
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO AGENO

Su di un particolare tipo di interazione tra molecole, che può dar luogo ad uno stato legato

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 734–739.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_734_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Fisica molecolare. — *Su di un particolare tipo di interazione tra molecole, che può dar luogo ad uno stato legato* (*). Nota (**) del Corrisp. MARIO AGENO (***).

SUMMARY. — Starting from the general properties of the Schrödinger equation and of its eigenfunctions, a type of exchange interaction between molecules is discussed, showing that it can produce a bond. From this point of view, the structure of water is examined. It seems that this type of interaction may contribute to the elucidation of the nature of the hydrogen-bond.

La presente Nota ha lo scopo di richiamare l'attenzione su di un particolare tipo di interazione di scambio tra molecole, previsto dalla meccanica quantica e che può portare alla formazione di uno stato legato. Se si considera il caso in cui a tale legame partecipano atomi d'idrogeno, ne risulta, come vedremo, un quadro simile dal punto di vista qualitativo a quello sperimentalmente conosciuto sotto il nome di «legame a idrogeno». Tuttavia, siccome questo lavoro si limiterà ad una discussione preliminare e puramente qualitativa traendo solo quelle conclusioni che derivano unicamente dalle proprietà generali dell'equazione di Schrödinger e delle relative autofunzioni (la cui forma non verrà specificata in alcun modo), è necessario avvertire che non mi propongo di formulare una nuova teoria del legame a idrogeno, ma solo di esporre alcune considerazioni che forse potranno essere di una qualche utilità per comprendere la natura di questo legame di cui fino ad oggi manca, a quanto mi consta, una teoria soddisfacente.

Mi riferirò, nel seguito, in modo particolare all'acqua, che costituisce un esempio semplice ed importante. Anche qui tuttavia è necessario avvertire che non ho la pretesa di spiegare per questa via la struttura dell'acqua, dato che è probabile che altri tipi di interazione tra molecole contribuiscano in modo essenziale a determinare tale struttura e dato che, non specificando le autofunzioni, non è evidentemente possibile una valutazione quantitativa del contributo dato all'energia di legame dall'interazione che qui si considera.

Vediamo, in primo luogo, di esporre l'idea fondamentale che costituisce il punto di partenza di questo lavoro. Consideriamo, a questo scopo, due molecole d'acqua le quali si trovino in posizione relativa simile a quella mostrata nella fig. 1. In essa, le sfere nere rappresentano simbolicamente gli atomi di ossigeno e le sfere bianche gli atomi di idrogeno. I legami direzionali che tengono uniti i due tipi di atomi a formare una molecola d'acqua sono rappre-

(*) Questo lavoro è stato eseguito nel quadro dell'attività svolta dai Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità con l'appoggio del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Presentata nella seduta del 14 maggio 1966.

(***) Laboratori di Fisica, Istituto Superiore di Sanità, Roma.

sentati convenzionalmente da sbarrette cilindriche, mentre le coppie di ovali appuntite, che assieme alle sbarrette individuano le direzioni dei quattro vertici di un tetraedro al centro del quale sta l'atomo di ossigeno, rappresentano i due orbitali ibridizzati tetraedrici dell'ossigeno non coinvolti in un legame.

Supponiamo, in un primo tempo, che non esista alcuna interazione tra le due molecole. È chiaro che, in tal caso, il sistema da esse costituito può esistere in due stati distinti, aventi la stessa energia E_0 , rappresentati rispettivamente nella fig. 1 a e nella fig. 1 b. In questi due stati, le posizioni relative di tutte le particelle pesanti sono le stesse e ciò che cambia, nel passare dall'uno all'altro stato, è il ruolo svolto dagli elettroni di due coppie di orbitali, una per ciascuna molecola. Ciascuna coppia comprende un orbitale impegnato nel legame con un atomo di idrogeno ed un orbitale non impegnato: questi due orbitali scambiano le loro funzioni per ciò che concerne il legame, il che equivale a dire che le due molecole nel passare da uno stato all'altro si scambiano tra loro un protone. Lo stato del sistema è dunque doppiamente degenere.

Se, ora, prendiamo in considerazione il fatto che le due molecole interagiscono (se non altro, attraverso i loro dipoli elettrici), ne segue che gli stati ora considerati non sono in realtà stati stazionari. Il livello energetico imperturbato doppiamente degenere, per effetto dell'interazione, si sdoppia in due livelli distinti.

Sia H_0 l'hamiltoniana del sistema imperturbato e H' l'hamiltoniana di perturbazione, che supponiamo reale. Se con $u_1^{(0)}$ e $u_2^{(0)}$ indichiamo le parti spaziali (reali e normalizzate) delle due autofunzioni imperturbate corrispondenti ai due stati rappresentati nella fig. 1, la parte spaziale u di una autofunzione effettiva, a meno di un fattore costante di normalizzazione, si potrà in prima approssimazione scrivere nella forma seguente:

$$(1) \quad u = u_1^{(0)} + \lambda u_2^{(0)}$$

e per il corrispondente autovalore si potrà porre:

$$(2) \quad E = E_0 + \varepsilon$$

dove ε potrà essere trattata come una quantità piccola, se la perturbazione considerata è piccola. Tenendo conto della equazione di Schrödinger del sistema imperturbato, da (1) e (2) si ricava:

$$H' (u_1^{(0)} + \lambda u_2^{(0)}) = \varepsilon (u_1^{(0)} + \lambda u_2^{(0)}).$$

Moltiplicando per $u_1^{(0)}$ e rispettivamente $u_2^{(0)}$ e integrando su tutte le variabili spaziali si ottiene:

$$\begin{cases} H_{11} + \lambda H_{12} = \varepsilon (1 + \lambda S) \\ H_{21} + \lambda H_{22} = \varepsilon (S + \lambda) \end{cases} \quad \text{con: } H_{ij} = \int u_j^{(0)} H' u_i^{(0)} d\tau$$

$$S = \int u_1^{(0)} u_2^{(0)} d\tau,$$

Mà nel nostro caso è, ovviamente, $H_{11} = H_{22}$ e inoltre $H_{12} = H_{21}$ a causa della hermiticità di H' . Dunque si hanno le due soluzioni distinte:

$$(3) \quad \begin{cases} u_1 = u_1^{(0)} + u_2^{(0)} & u_2 = u_1^{(0)} - u_2^{(0)} \\ E_1 = E_0 + \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} & E_2 = E_0 + \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} \end{cases}$$

Quando la distanza tra i due atomi di ossigeno è molto grande è: $E_1 = E_2 = E_0$. Se questa distanza diminuisce, mentre le due molecole si accostano nella configurazione mostrata nella fig. 1, l'interazione prevalente sarà almeno all'inizio manifestamente attrattiva per cui almeno uno dei due livelli risulterà minore di E_0 e, per un conveniente valore della distanza, si avrà una posizione di equilibrio cui corrisponde un sistema legato.

Le considerazioni precedenti potrebbero far pensare che nello stato legato i due protoni debbano necessariamente occupare posizioni equidistanti dai due atomi di ossigeno. Ciò tuttavia non è vero. Può avvenire che nei due stati imperturbati, nei quali la distanza tra i due atomi di ossigeno è quella stessa che si ha nello stato legato dimerico, ciascun protone venga a trovarsi a distanza diversa dai due atomi di ossigeni. In tal caso, nel dimero, una misura di posizione dei protoni darà per il cinquanta per cento dei casi come risultato la posizione dello stato *a*) e nel cinquanta per cento dei casi la posizione dello stato *b*). Naturalmente, queste due posizioni non possono essere separate da una barriera di potenziale né molto elevata né molto larga, se il dimero deve potere effettivamente formarsi con probabilità apprezzabile nel corso di una collisione tra le due molecole. Il tempo che impiega il protone ad attraversare la barriera deve infatti essere dello stesso ordine di grandezza del tempo di collisione. Nel seguito, continueremo di solito a riferirci al caso più semplice in cui i protoni sono equidistanti dai due atomi di ossigeno: occorre però tener presente che questa non è una condizione necessaria.

Vediamo adesso di esaminare brevemente quale verrebbe ad essere la struttura dell'acqua se il tipo di interazione tra molecole sopra considerato fosse quello prevalente nello stato liquido. Siccome ogni atomo di ossigeno dispone di quattro orbitali tetraedrici, dei quali due impegnati in legami con altrettanti atomi di idrogeno e due non impegnati, ne segue che ogni molecola d'acqua può legarsi nel modo sopra descritto ad altre due molecole identiche. In tal modo tutti gli orbitali disponibili degli atomi di ossigeno vengono impegnati in questo tipo di legami.

Possono dunque formarsi in seno all'acqua delle lunghe catene lineari di molecole, come è schematicamente mostrato nella fig. 2, ed anche delle catene rinchiusa su sè stesse ad anello. Queste strutture tuttavia non possono avere carattere permanente, anche se a temperatura costante il numero totale di legami nel liquido non varia col tempo.

Consideriamo infatti, ad esempio, una molecola d'acqua *M*, che venga a passare in prossimità di un dimero $D_1 D_2$ (fig. 3 *a*). Se tra i due non esiste alcuna forma d'interazione, il sistema può evidentemente trovarsi in due stati distinti, della stessa energia. Una delle molecole del dimero può infatti staccarsi dal-

l'altra ed unirsi alla molecola M per formare un nuovo dimero. Questo secondo stato è rappresentato nella fig. 3 *b*. Lo stato del sistema è quindi doppiamente degenerare.

Se avviene un urto tra la molecola M e il dimero $D_1 D_2$, i due stati della stessa energia E_0 rappresentati nella fig. 3, non sono più stati stazionari. Se tuttavia si tiene conto del fatto che le energie cinetiche delle due molecole che si urtano sono quelle dell'agitazione termica e che quindi le loro velocità, a causa delle masse relativamente elevate, sono molto piccole in confronto alle velocità con cui si assestano le cariche negative, si vede che si può ancora parlare di stati stazionari schematizzando il problema come se, ai fini dell'interazione tra gli elettroni dei legami, le due molecole fossero ferme in una posizione intermedia opportunamente scelta tra quelle assunte nel corso dell'urto. Allora le parti spaziali delle autofunzioni corrispondenti ai veri stati stazionari sono, come prima, le combinazioni lineari simmetrica ed antisimmetrica delle parti spaziali u'_0 e u''_0 delle due autofunzioni imperturbate. Inoltre, il livello energetico imperturbato E_0 si scinde in due livelli energetici distinti E_1 e E_2 .

Prima dell'urto, lo stato del sistema è quello rappresentato nella fig. 3 *a*. Esso non è quindi uno stato stazionario, ma può facilmente esprimersi come combinazione lineare dei due stati stazionari del sistema. Se le autofunzioni corrispondenti a questi ultimi stati sono rispettivamente:

$$\psi_1 = (u'_0 + u''_0) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \quad \text{e} \quad \psi_2 = (u'_0 - u''_0) e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t}$$

la combinazione lineare appropriata che rappresenta l'effettivo stato del sistema è:

$$(4) \quad \psi = (u'_0 + u''_0) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} + (u'_0 - u''_0) e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t}$$

Infatti, per $t = 0$, questa funzione di stato si riduce a:

$$\psi(0) = u'_0$$

e rappresenta quindi proprio lo stato della fig. 3 *a*. Lo stato rappresentato dalla (4) evolve tuttavia col tempo, e quando è passato l'intervallo di tempo

$$\frac{T}{2} = \frac{\hbar}{2(E_2 - E_1)}$$

esso è divenuto quello descritto dalla funzione:

$$\psi\left(\frac{T}{2}\right) = u''_0$$

coincidendo quindi con lo stato della fig. 3 *b*. Possiamo dunque concludere che v'è una certa probabilità che nel corso dell'urto una delle molecole d'acqua del dimero $D_1 D_2$ lasci la sua compagna e si unisca alla molecola M a formare un nuovo dimero.

In modo del tutto analogo, si può dimostrare che se due catene lineari di molecole d'acqua, comunque lunghe, interagiscono nel liquido, un pezzo della prima catena può staccarsi dalla parte restante, per accodarsi alla seconda catena; così pure una catena ad anello può aprirsi ed unirsi ad una catena lineare e così via. Ad ogni temperatura esisterà un equilibrio statistico tra i vari tipi di struttura possibili e poiché tutte queste strutture non sono permanenti, ma si trasformano continuamente le une nelle altre, non sembra che la loro presenza debba limitare le possibilità di interazione tra le molecole del liquido e quelle di eventuali sostanze in esso disciolte.

Oltre alle molecole d'acqua, anche le molecole di molte altre sostanze possono formare tra loro doppi legami di risonanza del tipo sopra considerato. Si tratta in generale di molecole che contengono un atomo avente quattro orbitali ibridizzati tetraedrici non tutti impegnati in un legame. È da mettere in rilievo il fatto che da questo punto di vista l'ossigeno svolge un ruolo molto particolare, sotto certi aspetti simile a quello che svolge il carbonio per ciò che concerne gli ordinari legami di valenza. La straordinaria attitudine del carbonio nel formare catene lineari, composti ciclici e ogni sorta di complicate reti di atomi, è essenzialmente dovuta al fatto che l'atomo di carbonio possiede quattro orbitali ibridizzati tetraedrici ciascuno dei quali è un orbitale di valenza, cioè impegnato in un legame. In modo analogo, l'ossigeno possiede quattro orbitali ibridizzati tetraedrici *due* dei quali sono orbitali di valenza. L'ossigeno può quindi formare, come abbiamo visto, *due* doppi legami di risonanza impegnando in essi tutti e quattro gli orbitali. La singolarità della situazione dell'ossigeno diventa evidente, se lo si confronta con i suoi due vicini nel sistema periodico degli elementi, l'azoto e il fluoro. L'azoto ha tre orbitali di valenza ed uno soltanto non coinvolto in un legame, mentre il fluoro ha un solo orbitale di valenza e tre non di valenza. Entrambi questi atomi possono quindi formare un solo doppio legame di risonanza, come nei dimeri $(\text{HF})_2$ e $(\text{NH}_3)_2$ rappresentati nella fig. 4.

V'è tuttavia da considerare anche un altro tipo di doppio legame di risonanza che chiameremo indiretto. Consideriamo per esempio tre molecole HF con gli atomi di fluoro disposti ai vertici di un triangolo equilatero di lato conveniente. Come è schematicamente mostrato nella fig. 5, se supponiamo che tra le tre molecole non vi siano interazioni, un tale sistema può esistere in due stati diversi della stessa energia E_0 . Se poi teniamo conto del fatto che alle brevi distanze fra le tre molecole si esercitano delle forze attrattive, allora il livello energetico imperturbato doppiamente degenere, E_0 , si scinde in due livelli di energia E_1 ed E_2 tra loro diversi, nessuno dei quali corrisponde ad uno degli stati rappresentati nella fig. 5. Il più basso di questi livelli, E_1 , è inferiore ad E_0 e corrisponde quindi ad uno stato in cui le tre molecole sono legate tra loro. In modo simile, si può vedere che debbono esistere strutture ad anello composte di un numero vario di molecole di HF, H_2O , H_2N . L'esamero dell'acqua, di questo tipo, rappresentato nella figura 6, non è altro che un prodotto di demolizione del reticolo del ghiaccio. L'esamero di HF è noto da tempo [1] e strutture cicliche sono state proposte da molti Autori per inter-

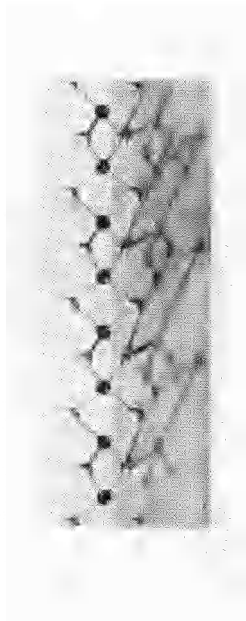


Fig. 2.

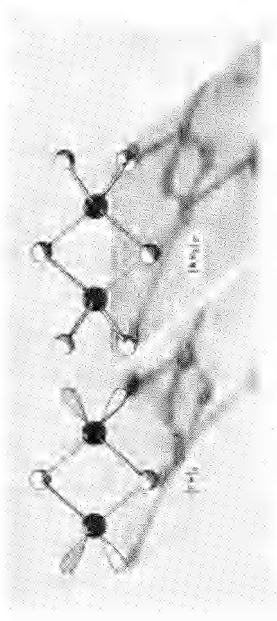


Fig. 4.

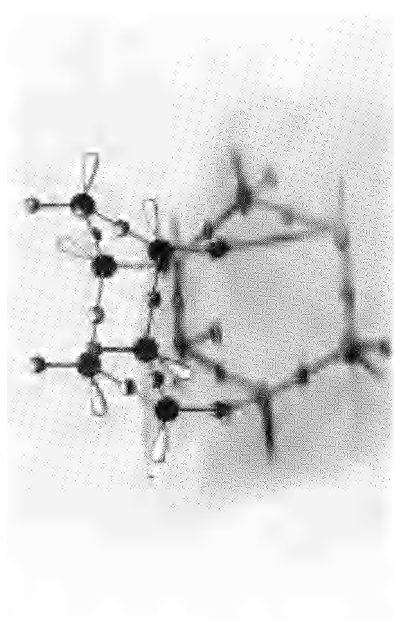


Fig. 6.

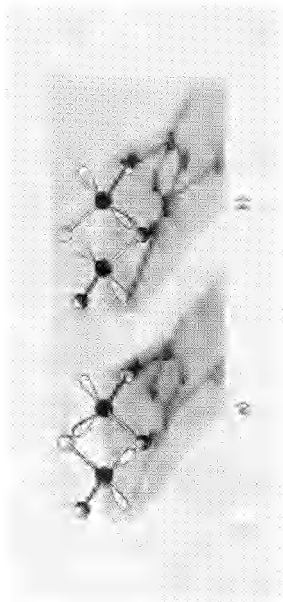


Fig. 1.

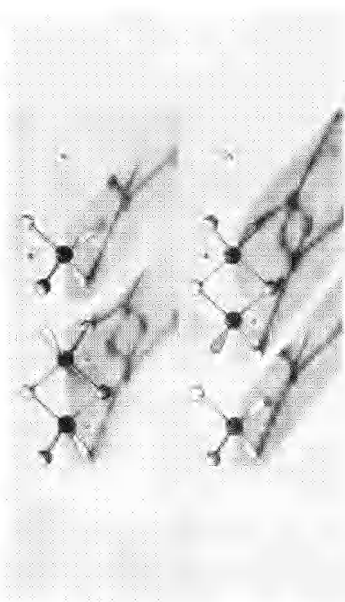


Fig. 3.

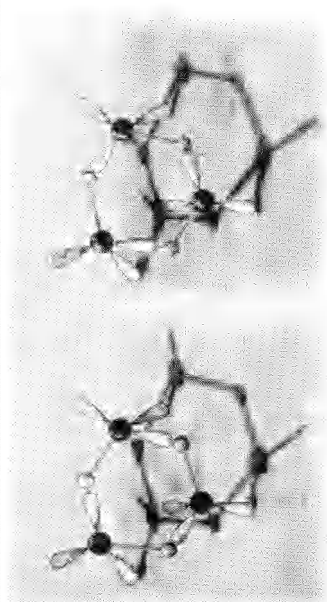


Fig. 5.

pretare i risultati sperimentali ottenuti con sostanze che formano legami a idrogeno, come l'acqua [2, 3] il metanolo [4, 5] il fenolo [7, 8] ecc.

Si possono anche concepire strutture più complesse, che possono esistere in due stati imperturbati della stessa energia differenti solo per lo scambio delle rispettive funzioni tra orbitali di valenza e orbitali non di valenza: si vede che tutti questi sistemi danno luogo ad uno stato legato, quando si prendano in considerazione le interazioni esistenti tra le molecole che li compongono.

Rimandiamo ad altro lavoro una più approfondita discussione di essi, come pure ogni discussione di dati sperimentali particolari, limitandoci in questa sede alle precedenti considerazioni generali qualitative, sulla possibilità di doppi legami di risonanza diretti e indiretti.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. H. SIMONS e J. H. HILDEBRAND, « J. Am. Chem. Soc. », 46, 2183-89 (1924).
- [2] J. ERRERA, R. GASPART e U. SACK, « J. Chem. Phys. », 8, 63-71 (1940).
- [3] M. VAN THIEL, E. D. BECKER e G. C. PIMENTEL, « J. Chem. Phys. », 27, 486-490 (1957).
- [4] M. VAN THIEL, E. D. BECKER e G. C. PIMENTEL, « J. Chem. Phys. », 27, 95-99 (1957).
- [5] U. LIDDEL e E. D. BECKER, « Spectrochim. Acta », 10, 70-84 (1957).
- [6] E. D. BECKER, U. LIDDEL e J. N. SHOOLERY, « J. Molec. Spectroscopy », 2, 1-8 (1958).
- [7] R. MECKE, « Discussion Faraday Soc. », 9, 161-177 (1950).
- [8] D. G. REA, citato in G. C. PIMENTEL e A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. U Freeman and Co. San Francisco and London 1960, p. 99.