

3.8 MOLECOLA DI IDROGENO

Dopo lo ione idrogeno molecolare, la molecola più semplice è quella di idrogeno che è costituita da **due protoni e due elettroni**. Tuttavia, rispetto ad H_2^+ , essa presenta una importante complicazione dovuta alla presenza di particelle identiche.

Anche in questo caso il punto di partenza è costituito dalla **approssimazione adiabatica**. Consideriamo pertanto i nuclei in posizioni fissate e studiamo gli **stati stazionari** del sistema elettronico.

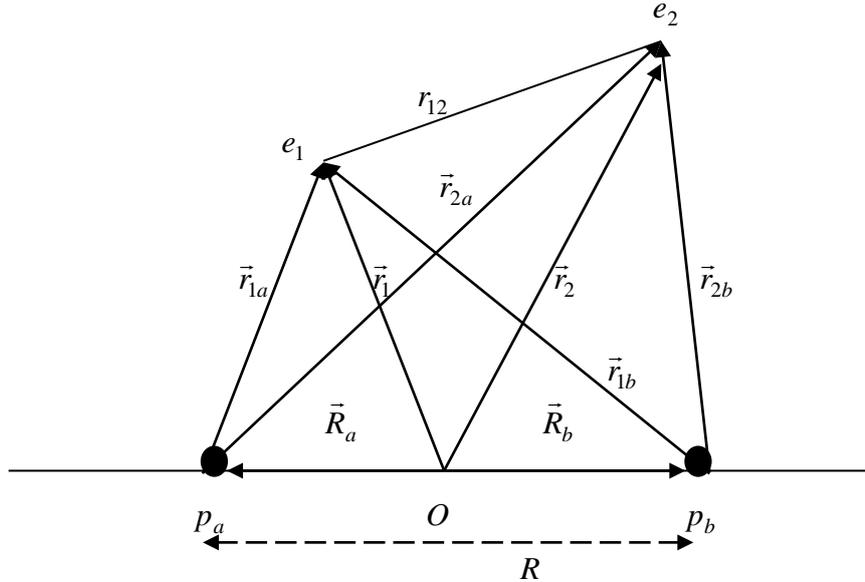


Figura 11
Molecola di idrogeno, H_2 .

Scegliamo l'origine del sistema di riferimento nel centro di massa che praticamente coincide con il punto medio fra le posizioni dei due protoni, indicati con p_a e p_b ed introduciamo le seguenti definizioni:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{1a} &= \vec{r}_1 - \vec{R}_a & \vec{r}_{1b} &= \vec{r}_1 - \vec{R}_b \\ \vec{r}_{2a} &= \vec{r}_2 - \vec{R}_a & \vec{r}_{2b} &= \vec{r}_2 - \vec{R}_b \\ r_{12} &= |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \end{aligned}$$

Mentre, come in precedenza, indichiamo con R la distanza internucleare: $R = |\vec{R}_b - \vec{R}_a|$. L'Hamiltoniano elettronico è dato da:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \quad (38)$$

dove i primi due termini sono gli operatori associati all'energia cinetica dei due elettroni, il terzo e quarto termine rappresentano l'energia potenziale dell'elettrone 1 rispettivamente nel campo del protone a e b , i successivi due termini rappresentano la stessa energia ma riferita all'elettrone 2 ed infine gli

ultimi due termini sono associati rispettivamente alla repulsione fra elettroni ed a quella fra protoni.

Da notare che essendo gli elettroni indistinguibili¹, non è possibile dire che l'elettrone 1 appartiene al protone a e quello 2 al protone b , di conseguenza gli indici sono stati introdotti solo per necessità matematica. In altri termini **gli atomi perdono la loro individualità e si ha un'entità nuova, la molecola**. In ogni caso, una volta introdotte l'approssimazione di campo medio e le funzioni di particella singola, possiamo esprimere l'orbitale molecolare come combinazione lineare di orbitali atomici, adottando il metodo LCAO illustrato nel paragrafo precedente.

Per analizzare in maniera semplice gli stati elettronici di minore energia (stato fondamentale e primo stato eccitato) di H_2 possiamo utilizzare i risultati ottenuti per la molecola H_2^+ che stabiliscono che l'orbitale molecolare con energia più bassa è quello $1s\sigma_g$. Pertanto, **in prima approssimazione, possiamo assumere che lo stato fondamentale di H_2 corrisponda alla configurazione $(1s\sigma_g)^2$** , ossia che gli orbitali molecolari dei due elettroni siano:

$$\begin{aligned} 1s\sigma_g(\vec{r}_1) &= \text{cost}[\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})] \\ 1s\sigma_g(\vec{r}_2) &= \text{cost}[\varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b})] \end{aligned} \quad (39)$$

Ovviamente, dobbiamo tener conto della richiesta di antisimmetria della funzione d'onda a molti elettroni rispetto allo scambio degli indici dei due elettroni, imposta dal principio di Pauli. Pertanto esprimiamo la funzione d'onda del sistema elettronico nello stato fondamentale come un determinante di Slater:

$$\Psi_{g.s.}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\sigma_g(\vec{r}_1)\alpha(1) & 1s\sigma_g(\vec{r}_1)\beta(1) \\ 1s\sigma_g(\vec{r}_2)\alpha(2) & 1s\sigma_g(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (40)$$

dove α e β sono gli autostati di spin del singolo elettrone corrispondenti rispettivamente ad $m_s = 1/2$ ed a $m_s = -1/2$. Svolgendo il determinante si ottiene:

$$\boxed{\Psi_{g.s.}(1,2) = 1s\sigma_g(\vec{r}_1)1s\sigma_g(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot X_A(\vec{s}_1, \vec{s}_2)} \quad (41)$$

dove:

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv 1s\sigma_g(\vec{r}_1)1s\sigma_g(\vec{r}_2) = (\text{cost})^2 [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})][\varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b})]$$

e dove X_A indica lo stato di singoletto, ossia l'autostato di \hat{S}^2 (operatore modulo quadro dello spin totale dei due elettroni) corrispondente a spin totale nullo. Adottando la notazione introdotta al paragrafo 3.5, lo stato (41) è uno stato $^1\Sigma_g^+$ (dove i segni + o - indicano la parità rispetto a riflessioni σ_v

¹ NOTA: nel caso particolare di una molecola biatomica omonucleare anche i due nuclei lo sono.

rispetto a piani passanti per l'asse della molecola). Sottolineamo il fatto che lo **stato fondamentale** deve essere uno stato di **singoleto** in conseguenza del fatto che la parte orbitale è la stessa per i due elettroni e pertanto i due elettroni devono avere orientazioni opposte dello spin, in modo da soddisfare il principio di Pauli. Notiamo che la costante nelle (39) è determinata dalla condizione di normalizzazione:

$$\int |\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$$

Definendo anche in questo caso l'integrale di *overlap*:

$$S = \int \varphi_{1s}^*(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b}) d\vec{r}_1 = \int \varphi_{1s}^*(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) d\vec{r}_2 \quad (42)$$

si ottiene:

$$(\text{cost}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Possiamo quindi riscrivere la parte spaziale della funzione d'onda dello stato fondamentale come:

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2(1+S)} [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})] + \frac{1}{2(1+S)} [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b})] \equiv \Psi^{\text{cov}} + \Psi^{\text{ion}} \quad (43)$$

Notiamo che il termine Ψ^{cov} rappresenta la situazione in cui per $R \rightarrow \infty$ a ciascuno dei due nuclei è associato un elettrone e quindi l'orbitale atomico 1s, potenzialmente occupabile da due elettroni, è occupato da un solo elettrone "spaiato". Questo tipo di funzione d'onda è associata al cosiddetto **legame covalente**, caratterizzato da una elevata probabilità di presenza elettronica nella regione interatomica e da una distribuzione di probabilità simmetrica rispetto al centro del legame. Invece Ψ^{ion} corrisponde alla situazione in cui per $R \rightarrow \infty$ entrambi gli elettroni sono legati ad uno solo dei due nuclei e quindi uno degli orbitali atomici è completamente occupato mentre l'altro è vuoto. Questo tipo di legame, detto **legame ionico**, è associato ad una distribuzione asimmetrica della probabilità di presenza elettronica lungo la direzione di legame, ossia ad un **trasferimento di carica** fra gli atomi coinvolti.

Considerando il valore di aspettazione di \hat{H} nello stato $\Psi_{g.s.}$ troviamo l'energia dello stato fondamentale:

$$E_{g.s.}^{LCAO}(R) = \langle \Psi_{g.s.}, \hat{H} \Psi_{g.s.} \rangle \quad (44)$$

Dopo calcoli un poco laboriosi si ottiene l'andamento di $E_{g.s.}^{LCAO}(R)$ riportato in Fig. 12. In particolare, si ottengono i seguenti valori: $R_0^{LCAO} = 0.80 \text{ \AA}$ e $D^{LCAO} = 2.67 \text{ eV}$, rispettivamente per la distanza di legame e l'energia di

dissociazione, da confrontare con i valori sperimentali: $R_0^{sper} = 0.74A^\circ$ e $D^{sper} = 4.72eV$.

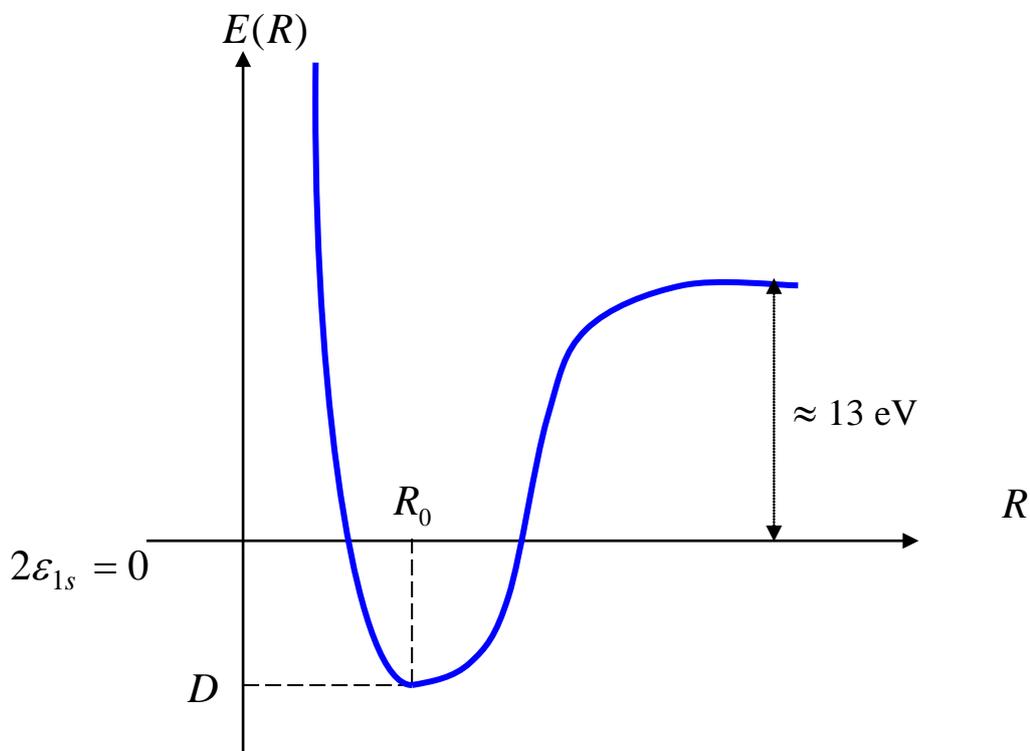


Figura 12

Energia dello stato fondamentale della molecola di H_2 in funzione della distanza internucleare R calcolata assumendo entrambi gli elettroni nell'orbitale molecolare LCAO di H_2^+

Notiamo innanzitutto, che $R_0^{H_2} < R_0^{H_2^+}$. Questa riduzione della distanza di legame nella molecola di H_2 è dovuta alla presenza di **due elettroni nell'orbitale legante**, la qual cosa scherma la repulsione fra protoni in maniera nettamente maggiore rispetto al caso in cui tale azione di schermo è affidata ad un solo elettrone. Di conseguenza il **legame molecolare nella molecola di H_2 è più forte di quello presente nello ione molecolare H_2^+** , come testimoniato anche dai valori dell'energia di dissociazione D di queste due molecole.

Notiamo anche, che la discrepanza fra i valori sperimentali e quelli forniti dal metodo LCAO è significativa ma comunque accettabile (almeno per quanto riguarda il valore della distanza di legame). Tuttavia, a differenza di quanto succede nel caso precedentemente discusso dello ione idrogeno molecolare H_2^+ , tale **discrepanza peggiora per grandi R** . Infatti, come evidenziato in Fig. 12, per $R \rightarrow \infty$ l'energia elettronica deve tendere alla somma delle energie elettroniche di due atomi isolati:

$E_{g.s.}(R \rightarrow \infty) = 2 \times 13.605 eV$, pertanto la curva in figura dovrebbe andare a zero, invece di tendere ad un valore positivo.

Le causa di questo comportamento asintotico non corretto consiste nel fatto che la forma (43) di $\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1s\sigma_g(\vec{r}_1)1s\sigma_g(\vec{r}_2)$ contiene, con peso uguale, termini ionici e termini covalenti. In effetti per $R \rightarrow \infty$ lo stato fondamentale non deve avere contribuito dei termini ionici che rappresenterebbero stati altamente eccitati: dobbiamo fornire un'energia di $13.605 eV$ per strappare un elettrone nello stato $1s$ di un atomo di H, ma dal legame dell'elettrone strappato con l'altro atomo (neutro) l'energia liberata è solo $0.75 eV$ (energia di legame dello ione H^-). Quindi la situazione $H^+ + H^-$ rappresenta uno stato eccitato, con un'energia nettamente maggiore ($\approx 13 eV$) rispetto all'energia di due atomi neutri. Pertanto, il contributo del termine ionico innalza il valore calcolato di $E_{g.s.}$.

Risultati migliori si ottengono con il metodo **LCAO variazionale**, per esempio trattando i coefficienti delle $\varphi(\vec{r})$ come parametri variazionali o introducendo altri parametri variazionali nelle $\varphi(\vec{r})$ (similmente alla procedura illustrata in precedenza nel caso dello ione idrogeno molecolare) oppure considerando combinazioni lineari di determinanti Slater o anche, più semplicemente, considerando:

$$\Psi_S = \Psi^{cov} + \kappa \Psi^{ion} \quad (45)$$

con κ parametro variazionale. Utilizzando quest'ultimo approccio, si trova che un buon accordo con i dati sperimentali si ottiene per $\kappa=0.2$, ossia in corrispondenza di un contributo ionico che pesa circa un 20% (quando $R \cong R_0$).

Notiamo che quando i due elettroni occupano orbitali molecolari diversi (come può accadere per gli **stati eccitati**) sono possibili anche stati di **tripletto** (spin totale 1) oltre che stati di **singoletto** (spin totale nullo). A titolo di esempio, consideriamo la configurazione in cui un elettrone si trova nello stato legante $1s\sigma_g$ e l'altro nell'orbitale antilegante $1s\sigma_u^*$. Una situazione di questo tipo **non corrisponde ad una molecola stabile**, per effetto del ruolo destabilizzante esercitato dall'elettrone nell'orbitale antilegante. Quindi anche nelle molecole, come negli atomi, l'accoppiamento degli spin elettronici determina in modo indiretto ma essenziale l'energia del sistema. In particolare, **l'accoppiamento degli spin elettronici determina la stabilità molecolare, ossia l'esistenza e la profondità del minimo di energia in funzione della distanza interatomica.**

Altri possibili stati eccitati della molecola corrispondono alle configurazioni $(1s\sigma_g)^1(2s\sigma_g)^1$ oppure $(1s\sigma_g)^1(2p\sigma_g)^1$ e simili. In questo caso, gli orbitali occupati sono tutti leganti, pertanto queste configurazioni danno origine ad uno **stato stabile** della molecola (l'energia $E(R)$ presenta un minimo per un certo valore R_0^* della distanza nucleare). Ovviamente, in questi stati eccitati l'energia di dissociazione D^* è minore di quella

corrispondente allo stato fondamentale, mentre la distanza di legame è maggiore: $R_0^* > R_0$.

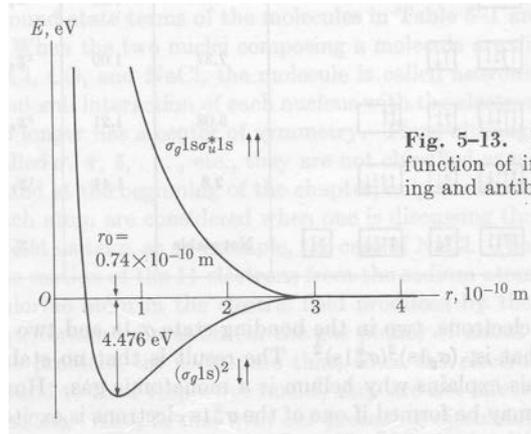


Figura 13

Energia dello stato fondamentale e del primo stato eccitato della molecola H_2 in funzione della distanza internucleare calcolata con il metodo variazionale.

Un altro metodo utile per studiare molecole con legame prevalentemente covalente è quello proposto da **Heitler e London**, noto anche come **metodo del legame di valenza o covalente**. Il punto di partenza di questo metodo è l'idea che il legame molecolare covalente si instauri fra coppie di atomi che, quando sono isolati, **presentano una struttura abbastanza simile della sub-shell esterna ed hanno uno o più orbitali atomici singolarmente occupati** (in altri termini, come si usa dire, atomi con elettroni "spaiati"). Al diminuire della distanza interatomica tali coppie di orbitali atomici danno origine a coppie di orbitali molecolari, dei quali i più bassi in energia sono occupati da due elettroni con spin opposto. In questo caso, si dice che l'orbitale molecolare è saturato dai due elettroni e che gli elettroni sono messi in comune fra i due atomi. Il legame è tanto più forte quanto più si sovrappongono gli orbitali atomici della coppia di atomi che interagisce (**principio di massimo overlap**).

Illustriamo questo metodo considerando di nuovo la molecola H_2 . Riscriviamo \hat{H} , espresso dalla (12), come $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, dove:

$$\hat{H}_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1a}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2b}} \right) \quad (46)$$

$$\hat{H}' = -\frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Per R molto grande possiamo considerare il termine \hat{H}' come una perturbazione. Lo stato fondamentale imperturbato corrisponde quindi alla

situazione $R \rightarrow \infty$. Tale stato deve avere la forma Ψ^{cov} , definita in precedenza (per $R \rightarrow \infty$ l'integrale di *overlap* è nullo):

$$\Psi_{g.s.}^0 = \Psi^{\text{cov}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})] \chi_A(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad (47)$$

Notiamo che:

$$\Psi^{\text{cov}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) + \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})] = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (47')$$

l'ultima uguaglianza serve a sottolineare la parità della Ψ^{cov} rispetto all'inversione degli assi, mentre la penultima uguaglianza evidenzia il carattere simmetrico della funzione rispetto allo scambio degli indici dei due elettroni², in altri termini Ψ^{cov} è **sia simmetrica rispetto all'operazione di inversione degli assi che rispetto allo scambio degli indici dei due elettroni**. La funzione d'onda completa $\Psi_{g.s.}^0(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2)$ corrisponde quindi ad uno stato di singoletto $^1\Sigma_g$ del sistema elettronico.

D'altra parte possiamo anche considerare:

$$\Psi'^{\text{cov}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) - \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b})] = \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (48)$$

che corrisponde a stati di tripletto $^3\Sigma_u$:

$$\Psi_{g.s.}'^0 = \Psi'^{\text{cov}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \Psi_u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$$

Per $R \rightarrow \infty$, $\hat{H}' = 0$ e l'energia imperturbata è la somma delle energie di due atomi di idrogeno nello stato fondamentale, cioè $E^0(1s)^2 = 2 \times 13.605 eV$. In questo limite gli stati $^1\Sigma_g$ e $^3\Sigma_u$ hanno la stessa energia, pertanto l'autovalore imperturbato E^0 è degenere. Per R finito l'*overlap* fra gli orbitali atomici è non nullo ed il fattore di normalizzazione corretto diventa:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}$$

con S sempre dato dalla (42). Applicando la teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine, si ottiene che il livello degenere E^0 viene separato in due livelli per effetto delle correzioni:

$$E_g^{(1)}(R) = \langle \Psi_g, \hat{H}' \Psi_g \rangle$$

$$E_u^{(1)}(R) = \langle \Psi_u, \hat{H}' \Psi_u \rangle$$

si ottiene:

² Nota: porre attenzione nell'uso dei termini simmetrico/antisimmetrico. Occorre sempre avere chiaro rispetto a quale operazione si riferisce il carattere simmetrico/antisimmetrico: **simmetria per inversione delle coordinate spaziali** ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) dovuta alla presenza di un centro di inversione o **simmetria per scambio degli indici delle particelle** dovuta all'identità delle particelle stesse. **Non confondere.**

$$E_{g/u}(R) = E^0(1s)^2 + \frac{C \pm J}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{R} \quad (49)$$

(dove il segno + corrisponde allo stato g mentre il segno - allo stato u). Le quantità C e J che figurano nella (49) sono definiti come:

$$C = \int |\varphi_{1s}(\vec{r}_{1a})|^2 |\varphi_{1s}(\vec{r}_{2b})|^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$J = \int \varphi_{1s}(\vec{r}_{1a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2a}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{1b}) \varphi_{1s}(\vec{r}_{2b}) \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (50)$$

e sono detti rispettivamente **integrale coulombiano** ed **integrale di scambio**, per motivi simili a quelli discussi nello studio dell'atomo di elio. Si trova che $C < 0$ e $J < 0$, quindi $E_g(R) < E_u(R)$ per ogni valore di R .

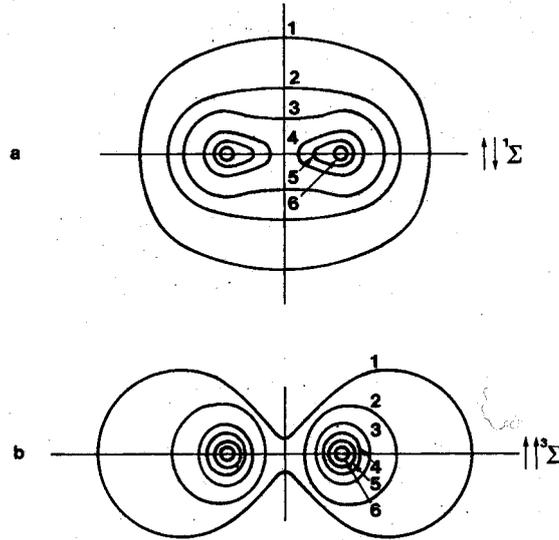


Figura 14

Curve di isodensità elettronica di H_2 in un piano che contiene i nuclei. a : stato fondamentale, stabile (singoletto); b : stato non legato (tripletto).

Si può vedere che $E_g(R)$ presenta un minimo, per cui Ψ_g rappresenta uno stato stabile della molecola (del tipo $^1\Sigma_g^+$). Si trova inoltre che $R_0 = 0.8 A^0$ e $D = 3.14 eV$, quindi l'accordo con il valore sperimentale dell'energia di dissociazione è nettamente migliore di quanto calcolato con il metodo LCAO.

Le curve di isodensità elettronica sono riportate in Fig.14 per $R = R_0$ (e sono simili a quelle per H_2^+). Nello stato stabile esiste quindi un'alta densità nel piano mediano perpendicolare all'asse della molecola, l'opposto succede per lo stato instabile di tripletto.

Concludendo questa discussione sulla molecola di idrogeno è bene sottolineare nuovamente le considerazioni fisiche alla base del metodo di **Heitler-London** e della sua interpretazione del **legame covalente**. Tale legame si instaura fra coppie di atomi che, quando sono isolati presentano:

- 1) **una struttura abbastanza simile della sub-shell esterna**
- 2) **uno o più orbitali atomici singolarmente occupati.**

Al diminuire della distanza interatomica tali coppie di orbitali atomici danno origine a coppie di orbitali molecolari. Di ogni coppia di MO, l'orbitale più basso in energia è occupato da due elettroni con spin opposto. Il **legame è tanto più forte quanto più si sovrappongono gli orbitali atomici** della coppia di atomi che interagisce. Queste considerazioni sono alla base del cosiddetto **principio di massimo overlap**, che risulta utile per una semplice comprensione qualitativa della struttura di molte molecole poliatomiche, che discuteremo al paragrafo 3.11. Uno studio più approfondito degli stati elettronici delle molecole, biatomiche o poliatomiche, è al di fuori dello scopo di questo corso. Per esso si rinvia ai testi citati nella bibliografia in coda al paragrafo 3.10.

3.9 ALTRE MOLECOLE BIATOMICHE: OMONUCLEARI

Cominciamo questa discussione prendendo in esame le molecole omonucleari. Questo tipo di molecole sono tutte caratterizzate dalla presenza di un centro di simmetria per inversione delle coordinate spaziali, il legame molecolare è prevalentemente di tipo covalente e la comprensione qualitativa delle loro proprietà può essere ottenuta estendendo l'analisi ed i risultati discussi per la molecola di H_2 .

Iniziamo considerando le molecole **a tre elettroni**. Un esempio di questo tipo di molecole è lo **ione elio molecolare** He_2^+ , con configurazione elettronica $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)$ nello stato fondamentale. In questo caso, due elettroni presentano spin accoppiati $\uparrow\downarrow$ nell'orbitale legante ed uno solo occupa l'orbitale antilegante. Lo stato fondamentale elettronico è quindi caratterizzato da $\Lambda=0, S=\frac{1}{2}$ e simmetria per inversione u , quindi lo stato fondamentale è del tipo $^2\Sigma_u$ (ricordiamo che la notazione è $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$). L'energia di dissociazione dello ione elio molecolare è $3.1eV$, minore quindi di quella della molecola H_2 ($D_{H_2} = 4.72eV$), e questo a causa dell'occupazione di un orbitale antilegante, la qual cosa riduce la stabilità del sistema.

Un'altra molecola a tre elettroni è lo **ione negativo idrogeno molecolare** H_2^- che possedendo cariche nucleari più piccole rispetto a quella di He_2^+ ha un'energia di dissociazione più piccola e tempi di vita più brevi (gli elettroni

sono meno attratti dai nuclei e di conseguenza sono meno localizzati nella regione centrale della molecola).

Fra le possibili molecole a **quattro elettroni** consideriamo He_2 con configurazione elettronica $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)^2$. In questo caso, l'occupazione da parte di due elettroni degli orbitali antileganti innalza l'energia totale della molecola che diviene maggiore di quella degli atomi isolati, quindi **la molecola non è stabile**: infatti, il gas di elio è costituito da atomi e non da molecole (gas monoatomico).

Esiste invece uno **stato legato eccitato** $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u^*)(2s\sigma_g)$, che possiamo indicare come He_2^* , ma la molecola che si ottiene si dissocia facilmente (stato legato metastabile). Infatti, nel momento in cui il sistema elettronico decade dallo stato eccitato allo stato fondamentale, la molecola si dissocia.

Molecole di questo tipo, in cui l'instaurarsi del legame molecolare è possibile solo nello stato eccitato elettronico, sono dette **eccimeri** (la parola deriva dalla condizione di dimeri eccitati che caratterizza queste molecole). **Tali molecole hanno un tempo di vita molto breve** $\tau \approx 10^{-13}$ sec. Poiché lo stato fondamentale è instabile, in pratica esso è sempre vuoto. Quindi, anche poche molecole nello stato eccitato sono sufficienti a instaurare la condizione di inversione di popolazione. Questa caratteristica rende gli eccimeri dei mezzi attivi ideali per i laser. Per un eccimero, la frequenza della radiazione laser è data dalla differenza di energia tra di due livelli fra cui avviene il decadimento. Tipicamente, i laser ad eccimeri emettono radiazione di lunghezze d'onda nella regione ultravioletta ($\lambda < 400\text{nm}$). I primi laser ad eccimeri sono stati ottenuti con eccimeri di gas nobili (per esempio, uno dei primi laser ad eccimeri utilizzava l'eccimero Ne_2^* con emissione laser caratterizzata da $\lambda = 170\text{ nm}$). Oggi i laser ad eccimeri spesso utilizzano gli alogenuri di gas nobili, che emettono radiazioni da 175nm (ArCl) a 351nm (XeF).

In generale, considerando una generica molecola biatomica omonucleare possiamo affermare che:

1. La **stabilità** della molecola dipende dal **numero di coppie** di elettroni che occupano orbitali leganti relativamente al numero di coppie che occupano orbitali antileganti:

$$\Delta n = n_{leg} - n_{antileg}$$

Se $\Delta n = 0$ la molecola non si forma, questo è il caso di He_2 , Be_2 , Ne_2 etc. (tutti i gas nobili sono monoatomici).

2. Naturalmente il valore di D , energia di dissociazione, dipende non solo da Δn ma anche dalle caratteristiche specifiche dello **spettro di particella singola**, cioè dall'ordine e dalla separazione dei livelli energetici e dalle caratteristiche degli orbitali molecolari corrispondenti.

3. Quasi tutti gli stati fondamentali delle molecole biatomiche omonucleari sono stati di singoletto, cioè $S = 0$, pertanto la quasi totalità delle molecole biatomiche omonucleari **non presenta momento di dipolo magnetico permanente**. D'altra parte, data la presenza di simmetria per inversione, le molecole omonucleari **non hanno nemmeno un momento di dipolo elettrico**, il che le rende, come vedremo in seguito, otticamente inattive.

La **tabella** successiva, mostra le configurazioni elettroniche ed altre informazioni relative alle molecole biatomiche omonucleari composte con i primi 10 elementi. Questa tabella evidenzia come gli orbitali molecolari $2p\pi_u$ sia più basso in energia di quello $2p\pi_g^*$. A prima vista può sorprendere che un orbitale molecolare dispari sia legante (e quindi comporti un'energia più bassa) mentre un orbitale pari sia antilegante (e quindi associato ad un'energia maggiore). Per chiarire ciò è bene considerare quanto illustrato nelle figure 13 e 13bis.

Dall'esame della tabella 1 e dalle considerazioni successive, si può comprendere come alcune importanti proprietà di una molecola (come ad esempio il momento magnetico elettronico) siano determinate dalle caratteristiche dell'ultimo orbitale molecolare occupato, detto **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)** e del primo orbitale molecolare vuoto, detto **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)**, nonché dalla loro separazione in energia.

Infatti, nelle maggior parte delle molecole biatomiche omonucleari, **HOMO** è un orbitale molecolare di tipo σ ed esso risulta occupato **da due elettroni con spin appaiati** $\uparrow\downarrow$. Quando questo si verifica, lo stato fondamentale della molecola è uno stato di singoletto (lo spin totale elettronico è nullo) e la molecola non ha un momento di dipolo magnetico elettronico (ovviamente può avere un momento di dipolo magnetico associato al nucleo). Queste molecole sono quindi **diamagnetiche**.

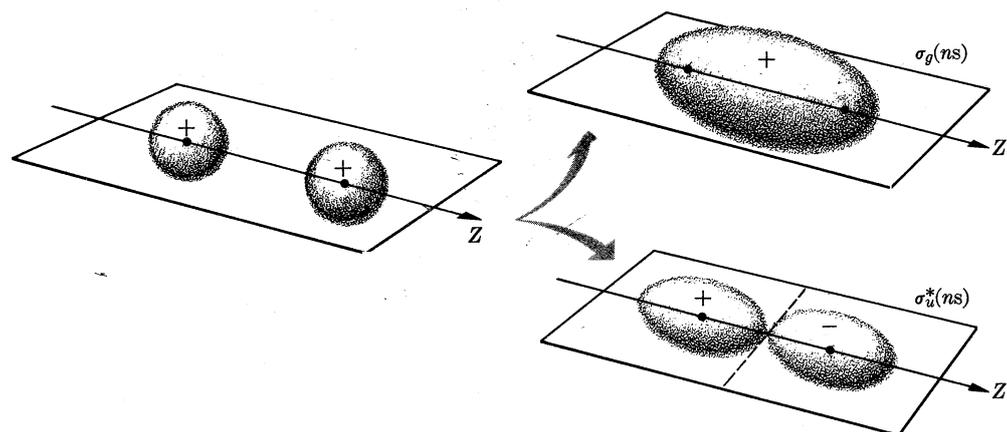
Fanno eccezione **poche molecole**, fra cui He_2^+ , B_2 e O_2 che sono **paramagnetiche**, possiedono cioè un momento di dipolo magnetico permanente. Nel caso di He_2^+ il momento magnetico è dovuto alla presenza di **un solo elettrone** (quindi spaiato) nell'orbitale antilegante $1s\sigma_u^*$. Nel caso di B_2 e O_2 si verifica invece che gli **HOMO sono i due orbitali degeneri di tipo π** . Quindi nel caso di B_2 il momento magnetico elettronico è dovuto ai **due elettroni con spin parallelo** che occupano i due orbitali degeneri $2p\pi_u$ mentre nel caso di O_2 i due elettroni occupano gli orbitali $2p\pi_g^*$. Infatti, in queste due molecole, esistendo 2 orbitali π degeneri energeticamente, è possibile ospitare nello stesso livello di energia due elettroni con spin parallelo e non è quindi vantaggioso energeticamente spendere energia per l'accoppiamento degli spin (energia di scambio) visto che esistono stati "a costo zero" cioè degeneri in energia. Quando invece l'ultimo orbitale ad essere occupato è un orbitale σ l'accoppiamento fra gli spin rappresenta la "meno costosa" fra le soluzioni possibili.

Electronic Configuration of Homonuclear Diatomic Molecules

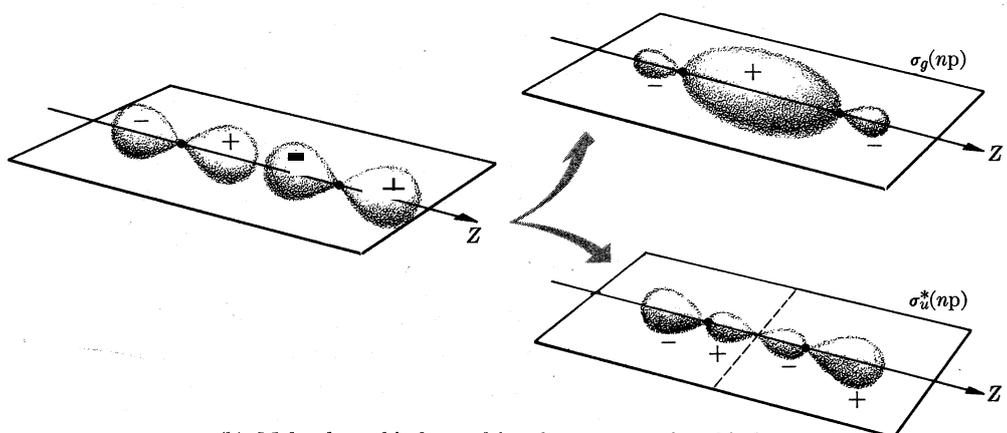
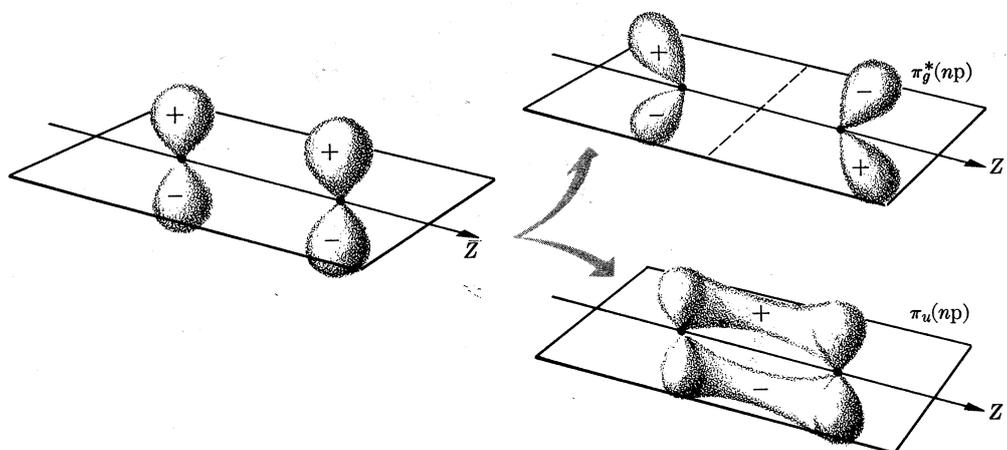
Molecule	Configuration								Dissociation energy, eV	Bond length, Å	Ground state
	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u^* 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u^* 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	$\pi_g^* 2p$	$\sigma_u^* 2p$			
H_2^+	\uparrow								2.65	1.06	$^2\Sigma_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$								4.48	0.74	$^1\Sigma_g$
He_2^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow							3.1	1.08	$^2\Sigma_u$
He_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$							Not stable		$^1\Sigma_g$
Li_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$						1.03	2.67	$^1\Sigma_g$
Be_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					Not stable		$^1\Sigma_g$
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$				3.6	1.59	$^3\Sigma_g$
C_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$				3.6	1.31	$^1\Sigma_g$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			7.37	1.09	$^1\Sigma_g$
O_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		5.08	1.21	$^3\Sigma_g$
F_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$		2.8	1.44	$^1\Sigma_g$
Ne_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Not stable		$^1\Sigma_g$

Tabella 1

Configurazioni elettroniche, energie di dissociazione, distanza di legame e notazione per la funzione d'onda a molti elettroni di molecole biatomiche omonucleari composte con i primi 10 elementi.



(a) Molecular orbitals resulting from s atomic orbitals

(b) Molecular orbitals resulting from p_z atomic orbitals**FIG. 13** Molecular orbitals in homonuclear diatomic molecules.

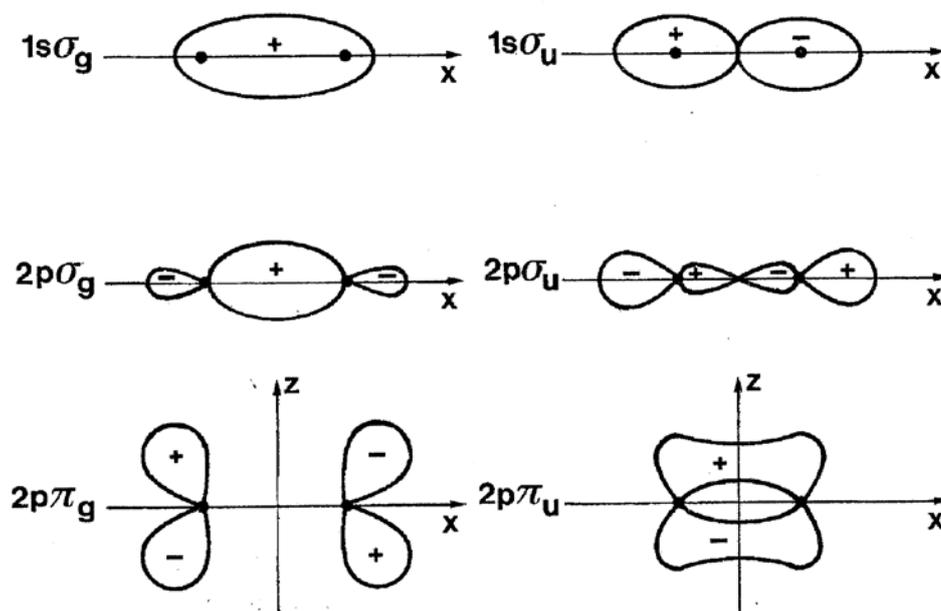


Figura 13 bis

Rappresentazione di orbitali molecolari ottenuti da combinazioni lineari di orbitali atomici s o p. Le superfici ombreggiate delimitano schematicamente le zone ad alta densità elettronica (facendo ricorso a diagrammi polari). I segni +/- indicano il segno delle funzioni orbitali nelle varie regioni dello spazio. Gli orbitali molecolari che presentano un piano nodale perpendicolare all'asse molecolare e passante per il centro della molecola sono antileganti

3. 10 MOLECOLE BIATOMICHE ETERONUCLEARI

Nelle molecole omonucleari fin qui discusse, data la simmetria della molecola, si instaura un legame covalente che comporta una parziale condivisione della carica elettronica da parte dei due atomi partecipanti al legame (carica che ha una grande probabilità di presenza nella regione centrale fra i due atomi stessi). Questo tipo di legame, che può essere studiato in un semplice schema LCAO, è comunque efficacemente descritto con il metodo di Heitler-London o, ancor meglio, con le versioni variazionali di entrambi questi metodi.

Il legame nelle molecole eteronucleari è invece in prevalenza di tipo ionico. Il **legame ionico** è caratterizzato da un trasferimento di carica elettronica da un atomo all'altro (dal catione all'anione). L'entità di questo trasferimento determina il grado di ionicità del legame.

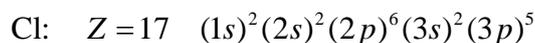
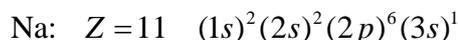
Da un punto di vista prevalentemente chimico, il grado di ionicità del legame è determinato dalla differenza di elettronegatività dei due atomi (ricordiamo che l'elettronegatività o affinità elettronica rappresenta l'energia

liberata da un atomo nell'acquisto di un elettrone nella sub-shell più esterna).

Da un punto di vista più fisico, il grado di ionicità è determinato dalla differenza di configurazione elettronica delle sub-shell occupate esterne degli atomi coinvolti oltre che dalla separazione in energia dei livelli corrispondenti, informazione che può essere sintetizzata nella differenza del numero di elettroni di valenza.

Come regola molto sommaria, si può dire che il legame fra atomi con differente numero di elettroni di valenza presenta almeno in parte un carattere ionico. I legami più fortemente ionici sono quelli che si verificano gli **alogenuri alcalini** (cioè tra elementi del gruppo **VII** e del gruppo **I**) nonché tra gli elementi dei gruppi **II - VI**.

Consideriamo, a titolo di esempio, la **molecola di NaCl** (cloruro di sodio in fase gassosa). Allo stato atomico si ha:



Dobbiamo quindi descrivere il comportamento di 11+17 elettroni nel campo dei nuclei di Na e di Cl.

Covalent				Ionic			
Molecule	D , eV	r_0 , Å	p , D	Molecule	D , eV	r_0 , Å	p , D
H ₂	4.48	0.74	0	NaCl	3.58	2.51	8.5
Li ₂	1.03	2.67	0	HCl	4.43	1.27	1.07
O ₂	5.08	1.21	0	LiH	2.5	1.60	5.88
N ₂	7.37	1.09	0	KBr	3.96	2.94	1.29
Cl ₂	2.47	1.99	0	KF	5.9	2.55	8.60
HI	3.06	1.61	0.38	CsCl	3.76	3.06	9.97
CO	11.11	1.13	0.12	KCl	4.92	2.79	8.0
NO	5.8	1.15	0.15	KI	3.0	3.23	9.24

* The molecules are grouped according to the dominant character of the bond. Electric dipole moments are expressed in *debyes* (D). One D is 3.3×10^{-30} m C.

Tabella 2

Energia di dissociazione D , lunghezza di legame r_0 e momento di dipolo elettrico per alcune molecole biatomiche (le molecole sono raggruppate a seconda del carattere dominante del legame).

Gli elettroni nelle shell interne con $n = 1$ ed $n = 2$, sia nel sodio che nel cloro, essendo fortemente legati, in prima approssimazione restano indisturbati anche quando la distanza R fra i due nuclei diventa piccola e confrontabile con la distanza di legame (dell'ordine di qualche Å°, Tab. 2). L'elettrone 3s del sodio è sotto l'azione di un potenziale nucleare $\frac{11e}{r}$ schermato dai 10 elettroni $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, pertanto approssimativamente avverte un potenziale medio proporzionale a e/r . Invece i 7 elettroni di valenza del cloro avvertono

un potenziale nucleare $\frac{17e}{r}$ schermato sempre dai 10 elettroni $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, pertanto su di essi agisce un potenziale effettivo proporzionale a $\frac{7e}{r}$.

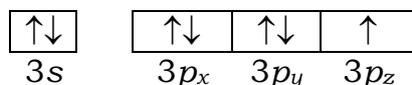
Di conseguenza, quando l'atomo di sodio e quello di cloro sono a distanza finita, l'elettrone 3s del sodio è maggiormente attratto dal nucleo di cloro (meno efficacemente schermato) anziché dal nucleo ben schermato del sodio stesso e questo spiega perché avviene il trasferimento di carica dal catione all'anione. D'altra parte il potenziale di ionizzazione del Na vale $5.14eV$ (costo in energia per strappare l'elettrone 3s) mentre l'affinità elettronica del Cl è $3.72eV$ (energia liberata nell'acquistare un elettrone). Dunque il costo in energia per passare dalla configurazione $Na + Cl$ (neutri, a distanza infinita) alla configurazione $Na^+ + Cl^-$ (carichi, sempre a distanza infinita) è $(5.14 - 3.72)eV = 1.42eV$. Questo costo in energia è però ampiamente compensato dall'energia liberata quando i due ioni si avvicinano (dell'ordine dei $5eV$ alla distanza di equilibrio).

Da quanto detto ci aspettiamo che la distribuzione di carica non sia simmetrica e che la molecola possieda un **momento di dipolo elettrico permanente**. Misurando questo momento di dipolo, possiamo stimare l'entità del trasferimento di carica e quindi il grado di ionicità della molecola. Per NaCl in fase gassosa $p = 2.8 \times 10^{-29} mC$ (Tab. 2). Se l'elettrone 3s del sodio fosse completamente trasferito avremmo:

$$p = eR_0 = (1.6 \times 10^{-19} C) \times (2.51 \times 10^{-10} m) \cong 4 \times 10^{-29} mC$$

Concludiamo quindi che solo il 75% dell'elettrone 3s del sodio è ceduto al cloro. In termini più corretti, possiamo dire che l'elettrone 3s spende circa il 75% del suo tempo in prossimità del cloro. Questo che abbiamo discusso, rappresenta un tipico esempio di legame ionico, ossia di legame fra due ioni con carica opposta legati dall'attrazione coulombiana.

Una stima approssimativa dell'energia della molecola nel suo stato fondamentale può essere ottenuta procedendo nel seguente modo. Consideriamo gli elettroni di valenza del cloro:



due elettroni occupano la sub-shell completa 3s, mentre i rimanenti 5 elettroni occupano i 6 stati 3p (tenendo conto della degenerazione dello spin). Dato che uno solo dei tre orbitali p_x , p_y , p_z non è saturato da due elettroni, è ragionevole assumere che l'orbitale non saturato sia il p_z (l'orbitale diretto lungo l'asse della molecola), infatti gli altri due, p_x e p_y , essendo perpendicolari all'asse sono equivalenti per motivi di simmetria. L'approccio più semplice per studiare la molecola di NaCl consiste quindi nel ritenere che anche gli elettroni che occupano i livelli 3s, 3p_x, 3p_y del cloro siano indisturbati dal legame molecolare e che questo coinvolga solo gli stati 3p_z del cloro e 3s del sodio.

Utilizzando il metodo LCAO possiamo procedere come per la molecola di H₂, solo che invece di costruire due orbitali molecolari come combinazione

lineare di due orbitali 1s centrati su ognuno dei due nuclei, consideriamo le seguenti due combinazioni lineari di un orbitale 3s del sodio e di un orbitale 3p_z del cloro:

$$\Psi(\vec{r}) = c_1 \varphi_{3s}(\vec{r}_a) + c_2 \varphi_{3p_z}(\vec{r}_a)$$

$$\Psi'(\vec{r}) = c'_1 \varphi_{3s}(\vec{r}_b) + c'_2 \varphi_{3p_z}(\vec{r}_a)$$

dove il suffisso *a* indica l'atomo di cloro e *b* l'atomo di sodio. Il primo stato, corrisponde nel limite $R \rightarrow \infty$ a due ioni carichi Na⁺ e Cl⁻, il secondo, sempre nello stesso limite, a due atomi neutri Na e Cl. I coefficienti c_1 , c_2 , c'_1 , c'_2 , sono determinati usando il metodo variazionale esposto in dettaglio nel caso di H₂⁺. In questo modo, possiamo stabilire quale fra i due stati corrisponde allo stato fondamentale del sistema elettronico e possiamo calcolare l'energia dello stato fondamentale, $E_{g.s.}(R)$, in funzione della distanza internucleare. Inoltre possiamo calcolare il rapporto $(c_2/c_1) \equiv \lambda$, che fissa la **percentuale relativa fra legame ionico e legame covalente**, sempre nello stato fondamentale della molecola:

$$\Psi_1 = c_1 [\varphi_{3s} + \lambda \varphi_{3p_z}]$$

Ovviamente stime più precise si ottengono con il metodo auto-consistente e tenendo conto che anche gli altri elettroni di valenza del cloro vengono influenzati dalla formazione della molecola (ed eventualmente anche gli elettroni di core di entrambi Na e Cl). Si ottiene per l'energia totale elettronica l'andamento riportato in figura 14.

- Per $R \cong 12.5A^0$ inizia il trasferimento di carica.
- Per distanze minori prevale l'attrazione coulombiana fra ioni.
- Per distanze inferiori ad R_0 predomina sia la repulsione elettrostatica fra cariche dello stesso segno sia quella dovuta all'indistinguibilità degli elettroni che impedisce loro di occupare stati già occupati (repulsione fra shell chiuse).

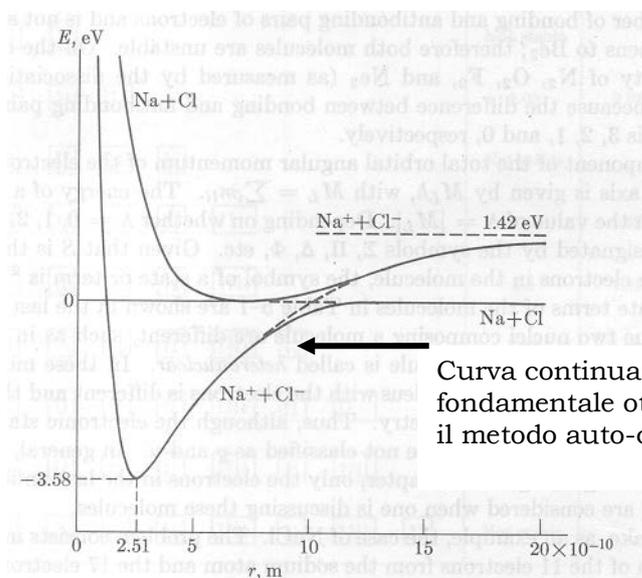


Figura 14

Energia totale elettronica della molecola di NaCl
in funzione della distanza internucleare

BIBLIOGRAFIA:

- 1) J. C. Slater, Teoria Quantistica della Materia, Zanichelli, Bologna, 1985.
- 2) J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 3) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Un. Press, New York, 1967.
- 4) M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press, New York, 1978.
- 5) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York, 1964.
- 6) R. Fieschi e R. de Renzi, Struttura della Materia, Nis, La nuova Italia Scientifica. Roma , 1995.
- 7) M. Alonso, E. J. Finn, Fundamental University Physics, III Quantum and Statistical Physics, Addison- Wesley, 1979.