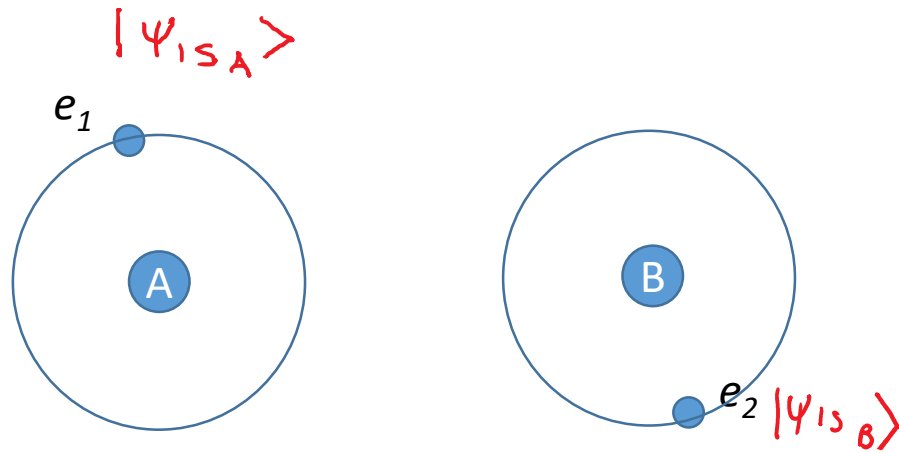
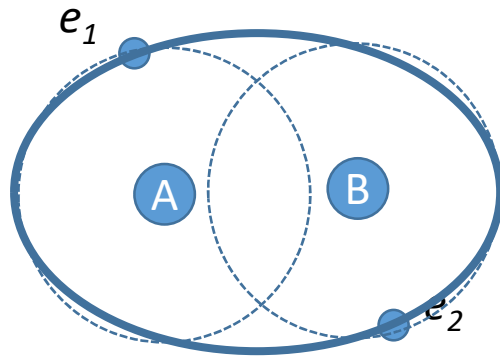


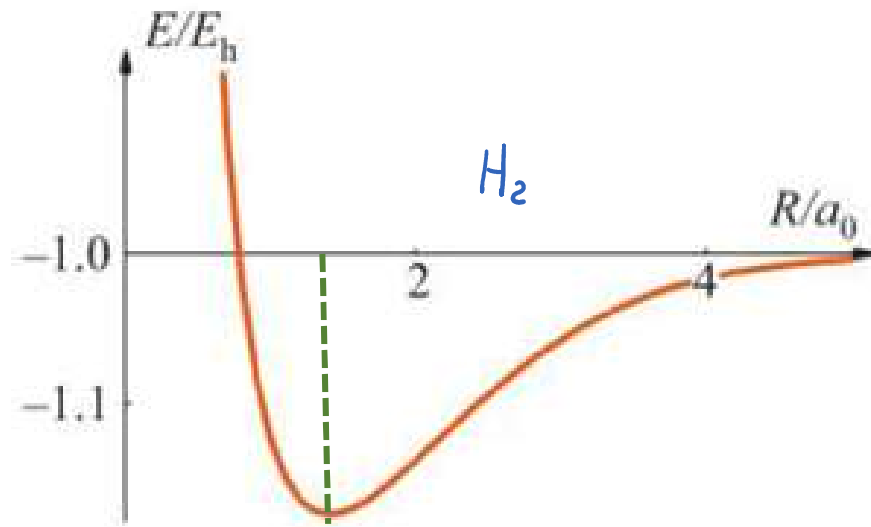
MOLECOLA H₂

2 atomi H



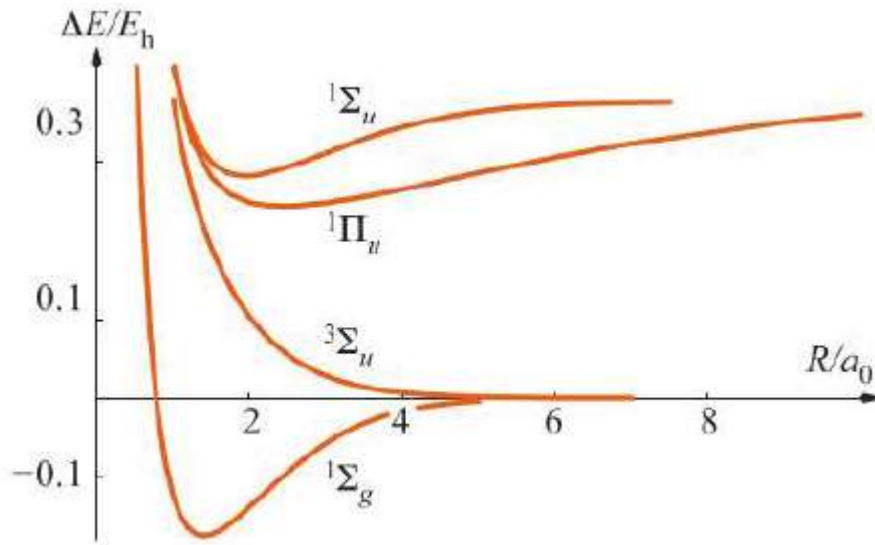
molecola H₂





- $R \rightarrow \infty$: 2 atomi H
($E_{el} = -1$ Hartree)

- $R_{min} = 1.4 a_0$
 $E_{d,min} = -1.174 E_H$



Ho 2 elettroni da sistemare.

Provo a metterli nell'orbitale ψ_+ trovato per H_2^+

ψ_+ è un orbitale legante di tipo σ Lo indico con σ_b

I due elettroni dovranno rispettare il postulato di simmetrizzazione:

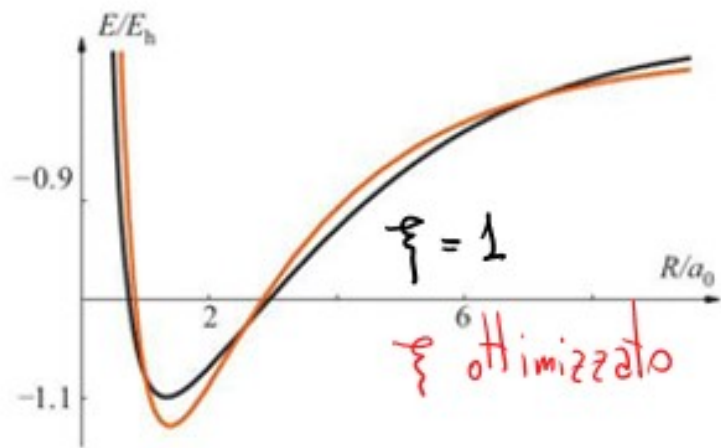
$$\begin{aligned}\psi_{H_0} &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_b \alpha(1) & \sigma_b \beta(1) \\ \sigma_b \alpha(2) & \sigma_b \beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \sigma_b(1) \sigma_b(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \right\}\end{aligned}$$

$$\Psi_{MO} = \sigma_D(1) \sigma_D(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \right\}$$

$$\frac{1}{2(1+S)} \left[\Psi_{1s_A}(1) + \Psi_{1s_B}(1) \right] \left[\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(2) \right]$$

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r}$$

orbitale atomico di Slater



→ $R \rightarrow \infty$
energia slegata!!

NON CORRISPONDE A
QUELLA di DUE ATOMI di H

In feti:

$$\Psi = \frac{1}{2(1+S)} \left[\Psi_{1s_A}(1) + \Psi_{1s_B}(1) \right] \left[\Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(2) \right]$$

$$= \frac{1}{2(1+S)} \left(\Psi_{1s_A}(1) \Psi_{1s_B}(2) + \Psi_{1s_B}(1) \Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_A}(1) \Psi_{1s_A}(2) + \Psi_{1s_B}(1) \Psi_{1s_B}(2) \right)$$

↓
 $\frac{1}{2}$

↓
 $H_A \quad H_B$

↓
 $H_B \quad H_A$

↓
 $H_A^+ \quad H_B^-$

↓
 $H_A^- \quad H_B^+$



2 atomi di idrogeno
(indistinguibili per scambio
e⁻ 1 e 2)

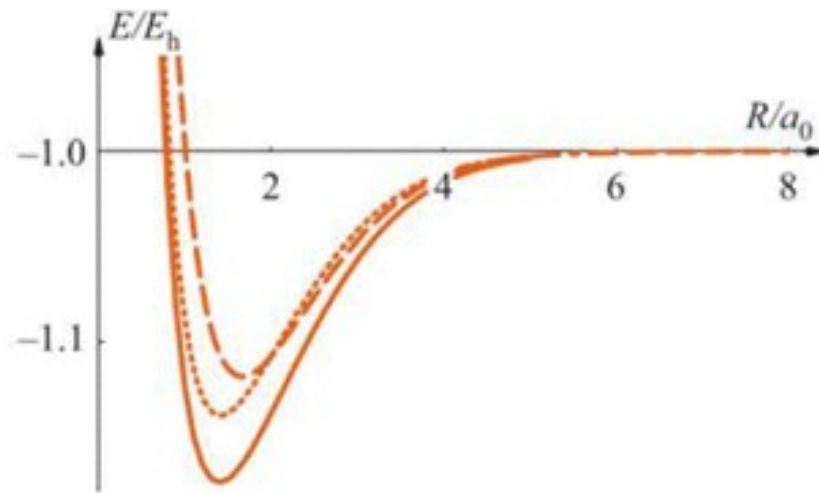
↓
ioni H^- e H^+

Come per gli atomi, anche per le molecole è necessario introdurre le **INTERAZIONE DI CONFIGURAZIONE** tra diversi stati possibili.

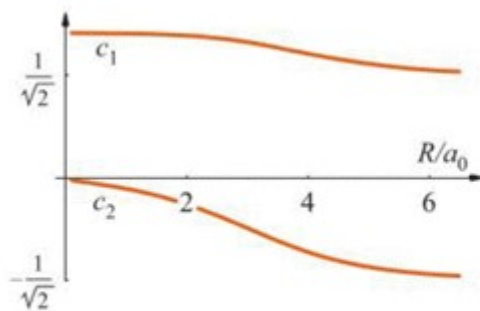
Considero lo stato in cui i due e^- possono essere anche entrambi nell'orbitale antilegante:

$$\Psi_{CI} = c_1 \sigma_b(1) \sigma_b(2) + \underline{c_2 \sigma_a(1) \sigma_a(2)}$$

$$\Psi_{CI} = c_1 \sigma_b(1) \sigma_b(2) + c_2 \sigma_a(1) \sigma_a(2)$$



- - - $\xi = 1$
 $\xi = \text{ottimizzato}$
 ——— soluzione \approx esatta



per $R = R_{eq}$ la f. onda
 è prevalentemente data dall'orbitale
 legante

Per $R \rightarrow \infty$, $C_1 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$, $C_2 \rightarrow -\frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\Psi_{C_1} = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 = C_1 \sigma_b(1) \sigma_b(2) + C_2 \sigma_a(1) \sigma_a(2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2} [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) + 1s_B(2)] - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} [1s_A(1) - 1s_B(1)] [1s_A(2) - 1s_B(2)]$$

$$= \frac{1}{2^{3/2}} [1s_A(1) 1s_B(2) \cdot 2 + 1s_B(1) 1s_A(2) \cdot 2] \quad ; \text{termini ionici}$$

si cancellano

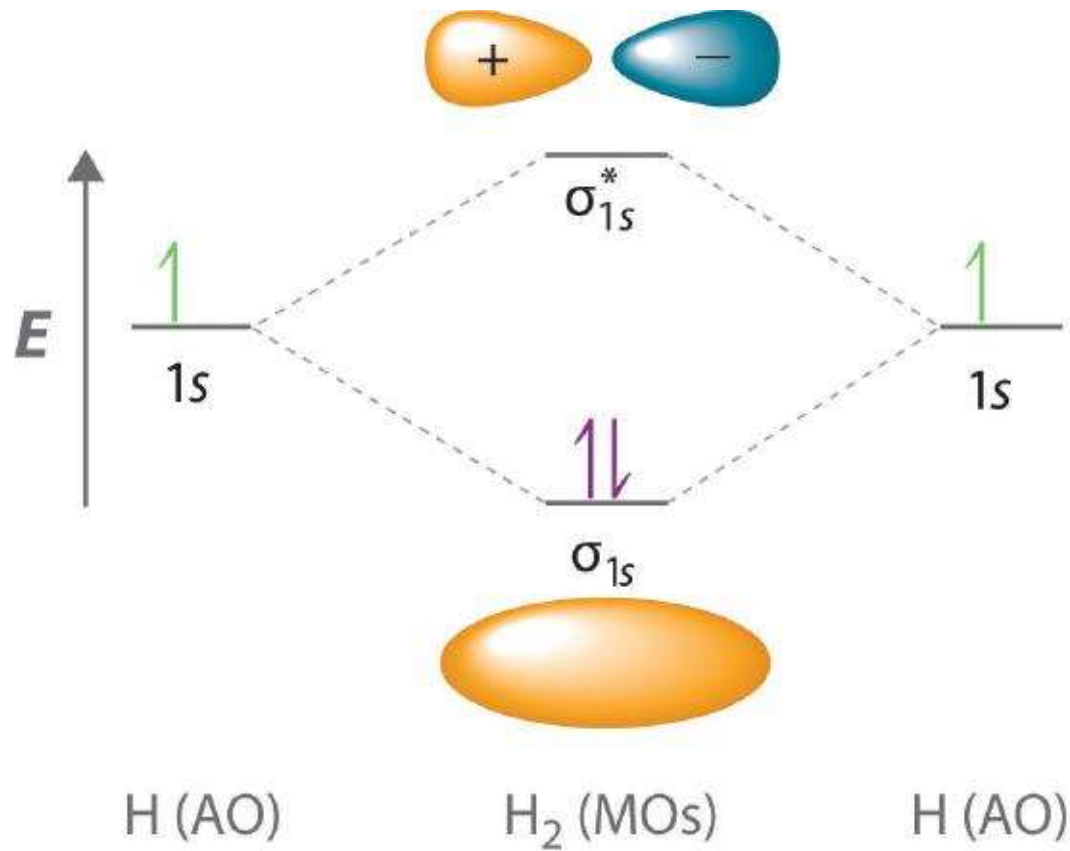
$$= \frac{1}{2^{1/2}} [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2)]$$

\rightarrow 2 atomi di H

Lo CI mi permette di trovare le corrette di associazione

	Wave function	ζ	E_{\min}/E_h	R_{eq}/a_0
MO	Minimal basis set	1.000	-1.0991	1.603
MO	Minimal basis set	1.193	-1.1282	1.385
	Hartree-Fock ^a		-1.1336	1.400
CI	Minimal basis set	1.000	-1.1187	1.668
CI	Minimal basis set	1.194	-1.1479	1.430
CI	Minimal basis set with polarization ^b		-1.1514	1.40
CI	Five terms ^b		-1.1672	1.40
CI	33 terms ^c		-1.1735	1.40
	Trial function with r_{12} 13 terms ^d		-1.1735	1.40
	Trial function with r_{12} with 100 terms ^e		-1.1744	1.401
	Experimental ^f		-1.174	1.401

H₂ : DIAGRAMMA dell'energia

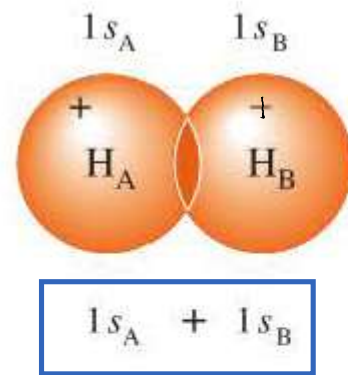


ATOMO H \rightarrow orbitali atomici \rightarrow ATOMI N elettroni

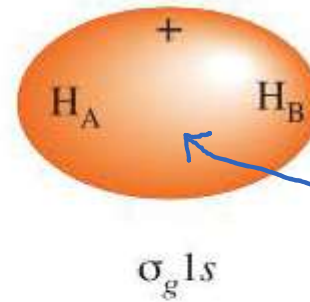
L
C
A
O

MOLECOLA H_2^+ \rightarrow orbitali molecolari \rightarrow MOLECOLE N elettroni

MO-LCAO : orbitali molecolari come combinazione lineare di orbitali atomici

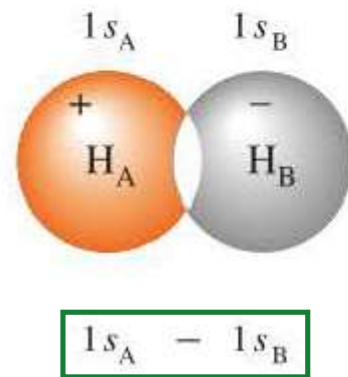


=

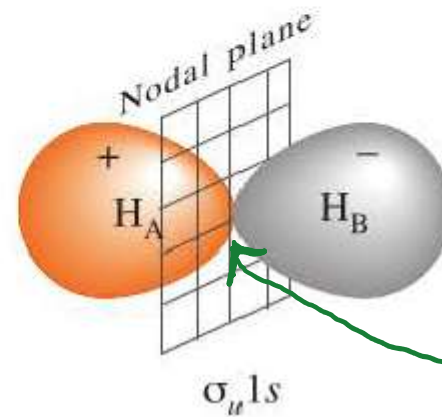


LEGANTE

e^- presenti
tra i due
nuclei



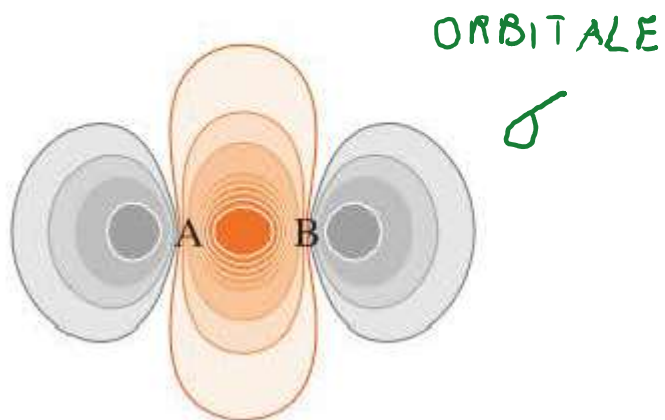
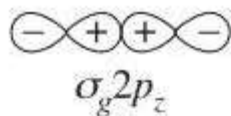
=



ANTI LEGANTE

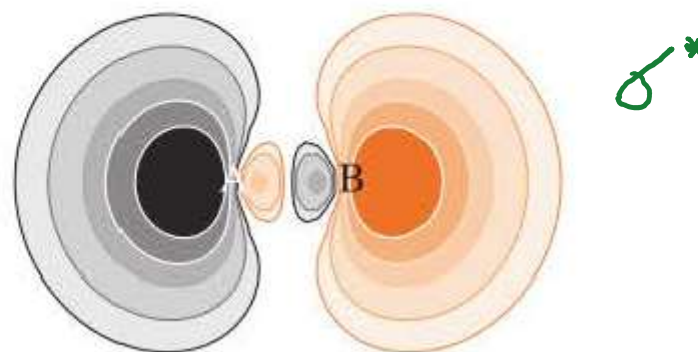
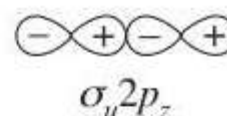
non ci
sono e^-
tra i nuclei

Se combino due orbitali p_z ottengo un certo numero di orbitali molecolari con simmetria σ



Orbitale legante

$$2p_{z_A} - 2p_{z_B}$$

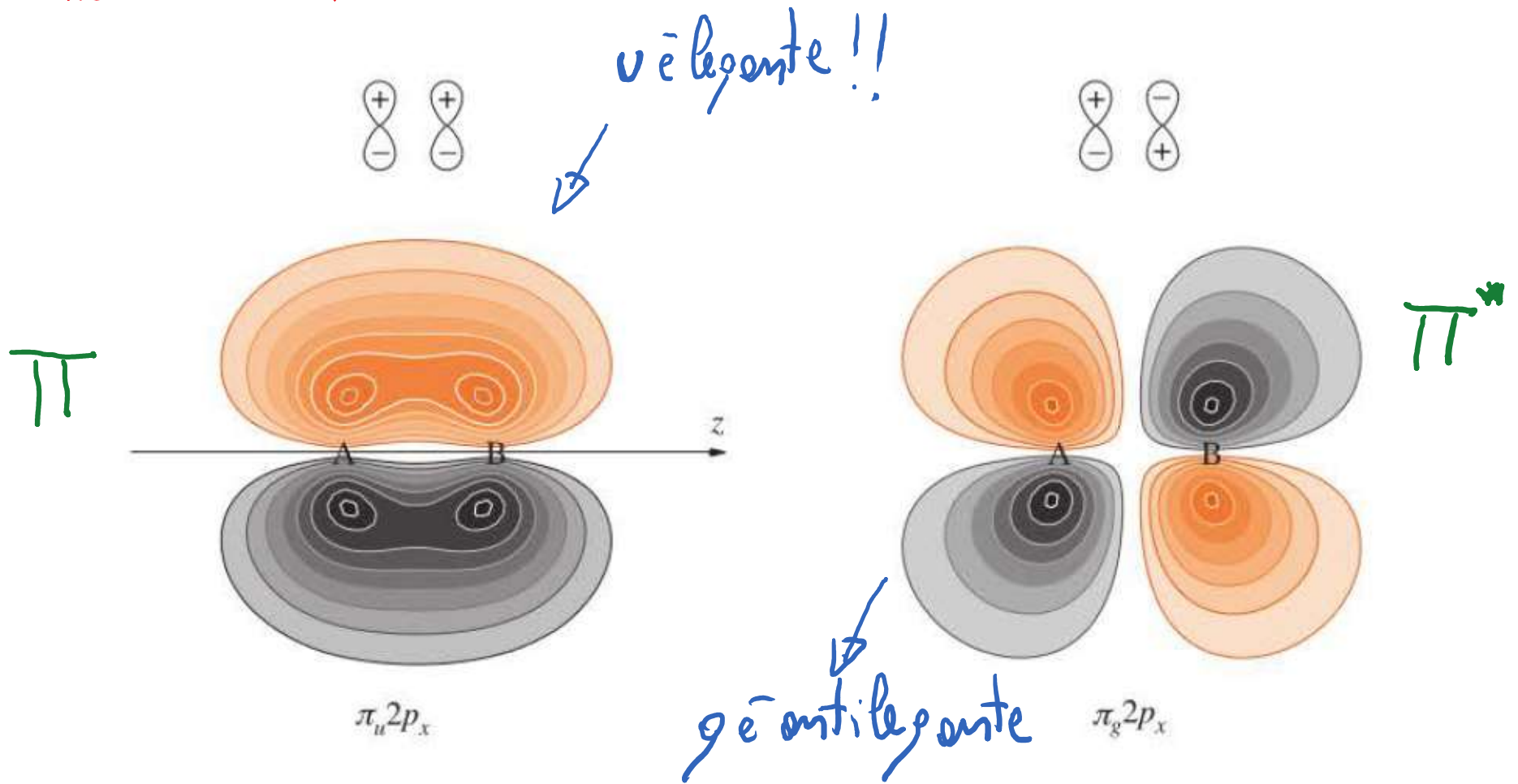


Orbitale antilegante

$$2p_{z_A} + 2p_{z_B}$$

!!! Nota: la differenza è legante, opposto a quanto succede per gli orbitali s

p_x e p_y invece si sviluppano ortogonalmente rispetto all'asse molecolare. Gli orbitali molecolari che otteniamo combinandoli hanno simmetria π



Come regola generale, nella MO-LCAO si ottengono "buoni" orbitali molecolari combinando tra loro orbitali atomici di energia e simmetria simili

INTUITIVAMENTE:

Se energie e simmetrie sono diverse

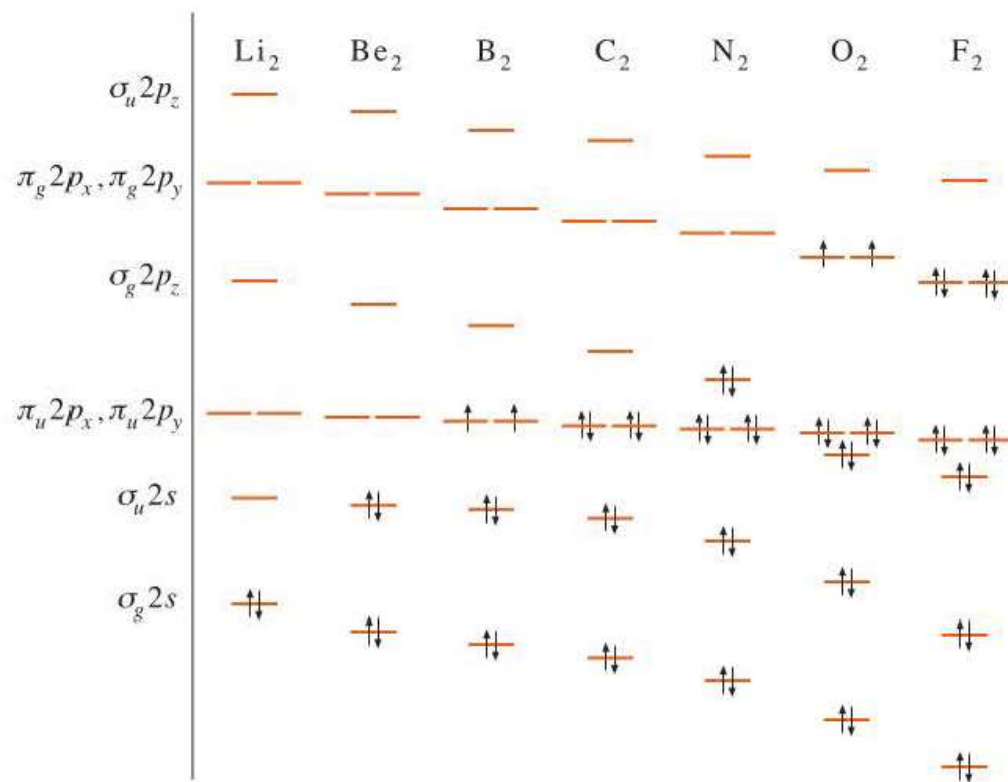
⇒ NO overlap ⇒ no contributo di legame

Anche per le molecole posso scrivere le equazioni di Hartree Fock per stabilire la configurazione elettronica.

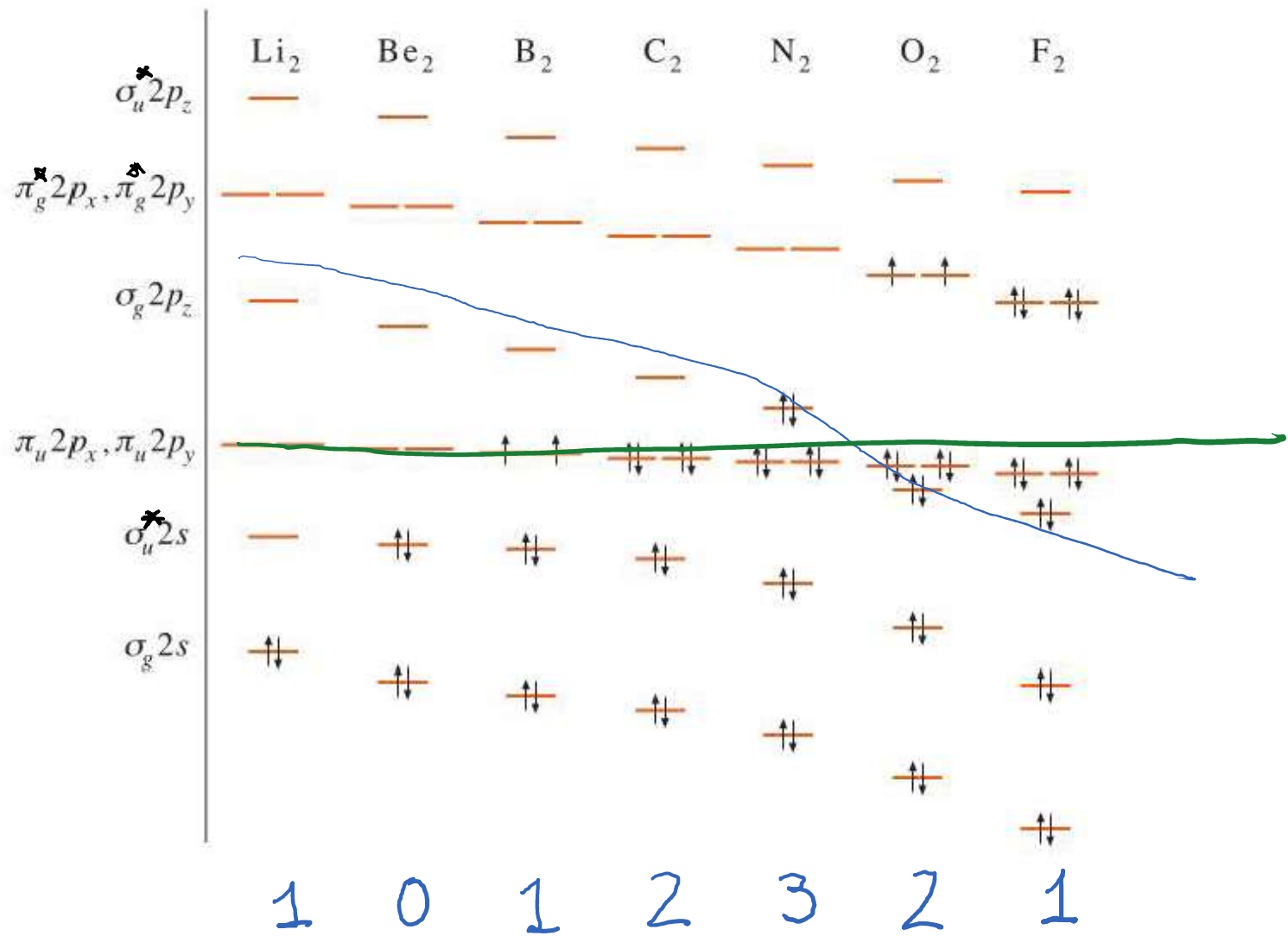
LCAO
 ↓
 scrivo orbitali
 molecolari

→ Hartree-Fock
 ↓
 ottimizzo e trovo
 energie proprie

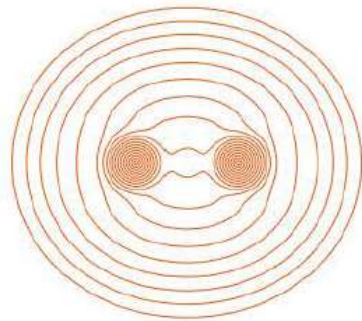
Si parla di
 SCF - LCAO



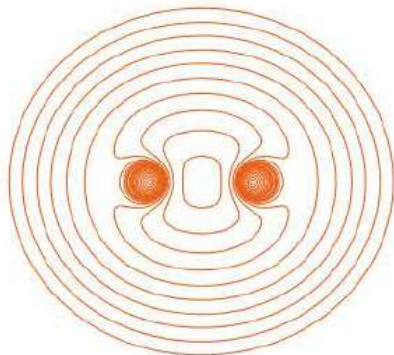
!!
 cambia
 l'ordine di
 energia dei
 livelli



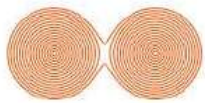
$$\text{ORDINE di LEGAME} = \frac{1}{2} (\# e^- \text{ legati} - \# e^- \text{ antilegati})$$



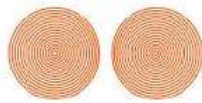
Total



$\sigma_g 2s$



$\sigma_g 1s$



$\sigma_u 1s$

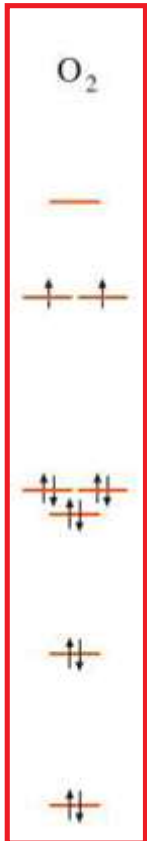
La soluzione Hartree Fock per il Litio mostra che solo gli elettroni di valenza concorrono a formare il legame molecolare

Gli orbitali σ_g e σ_u costruiti con gli e^- di core rimangono sostanzialmente di carattere ATOMICO



O₂ è una molecola paramagnetica...

I due elettroni più esterni occupano gli orbitali degeneri $\pi_g 2p_x$ e $\pi_g 2p_x$ mettendosi in stato di spin $\uparrow\uparrow$



Questo per la 1^{ma} regola di Hund: massimizzano S....

Nota: $\uparrow\uparrow$ significa che gli elettroni sono in stato di tripletto. La molecola O₂ viene spesso indicata anche come $^3\text{O}_2$

In campo magnetico, i relativi S_z tendono ad allinearsi al campo

O_2 è una molecola paramagnetica



N_2



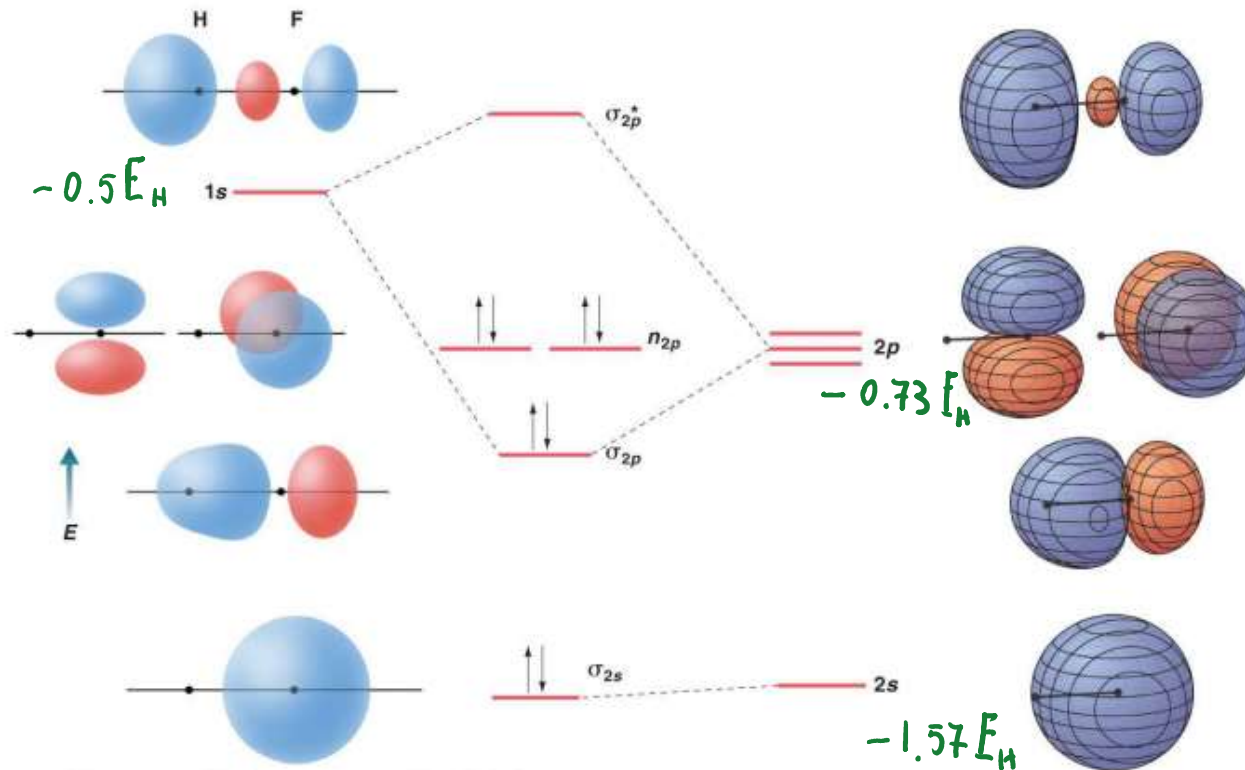
N_2 non lo è....



MOLECOLE ETEROATOMICHE

Con molecole etero-atomiche bisogna capire quali orbitali atomici intervengono attivamente nel legame. Devono essere sufficientemente vicini in energia ed avere la simmetria giusta per dare dell'*overlap*.

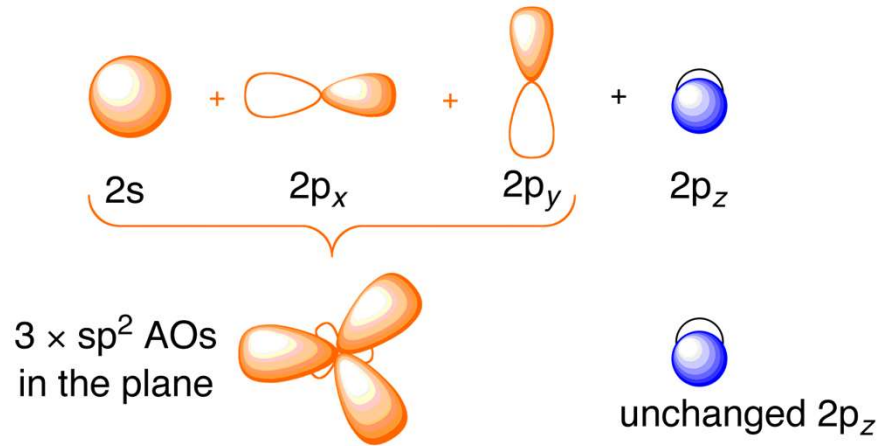
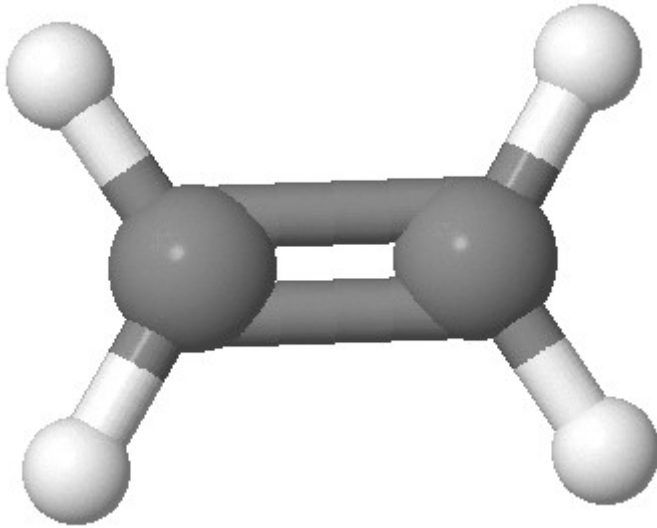
Esempio: Acido Fluoridrico, HF



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., Publishing as Benjamin Cummings

Orbitali 2s troppo bassi in energia
 2p_{xy} simmetria sferica

$$\rightarrow \psi_{\pm} = c_1 1s_H \pm c_2 2p_z$$



Ogni C ha 4 elettroni di valenza
Ogni H ha 1 elettrone di valenza

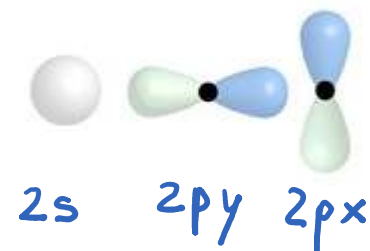
Ogni C è coinvolto in tre legami di tipo sigma: 2 con atomi di H e uno con l'altro C

Ogni legame sigma proviene da una combinazione lineare degli orbitali 2s e 2pxy del C

Si parla di ibridizzazione sp²

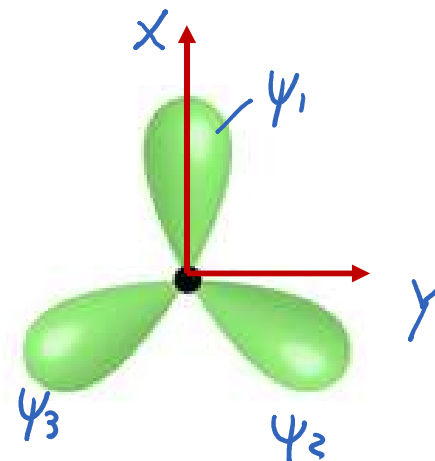
Gli elettroni 2p_z dei C formano un legame pi tra i due C

$$sp^2 : \quad \begin{aligned} \psi_1 &= a_1 2s + b_1 2p_x + c_1 2p_y \\ \psi_2 &= a_2 2s + b_2 2p_x + c_2 2p_y \\ \psi_3 &= a_3 2s + b_3 2p_x + c_3 2p_y \end{aligned}$$



Imponendo l'ortonormalità e distribuendo 2s con lo stesso peso tra i tre orbitali trovo:

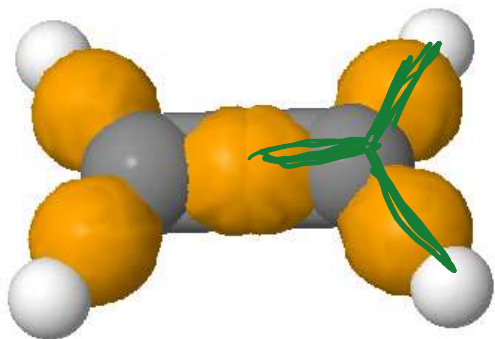
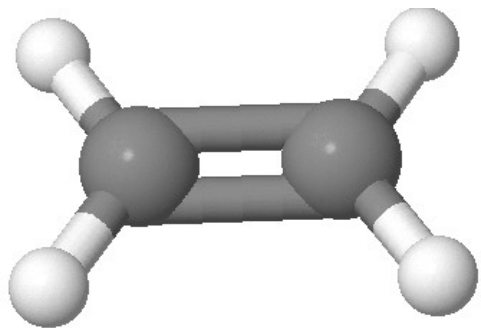
$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_x \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_y \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_y \end{aligned}$$



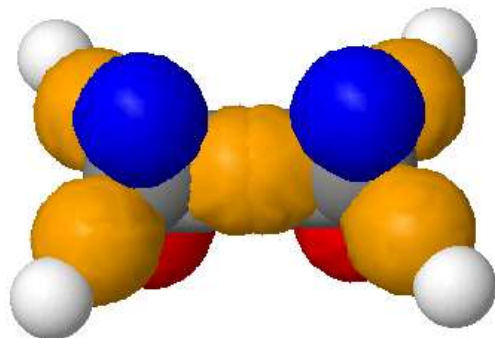
Lo stesso per ibridizzazioni sp , sp^3 . !!! Questo si basa sul fatto che il carbonio trova conveniente configurarsi con questi orbitali quando può legarsi ad altri atomi. Si può pensare ad un cambio della sua configurazione elettronica che gli conferisce versatilità chimica:



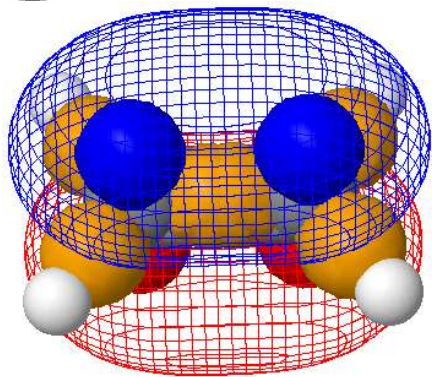
<https://www.chemtube3d.com/orbitalsethene/>



Legami σ tre orbitali sp_2 e $1s$
($10 e^-$)



$2 e^-$ rimanenti in $2p_z$



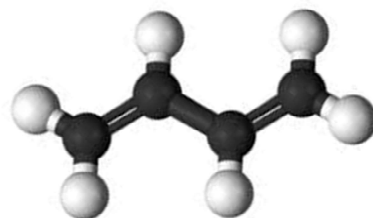
Formano orbitale π che sarà il
HOMO della molecola

Modello Hückel per sistemi π -conuigati (cenni)

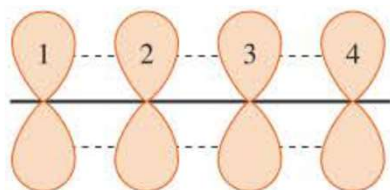
Molecole lineari o planari caratterizzate da un backbone di atomi di C che condividono gli elettroni 2s, 2px e 2py in orbitali σ e gli elettroni 2pz in orbitali π (abbiamo visto l'esempio dell'etilene).

Gli orbitali π derivano dalla sovrapposizione di orbitali con overlap minore e quindi hanno carattere legante/antilegante minore rispetto ai sigma. Diventano gli orbitali energeticamente più vicini al livello di vuoto. Inoltre, sono delocalizzati su tutta la molecola.

Il modello Huckel semplifica il modo in cui può essere applicato il determinante secolare per trovare la forma degli orbitali π .



Vediamo in cosa consiste il metodo Huckel applicandolo al caso del butadiene. Gli orbitali che vogliamo costruire sono la combinazione lineare dei quattro orbitali pz. Dovremo quindi risolvere un determinante secolare 4x4.



considerando quattro funzioni di prova:
$$\psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ji} 2p_{zj} \quad i = 1, 2, 3, 4$$

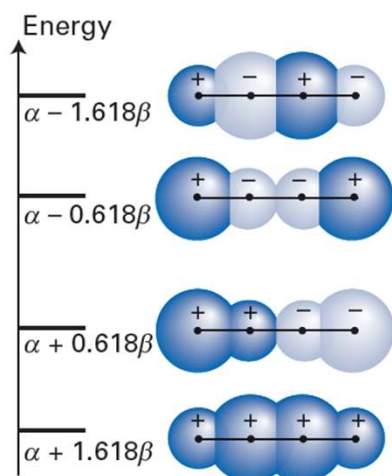
Il metodo Huckel dice che molti degli integrali che compongono la matrice secolare possono essere semplificati. In particolare:

1. $S_{ij} = \delta_{ij}$ ovvero, l'overlap tra orbitali centrati su atomi diversi è nullo
2. $H_{ii} = H_{jj} = \alpha$ ovvero, gli integrali di Coulomb sono equivalenti e uguali ad un certo valore α
3. Per $i \neq j$, H_{ij} è diverso da zero (e indicato con β) solo se i e j sono adiacenti

In questo modo, il problema del determinante secolare diventa:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

La cui soluzione porta a determinare la distribuzione degli orbitali butadiene e la composizione degli stessi (ovvero i coefficienti c_{ij})



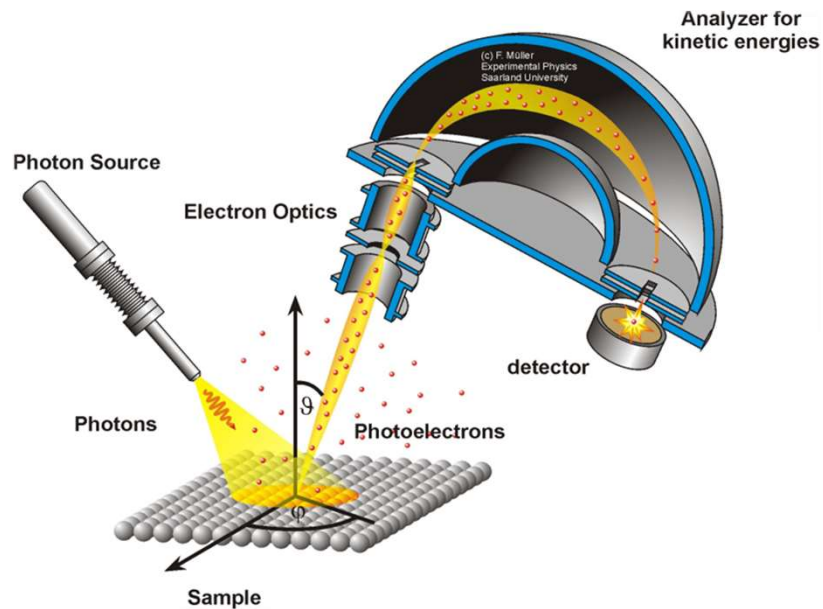
$$\begin{aligned} \psi(1\pi) &= 0.372\chi_A + 0.602\chi_B + 0.602\chi_C + 0.372\chi_D & E &= \alpha + 1.618\beta \\ \psi(2\pi) &= -0.602\chi_A - 0.372\chi_B + 0.372\chi_C + 0.602\chi_D & E &= \alpha + 0.618\beta \\ \psi(3\pi) &= -0.602\chi_A + 0.372\chi_B + 0.372\chi_C - 0.602\chi_D & E &= \alpha - 0.618\beta \\ \psi(4\pi) &= 0.372\chi_A - 0.602\chi_B + 0.602\chi_C - 0.372\chi_D & E &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned}$$

Il risultato permette di stimare la distanza relativa tra i livelli (che dipende da β) e la posizione dei singoli livelli. Valori di α e β opportuni possono essere assunti anche senza dover risolvere la parte σ della configurazione elettronica.

Il metodo è ottimo per valutare la cosiddetta energia di delocalizzazione, che indica il guadagno energetico che ho, ad esempio, ad avere una molecola di butadiene anziché due di etilene.....

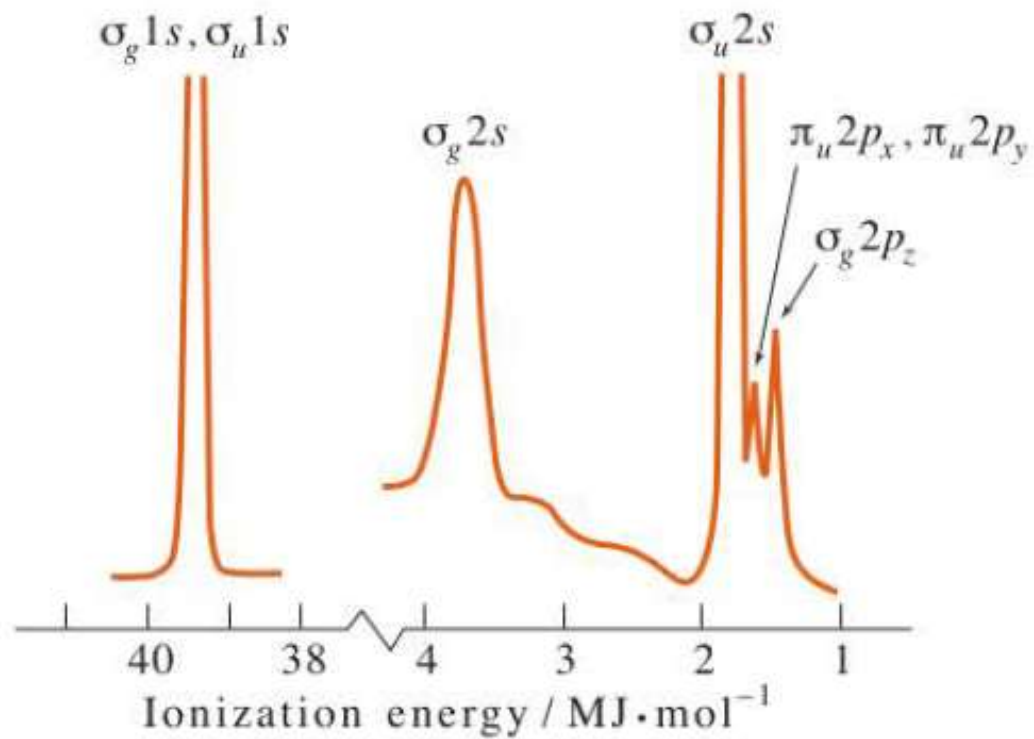
Misura delle energie di legame degli elettroni

Species	Ground-state electron configuration	Bond order	Bond length/pm	Bond energy/ kJ·mol ⁻¹
Li ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2$	1	267	99.8
Be ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2$	0	245	≈ 9
B ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^1 (\pi_u 2p_y)^1$	1	159	289
C ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2$	2	124	599
N ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p_z)^2$	3	110	942
O ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g 2p_x)^1 (\pi_g 2p_y)^1$	2	121	494
F ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2$	1	141	154
Ne ₂	$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2 (\sigma_u 2p_z)^2$	0		

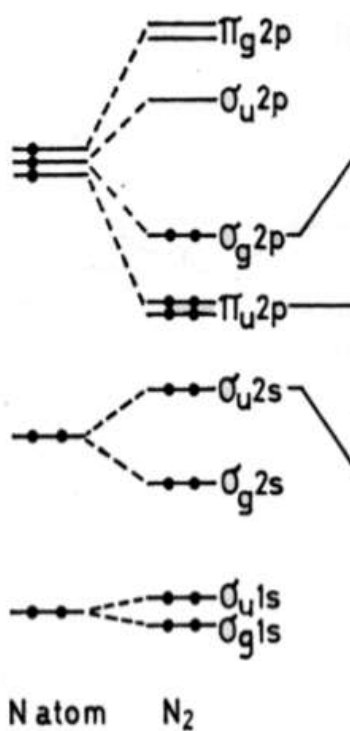


X-ray
 P hot emission
 S pectroscopy

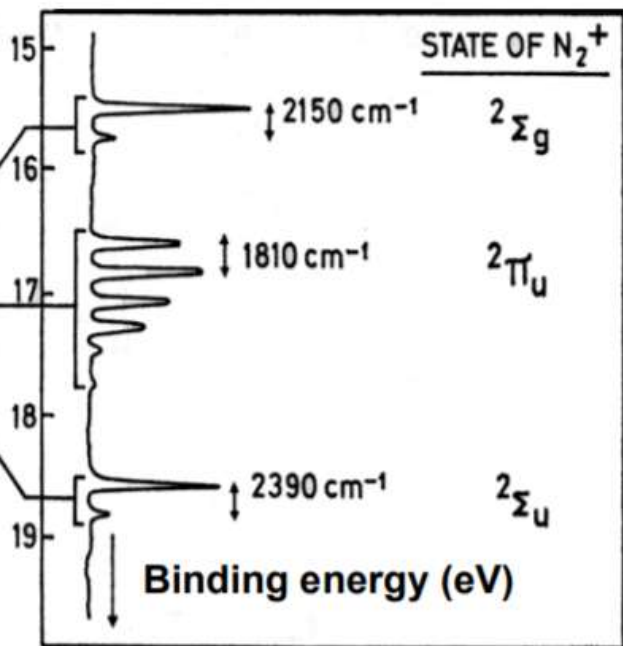
molecule
 N_2



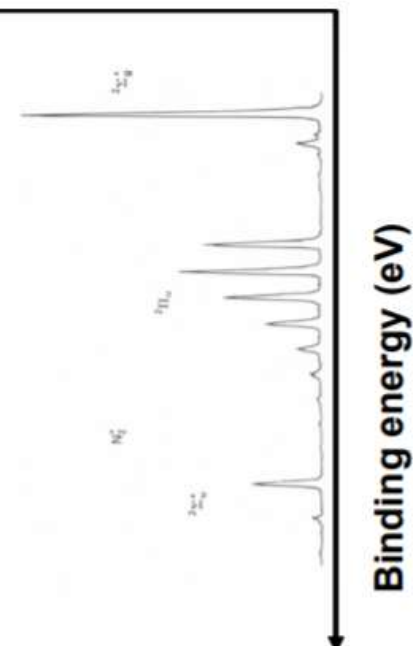
Orbital assignment Expected



Expected



Experimental



Molecular Nitrogen PES