

Teoria degli Orbitali Molecolari

I seguenti appunti sono forniti allo scopo di guidare lo studio della teoria degli orbitali molecolari e la sua applicazione alle molecole più semplici. Sono da intendersi come una guida allo studio del capitolo 10 del McQuarrie o di altri testi in cui l'argomento viene trattato.

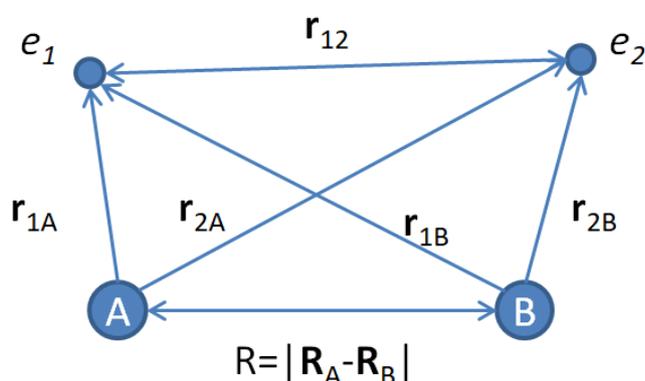
Approssimazione Born Oppenheimer.

Consideriamo il caso semplice della molecola H₂, con i nuclei A e B posizionati in \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B e i due elettroni in orbita attorno. L'equazione di Schrödinger non dipendente dal tempo sarà:

$$H_{mol}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = E_{mol}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (1)$$

e l'hamiltoniana H_{mol} :

$$\begin{aligned} H_{mol} &= -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \\ &= T_N + T_{el} + V \end{aligned} \quad (2)$$



che comprende le energie cinetiche di nuclei ed elettroni e tutti i potenziali di interazione a due particelle presenti.

I movimenti degli elettroni attorno ai protoni sono di gran lunga più veloci dei movimenti relativi dei protoni (vibrazioni). Questa considerazione è alla base della **approssimazione di Born Oppenheimer**, secondo la quale possiamo considerare che in ogni momento gli elettroni di una molecola si comportino come se i nuclei fossero fermi. Questa assunzione comporta che, nel nostro esempio, moto di elettroni e moto di protoni possano considerarsi disaccoppiati. Si assume che la funzione d'onda nella (1) possa essere approssimata come:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \cong \psi_N(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)\psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \quad (3)$$

cioè come il prodotto della parte nucleare e di quella elettronica. Si noti che la parte elettronica dipende non solo dalle posizioni degli elettroni ma anche dalla distanza tra i due nuclei R.

Sostituendo la (3) nella (2) abbiamo:

$$H_{mol}\psi = (T_N + T_{el} + V)\psi_N\psi_{el} = E_{mol}\psi_N\psi_{el} \quad (4)$$

Il primo termine, $T_N(\psi_N\psi_{el})$ sarà:

$$T_N(\psi_N\psi_{el}) = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2)(\psi_N\psi_{el})$$

Qui si fa l'assunzione che le variazioni di ψ_{el} (che dipende da $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$) rispetto alle coordinate dei nuclei siano piccole, ed essendo in questo termine moltiplicate per l'inverso della massa del protone, trascurabili. Si considera cioè di poter scrivere:

$$T_N(\psi_N\psi_{el}) = \psi_{el}T_N\psi_N$$

Grazie a questa assunzione la 4 diventa:

$$\psi_{el}T_N\psi_N + \psi_N(T_{el} + V)\psi_{el} = E_{mol}\psi_N\psi_{el} \quad (5)$$

Alla soluzione della (5) si procede prima risolvendo la parte in blu come:

$$(T_{el} + V)\psi_{el} = E_{el}(R)\psi_{el} \quad (6)$$

e una volta trovate le soluzioni E_{el} , che saranno dipendenti dal parametro R distanza tra i nuclei, si potrà risolvere :

$$\psi_{el}T_N\psi_N + \psi_N E_{el}(R)\psi_{el} = E_{mol}\psi_N\psi_{el}$$

che dividendo per ψ_{el} diventa:

$$T_N\psi_N + \psi_N E_{el}(R) = E_{mol}\psi_N \quad (7)$$

La (6) e la (7) mi forniranno le funzioni d'onda per descrivere la molecola. La (6) mi darà la parte elettronica, la (7) descriverà il moto dei nuclei (il moto vibrazionale).

Noi ci occuperemo solo della parte elettronica da qui in avanti.

La trattazione che abbiamo fatto per la molecola di idrogeno può ovviamente essere estesa a qualsiasi molecola. L'approssimazione di Born-Oppenheimer è in generale soddisfacente per descrivere lo stato fondamentale delle molecole, non sempre lo è per descrivere gli stati eccitati.

Molecola H_2^+

La molecola di idrogeno ionizzata, H_2^+ è la molecola più semplice. È anche l'unica di cui si può trovare la soluzione esatta all'equazione di Schrödinger. Il problema prevede di utilizzare le coordinate ellittiche, operazione non semplicissima. La soluzione dà l'energia elettronica che, in funzione della distanza tra i protoni, ha la forma riportata in figura presa dal McQuarrie.

Si noti che per una distanza tra i protoni infinita l'energia è quella di un atomo di idrogeno (la molecola si dissocia in un atomo di idrogeno più un protone, che non ha energia elettronica), ovvero -0.5 Hartree. Il minimo dell'energia si ha per la distanza tra i protoni pari a $1.997 a_0$.

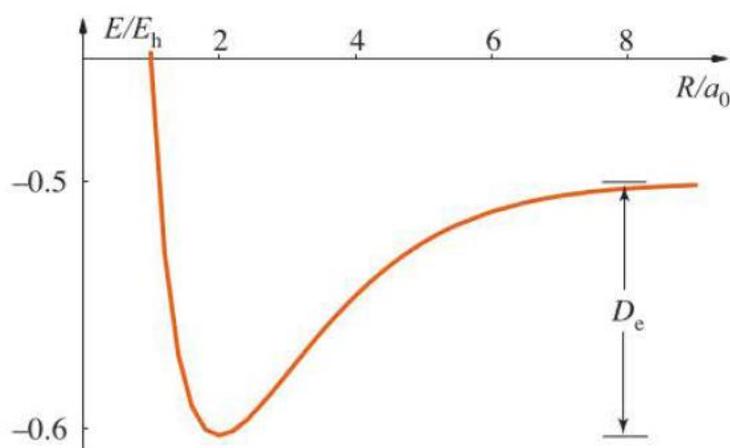


FIGURE 10.2

The ground-state electronic energy of H_2^+ plotted against the internuclear separation R .

Lo sforzo per calcolare tutto questo non è giustificato in quanto i risultati valgono solo per questo caso semplice. Già la molecola neutra H_2 non può essere risolta esattamente.

Quello che si fa invece, è di utilizzare il caso H_2^+ come punto di partenza per l'applicazione della **teoria degli orbitali molecolari**. Questa teoria prevede l'individuazione di orbitali che possano essere utilizzati per descrivere le orbite elettroniche in una molecola, proprio come gli orbitali atomici possono essere utilizzati per descrivere le orbite elettroniche in un atomo. Le soluzioni orbitaliche con cui approssimeremo il problema per H_2^+ costituiscono la base di autostati per costruire gli orbitali di molecole più complesse, proprio come gli orbitali atomici dell'idrogeno per gli atomi a più elettroni.

Prima di passare a vedere come si può applicare la teoria è utile fare la seguente considerazione. Se poniamo i due protoni sull'asse z , la hamiltoniana commuta con L_z (non lo dimostriamo). Gli autovettori saranno quindi delle funzioni con definito numero m_l . In struttura molecolare, orbitali con $m_l = 0$ si definiscono orbitali σ , orbitali con $m_l = \pm 1$ si definiscono orbitali π .

Gli orbitali molecolari σ e π hanno la stessa simmetria degli orbitali atomici s e p se guardiamo la molecola lungo l'asse z , ovvero nella direzione congiungente i due protoni. La figura (McQuarrie) mostra una rappresentazione grafica dei due tipi di orbitali

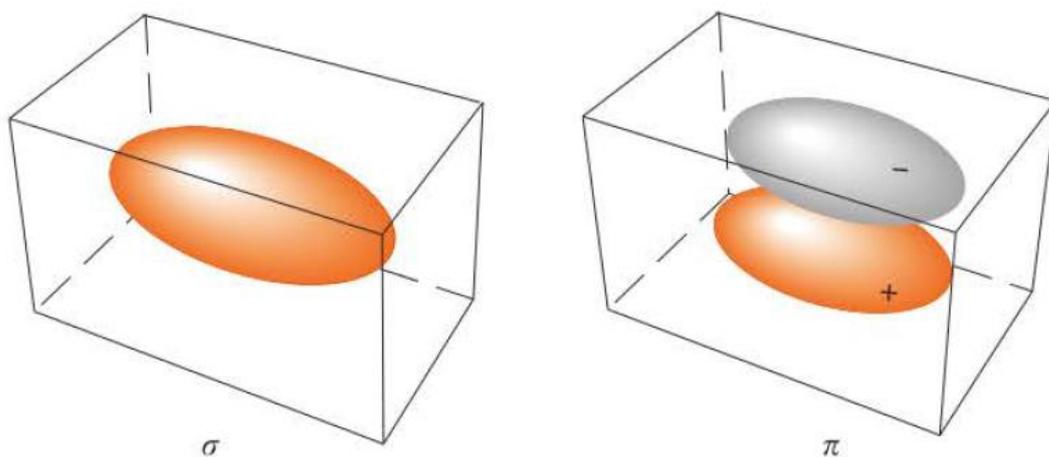


FIGURE 10.7

A sketch of σ states and π states: σ states are cylindrically symmetric when viewed along the internuclear axis; π states have cross sections similar to p orbitals.

Nel caso di molecole biatomiche omonucleari, come H_2^+ , esiste anche una parità delle funzioni d'onda. Se le funzioni sono pari per inversione di un punto rispetto al punto intermedio tra i due nuclei, allora si dicono funzioni *gerade* (pari in tedesco). Viceversa si dicono funzioni *ungerade* (dispari). Nel caso del H_2^+ ad esempio, lo stato fondamentale è σ_g , il primo eccitato è π_u .

Vediamo ora come possiamo descrivere questi stati nell'ambito della teoria degli orbitali molecolari

Consideriamo l'equazione (6) nel caso H_2^+ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \right) \psi(r_A, r_B, R) = E_{\text{el}} \psi(r_A, r_B, R) \quad (8)$$

Consideriamo la seguente funzione di prova:

$$\psi(r_A, r_B, R) = c_A |1s_A\rangle + c_B |1s_B\rangle \quad (9)$$

ovvero una combinazione lineare degli orbitali atomici $1s$ centrati rispettivamente sul protone A e sul protone B. Questo modo di costruire gli orbitali molecolari come combinazione lineare di orbitali atomici è il metodo **LCAO** (Linear combination of atomic orbitals).

Se applichiamo il principio variazionale dobbiamo minimizzare:

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

e questo significa, per la forma che ha la funzione di prova ψ , ritrovarsi a risolvere il problema di sistema omogeneo di equazioni che conosciamo:

$$(\mathbf{H} - E_\psi \mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}$$

ovvero:

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) \quad (10a)$$

e

$$c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{BB} - E) \quad (10b)$$

che si risolve ponendo a zero il determinante secolare

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{BA} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10c)$$

dove:

$$H_{AA} = \langle 1s_A | H | 1s_A \rangle = \int 1s_A H 1s_A d\mathbf{r} = \langle 1s_B | H | 1s_B \rangle = H_{BB} \quad (11a)$$

$$H_{AB} = \langle 1s_A | H | 1s_B \rangle = \int 1s_A H 1s_B d\mathbf{r} = \langle 1s_B | H | 1s_A \rangle = H_{BA} \quad (11b)$$

$$S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle = \int 1s_A 1s_B d\mathbf{r} \quad (11c)$$

L'integrale (11c) misura quanto gli orbitali $1s_A$ e $1s_B$ sono sovrapposti. Infatti, ci sarà un contributo non nullo all'integrale solo nelle regioni dello spazio in cui sia $1s_A$ che $1s_B$ hanno valori non nulli o non prossimi a zero. Il termine S si chiama integrale di *overlap*. In questo caso, la matrice \mathbf{S} ha solo i due termini $S_{AB}=S_{BA}=S$ in quanto $S_{AA}=S_{BB}=1$... S sarà massimo quando la distanza tra i due nuclei R è 0, cioè quando i due orbitali sono completamente sovrapposti. Sarà nullo quando R tende a infinito.

L'integrale H_{AA} invece è il valore di aspettazione di H quando considero l'elettrone in orbita su A . Stessa cosa per H_{BB} .

Gli integrali H_{AB} e H_{BA} sono meno intuitivi. Sono anche questi chiamati *integrali di scambio*.

La valutazione di tutti questi integrali non è complicata e per curiosità potete trovare i dettagli nel testo. Quello che ci interessa è che la soluzione della (10) è:

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0$$

Che porta a :

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (12)$$

Essendo gli integrali che compaiono nella (12) funzione del parametro R , E_{\pm} sono due curve in funzione di R .

Sostituendo la (12) nel sistema di equazioni omogenee (10 a-b) si trovano i coefficienti c_A e c_B . Per chi è interessato ai dettagli (non richiesto) si rimanda all'esempio 10-2 del McQuarrie. Le funzioni d'onda (9) che si ottengono sono:

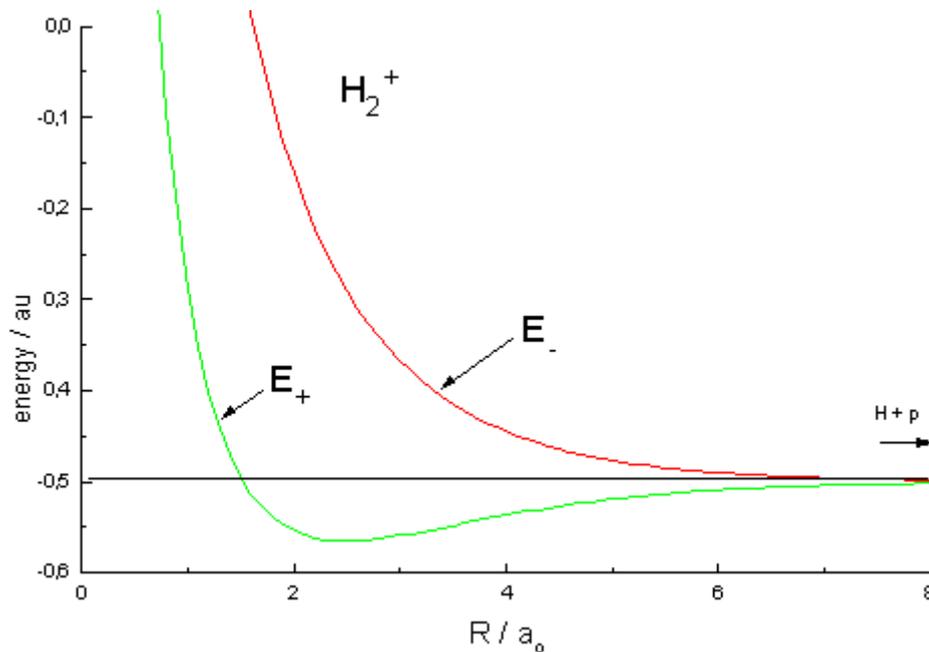
$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1\pm S)}} (|1s_A\rangle \pm |1s_B\rangle) \quad (13)$$

Ovvero, otteniamo due orbitali molecolari, proporzionali alla somma e alla differenza tra gli orbitali atomici $1s$ centrati sui due protoni.

L'orbitale ψ_+ descrive uno stato con un legame chimico e si chiama *orbitale legante*.

L'orbitale ψ_- descrive uno stato senza un legame chimico e si chiama *orbitale antilegante*.

La motivazione di queste definizioni si capisce se si analizzano i rispettivi autovalori, E_{\pm} , dati dalla (12). La figura sottostante riporta le curve E_{\pm} , in funzione di R . E_+ presenta un minimo ad un valore di R poco superiore a 2, e quindi un possibile stato legato.



La curva è simile a quella esatta vista precedentemente, come evidenzia il confronto tra le due riportato sotto (la figura è presa dal McQuarrie e la scala delle energie è $(E-E_H)$, riferita cioè all'energia dell'atomo di idrogeno, che la molecola ha quando R è infinito).

Viene sovrastimata la distanza di equilibrio, e l'energia di legame è più piccola di quella vera.

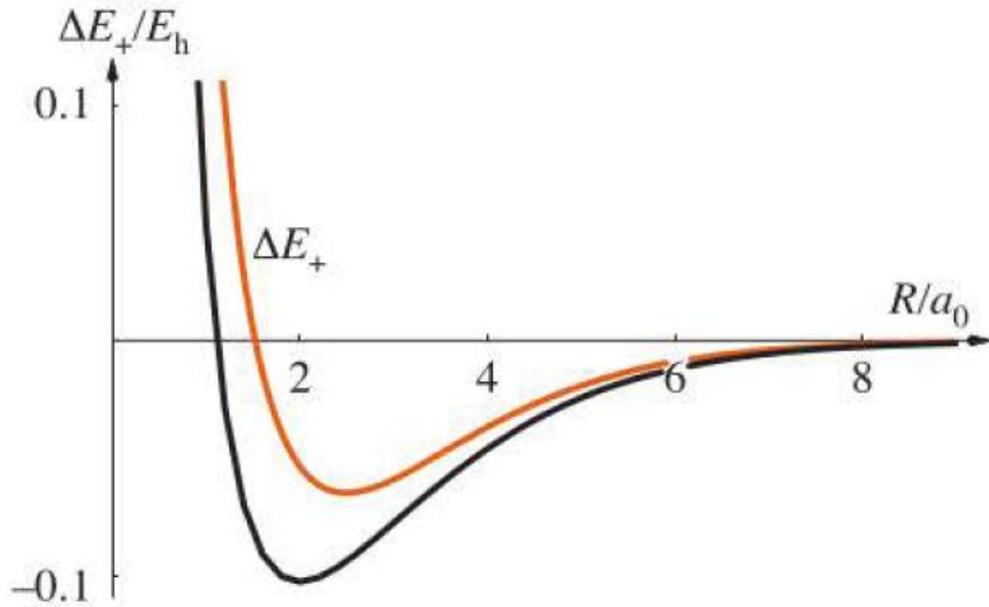
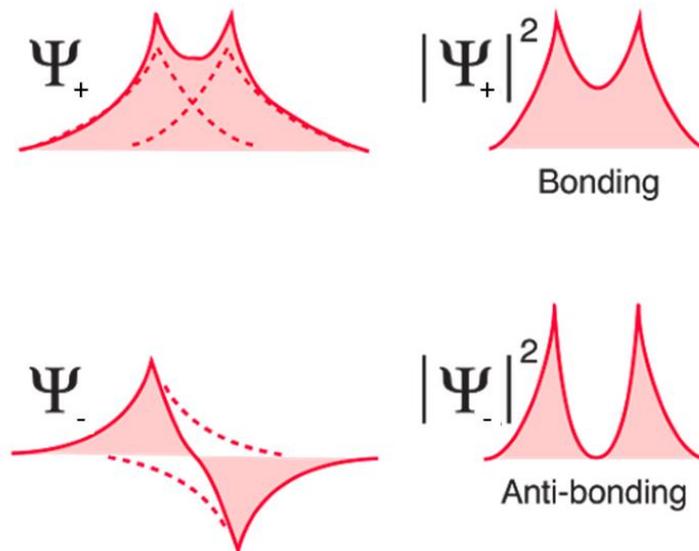


Figura: Valori di $E_+ - E_H$, con E_H energia di un atomo di idrogeno. La curva nera si riferisce all'energia ricavata per lo stato fondamentale della soluzione esatta, la curva arancio è ottenuta con lo stato ψ_+ .

Gli orbitali leganti e antileganti che abbiamo trovato sono caratterizzati da un profilo di densità riportato in figura sottostante



Per migliorare l'accordo tra le curve ottenute con gli orbitali molecolari e quelle corrette, si devono introdurre orbitali molecolari più complessi della semplice somma o differenza degli orbitali atomici dell'atomo di idrogeno.

Il primo passo è quello di utilizzare gli orbitali di Slater che abbiamo introdotto trattando l'atomo di elio.

Il passo successivo è quello di utilizzare come orbitali molecolari non semplicemente la somma di 2 orbitali atomici di Slater ma di più orbitali atomici di Slater. Nel caso di molecole biatomiche ad esempio, è chiaro che la forma degli orbitali molecolari sarà influenzata dalla simmetria cilindrica della molecola. Introducendo ad esempio una componente $2p_z$ nella costruzione dello stato fondamentale, l'accordo con i dati sperimentali migliora di molto. La tabella 10.2 del McQuarrie riportata qui sotto riporta il progressivo avvicinamento tra energie e distanze R calcolate con orbitali molecolari diversamente costruiti e i dati esatti.

TABLE 10.2

Results of Various Calculations of the Ground-State Electronic Energy of H_2^+ ^a

ϕ	E_{\min}/E_h	R_{eq}/a_0
$1s(\zeta = 1.000)$	-0.564 83	2.49
$1s(\zeta = 1.238)$	-0.586 51	2.00
$1s(\zeta = 1.000) + a2p_z(\zeta = 1.000)$	-0.565 91	2.00
$1s(\zeta = 1.247) + b2p_z(\zeta = 1.247)$	-0.599 07	2.00
$1s(\zeta = 1.2458) + c2p_z(\zeta = 1.4224)$	-0.600 36	2.00
$1s(\zeta = 1.244) + c_12p_z(\zeta = 1.152) + c_23d_{z^2}(\zeta = 1.333)$ ^b	-0.6020	2.00
Exact ^c	-0.602 64	2.00

a. The molecular orbitals are of the form $\psi_b = c_A\phi_A + c_B\phi_B$, where ϕ is given in the table.

b. Mulliken, R. S., Ermler, W. C. *Diatomc Molecules*. Academic Press: New York, 1977.

c. Bates, D. R., Ledsham, K., Stewart, A. L. Wave Functions of the Hydrogen Molecular Ion. *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A.* **246**, 215 (1953).

MOLECOLA H₂

La molecola H₂ non è risolvibile esattamente e così non lo sono tutte le molecole più complesse.

Numericamente si può trovare la soluzione che riproduce i dati sperimentali costruendo orbitali molecolari via via più complessi, che contengano anche il termine di interazione tra i due elettroni, in modo simile a quanto possibile fare per l'atomo di elio. Questi metodi consentono di trovare le soluzioni esatte per energia e distanza di equilibrio tra i nuclei.

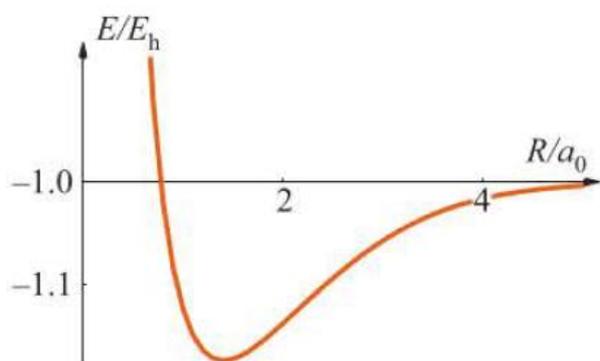


FIGURE 10.21

The ground-state electronic energy of H₂ plotted against the internuclear separation R . The minimum value of $E(R)$ is equal to $-1.174 E_h$ at $R_{eq} = 1.40 a_0$.

La figura 10.21 del McQuarrie mostra la dipendenza da R dell'energia elettronica totale. Si noti che per R infinito, l'energia corrisponde a quella di due atomi di idrogeno isolati, come deve essere. L'approccio utilizzato per trovare la soluzione della figura, va bene finché si tratta la molecola di idrogeno, che ha solo due elettroni. Per molecole con più elettroni, considerare tutte le interazioni in gioco diventa improponibile. Per questo si rende necessario sviluppare metodi in cui le funzioni d'onda sono costruite partendo da orbitali molecolari di singolo elettrone, proprio come per gli atomi si usano gli orbitali atomici.

Per vedere come questi metodi vengono implementati si utilizza proprio la molecola H₂ per la sua semplicità e per avere il confronto diretto con quanto calcolato per la figura precedente.

Come per lo stato fondamentale dell'atomo di elio si mettono due elettroni negli orbitali 1s, per lo stato fondamentale di H₂ si mettono i due elettroni nell'orbitale legante σ_b , che è fatto come il ψ_+ della (13) ma costruito con degli orbitali di Slater anziché con gli stati 1s. Lo stato fondamentale sarà cioè descritto come il determinante di Slater:

$$\begin{aligned} \psi_{MO} &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_b \alpha(1) & \sigma_b \beta(1) \\ \sigma_b \alpha(2) & \sigma_b \beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \sigma_b(1)\sigma_b(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2!}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

dove la parte orbitale $\sigma_b(1)\sigma_b(2)$ sarà:

$$\sigma_b(1)\sigma_b(2) = \frac{1}{2(1+S)} [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (15)$$

con 1s orbitale atomico di Slater: $1s = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r}$ che sarà centrato sull'atomo A o B della molecola. S è l'overlap tra i due orbitali $1s_A$ e $1s_B$.

ψ_{MO} è quindi il prodotto di due orbitali molecolari, ognuno dei quali è la combinazione lineare di orbitali atomici.

Questo è il metodo LCAO-MO, *linear combination of atomic orbitals-molecular orbitals*.

Se si valuta però il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana con lo stato descritto dalla (14) il risultato è appena soddisfacente per quanto riguarda la posizione e il valore del minimo ma del tutto insoddisfacente per quanto riguarda la forma della curva di energia all'aumentare della distanza tra i due atomi della molecola.

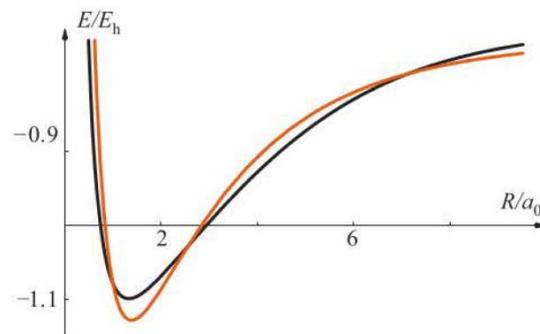


FIGURE 10.23
Both the optimized (orange) and the $\zeta = 1$ (black) molecular orbital energies calculated with Equation 10.41. In neither case does the energy go to the correct limit of $-1 E_h$ as $R \rightarrow \infty$.

La figura mostra infatti come per R che va a infinito il valore dell'energia non tende a -1 come dovrebbe. La dissociazione descritta dallo stato (14) non corrisponde cioè all'energia di due atomi di idrogeno isolati come dovrebbe.

Come per gli atomi, anche nelle molecole si migliorano di molto le descrizioni di strutture elettroniche se si introduce la *Interazione di Configurazione* tra diversi stati possibili.

Nel caso di H_2 , il primo passo è di considerare come soluzione quella di una combinazione lineare dello stato in cui entrambi gli elettroni sono nell'orbitale legante σ_b con lo stato in cui entrambi sono nell'antilegante σ_a ¹. La funzione d'onda sarà quindi:

$$\psi_{CI} = c_1 \sigma_b(1)\sigma_b(2) + c_2 \sigma_a(1)\sigma_a(2) \quad (16)$$

Risulta che la (16) dà una buona approssimazione della curva esatta di energia della molecola per tutti i valori della distanza R tra i nuclei.

¹ Si può dimostrare che gli stati in cui un elettrone si trova in σ_a e l'altro in σ_b non danno invece contributi al legame

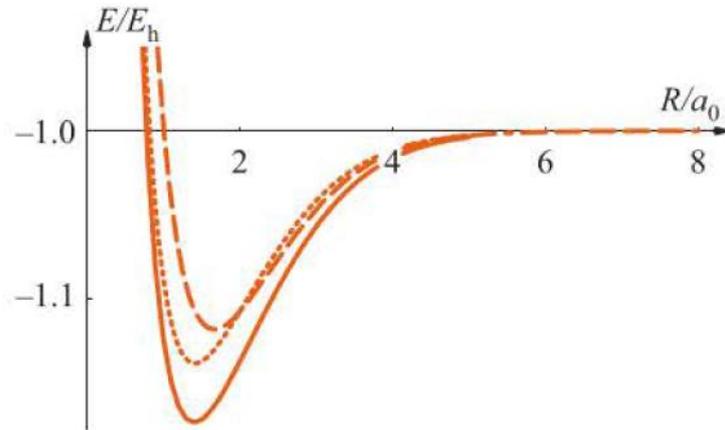


FIGURE 10.25

The configuration-interaction energy E_{CI} of the ground-state energy of H_2 for $\zeta = 1$ (dashed curve) and for an optimized value of ζ (dotted curve) plotted against R . The “exact” results of Kolos and Wolniewicz (solid curve) are shown for comparison.

La figura 10.25 del McQuarrie mostra la curva ottenuta utilizzando orbitali atomici 1s per la (16) e ottimizzando invece gli orbitali di slater per i vari R .

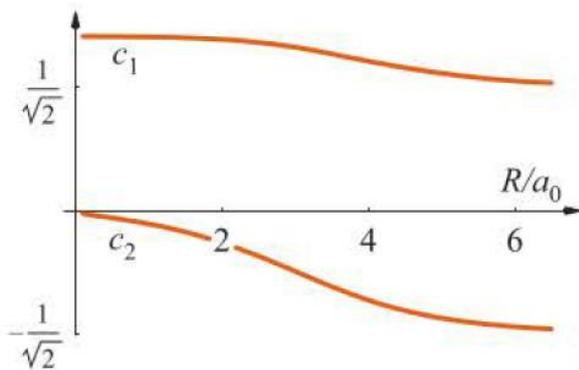


FIGURE 10.27

A plot of c_1 and c_2 for the optimized value of ζ in Equation 10.53 against R . Note that $c_1 \rightarrow 1/\sqrt{2}$ and $c_2 \rightarrow -1/\sqrt{2}$ as $R \rightarrow \infty$.

La figura 10.27 riporta i valori dei coefficienti c_1 e c_2 della (16) che minimizzano l'energia ai vari R . Si noti come per il valore di minimo di $E(R)$, $R=1.4 a_0$, la componente data dal prodotto di orbitali leganti è preponderante.