

Orbitali molecolari e metodo LCAO

Gli **orbitali molecolari** (MO, *Molecular Orbitals*) sono funzioni d'onda **di singolo elettrone** nella molecola. In generale:

- orbitale molecolare è una generalizzazione dell'orbitale atomico
- responsabile dei legami chimici
- si estende su tutto il volume molecolare
- ha simmetria più bassa, e forma che dipende dalla posizione dei nuclei
- *leganti* o *antileganti* a seconda dell'andamento della corrispondente energia (sommata alla repulsione nucleare) in funzione delle posiz. nucleari
- approssimativamente: **orbitale molecolare = combinazione di orbitali atomici**
(LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$\psi_{MO}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

per distanze internucleari estreme ($R \rightarrow 0$ o $R \rightarrow \infty$) le soluzioni sono di natura atomica (vedere esempio H_2^+)

LCAO per la molecola H_2^+

Un esempio: **molecola d'idrogeno ionizzata H_2^+**

(sistema prototipo: il più semplice possibile, l'unico nel quale stati e livelli elettronici possono essere calcolati rigorosamente).

Hamiltoniana elettronica:

$$H_{el.} = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_+|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_-|} + \frac{e^2}{R}$$

con $\mathbf{R}_\pm = \frac{R}{2}(0, 0, \pm 1)$, $R = |\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-|$ dist. internucleare.

Eq. agli autovalori:

$$H_{el.}(R)\varphi_i(\mathbf{r}; R) = E_i(R)\varphi_i(\mathbf{r}; R)$$

Le soluzioni sono **orbitali molecolari**.

Per costruirli, partire da **orbitali atomici** che ben descrivono la situazione per $R \rightarrow \infty$:

$$\varphi_\pm = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\pm),$$

con $\langle \varphi_+ | \varphi_- \rangle = 0$ per $R \rightarrow \infty$.

LCAO per la molecola H_2^+ : orbitali leganti e antileganti

Per la simmetria del sistema (del potenziale di cui risente l'e⁻, cioè fatto dai due nuclei) gli **orbitali molecolari** che danno la **funzione di stato fondamentale** possono essere simmetrici o antisimmetrici ($\varphi_{s,a}$) per scambio dei due nuclei (NB: NON è riferita all'identità degli e⁻!):

$$\varphi_s = \frac{\varphi_+ + \varphi_-}{\sqrt{2}}$$

φ_s ha carica
in mezzo al legame:
orb. **legante**

$$\varphi_a = \frac{\varphi_+ - \varphi_-}{\sqrt{2}}$$

φ_a NON ha carica
in mezzo al legame:
orb. **antilegante**

Energie

degli orbitali leganti e antileganti

per la molecola H_2^+

- A $R = \infty$, φ_s e φ_a sono **degeneri**
- A distanze grandi ma non ∞ le **energie** corrispondenti a qs. orbitali si separano:
 E_s per φ_s **orbitale legante**
 E_a per φ_a **orbitale antilegante**
(in questo caso particolare, φ_s diventa l'orbitale $1s$ dell'atomo di He, φ_a diventa il $2p_z$)

Gli orbitali molecolari a distanze intermedie sono totalmente diversi da quelli atomici!

(curve di energia per φ_s e φ_a)

Orbitali leganti e antileganti

molecola H₂

Nel caso della molecola neutra H₂, si può partire dagli stessi orbitali atomici di H, ma bisogna mettere 2 elettroni ⇒ importante anche lo SPIN !

La soluzione è data dall'**orbitale legante** φ_s (**energia più bassa**) ma con i due elettroni di spin opposto (**singoletto**) per il principio di Pauli

La **funzione di stato fondamentale** dei due elettroni è

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \varphi_s(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \varphi_s(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \varphi_s(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \varphi_s(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Come costruire **stati eccitati**?

I primi stati eccitati sono: 1 e⁻ in φ_s e uno in φ_a , con stesso spin o spin opposto.

A parità di configurazione orbitale:

tripletto più basso del **singoletto**

Figura: curve di energia orbitali leganti e antileganti per H₂.

NB: le curve di energia non vanno asintoticamente a -2 Ry (atomi isolati), cioè gli orbitali atomici NON si possono ricostruire a partire dagli orbitali molecolari

**Simmetrie
nelle molecole biatomiche
(schemi grafici)**

Molecole biatomiche omonucleari (schemi grafici)

Molecole biatomiche eteronucleari (schemi grafici)

Simmetrie

nelle molecole biatomiche

Possono essere **omonucleari (A_2)** o **eteronucleari (AB)**.

Simmetrie comuni alle molecole biatomiche (**AB e A_2**):

1. **rotazione** attorno all'asse molecolare z : $[H, L_z] = 0$
 \Rightarrow autovalore λ (o Λ)
2. **riflessione** su un piano passante per z : $[H, \sigma_{zn}] = 0$,
dove σ_{zn} è l'operatore corrispondente, n perchè ci
sono tanti piani diversi: \Rightarrow **pari o dispari (\pm)**
NB L_z e σ_{zn} **costanti del moto**, ma non commutanti
tra loro: $[L_z, \sigma_{zn}] \neq 0!$ tranne che per $L_z = 0$

Simmetrie aggiuntive nelle molecole **omonucleari (A_2)**:

3. **inversione i** rispetto al punto medio tra i nuclei
(= riflessione σ_{zn} + rotazione di π rispetto all'asse z)
 \Rightarrow **pari o dispari (g, u)**
4. **riflessione sul piano ortogonale all'asse internucleare a metà tra i nuclei, σ_h** : $[L_z, \sigma_h] = 0!$ \Rightarrow **pari o dispari (\pm)**

Simmetrie in molecole biatomiche e classificazione stati

- No simmetria sferica $\Rightarrow \ell$ e \mathbf{L} non sono più costanti del moto, non si possono più usare ℓ e L come n° quantici.
- le simmetrie [1.], [3.] e [4.] sempre usate per classificare gli stati elettronici
- la simmetria [2.] NON sarà utilizzabile in generale come classificaz. perchè $[L_z, \sigma_{zn}] \neq 0!$; SI' nel caso $L_z = 0$
- **costanti del moto non commutanti tra loro danno origine a degenerazioni**
(una costante del moto applicata ad autostati di H genera ancora autostati di H, eventualmente indipendenti da quello di partenza!); quindi qui ce le aspettiamo
- [1.] e [2.] implicano che il **gruppo di simmetria delle molecole biatomiche è $C_{\infty v}$** :
 - C_n indica che **un sistema resta inalterato per rotazioni di $\frac{2\pi}{n}m$ ($m = 0, 1, \dots, n - 1$ rotazioni linearmente indipendenti) attorno a un certo asse;**
 - C_∞ indica che un sistema resta inalterato per q.que rotazione;
 - C_{nv} con l'indice v indica l'**esistenza di piani di riflessione** passanti per lo stesso asse di rotazione; il n° di tali piani di riflessione è lo stesso del n° di rotazioni linearmente indipendenti

Classificazione stati elettronici nelle molecole biatomiche - I

Simmetria cilindrica (sia per molecole A_2 che AB) \Rightarrow opportuni n° quantici per stati elettronici (autofunzioni di singolo elettrone) e per termini spettroscopici (più elettroni, in analogia con gli atomi) è quello relativo a l_z (indicato con λ) per lo stato di singolo elettrone:

autov. di l_z:	λ	0	± 1	± 2	...
		σ	π	δ	...

e a L_z (Λ) per i termini spettroscopici:

autov. di L_z:	Λ	0	± 1	± 2	...
		Σ	Π	Δ	...

- lettere greche corrispondenti alle lettere latine usate in fisica atomica
- **non importa il segno** (l'energia dei livelli molecolari non dipende), la classificazione è in base a $|\lambda|$ e $|\Lambda|$

Classificazione stati elettronici nelle molecole biatomiche - II

- Abbiamo usato finora λ e Λ , e una **degenerazione** è sul segno di λ (o Λ):
[1] per $\lambda = 0$ o $\Lambda = 0$, [2] per $\lambda \neq 0$ o $\Lambda \neq 0$
- solita **degenerazione** [2] di spin.
- Altre simmetrie che permettono la classificazione degli stati:
 - [2.] Autofunzioni a più elettroni di tipo Σ : sotto l'operazione σ_{nv} (**riflessione** per un piano passante per l'asse z) sono **pari** o **dispari** $\Rightarrow \Sigma^+$, Σ^- .
 - [3.] **solo per molecole omonucleari (A_2): inversione i rispetto al centro \Rightarrow stati **pari** (**gerade**, g : $\sigma_g, \pi_g, \delta_g \dots, \Sigma_g, \Pi_g, \Delta_g \dots$) o **dispari** (**ungerade**, u : $\sigma_u, \pi_u, \delta_u \dots, \Sigma_u, \Pi_u, \Delta_u \dots$)**
 - [4.] **solo per molecole omonucleari (A_2): riflessione sul piano ortogonale all'asse internucleare a metà tra i nuclei \Rightarrow stati **pari** (**gerade**, g : $\sigma_g^+, \sigma_u^+, \pi_g^+, \pi_u^+, \dots$) o **dispari** (**ungerade**, u : $\sigma_g^-, \sigma_u^-, \pi_g^-, \pi_u^-, \dots$)**

Classificazione stati elettronici e orbitali leganti e antileganti

Riprendiamo le molecole H_2^+ e H_2 :
gli orbitali molecolari φ_s e φ_a si possono classificare come:
 φ_s : $1s\sigma_g$ o semplicemente $1\sigma_g$, legante;
 φ_a : $1s\sigma_u$ o semplicemente $1\sigma_u$, antilegante;
(il carattere antilegante può essere esplicitamente indicato con *: quindi $1\sigma_u^*$)

Spin: degenerazioni e classificazione di termini spettroscopici

Riassumendo:

- La solita **degenerazione** [2] di spin negli stati elettronici \Rightarrow orbitali di tipo σ possono venire occupati al max. da **2 elettroni**, quelli di tipo diverso (π , δ , ...) da **4 elettroni**
- lo **spin** totale serve per la classificazione dei termini spettroscopici (analogamente al caso atomico) \Rightarrow per due e^- \Rightarrow stati di **singoletto e di tripletto**:
 $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, ...

Configurazione elettronica di una molecola

Analogamente al caso atomico, e sulla base di quanto detto fin qui a proposito di stati elettronici nelle molecole, la **configurazione elettronica di una molecola** si descrive in base a **quali orbitali molecolari di singola particella sono occupati e quanto**.

Quali orbitali molecolari possono essere costruiti: dipende dagli orbitali atomici di partenza (qui vediamo solo qualitativamente: vedi figure)

Classificati gli orbitali molecolari possibili con i dovuti numeri quantici in base alla simmetria, va premesso un numero quantico principale 1, 2, 3 ... per ogni tipo di orbitale, che indica l'energia.

Esempio:

molecola O_2 (16 elettroni): stato fondamentale:



Termini spettroscopici di una molecola

Ad una data config. elettronica corrispondono diversi **termini spettroscopici** (con autofunzioni a molti elettroni):

- Λ dipende dai λ costituenti, poichè $L_z = \sum_i \ell_{zi}$
- la **parità sotto inversione** delle autofunzioni a molti elettroni dipende dalla parità degli orbitali molecolari di singolo elettrone costituenti, ad es.:

$$g \times g = g$$

$$g \times u = u$$

$$u \times u = g$$

- Valgono le regole di Hund per stabilire l'ordine dei livelli energetici

Vedere tabellina config. elettroniche di stato fondamentale e termini spettroscopici corrispondenti per alcune molecole

Molecole a legame ionico

Oltre alla curva di potenziale adiabatico corrispondente a distanze $R \rightarrow \infty$ a **atomi neutri** (**curva covalente**, configurazione **AB**), considerare quella corrispondente a **ioni di segno opposto** (**curva ionica**, configurazione **A⁺B⁻**).

Tipicamente per $R \rightarrow \infty$: curva ionica $>$ curva covalente, ma a distanze finite la situazione può invertirsi.

A seconda dell'energia di prima ionizzazione di uno dei due atomi e dell'affinità elettronica dell'altro, l'equilibrio della curva ionica può essere **a energia più bassa** di quello della curva covalente \Rightarrow più realistico studiare la molecola a partire da **configurazione ionica**

Esempio: Molecola NaCl:

energia di prima ionizzazione di Na: 5.1 eV

affinità elettronica di Cl: 3.8 eV

A $R \rightarrow \infty$ favorita energeticamente la situazione **atomi neutri**, ma per R finiti la situazione **ioni di segno opposto** è energeticamente più bassa.

L'energia potenziale della molecola si può descrivere con un potenziale modello "attrazione coulombiana tra i due ioni di segno opposto + repulsione a corto raggio" (Born-Mayer):

$$V(R) = -\frac{e^2}{R} + A e^{-R/a}$$

dove R è la distanza tra i due nuclei, A ed a sono dei parametri.

Possibili **configurazioni intermedie**.