e^{-i\varphi}) = 2\text{cost}' \text{sen } \vartheta \cos \varphi = 2\text{cost}' \frac{x}{r}$$

$$p_y = \text{cost} \cdot i \cdot (Y_{11} + Y_{1-1}) = \text{cost}' \cdot i \cdot (-\text{sen } \vartheta e^{i\varphi} + \text{sen } \vartheta e^{-i\varphi}) = 2\text{cost}' \text{sen } \vartheta \text{sen } \varphi = 2\text{cost}' \frac{y}{r}$$

mentre per $m_l = 0$ si ha: $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$.