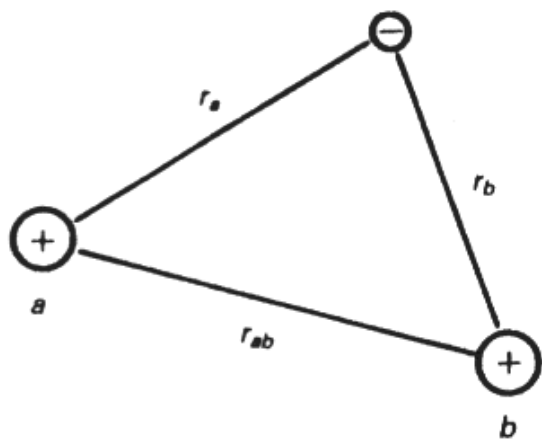


Struttura elettronica delle molecole. Teoria quantistica del legame chimico

Lo ione idrogeno molecolare H_2^+

Eq. Schroedinger singolo elettrone



$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right)}_{\mathcal{H}_a} \phi_a(r_a) = E_a^0 \phi_a(r_a)$$

La funzione d'onda ϕ_b soddisfa una equazione analoga.

Raffigurazione schematica dello ione della molecola di idrogeno: i due nuclei sono contraddistinti dalle lettere a e b , e la loro distanza è r_{ab} ; r_a e r_b sono rispettivamente le distanze dell'elettrone dal nucleo a e dal nucleo b .

Gli autovalori di singola particella sono uguali $E^0_a = E^0_b = E^0$.

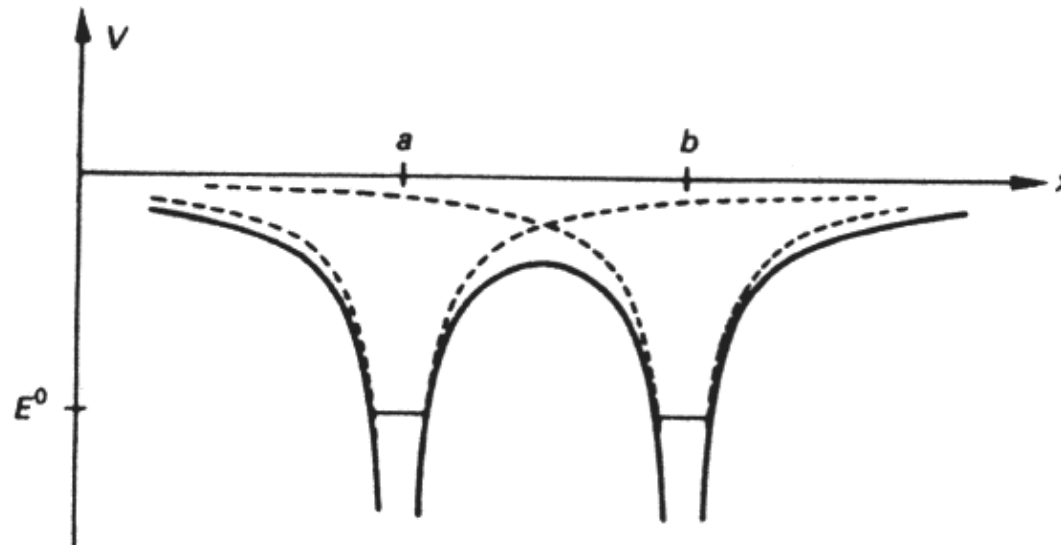
Se avviciniamo i nuclei, l'elettrone inizialmente legato al nucleo "a" sente l'attrazione coulombiana del nucleo "b", e viceversa.

Quindi dobbiamo scrivere una Eq. di Schroedinger che contenga il potenziale coulombiano di entrambi i nuclei.

Esiste anche un termine di repulsione coulombiana tra i nuclei del quale non teniamo conto perché ha l'unico effetto di "spostare" gli autovalori dell'energia di una quantità costante.

Equazione di Schroedinger per l'elettrone nel potenziale dei due protoni.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \psi = E \psi$$



Molecola di idrogeno ionizzata. V è il potenziale in cui si trova l'elettrone in conseguenza dell'interazione con i nuclei a e b . Le curve tratteggiate rappresentano i potenziali dovuti alle singole interazioni con il nucleo a e il nucleo b ; la curva continua rappresenta il potenziale complessivo. Sull'asse delle ascisse è riportata la coordinata spaziale x . E^0 è l'energia di legame dell'elettrone nel campo di un singolo nucleo.

Cerchiamo una soluzione della Eq. di Schroedinger con una funzione d'onda della forma:

$$\Psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

di cui dobbiamo valutare i coefficienti c_1 e c_2 . Sostituendo la Ψ nella Eq. di Schroedinger otteniamo:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right)}_{\mathcal{H}_a} c_1 \phi_a + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right)}_{\mathcal{H}_b} c_2 \phi_b = E(c_1 \phi_a + c_2 \phi_b).$$

Inserendo l'espressione della Ψ nella equazione di Schroedinger e tenendo conto delle soluzioni per gli stati di particella singola si ottiene:

$$\left(\underbrace{E^0 - E}_{-\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \phi_a + \left(\underbrace{E^0 - E}_{-\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \phi_b = 0$$

Ora moltiplichiamo tale espressione per ϕ_a^* e integriamo sulle coordinate elettroniche. Otterremo:

$$\int \phi_a(r_a) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \phi_a(r_a) dV = C \quad \int \phi_a(r_a) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \phi_b(r_b) dV = D$$

Teniamo presente che la ϕ_a e la ϕ_b NON sono ortogonali fra loro e pertanto definiamo: $\int \phi_a \phi_b dV = S$

Con le quantità C , D , ed S appena definite, otteniamo il seguente sistema di due equazioni omogenee:

$$\begin{aligned}(-\Delta E \cdot S + D)c_1 + (-\Delta E + C)c_2 &= 0 \\ (-\Delta E + C)c_1 + (-\Delta E \cdot S + D)c_2 &= 0\end{aligned}$$

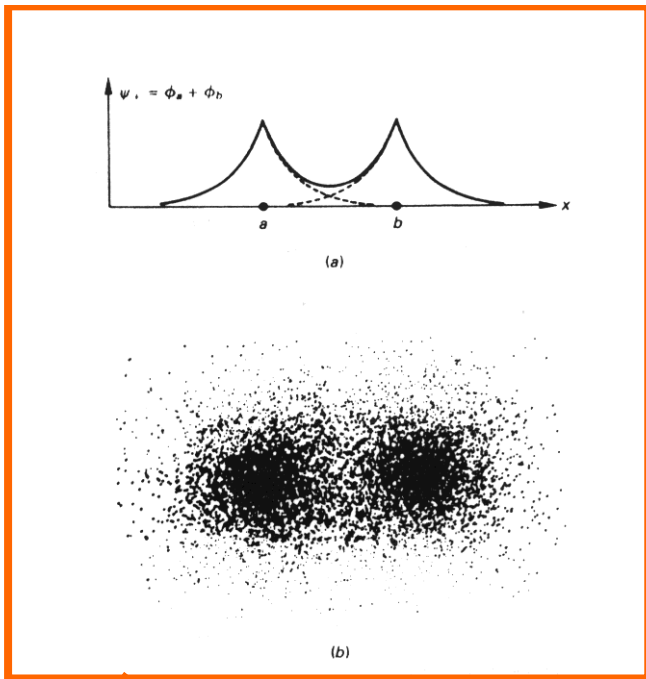
Ponendo uguale a zero il determinante associato al sistema si ottiene l'equazione:

$$(-\Delta E \cdot S + D)^2 - (-\Delta E + C)^2 = 0$$

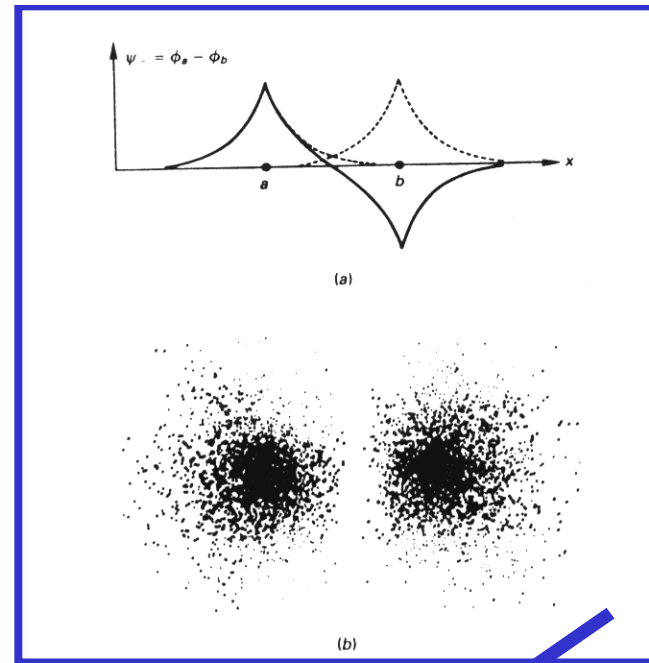
la cui soluzione è:

$$E = E^0 + \Delta E = E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S}$$

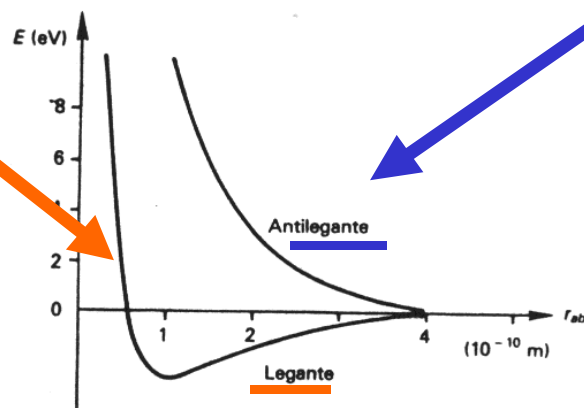
Alla scelta del segno “+” corrisponde una soluzione del tipo $c_2 = -c_1 = -c$ con una funzione d'onda della forma: $\Psi = c(\phi_a - \phi_b)$.
Nel caso di segno “-” $c_2 = c_1 = c$ e $\Psi = c(\phi_a + \phi_b)$.



(a) La funzione d'onda simmetrica ψ_+ si ottiene combinando ϕ_a e ϕ_b . Poiché le due funzioni d'onda si sovrappongono (zona nera di fig. 23.5), a ψ_+ corrisponde un aumento della probabilità di soggiorno nella zona tra i due nuclei. (b) Rappresentazione grafica della distribuzione di probabilità di soggiorno dell'elettrone.



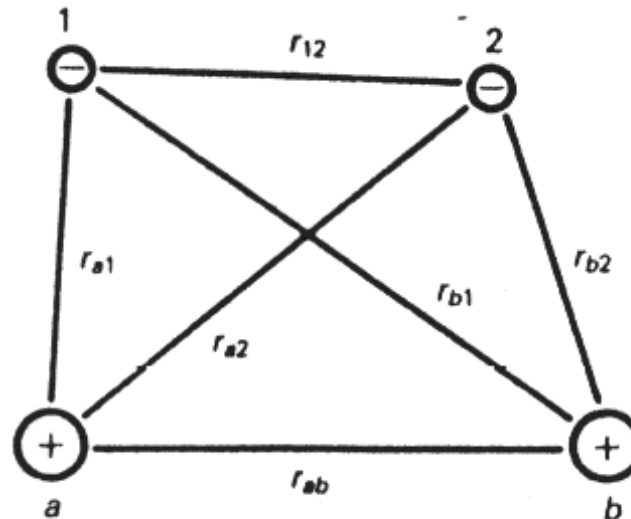
(a) La funzione antisimmetrica ψ_- si ottiene dalla differenza tra ϕ_a e ϕ_b . È facile vedere che la probabilità di soggiorno sul piano di simmetria tra i due nuclei è nulla. (b) Rappresentazione grafica della distribuzione di probabilità di soggiorno dell'elettrone corrispondente alla funzione d'onda antisimmetrica ψ_- .



L'energia E dello ione molecolare di idrogeno, calcolata tenendo conto della repulsione coulombiana tra i due nuclei. È riportato l'andamento di E in funzione della distanza tra i due nuclei r_{ab} per lo stato legato e per lo stato dissociativo.

Dalla molecola H_2^+ alla molecola H_2

Sistema di due elettroni e due protoni



Rappresentazione schematica della molecola di idrogeno. I due nuclei sono indicati con a e b , i due elettroni con 1 e 2. La figura riporta le distanze tra i due nuclei, tra i due elettroni e tra elettroni e nuclei con i rispettivi simboli.

$$\mathcal{H} = -\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}}_{\mathcal{H}_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}}_{\mathcal{H}_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Teoria di Hund-Mulliken-Bloch per il legame idrogeno

Si considera il moto di un singolo elettrone nel campo dei due nuclei.

Si assume cioè come punto di partenza la soluzione della molecola di idrogeno ionizzata:

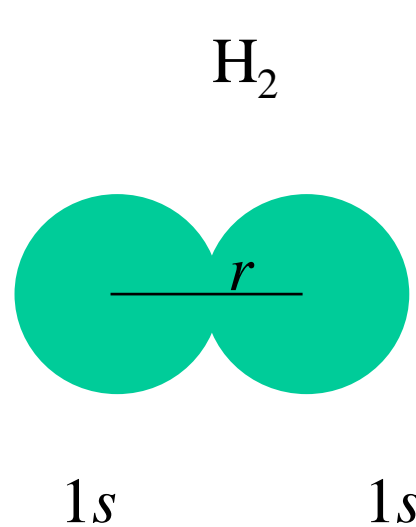
$$\psi_g(\mathbf{r}) = N[\phi_a(\mathbf{r}) + \phi_b(\mathbf{r})]$$

Disponiamo ora entrambi gli elettroni in tale stato, avendo cura di rendere antisimmetrica la funzione d'onda:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_g(\mathbf{r}_1) \psi_g(\mathbf{r}_2) \cdot (\text{funzione di spin})$$

$$\text{funzione di spin} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Molecole:



$$\left(\sum H_i\right)\psi_{Mol} = E\psi_{Mol}$$

Difficile da risolvere!

Approssimazioni

$\psi_1(1s)$ $\psi_2(1s)$ Funzioni d'onda atomiche

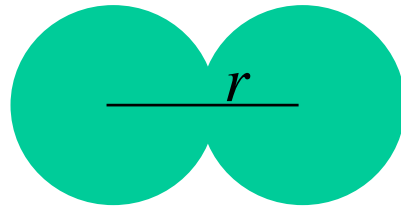
Definiamo gli orbitali molecolari (MO) come:

$$\psi_{Mol} = \psi_1 + \psi_2 \quad \psi_{Mol} = \psi_1 - \psi_2$$

Approssimazione: combinazione lineare degli orbitali atomici
(linear combination of atomic orbitals: LCAO)

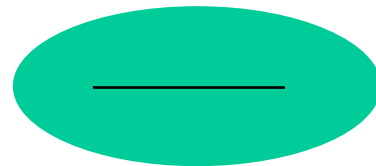
Orbitali molecolari: combinazione lineare di orbitali atomici

H₂



orbitale legante

1s σ



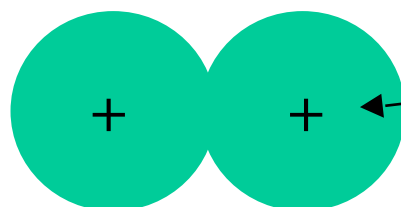
$$\Psi_{Mol} = \Psi_1 + \Psi_2$$

1s σ^*



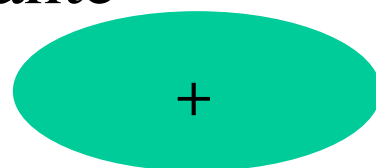
$$\Psi_{Mol} = \Psi_1 - \Psi_2$$

orbitale antilegante



Segno della funzione d'onda

orbitale legante



$$\Psi_{Mol} = \Psi_1 + \Psi_2$$

gerade = pari



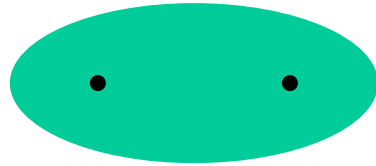
$$\Psi_{Mol} = \Psi_1 - \Psi_2$$

orbitale antilegante

ungerade = dispari

Quale orbitale molecolare MO è più basso in energia?

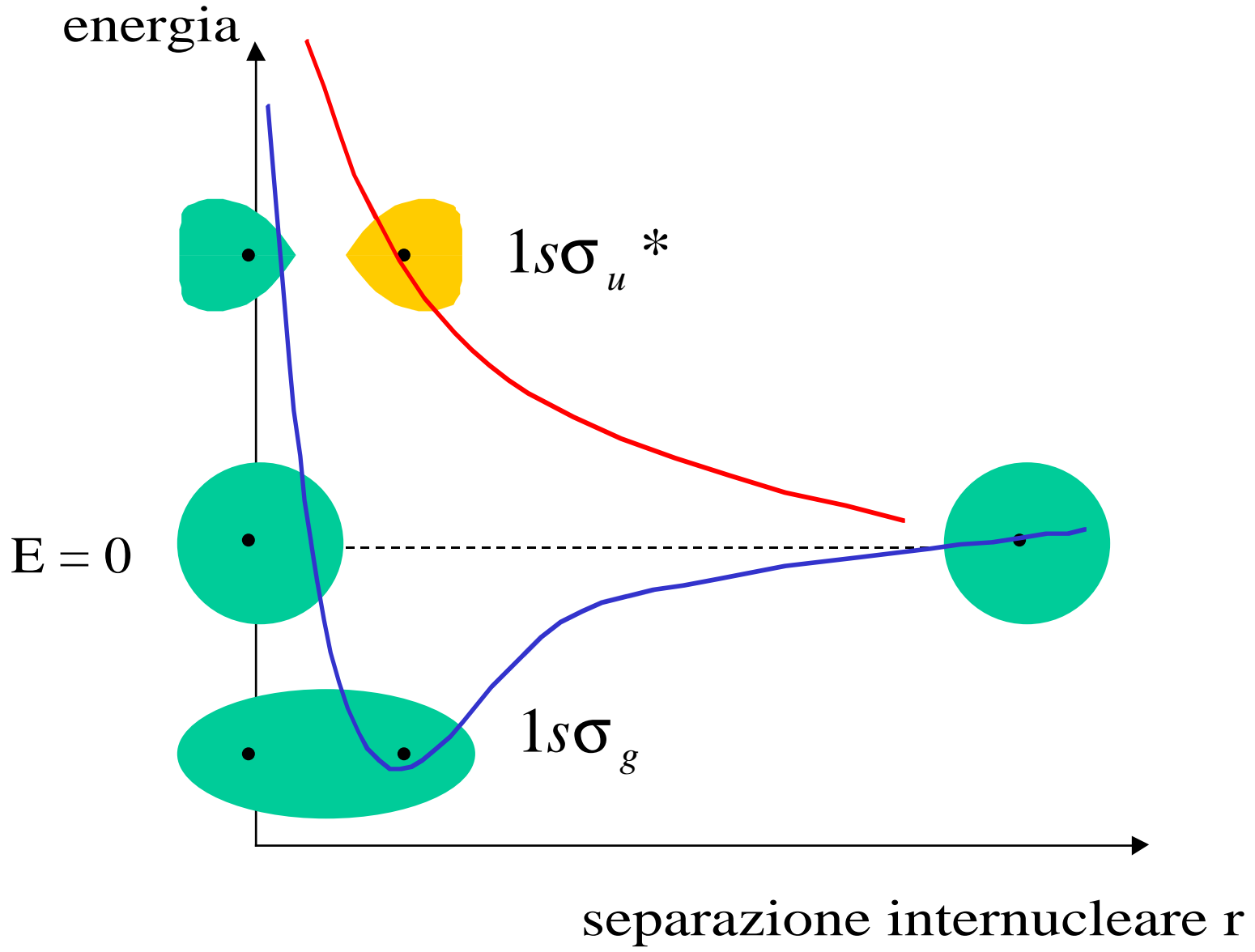
H₂

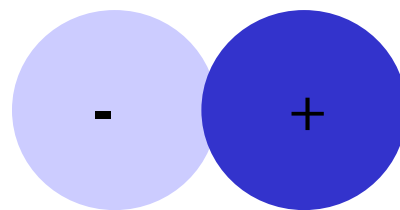
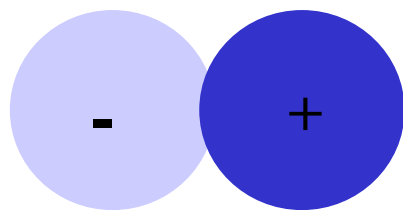


$1s\sigma_g$



$1s\sigma_u^*$



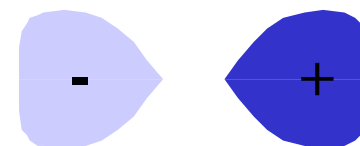
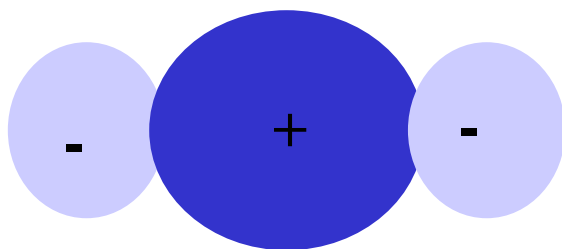


$2p_z$

$2p_z$

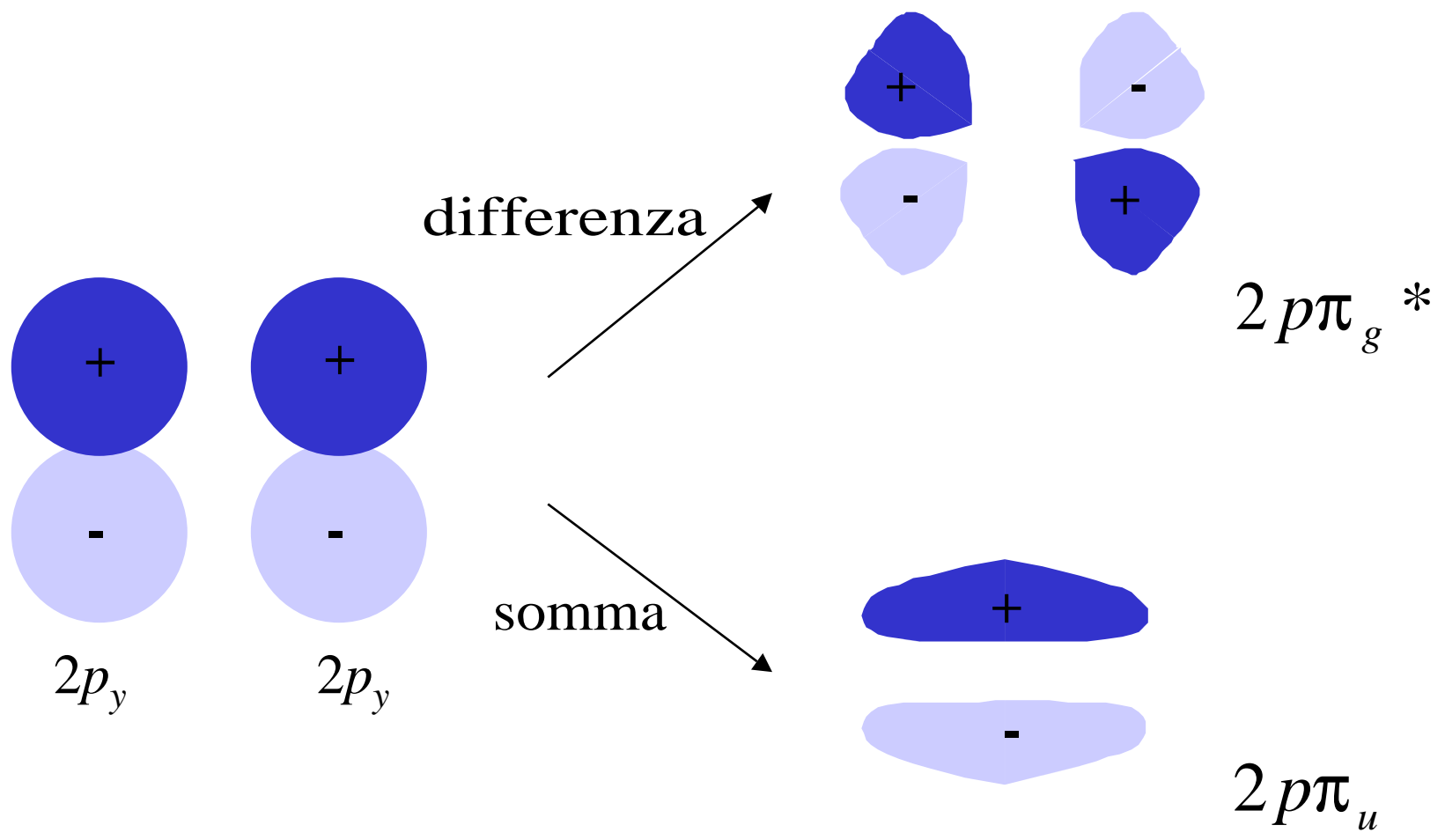
differenza

somma

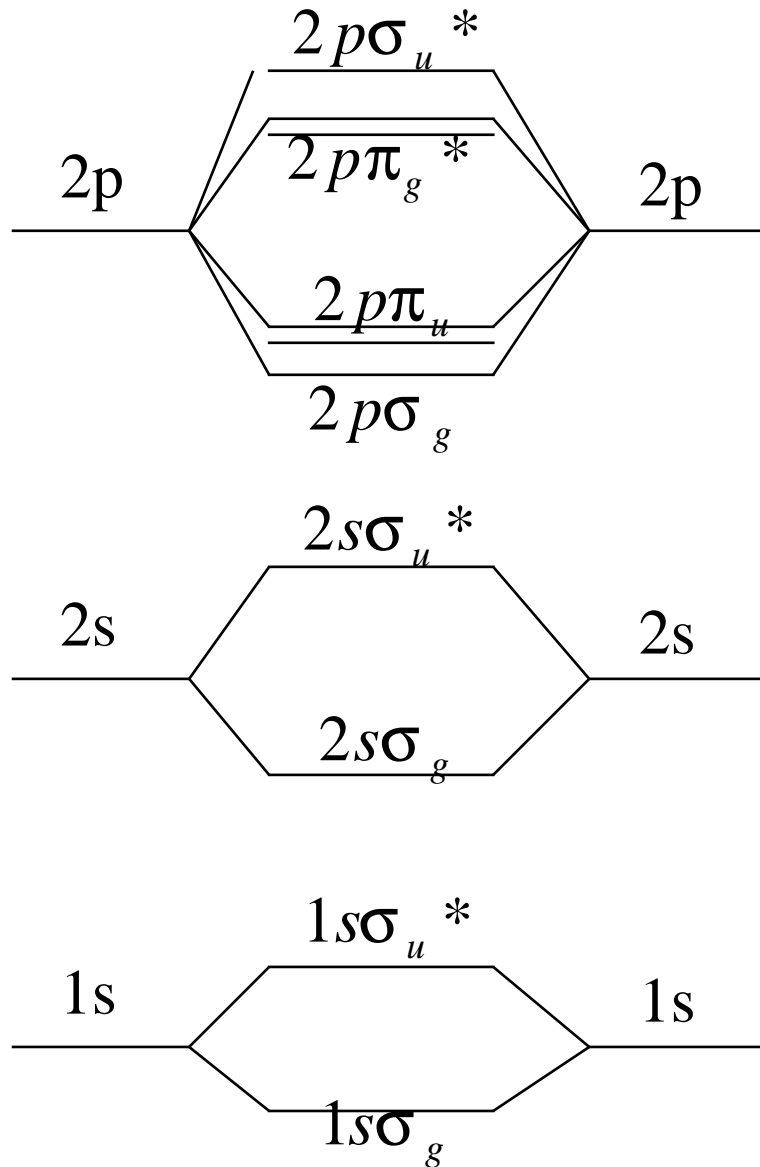


$2p\sigma_g$

$2p\sigma_u^*$

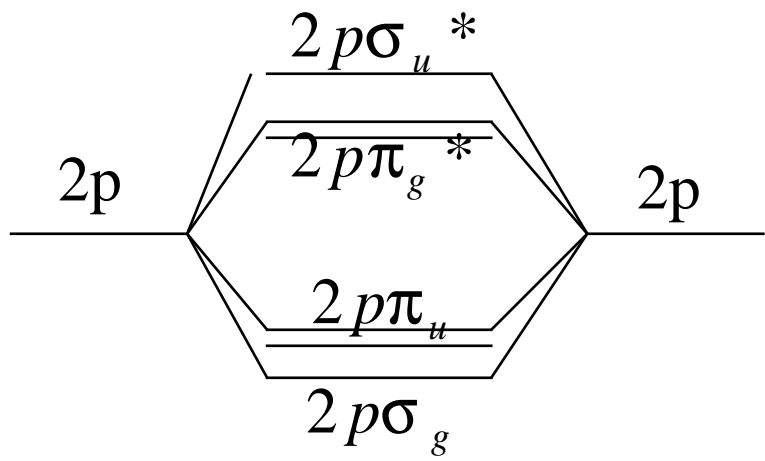


Costruzione di un diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari

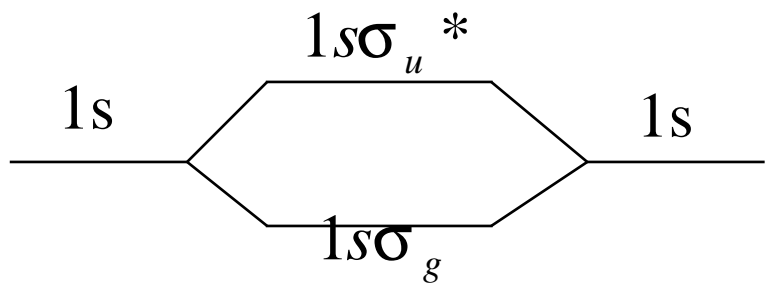
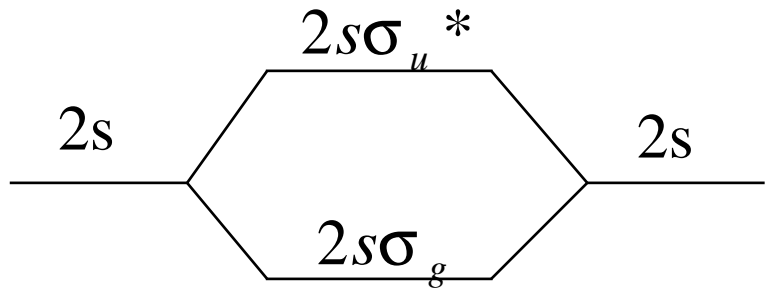


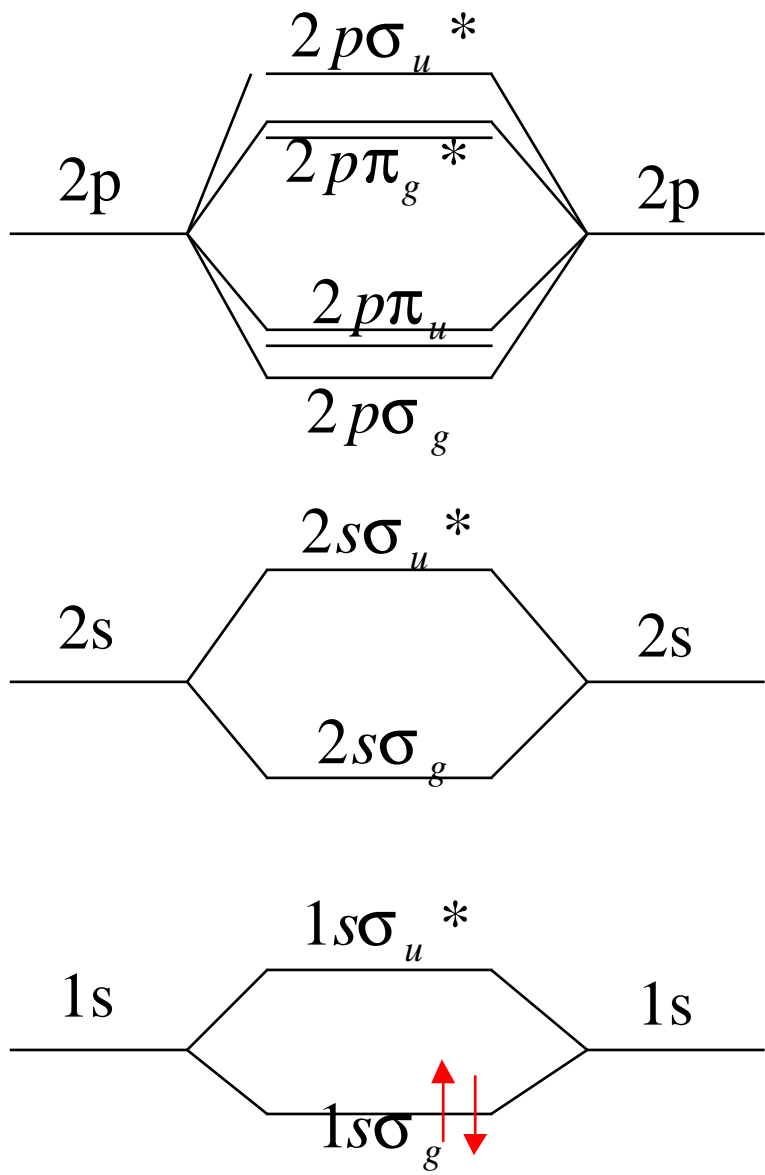
Generica molecola biatomica

Come distribuire gli elettroni in questi orbitali molecolari ?

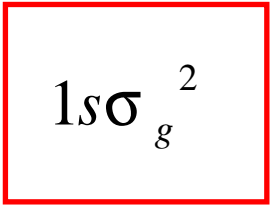


H_2

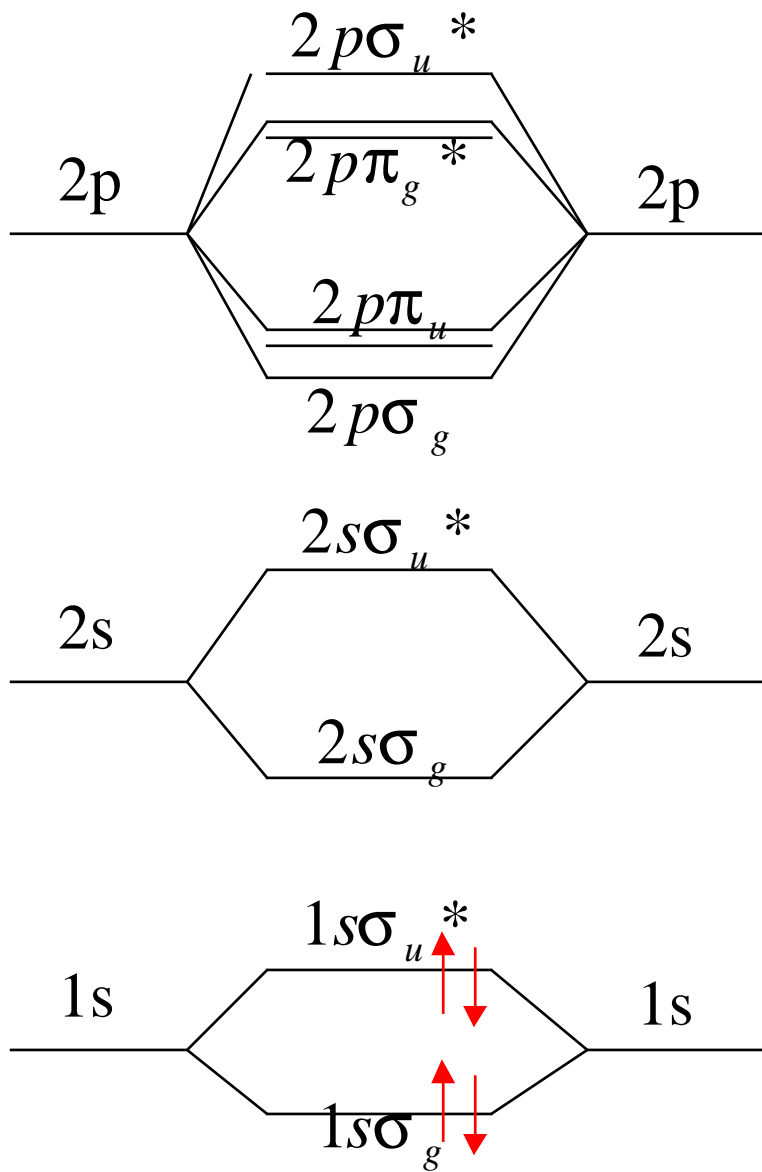




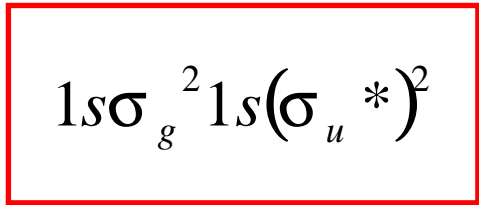
H₂



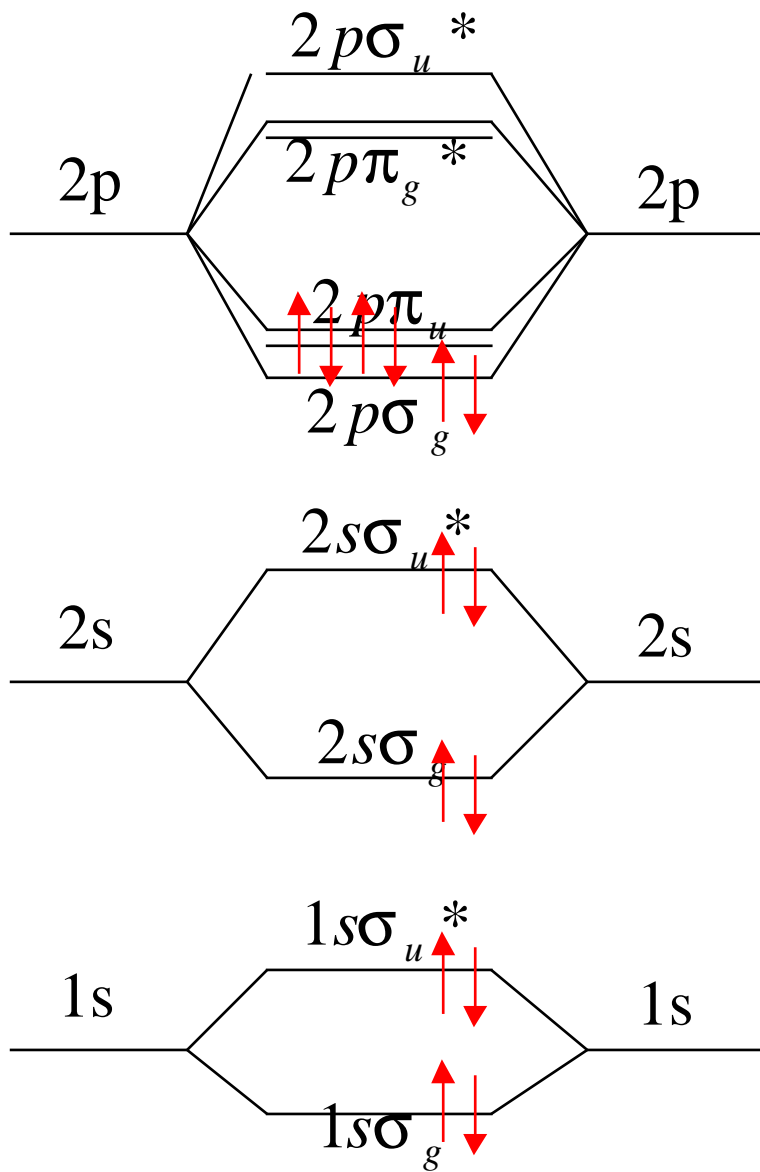
Molecola stabile



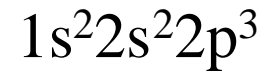
He₂



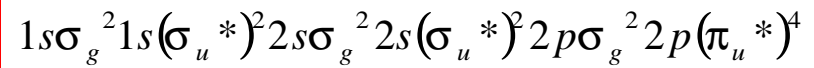
Molecola instabile

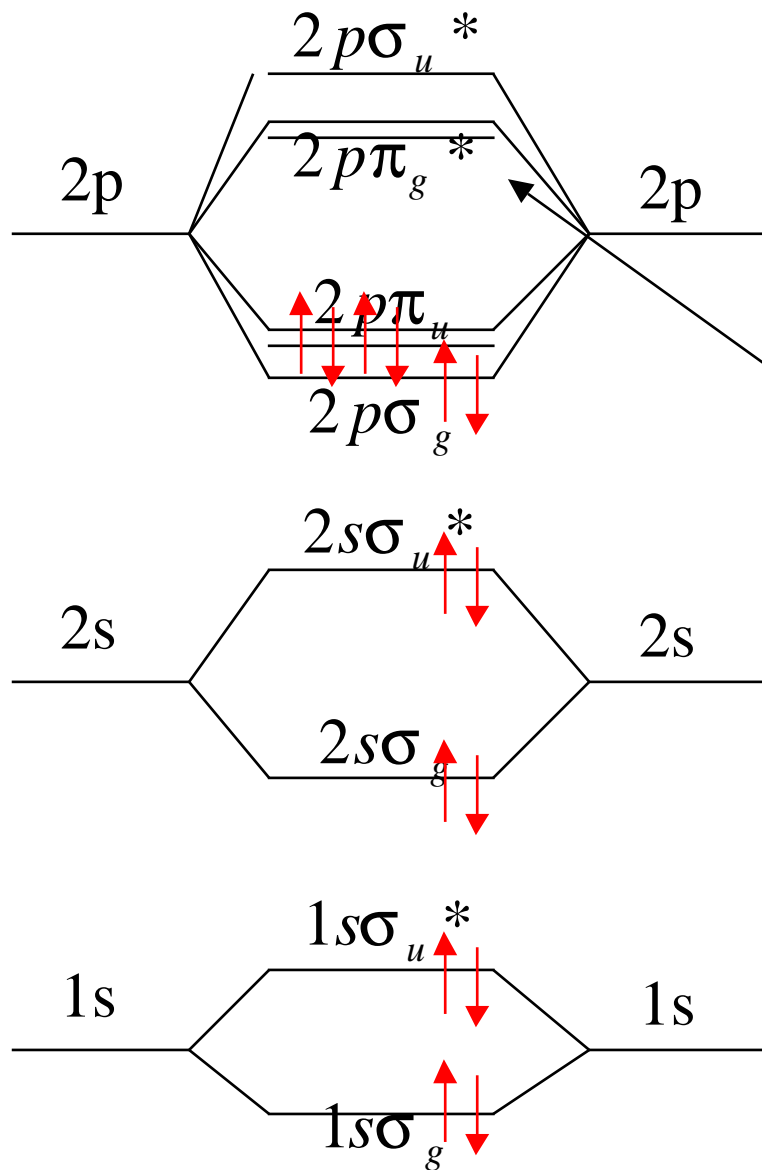


Atomo di azoto

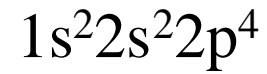


N_2 \rightarrow 14 elettroni

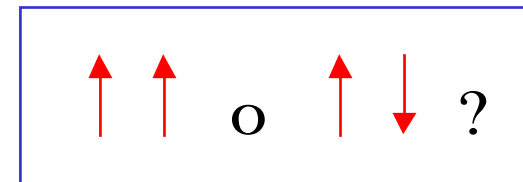




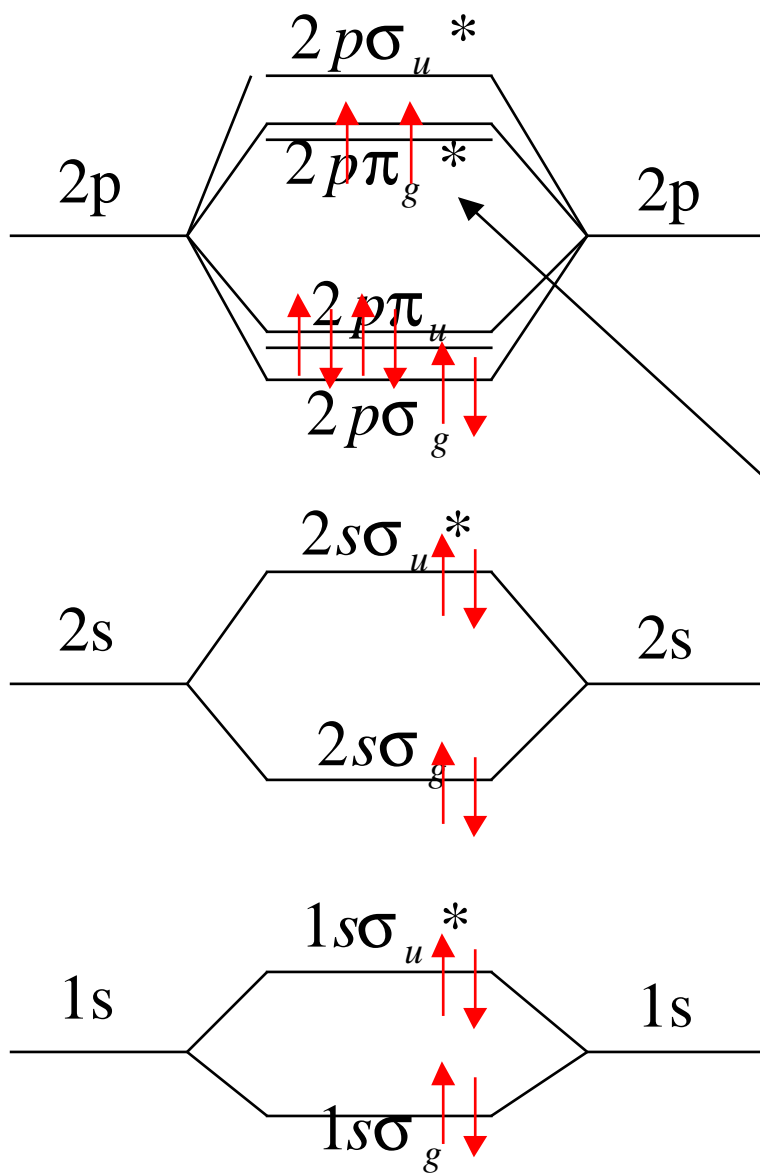
Atomo di ossigeno



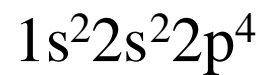
O_2 → 16 elettroni



- Come distribuiamo due elettroni nei due orbitali degeneri?



Atomo di ossigeno



O_2 → 16 elettroni

Regola di Hund per
due elettroni equivalenti

Approccio LCAO e metodo variazionale

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau}$$

Conosciamo l'Hamiltoniana H ma non sappiamo risolvere l'equazione di Schroedinger, cioè non sappiamo ricavare la Ψ .

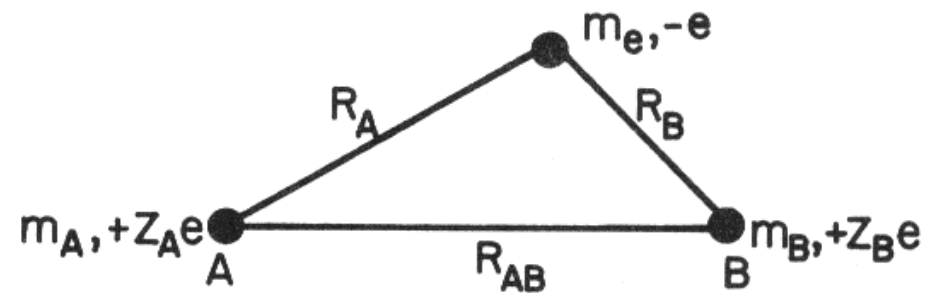
Ricorriamo ad una funzione d'onda di prova Ψ_g e valutiamo il valore di aspettazione dell'energia come nel caso precedente:

$$E_g = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^* \mathcal{H} \psi_g d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_g^* \psi_g d\tau}$$

Il **teorema variazionale** afferma che *l'energia E_g , che si ottiene utilizzando una qualsiasi funzione di prova Ψ_g sarà sempre maggiore della energia "vera" E che otterremmo se fossimo in grado di risolvere l'equazione di Schroedinger.*

Pertanto possiamo introdurre una funzione d'onda di prova Ψ_g costruita, ad esempio, introducendo alcuni parametri e minimizzare il valore di aspettazione dell'energia rispetto a tali parametri.

Esempio: molecola H_2^+



La Ψ_g è combinazione lineare di due orbitali atomici, soluzioni, ciascuno, dell' **equazione di Schroedinger per l'atomo di idrogeno**

$$\psi = c_1 \phi_{1s_A} + c_2 \phi_{1s_B}$$

$$\mathcal{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_A}$$

$$H_A \phi_{1s_A} = E_A \phi_{1s_A}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{1s_A}^* \phi_{1s_A} d\tau = 1$$

Normalizzazione della
funzione d'onda:

(assumiamo che le ϕ
Siano reali)

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} (N\psi)^*(N\psi) d\tau$$

$$1 = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (c_1 \phi_{1s_A}^* + c_2 \phi_{1s_B}^*)(c_1 \phi_{1s_A} + c_2 \phi_{1s_B}) d\tau$$

$$1 = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^2 \phi_{1s_A}^2 d\tau + 2c_1 c_2 \phi_{1s_A} \phi_{1s_B} d\tau + c_2^2 \phi_{1s_B}^2 d\tau)$$

$$1 = N^2 (c_1^2 \cdot 1 + 2c_1 c_2 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{1s_A} \phi_{1s_B} d\tau + c_2^2 \cdot 1)$$

$$1 = N^2 (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{1s_A, 1s_B})$$

$$N = (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{1s_A, 1s_B})^{-\frac{1}{2}}$$

L'integrale:

$$S_{1s_A 1s_B} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{1s_A} \phi_{1s_B} d\tau$$

é detto integrale di sovrapposizione.

Calcolo di E:

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty} (N\psi)^* \mathcal{H} (N\psi) d\tau \\ &= N^2 \int (c_1 \phi_{1s_A} + c_2 \phi_{1s_B}) \mathcal{H} (c_1 \phi_{1s_A} + c_2 \phi_{1s_B}) d\tau \\ &= N^2 \left[c_1^2 \underbrace{\int \phi_{1s_A} \mathcal{H} \phi_{1s_A} d\tau}_{H_{AA}} + c_1 c_2 \underbrace{\int \phi_{1s_A} \mathcal{H} \phi_{1s_B} d\tau}_{H_{AB}} \right. \\ &\quad \left. + c_2 c_1 \underbrace{\int \phi_{1s_B} \mathcal{H} \phi_{1s_A} d\tau}_{H_{BA}} + c_2^2 \underbrace{\int \phi_{1s_B} \mathcal{H} \phi_{1s_B} d\tau}_{H_{BB}} \right] \end{aligned}$$

Possiamo esprimere E in funzione dell'integrale di sovrapposizione S_{AB} , degli integrali coulombiani H_{AA} , H_{BB} , e degli integrali di scambio H_{AB} , H_{BA} .

Nel nostro caso $H_{AA}=H_{BB}$ (i due atomi di partenza sono identici) e $H_{AB}=H_{BA}$ (matrici hermitiane).

$$E = N^2 [c_1^2 H_{AA} + c_1 c_2 H_{AB} + c_2 c_1 H_{BA} + c_2^2 H_{BB}]$$

Sostituendo il valore della costante di normalizzazione N si ottiene:

$$E = \frac{c_1^2 H_{AA} + c_2^2 H_{BB} + 2c_1 c_2 H_{AB}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}$$

Possiamo ora differenziare rispetto ai parametri c_1 e c_2 al fine di rendere minimo il valore di E .

$$E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) = c_1^2H_{AA} + c_2^2H_{BB} + 2c_1c_2H_{AB}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) + E(2c_1 + 2c_2S) = 2c_1H_{AA} + 2c_2H_{AB}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2}(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) + E(2c_2 + 2c_1S) = 2c_2H_{BB} + 2c_1H_{AB}$$

Si ottiene un sistema di equazioni omogenee

$$c_1(H_{AA} - E) + c_2(H_{AB} - ES) = 0$$

$$c_1(H_{AB} - ES) + c_2(H_{BB} - E) = 0$$

che si risolve ponendo uguale a zero il corrispondente determinante.

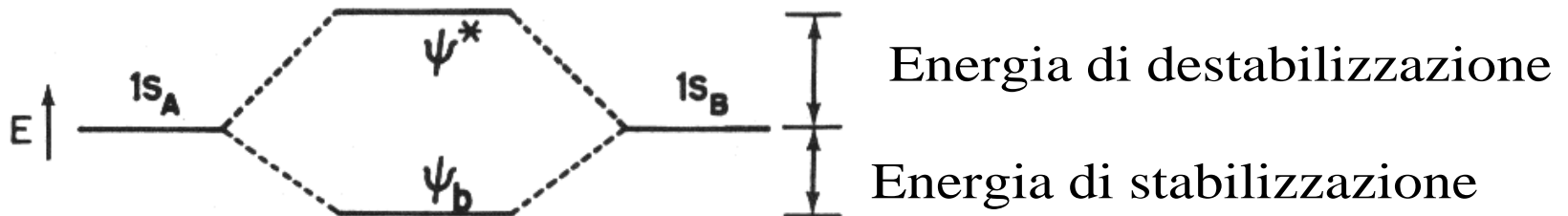
$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

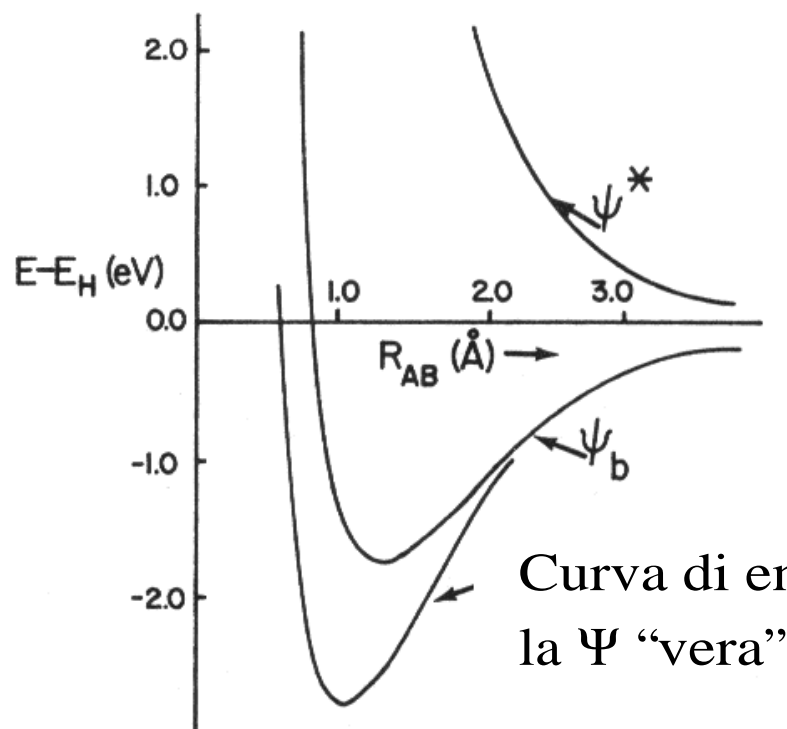
Ricordando che $H_{AA}=H_{BB}$, possiamo valutare gli autovalori e gli autovettori:

$$E = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_{1s_A} + \phi_{1s_B})$$

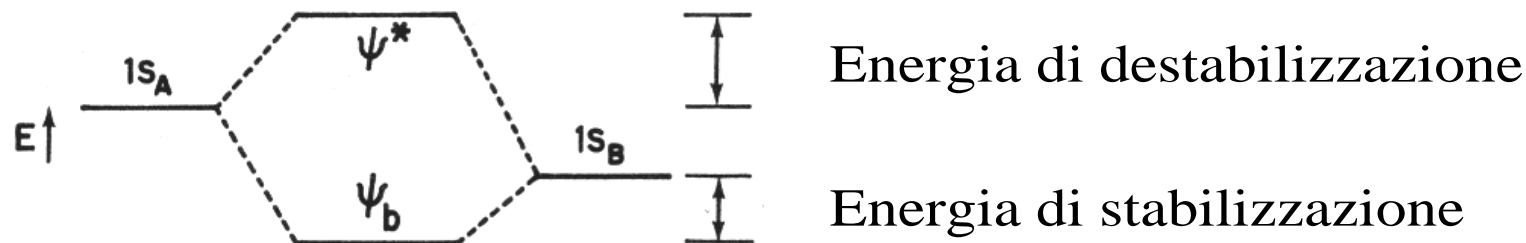
$$\psi^* = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\phi_{1s_A} - \phi_{1s_B})$$





Poiché S_{AB} , H_{AA} , H_{BB} e H_{AB} dipendono dalla distanza R_{AB} tra i protoni, possiamo infine ottenere l'andamento degli autovalori in funzione di R_{AB}

Nel caso di molecola biatomica eteronucleare $H_{AA} \neq H_{BB}$ lo schema dei livelli energetici diventa:



Il Metodo di Hückel

Utilizzato spesso per il calcolo degli orbitali Π .

Approssimazioni ulteriori rispetto al metodo LCAO:

$$\begin{array}{ll} H_{ij}=\beta, \text{ se } |i-j|=1 & H_{ij}=0, \text{ altrimenti} \\ S_{ij}=1, \text{ se } i=j & S_{ij}=0, \text{ se } i \neq j \end{array}$$

Inoltre definiamo $H_{ii}=\alpha$ (integrale coulombiano)

Molecola di **butadiene**: 4 orbitali 2p sui 4 atomi di carbonio.

Pertanto la funzione d'onda di prova sarà:

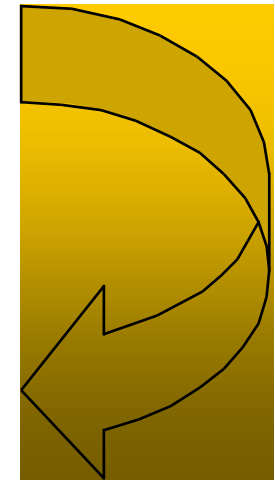
$$\psi = a_1 2p_1 + a_2 2p_2 + a_3 2p_3 + a_4 2p_4$$

dove i termini fuori diagonale (β) sono definiti come:

$$H_{ij} = \int (2p_i) \mathcal{H} (2p_j) d\tau.$$

$H_{11}-E$	$H_{12}-ES_{12}$	$H_{13}-ES_{13}$	$H_{14}-ES_{14}$
$H_{21}-ES_{21}$	$H_{22}-E$	$H_{23}-ES_{23}$	$H_{24}-ES_{24}$
$H_{31}-ES_{31}$	$H_{32}-ES_{32}$	$H_{33}-E$	$H_{34}-ES_{34}$
$H_{41}-ES_{41}$	$H_{42}-ES_{42}$	$H_{43}-ES_{43}$	$H_{44}-E$

$\alpha-E$	β	0	0
β	$\alpha-E$	β	0
0	β	$\alpha-E$	β
0	0	β	$\alpha-E$



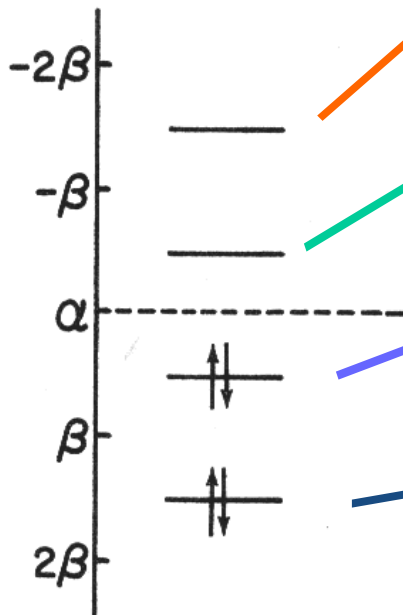
Diagonalizzando la matrice si ottengono i seguenti autovalori:

$$E_1 = \alpha + \beta \left(\frac{3 + \sqrt{5}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha + 1.62\beta$$

$$E_2 = \alpha + \beta \left(\frac{3 - \sqrt{5}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha + 0.62\beta$$

$$E_3 = \alpha - \beta \left(\frac{3 - \sqrt{5}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha - 0.62\beta$$

$$E_4 = \alpha - \beta \left(\frac{3 + \sqrt{5}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha - 1.62\beta$$



Le funzioni d'onda corrispondenti sono:

