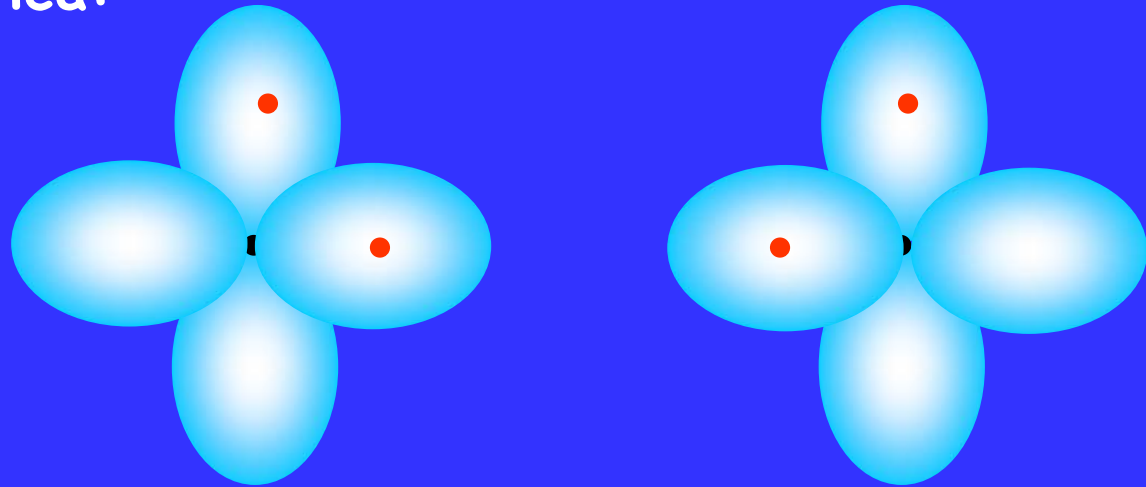


# TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

La teoria VB è la teoria più semplice basata sulla meccanica quantistica.

Essa riesce a descrivere correttamente la geometria di moltissime molecole ma non permette di prevedere alcune proprietà fisiche quali gli spettri elettronici e le proprietà magnetiche.

Ad esempio secondo la teoria VB la molecola di  $O_2$  dovrebbe essere diamagnetica:



In seguito all'appaiamento dei due orbitali 2p spaiati per dare un legame  $\sigma$  ed uno  $\pi$ . In realtà la molecola  $O_2$  è paramagnetica

La teoria degli orbitali molecolari descrive la struttura elettronica delle molecole in maniera analoga a quella degli atomi facendo uso dei metodi della meccanica quantistica. La teoria degli orbitali molecolari è basata sull'uso di orbitali molecolari, cioè di orbitali che si estendono attorno ai nuclei dell'intera molecola. Così come gli orbitali atomici, **gli orbitali molecolari sono funzioni d'onda che descrivono la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio attorno ai nuclei della molecola.**

La struttura elettronica della molecola è poi descritta in maniera del tutto analoga a quella vista per gli atomi.

Ad una molecola sono associati degli orbitali molecolari, funzioni d'onda  $\Psi(x,y,z)$  il cui quadrato  $|\Psi(x,y,z)|^2$  ci dà la probabilità di trovare gli elettroni nello spazio intorno ai nuclei, ciascuno con una data energia.

Come per gli atomi, si costruisce la configurazione dello stato fondamentale della molecola col principio di Aufbau cioè assegnando gli elettroni ai vari orbitali in ordine di energia crescente, rispettando il principio di Pauli e la regola di Hund.

Il problema principale della teoria degli orbitali molecolari è sostanzialmente quello di ricavare gli orbitali molecolari.

Così come gli orbitali atomici sono ottenuti risolvendo l'equazione di Schrödinger per l'atomo più semplice con un solo elettrone, l'atomo di idrogeno, gli orbitali molecolari e le loro energie sono ottenuti risolvendo l'equazione di Schrödinger per quella data molecola con un solo elettrone.

L'equazione di Schrödinger per una molecola è molto più complicata che per un atomo e le soluzioni non possono essere più classificate con dei semplici numeri quantici come  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ . Inoltre la classificazione degli orbitali dipende dalla forma della molecola, cioè i nomi degli orbitali sono diversi per molecole con forme diverse, cosa che complica ulteriormente la situazione.

Fortunatamente gli orbitali molecolari possono essere ottenuti in maniera approssimata come combinazione lineare degli orbitali atomici degli atomi che costituiscono la molecola

## Molecole biatomiche.

E' il caso più semplice perchè gli orbitali molecolari possono essere costruiti facilmente come combinazione lineare degli orbitali atomici dei due atomi della molecola. In particolare le combinazioni permesse sono solo la somma e la differenza degli orbitali atomici che conducono, rispettivamente, ad orbitali leganti ed orbitali antileganti.

In generale vengono detti **leganti** orbitali molecolari che hanno densità elettronica non nulla fra i due nuclei ed **antileganti** orbitali che hanno densità elettronica nulla fra i due nuclei.

L'energia degli orbitali molecolari leganti è sempre minore di quella degli orbitali atomici da cui derivano mentre quella degli orbitali antileganti è sempre maggiore.

In conseguenza della loro diversa distribuzione elettronica e delle loro diverse energie, l'occupazione da parte di due elettroni di un orbitale legante conduce alla formazione di un legame fra i due atomi mentre l'occupazione di un orbitale antilegante conduce alla destabilizzazione del legame

Il caso più semplice è quello della molecola di  $H_2$  per il quale occorre considerare solo gli orbitali  $1s$  dei due atomi di idrogeno costituenti.

Si hanno quindi solo due orbitali molecolari:

uno legante  $\Psi_{\sigma_{1s}} = \Psi_{1s}^A + \Psi_{1s}^B$  o  $\sigma_{1s} = 1s+1s$

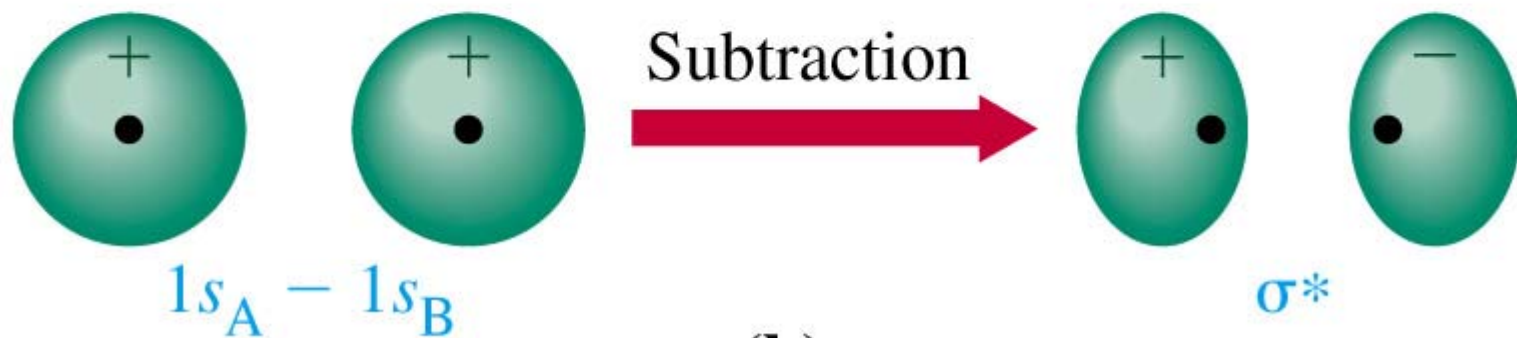
uno antilegante  $\Psi_{\sigma^*_{1s}} = \Psi_{1s}^A - \Psi_{1s}^B$  o  $\sigma^*_{1s} = 1s-1s$

Questi orbitali molecolari sono stati entrambi denotati come  $\sigma$  che indica che hanno simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare.

L'asterisco \* indica un orbitale di antilegame.



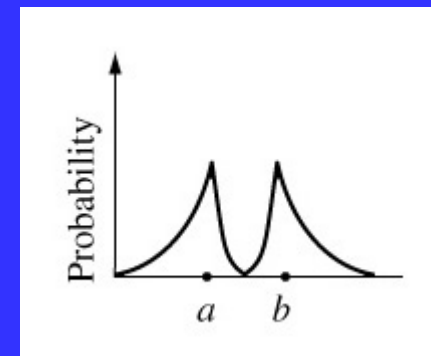
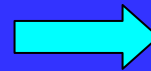
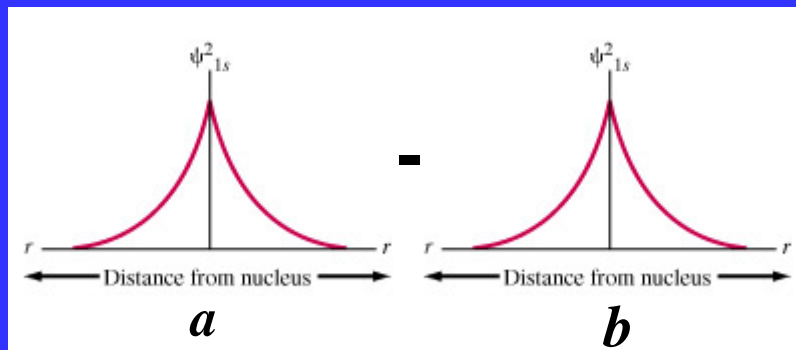
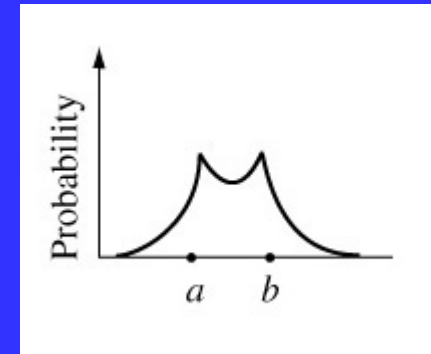
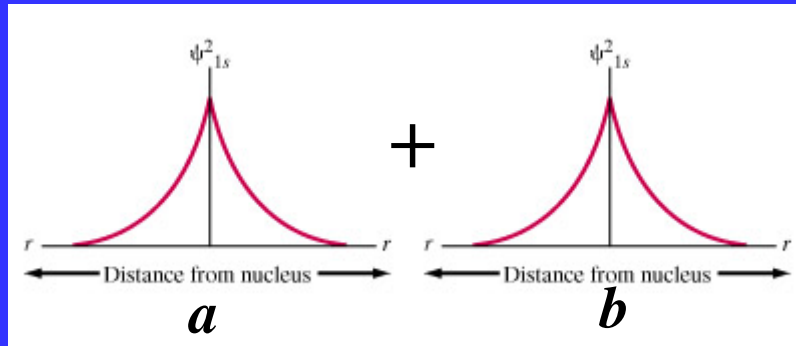
(a)

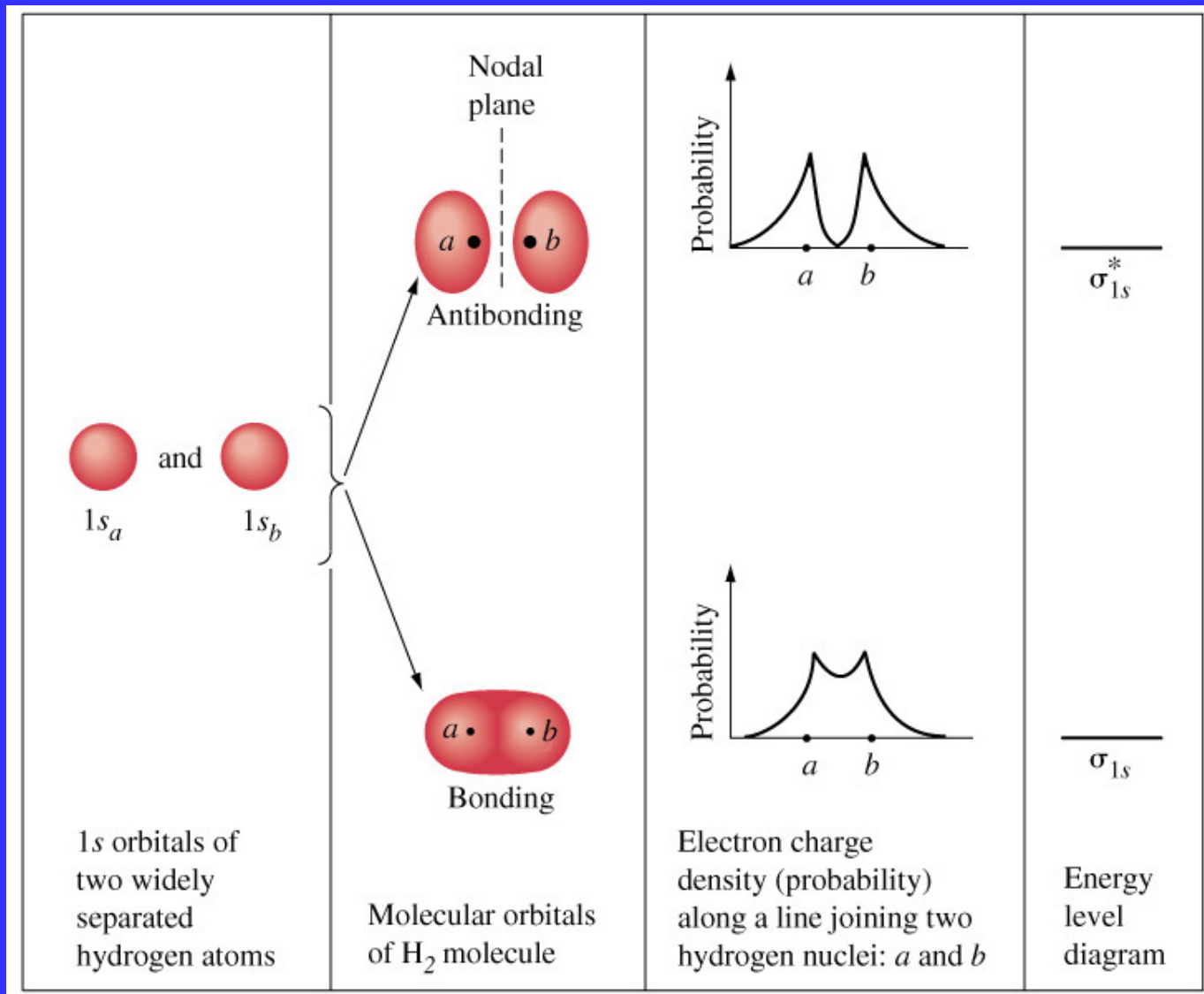


(b)

Si ricorda che vengono detti **leganti** orbitali molecolari che hanno densità elettronica non nulla fra i due nuclei ed **antileganti** orbitali che hanno densità elettronica nulla fra i due nuclei.

# Dipendenza dalla distanza dei nuclei





L'energia degli orbitali molecolari leganti è sempre minore di quella degli orbitali atomici da cui derivano mentre quella degli orbitali antileganti è sempre maggiore.

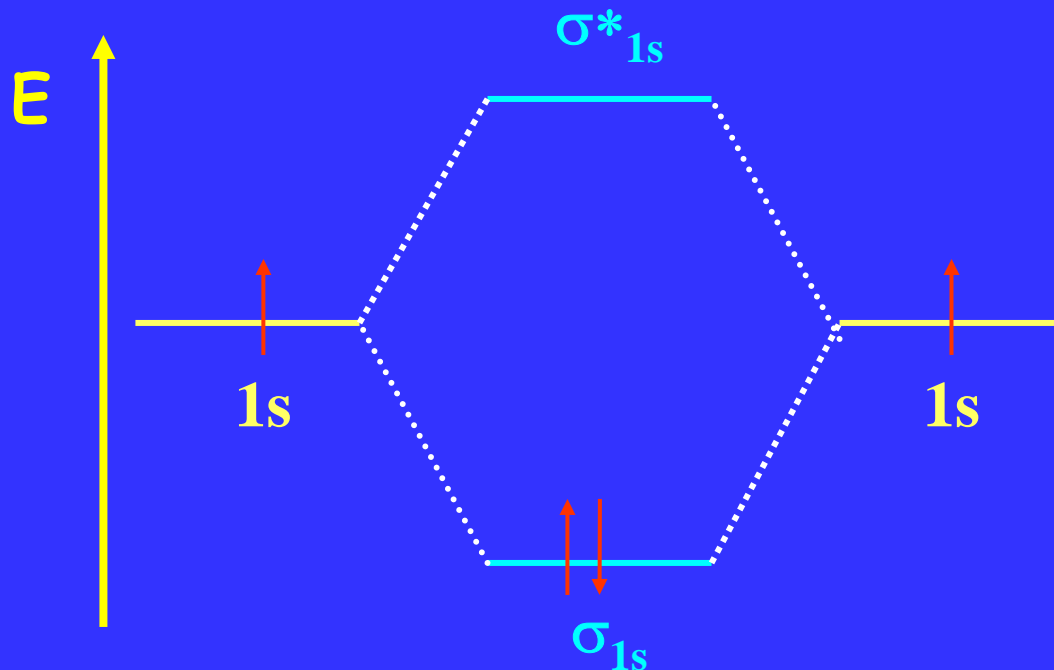


Per la molecola di  $H_2$  occorre considerare solo questi due orbitali molecolari:

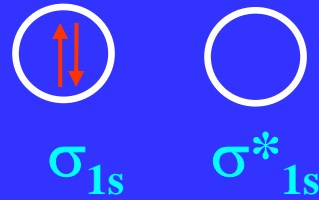
$$\sigma_{1s} = 1s + 1s \quad \text{legante}$$

$$\sigma^*_{1s} = 1s - 1s \quad \text{antilegante}$$

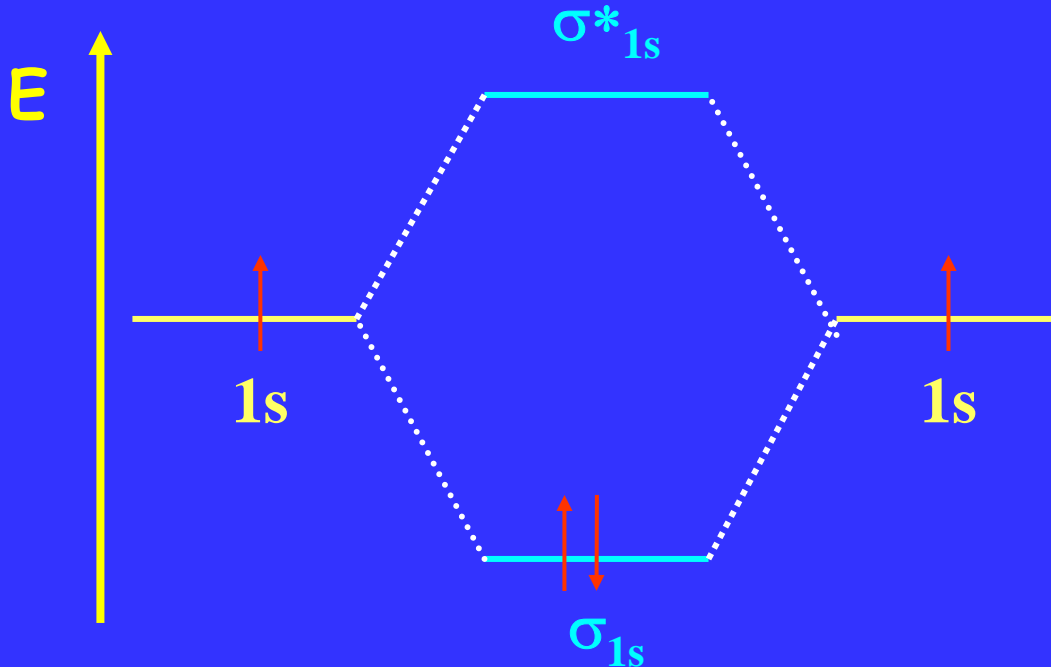
Una maniera per rappresentare semplicemente questa situazione è di fare uso di diagrammi di correlazione



La configurazione elettronica dello stato fondamentale di  $H_2$  è quindi  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^0$  e può essere schematizzato come:

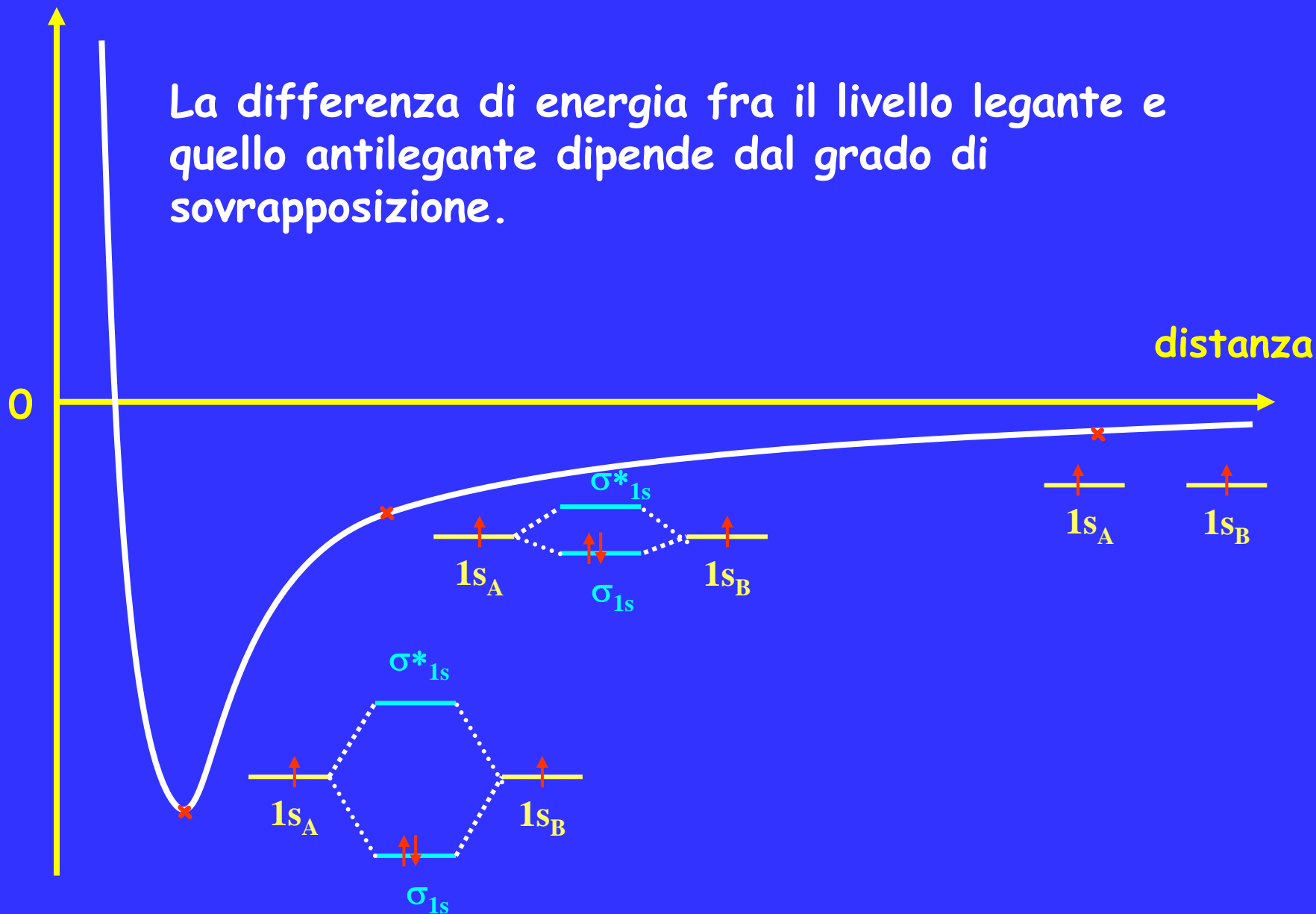


Il legame si forma perchè i due elettroni nella molecola hanno minore energia che nei due atomi separati.

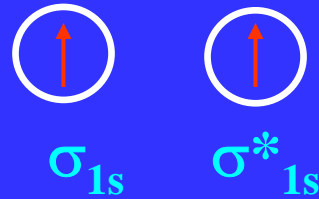


# Energia potenziale

La differenza di energia fra il livello legante e quello antilegante dipende dal grado di sovrapposizione.

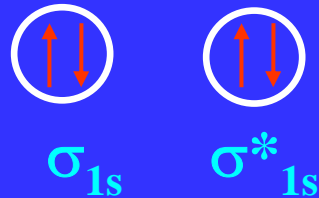


La molecola di  $H_2$  può avere anche stati eccitati quali, ad esempio,  $(\sigma_{1s})^1(\sigma^*_{1s})^1$



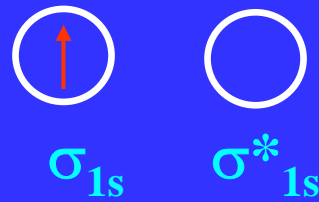
La teoria MO permette immediatamente di spiegare perchè non esiste la molecola  $He_2$  e perchè la molecola  $H_2^+$  è stabile, seppure poco.

La molecola  $He_2$  avrebbe infatti configurazione:

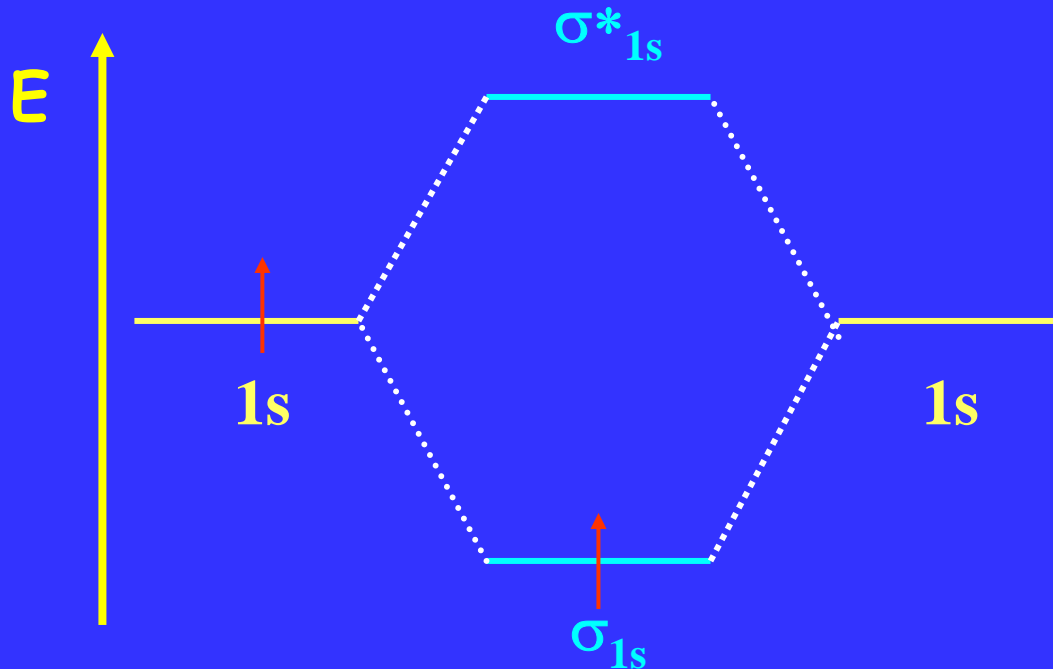


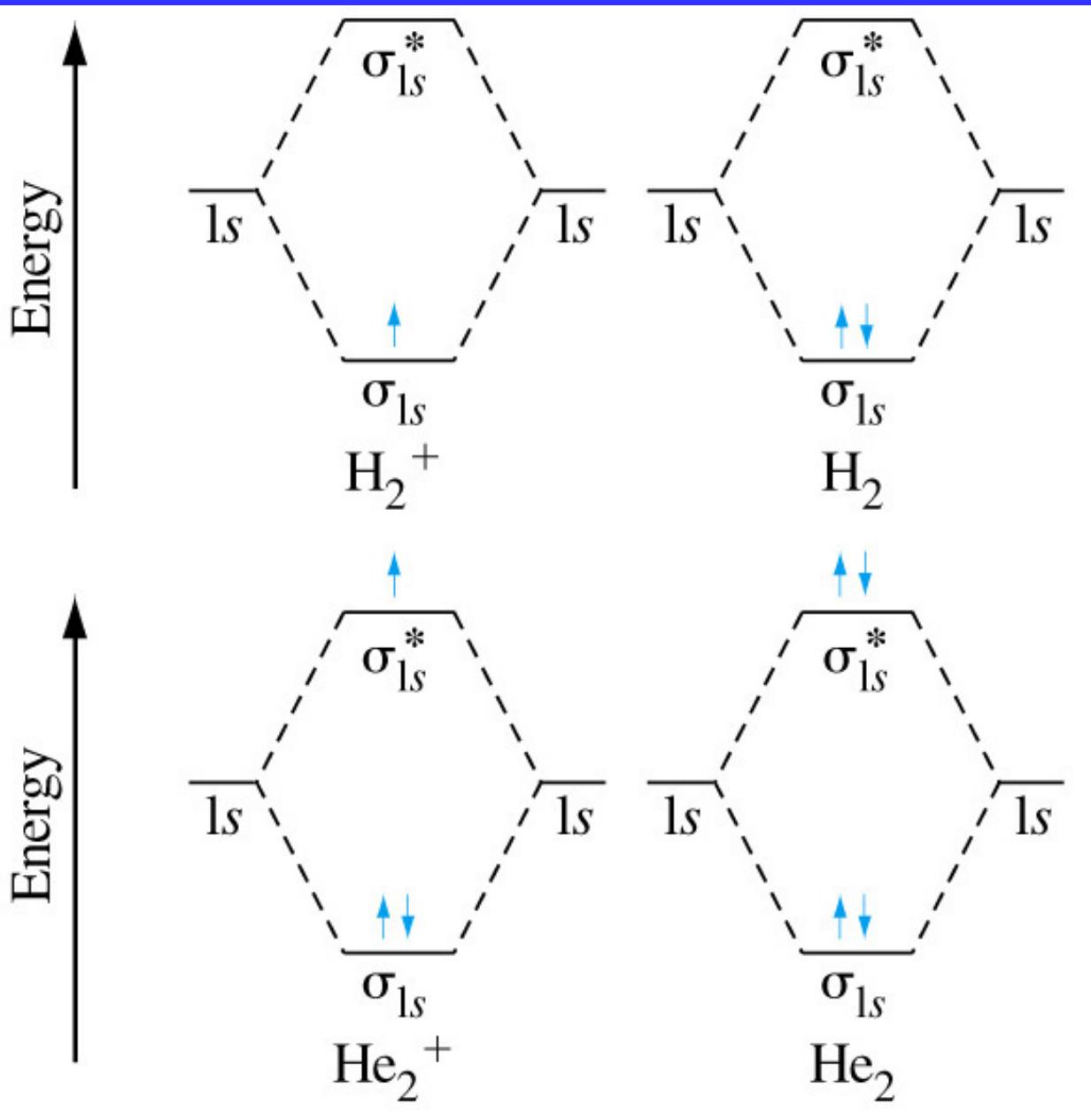
in cui l'occupazione dell'orbitale antilegante  $\sigma^*_{1s}$  da parte di due elettroni compensa l'energia guadagnata con l'occupazione del  $\sigma_{1s}$  legante.

La molecola  $H_2^+$  ha una configurazione:



che comporta un guadagno di energia anche se solo di metà rispetto a quello di  $H_2$ .





Un concetto utile per vedere se una molecola è stabile o no è quello di **ORDINE DI LEGAME**

Con ordine di legame si intende il numero di legami che sono presenti tra due atomi.

Nella teoria MO l'ordine di legame è dato da

$$\text{Ordine di legame} = (n_{\text{leganti}} - n_{\text{antileganti}}) / 2$$

cioè la metà della differenza tra il numero di elettroni leganti e il numero di elettroni antileganti.

Il fattore 2 deriva dal fatto che un legame corrisponde a due elettroni condivisi nell'orbitale molecolare

Per  $\text{H}_2$  si ha **Ordine di legame** =  $(2 - 0) / 2 = 1$       **Stabile**

Per  $\text{He}_2$  si ha **Ordine di legame** =  $(2 - 2) / 2 = 0$       **Non stabile**

Per  $\text{H}_2^+$  si ha **Ordine di legame** =  $(1 - 0) / 2 = \frac{1}{2}$       **Abbastanza stabile**

## Molecole biatomiche del secondo periodo

Per molecole biatomiche del secondo periodo dobbiamo considerare anche gli orbitali molecolari derivanti dalle combinazioni lineari degli orbitali atomici 2s e 2p.

A rigore gli orbitali molecolari si ottengono dalla combinazione lineare di tutti gli orbitali atomici.

Per le molecole biatomiche del secondo periodo è possibile considerare schema semplificato di orbitali molecolari in base a due criteri generali:

1. Orbitali atomici con energie simili danno il massimo contributo alla combinazione lineare → orbitali atomici con energie molto diverse non vengono combinati
2. La stabilizzazione degli orbitali leganti (e la destabilizzazione degli orbitali antileganti) è tanto maggiore quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici corrispondenti

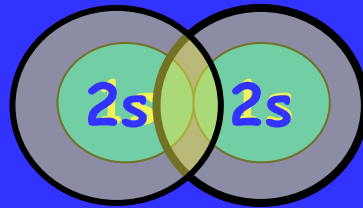


Consideriamo ad esempio la molecola  $\text{Li}_2$ .

L'atomo di litio ha configurazione:  $1s^2 2s^1$

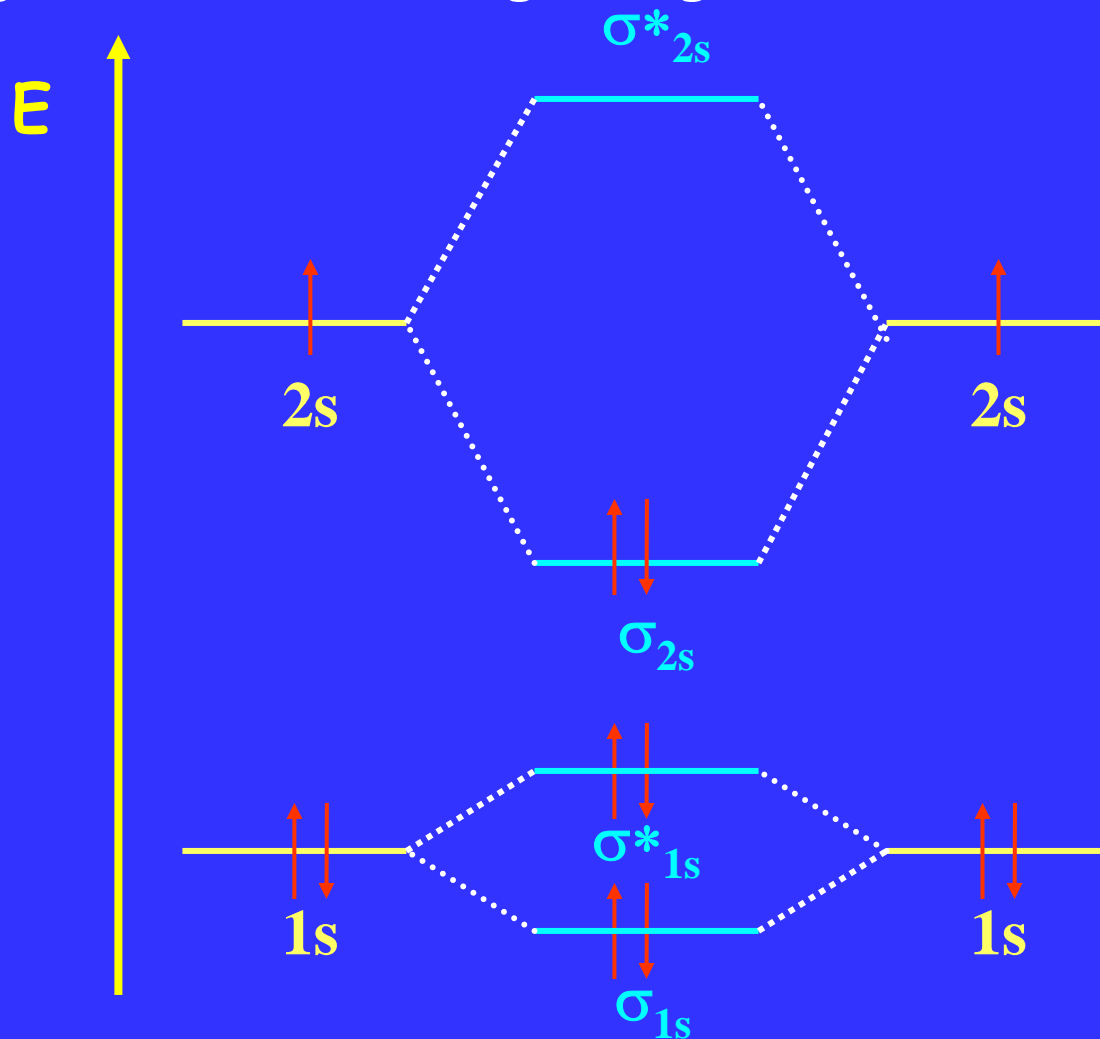
A causa della loro differenza di energia si può avere la combinazione fra gli orbitali di tipo  $1s$  fra di loro o di tipo  $2s$  fra di loro (criterio 1).

Inoltre l'orbitale  $2s$  è più diffuso (grande) e di conseguenza la sovrapposizione  $2s-2s$  è maggiore di quella  $1s-1s$  (criterio 2).



Pertanto la differenza di energia tra gli orbitali  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma^*_{2s}$ , formati dalla combinazione dei  $2s$ , è molto maggiore di quella fra  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma^*_{1s}$

Il diagramma delle energie degli orbitali molecolari è



La configurazione elettronica di  $\text{Li}_2$  nel suo stato fondamentale è:

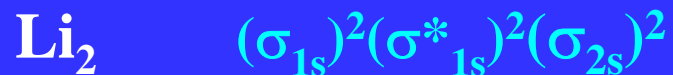


La parte interna della configurazione  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$  non contribuisce alla formazione del legame ed è spesso abbreviata con il simbolo KK in cui K si riferisce allo strato con  $n=1$  occupato in entrambi gli atomi:



L'ordine di legame è:  $\text{ordine di legame} = (2-0)/2 = 1$

Anche considerando esplicitamente l'occupazione degli orbitali interni  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$  cioè la configurazione:



l'ordine di legame resta 1.

Infatti:

$$\text{ordine di legame} = (4-2)/2 = 1$$

Per la molecola di  $\text{Be}_2$  (8 elettroni totali o 4 di valenza)  
la configurazione elettronica è



cui corrisponde un ordine di legame:

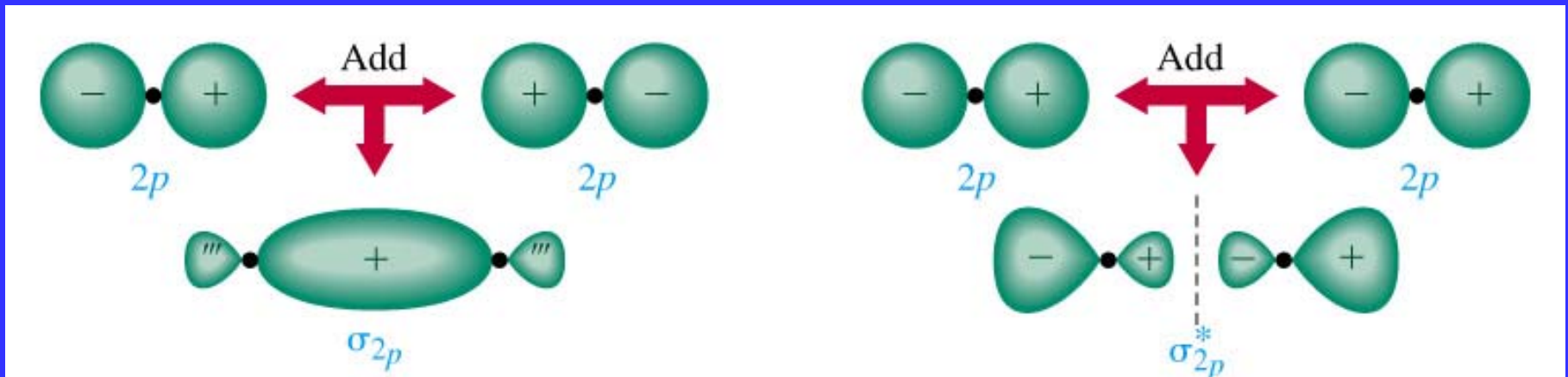
$$\text{ordine di legame} = (2-2)/2 = 0$$

Pertanto la molecola di  $\text{Be}_2$ , come quella di  $\text{He}_2$ , non è stabile e non si forma.

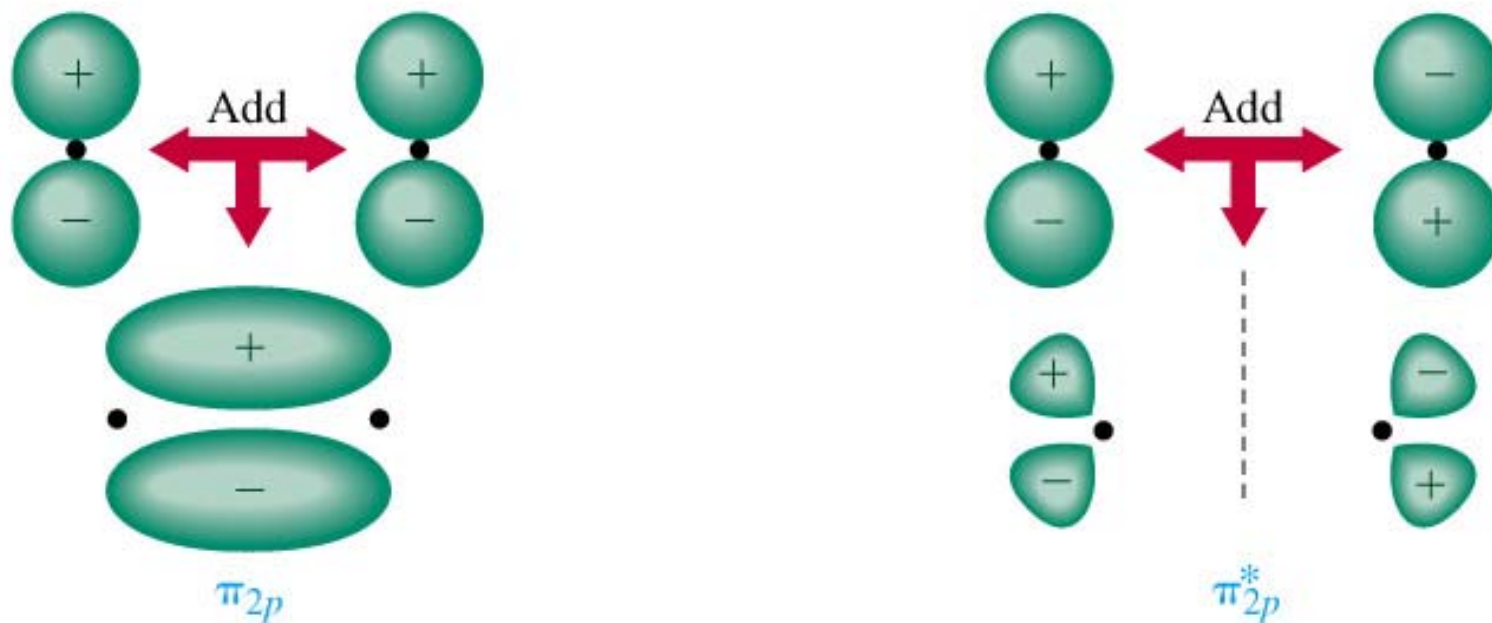
Quando si passa a molecole biatomiche fra atomi più pesanti è necessario considerare anche gli orbitali molecolari che si formano per combinazione dei tre orbitali atomici  $2p$ .

Questi ultimi possono interagire in due modi diversi dando orbitali molecolari di tipo  $\sigma$  e  $\pi$  (gli orbitali  $s$  danno solo legami  $\sigma$ ).

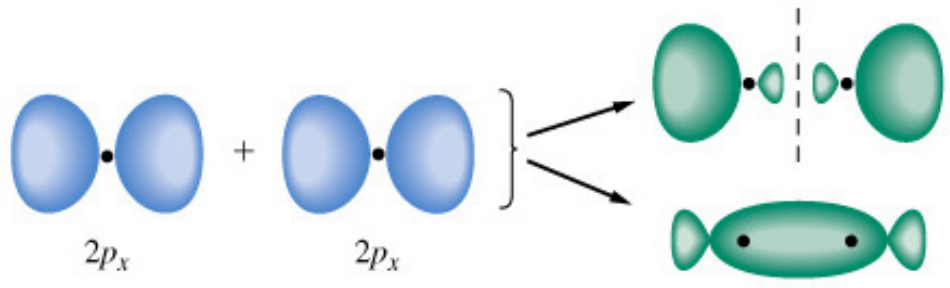
Se l'asse internucleare è preso come  $z$ , gli orbitali  $2p_z$  dei due atomi formano i due orbitali molecolari  $\sigma_{2p}$  e  $\sigma_{2p}^*$



Gli orbitali  $2p_x$  e  $2p_y$  formano invece due orbitali leganti degeneri (= con la stessa energia)  $\pi_{2p}$  e due antileganti, anch'essi degeneri,  $\pi^*_{2p}$ .

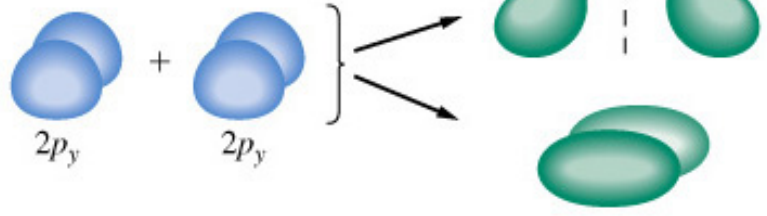


Gli orbitali  $\pi$  hanno densità elettronica nulla lungo l'asse internucleare e l'occupazione di un orbitale  $\pi$  legante corrisponde alla formazione di un legame di tipo  $\pi$



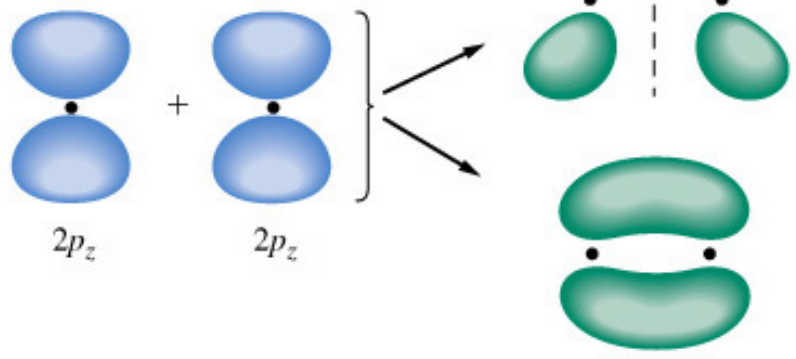
$\sigma_{2p}^*$  (antibonding)

$\sigma_{2p}$  (bonding)



$\pi_{2p}^*$  (antibonding)

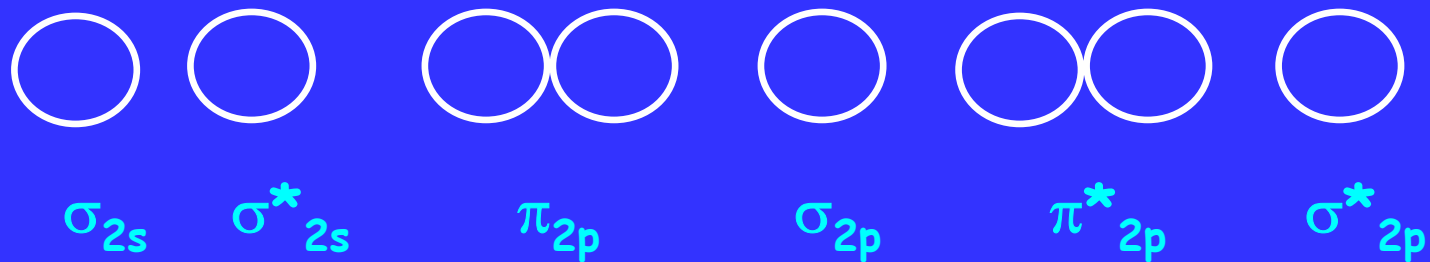
$\pi_{2p}$  (bonding)



$\pi_{2p}^*$  (antibonding)

$\pi_{2p}$  (bonding)

L'ordine di riempimento degli orbitali molecolari derivanti dagli strati atomici  $n=2$  è

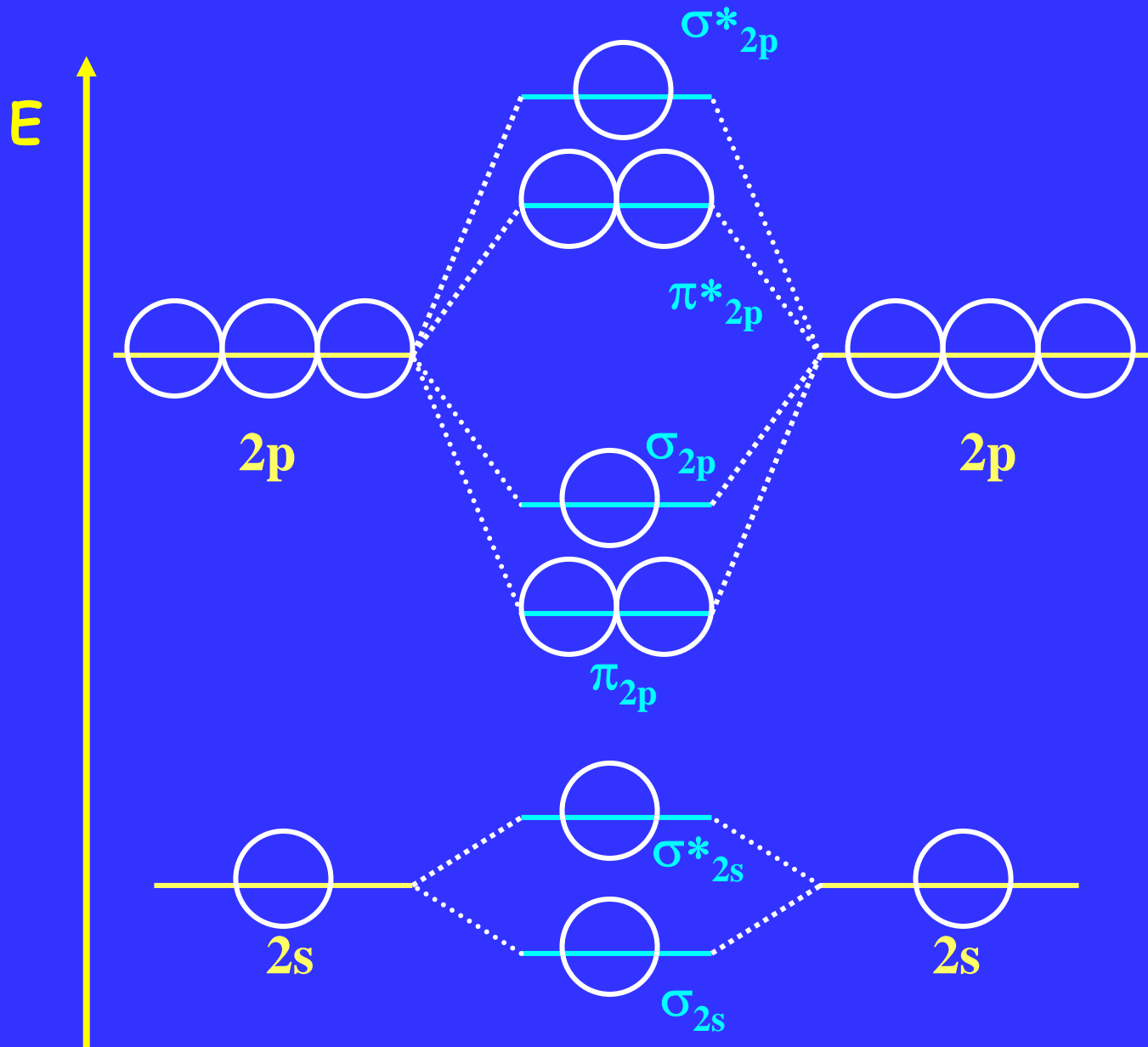


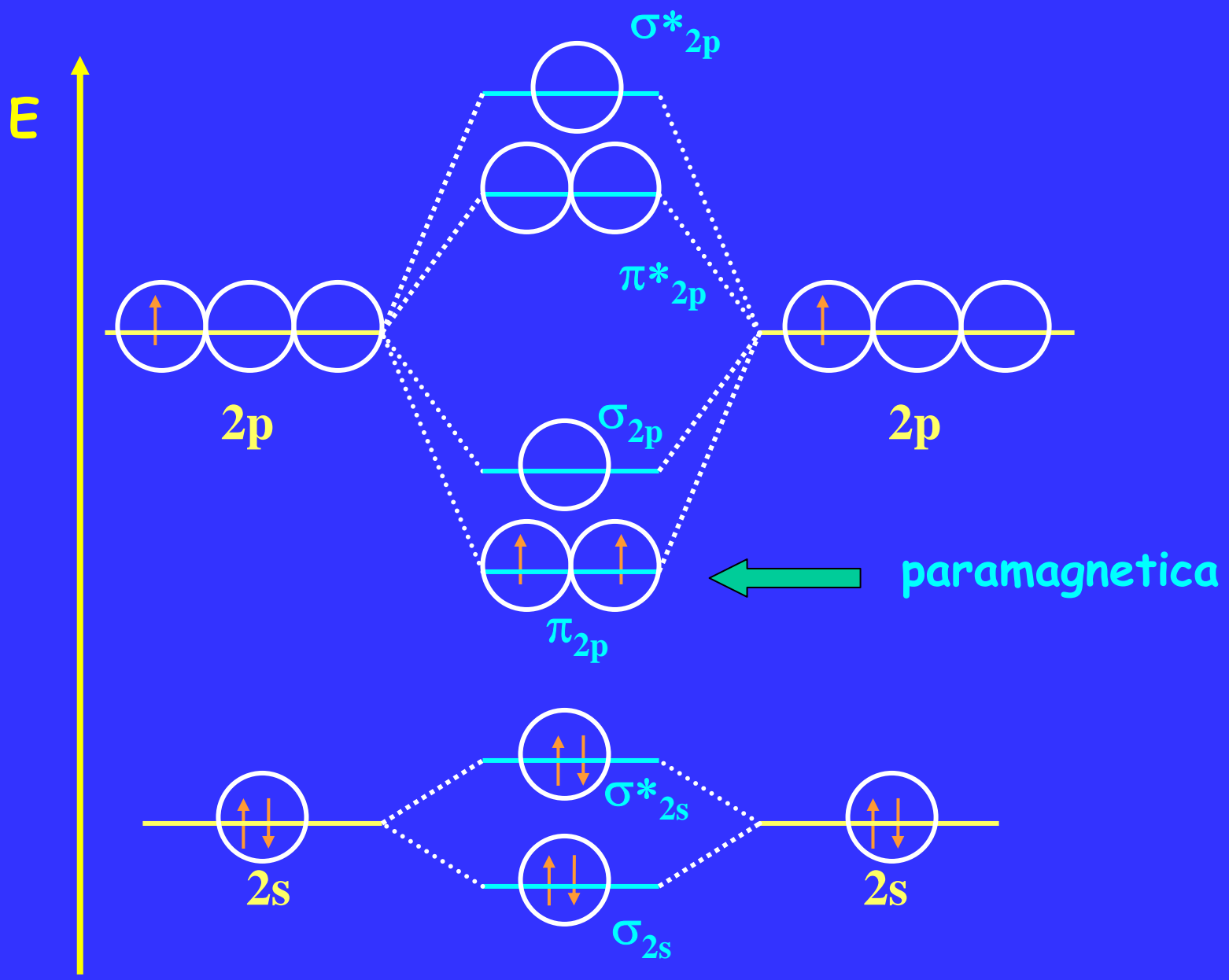
in cui i due orbitali  $\pi_{2p}$  hanno la stessa energia e possono contenere quattro elettroni e così i due orbitali  $\pi^*_{2p}$ .

Tali orbitali vanno riempiti rispettando la regola di Hund. Applicando uno schema di aufbau è possibile prevedere le configurazioni elettroniche fondamentali per tutte le molecole dal  $B_2$  al  $Ne_2$

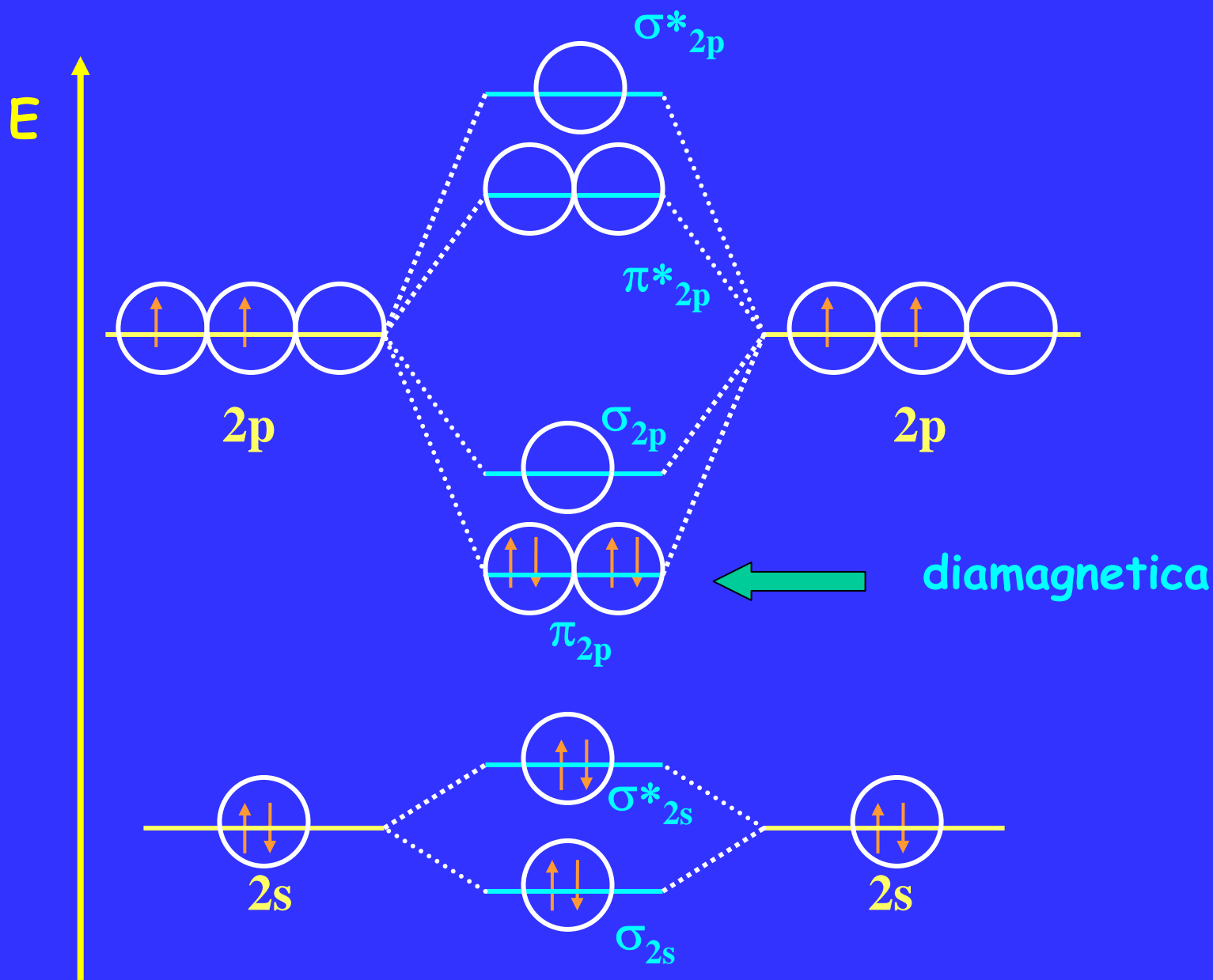


# Energie degli orbitali molecolari

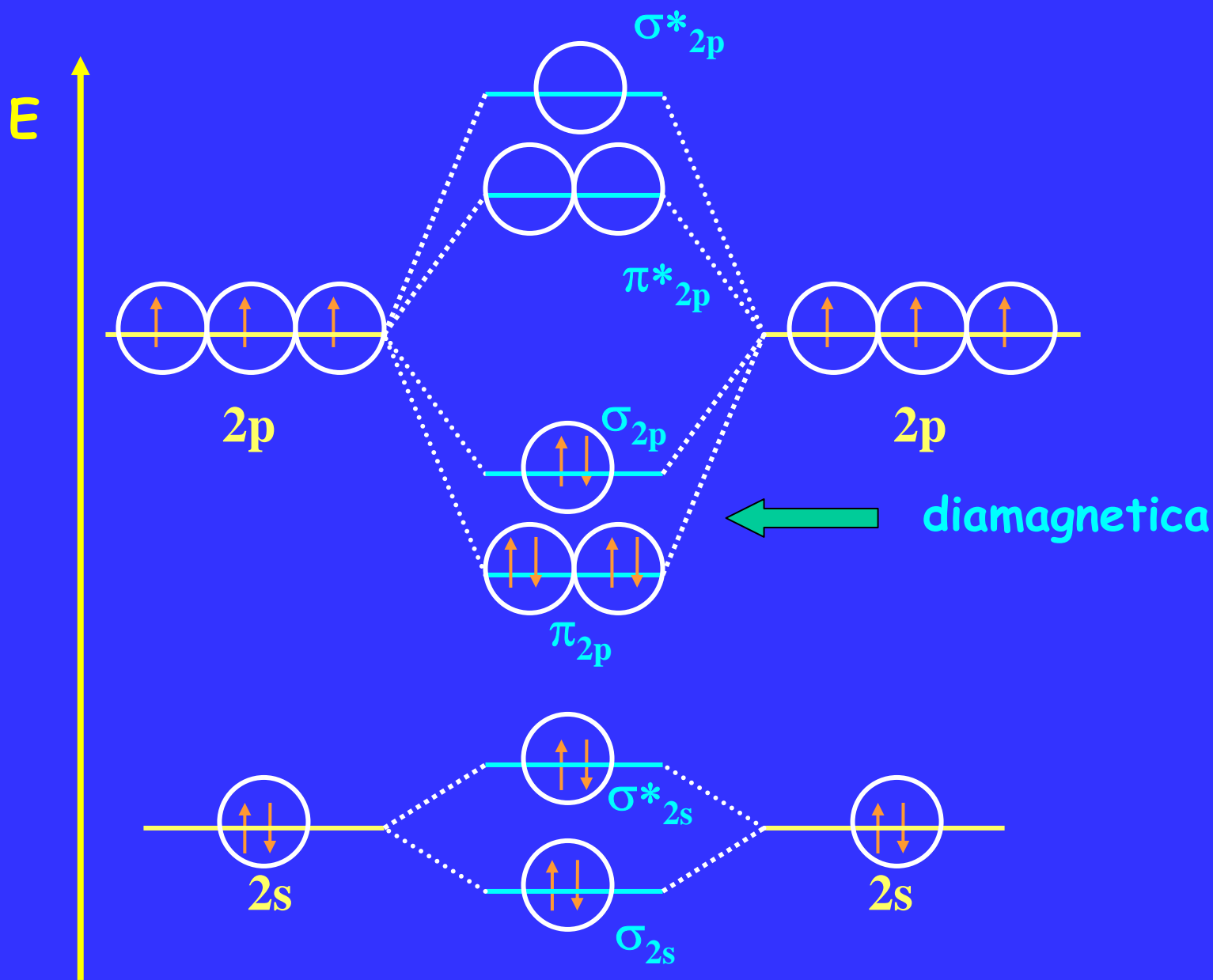




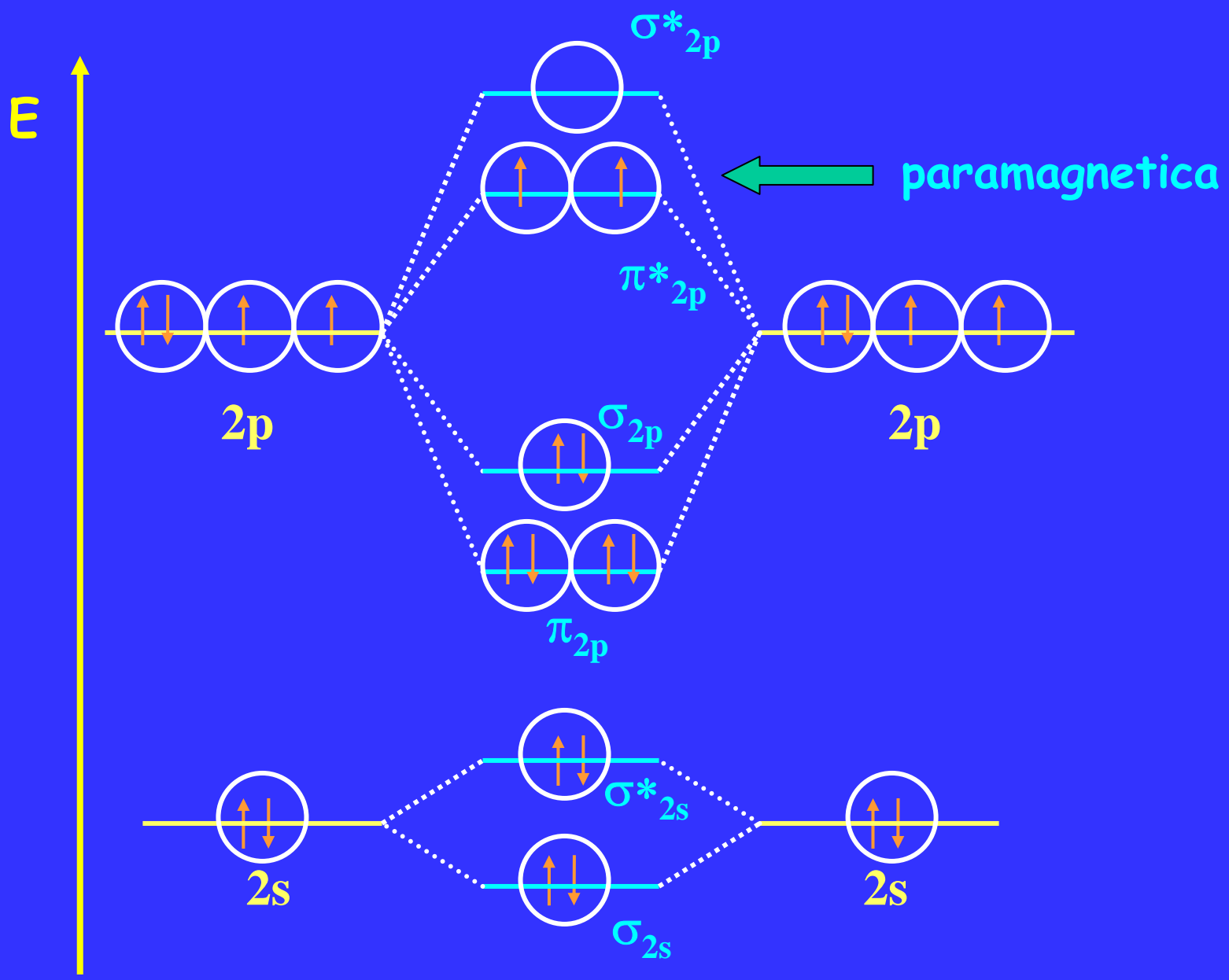
$B_2$   $3 \times 2 = 6$  elettroni di valenza      ord. di legame =  $(4 - 2) / 2 = 1$



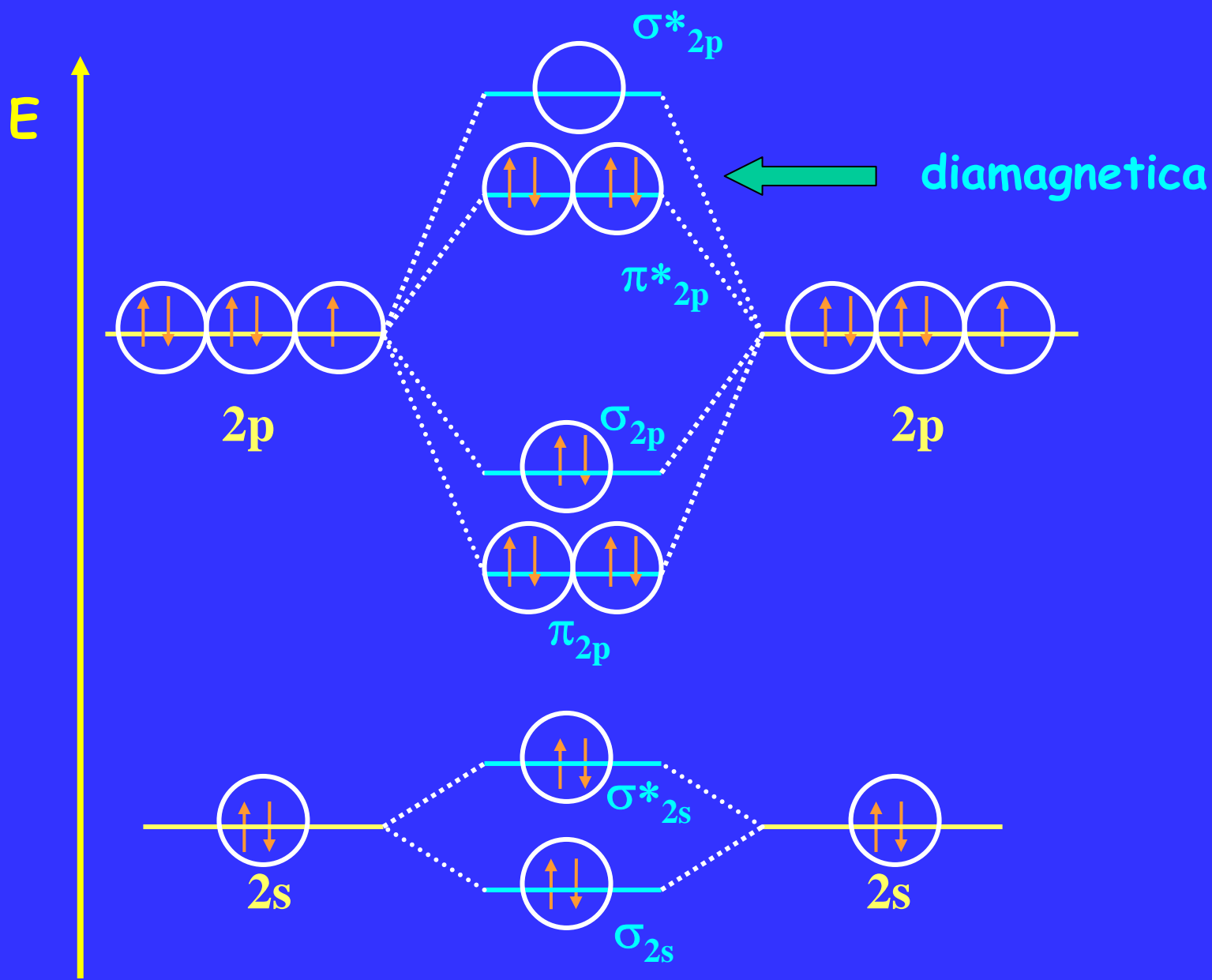
$C_2$   $4 \times 2 = 8$  elettroni di valenza      ord. di legame  $= (6 - 2) / 2 = 2$



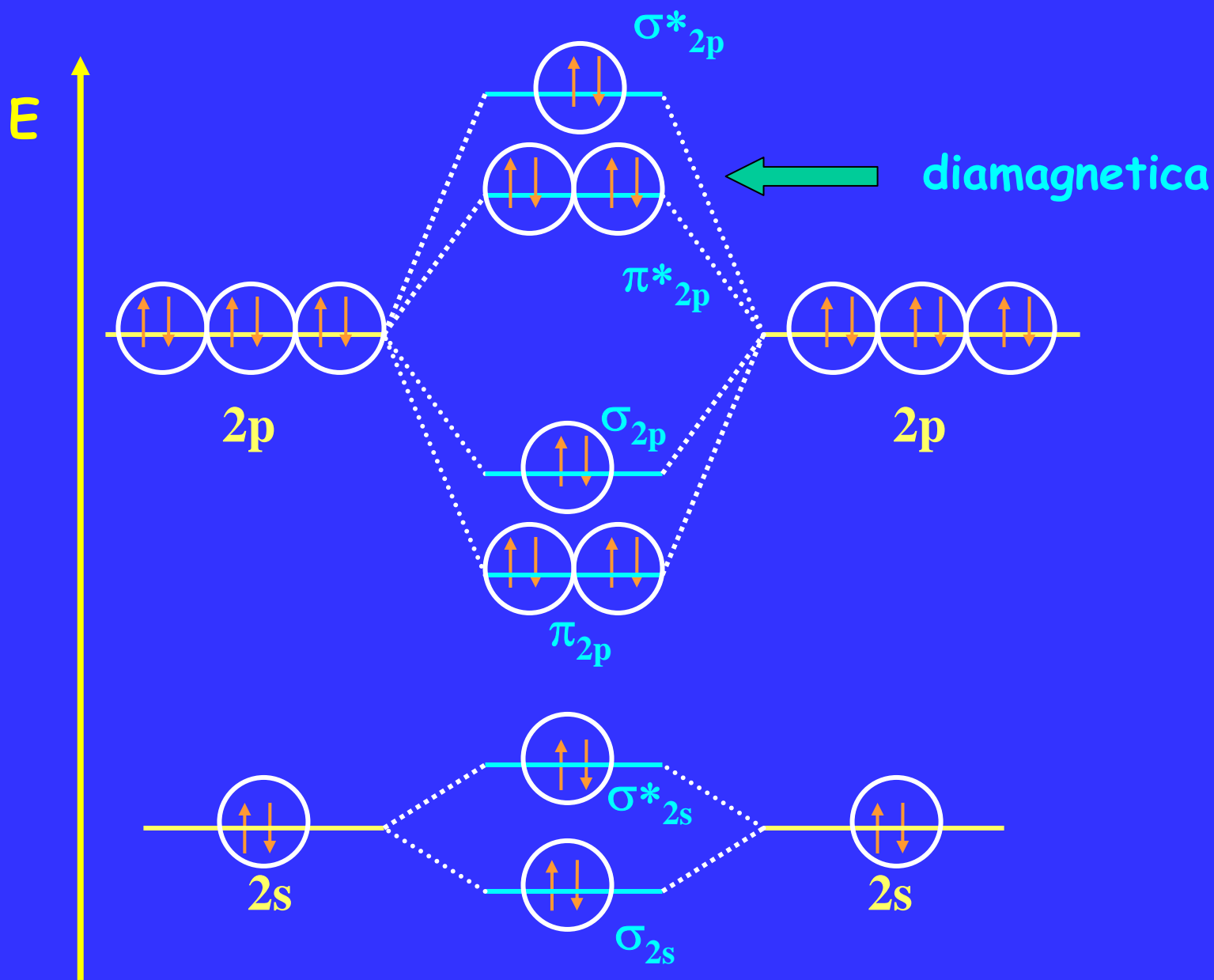
$N_2$   $5 \times 2 = 10$  elettroni di valenza ord. di legame  $= (8 - 2) / 2 = 3$



O<sub>2</sub> 6x2=12 elettroni di valenza ord. di legame=(8-4)/2=2



$F_2$   $7 \times 2 = 14$  elettroni di valenza ord. di legame  $= (8 - 6) / 2 = 1$



$\text{Ne}_2$   $8 \times 2 = 16$  elettroni di valenza  $\text{ord. di legame} = (8 - 8) / 2 = 0$

La conoscenza della configurazione elettronica di una molecola permette di prevederne l'ordine di legame (ed eventuale stabilità) ed il carattere magnetico

Molecola	configurazione	or. Leg.	BE	Magn.
$\text{Li}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2$	1	110	Diamagn.
$\text{Be}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0	-	-
$\text{B}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2$	1	290	Paramagn.
$\text{C}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4$	2	602	Diamagn.
$\text{N}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$	3	942	Diamagn.
$\text{O}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^2$	2	494	Paramagn.
$\text{F}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^4$	1	155	Diamagn.
$\text{Ne}_2$	$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^4(\sigma_{2p}^*)^2$	0	-	-

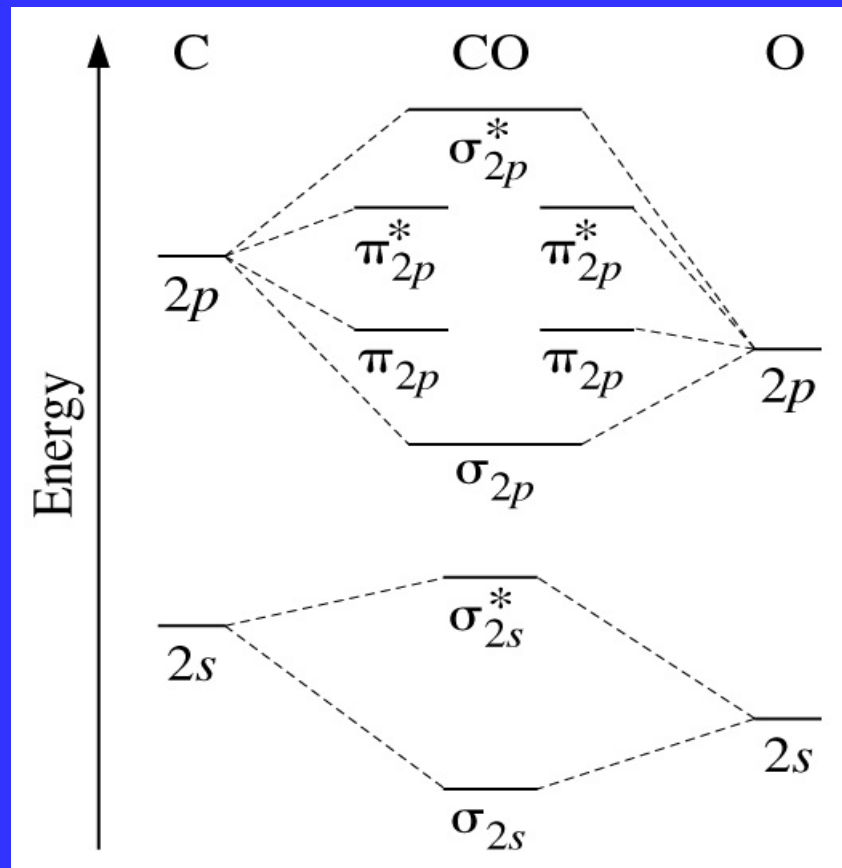
Le previsioni sono in buon accordo con i dati sperimentali.

In particolare la molecola di  $\text{O}_2$  è prevista paramagnetica in accordo con l'evidenza sperimentale (secondo la teoria VB dovrebbe essere diamagnetica).



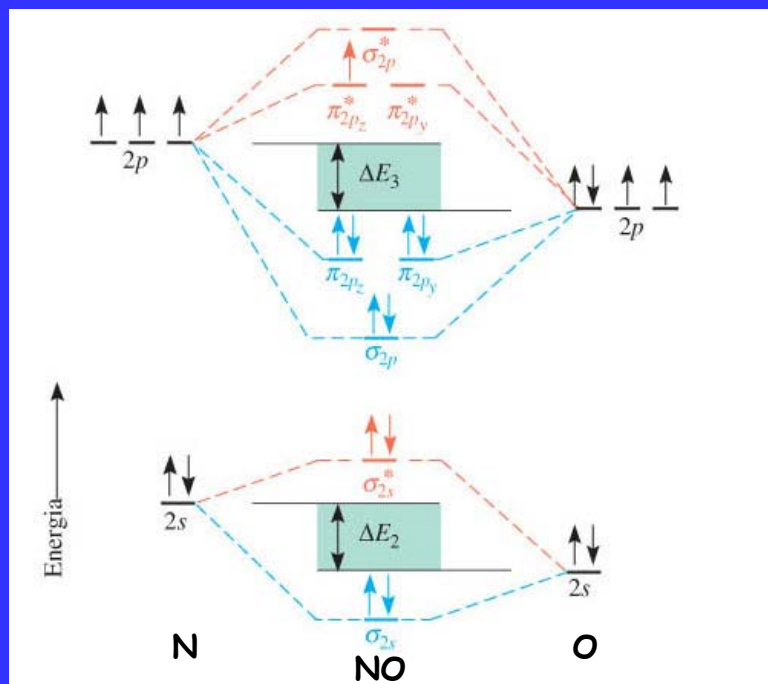
# Molecole biatomiche eteronucleari

Se i due atomi che la costituiscono sono sufficientemente simili (cioè occupano posizioni vicine nel periodo della tavola periodica) la struttura elettronica può essere descritta usando la stessa sequenza di orbitali molecolari usati per le molecole biatomiche omonucleari.



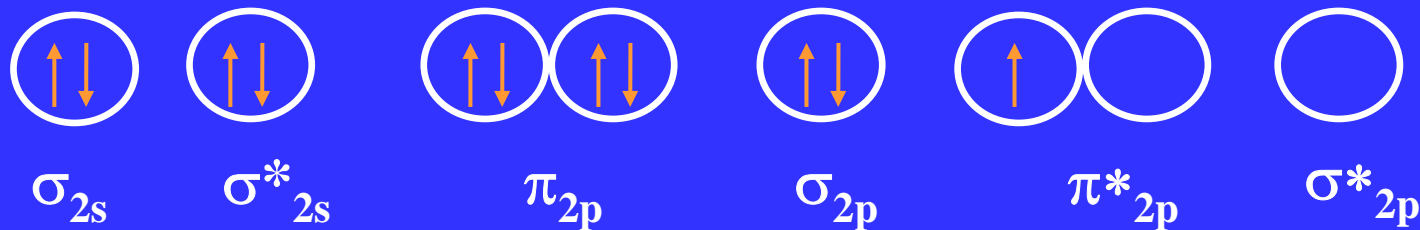
- NO

5+6= 11 elettroni di valenza



$\Delta E$  aumenta con la differenza di elettronegatività

KK



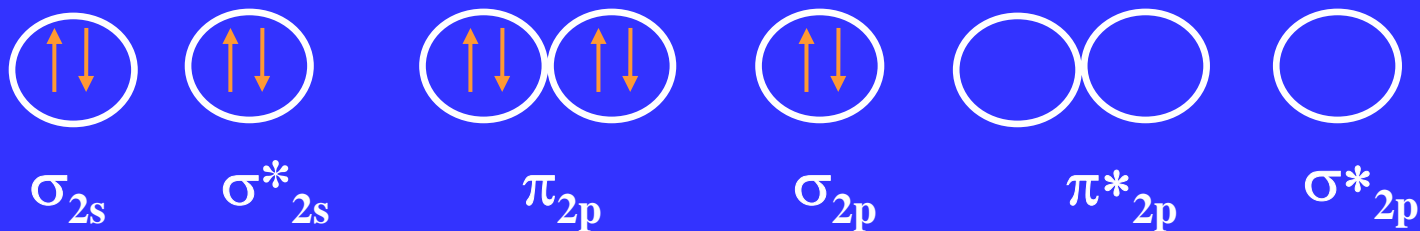
Ordine di legame =  $(8-3) / 2 = 5/2$

La molecola è paramagnetica con un elettrone spaiato.

- CO

4+6= 10 elettroni di valenza

KK



Ordine di legame =  $(8-2)/2 = 3$

La molecola è diamagnetica.

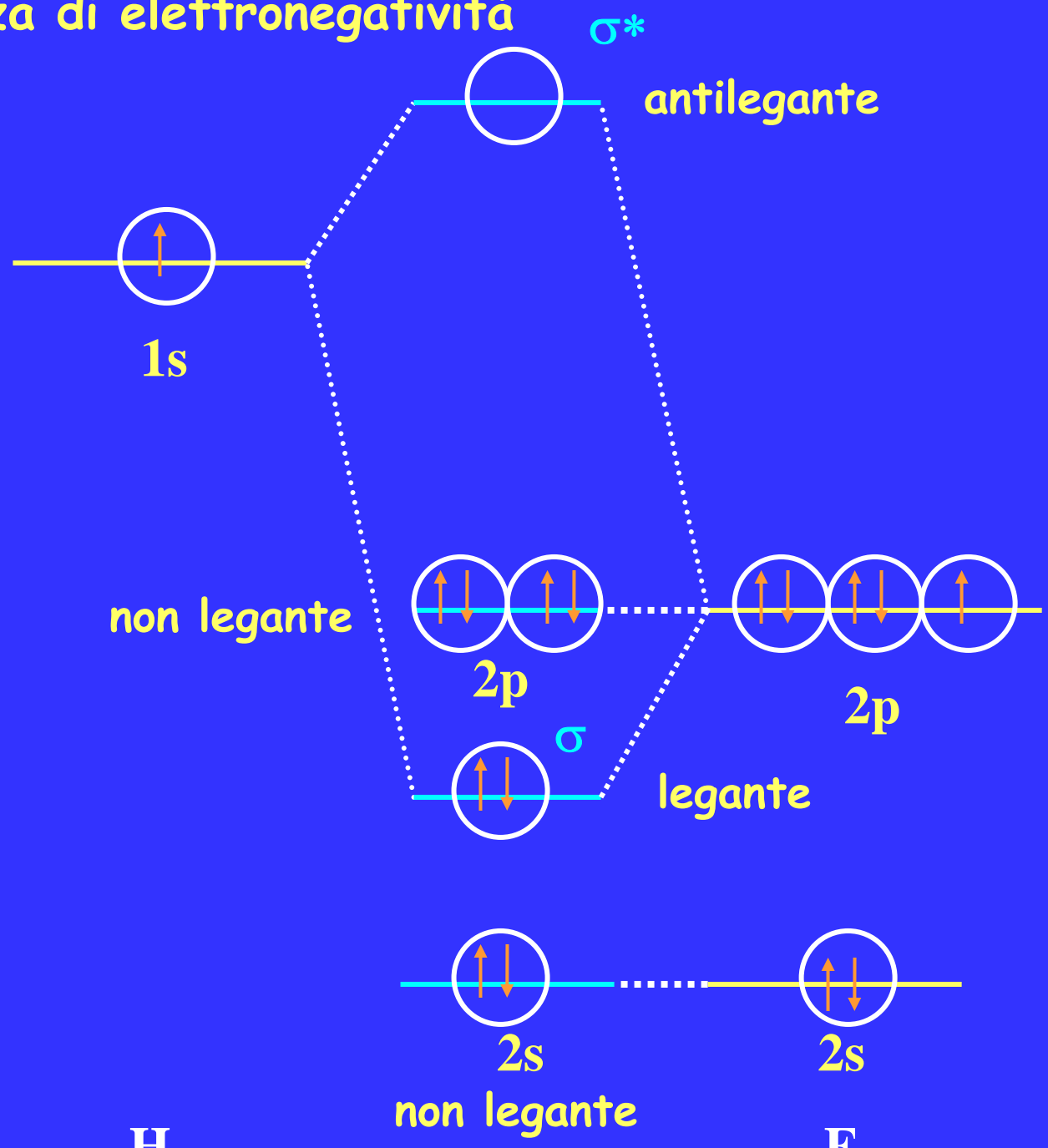
Si noti che CO è isoelettronica con  $\text{CN}^-$  e con  $\text{N}_2$

# Grande differenza di elettronegatività

- HF

E

Il diagramma può essere molto diverso. Si combinano solo gli orbitali atomici che sono vicini in energia: 1s (H) non con 2s(F) ma con 2p<sub>z</sub> (F)



H

F

## Molecole poliatomiche

Nel caso di molecole con tre o più atomi la teoria degli orbitali molecolari si applica in linea di principio in modo del tutto analogo a quello visto per molecole biatomiche.

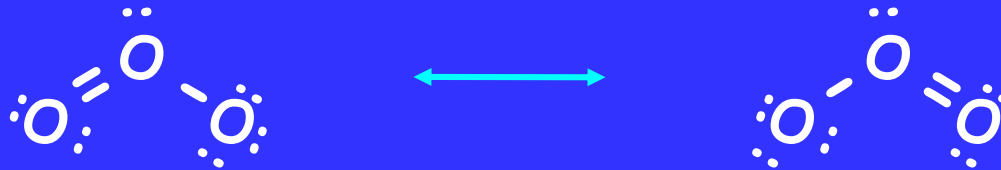
Quello che cambia sono gli orbitali molecolari che saranno più complessi e distribuiti attorno a tutti i nuclei della molecola. Gli orbitali molecolari di una molecola poliatomica sono sempre costruiti come combinazioni lineari degli orbitali atomici di tutti gli atomi della molecola (tre atomi o più) ed avranno forme più complicate che ricalcano la forma della molecola. Rimane valido il concetto che combinando  $N$  orbitali atomici si ottengono  $N$  orbitali molecolari.

La teoria degli orbitali molecolari di molecole poliatomiche può essere utile per spiegare secondo la meccanica quantistica il fenomeno della risonanza.

In questi casi conviene considerare lo scheletro  $\sigma$  con la teoria VB e applicare la teoria MO solo al sistema  $\pi$

## Caso dell'ozono

La formula di Lewis dell'ozono è descritta con due ibridi di risonanza ciascuno dei quali non ha significato fisico reale

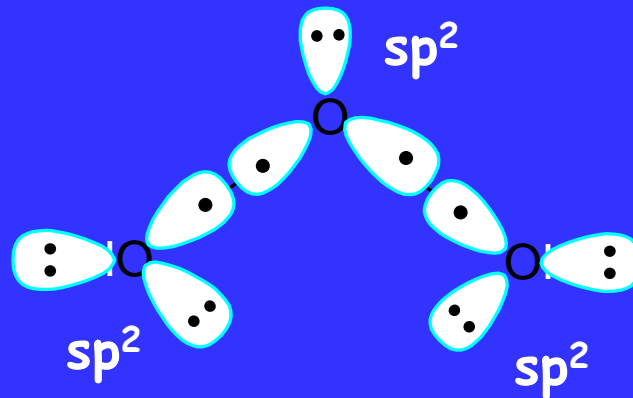
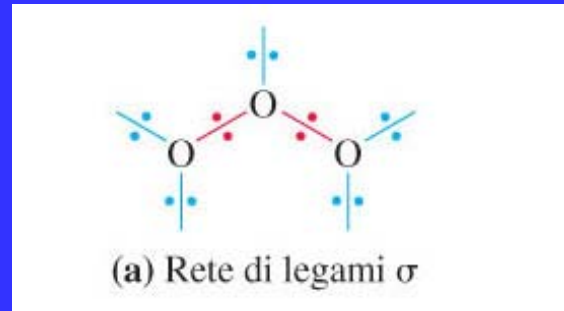


Secondo la teoria quantistica una delle coppie di legame dell'ozono è uniformemente distribuita fra i due atomi di ossigeno invece di rimanere localizzata su uno dei due legami O-O.

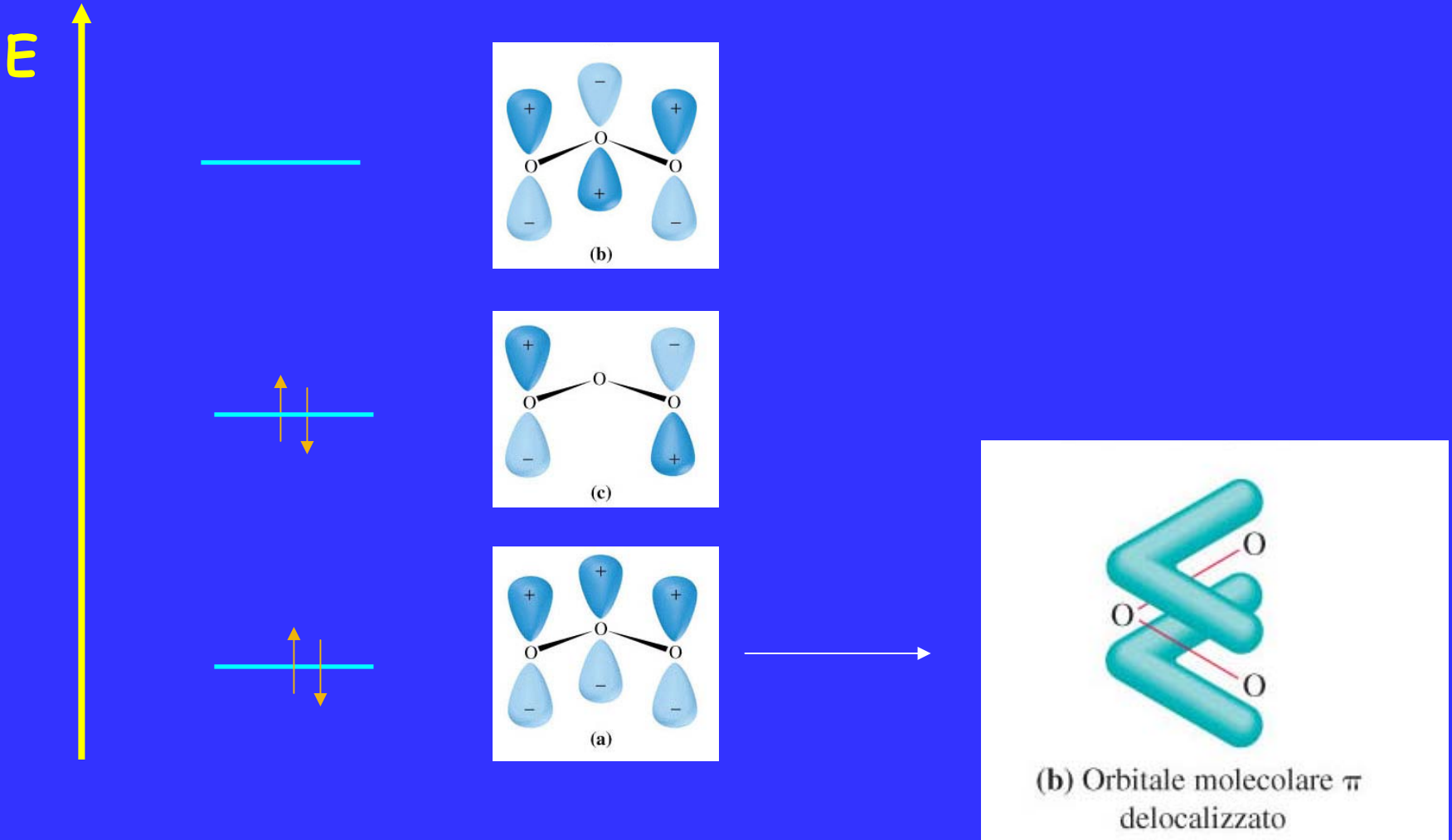


Vediamo ora come la teoria MO può descrivere questo aspetto della molecola di ozono

Lo scheletro dell'ozono può essere descritto considerando i tre ossigeni ibridati  $sp^2$ : quattro di essi per sovrapposizione danno luogo ai due legami O-O mentre i restanti cinque ospitano le coppie solitarie. Su ciascun ossigeno resta un orbitale  $2p_z$  perpendicolare al piano della molecola occupati  $18-14=4$  elettroni



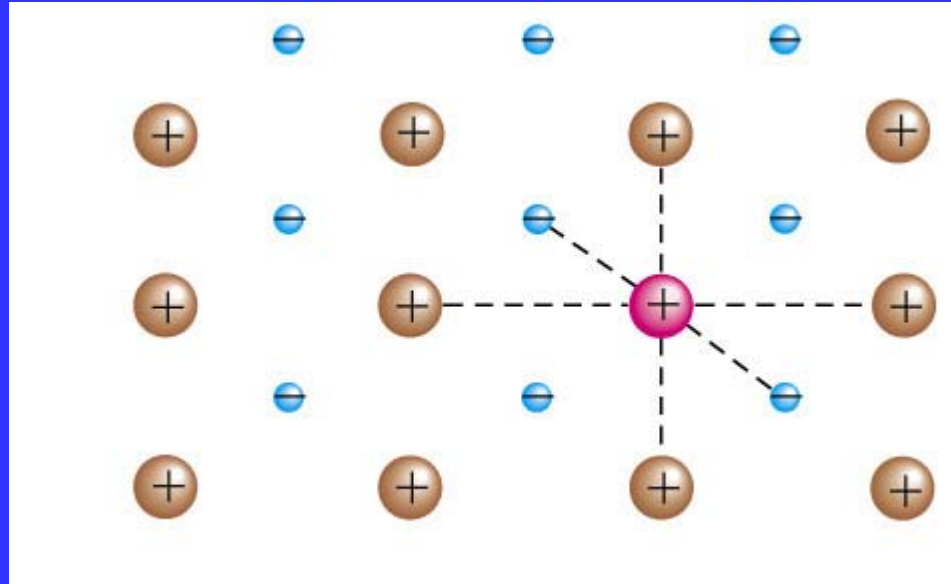
Secondo la teoria degli orbitali molecolari i tre orbitali  $2p_z$  dell'ozono, perpendicolari al piano della molecola, si combinano per dare tre orbitali molecolari sui quali vanno i 4 elettroni





# LEGAME METALLICO

Un metallo può essere descritto come un reticolo di ioni positivi (nucleo più elettroni di core) circondati dagli elettroni di valenza delocalizzati attorno a tutti i cationi.

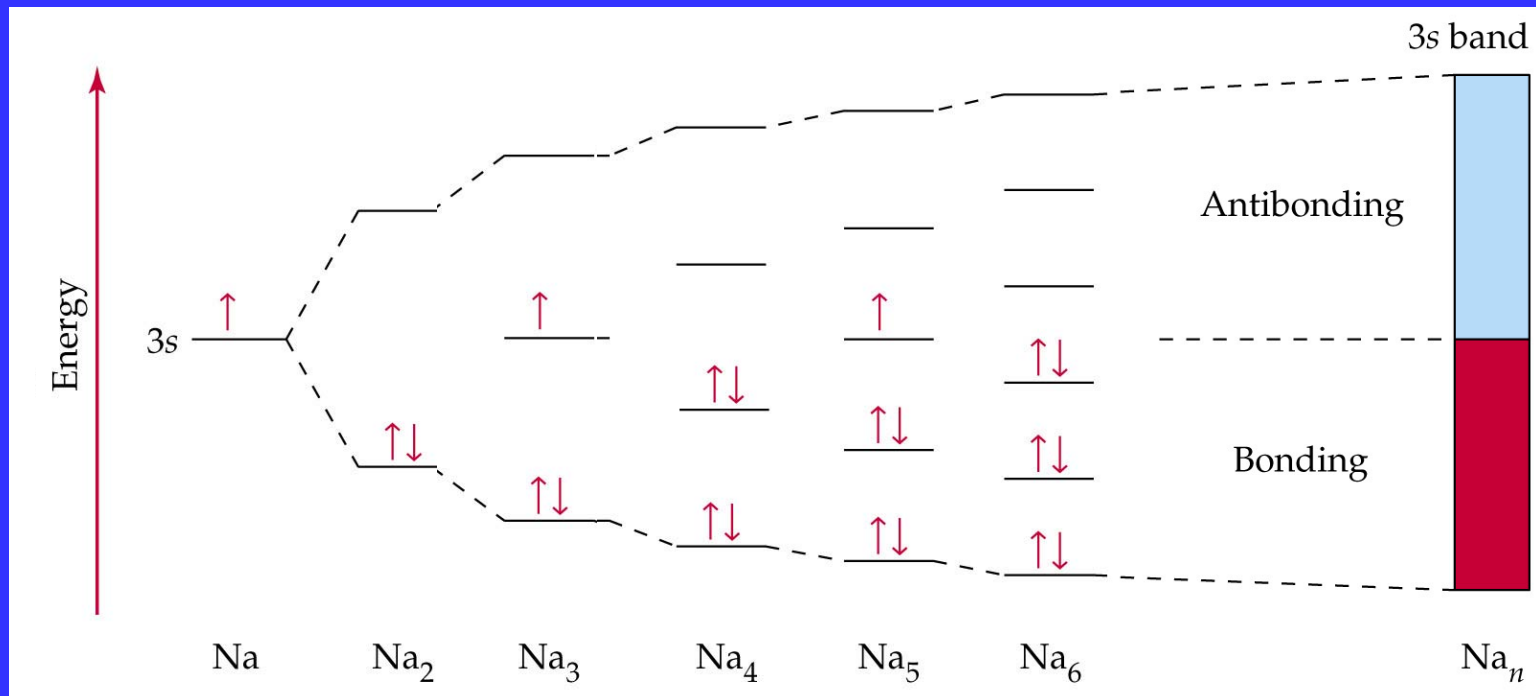


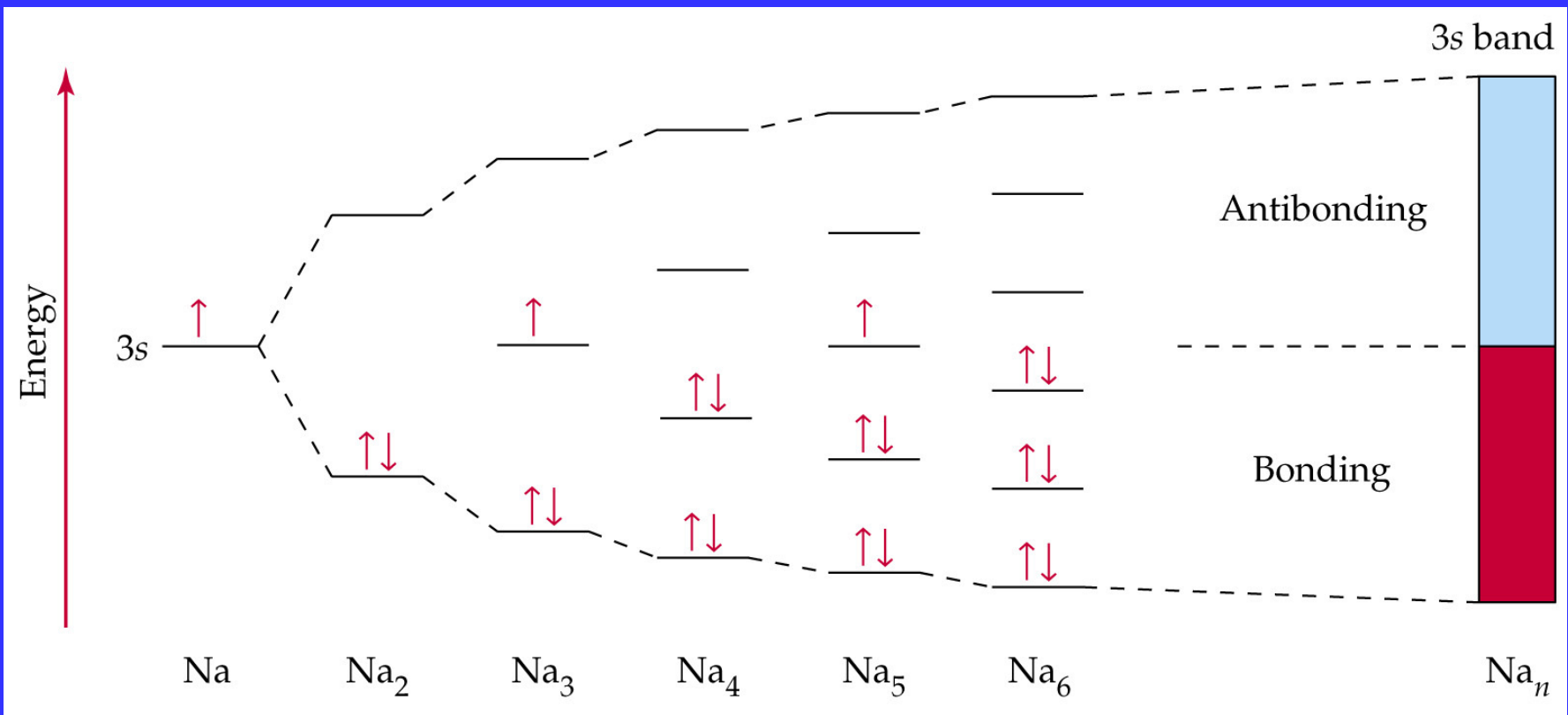
Gli elettroni sono liberi di muoversi attraverso l'intero reticolo:

- Conduzione elettrica
- Conduzione di calore

# Teoria delle bande

Un metallo come Na può essere costruito avvicinando  $N$  atomi di sodio. Il sodio ha configurazione  $[\text{Ne}] 3s^1$  con un elettrone di valenza. Quando gli atomi di sodio si avvicinano, gli  $N$  orbitali atomici  $3s$  si combinano fra loro per dare  $N$  orbitali molecolari delocalizzati sull'intero solido. Ciascuno di questi orbitali molecolari corrisponde ad un livello di energia e descrive la probabilità di trovare un elettrone in un punto dello spazio all'interno del reticolo di ioni  $\text{Na}^+$ .



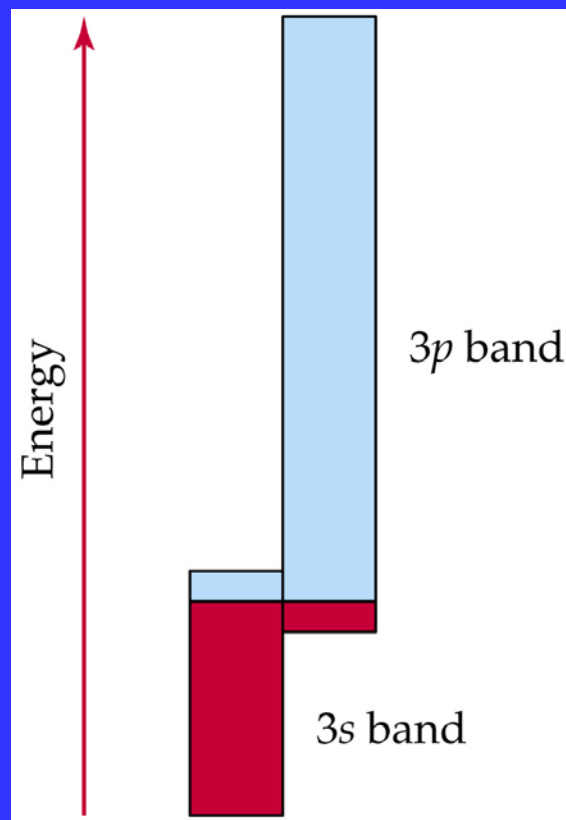


Poiché  $N$  è molto grande si ha un numero enorme di livelli molto vicini che formano quella che è nota come banda 3s e che può contenere  $2N$  elettroni.

Gli  $N$  elettroni occupano doppiamente la metà degli  $N$  orbitali molecolari.

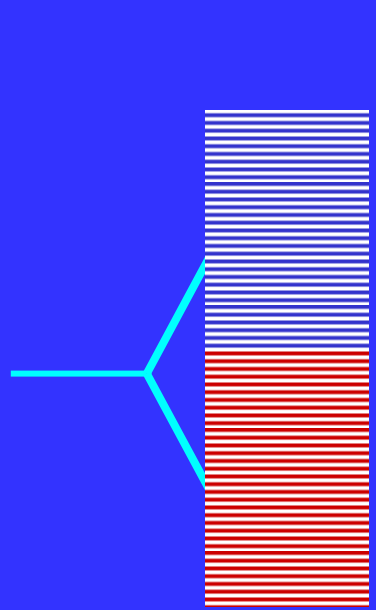
Gli elettroni diventano liberi di muoversi nel cristallo solo quando sono eccitati negli orbitali non occupati di una banda.

Il sodio solido è chiaramente conduttore perche la banda 3s è semioccupata e lo stesso vale per tutti i metalli alcalini. Nei metalli alcalino-terrosi ad esempio nel Magnesio la banda 3s è piena e ci si aspetterebbe un isolante o un semiconduttore. Il carattere metallico dei metalli alcalino-terrosi deriva dalla sovrapposizione delle bande derivanti dagli orbitali s e p:

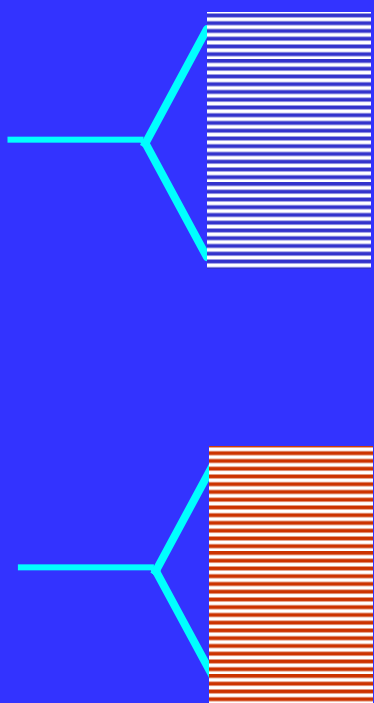


Di conseguenza un solido sarà conduttore solo se la banda è parzialmente occupata.

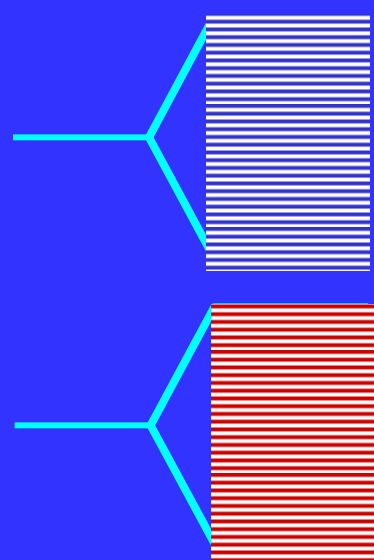
Se invece la banda è completamente occupata si possono avere due casi: se la banda successiva è molto alta in energia il solido è un **isolante** mentre se è vicina in energia è un **semiconduttore**.



conduttori



isolanti



semiconduttori

Riassumendo, I casi possibili sono quattro:

