

Molecole a molti atomi

Passaggio a coordinate normali

Il passaggio a coordinate normali è una tecnica incontrata in meccanica razionale e che per sistemi a molti corpi consente la separazione delle variabili (credo che le coordinate normali sono proprio le coordinate in cui è possibile separare le variabili, ma non sono sicuro).

Passando alle coordinate normali la funzione d'onda di un sistema a molti corpi si fattorizza in tanti termini ciascuno dei quali si riferisce ad una coordinata normale (o collettiva).

A questo punto abbiamo tante equazioni del moto unidimensionali ('a un corpo') che sono approcciabili (e infatti questo è un altro modo di definire la 'separazione di variabili').

Il procedimento è lo stesso in meccanica classica o quantistica, e ora lo applichiamo all'equazione di Schrödinger.

Supponiamo di avere una molecola con N atomi, e quindi N nuclei.

Supponiamo anche di aver risolto il problema a nuclei fissi, e studiamo il moto dei nuclei.

L'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei è del tipo

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} (q_1, \dots, q_{3N}) + [U(q_1, \dots, q_{3N}) - E] (q_1, \dots, q_{3N}) = 0$$

dove le $3N$ coordinate q_k sono quelle delle posizioni degli N nuclei, e la U è la funzione potenziale dovuta agli elettroni, ottenuta precedentemente, risolvendo il sistema nell'approssimazione a nuclei fissi (approssimazione adiabatica).

Dunque questa è l'Hamiltoniana 'completa' che abbiamo incontrato all'inizio dello studio delle molecole, prima di affrontare il metodo di Born-Oppenheimer.

Per semplificare il fatto che ogni nucleo potrebbe avere una massa diversa, e per rendere quindi l'equazione molto più simmetrica, passo ad altre coordinate così definite :

$$x_k = \sqrt{M_k} q_k.$$

La U è l'energia elettronica in funzione delle distanze internucleari. Sappiamo che (per gli stati leganti) questa energia ha un minimo, e quindi lo stato è di equilibrio.

Per semplicità supponiamo di sottrarre ad ogni coordinata la posizione di equilibrio, in modo che per tutte l'equilibrio si ha in zero.

Vogliamo dunque studiare le piccole oscillazioni intorno a queste configurazioni di equilibrio.

Questo lo facciamo sviluppando la U in serie di potenze rispetto a \vec{x} (vettore $3N$ -dimensionale) attorno alle posizioni di equilibrio.

Dunque lo sviluppo in serie della U è

$$U = U_0 + \sum_k \left. \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_k} \right|_{\mathbf{x}_k=0} \mathbf{x}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{x}_k \partial \mathbf{x}_j} \right|_{\substack{\mathbf{x}_k=0 \\ \mathbf{x}_j=0}} \mathbf{x}_k \mathbf{x}_j$$

ma possiamo liberarci dei primi due termini. Infatti, possiamo porre lo zero dell'energia in U_0 , in modo che il primo termine è nullo, e poi, ricordando che abbiamo sviluppato intorno ad un punto di minimo, anche la derivata prima è nulla, e così se ne va anche il secondo termine.

Rimane

$$U \approx \frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathbf{V}_{kj} \mathbf{x}_k \mathbf{x}_j$$

avendo posto :

$$\mathbf{V}_{kj} \equiv \sum_{k,j} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{x}_k \partial \mathbf{x}_j} \right|_{\substack{\mathbf{x}_k=0 \\ \mathbf{x}_j=0}} \quad (\text{matrice dinamica})$$

e rimanendo inteso che tutte le somme sono da 1 a $3N$.

Dunque l'equazione di Schrödinger diventa

$$-\sum_k \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_k^2} + \left[\frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathbf{V}_{kj} \mathbf{x}_k \mathbf{x}_j - E \right] = 0.$$

Ora, vediamo che il potenziale è una funzione quadratica dello spostamento dall'equilibrio.

Nel linguaggio di meccanica razionale è una *forma quadratica* !

Inoltre questa forma quadratica è definita positiva, in quanto stiamo in un minimo dell'energia, e dunque la concavità è 'verso l'alto', e dunque le derivate seconde sono tutte positive.

Da meccanica razionale sappiamo che una forma quadratica è sempre ortogonalmente diagonalizzabile, e cioè esiste sempre una matrice (operatore lineare) che chiameremo \mathbf{O} , la quale è ortogonale (cioè la cui trasposta coincide con l'inversa) :

$$\mathbf{O}^t = \mathbf{O}^{-1}$$

e che diagonalizza la forma quadratica :

$$\sum_{k,j} \mathbf{O}_{lk} \mathbf{V}_{kj} \mathbf{O}_{jm}^t = \sum_l \lambda_l^2 \delta_{lm} \quad (\text{vedi diagonalizzazione}).$$

Notiamo che essendo la forma quadratica definita positiva, gli autovalori (elementi sulla diagonale) sono positivi, e perciò li abbiamo rappresentati con dei quadrati.

Trasformazione di coordinate

Se applichiamo questa trasformazione anche alle coordinate passeremo a delle altre coordinate :

$$Q_l = \sum_k O_{lk}^t x_k \quad x_k = \sum_j O_{kj} Q_j$$

Per sapere come si trasforma l'equazione di Schrödinger con questa trasformazione (lineare) di coordinate, dobbiamo vedere cosa succede all'operatore differenziale dell'energia cinetica.

Dobbiamo tenere conto del fatto che la trasformazione è lineare, ma anche dello jacobiano della trasformazione.

Trasformazione dell'operatore di energia cinetica

Cominciamo a vedere come si trasforma la derivata prima :

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \sum_l \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

d'altra parte $\frac{\partial Q_l}{\partial x_k}$ è proprio l'elemento di matrice del cambiamento di riferimento tra le x e le Q :

$$\sum_l \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l} \equiv \sum_l O_{lk}^t \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

Allora la derivata seconda, e quindi l'operatore differenziale (energia cinetica) che compare nell'Hamiltoniana diventa

$$\sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \sum_k \sum_j \sum_l O_{kj}^t O_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_k \sum_j \sum_l O_{jk} O_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l}$$

ora utilizziamo il fatto che O è ortogonale e quindi la sua trasposta coincide con l'inversa :

$$= \sum_k \sum_j \sum_l O_{jk} O_{kl}^{-1} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l}$$

(il prodotto di una matrice per la sua inversa è per definizione la matrice identità)

$$= \sum_j \sum_l \mathbb{I}_{jl} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l}$$

$$= \sum_j \sum_l \delta_{jl} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_l \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2}$$

In definitiva abbiamo ottenuto che passando alle coordinate Q_l l'operatore di energia cinetica non cambia forma :

$$- \sum_k \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2}$$

Diagonalizzazione del potenziale

Per definizione la matrice \mathbf{O} è quella che diagonalizza la \mathbf{V}_{kj} (matrice dinamica).

Dunque se applico la trasformazione \mathbf{O} al termine del potenziale, le coordinate passano dalle \mathbf{x}_k alle \mathbf{Q}_l , mentre la forma quadratica, per definizione di \mathbf{O} , viene diagonalizzata :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{kj} \mathbf{V}_{kj} \mathbf{x}_k \mathbf{x}_j &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{kl} \sum_{jm} \mathbf{V}_{kj} \left(\sum_l \mathbf{O}_{kl}^t \mathbf{Q}_l \right) \left(\sum_m \mathbf{O}_{jm}^t \mathbf{Q}_m \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{lm} \sum_{kj} \mathbf{O}_{kl}^t \mathbf{V}_{kj} \mathbf{O}_{jm}^t \mathbf{Q}_l \mathbf{Q}_m = \\ \text{(facendo la trasposta della prima } \mathbf{O}^t) & \\ &= \frac{1}{2} \sum_{lm} \left(\sum_{kj} \mathbf{O}_{lk} \mathbf{V}_{kj} \mathbf{O}_{jm}^t \right) \mathbf{Q}_l \mathbf{Q}_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{lm} \sum_{kl} \mathbf{Q}_l \mathbf{Q}_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_l \mathbf{Q}_l^2. \end{aligned}$$

Allora in definitiva l'equazione di Schrödinger nelle coordinate \mathbf{Q}_l è :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Q}_k^2} + \frac{1}{2} \sum_k \mathbf{Q}_k^2 - \mathbf{E} \right] (\mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_{3N}) = 0$$

(equazione di Schrödinger in coordinate normali)

che adesso si può separare in un sistema di $3N$ equazioni unidimensionali :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Q}_k^2} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_k^2 - \mathbf{E} \right] \mathbf{Q}_k = 0$$

che sono equazioni di oscillatore armonico di frequenza ω_k .

Osserviamo che questa tecnica di passaggio a coordinate normali e conseguente separazione di variabili, che abbiamo visto in formalismo quantistico, può essere similmente applicata in formalismo hamiltoniano, lagrangiano, o anche newtoniano. Essa è basata solo sul fatto che il potenziale si può scrivere come una forma quadratica (definita positiva, ma questa seconda cosa credo sia inessenziale, almeno per ora).

Infatti in tal caso è sempre possibile diagonalizzare tale potenziale. La trasformazione che lo diagonalizza la applico poi anche alle coordinate (coordinate normali) e in queste nuove coordinate ottengo un'equazione

separabile.

Frequenze di oscillazione

Almeno 6 delle frequenze di oscillazione sono nulle, perché corrispondono al moto di traslazione uniforme del CM, e al moto di rotazione del sistema attorno al CM.

Questo è dovuto al fatto che nel moto del sistema certe quantità sono conservate, e si basa sull'ipotesi che il moto sia di piccole oscillazioni attorno alla posizione di equilibrio.

In realtà solo tre di queste sei frequenze sono rigorosamente nulle, mentre le altre tre, associate alla conservazione del momento angolare, sono quasi nulle.

Per la dimostrazione di ciò vedi il file a parte.

Le rimanenti $3N-6$ frequenze individuano i cosiddetti modi propri di oscillazione.

(*nota : da qui in poi comincia una sbobinatura (che è stata copiata anche in un file della cartella 'corso'). Il progetto è che ad una seconda lettura, rielaboro questo testo)

Le 6 frequenze nulle corrispondono ai tre gradi di libertà traslazionali e ai tre gradi di libertà rotazionali (? della molecola 'rigida?').

Questo è vero per una generica molecola con N atomi senza particolari simmetrie.

Se prendiamo una molecola lineare, poiché essa è invariante per rotazione attorno all'asse, si avranno non $3N-6$ ma $3N-5$ modi normali di oscillazione.

Un esempio è CO_2 .

La classificazione dei modi di vibrazione si fa attraverso la teoria dei gruppi, perché è legata alle proprietà di simmetria della molecola.

Consideriamo ora una molecola piana (es. H_2O).

E' interessante suddividere i moti di vibrazione in moti che mantengono gli atomi nel piano e moti che portano gli atomi fuori dal piano.

Partiamo da $3N-6$ frequenze non nulle.

Riduciamo ora il problema ad un problema bidimensionale.

Questi gradi di libertà nel piano sono 3, due traslazioni e una rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano.

Allora per il problema bidimensionale ho $2N-3$ modi normali di oscillazione.

In altre parole, alle $2N$ frequenze di oscillazione nel piano, corrispondenti ai $2N$ gradi di libertà di tutto il sistema nel piano, devo togliere 3 frequenze, che sono nulle in relazione alle due traslazioni e alla rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano (gradi di libertà della 'molecola rigida').

Dunque, il numero di gradi di libertà vibrazionali che portano gli atomi fuori dal piano saranno la differenza tra i $3N-6$ del sistema tridimensionale (cioè tutti) meno questi $2N-3$ che abbiamo trovato adesso, e cioè $N-3$.

Ora se prendiamo una molecola piana con 3 atomi, arriviamo all'ininteressante conclusione che nessun moto vibrazionale porta gli atomi fuori dal piano della molecola.

Infatti i moti di oscillazione che porterebbero gli atomi fuori dal piano sarebbero $N-3$, ma in questo caso $N=3$, e quindi sono 0!

Torniamo al caso di una molecola lineare.

Chiediamoci quanti moti si svolgono lungo l'asse (questi moti comportano la conservazione di un unico grado di libertà, traslazionale).

Questi moti sono $N-1$.

Poiché prima abbiamo visto che in totale (nelle tre dimensioni) i modi normali di una molecola lineare sono $3N-5$, concludiamo che il numero di (modi di) oscillazioni che portano gli atomi fuori dall'asse sono $3N-5-(N-1) = 2N-4$. In realtà solo $N-2$ frequenze di oscillazione sono diverse.

Infatti, consideriamo due piani perpendicolari tra loro e contenenti l'asse della molecola.

Tutte queste $2N-4$ vibrazioni avvengono lungo questi piani. Ma poiché la molecola è invariante per rotazioni attorno all'asse, e per tali rotazioni i due piani suddetti vanno l'uno nell'altro, si ha che le $2N-4$ (frequenze di) vibrazioni sono uguali a due a due.

Esempio : CO_2 .

E' una molecola lineare a tre atomi. Dunque in totale ci sono $3 \times 3 - 5 = 4$ modi normali di oscillazione.

Di questi, $N-1=2$ moti sono lungo l'asse, e $2N-4=2$ fuori dall'asse, che però sono 'degeneri', cioè con la stessa frequenza.

Sono possibili classificazioni più articolate, legate alla teoria dei gruppi.

Questi discorsi più qualitativi che abbiamo fatti qua stanno sul Landau di meccanica.

A questo punto il prof propone un paio di esercizi (di ricerca delle frequenze normali di oscillazione) che stanno sul Landau.

Orbitali molecolari per molecole biatomiche

(vedi inizio lez. 25)

[...] che succede prendendo i due nuclei e mettendoli insieme (dunque per $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{0}$), ottenendo così un unico atomo; e quindi studiare quali sono i livelli atomici.

E poi andare a vedere qual'è la situazione quando i due atomi che formano la molecola stanno a distanza infinita tra loro.

Allora io c'ho una serie di livelli atomici. Ovviamente gli orbitali molecolari si devono trasformare dai livelli atomici, quando i due atomi sono stati fusi insieme in un unico atomo, per $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{0}$, devono andare a finire nei livelli degli atomi quando stanno a distanza infinita.

Dunque si può istituire una corrispondenza che al variare di R descrive la trasformazione di un livello atomico di una specie nei livelli atomici dell'altra specie o delle altre specie, se le molecole sono eteronucleari.

Quindi uno può seguire come uno stato S diventi uno stato σ , o come due stati, un $1S$ e un $2S$, mischiati insieme, diano origine a un 2σ e a un $2\sigma'$, e così via.

Insomma, una volta classificati gli orbitali molecolari, come u, g, u, g, u, g etc., a seconda delle proprietà di simmetria della funzione d'onda attorno ai due nuclei.

Poi posso stabilire una corrispondenza, e vedere come un orbitale di questo tipo vada a finire nei due limiti asintotici.

L'abbiamo fatto per lo stato fondamentale della molecola di idrogeno, lo si può fare anche per gli stati eccitati.

Orbitali molecolari per molecole poliatomiche

E' molto più complicata da trattare del caso delle molecole biatomiche.

Tuttavia attraverso un'operazione che già abbiamo fatto, e cioè descrivere il buon comportamento all'infinito dell'energia di una molecola legata, io posso utilizzare gli orbitali ibridi, cioè delle miscele tra orbitali atomici di diversa simmetria, per rendere ragione della struttura delle molecole.

Cioè se invece degli orbitali atomici, di simmetria centrale, che competono agli atomi (potenziale centrale), ne faccio delle combinazioni lineari, attraverso queste combinazioni lineari io riesco a ricostruire il perché le molecole hanno una certa forma.

L'esempio giusto è quello della molecola dell'acqua.

Questa molecola ha una configurazione fatta così : (*questa molecola ? o l'ossigeno?*) tende ad accettare una coppia di elettroni da parte di altri atomi; ?? perchè completando la sottoshell $2p$ tende ad abbassare la sua energia, attraverso la condivisione di una coppia di elettroni degli altri atomi.

Allora io posso costituire delle combinazioni lineari di orbitali atomici, in cui io formo due stati leganti ...miamolo sotto forma di... col metodo dell'orbitale molecolare. Allora io devo formare degli stati di tipo bonding tra ciascuno dei due idrogeni e ciascuno dei due (*elettroni dell'*) ossigeni.

Gli elettroni disponibili sull'ossigeno sono elettroni di tipo p . Come al solito io uso per rappresentare gli stati p dei polinomi X, Y e Z . Quindi invece di utilizzare degli autostati di L_z , considero i tre stati

$$2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z.$$

Ammettiamo che la molecola stia sul piano XY .

Allora posso formare degli orbitali leganti fatti così :

$$1s_H + 2p_x$$

$$1s_H + 2p_y$$

Cioè faccio la combinazione lineare dell'orbitale $1s$ che sta sull'idrogeno, con un orbitale $2p$ che è orientato lungo l'asse X e un altro orbitale $2p$ che è orientato lungo l'asse Y .

Ciascuno di questi orbitali ospita una coppia di elettroni (*con spin opposto*) formando i due legami, che possono

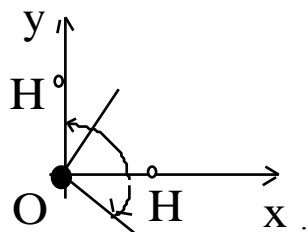
essere covalenti, o ? .

Dunque io posso, nel costruire la funzione d'onda con la quale trattare l'energia del sistema dei tre atomi, (*combinare*) l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno e un orbitale $2p_x$ o $2p_y$ dell'ossigeno.

Se (*il legame*) è puramente ionico formo un 'Heitler-London', se è un legame parzialmente ionico e parzialmente covalente ...

Insomma, a partire da questi due orbitali molecolari, io posso costruire due determinanti di Slater, mischiarli (fino a ottenere una funzione) con pesi diversi, usando gli stati leganti e antileganti, per poter descrivere il sistema attraverso una parte ionica e una parte covalente.

Tutto questo mi porta a prevedere che la massima densità degli elettroni è localizzata lungo l'asse X e lungo l'asse Y :



data questa simmetria dell'orbitale p_x e p_y .

Le cose non stanno esattamente così. I dati sperimentali dicono che l'angolo che formano i due legami O-H non è di 90° (come risulterebbe da questa semplice teoria), ma è un pò più grande. In effetti io poteri utilizzare, anziché queste due funzioni qua, altre due funzioni, fatte così :

$$|1s_H\rangle + |2p_x\rangle$$

$$|1s_H\rangle + |2p_y\rangle + |2p_x\rangle.$$

Dove un orbitale molecolare sta nello stato p_x , ma nell'altro orbitale molecolare, non solo ci metto lo stato $2p_y$, ma ci metto ... contaminare, mischiarci dentro una porzione di stato $2p_x$, con un certo coefficiente.

Ora vedete che se io faccio questo, posso variare quest'angolo. Mischiarci anche lo stato di tipo p_x significa agire su quest'angolo. Dopodiché posso fare il conto variazionale e decidere quant'è quest'angolo. Quello che accadrà è che quando vado a minimizzare l'energia totale del sistema, mi trovo lo stesso angolo (che è circa 105°) come accade perché confrontando con i dati sperimentali..

Quindi potrei farlo a partire da principi primi, senza avere nessuna idea di come è fatta la struttura (questo è un modo molto più complicato di affrontare il problema, oggi lo si riesce a fare con dei mezzi di calcolo abbastanza sofisticati. E' nata tutta una parte della fisica delle molecole e dei solidi, i cosiddetti calcoli "ab initio", in cui utilizzando in parte una descrizione classica, in parte una descrizione quantistica, a partire dagli atomi, si può prevedere qual'è la struttura della molecola in questione, senza specificarla a priori.

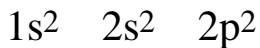
Comunque fino a quando i mezzi di calcolo si sono sviluppati al punto tale da consentire che questo sia possibile, quello che facevano i chimici è che loro conoscevano la forma della molecola, e cercavano di mostrare come una combinazione lineare degli orbitali atomici era coerente con quella geometria.

Cioè di mettercela a priori 'a mano' la simmetria della molecola (la forma della molecola) e poi, variando qualche parametro...

Questo modo di ragionare riesce a dare conto della forma che hanno gli idrocarburi, cioè i composti in cui il carbonio

si combina con l'idrogeno.

Il carbonio ha una struttura che è fatta così

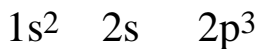


(la configurazione dello stato fondamentale).

È analoga a questa qua dell'ossigeno.

La sotto-shell $2p$ è complementare rispetto ad una semipiena; vi ricordate, i termini sono gli stessi, c'hanno una energia diversa ma so' gli stessi il termine fondamentale dell'ossigeno è un p di tripletto(?) con $j=0$.; la stessa cosa succede anche qua, vedete una è invertita, e quindi.. per il carbonio, lo stato fondamentale è quello che c'ha $j=0$, mentre invece per l'ossigeno lo stato fondamentale è quello che c'ha $j=3$. Però entrambi sono stati P di tripletto. ?...? .

Quello che succede è che questa configurazione è molto vicina ad una configurazione eccitata, che è quella con la quale il carbonio forma i legami, nella quale un'elettrone nello stato $2s$, viene portato nella shell $2p$



Quindi il carbonio, per effetto dell'interazione con gli altri atomi, e per la vicinanza di questa configurazione qua con questa, tende a formare legami a partire da questa configurazione qua, piuttosto che questa, che è la configurazione dello stato fondamentale.

È come se il carbonio avesse 4 elettroni per formare legami : uno nello stato $2s$, e tre elettroni nello stato $2p$. Quindi il carbonio si può comportare come un oggetto quadrivalente (riesce a formare quattro legami, con altri quattro atomi, condividendo i suoi quattro elettroni, con i due elettroni di altri quattro atomi).

Metano

Cominciamo col considerare la molecola di **metano**, dove il carbonio si lega con quattro atomi di idrogeno.

Quindi questi quattro elettroni qua sono condivisi con i quattro atomi di idrogeno.

Ebbene la forma di questa molecola è la forma di un tetraedro, in cui il carbonio sta al centro del tetraedro, e i quattro atomi di idrogeno si trovano ai vertici del tetraedro. La molecola ha questa forma perché io posso mischiare insieme stati S e P , (p_x , p_y e p_z del carbonio) formando dei legami (quattro legami) che hanno le direzioni delle... dei segmenti che congiungono il centro del tetraedro con i suoi vertici.

Il tetraedro si può ottenere a partire da un cubo, prendendo una diagonale su una faccia, e la diagonale perpendicolare sulla faccia opposta. I quattro vertici interessati da queste due diagonali sono i vertici del tetraedro (vedi figura sul quaderno).

(vi invito a verificare che questo che ho costruito così è un tetraedro).

Allora se mischio lo stato $2s$ del carbonio, con.. per esempio voglio descrivere un legame che è orientato in direzione di questo vertice qua del tetraedro (o di questo vertice qua del tetraedro) piglio :

$$|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle.$$

Quindi se per il carbonio, invece di pigliare lo stato $2s$ io piglio questo stato qua, io sto costruendo un orbitale che è orientato dal centro del tetraedro a questo vertice. Scegliendo in modo opportuno (e questo vi consiglio di farlo per esercizio) le altre tre combinazioni lineari, corrispondenti agli altri tre vertici del tetraedro, io ho costruito degli

orbitali che hanno le direzioni delle congiungenti il centro con i vertici.

Dopodiché, questi quattro orbitali atomici del carbonio formeranno, insieme con l'orbitale atomico 1s dell'idrogeno, uno stato legante per esempio, se io voglio adoperare il metodo degli orbitali molecolari..

E quindi costruisco una molecola che c'ha la forma di un tetraedro.

L'ho fatto usando invece che gli orbitali atomici del carbonio, questi ibridi.

Se provassi a farlo lasciando gli elettroni negli stati s e p, otterrei sempre delle molecole possibili, però quello che accadrebbe è che l'energia di questo sistema è più grande di quella che ottengo facendo in questo modo, cioè usando questa configurazione eccitata e questi orbitali ibridi.

Quindi la ragione per cui accade è che andando a fare i conti, andando a fare il calcolo variazionale dell'energia, rispetto a questa configurazione costruita in questa maniera qua (se ho a che fare con un sistema fatto da un atomo di carbonio e quattro atomi di idrogeno) questo è quello che abbassa l'energia.

Etilene

Il carbonio può formare anche altri tipi di composti, per esempio l'etilene, che è C_2H_4 , che è una molecola piana fatta in questo modo :

dove tra i due atomi di carbonio ci sta un legame doppio, e ciascun atomo di carbonio forma legami singoli con quattro atomi di idrogeno. Qua vedete che la simmetria è quella di un triangolo equilatero, cioè i tre legami stanno su un piano, e formano l'uno con l'altro un angolo di 120° .

Come posso costruire questi ibridi ?, bè è semplice : io sta volta invece di usare i tre orbitali p_x , p_y e p_z , mischio S con p_x e p_y . Mischiando insieme contemporaneamente p_x e p_y , io posso costruire degli ibridi uno che sta lungo un asse, per esempio lungo l'asse X, e gli altri due che formano rispetto a questo un angolo di 120° o di 240° (basta pigliare in modo opportuno i coefficienti, basta mettere il versore nella direzione che voglio, e poi assumere come coefficienti da attribuire a p_x e p_y le componenti del versore che punta in quella direzione).

Quindi così facendo giustifico tre dei legami che i due atomi di carbonio formano l'uno con l'altro e con i due atomi di idrogeno.

Quindi questi tre legami qua (*indica*) li posso formare usando gli ibridi del 2s e.. (*non ho capito se il 2s lo dice e poi si corregge, o se gli ibridi sono tutti e tre*) del $2p_x$ e del $2p_y$. Mi rimane un altro orbitale vuoto, che è p_z , che è quello che sta fuori del piano. Formando uno stato legante tra il $2p_z$ che so' vcentrati sui due atomi di carbonio, si forma un orbitale di tipo .

Quindi vedete che mentre gli orbitali ibridi formati dal' 's p' con l'idrogeno sono orbitali di tipo (la funzione d'onda (*è*) a simmetria invariante per rotazione attorno all'asse) mentre mischiando insieme due p_z la funzione d'onda va in se ruotando di , invece che per una simmetria ? .

Quindi significa che l' L_z corrispondente all'asse che congiunge i due atomi di carbonio, è con un m che è 1, o -1 (vabbè, le energie dipendono solo dal modulo, vi ricordate?).

Quindi questi sono orbitali di tipo .

Quindi allora tra i due atomi di carbonio si formano.. uno dei legami è di tipo (un orbitale), e un altro legame è un legame che nasce da un orbitale di tipo .

? la coppia di elettroni condivisi sta in un orbitale di tipo .

Questo rende ragione della molecola di etilene.

Acetilene



In questa molecola ci stanno due (*atomi di *) carboni con un legame triplo, e i due idrogeni.

Vabbè, è chiaro come si fa questa molecola : faccio due ibridi $S p_x$, e lascio inalterati i due orbitali p_y e p_z . Quindi i due orbitali p_y e p_z formano ciascuno dei due due orbitali , e poi tengo due orbitali che descrivono i legami tra il carbonio e l'idrogeno, e dei due carboni tra di loro.

Quindi c'ho complessivamente.. di questi quattro legami, due sono legami , e due so' legami (quelli del carbonio con l'idrogeno..).

Benzene

Poi ci sta un'altra cosa più... che chiarisce una questione che per i chimici.. li aveva ossessionati, ma che una volta che le proprietà degli atomi e delle molecole sono ricondotte alla descrizione in termini di meccanica quantistica diventa semplice, è la molecola di benzene.

La molecola del benzene è fatta con i sei atomi di carbonio disposti in corrispondenza dei vertici di un esagono, poi c'è.. gli atomi di carbonio so' legati a sei atomi di idrogeno.

In tutti questi composti il carbonio si sta comportando come un atomo tetravalente (quattro elettroni con cui forma quattro legami con altrettanti atomi).

Allora io posso cavarmela dicendo che .. (*disegna la molecola*). Però potrei metterlo qua (*indica*) potrei dire o 'sta qua' o 'sta qua'.

Con chi forma i doppi legami? La soluzione è : forma gli orbitali $S p$ di simmetria ternaria(?) , di simmetria ..c.(?) . Poi mi rimane un elettrone da sistemare. Come lo sistemo? Embè quello che può succedere è che io posso mischiare insieme gli stati in maniera da formare uno stato in cui l'elettrone sta su tutto l'anello.

Quindi l'orbitale che è delocalizzato, che appartiene a tutto l'esagono, con eguale peso.

Per esempio supponiamo di fare questo con l'orbitale p :

$$|2p_{z1}\rangle + |2p_{z2}\rangle + |2p_{z3}\rangle + |2p_{z4}\rangle + |2p_{z5}\rangle + |2p_{z6}\rangle$$

(ci metto un numero per indicare il primo atomo di carbonio, il secondo atomo di carbonio e così via).

Con tutti eguali pesi.

E' chiaro che una funzione d'onda fatta con tutti pesi eguali, mi dà un elettrone che è delocalizzato sopra l'anello di benzene.

Cioè nel benzene si formano.. uno dei legami è un legame in cui.. he nasce dalla sovrapposizione di tutti e sei gli orbitali p (nella direzione ortogonale al piano del benzene) in cui tutti gli atomi hanno eguale peso. Quindi è come se l'elettrone fosse libero di circolare sul benzene, e questo ha una conseguenza sperimentale : il benzene ha un diamagnetismo molto alto. Perché : siccome l'elettrone può girare liberamente, riesce a dare origine a una corrente abbastanza grossa, su un'orbita di dimensioni grosse, e quindi questo conferisce la benzene la suscettibilità diamagnetica abbastanza alta, e risolve il problema di stabilire se il legame era doppio..

C'era una vecchia teoria di Depulè della fine dell'ottocento, che diceva che questa era una struttura oscillante, cioè il legame oscillava nel tempo andando da un carbonio all'altro. Se volete è la descrizione classica del fatto che l'elettrone è delocalizzato e gira sull'anello di benzene.

Queste cose si possono fare in vario modo, e uno riesce a descrivere la struttura degli idrocarburi.

Comunque è chiaro : esistono.. attraverso l'ibridizzazione degli orbitali atomici si rende ragione della forma delle molecole.

Poi ci possono stare molecole in varie condizioni possono stare in una forma piuttosto che in un'altra, e quindi

uno può descrivere transizione di fase strutturale seguendo l'energia delle molecole e vedendo come sotto certe condizioni cambiano la propria struttura .

Per esempio esiste la transizione tra diamante e grafite.

Sotto certe condizioni di pressione, cioè al variare della distanza relativa degli atomi di carbonio, la struttura triangolare del carbonio, con i due piani del carbonio affacciati, è più stabile rispetto a γ , e posso transire dall'una all'altra γ ...? , cambiando lo spazio reticolare.

Il motivo è che gli oggetti che formano il solido c'hanno energia più bassa o più alta a seconda che.. in corrispondenza di quel passo reticolare, si trovano in una struttura piuttosto che in un'altra.

Tutto questo nasce dall'idea di usare orbitali atomici...

(*qua iniziano battute su Superman che comprime il carbone per ottenere diamanti (Gigapascal), e varie amenità*)

(Intervento mio che puntualizza che di elettroni delocalizzati che girano sull'anello ce ne sono in tutto 3, uno ogni due atomi di carbonio)

(il prof commenta che c'è stato un grosso lavoro di calcolo per calcolare tutti gli integrali per le varie molecole (sono (quasi) sempre integrali a due centri), ma che la molecola di idrogeno dà un'idea del tipo di calcoli).

Ovviamente i chimici hanno i loro metodi

(qui si apre una discussione sul fatto che la chimica è una scienza 'a posteriori'.

Come diceva Pirozzi (senior) se io metto due reagenti sconosciuti, a priori non so che reazione avviene e se o non si forma un certo composto.

La strada dei 'calcoli ab initio' è proprio quella di una 'chimica a priori'.

Ad esempio non è possibile fare un esperimento per simulare l'atmosfera di un certo pianeta per sapere se esiste (in quelle condizioni di pressione, temperatura, etc,) l'idrogeno solido. Allora con dei modelli al computer alcuni ricercatori hanno detto che c'è.)

(il prof accenna alla 'fisica computazionale' che non è né fisica teorica, né sperimentale).

(concetto di esperimento virtuale).