

Le molecole prendono posizione

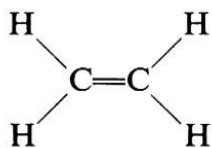
I numeri del tipo $2\cos(\pi/n)$, che spingono la radice quadrata di 2 in cima alla piramide dei numeri, hanno un ruolo anche in un contesto decisamente più inaspettato, quello degli orbitali molecolari. Data una molecola, si tratta di capire come si comportano gli elettroni dei vari atomi. Con l'avvento della fisica quantistica, agli inizi del XX secolo, si è smesso di rappresentare gli elettroni come microscopiche biglie elettricamente cariche, e si è cominciato a parlare di funzione d'onda. Un primo, semplice modo di spiegare di cosa si tratta consiste nel dire che la funzione d'onda Ψ di un elettrone associa ogni punto M dello spazio la probabilità che l'elettrone si trovi proprio in quel punto M . Una simile definizione, tuttavia, è semplicistica. Non si tratta, infatti, della probabilità di trovarsi esattamente in M ma piuttosto di essere in una *prossimità infinitesima* di M . Dividiamo lo spazio in un'infinità di cubi minuscoli; di tutti i cubi, quello che contiene M è una prossimità infinitesima di M , e il suo volume si indica con dM . Per conoscere la probabilità che ha un elettrone di trovarsi in tale o tal'altra regione dello spazio, basta sommare tra di loro le probabilità di trovare l'elettrone in ciascuno dei piccolissimi cubi contenuti nella regione considerata (gli intenditori avranno riconosciuto l'operazione che corrisponde a integrare una densità di probabilità su una regione dello spazio). L'interpretazione attualmente dominante di questa descrizione, nota come interpretazione di Copenhagen, è che la funzione d'onda non rappresenta un mezzo comodo per mascherare dietro alla probabilità la nostra ignoranza della posizione reale dell'elettrone: l'elettrone è una funzione d'onda (si precisa anche che, volendo essere rigorosi, la funzione probabilità di posizione di un elettrone non è la funzione d'onda in sé, ma il quadrato del suo modulo però una distinzione del genere non ha grande importanza). Descrivere la posizione di un elettrone, dunque, equivale a descrivere la sua funzione d'onda. Quest'ultima è soluzione dell'equazione di Schrödinger, che possiamo scrivere come $H(\Psi) = E^* \Psi$, dove H è un operatore

(cioè una macchina che trasforma una funzione in un'altra) , di cui non occorre che parliamo in dettaglio, ed E rappresenta un'energia. L'equazione di Schrödinger ci dice che la funzione d'onda Ψ è una autofunzione dell'operatore H , dato che , applicandole l'operatore H , Ψ non cambia, ameno di un fattore moltiplicativo, E , che viene detto autovalore di H . Come si fa a determinare le caratteristiche dell'orbitale di un elettrone in una data molecola? In altri termini , come determinare l'autofunzione di Ψ e l'autovalore E dell'operatore H che rappresenta il sistema fisico (l'atomo o la molecola) in questione? La domanda è estremamente difficile, e la risposta è nota solo per casi molto semplici.

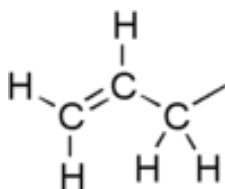
Esaminiamo un aspetto particolare di uno di questi casi: determinare i valori possibili di E per una categoria particolare di molecole , i polieni coniugati lineari.

Una legge classica della chimica insegna che, dato un insieme di atomi, questi possono unirsi in una molecola solo se gli elettroni periferici di ogni atomo possono legarsi a un elettrone periferico di uno degli altri atomi. Un atomo di carbonio possiede quattro elettroni periferici, mentre un atomo di idrogeno ne possiede uno solo. Il tipo di molecola che ci interessa è formata da una catena di atomi di carbonio, uniti tra di loro da legami semplici (un , elettrone periferico di un atomo si lega a un elettrone periferico di un altro atomo) rappresentati da un trattino , o da legami doppi (due elettroni periferici di un atomo si legano a due elettroni periferici di un altro atomo), rappresentati da due trattini paralleli; nella catena ci è alternanza tra legami semplici e legami doppi. Gli elettroni periferici restanti , che non si legano agli elettroni periferici di altri atomi di carbonio della catena, finiscono per associarsi a un atomo di idrogeno.

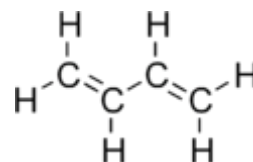
I primi rappresentanti della famiglia dei polieni coniugati lineari sono *l'etilene, l'allilene e il butadiene*, formati rispettivamente da una catena di due , tre e quattro atomi di carbonio , circondata a sua volta da quattro, cinque e sei atomi di idrogeno.



Etilene



Allile



Butadiene

Etilene , Allile, Butadiene. Nel caso dell'allile, uno degli elettroni periferici di uno degli atomi di carbonio non è legato ad altri elettroni (più che una molecola , l'allile è un radicale , che tende ad attaccarsi a un altro radicale grazie a questo elettrone isolato)

Come tutte le molecole , la funzione d'onda di un elettrone i periferico (dal punto di vista della funzione d'onda, interessano solo gli elettroni periferici) di uno dei nostri atomi di carbonio è legata a quelle degli altri atomi della molecola, così come l'energia E corrisponde.

Nel 1930 Erich Huckel ha proposto un modello classico per lo studio delle molecole precedenti, trovando un compromesso tra semplicità e realismo. Si può dimostrare che, nell'ambito di questo modello , i valori possibili per E sono tanti quanti gli atomi di carbonio nella catena, e sono esprimibili nella forma $\alpha + 2\cos(i\pi/(n+1))\beta$ dove α e β sono energie di interazioni e i rappresenta gli interi da 1 a n I valori di E associati ai primi polieni coniugati lineari sono i seguenti :

Etilene ($n=2$): $\alpha + \beta$ e $\alpha - \beta$;

Allile ($n=3$): $\alpha + \sqrt{2} * \beta$, α e $\alpha - \sqrt{2} * \beta$;

Butadiene($n=4$): $\alpha + \varphi * \beta$, $\alpha + (1/\varphi) * \beta$, $\alpha - (1/\varphi) * \beta$, $\alpha - \varphi * \beta$

(dove φ rappresenta il numero aureo; φ pari a $(1 + \sqrt{5})/2$ cioè circa 1,618) la relazione che lega $\sqrt{2}$ a φ mostra che i numeri notevoli anziché essere estranei gli uni agli altri costituiscono la stessa famiglia).

La determinazione di E nel modello di Huckel

Dato un elettrone i , cerchiamo il valore di E_i , che soddisfa l'equazione di Schrodinger $H(\Psi_i) = E_i \Psi_i$, e una combinazione lineare di φ_j dove ogni φ_j è la funzione d'onda di un elettrone j che supponiamo isolato dal resto dell'universo.

Stiamo prendendo in considerazione gli elettroni i che nella molecola in esame i più liberi di avere un effetto su i : ciò esclude quelli che fanno parte di un legame semplice, i componenti di un legame doppio, invece, non sono equivalenti. uno dei due è una sorta di saldatura, paragonabile a quella di un legame semplice, mentre l'altro è più debole. Perciò si considerano solo gli elettroni di questo ultimo tipo di legame, che sono n in tutto (per n pari, ci sono $n/2$ legami doppi, ognuno dei quali coinvolge due elettroni; per n dispari, ce ne sono $(n-1)/2$, cioè, in tutto, $n-1$ elettroni ai quali va aggiunto l'elettrone isolato al fondo della catena, come nel caso dell'allile). L'espressione matematica di tutto ciò dice che esistono dei coefficienti c_{ij} tali che:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_j$$

Sostituiamo questa espressione al posto di Ψ_i nell'equazione Schrodinger, sfruttando il fatto che l'operatore H è lineare (cioè $H(f+ag) = H(f) + aH(g)$ per qualsiasi coppia di funzioni f e g per qualsiasi numero a), e moltiplichiamo ambo i membri dell'eguaglianza per φ_k dove k è uno dei nostri n elettroni. Con un po' di sforzo, arriviamo alla relazione:

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_k H(\varphi_j) = E_i \sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_k \varphi_j$$

A questo punto integriamo su tutto lo spazio per ottenere la relazione seguente (che sfrutta la linearità dell'integrale):

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \left[\int (\varphi_k H(\varphi_j)) (M) dM \right] = E_i \sum_{j=1}^n c_{ij} \left[\int (\varphi_k \varphi_j) (M) dM \right].$$

Il termine tra parentesi quadre nel membro di sinistra, che possiamo anche indicare con H_{jk} corrisponde più o meno a un'energia di interazione tra gli elettroni j e k .

Nel modello Huckel, H_{jk} è pari a un valore α quando $j=k$, a un valore β quando j e k sono due elettroni appartenenti ad atomi di carbonio adiacenti nella catena, e a 0 in tutti gli altri casi.

Il termine in parentesi quadra nel membro di destra, dal canto suo, è l'integrale di ricoprimento. nel modello Huckel, si suppone che quando gli elettroni j e k sono distinti tale integrale sia nullo, e che sia uguale a 1 quando $k=j$.

Per farla breve, diciamo che questa affermazione rende conto del fatto che, per definizione, φ_j e φ_k rappresentano elettroni indipendenti dall'ambiente circostante e che quindi non si influenzano a vicenda. L'integrale di ricoprimento tra j e k , quindi, può essere rappresentato dal simbolo di Kronecker, δ_{jk} che vale 1 se $j=k$ e 0 in tutti gli altri casi.

Raggruppiamo tutti i termini su un unico lato dell'eguaglianza otteniamo infine:

$$\sum_{j=1}^n c_{ji} (H_{kj} - E_i \delta_{jk}) = 0$$

Questa relazione vale per tutti gli elettroni k. Facendo varie k, troviamo n equazioni lineari come la precedente, e possiamo considerare i coefficienti c_{ji} come le incognite del sistema così ottenuto. Dato che, per ragioni fisiche, i coefficienti non possono essere tutti nulli, siamo di fronte a un sistema lineare degenere, cioè il cui determinante è nullo.

Perciò se sostituiamo H_{ji} con α quando $j=k$ con β quando j e k corrispondono a due elettroni adiacenti, e con 0 negli altri casi, il fatto che il determinante sia nullo indica che E_i è un auto valore della seguente matrice quadrata $n \times n$.

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & \dots & \vdots \\ 0 & \beta & \alpha & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \beta \\ 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

Ragionando in maniera ricorsiva, quindi possiamo dimostrare che gli auto valori sono i numeri del tipo $\alpha + 2\cos(2j\pi/(n+1))\beta$, dove j varia da 1 a n . Tali valori corrispondono ai livelli di energia accessibili agli elettroni. Nonostante le sue stime quantitative di questi livelli siano poco affidabili, il modello di Huckel funziona decisamente meglio nella descrizione dei salti energetici (le differenze tra gli auto valori).