

1 Molecola H₂ - LCAO-MO (Hund-Mulliken)

Una strategia possibile per lo studio delle molecole e' quella di studiare prima il sistema con gli N nuclei ed un singolo elettrone determinando cosi' gli orbitali molecolari. Nel caso del H₂ questo studio ha dato come funzioni di piu' bassa energia, con il calcolo LCAO, le due funzioni d' onda

$$\phi_{gu} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{1s}(r_A) \pm \phi_{1s}(r_B)]$$

con

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} \quad \int d\mathbf{r}|\psi_{1s}(r)|^2 = 1$$

Una volta trovati gli orbitali molecolari, questi possono essere riempiti in analogia con il processo di riempimento che dall' atomo di idrogeno ci ha portato all' atomo a molti elettroni.

Nel caso dell' H₂, come per l' Elio, la simmetria per scambio ci obbliga ad associare funzioni d'onda simmetriche spazialmente con funzioni d'onda antisimmetriche nello spin.

Le combinazioni base che possiamo costruire sono

$$\phi_g^A = [\phi_g(1)\phi_g(2)]\chi_{0,0}$$

$$\phi_g^B = [\phi_u(1)\phi_u(2)]\chi_{0,0}$$

$$\phi_u^C = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_g(1)\phi_u(2) + \phi_u(1)\phi_g(2)]\chi_{0,0}$$

$$\phi_u^D = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_g(1)\phi_u(2) - \phi_u(1)\phi_g(2)]\chi_{1,M_S}$$

che sono state classificate con g e u secondo il loro comportamento per scambio di r_A in r_B . Tutte le funzioni sono invarianti per rotazione intorno all' asse HH e dunque descrivono stati Σ

La ϕ_g^A e' la migliore approssimazione allo stato fondamentale di H₂. Infatti ha gli elettroni occupanti entrambi l'orbitale di energia piu' bassa ϕ_g . Nell' ipotesi che questo sia effettivamente lo stato fondamentale, ne possiamo calcolare l' energia $E = \langle \phi_g^A | H | \phi_g^A \rangle$, di nuovo invocando un calcolo variazionale in un sottospazio definito.

L' Hamiltoniana della molecola di H₂ e'

$$H = H_o(1) + H_o(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

dove sappiamo che $(H_o(1) + \frac{1}{R})|\phi_g \rangle = E_g|\phi_g \rangle$.

Quindi l' energia dello stato ϕ_g^A (assumendo che la funzione d'onda ϕ_g e' normalizzata) e'

$$E_A = (E_g - \frac{1}{R}) + (E_g - \frac{1}{R}) + \langle \phi_g(1)\phi_g(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_g(1)\phi_g(2) \rangle + \frac{1}{R} =$$

$$2E_g - \frac{1}{R} + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\phi_g(1)|^2 |\phi_g(2)|^2}{r_{12}}$$

Questa espressione predice una distanza di legame di 0.8\AA (rispetto al valore sperimentale di 0.74\AA) ed una energia di dissociazione pari a 2.68 eV (rispetto al valore sperimentale di 4.75 eV).

E' utile guardare la distribuzione di carica che e' postulata da questo semplice approccio LCAO-MO. Infatti, moltiplicando i termini,

$$\begin{aligned} \phi_g^A &= [\phi_g(1)\phi_g(2)]\chi_{0,0} = \frac{1}{2}[(\phi_{1s}(r_{A1}) + \phi_{1s}(r_{B1}))(\phi_{1s}(r_{A2}) + \phi_{1s}(r_{B2}))]\chi_{0,0} = \\ &= \frac{1}{2}[\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{A2}) + \phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) + \phi_{1s}(r_{B1})\phi_{1s}(r_{A2}) + \phi_{1s}(r_{B1})\phi_{1s}(r_{B2})]\chi_{0,0} = \end{aligned}$$

Il primo ed il quarto termine descrivono una densita' di carica in cui entrambi gli elettroni sono vicini al nucleo A o al nucleo B . Quindi una situazione in cui i due nuclei hanno una carica netta opposta ($+e$ uno e $-e$ l'altro). Una situazione cosi detta "ionica". Il secondo e terzo invece descrivono una carica elettrica condivisa tra i due nuclei. Questa situazione viene detta "covalente". Il semplice approccio LCAO-MO, che pesa in modo uguale tutti i contributi e' dunque composto da due parti equivalenti

$$\phi_g^A = \psi_{ionico}^A + \psi_{covalente}^A$$

1.0.1 Un miglioramento del calcolo variazionale

Le funzioni d'onda ϕ_g^A e ϕ_g^B hanno le stesse proprieta' di simmetria. E' quindi possibile provare un calcolo variazionale nel sottospazio delle funzioni ϕ_g^A e ϕ_g^B . Scegliamo dunque una combinazione lineare delle due e ottimizziamo il peso relativo (per ogni valore di R) in modo da avere sempre l'energia minima possibile.

$$\phi_g^V = \phi_g^A + \lambda\phi_g^B$$

e

$$E(\lambda) = \frac{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \phi_g^V | H | \phi_g^V \rangle}{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_g^V(1,2)|^2}$$

Questa espressione predice un notevole miglioramento rispetto ai dati precedenti e precisamente una distanza di legame di 0.75\AA (rispetto al valore sperimentale di 0.74\AA) ed una energia di dissociazione pari a 4.0 eV (rispetto al valore sperimentale di 4.75 eV).

E' interessante notare che ϕ_g^V puo' essere scritta come

$$\phi_g^A \sim (\psi_{covalente}^A + q\psi_{ionico}^A)$$

dove $q \equiv \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$, indica il peso relativo della componente ionica rispetto a quella covalente. Si trova $q < 0.2$ per tutti gli R , indicando che la componente ionica del semplice LCAO-MO e' sovrastimata.

2 L' approccio "Legame di Valenza" (Heitler-London)

Una possibilita' alternativa al LCAO-MO nasce dalla considerazione che a grandi distanze gli atomi che compongono la molecola hanno strutture note. Se non ci fosse la interazione tra gli atomi, la funzione d'onda del sistema sarebbe scrivibile come prodotto delle funzioni d'onda degli atomi isolati. Nel caso dell' H_2 questo vorrebbe dire scegliere una funzione del tipo

$$\psi = \phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2})$$

che per avere le corrette proprieta' di simmetria per scambio delle particelle da origine a

$$\psi_A = \frac{1}{2} [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) + \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})]$$

e

$$\psi_B = \frac{1}{2} [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) - \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})]$$

La prima, essendo simmetrica, va moltiplicata per $\chi(0,0)$, mentre la seconda essendo spazialmente antisimmetrica va moltiplicata per $\chi(1,M)$. Nota che la ψ_A coincide con la parte covalente della funzione trovata con il metodo LCAO-MO.

Ancora una volta non possiamo far meglio che calcolare la energia media di queste due funzioni al variare di R .

Troviamo cosi', con

$$H = H_o(1) + H_o(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$E = \frac{\langle [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) \pm \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})] | H | [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) \pm \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})] \rangle}{\langle [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) \pm \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})] | [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) \pm \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})] \rangle}$$

che diviene, svolgendo tutti i prodotti

$$E = 2E_{1s} + \frac{J}{1 \pm I^2} \pm \frac{K}{1 \pm I^2} + \frac{1}{R}$$

con

$$I = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B1}) = \int d\mathbf{r}_2 \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B2})$$

$$J = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(r_{A1})|^2 |\phi_{1s}(r_{B2})|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right)$$

e

$$K = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})$$

Questo metodo predice una distanza di legame di 0.87\AA (rispetto al valore sperimentale die 0.74\AA) ed una energia di dissociazione pari a 3.14 eV (rispetto al valore sperimentale di 4.75 eV).

Naturalmente questo risultato si puo' migliorare inserendo un contributo che viene dalla parte ionica, nuovamente in modo variazionale, trovando esattamente lo stesso risultato del LCAO-MO con il miscelamento di Φ_A e Φ_B descritto prima.

3 LCAO rivisitato

Riguardiamo un attimo il significato dell' approccio LCAO. Una descrizione esatta del problema ad un elettrone richiederebbe una funzione d'onda scritta in una base completa dello spazio di Hilbert. Se chiamiamo $|i\rangle$ tale base, la funzione d'onda $|\psi\rangle$ potrebbe essere scritta come

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |i\rangle$$

e potremmo applicare la tecnica variazionale per trovare lo stato fondamentale, minimizzando rispetto ai c_i . In realta' un calcolo fattibile richiede il restringimento ad un sottospazio di M funzioni, che introduce un possibile errore nella migliore stima dello stato fondamentale e della sua energia. Come abbiamo visto precedentemente, se scriviamo

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^M c_i |i\rangle$$

la minimizzazione di

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

si traduce, definendo $H_{kj} = \langle k | H | j \rangle$ e $S_{kj} = \langle k | j \rangle$ nella minimizzazione rispetto ai c_i di

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_k \sum_j c_k^* c_j H_{kj}}{\sum_k \sum_j c_k^* c_j S_{kj}}$$

Per determinare i c_i ottimali (per il caso di c_i reali, ma si trova lo stesso per complessi) minimizziamo

$$\langle E \rangle = \sum_k \sum_j c_k c_j S_{kj} = \sum_k \sum_j c_k c_j H_{kj}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} \sum_k \sum_j c_k c_j S_{kj} + \langle E \rangle \left(\sum_j c_j S_{ij} + \sum_k c_k S_{ki} \right) = \sum_j c_j H_{ij} + \sum_k c_k H_{ki}$$

e poiche' $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i}$ deve essere zero,

$$\sum_j c_j (H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij}) + \sum_k c_k (H_{ki} - \langle E \rangle S_{ij}) = 0$$

ed essendo uguali, dunque basta che una delle due sommatorie sia nulla

$$\sum_j c_j (H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij}) = 0$$

Dunque basta calcolare la matrice H_{ij} e la matrice S_{ij} per definire un problema lineare che ammette soluzioni quando il determinante

$$\det|H - ES| = 0$$

si annulla.

Rivediamo il caso già studiato dell' H_2^+ in questa luce. In quel caso $M = 2$ e le due funzioni sono $\psi_{1s}(r_A)$ e $\psi_{1s}(r_B)$ e

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & I \\ I & 1 \end{pmatrix}$$

per cui occorre diagonalizzare la matrice seguente, che poiché l'orbitale 1 e 2 e' sempre l' 1s si semplifica in

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - IE \\ H_{12} - IE & H_{11} - E \end{pmatrix}$$

dove, come abbiamo visto precedentemente

$$I = \langle \psi_{1s}(r_A) | \psi_{1s}(r_B) \rangle = e^{-R} \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right)$$

ed H contiene gli integrali di risonanza e coulombiano precedentemente calcolati

$$H_{11} = E_{1s} + \frac{1}{R} + \langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{-1}{r_B} | \psi_{1s}(r_A) \rangle = E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R}}{R}$$

e

$$H_{12} = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) I + \langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{-1}{r_A} | \psi_{1s}(r_B) \rangle = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) I - (R+1)e^{-R}$$

In questo caso, il determinante diviene

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - IE)^2 \quad \rightarrow H_{11} - E = \pm(H_{12} - IE) \quad \rightarrow E = \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \mp I}$$

e sostituendo le espressioni di H_{11} , H_{12} e I ritroviamo le soluzioni leganti ed antileganti precedentemente studiate.

Le autofunzioni associate ai due valori dell' energia sono anche esse facilmente calcolabili Infatti, il calcolo di c_1 e c_2 ,

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - IE \\ H_{12} - IE & H_{11} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

se si considera che $H_{11} - E = \pm(H_{12} - IE)$ diviene

$$\begin{pmatrix} \pm(H_{12} - IE) & H_{12} - IE \\ H_{12} - IE & \pm(H_{12} - IE) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \rightarrow (H_{12} - IE) \begin{pmatrix} \pm 1 & 1 \\ 1 & \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

le cui soluzioni sono proprio

$$c_1 = c_2 \quad c_1 = -c_2$$

In questo calcolo, la simmetria del problema e' stata inserita tramite la condizione $H_{11} = H_{22}$. La minimizzazione LCAO produce i due orbitali che avevamo invece precedentemente assunto.

Consideriamo ora il caso sempre di $M = 2$, ma in cui H_{11} e' diverso da H_{22} (come potrebbe essere nel caso in cui i nuclei A e B fossero diversi). Per semplificare un po' i calcoli assumiamo inoltre che gli stati sono ortonormalizzati, cioe' che la matrice S sia uguale alla matrice identita'. Questo caso descrive correttamente due nuclei abbastanza lontani tra loro da far si che l' overlap sia trascurabile

In questo caso, $H_{12} = H_{21}$ ancora e la matrice da diagonalizzare diviene

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix}$$

che ci da'

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) = H_{12}^2$$

La soluzione per E e' dunque controllata dal polinomio di secondo grado

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

che ammette come soluzioni

$$E_{\pm} = \frac{(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2} =$$

$$\frac{(H_{11} + H_{22})}{2} \pm \sqrt{H_{12}^2 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4}}$$

e rispettivamente per c_2/c_1 abbiamo

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{H_{11} - E_{\pm}}{H_{12}} = \frac{(H_{11} - H_{22})}{2H_{12}} \mp \sqrt{1 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4H_{12}^2}}$$

Lo stato ad atomi a distanza infinita ha energia $\min(H_{11}, H_{22})$, come si vede mettendo $H_{12} = 0$. La soluzione con il segno meno e' dunque legante e la soluzione con il piu'

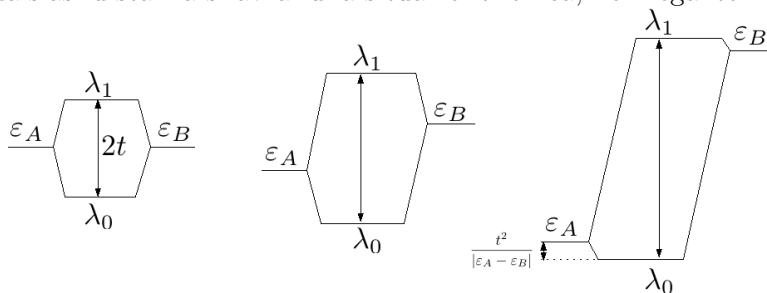
antilegante. Nel limite in cui $H_{12} = 0$ le due soluzioni sono $c_1 = 0, c_2 = 1$ e $c_1 = 1, c_2 = 0$, corrispondenti all' elettrone localizzato su A o su B .

La stessa localizzazione si osserva non solo nel caso $H_{12} \rightarrow 0$, ma anche nel caso $H_{12} \ll |H_{11} - H_{22}|$. Questo segnala che una delocalizzazione dell' elettrone puo' avvenire solo se i due stati che si mescolano hanno energie confrontabili. In questo caso, anche un piccolo valore di H_{12} e' sufficiente a mescolare i due stati.

E' utile a questo fine guardare la differenza in energia tra lo stato legato e lo stato non legato

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2\sqrt{H_{12}^2 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4}} = 2H_{12}\sqrt{1 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4H_{12}^2}}$$

Quando gli atomi sono uguali, anche $\Delta E = 2H_{12}$ ed anche una interazione debole H_{12} separa le due energie, dando origine ad una soluzione covalente legante. Quando invece $|H_{11} - H_{22}| \gg H_{12}$, ΔE si discosta solo debolmente dal valore degli atomi separati e dunque per qualsiasi distanza si avra' una situazione ionica, non legante.

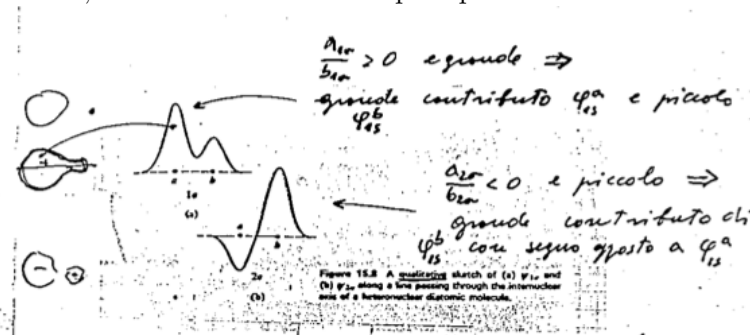


$$\varepsilon_B - \varepsilon_A = 0$$

$$\varepsilon_B - \varepsilon_A = t$$

$$\varepsilon_B - \varepsilon_A = 4t$$

Anche in questo caso, le due soluzioni sono caratterizzate da una forte asimmetria nei valori di c_2 e c_1 , segnalando, come illustrato nella figura seguente, una distribuzione asimmetrica di carica, cioe' un momento di dipolo permanente.



Alcune ultime considerazioni.

- Dopo aver scelto le funzioni da usare nel calcolo LCAO, e' possibile anche effettuare rotazioni nel sottospazio scelto scegliendo combinazioni lineari delle funzioni inizialmente scelte. Questo naturalmente non cambia il risultato del calcolo variazionale, poiche' lo spazio vettoriale campionato e' identico. Una scelta razionale della base puo' semplificare di molto i calcoli. Ancora una volta possiamo esemplificare questo comportamento con la molecola H_2^+ . Se scegliamo invece che $\psi_{1s}(r_A)$ e $\psi_{1s}(r_B)$ le loro combinazioni lineari, guidati dalla simmetria del problema per parita', cioe' le funzioni $|+ \rangle = \psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)$ e $|- \rangle = \psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)$, dobbiamo sempre minimizzare in uno spazio bidimensionale ($M = 2$) ma questa volta, possiamo immediatamente calcolare $H_{12} = 0$ e $S_{12} = 0$, sulla base di semplici considerazioni di simmetria. La matrice due per due diviene cosi' una matrice a blocchi di due blocchi indipendenti, verificando che $|+ \rangle$ e $|- \rangle$ sono le corrette autofunzioni LCAO-MC.
- Se $M > 2$, cosa possiamo aspettarci da un calcolo LCAO-MO ? Prima di tutto, ci aspettiamo che la matrice $H - ES$ si divida in blocchi, in base alle simmetrie del problema. Per molecole omopolari, ci aspettiamo che si possano mescolare insieme stati con la stessa simmetria rispetto alla riflessione, quindi che si formino dei blocchi (g e u). Poi possiamo aspettarci che all' interno di un blocco g o u la matrice formi altri blocchi associati alle rimanenti proprieta' di simmetria. Infine, ci aspettiamo elementi fuori diagonale piccoli nel caso in cui gli autovalori siano molto diversi.

4 Molecole Biatomiche: Concetti generali

Guardiamo il processo di costruzione degli orbitali molecolari a partire da quelli atomici, quindi con funzioni d' onda del tipo

$$\Phi_{g,u} = N_{gu} [u_a(r_{Ai}) \pm u_b(r_{Bi})]$$

Per capire come gli orbitali saranno popolati e quali sono le proprieta' leganti o antileganti di questi orbitali e' utile costruire un diagramma di correlazione, in cui si mettono in relazione gli orbitali noti per atomi a distanza infinita e orbitali noti per atomi a distanza nulla. Come vedremo, la conservazione delle proprieta' di simmetria (g, u) e la simmetria rispetto alla rotazione intorno all' asse z che studieremo a breve (σ, π, δ), insieme alla regola che vieta il crossing per stati con la stessa simmetria consente di disegnare il diagramma di correlazione.

Guardiamo in piu' dettaglio le proprieta' di simmetria delle funzioni d'onda. Per molecole biatomiche, l' Hamiltoniana non cambia per rotazioni intorno all' asse congiungente i nuclei (L_z e' un buon numero quantico) e per scambio dei nuclei (g e u).

La classificazione degli stati elettronici viene fatta rispetto alle simmetrie di cui gode la molecola biatomica omonucleare. Le operazioni di simmetria di cui gode sono illustrate

nella figura seguente. Abbiamo la simmetria per riflessione nel piano xy (chiamata m_h), la simmetria per riflessione nel piano yz (chiamata m_v), la simmetria per $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ (chiamata i), la simmetria per rotazione di un angolo arbitrario α (C_α) intorno all'asse z e la simmetria per rotazione di π intorno all'asse y (C_2). Queste operazioni di simmetria non sono tutte indipendenti. Ad esempio $C_2 = m_v m_h$.

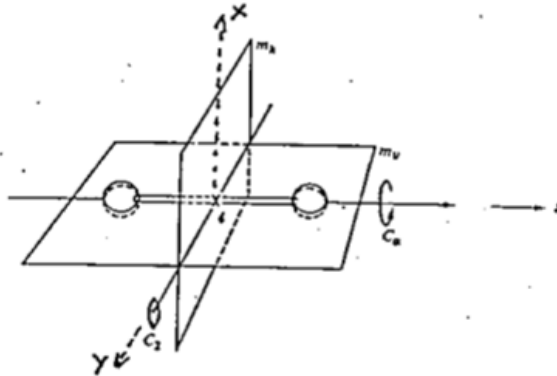


Figure 14.5 "Dumbbell" sketch of a three-dimensional homonuclear diatomic molecule showing some of the symmetry elements: m_h and C_α as in Fig. 14.2, a center of symmetry i at $x = y = z = 0$, a horizontal reflection plane m_h perpendicular to m_v and one of the C_2 axes, (along \hat{y} in this case).

$$m_v f(x, y, z) = f(-x, y, z)$$

$$m_h f(x, y, z) = f(x, y, -z)$$

$$i f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$$

$$C_2 f(x, y, z) = f(-x, y, -z)$$

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \alpha)$$

La classificazione degli stati elettronici viene fatta secondo il comportamento della funzione d'onda rispetto alle operazioni C_α ed i .

- Rotazione C_α intorno all' asse nucleare

– se per qualsiasi valore di α

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \alpha) = f(r, \theta, \phi)$$

allora lo stato elettronico e' uno stato σ

– se la rotazione di $\alpha = 2\pi$ lascia lo stato immutato

$$C_{2\pi} f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + 2\pi) = f(r, \theta, \phi)$$

allora e' uno stato π

– se la rotazione di $\alpha = \pi$ lascia lo stato immutato

$$C_\pi f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \pi) = f(r, \theta, \phi)$$

allora e' uno stato δ

- Inversione

– Se

$$if(x, y, z) = f(-x, -y, -z) = f(x, y, z)$$

lo stato e' *gerade*

– Se

$$if(x, y, z) = f(-x, -y, -z) = -f(x, y, z)$$

lo stato e' *ungerade*

Quindi, per classificare gli orbitali usiamo le seguenti regole

- Stato σ_g

$$if(x, y, z) = f(x, y, z)$$

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

- Stato σ_u

$$if(x, y, z) = -f(x, y, z)$$

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

- Stato π_g

$$if(x, y, z) = f(x, y, z)$$

$$C_{2\pi} f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

- Stato π_u

$$if(x, y, z) = -f(x, y, z)$$

$$C_{2\pi} f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

- Stato δ_g

$$if(x, y, z) = f(x, y, z)$$

$$C_\pi f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

- Stato δ_u

$$if(x, y, z) = -f(x, y, z)$$

$$C_\pi f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi)$$

Gli stati ns sono stati a simmetria sferica. Gli stati np sono di tre tipi p_x , p_y e p_z . Lo stato p_z , se la molecola ruota intorno al suo asse principale non varia. Dunque e' uno stato σ . Gli stati p_x e p_y invece cambiano. Sono dunque stati π . Per quel che riguarda la simmetria lo stato ns e' pari (g), gli stati p_x e p_y sono (u) e lo stato p_z e' anche esso dispari (u). Degli stati nd abbiamo d_{xx} etc. Di questi uno e' σ , due sono π e due δ . Infatti ricordiamo che la parte angolare delle funzioni d'onda per i tre orbitali e' data da:

- l' orbitale

$$d_{3z^2-r^2} \sim (3 \cos^2(\theta) - 1)$$

che non dipende da ϕ e dunque e' uno stato σ e descrive una funzione d'onda positiva per $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ e piccola e negativa per $\theta = \pi/2$ e $\theta = 3\pi/2$

- i due orbitali degeneri π

$$d_{xz} \sim \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\phi) d_{yz} \sim \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi)$$

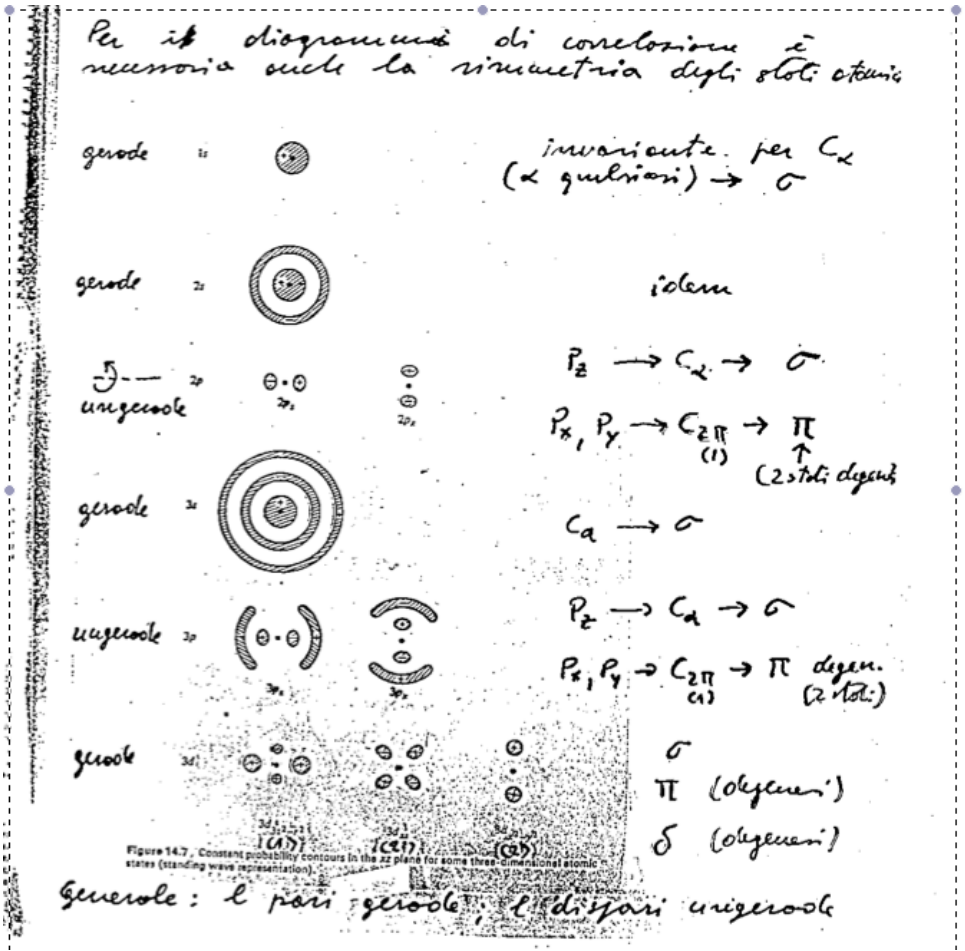
che costituiscono stati π (la periodicita' di $\cos(\phi)$ e' 2π e che modellizzano una funzione d'onda con segni diversi nei quattro quadranti

- i due orbitali degeneri δ

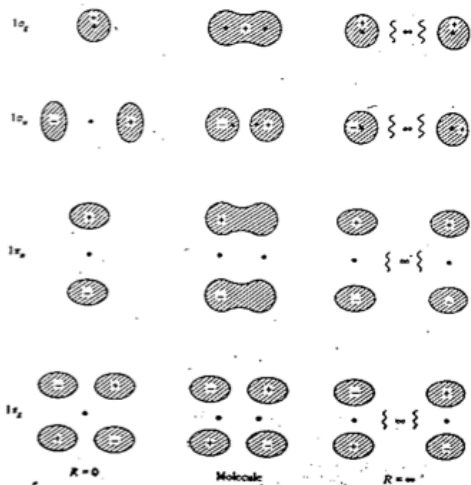
$$d_{x^2-y^2} \sim \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) \cos(2\phi) d_{xy} \sim \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) \sin(2\phi)$$

che hanno una funzione d'onda sempre positiva ma alta in $\pi/2$ e $3\pi/2$

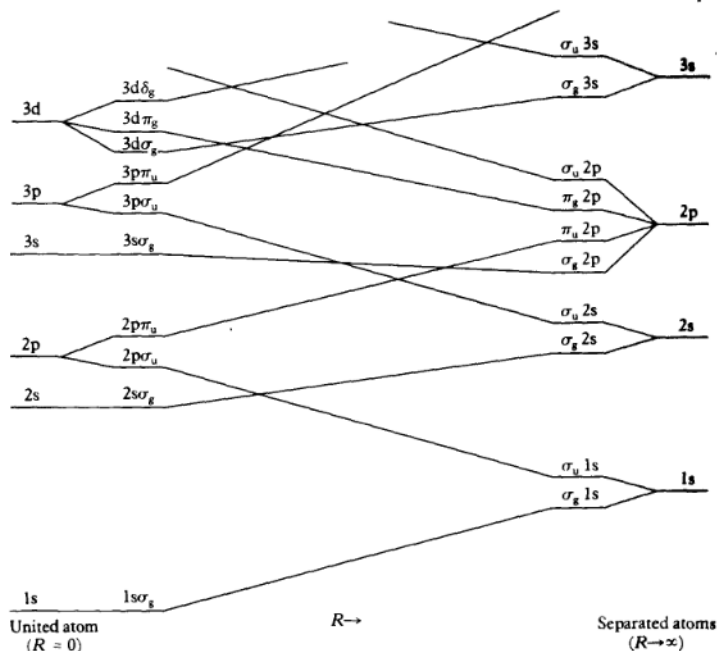
Notiamo inoltre (vedi anche il disegno successivo) che tutte le funzione d sono pari (g). In questa maniera, tutti gli orbitali atomici sono classificati secondo la loro simmetria, che controlla la simmetria del caso atomi uniti.



Occorre adesso guardare la combinazione di due orbitali con il segno + e con il segno - per vedere se la funzione d'onda risultante è g o u . Questo fornisce la classificazione per il caso di atomi separati. La seguente figura mostra come si conserva la simmetria al variare di $0 < R < \infty$



A questo punto possiamo tracciare un diagramma di correlazione. Gli stati con $R = 0$ sono classificati come descritto sopra, gli stati a $R = \infty$ sono classificati con l'aggiunta di g e u in base al segno della combinazione lineare con cui vengono formati. Partendo dal basso, poiché stati con simmetria uguale non possono intersecarsi, possiamo tracciare le linee che connettono i due casi limite, ottenendo il seguente diagramma.



9.15 A diagram showing the correlation between united atom and separated atom states for homonuclear diatomic molecules. The diagram is not to scale and the actual energies of the united and separated atoms vary from molecule to molecule.

4.1 La sequenza delle molecole biatomiche omonucleari

Abbiamo visto gli stati fondamentali della molecola H_2^+ e della molecola H_2 , che occupano entrambi orbitali leganti $\sigma_g 1s$. In successione abbiamo He_2^+ ed He_2 , i cui ulteriori elettroni occuperanno gli orbitali antileganti $\sigma_u 1s$. La configurazione sara' dunque indicata come $(\sigma_g 1s)^2 \sigma_u 1s$ e $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2$. In entrambi i casi, l'effetto netto e' una repulsione, piu' debole per He_2^+ che per He_2 . Dunque queste molecole biatomiche non sono stabili. Poi abbiamo, continuando, Li_2^+ e Li_2 che inizieranno a popolare gli orbitali leganti $\sigma_g 2s$. La molecola di Li_2 e' dunque stabile. Instabile invece e' la molecola di Be_2 , perche' vengono popolati i non leganti $\sigma_u 2s$. Il B e' stabile, popolando $(\sigma_g 2p)^2$, mentre il successivo Carbonio sara' descritto da $(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^2$ (nota.... π_u e' bonding). I successivo N_2 completa l' orbitale $\pi_u 2p$ (in cui possono andare fino a 4 elettroni) ed ha il numero massimo di orbitali leganti. La tabella successiva mostra come la distanza di legame e l'energia di dissociazione varino con il numero di orbitali leganti. L' intensita' del legame e' proporzionale al numero netto di orbitali leganti popolati.

TABLE 10.2. The ground states of the homonuclear diatomic molecules up to F_2

Molecule	Electronic configuration	Net excess of bonding electrons	Ground state	Dissociation energy* (ev)	Bond length* (Å)
H_2^+	$\sigma_g 1s$	1	$^2\Sigma_g^+$	2.65	1.06
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	2	$^1\Sigma_g^+$	4.48	0.74 ←
He_2^+	$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)$	1	$^2\Sigma_u^+$	(3.1)	1.08
He_2	$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2$	0	$^1\Sigma_g^+$	—	—
Li_2	$KK(\sigma_g 2s)^2$	2	$^1\Sigma_g^+$	1.1	2.67
Be_2	$KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2$	0	$^1\Sigma_g^+$	—	—
B_2	$[\text{Be}]_2(\pi_u 2p)^2$	2	$^3\Sigma_g^-$	1.0 ± 0.5	1.59
C_2	$[\text{Be}]_2(\pi_u 2p)^4$	4	$^1\Sigma_g^+$	6.2	1.24 ←
N_2^+	$[\text{Be}]_2(\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)$	5	$^2\Sigma_g^+$	8.73	1.12 ←
N_2	$[\text{Be}]_2(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$	6	$^1\Sigma_g^+$	9.76	1.09 ←
O_2^+	$[\text{Be}]_2(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)$	5	$^2\Pi_g$	6.48	1.12
O_2	$[\text{Be}]_2(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$	4	$^3\Sigma_g^-$	5.08	1.21
F_2	$[\text{Be}]_2(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^4$	2	$^1\Sigma_g^+$	1.6 ± 0.35	1.44

* GAYDON, *Dissociation Energies*, Chapman and Hall, 1953.

* HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, 1950.

(BALLIK and RASNEY (*J. Chem. Phys.*, 31, 1123 (1959)) showed that the $^1\Sigma_g^+$ state for C_2 is lower than the state $(\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)^2 \ ^3\Pi_g$, which was earlier thought to be the ground state, by about 0.1 ev.

The symbol KK indicates that at the equilibrium internuclear distance the $1s$ orbitals do not overlap one another to any significant extent and are best considered as being non-bonding.

The dissociation energy of He_2^+ is taken from reference 6 but its value is rather uncertain.

Crescendo ancora e passando all' O_2 si iniziano a popolare gli stati $\pi_g 2p$ (che possono assorbire fino a 4 elettroni) e che sono antileganti. Se si calcolano per l'ossigeno i possibili

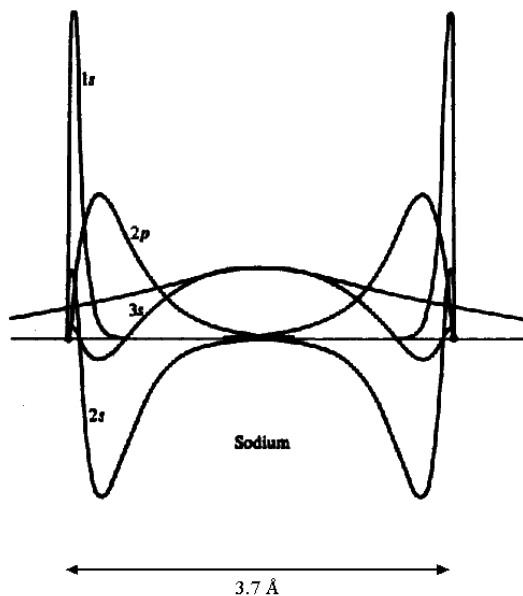
termini.

si trova che lo stato di piu' bassa energia e' lo stato ${}^3\Sigma_g^-$ che spiega perche' l'ossigeno sia paramagnetico.

5 La molecola di Na_2

Il sodio ha 11 elettroni, nello stato $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$. Se ipotizziamo che gli elettroni nelle shell chiuse non partecipano al legame molecolare, allora la descrizione della molecola biatomica del sodio riguarda solo l'elettrone ottico che nello stato fondamentale sta nell' $3s$.

La figura seguente mostra la distribuzione di carica della molecola di Na_2 . Si vede bene che gli stati $1s$, $2s$ e $2p$ sono molto separati. Alla distanza di equilibrio della molecola, la densita' di carica di questi orbitali centrati su A e B e' sufficientemente distinta. Questo fa si' che il termine H_{12} cosi' come il termine S_{12} siano praticamente nulli, determinando l'assenza di mescolamento e confermando cosi' la validita' della approssimazione di considerare solo l'elettrone ottico.



D. R. Hartree & W. Hartree
 Proceedings of the Royal Society A193, 299 (1948)

Potremmo quindi limitarci ad uno spazio bidimensionale con $\psi_{3s}(r_A)$ e $\psi_{3s}(r_B)$. Troveremmo dunque un orbitale legante σ_g ed uno antilegante σ_u^* . Lo stato legante e' doppiamente popolato, mentre lo stato antilegante e' vuoto.

Se volessimo avere informazione sugli stati eccitati, o se volessimo un calcolo piu' pre-

ciso, potremmo aggiungere allo spazio vettoriale individuato da $\psi_{3s}(r_A)$ e $\psi_{3s}(r_B)$ anche $\psi_{3p}(r_A)$ e $\psi_{3p}(r_B)$. Poiche' gli orbitali p hanno tre direzioni indipendenti, questo vuol dire scegliere uno spazio vettoriale per il LCAO di otto direzioni. Scegliamo la rappresentazione p_x, p_y e p_z invece che p_0, p_{\pm} perche' in questo modo l'orbitale p_z e' nella direzione dell'asse congiungente i nuclei.

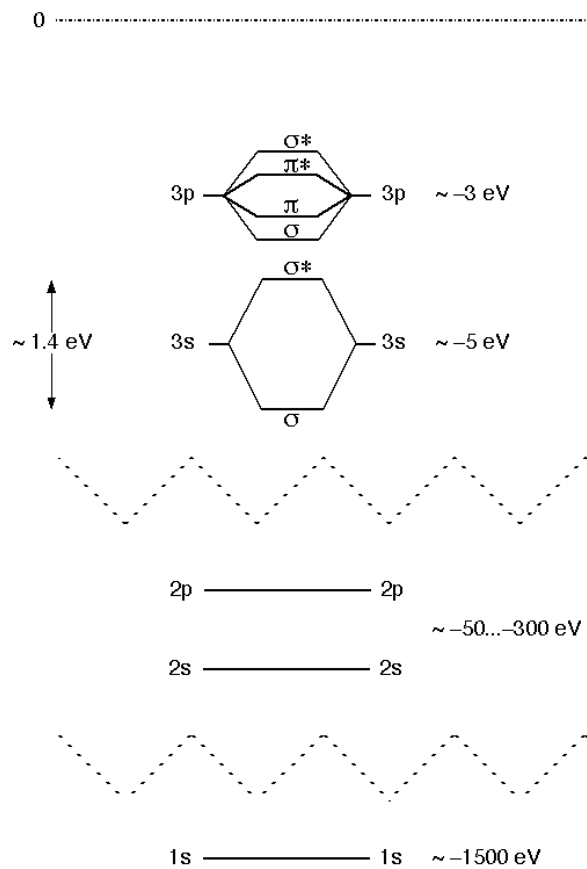
Guardiamo le otto possibili direzioni ed individuamo le combinazioni lineari g e u , poi all' interno di queste quelle σ e quelle π , e dalla distribuzione di carica quelle leganti e quelle non leganti. Troviamo cosi' le 4 possibili direzioni gerade

$$\begin{aligned} \psi_{3s}(r_A) + \psi_{3s}(r_B) & \quad \sigma_g \\ \psi_{3p_z}(r_A) - \psi_{3p_z}(r_B) & \quad \sigma_g \\ \psi_{3p_x}(r_A) - \psi_{3p_x}(r_B) & \quad \pi_g^* \\ \psi_{3p_y}(r_A) - \psi_{3p_y}(r_B) & \quad \pi_g^* \end{aligned}$$

e le quattro ungerade

$$\begin{aligned} \psi_{3s}(r_A) - \psi_{3s}(r_B) & \quad \sigma_u^* \\ \psi_{3p_z}(r_A) + \psi_{3p_z}(r_B) & \quad \sigma_u^* \\ \psi_{3p_x}(r_A) + \psi_{3p_x}(r_B) & \quad \pi_u \\ \psi_{3p_y}(r_A) + \psi_{3p_y}(r_B) & \quad \pi_u \end{aligned}$$

Con questa struttura, la matrice $H - SE$ e' formata da quattro blocchi due x due. Dato che l'energia del $3p$ e del $3s$ sono diverse, ci aspettiamo di trovare prevalentemente un accoppiamento interno agli stati s (cioe' con poco mescolamento tra s e p). Lo schema aspettato dei livelli della molecola e' dunque



6 Molecole biatomiche eteronucleari

Godono di due tipi di operazioni di simmetria.

Infiniti piani di riflessione

$$\sigma_v f(x, y, z) = f(-x, y, z)$$

e le rotazioni intorno all' asse z congiungente i due nuclei

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \alpha)$$

Come per le omonucleari le rotazione C_α intorno all' asse nucleare definiscono la simmetria dello stato elettronico

- se per qualsiasi valore di α

$$C_\alpha f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \alpha) = f(r, \theta, \phi)$$

allora lo stato elettronico e' uno stato σ

- se la rotazione di $\alpha = 2\pi$ lascia lo stato immutato

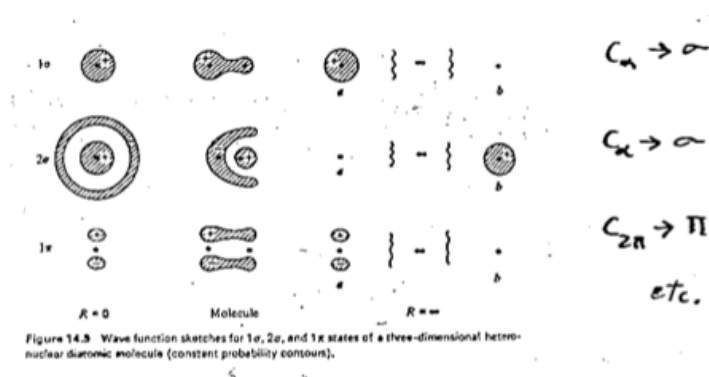
$$C_{2\pi}f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + 2\pi) = f(r, \theta, \phi)$$

allora e' uno stato π

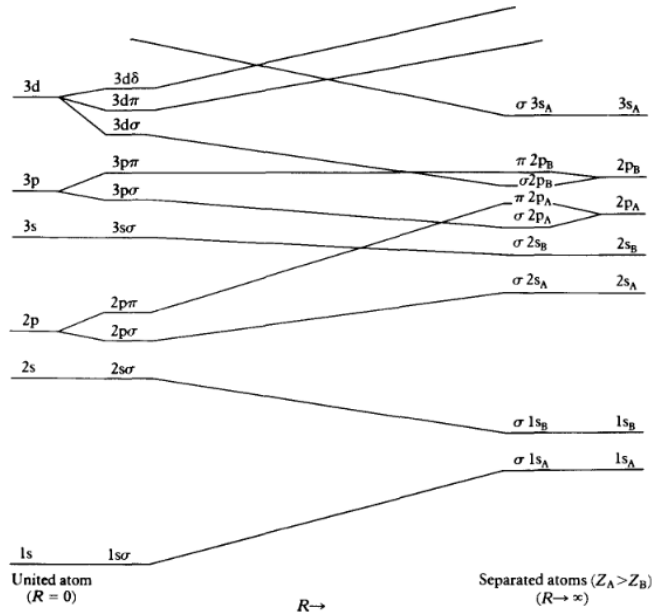
- se la rotazione di $\alpha = \pi$ lascia lo stato immutato

$$C_{\pi}f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \pi) = f(r, \theta, \phi)$$

allora e' uno stato δ



Anche per le molecole biatomiche possiamo disegnare un diagramma di correlazione che collega $R = 0$ ad $R = \infty$ utilizzando il mantenimento della simmetria. Il diagramma, mostrato qui di seguito e' pero' poco utile, perche' le differenti cariche nucleari creano forti asimmetrie delle energie che si riflettono sul mixing dei livelli. In diversi casi (LiH) e' necessario considerare piu' di un orbitale. E' importante segnalare che spesso la struttura molecolare ha un momento di dipolo e che la soluzione piu' stabile a grandi distanze non e' atomi neutri isolati bensì atomi carichi ($NaCl$, HCl).



9.16 A correlation diagram for heteronuclear diatomic molecules. As in Fig. 9.15, the diagram is not to scale and the actual energies vary from molecule to molecule.

7 H_2O

Consideriamo la molecola d'acqua. Appartiene al gruppo di simmetria C_{2v} , che contiene le quattro operazioni (E , identità, C_2 , rotazione di 180 gradi intorno alla direzione del dipolo, σ_v , riflessione rispetto al piano in cui giace la molecola e σ'_v , riflessione rispetto al piano perpendicolare al piano su cui giace la molecola).

E' composta da un atomo di ossigeno con otto elettroni ($1s^2 2s^2 2p^4$) e da due atomi di idrogeno, per un totale di 10 elettroni. Assumendo che gli elettroni della shell interna dell'ossigeno ($1s^2$) non vengono coinvolti nel legame, restano otto elettroni.

L'ossigeno contribuirà con gli orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ mentre ogni idrogeno contribuirà con un orbitale $1s$, per un totale di 6 orbitali. Chiamiamo z l'asse di simmetria della molecola (asse del dipolo elettrico), zy il piano dove giace la molecola e cerchiamo di classificare gli orbitali in gruppi a secondo delle possibili simmetrie in modo da avere una matrice $H - SE$ a blocchi.

Le operazioni di simmetria che consideriamo sono la rotazione di 180 gradi intorno all'asse z che lascia immutata la molecola. Questa rotazione dunque deve essere associata a funzioni d'onda che o restano immutate (g) o cambiano segno (u). Ci aspettiamo dunque, per quel che riguarda gli atomi di idrogeno, che essi intervengano o nella combinazione lineare $\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)$ o in quella $\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)$. L'orbitale $\psi_{2s}(r_0)$, così come l'orbitale $p_z(r_0)$, non cambiano segno nella rotazione e dunque saranno nello stesso gruppo

di $\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)$. L' orbitale $p_y(r_0)$ cambia segno sotto la rotazione e dunque invece si associera' con $\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)$. Infine l'orbitale $p_x(r_0)$ ha una simmetria ancora diversa, perche' nella rotazione cambia segno per $x \rightarrow -x$ diverso da tutti gli altri. Quindi va tenuto a se.

Mettendo insieme orbitali dello stesso tipo si trova che e' possibile raggruppare i sei orbitali in tre sottospazi indipendenti

$$A_1 : \quad a_1 = c_1(H1s_A + H1s_B) + c_2(O2p_z) + c_3(O2s)$$

$$B_1 : \quad b_1 = c_4(O2p_x)$$

$$B_2 : \quad b_2 = c_5(H1s_A - H1s_B) + c_6(O2p_y)$$

e cercare i valori dei coefficienti c_j con la tecnica variazionale. Grazie alla diversa simmetria, il calcolo si dovra' effettuare su una sottomatrice 3x3 che coinvolge c_1 , c_2 e c_3 , una 1x1 per c_4 ed una 2x2 per c_5 e c_6 .

Guardando le possibili combinazioni lineari, vediamo immediatamente che esistono combinazioni dei coefficienti c_i di A_1 e B_2 che danno orbitali leganti ed antileganti. B_1 invece sara' sempre antilegante, visto che non si accoppia con gli orbitali dell' idrogeno. Effettuando i calcoli si trova che le energie sono distribuite come in figura

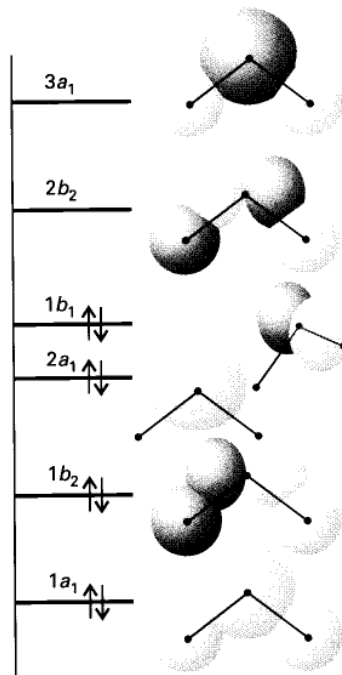


Fig. 8.24 The molecular orbitals of H_2O at its equilibrium bond angle of 104° .

Riempendo adesso gli orbitali, si trova che la configurazione dell' acqua e' descrivibile come

$$1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2$$

in cui i due piu' bassi orbitali occupati sono leganti. I calcoli mostrano poi che l'angolo $H\hat{O}H$, per la repulsione HH e' maggiore di 90° . Si trova infatti $H\hat{O}H = 104^\circ$, non lontano dall' angolo tetraedrico. Come vedremo tra un po' questo suggerisce una parziale ibridazione degli orbitali dell' ossigeno.

8 Orbitali Ibridi

Abbiamo visto che la formazione di legame molecolare passa per la generazione di orbitali in cui la densita' di carica elettronica e' localizzata tra i nuclei. Una scelta razionale degli orbitali da usare nel LCAO semplifica notevolmente il calcolo della matrice $H - SE$ e fornisce anche una migliore comprensione della fisica della formazione del legame. Specialmente in atomi con basso Z la differenza energetica tra gli orbitali s e p e' piccole (nulla nel caso dell' idrogeno) e dunque non e' improbabile un accoppiamento tra questi orbitali. Diventa quindi conveniente, in base alla geometria della molecola, lavorare non con gli orbitali s e p bensì con loro combinazioni lineari. In base alle dimensioni del sottospazio $s - p$ considerato, si possono avere vari tipi di ibridizzazioni

8.1 sp

Nasce dal sottospazio s e p_z . In due dimensioni, possiamo combinare i due orbitali scegliendo un angolo arbitrario α tra essi. I nuovi orbitali saranno scrivibili come combinazioni lineari dei precedenti, cioe' come

$$\begin{aligned} \cos(\alpha)\phi_{ns} + \sin(\alpha)\phi_{np_z} \\ \sin(\alpha)\phi_{ns} - \cos(\alpha)\phi_{np_z} \end{aligned}$$

Se scegliamo $\alpha = 45^\circ$, i due orbitali hanno la stessa struttura geometrica, (differiscono solo per una rotazione) e prendono in questo caso il nome di orbitali ibridi sp

$$\begin{aligned} \psi_{n,sp} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{ns} + \phi_{np_z}) \\ \psi'_{n,sp} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{ns} - \phi_{np_z}) \end{aligned}$$

Come mostrato in figura, i due orbitali ibridi descrivono una probabilita' di trovare la carica elettronica fortemente asimmetrica e dunque ci aspettiamo che vengano utilizzati nella formazione di legami.

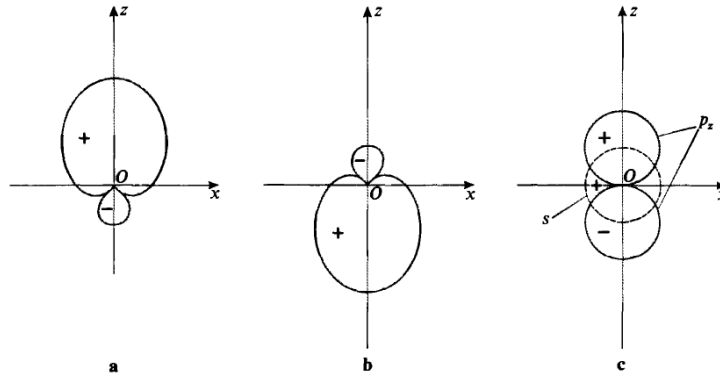


FIGURE 6

Angular dependence of the $\varphi_{n,s,p_s}(r)$ (fig. a) and $\varphi'_{n,s,p_s}(r)$ (fig. b), hybrid orbitals obtained from the $\varphi_{n,s}(r)$ and $\varphi_{n,p_s}(r)$ orbitals, which have opposite parities (fig. c). A hybrid orbital can extend further in certain directions than the pure orbitals from which it is obtained.

Un esempio tipico di ibridazione sp si osserva nell' acetilene (C_2H_2), una molecola lineare con la struttura $H - C - C - H$. Se vogliamo svolgere un calcolo LCAO dobbiamo scegliere un sottospazio vettoriale individuato dagli orbitali $2s, 2p_x, 2p_y$ e $2p_z$ centrati sui due atomi di carbonio e dagli orbitali $1s$ centrati sui due idrogeni. Ancora una volta facciamo uso della simmetria per riflessione sul piano xy (avendo chiamato z l'asse della molecola) per raggruppare gli orbitali tra loro.

Come per il caso della molecola di acqua, avremo che gli orbitali centrati sull' idrogeno si separeranno in $\psi_{1s}(r_{H1}) + \psi_{1s}(r_{H2})$ ed $\psi_{1s}(r_{H1}) - \psi_{1s}(r_{H2})$. Gli orbitali s dei carboni avranno una simile separazione $\psi_{2s}(r_{C1}) + \psi_{2s}(r_{C2})$ ed $\psi_{2s}(r_{C1}) - \psi_{2s}(r_{C2})$. Gli orbitali $p_z(C)$ saranno invece separati in $\psi_{2p_z}(r_{C1}) - \psi_{2p_z}(r_{C2})$ (g) ed $\psi_{2p_z}(r_{C1}) + \psi_{2p_z}(r_{C2})$ (u). Tutti questi orbitali sono di tipo σ . Poi abbiamo gli orbitali π generati da $p_x(C)$ e $p_y(C)$. Questi orbitali daranno a loro volta vita a due gruppi, $\psi_{2p_x}(r_{C1}) - \psi_{2p_x}(r_{C2})$ ed $\psi_{2p_x}(r_{C1}) + \psi_{2p_x}(r_{C2})$ che si associeranno ai $\psi_{2p_y}(r_{C1}) - \psi_{2p_y}(r_{C2})$ ed $\psi_{2p_y}(r_{C1}) + \psi_{2p_y}(r_{C2})$

La matrice dunque sara' data dai seguenti gruppi di orbitali

$$\psi_{\sigma}^g = c_1[\psi_{1s}(r_{H1}) + \psi_{1s}(r_{H2})] + c_2[\psi_{2s}(r_{C1}) + \psi_{2s}(r_{C2})] + c_3[\psi_{2p_z}(r_{C1}) - \psi_{2p_z}(r_{C2})]$$

$$\psi_{\sigma}^u = c_4[\psi_{1s}(r_{H1}) - \psi_{1s}(r_{H2})] + c_5[\psi_{2s}(r_{C1}) - \psi_{2s}(r_{C2})] + c_6[\psi_{2p_z}(r_{C1}) + \psi_{2p_z}(r_{C2})]$$

$$\psi_{\pi}^* = c_7[\psi_{2p_x}(r_{C1}) - \psi_{2p_x}(r_{C2})] + c_8[\psi_{2p_y}(r_{C1}) - \psi_{2p_y}(r_{C2})]$$

$$\psi_{\pi} = c_9[\psi_{2p_x}(r_{C1}) + \psi_{2p_x}(r_{C2})] + c_{10}[\psi_{2p_y}(r_{C1}) + \psi_{2p_y}(r_{C2})]$$

Ci aspettiamo che sia ancor meglio se raggruppiamo insieme gli orbitali ψ_{2s} e ψ_{2p_z} in orbitali sp . Con questa scelta, cambiamo ancora una volta base e scriviamo per gli stati σ

$$\psi_{\sigma}^g = c_1[\psi_{1s}(r_{H1}) + \psi_{1s}(r_{H2})] + c_2'[\psi_{2np}(r_{C1}) + \psi_{2np}'(r_{C2})] + c_3'[\psi_{2np}'(r_{C1}) + \psi_{2np}(r_{C2})]$$

$$\psi_{\sigma}^u = c_4[\psi_{1s}(r_{H1}) - \psi_{1s}(r_{H2})] + c_5'[\psi_{2np}(r_{C1}) - \psi_{2np}(r_{C2})] + c_6'[\psi_{2np}'(r_{C1}) - \psi_{2np}'(r_{C2})]$$

Guardando le 4 combinazioni degli orbitali sp vediamo che ci sono configurazioni chiaramente leganti in ψ_{σ}^g (un legame forte C-C) ed un legame forte (H-C) in ψ_{π} (legame C-C doppiamente degenerare). Legame H-C e' contenuto anche in ψ_{σ}^u . Gli stati leganti sono gli stati di piu' bassa energia e dunque vengono popolati per primi. In totale si trova che ci sono 6 elettroni che partecipano a legame CC e due per ogni legame CH. Si parla dunque di triplo legame CC. La figura mostra la struttura degli orbitali della molecola. L'ibridazione spiega bene la geometria lineare della molecola.

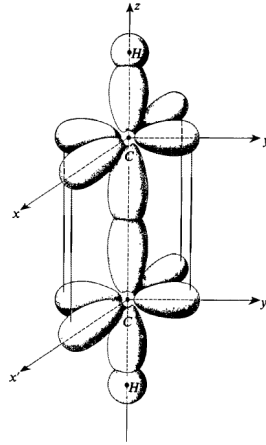


FIGURE 7
Schematic structure of the acetylene molecule C_2H_2 . For each carbon atom, two electrons are in the sp , hybrid orbitals (cf. fig. 6) and contribute to the C-H and C-C bonds (σ bonds). In addition, two electrons are in the p_x and p_y orbitals and form additional bonds between the two carbon atoms (π bonds, weaker than σ bonds), shown by the vertical lines in the figure. The C-C bond is therefore a "triple bond".

8.2 sp^2

In questo caso si mescolano insieme gli orbitali s e p_x e p_y (con lo stesso n). Facendo in modo che siano equivalenti (cioe' tutti trasformabili l'uno nell'altro tramite una rotazione), si impone che la quantita' di ns debba essere uguale, e scegliendo arbitrariamente una direzione per il primo

$$\psi_{n,sp2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{ns} + \frac{2}{\sqrt{3}}\phi_{np_x}$$

$$\psi'_{n,sp2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{ns} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{np_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{np_y}$$

$$\psi''_{n,sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{ns} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{np_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{np_y}$$

La forma dei tre orbitali e' mostrata nella figura seguente

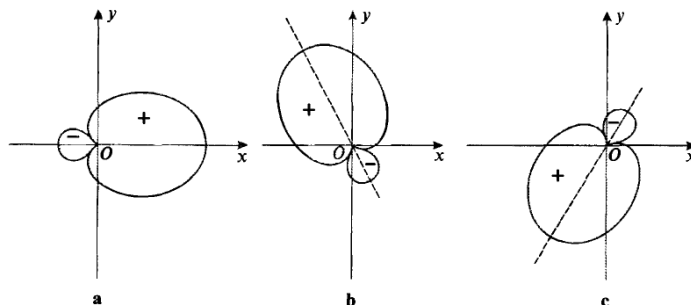


FIGURE 8

Angular dependence of the three orthogonal sp^2 orbitals. The ϕ_{n,s,p_x,p_y} , ϕ'_{n,s,p_x,p_y} and ϕ''_{n,s,p_x,p_y} orbitals can be transformed into each other by rotations through 120° about Oz .

Un esempio tipico di ibridazione sp^2 si osserva nell' etilene (C_2H_4)

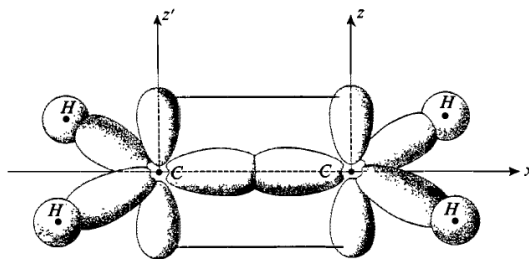


FIGURE 9

Schematic structure of the ethylene molecule C_2H_4 . The two carbon atoms form a double bond with each other : one σ bond due to sp^2 orbitals of the type of those shown in figure 8 (the other two sp^2 hybrid orbitals at 120° with this one form the C-H bonds), and one π bond, due to the overlapping of the p_z orbitals.

8.3 sp^3

Nell' ibridazione sp^3 si mescolano tutti e quattro gli orbitali, dando vita a distribuzioni di densita' di carica tetraedriche.

$$\psi_{n,sp^3} = \frac{1}{2}\phi_{ns} + \frac{1}{2}\phi_{np_x} + \frac{1}{2}\phi_{np_y} + \frac{1}{2}\phi_{np_z}$$

$$\psi'_{n,sp^3} = \frac{1}{2}\phi_{ns} - \frac{1}{2}\phi_{np_x} - \frac{1}{2}\phi_{np_y} + \frac{1}{2}\phi_{np_z}$$

$$\psi''_{n,sp^3} = \frac{1}{2}\phi_{ns} - \frac{1}{2}\phi_{np_x} + \frac{1}{2}\phi_{np_y} - \frac{1}{2}\phi_{np_z}$$

$$\psi'''_{n,sp^3} = \frac{1}{2}\phi_{ns} + \frac{1}{2}\phi_{np_x} - \frac{1}{2}\phi_{np_y} - \frac{1}{2}\phi_{np_z}$$

Questi orbitali puntano nelle 4 direzioni tetraedriche individuate dai vettori

$$(1, 1, 1) \quad (-1, -1, 1) \quad (-1, 1, -1) \quad (1, -1, -1)$$

Un esempio tipico di ibridazione sp^3 si osserva nel metano (CH_4). I quattro elettroni del C sono impegnati uno in ciascuno dei quattro orbitali sp^3 , ciascuno dei quali si lega con l' $1s$ del protone. Questa struttura elettronica determina la conformazione tetraedrica della molecola

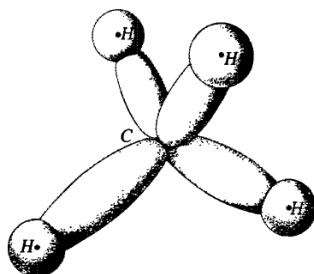


FIGURE 10

Schematic structure of the methane molecule. The sp^3 orbitals produce bonds arranged like the straight lines joining the center of a tetrahedron to its four corners (angles of $109^\circ 28'$).

Nel caso dell' etano (C_2H_6) un H e' sostituito da un gruppo CH_3 , ma la presenza di un legame singolo CC fa si' che i gruppi CH_3 possano ruotare indipendentemente.

9 Un esempio semplice sulla strada dei sistemi π coniugati: Trimeri omopolare ideale

Consideriamo una molecola ideale composta da 3 atomi identici posti ai vertici di un triangolo equilatero. Questa molecola non esiste (non sarebbe stabile rispetto ad una transizione verso la struttura di triangolo isoscele, il cosi-detto effetto Jahn-Teller) ma e' utile dal punto di vista didattico per vedere come generalizzare il concetto di parita' in strutture cicliche (benzene, catene unidimensionali di atomi).

Per semplicita' assumiamo che lo spazio vettoriale scelto sia composto da una sola autofunzione per atomo, per esempio uno stato ns centrato su ciascuno dei 3 nuclei. L' Hamiltoniana di questo sistema e' invariante per rotazioni di 120 gradi, $2\pi/3$, rispetto ad un asse passante per il centro di simmetria (C_3) e trascuriamo le altre simmetrie.

Se chiamiamo $\hat{R}_{2\pi/3}$ l' operatore che ruota intorno all' asse z di 120 gradi, abbiamo che $[H, \hat{R}_{2\pi/3}] = 0$. Questo ci dice immediatamente che le autofunzioni di $\hat{R}_{2\pi/3}$ sono anche autofunzioni di H . Infatti, se chiamiamo $|\alpha\rangle$ l' autofunzione di $\hat{R}_{2\pi/3}$ con autosalone c_α , cosi' che

$$\hat{R}_{2\pi/3}|\alpha\rangle = c_\alpha|\alpha\rangle$$

ed applichiamo ad ambo i membri H

$$H\hat{R}_{2\pi/3}|\alpha\rangle = c_\alpha H|\alpha\rangle$$

Poiche' H ed $\hat{R}_{2\pi/3}$ commutano,

$$\hat{R}_{2\pi/3}H|\alpha\rangle = c_\alpha H|\alpha\rangle$$

per cui $H|\alpha\rangle$ e' proporzionale ad $|\alpha\rangle$ e dunque $|\alpha\rangle$ e' un autostato di H.

Per trovare i possibili autovalori di $\hat{R}_{2\pi/3}$ ricordiamo che il modulo quadrato delle funzioni d'onda deve essere identico per rotazione di $2\pi/3$. Ritornando a

$$R_{2\pi/3}|\alpha\rangle = c_\alpha|\alpha\rangle$$

Poiche' lo stato ruotato e' normalizzato e poiche' l' applicazione ripetuta 3 volte di $R_{2\pi/3}$ coincide con la matrice identita', abbiamo

$$c_\alpha^3 = 1 \quad \rightarrow c_\alpha = 1, e^{i2\pi/3}, e^{-i2\pi/3}$$

che costituisce la generalizzazione al caso di tre atomi con posizione simmetrica del caso della molecola H_2 , in cui $c_\alpha = 1, e^{i\pi}$. Per comodita', indichiamo con $m = 0, \pm 1$ le tre possibilita, cioe' $c_\alpha^m = e^{i2\pi m/3}$. Poiche' gli autostati di $R_{2\pi/3}$ sono gli stessi di H , possiamo classificare gli autostati di H in base al valore di m . La cosa importante e' osservare che stati con diverso α non vengono mescolati da H (e hanno overlap nulli). Infatti

$$\langle m|H|m'\rangle = E_{m'} \langle m|m'\rangle = E_m \delta_{m,m'}$$

Questo fa si che, se scegliamo per il calcolo LCAO le autofunzioni di $R_{2\pi/3}$ la matrice $H - SE$ diventa diagonale a blocchi e, nel caso in cui abbiamo solo i 3 orbitali ns , automaticamente risolve il problema (come abbiamo visto per l' H_2). Per trovare le 3 autofunzioni dobbiamo diagonalizzare l' operatore $R_{2\pi/3}$. Sappiamo come $R_{2\pi/3}$ agisce sugli elementi della base, che indichiamo con $|1\rangle, |2\rangle$ e $|3\rangle$.

$$R_{2\pi/3}|i\rangle = |i+1\rangle \quad \text{modulo 3}$$

cosi che

$$R_{2\pi/3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

che va diagonalizzata, calcolando il determinante di $R - \lambda I$, che da i tre autovalori noti

$$-\lambda \times \lambda^2 + 1 = 0 \quad \rightarrow \lambda^3 = 1 \quad \rightarrow \lambda_m = e^{i2\pi m/3}, m = 0, \pm 1$$

I corrispondenti autovalori si trovano a partire dall' equazione

$$\begin{pmatrix} -\lambda_m & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda_m & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^m \\ c_2^m \\ c_3^m \end{pmatrix} = 0$$

che ammette come soluzione i 3 autovettori (non normalizzati)

$$|\alpha_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + e^{i2\pi m/3}|2\rangle + e^{-i2\pi m/3}|3\rangle)$$

Nella nuova base, $H - SE$ si scrive, ricordando che $\langle \alpha_m | H | \alpha'_m \rangle = E_m \delta_{m,m'}$ e che $\langle \alpha_m | \alpha'_m \rangle \sim \delta_{m,m'}$

$$H = \begin{pmatrix} \langle \alpha_0 | H | \alpha_0 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \alpha_1 | H | \alpha_1 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \alpha_{-1} | H | \alpha_{-1} \rangle \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} \langle \alpha_0 | \alpha_0 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \alpha_1 | \alpha_1 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \alpha_{-1} | \alpha_{-1} \rangle \end{pmatrix}$$

Il termine

$$\langle \alpha_m | \alpha_m \rangle = \frac{1}{3} (\langle 1|1\rangle + \langle 2|2\rangle + \langle 3|3\rangle + \langle 1|2\rangle e^{-i2\pi m/3} +$$

$$\langle 1|3\rangle e^{i2\pi m/3} + \langle 2|1\rangle e^{i2\pi m/3} \langle 2|3\rangle e^{i4\pi m/3} + \langle 3|1\rangle e^{-i2\pi m/3} + \langle 3|2\rangle e^{-i4\pi m/3}$$

Poiche' per simmetria $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = \langle 3|3\rangle = 1$ e $\langle 1|2\rangle = \langle 1|3\rangle = \langle 2|3\rangle$ l'espressione si semplifica in

$$\langle \alpha_m | \alpha_m \rangle = \frac{1}{3} (3 + (2[e^{i2\pi m/3} + e^{-i2\pi m/3}] + e^{i4\pi m/3} + e^{-i4\pi m/3})) = 1 + \frac{4}{3} \cos(2\pi m/3) + \frac{2}{3} \cos(4\pi m/3)$$

e per la periodicita' in m ($\cos(2m\pi/3) = \cos(m\pi/3)$) (i.e. $\cos(240) = \cos(120)$)

$$\langle \alpha_m | \alpha_m \rangle = \langle 1|1\rangle + 2 \cos(2\pi m/3) \langle 1|2\rangle$$

I termini diagonali di H sono dati analogamente da

$$\langle \alpha_m | H | \alpha_m \rangle = \frac{1}{3} (3 \langle 1|H|1\rangle + \langle 1|H|2\rangle (2[e^{i2\pi m/3} + e^{-i2\pi m/3}] + e^{i4\pi m/3} + e^{-i4\pi m/3})) =$$

$$\langle 1|H|1\rangle + 2 \cos(2\pi m/3) \langle 1|H|2\rangle = H_{11} + 2 \cos(2\pi m/3) H_{12}$$

La matrice $H - SE$ e' quindi gia' diagonale e data da, considerando che $\cos(2\pi/3) = -\cos(2\pi/3) = -1/2$

$$\begin{pmatrix} H_{11} + 2H_{12} - E[\langle 1|1\rangle + 2\langle 1|2\rangle] & 0 & 0 \\ 0 & H_{11} - H_{12} - E[\langle 1|1\rangle - \langle 1|2\rangle] & 0 \\ 0 & 0 & H_{11} - H_{12} - E[\langle 1|1\rangle - \langle 1|2\rangle] \end{pmatrix} =$$

I tre autovalori sono dunque

$$E_0 = \frac{H_{11} + 2H_{12}}{\langle 1|1\rangle + 2\langle 1|2\rangle}$$

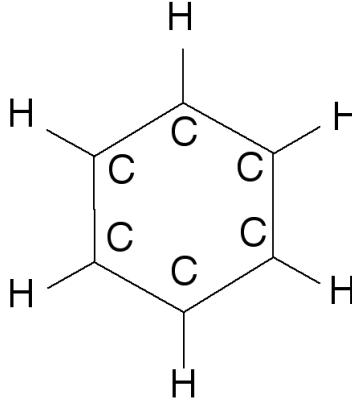
$$E_{\pm 1} = \frac{H_{11} - H_{12}}{\langle 1|1\rangle - \langle 1|2\rangle}$$

Sia H_{11} che H_{12} sono negativi, e dunque lo stato fondamentale e' lo stato α_0 . Gli stati α_+ e α_- sono degeneri e non leganti (segno di H_{12} nella matrice). Due elettroni popoleranno dunque lo stato α_0 ed uno di loro uno dei due stati α_{\pm} . Lo stato fondamentale e' dunque uno stato in cui la densita' di carica elettronica e' uniformemente distribuita sul triangolo.

Ancora una volta, l' uso della simmetria ci ha consentito di capire quello che succede senza risolvere esattamente il problema.

9.1 Benzene

Un caso simile si trova per il benzene, un anello aromatico C_6H_6 .



Questa molecola ha una struttura esagonale, quindi la generalizzazione a $N = 6$ del caso con $N = 3$ precedentemente trattato. Anche qui possiamo definire un operatore rotazione collegato alla simmetria C_6 , $R_{2\pi/6}$ le cui sei autofunzioni sono

$$\alpha_m = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{i2\pi mn/6} |n\rangle$$

o in modo esplicito

$$|\alpha_{m=0}\rangle = (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle) / \sqrt{6}$$

$$|\alpha_{m=+1}\rangle = (|1\rangle + e^{i\pi/3} |2\rangle + e^{2i\pi/3} |3\rangle - |4\rangle + e^{4i\pi/3} |5\rangle + e^{5i\pi/3} |6\rangle) / \sqrt{6}$$

$$|\alpha_{m=-1}\rangle = |\alpha_{m=+1}\rangle^*$$

$$|\alpha_{m=+2}\rangle = (|1\rangle + e^{2i\pi/3}|2\rangle + e^{4i\pi/3}|3\rangle + |4\rangle + e^{8i\pi/3}|5\rangle + e^{10i\pi/3}|6\rangle) / \sqrt{6}$$

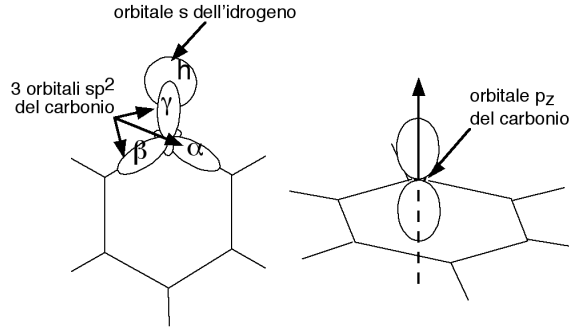
$$|\alpha_{m=-2}\rangle = |\alpha_{m=+2}\rangle^*$$

$$|\alpha_{m=+3}\rangle = (|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle - |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle) / \sqrt{6}$$

Se ci limitassimo ad un orbitale per sito, queste autofunzioni sarebbero anche le autofunzioni dell'energia e avrebbero, nell'ipotesi che siano trascurabili i termini H_{13} e H_{14} rispetto ad H_{12} ed i corrispondenti S_{13} , S_{14} (questa approssimazione si chiama spesso *tight-binding* a primi vicini), associato i valori

$$E_m = H_{11} + 2H_{12} \cos \frac{2\pi m}{6}$$

Guardiamo il caso in cui ogni atomo di carbonio contribuisce con più di un orbitale. Evitando gli elettroni $1s^2$ consideriamo $2s$ e $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Data la geometria della molecola, vediamo subito che è meglio considerare combinazioni lineari di questi orbitali, ed in particolar modo l'ibridazione sp^2 , che genera tre orbitali con angolo di 120 gradi planari. Chiamiamo rispettivamente α , β e γ questi 3 orbitali e manteniamo invece il $2p_z$. Per il protone consideriamo l'orbitale $1s$. Ogni gruppo CH contribuisce quindi con 5 orbitali, per un totale di 30 orbitali nella molecola, nei quali dovremo distribuire i 30 elettroni ($2s^2$, $2p^2$ e $1s$ per 6 gruppi CH)



Per semplificare la matrice $H - SE$ iniziamo con il sostituire i sei orbitali dello stesso tipo con i corrispondenti orbitali autofunzioni di $R_{2\pi/6}$. Avremo così

$$|M_\alpha(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2i\pi mn/6} |\alpha_n\rangle$$

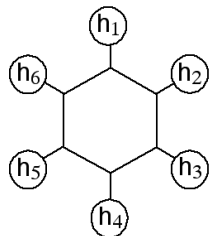
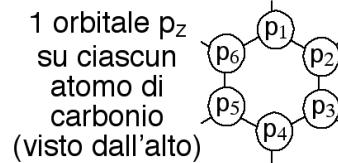
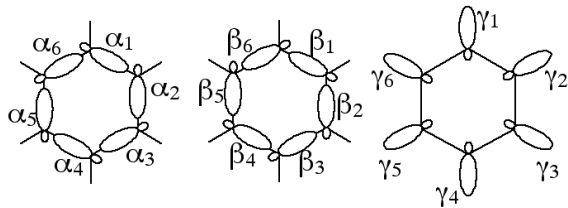
$$|M_\beta(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2i\pi mn/6} |\beta_n\rangle$$

$$|M_\gamma(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2i\pi mn/6} |\gamma_n\rangle$$

$$|M_p(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2i\pi mn/6} |p_n\rangle$$

$$|M_h(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2i\pi mn/6} |h_n\rangle$$

3 orbitali sp^2 su ciascun atomo di carbonio



1 orbitale s su ciascun atomo d'idrogeno

C_6H_6 : Conteggi utili

12 atomi in tutto
2 atomi non equivalenti

5 elettroni di valenza per ogni unità CH (4+1)
30 elettroni di valenza in tutto (5 x 6)

base minima:
4 orbitali su C (orbitali $2s2p$, niente core $1s$)
ibridizzazione: 3 orbitali sp^2 e un orbitale p_z
1 orbitale su H (orbitale $1s$)

ricapitolando:
5 orbitali per ogni unità CH (4+1)
30 orbitali in tutto (5 x 6)

Per le proprietà di simmetria, varrà

$$\langle M_I(m) | M_J(m') \rangle = \delta_{mm'} S_{IJ}(m)$$

$$\langle M_I(m) | H | M_J(m') \rangle = \delta_{mm'} H_{IJ}(m)$$

dove gli indici I e J possono assumere i cinque valori $p, \alpha, \beta, \gamma, h$ relativi agli orbitali atomici di partenza, e abbiamo definito

$$S_{IJ}(m) = \sum_{n=1}^6 \langle I_1 | J_n \rangle e^{2i\pi(n-1)m/6}$$

$$H_{IJ}(m) = \sum_{n=1}^6 \langle I_1 | H | J_n \rangle e^{2i\pi(n-1)m/6}$$

Per arrivare a queste espressioni abbiamo fatto uso delle seguenti considerazioni

$$\begin{aligned}
 H_{IJ}(m) &= \langle M_I(m) | H | M_J(m) \rangle = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \sum_{n'=1}^6 \langle I_n | H | J_{n'} \rangle e^{2i\pi m(n'-n)/6} \\
 &= \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \sum_{p=1}^6 \langle I_n | H | J_{n+p-1} \rangle e^{2i\pi m(p-1)/6} = \sum_{p=1}^6 \langle I_n | H | J_{n+p-1} \rangle e^{2i\pi m(p-1)/6} \\
 &= \sum_{p=1}^6 \langle I_1 | H | J_p \rangle e^{2i\pi m(p-1)/6}
 \end{aligned}$$

Quindi, la matrice 30x30 si e' trasformata in una matrice a blocchi, composta da 6 blocchi ciascuno 5x5, che puo' essere diagonalizzato indipendentemente. In ogni blocco, a m fissato, sono presenti i cinque orbitali p , α , β , γ , h . Per riflessione sul piano della molecola, solo l'orbitale p cambia segno. Dunque, la matrice 5x5, e' costituita da un blocco 1x1 ed un blocco 4x4. Gli orbitali p danno gli orbitali π , completamente delocalizzati sulla molecola, generalizzando il caso del butadiene. Il blocco 4x4 si puo' approssimare in due blocchi 2x2, considerando che le interazioni tra α e β sono distinte da quelle tra γ e h . In altre parole, si approssimano le matrici S e H come

$$S = \begin{array}{ccccc}
 & p_z & \alpha & \beta & \gamma & h \\
 p_z & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \alpha & 0 & 1 & S_{\alpha,\beta} & 0 & 0 \\
 \beta & 0 & S_{\alpha,\beta} & 1 & 0 & 0 \\
 \gamma & 0 & 0 & 0 & 1 & S_{\gamma,h} \\
 h & 0 & 0 & 0 & S_{\gamma,h} & 1
 \end{array}$$

$$H = \begin{array}{cccccc}
 & & p_z & & \alpha & \beta & \gamma & h \\
 p_z & H_{11p_z} - 2H_{12p_z} \cos(2\pi m/6) & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \alpha & & 0 & & H_{CC\alpha\alpha} & H_{CC\alpha\beta} & 0 & 0 \\
 \beta & & 0 & & H_{CC\alpha\beta} & H_{CC\beta\beta} & 0 & 0 \\
 \gamma & & 0 & & 0 & 0 & H_{CH\gamma\gamma} & H_{CH\gamma h} \\
 h & & 0 & & 0 & 0 & H_{CHh\gamma} & H_{CHhh}
 \end{array}$$

La risoluzione del sistema mostra che gli orbitali del benzene sono localizzati lungo i legami sp^2 (24 elettroni) mentre gli ultimi 6 elettroni occupano stati π leganti (vedi figura). I legami CC e CH descrivono legami covalenti localizzati tra i $C - C$ e i $C - H$, mentre i legami π sono disaccoppiati e delocalizzati sull'intera molecola.

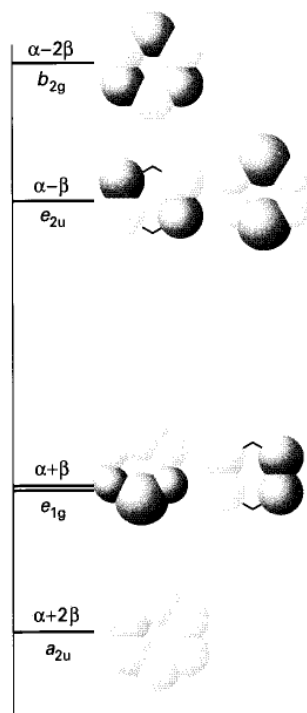
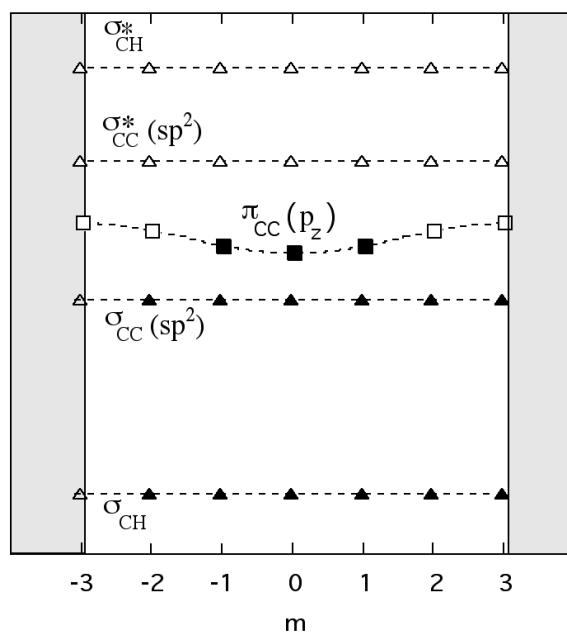


Fig. 8.30 The Hückel molecular orbitals and their energies in benzene.

10 Bande di energia nei solidi: un modello semplice

Ripartiamo dalla molecola di H_2^+ , in cui l'elettrone si muove in un potenziale come quello in figura.

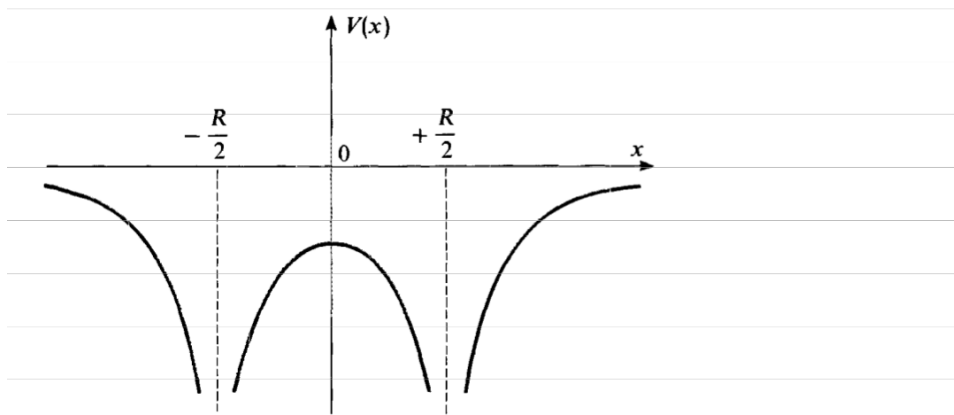


FIGURE 1

The potential seen by the electron in the ionized H_2^+ molecule as it moves along the Ox axis defined by the two protons. We obtain two wells separated by a barrier. If, at any instant, the electron is localized in one of the two wells, it can move into the other well via the tunnel effect.

Come abbiamo visto, i livelli energetici piu' bassi del sistema dipendono dalla distanza R tra i nuclei e si separano tra loro proporzionalmente al contributo H_{12} . A grandi distanze i livelli sono degeneri e l' interazione rimuove la degenerazione.

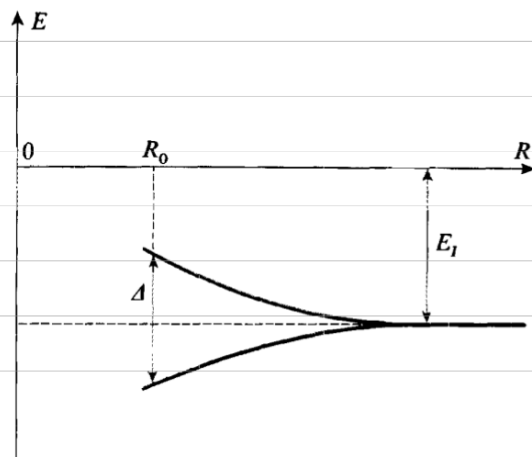


FIGURE 2

Variation of the energy of stationary states of the electron in terms of the distance R between the two protons of the H_2^+ ion. When R is large, there are two practically degenerate states, of energy $-E_I$. When R decreases, this degeneracy is removed. The smaller R , the greater the splitting.

Lo stesso risultato si trova anche studiando catene con piu' di due nuclei. A grandi distanze internucleari lo stato ha degenerazione N , e poi questa degenerazione viene rimossa al diminuire della distanza relativa. Abbiamo anche visto che se descriviamo il sistema nella

approssimazione di tight-binding a primi vicini, gli N autovalori della energia sono dati dalla formula

$$E_m = H_{11} + 2H_{12} \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right), \quad 0 < m < N - 1$$

Per N molto grandi, le energie possibili sono centrate intorno a H_{11} nell' intervallo tra $2H_{12}$ e $-2H_{12}$ ($H_{12} < 0$). Capiamo così come possa originarsi una banda di stati energetici al variare della distanza relativa tra gli atomi in una catena infinita (in realtà di $N \approx 10^8$ nuclei).

Se consideriamo che questo processo di formazione della banda si realizza per ciascuno dei livelli dell' atomo isolato, ecco che possiamo iniziare a comprendere l'origine della struttura delle bande nei solidi.

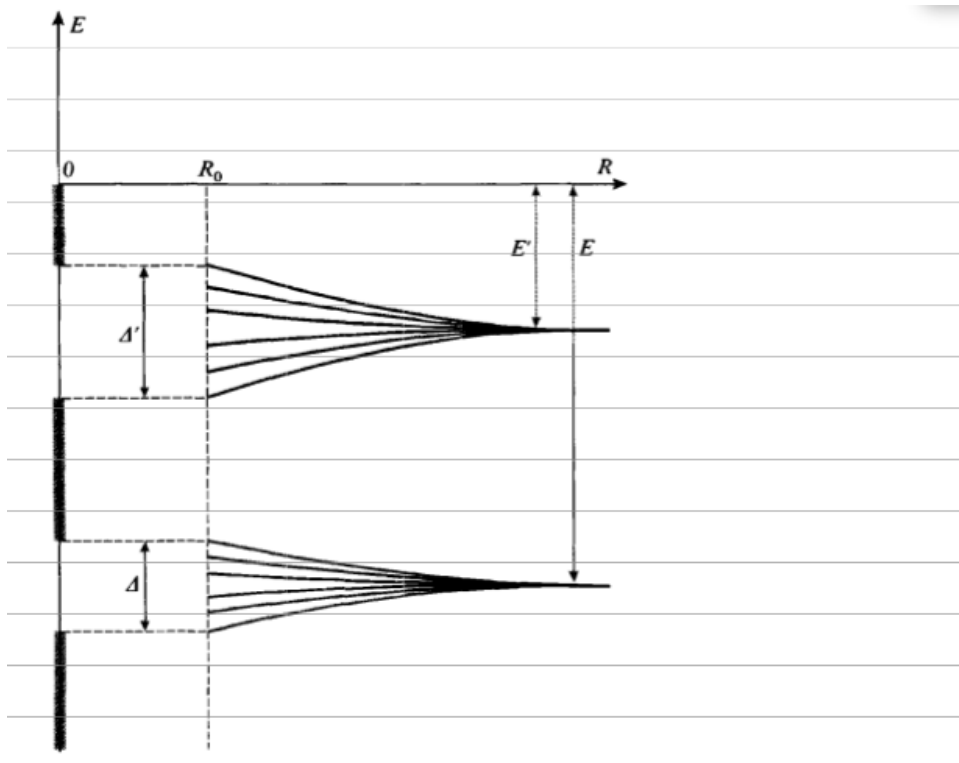


FIGURE 3

Energy levels of an electron subject to the action of \mathcal{N} regularly spaced identical ions. When R is very large, the wave functions are localized about the various ions, and the energy levels are the atomic levels, \mathcal{N} -fold degenerate (the electron can form an atom with any one of the \mathcal{N} ions). In the figure, two of these levels are shown, of energies $-E$ and $-E'$. When R decreases, the electron can pass from one ion to another by the tunnel effect, and the degeneracy of the levels is removed. The smaller R , the greater the splitting. For the value R_0 of R found in a crystal, each of the two original atomic levels is therefore broken down into \mathcal{N} very close levels. If \mathcal{N} is very large, these levels are so close that they yield energy bands, of widths Δ and Δ' , separated by a forbidden band.

E' interessante anche notare che H_{12} cresce in modulo al crescere della energia del livello imperturbato. Infatti per autostati con piu' alta energia, la funzione d'onda e' piu' ampia spazialmente determinando un maggiore allargamento della banda.

$$\alpha e^{ikqa} + \beta e^{ikqa} e^{ika} + \beta e^{ikqa} e^{-ika} = E e^{ikqa}$$

in cui la dipendenza da q scompare se

$$\alpha + 2\beta \cos(ka) = E$$

e dove per comodita' limitiamo l'argomento del coseno tra $-\pi$ e π , che corrisponde a selezionare k tra

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

Abbiamo cosi' una relazione tra E e k (che fa da label per la autofunzione) limitata nella regione $\alpha + 2\beta < E < \alpha - 2\beta$.

La corrispondente funzione d'onda e'

$$|\psi_k\rangle = \sum_{q=-\infty}^{\infty} e^{ikqa} |v_q\rangle$$

Spazialmente ($\langle x|v_q\rangle$) possiamo scrivere $v_q(x) = v_0(x - qa)$, perche' gli orbitali sui vari q sono tutte uguali e dunque uguali all'orbitale $q = 0$ quando si traslano le coordinate spaziali opportunamente. Dunque

$$\psi_k(x) = \sum_{q=-\infty}^{\infty} e^{ikqa} v_0(x - qa)$$

La funzione d'onda in $x + a$ vale

$$\psi_k(x+a) = \sum_{q=-\infty}^{\infty} e^{ikqa} v_0(x+a-qa) = \sum_{q=-\infty}^{\infty} e^{ikqa} v_0(x-[q-1]a) = \sum_{q'=-\infty}^{\infty} e^{ik[q'+1]a} v_0(x-q'a) = e^{ika} \psi_k(x)$$

dove abbiamo fatto un cambio di variabile $q' = q - 1$.

Questo mostra che per qualsiasi n intero

$$|\psi_k(x + na)|^2 = |e^{ikna} \psi_k(x)|^2 = |\psi_k(x)|^2$$

cioe' che gli stati sono delocalizzati sull'intera catena. Questa condizione puo' anche essere vista come una conseguenza della simmetria per traslazione, che impone che la probabilita' di trovare una certa densita' di carica sia periodica in na , con $-\infty < n < \infty$.

E' anche importante notare che la relazione $\psi_k(x + na) = e^{ikna} \psi_k(x)$ implica che la funzione d'onda e' scrivibile come una onda piana e^{ikx} per una funzione periodica dello spazio, con periodicit  fissata da a . Questa formulazione prende il nome di teorema di Bloch. Chiamando questa funzione periodica $u_k(x)$, il teorema di Bloch recita

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

Infatti, quando $x = x + na$,

$$\psi_k(x + na) = e^{ikx} e^{ika} u_k(x + na) = e^{ika} e^{ikx} u_k(x + na)$$

e per la relazione $\psi_k(x + na) = e^{ikna} \psi_k(x)$,

$$e^{ikx} u_k(x + na) = \psi_k(x) = \text{per ipotesi} = e^{ikx} u_k(x)$$

da cui deriva la periodicità nello spazio della u_k

$$u_k(x + na) = u_k(x)$$