

PATRIZIO SEVERINO (*)

Analogie teoriche e differenze teoretiche tra il modello VB e quello LCAO-SCF-MO (**)

Riassunto - Il primo calcolo quantomeccanico di un'energia di legame fu eseguito da Heitler e London nel 1927 sulla molecola di idrogeno. La trattazione matematica eseguita è stata poi chiamata metodo di Heitler-London o del legame di valenza (in inglese «Valence-Bond», da cui il nome del modello).

Questo metodo è stato successivamente ripreso ed esteso a molecole più complesse da Slater e Pauling, che hanno sviluppato il cosiddetto «metodo del legame di valenza generalizzato».

Contemporaneamente al metodo di Heitler e London, nel 1927 fu sviluppato da Burrau un metodo di calcolo che, applicato alla molecola ione di idrogeno H_2^+ , permise di risolvere esattamente il moto elettronico. Questo metodo, che oggi è noto come metodo dell'orbitale molecolare (in inglese «Molecular Orbital», da cui la dicitura «MO» del modello), fu successivamente sviluppato da Hund, Mulliken e Lennard-Jones ed oggi è il più usato in virtù della sua maggiore semplicità di calcolo rispetto al metodo VB.

I modelli relativi ai due metodi, pur facendo capo entrambi alla stessa teoria fisica (la Meccanica Quantistica), differiscono dal punto di vista epistemologico in quanto il modello VB attinge a piene mani concetti e simbolismi della teoria della Valenza Orientata (in inglese «Directed Valence») di Lewis, mentre il modello MO non fa uso che dei principi della Meccanica Quantistica e considera la Chimica un «problema di matematica applicata».

Theoretical Analogies and Ontological Differences between VB and LCAO-SCF-MO Models.

Summary - The Valence-Bond (VB) model was based on the Heitler-London method, developed in 1927 at the same time of Burrau method, which is at the basic of Molecular-Orbital (MO) model.

Both models use mathematical formalism of Quantum Mechanics, and Coulson in 1938 has showed their theoretical analogies, which are relative to numerical reproducibility of experimental results.

However, the models differ each other in ontological point of view because:

a) VB model considers atoms and molecules as physical objects with characteristic properties like valence orbitals (atoms) and chemical bonds (molecules), which permit the joint between microscopic and macroscopic reality. Therefore it has incorporated the

(*) Istituto Superiore di Ricerca per l'Innovazione dei Materiali (I.S.R.I.M.), Terni.

(**) Relazione presentata al IV Congresso Nazionale di «Scienza e Fondamenti della Chimica» (Venezia, 7-9 novembre 1991).

chemical concepts of Lewis' Directed Valence Theory (completed in 1923) and it tries to build a chemical theory based on strong-ontological thought;

b) MO model follows only quantum-mechanical reality interpretation, so it considers atoms and molecules as dummy concepts in the "many-bodies" formalism, fully accordance with Dirac who in 1929 affirmed: "Chemistry is applied Mathematics".

1. DEFINIZIONI PRELIMINARI

Nello studio dei fenomeni naturali si chiede sempre all'approccio teorico di fare una doppia parte: da un lato esso deve fornire la *spiegazione* del fenomeno osservato facendo uso di uno schema logico-formale adeguato (o paradigma, secondo l'accezione introdotta da Kuhn [1]) e fondato su principi derivati direttamente dall'esperienza (nel caso dei sistemi molecolari, lo schema che dovrebbe assolvere a tale compito è la Meccanica Quantistica), dall'altro deve proporre dei «suggerimenti» (o ipotesi ad hoc) fisicamente accettabili sugli aspetti particolari del fenomeno in maniera così da ottenere dei *valori numerici* da confrontare o correlare con quelli ricavati sperimentalmente.

Per soddisfare queste esigenze si deve innanzitutto costruire un *modello* del sistema in esame: bisogna cioè sostituire al sistema reale, sul quale sono stati effettuati gli esperimenti, un *sistema semplificato* che sia equivalente al primo ai fini dell'interpretazione teorica. È possibile costruire modelli di questo tipo sia «idealizzando» il sistema dato (ad esempio, considerando una molecola isolata o una superficie senza difetti), sia trattando «casi limite» (come i nuclei atomici fissi nelle loro posizioni di equilibrio e il cristallo infinito), sia infine attribuendo al sistema (o ai suoi costituenti) proprietà o corrispettivi matematici che, pur non essendo rigorosamente corretti, conducono a speciali forme delle equazioni che ne descrivono il comportamento (è il caso del modello a sfere rigide, del modello monoelettronico e dei modelli esattamente risolubili [2]).

Ogni modello di un sistema materiale è caratterizzato da *metodi ed approssimazioni* propri, che spesso vengono confusi con il modello stesso. Per esempio, è un modello quello che tratta le interazioni tra gli ioni costituenti le sostanze saline come interazioni elettrostatiche di opportune cariche puntiformi, mentre è un'approssimazione quella che trascura *all'interno dello stesso modello* le interazioni di uno ione con ioni che distano più di un certo valore fissato. In particolare, questo tipo di approssimazione, tra cui quella ben nota del «vicino più vicino» (in inglese «nearest-neighbor approximation»), può dar luogo ad un comportamento non fisico delle soluzioni dell'equazione agli autovalori del sistema in questione (anche se si tratta di un solido o di una superficie) e questo appunto dimostra che non si tratta di un modello.

Per ciò che concerne la distinzione fra modello e metodo, questa è spesso difficile a causa del fatto che si trovano in letteratura espressioni apparentemente equivalenti che mettono in gioco i due termini: ad esempio si dice indifferentemente «metodo» di Huckel e «modello» di Huckel, nonché metodo e modello VB o LCAO-SCF-MO (dei quali si parla più avanti).

In questo contesto, si deve intendere *Metodo* un particolare procedimento

matematico di risoluzione dell'equazione di Schrödinger del sistema considerato. Essendo uno schema matematico di un sistema molto complesso, un metodo deve basarsi giocoforza su delle approssimazioni che possono o no essere interpretabili dal punto di vista chimico-fisico. Ad esempio ammettere che gli integrali bielettro-nici coulombiani tra due orbitali atomici non dipendono dai numeri quantici azimutali l ed m degli orbitali stessi è un'approssimazione che non ha un'interpretazione fisica o chimica corrispondente; mentre l'approssimazione «vicino più vicino» può facilmente essere ricondotta all'osservazione sperimentale che corpi carichi situati a grande distanza fra loro interagiscono poco a causa della dipendenza da $1/r^2$ dell'interazione considerata.

La confusione fra i termini «modello» e «metodo» si ingenera proprio quando le approssimazioni caratteristiche di certi metodi sono suscettibili di interpretazione chimico-fisica, perché si perde di vista il fatto che *un metodo viene sempre utilizzato all'interno di un modello e non viceversa.* È infatti la scelta del modello che permette di ottenere certe caratteristiche dai metodi matematici in esso utilizzati e di definire conseguentemente certe quantità che sono poi correlate o confrontate a grandezze ricavabili sperimentalmente.

2. IL MODELLO VB

2a. Linee generali del modello VB

Una molecola è, secondo la Meccanica Quantistica, un sistema simile a quello atomico in cui ogni elettrone si muove nel campo di più nuclei e sente l'influenza degli altri elettroni. L'impostazione e la risoluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo:

$$HY = EY \quad (1)$$

dove H è l'Hamiltoniano del sistema, E è l'energia e Y la funzione d'onda molecolare, è la via precisa (anche se estremamente complessa) di ottenere le autofunzioni stazionarie molecolari e i relativi livelli energetici permessi.

Il primo calcolo quantomeccanico di un'energia di legame fu eseguito da Heitler e London nel 1927 [3] sulla molecola di idrogeno. La trattazione matematica eseguita è stata poi chiamata metodo di Heitler-London o del legame di valenza (in inglese «Valence Bond», da cui il nome del modello), o anche di «accoppiamento di elettroni» (in inglese «electron-pairing»).

Questo metodo è stato successivamente ripreso ed esteso a molecole più complesse da Slater [4] e Pauling [5], che hanno sviluppato il cosiddetto «metodo del legame di valenza generalizzato».

In questi metodi si assume di avvicinare gli atomi fino alla distanza in cui incominciano ad interagire e si accoppiano a due a due gli elettroni spaiati degli atomi separati. Tale trattazione può essere confinata a diversi stadi di approssimazione, in ciascuno dei quali si introducono nuove varianti per il problema. Queste varianti corrispondono ad aspetti particolari delle proprietà molecolari, suggeriti

dall'esperienza. Ciò è inevitabile in quanto, non essendo possibile una soluzione esatta dell'equazione di Schrodinger per le molecole, ogni variante nuova (ipotesi ad hoc) che si introduce deve riflettere fatti sperimentali e condurre a risultati non in contrasto con questi ultimi.

I metodi associati al modello del legame di valenza non sono molto usati per calcolare proprietà molecolari in quanto richiedono raffinamenti notevoli per portare a buoni risultati. Infatti, quando la molecola è formata da atomi con molti elettroni, molti di questi non prendono parte direttamente al legame, ma esercitano influenze notevoli sugli elettroni di legame e devono quindi essere considerati nel calcolo. Inoltre, devono essere considerate tutte le possibilità di accoppiamento fra elettroni, anche quelle con minore probabilità. In questo calcolo delle possibilità di accoppiamenti fra elettroni si fa uso dei diagrammi di Rumer [6], che permettono di ricavare le funzioni di legame di valenza necessarie a formare un adeguato insieme di base. A tale fine, si dispongono i simboli per gli orbitali ai vertici di un poligono opportuno e si congiungono le coppie di orbitali, individuando così simbolicamente i legami possibili.

In fig. 1 è riportato un diagramma di Rumer per i legami fra quattro atomi; in esso i segmenti orizzontali rappresentano (a meno di una costante di normalizzazione) i legami descritti dalla seguente somma di 4 funzioni in forma di determinante:

$$A_1^+ A_2^+ B_1 B_2 + B_1^+ A_1^+ A_2 B_2 + A_1^+ B_1^+ B_2 A_2 + B_1^+ B_2^+ A_1 A_2 \quad (2)$$

I segmenti verticali rappresentano i legami descritti dalla seguente funzione:

$$A_1^+ B_1^+ A_2 B_2 + A_2^+ B_1^+ A_1 B_2 + A_1^+ B_2^+ A_2 B_1 + A_2^+ B_2^+ A_1 B_1 \quad (3)$$

e quelli diagonali i legami descritti dall'equazione:

$$A_1^+ A_2^+ B_2 B_1 + B_2^+ A_1^+ A_2 B_1 + A_1^+ B_1^+ B_2 A_2 + B_2^+ B_1^+ A_2 A_1 \quad (4)$$

dove l'indice + o - indica lo spin associato all'orbitale in questione.

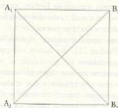


Fig. 1 - Diagramma di Rumer per i legami fra quattro atomi.

È stato dimostrato dallo stesso Rumer che, se si omettono le funzioni corrispondenti a segmenti che si intersecano (in questo caso, omettendo le funzioni corrispondenti alle diagonali), i rimanenti segmenti descrivono funzioni VB in numero sufficiente per fornire una base non ortogonale.

2b. I principi su cui si fonda il modello VB

I principi su cui è stato fondato il modello VB sono i seguenti:

1) gli atomi che compongono una molecola tendono a conservare le loro caratteristiche (orbitali del guscio di valenza) anche quando sono chimicamente legati. Ad esempio, applicando questo principio, vengono utilizzati per l'atomo di carbonio sempre gli orbitali $2s$ e $2p$, tutt'al più «mescolati» opportunamente per rendere conto degli angoli di legame sperimentali;

2) il legame covalente fra due atomi si forma solo usando elettroni che non siano già «accoppiati» negli atomi di partenza (principio di Pauli);

3) il legame tende a formarsi fra orbitali atomici che si sovrappongono maggiormente (principio della massima sovrapposizione di Pauling). Questo principio, introdotto da Linus Pauling nel 1931, permette di accoppiare gli elettroni spaiati di un atomo con i corrispondenti elettroni di un altro atomo per ottenere legami singoli e multipli. Gli orbitali derivati dalla sovrapposizione dei singoli orbitali atomici sono *localizzati* fra gli atomi impegnati nel legame;

4) ogni struttura molecolare è descritta da una serie di stati limite, ciascuno corrispondente ad uno dei possibili modi in cui possono essere posizionati gli elettroni di valenza degli atomi costituenti la molecola. Si parla in questo caso di «risonanza» fra strutture limite intendendo che la molecola può accomodare gli elettroni in qualunque modo che sia compreso fra quelli descritti dagli stati limite;

5) gli stati limite devono mantenere la geometria della molecola (cioè le posizioni di equilibrio dei nuclei devono essere mantenute in tutte le strutture limite considerate);

6) in ogni struttura limite deve essere rispettato il bilancio delle cariche e degli elettroni spaiati nella molecola considerata. Quindi, se si descrive una specie radicalica il numero di elettroni spaiati deve essere sempre lo stesso, e se si descrive uno ione od una molecola neutra la carica totale deve essere uguale rispettivamente alla carica dello ione o uguale a zero;

7) stati limite ad energia vicina hanno una probabilità massima di risonare. Infatti, nella funzione d'onda totale stati limite ad energia più alta hanno coefficienti proporzionalmente più piccoli.

In fig. 2 è rappresentato uno schema energetico per un sistema molecolare descritto dal modello VB. L'insieme degli stati limite è descritto dalla funzione somma dei contributi da parte degli stati limite descriventi strutture covalenti e ioniche rispettivamente:

$$Y = Y_{\text{cov}} + c Y_{\text{ion}} \quad (5)$$

a cui corrisponde un'energia E tanto più vicina a quella sperimentale quanto più sarà grande il numero di strutture limite considerato. Il coefficiente c deve ovviamente essere minore di 1 perché si tratta di una molecola e non di un aggregato di ioni.

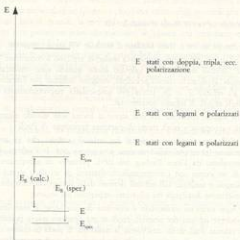


Fig. 2 - Energia di risonanza sperimentale e calcolata per un sistema descritto dal modello VB.

A tal proposito va notato che ogni stato limite deve essere preso in considerazione, purché sia basato su ipotesi chimicamente ragionevoli (e ciò non implica necessariamente un'identificazione della molecola nel tempo con una delle strutture limite proposte).

Il termine $E_0(\text{calc})$ rappresenta l'energia guadagnata descrivendo il sistema con l'insieme delle strutture limite considerato, rispetto alla descrizione basata sul solo stato covalente. E_0 rappresenta sostanzialmente la stabilizzazione del sistema per effetto della possibilità di risonare fra un numero definito di strutture limite. La quantità $E_0(\text{sper})$ rappresenta invece l'energia di stabilizzazione della molecola rispetto allo stato limite a più bassa energia.

Se per la molecola sono possibili molti stati limite ad energia bassa e molto prossimi fra di loro, ciò corrisponde alla possibilità per gli elettroni di disporsi in stati ugualmente probabili e l'energia di questo insieme di strutture deve, per il 7° principio, essere sostanzialmente più bassa dell'energia di ciascuna di esse, in quanto solo l'insieme delle strutture limite e non la singola struttura può rappresentare la realtà elettronica di un sistema molecolare.

Aggiungendo anche stati limite a maggiore energia e quindi meno probabili, si descrive la molecola anche nei dettagli minori e ciò porta come conseguenza che l'energia dell'insieme di strutture si avvicini ulteriormente all'energia «vera» della molecola.

In definitiva, si può affermare (e, del resto, è proprio ciò che si fa in pratica) che una scelta opportuna di un certo numero di strutture limite appropriate permette nella maggior parte dei casi una descrizione soddisfacente (in genere con un errore del 10%) della molecola.

3. IL MODELLO LCAO-SCF-MO

3a. Linee generali del modello LCAO-SCF-MO

Contemporaneamente al metodo di Heitler e London, nel 1927 fu sviluppato da Burrau [7] un metodo di calcolo che, applicato alla molecola-ione di idrogeno H_2^+ , permise di risolverne esattamente il moto elettronico. Questo metodo, che oggi è noto come metodo dell'orbitale molecolare (in inglese «molecular orbital», da cui la dicitura «MO» del modello), fu successivamente sviluppato da Hund [8a, 8b], Mulliken [9] e Lennard-Jones [10], i quali, per trattare molecole più complicate, vi introdussero:

a) l'approssimazione LCAO (dall'inglese «Linear Combination of Atomic Orbitals», cioè «somma algebrica di orbitali atomici»), che per descrivere il moto di un elettrone nella molecola fa uso di una funzione monoelettronica del tipo

$$jY(r) = \sum_{i=1}^N c_i Y_i(r) \quad (6)$$

dove N è il numero di orbitali atomici Y_i , considerati (funzioni delle sole coordinate dell'elettrone j -esimo) e c_i sono dei coefficienti da determinare (normalmente si fa uso del metodo variazionale nel formalismo dell'algebra delle matrici). $jY(r)$ è detta orbitale molecolare perché riceve, attraverso i c_i , contributi orbitalici da parte di tutti gli atomi della molecola. In altre parole, gli MO costruiti con l'approssimazione LCAO sono «delocalizzati» ed hanno una forma del tutto diversa dagli AO («Atomic Orbitals», cioè orbitali atomici) che li costituiscono. Comunque va notato che, quando l'elettrone descritto da un dato MO si trova nella regione di un nucleo A della molecola rappresentato nell'MO da un solo AO, si può ragionevolmente supporre (e ciò, secondo Coulson [11], costituirebbe il significato chimico della approssimazione LCAO) che le parti più significative dell'Hamiltoniano H siano proprio quei termini descrittivi l'elettrone nell'atomo A isolato. Di conseguenza dovrà risultare che la soluzione dell'equazione d'onda, cioè l'orbitale molecolare in questione, «assomigli» all'orbitale atomico di A .

b) il metodo SCF (dall'inglese «Self-Consistent Field», ossia «campo di forza autocorrente»), in cui l'espressione dell'energia potenziale è ottenuta considerando ogni elettrone soggetto all'azione dei nuclei e ad un'azione media da parte del resto degli elettroni visti come un insieme e non singolarmente. La funzione totale Y

viene scritta o come prodotto di funzioni monoelettroniche (e allora si parla di «metodo di Hartree» [12]) o come determinante di Slater (e allora si parla di «metodo di Hartree-Fock» [13a, 13b]), cioè

$$Y = P_{i,1N} \Psi(r_j) \quad (7)$$

c) L'approssimazione di Born-Oppenheimer [14], che consiste nell'assegnare una successione di stati elettronici ad ogni configurazione geometrica dei nuclei (trattati come *semplici sorgenti fisse* del campo elettrostatico) e costruendo così una superficie di energia potenziale in base alla quale poter calcolare i moti nucleari. In genere si calcolano solo gli stati elettronici standard riferiti alla configurazione di «equilibrio» della molecola studiata, mentre i moti nucleari non vengono considerati o si trattano con un'approssimazione armonica. Inoltre, all'energia elettronica si aggiunge comunque quella di repulsione fra i nuclei.

La trattazione matematica della struttura elettronica molecolare con i metodi del modello LCAO-SCF-MO considera i nuclei fissi nelle loro posizioni di equilibrio e vi «costruisce» intorno gli orbitali molecolari collocando in ciascuno di essi non più di due elettroni (e a spin antiparalleli). Questo viene fatto moltiplicando la funzione $\Psi(r_j)$ per le funzioni di spin α e β rispettivamente.

Questo modello, nato dalla fusione del metodo MO con l'approssimazione LCAO, il metodo SCF e l'approssimazione di Born-Oppenheimer, è attualmente il più usato in virtù della sua maggiore semplicità di calcolo rispetto al metodo VB.

3b. I principi su cui si fonda il modello LCAO-SCF-MO

I principi del modello LCAO-SCF-MO sono:

1) una molecola è un sistema assimilabile, almeno dal punto di vista matematico, ad un «atomo polinucleare» avente tanti nuclei quanti sono gli atomi contenuti nella molecola e tanti elettroni quanti ne risultano facendo la somma dei numeri atomici degli atomi suddetti. Non c'è quindi nessun motivo per cui nella trattazione matematica occorra far uso di determinati orbitali e, in particolare, soltanto degli AO dei gusci di valenza degli atomi considerati;

2) ogni j -esimo elettrone di una molecola è rappresentato da una funzione monoelettronica $\Psi(r_j)$, detta orbitale molecolare, definita da certi numeri quantici che ne determinano l'energia e la forma. Essendo ogni elettrone libero di disporsi intorno ad uno qualunque dei nuclei della molecola, ciascuna funzione monoelettronica deve contenere le coordinate di tutti i nuclei. Funzioni di questo tipo possono essere ottenute nel modo più semplice come somma delle funzioni d'onda che descrivono sia gli elettroni nei singoli atomi (spinorbitali occupati dei gusci interni e di valenza) sia gli «stati di promozione» (spinorbitali non occupati dei gusci di valenza ed esterni);

3) per ogni funzione monoelettronica vi è un valore definito dell'energia, che indica l'energia necessaria per ionizzare la molecola allontanando l'elettrone in questione. È evidente che l'energia totale della molecola è la somma delle energie

degli MO occupati, corretta per la mutua interazione tra gli elettroni. Per analisi approssimate questa correzione viene spesso trascurata, ma l'omissione non è giustificata perché, nel calcolare l'energia di ogni MO, si tiene conto della repulsione tra l'elettrone interessato e tutti gli altri elettroni. Quindi, sommando le energie dei vari MO, si conta due volte ogni termine di repulsione elettronica. Questi termini sono a volte uguali o anche maggiori dell'energia totale di legame. In Tabella 1 sono riportati, a titolo di esempio, i valori energetici della molecola di H₂ calcolati alla distanza di equilibrio. Nell'ultima riga della tabella la repulsione elettronica di 17,8 eV deve essere addizionata e non sottratta perché, come è stato detto sopra, questa repulsione è stata contata due volte.

TABELLA 1 - Valori energetici di H₂ calcolati alla distanza di equilibrio.

Energia di ogni singolo orbitale molecolare	16,2 eV
Repulsione elettronica fra orbitali	17,8 eV
Repulsione coulombiana dei nuclei	19,3 eV
Energia di due atomi H	27,2 eV
Energia di dissociazione D calcolata (2·16,2+17,8-19,3-27,2)	3,6 eV

4) gli elettroni di una molecola tendono a disporsi negli MO ad energia più bassa (principio di aufbau) e a spin antiparalleli (principio di Pauli). La configurazione elettronica di una molecola viene descritta con la notazione della teoria dei gruppi, che classifica gli MO della molecola secondo le rappresentazioni irriducibili del gruppo di punto (in inglese «point group») della molecola. Così, sapendo che queste rappresentazioni irriducibili possono essere mono, bi e tridimensionali, avremo molecole con coppie o terne di MO aventi la stessa energia (i cosiddetti «sottolivelli p e d»);

5) ogni stato di una molecola è descritto da un'appropriata combinazione lineare di configurazioni elettroniche. Questa descrizione di uno stato molecolare è la cosiddetta «interazione di configurazioni» (CI); ovviamente, solo configurazioni che appartengono alla stessa rappresentazione irriducibile possono, per ragioni di simmetria, essere combinate fra loro. Quindi, nel modello LCAO-SCF-MO la funzione d'onda totale Y_{2a} è scritta come combinazione lineare di configurazioni antisimmetrizzate ottenute dai singoli MO, i quali a loro volta sono combinazioni lineari di AO. Perciò, quando si vogliono prendere in considerazione K configurazioni, la funzione d'onda totale è:

$$Y_{2a} = \sum_{i=0, K-1} A_i Y_i \quad (8)$$

dove i coefficienti A_i dei vari orbitali atomici Y_i sono determinati con il metodo variazionale (cioè, in maniera tale da minimizzare l'energia). Qualunque metodo si usi per determinare gli MO, questi sono in numero N, che è il numero di AO

utilizzati. Nello stato fondamentale, metà di questi N orbitali molecolari contiene gli N elettroni della molecola e dà luogo alla configurazione elettronica descritta dalla funzione Ψ_0 , dove lo 0 sta ad indicare lo stato fondamentale;

6) configurazioni con energia vicina o descriventi stati aventi la stessa eccitazione hanno una probabilità massima di interagire. Infatti, le configurazioni aventi un'energia vicina a quella della configurazione considerata hanno pesi più grandi di quelli corrispondenti alle altre configurazioni. Similmente, stati corrispondenti ad una certa eccitazione verranno descritti meglio da combinazioni lineari di stati eccitati dello stesso tipo.

4. ANALOGIE TEORICHE

Coulson ha dimostrato [15] che i metodi matematici su cui si basano i due modelli diventano equivalenti (e in questo caso si parla di metodo multi-configurazionale, in sigla MC) quando vi si introduce la correlazione elettronica, la quale prende il nome di «risonanza ionico-covalente» nel modello VB e di «interazione di configurazioni» nel modello LCAO-SCF-MO, in quanto solo l'introduzione della correlazione elettronica permette un affinamento tale della funzione d'onda da fornire risultati quantitativi (o al più semiquantitativi) confrontabili con i valori sperimentali dei momenti dipolari, delle densità di spin in EPR, delle costanti di Hammett, delle energie di transizione UV, IR e visibile. Di conseguenza i due metodi devono giocare forza «convergere» ai valori numerici di queste osservabili se vogliono conferire *potere euristico* (cioè predittivo) ai rispettivi modelli.

Possiamo perciò affermare che *due modelli di uno stesso sistema molto complesso che fanno capo ad una stessa teoria* (in questo caso la Meccanica Quantistica) *possono tutt'al più differire dal punto di vista qualitativo (concettuale, si veda lo schema I), ma non da quello quantitativo (numerico) perché il modello che non fornisce risultati confrontabili (o correlabili) con grandezze ricavate sperimentalmente non ha potere euristico e viene immediatamente scartato.*

5. DIFFERENZE TEORICHE

Le differenti concezioni filosofiche che stanno alla base dei due modelli si evincono confrontando il 1° principio del modello VB («gli atomi che compongono una molecola tendono a conservare le loro caratteristiche anche quando sono chimicamente legati») con quello del modello LCAO-SCF-MO («una molecola è assimilabile ad un atomo polinucleare») giacché:

a) il modello VB si rifa' ad una concezione filosofica che può essere definita «ontologico-forte», in quanto postula l'esistenza di *enti* (gli atomi) dotati di *proprietà peculiari* (orbitali del guscio di valenza) che ne permettono la *reciproca interazione* (legame chimico) e la conseguente formazione di un altro ente (la molecola, lo ione o il gruppo funzionale) avente come proprietà peculiari proprio le interazioni (i legami chimici) suddette, che ne determinano in modo *unico* la struttura tridimensionale. Ovviamente questa è una visione riduzionista della realtà fisica,

SCHEMA 1: Principi del modello VB e del modello LCAO-SCF-MO.

MODELLO VB (IONTOLOGICO-FORTE)	MODELLO LCAO-SCF-MO (IONTOLOGICO-DEBOL)
1) Gli atomi che compongono una molecola tendono a conservare le loro caratteristiche anche quando sono chimicamente legati.	1) Una molecola è un sistema assimilabile ad un atomo poliatomico avente tanti nuclei quanti sono gli atomi contenuti nella molecola e tanti elettroni quanti ne risultano facendo la somma dei numeri atomici degli atomi suddetti.
2) Il legame tra due atomi si forma solo se gli spin degli elettroni sono antiparalleli (principio di Pauli).	2) Ogni elettrone di una molecola è rappresentato da una funzione monoelettronica, detta orbitale molecolare, definita da certi numeri quantici che ne determinano l'energia e la forma.
3) Il legame tende a formarsi fra orbitali che si sovrappongono maggiormente (principio della massima sovrapposizione).	3) Per ogni funzione monoelettronica vi è un valore definito dell'energia, che indica l'energia necessaria per ionizzare la molecola allontanando l'elettrone in questione.
4) Ogni struttura molecolare è descritta da una serie di stati limite ciascuno corrispondente ad uno dei possibili modi in cui possono essere posizionati gli elettroni di valenza degli atomi della molecola.	4) Gli elettroni di una molecola tendono a disporsi negli MO ad energia più bassa (principio di Aufbau) e a spin antiparalleli (principio di Pauli).
5) Gli stati limite devono mantenere la geometria della molecola.	5) Ogni stato di una molecola è descritto da un'appropriata combinazione lineare di configurazioni elettroniche.
6) In ogni struttura limite deve essere rispettato il bilancio delle cariche e degli elettroni spaiati nella molecola considerata.	6) Configurazioni ad energia vicina o descrittivi stati aventi la stessa eccitazione hanno una probabilità massima di interagire.

dato che il discorso è applicabile sia agli atomi che ai quark, così come alle molecole, le quali con le loro interazioni (legame dipolo-dipolo, di Van der Waals e coordinativo) portano alla formazione di enti macroscopici (le cosiddette «sostanze chimiche»):

b) il modello LCAO-SCF-MO riflette un pensiero definibile come «ontologico-debole» perché, pur assurgendo le molecole ad oggetto della propria indagine del mondo, le considera soltanto dei concetti di comodo nel formalismo matematico del noto «problema a molti corpi», invece che enti fisici dotati di struttura propria. Questa visione è dunque in pieno accordo con quella di Dirac che, com'è noto, nel 1929 ha definito la Chimica «un problema di matematica applicata» [16]. Quindi non ha più un significato particolare in questo modello che la funzione d'onda elettronica venga espressa come combinazione lineare degli opportuni AO di valenza, anzi si è preferito subito utilizzare altre funzioni di base per accelerare i tempi di calcolo.

Inoltre, mentre il modello VB attinge a piene mani concetti e simbolismi dalla teoria della Valenza Orientata di Lewis [17] (lo stesso concetto di risonanza non viene introdotto solo per affinare i calcoli, ma anche per rendere conto dell'esistenza degli intermedi di reazione), il modello LCAO-SCF-MO non fa uso che dei principi della Meccanica Quantistica e, nonostante i molti tentativi fatti di introdurvi il concetto di legame mediante metodi di localizzazione degli MO [18], resta concettualmente legato dal «corpus teorico» della Chimica Classica.

6. CONCLUSIONI

Il modello VB, nonostante presenti grosse difficoltà di calcolo nelle sue applicazioni, è quello che meglio risponde alla necessità epistemologica di sussumere in forma di veri e propri principi i concetti della chimica (come la valenza, il legame chimico, gli intermedi di reazione ed il meccanismo di reazione) all'interno dell'apparato fisico-matematico della teoria dei quanti.

Infatti, grazie alla visione del mondo microscopico molecolare che si trova alla base dei principi VB, è possibile perseguire non tanto ciò che l'epistemologo Mario Bunge [19] ha chiamato il «fine autonomista» della Chimica, quanto l'obiettivo di far sì che il pensiero chimico, inteso come approccio prevalentemente ontologico allo studio della natura (cioè come individuazione degli enti responsabili del fenomeno considerato), venga accettato come struttura concettuale complementare alla visione quantomeccanicista, in accordo con quanto proposto nel 1952 da von Weizsäcker [20] e, in tempi più recenti, da chi scrive [21-24].

Si può pertanto concludere che, se è vero quanto affermato da Heisenberg [25] secondo il quale la nascita del sistema chiuso di concetti proprio della Meccanica Quantistica è da attribuirsi all'introduzione del concetto chimico di atomo nel formalismo matematico dell'elettrodinamica, è altrettanto vero e necessario prendere seriamente in considerazione la possibilità di introdurre il concetto chimico di molecola (nel senso esposto prima, cioè come gruppo di atomi dotato di una stereochimica peculiare che lo identifica anche all'interno di un composto avente una strut-

tura molecolare di dimensioni maggiori, come una macromolecola o un composto di coordinazione) nel formalismo matematico della Meccanica Quantistica, creando così un sistema chiuso di concetti che comprenda al suo interno sia la teoria della Valenza Orientata di Lewis sia la teoria quantistica dei sistemi molecolari.

Ringraziamenti - È usanza consolidata di porgere i propri «grazie» al termine della fatica scritta o orale, mentre sarebbe sicuramente più giusto ed opportuno farlo all'inizio, così che chi legge (o ascolta) sappia quanto è importante ricevere consigli ed aiuto dalle persone con cui si interagisce ogni giorno.

In questo caso tali persone rispondono al nome di Signora Francesca Viglia (Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Padova) a cui va un grazie di cuore per il paziente aiuto nell'impaginazione computerizzata del testo, e di Antonio Licciulli (CNISM di Brindisi), per gli utili consigli nella preparazione dell'esposizione orale. Un grazie anche a tutto il personale della Sezione Materiali del Dipartimento suddetto ed ai colleghi dell'ISIRIM di Terni, che vi lavorano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.S. Kuhn, *La struttura delle rivoluzioni scientifiche*, Einaudi, Torino (1970).
- [2] C. TREMPER, «*Giornale Chimica Acta*», 57 (6), 1231 (1984).
- [3] W. HEITLER and F. LONDON, «*Z. Physik*», 44, 455 (1927).
- [4] J.C. SLATER, «*Phys. Rev.*», 37, 481 (1931).
- [5] L. PAULING, «*Phys. Rev.*», 37, 1183 (1931).
- [6] G. RUSNER, «*Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math. Physik Kl.*», 357 (1932).
- [7] O. BORN, «*Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.*», 7, 14 (1927).
- [8a] F. HUND, «*Z. Physik*», 40, 742 (1927).
- [8b] *Idem*, 42, 95 (1927).
- [9] R.S. MILLERIN, «*Phys. Rev.*», 52, 186 (1928).
- [10] J.E. LENNARD-JONES, «*Trans. Farad. Soc.*», 23, 668 (1929).
- [11] C.A. COULSON, *Le Valenze*, pag.73-76, Zanichelli, Bologna (1955).
- [12] D.R. HARTREY, «*Proc. Cambridge Phil. Soc.*», 24, 89, (1928).
- [13a] V. FOCK, «*Z. Physik*», 61, 126 (1930).
- [13b] *Idem*, 62, 795 (1930).
- [14] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER, «*Ann. Phys.*», 84, 457 (1927).
- [15] C.A. COULSON, «*Proc. Cambridge Phil. Soc.*», 34, 204 (1938).
- [16] P.A.M. DIRAC, «*Proc. Royal Soc. London*», A123, 713 (1929).
- [17] G.N. LEWIS, «*J. Am. Soc.*», 38, 4, 762 (1916).
- [18] Ph. MILIE, B. LEVY and G. BERTHIER, *Localization and delocalization in Quantum Chemistry*, Vol. 1 and 2, Eds. O. Chabot et al., Reidel Dordrecht-Holland (1975).
- [19] M. BUNGE, «*Zeit. Allgem. Wiss.*», XII/2 (1982).
- [20] C.F. VON WEIZSACKER, *The world view of physics*, University of Chicago Press (1952).
- [21] G. DEL RE, P. SEVERINO, G. VILLANI, *On the specificity of chemical explanation*, Atti del Convegno della Società Italiana di Logica e Filosofia della Scienza (SILFS), San Gimignano 7-11 Dicembre 1983.
- [22] G. DEL RE, P. SEVERINO, G. VILLANI, *Modelli di spiegazione scientifica e specificità della chimica*, Quaderni della Cooperativa Laboratorio Anno 1984, Ed. Cooperativa Laboratorio, Stracore (1985).
- [23] G. DEL RE, P. SEVERINO, *Meccanismi di reazione e spiegazione chimica*, 1° Congresso di Scienza della Chimica, Torino 2-4 Febbraio 1985.
- [24] P. SEVERINO, *Calcoli quantistici ab-initio e concetti elementari della Teoria della Valenza*, Tesi di Laurea in Chimica, Università di Napoli 21 Marzo 1986.
- [25] W. HEISENBERG, *Fisica e Filosofia*, p. 121, Ed. Il Saggiatore, Milano (1961).