

### La struttura elettronica delle molecole biatomiche

La struttura delle molecole biatomiche si ricava analogamente alla procedura seguita per  $H_2^+$ .

Si costruiscono gli orbitali molecolari combinando tra loro gli orbitali atomici seguendo i seguenti criteri:

- si possono combinare tra loro solo orbitali atomici che hanno simmetria idonea;
- si possono combinare tra loro solo orbitali atomici che hanno energia simile;

1

---

---

---

---

---

---

---

---

Una volta costruiti gli orbitali molecolari si dispongono gli elettroni forniti dagli atomi negli orbitali molecolari in modo che l'energia della molecola sia la più bassa possibile, tenendo conto del principio di esclusione di Pauli e della regola di Hund (regola di Hund o della massima molteplicità, valida per atomi e per molecole: se sono disponibili orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono con spin parallelo ed occupano il maggior numero di orbitali possibile).

Per la molecola  $H_2$  la configurazione dello stato fondamentale sarà  $1\sigma^2$  e gli atomi di H saranno uniti da un legame costituito da una coppia di elettroni in un orbitale di legame  $\sigma$ .

2

---

---

---

---

---

---

---

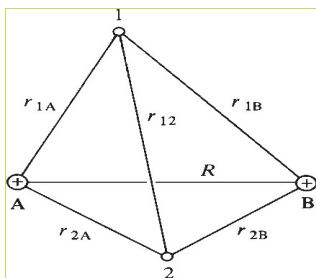
---

**The Hydrogen Molecule** consists of two protons (A and B) and two electrons (1 and 2).

$r_{1A}$  is the distance between electron 1 and nucleus A

$r_{12}$  is the distance between the electrons

$R$  is the distance between the nuclei.



3

---

---

---

---

---

---

---

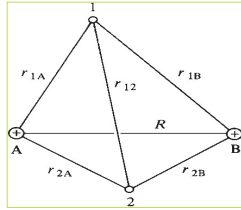
---

The electronic Hamiltonian (including nuclear repulsion) is

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

The first two terms are the kinetic-energy operators for electrons 1 and 2, the next four terms are the potential energy of attractions between the electrons and the nuclei,

$e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$  is the potential energy of repulsion between the electrons,  $e^2/4\pi\epsilon_0 R$  is the potential energy of internuclear repulsion.  $R$  is held fixed.



4

---

---

---

---

---

---

---

---

The electronic Hamiltonian

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

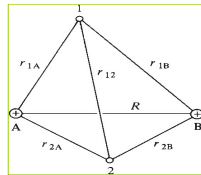
I primi tre termini sono funzione solo delle coordinate e dei momenti dell'elettrone 1, gli altri tre dell'elettrone 2.

Per cui possiamo scrivere ( $R$  è fisso)

Hamiltoniani dello ione  $H_2^+$

$$\hat{H}_e = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$  potential energy of repulsion between the electrons<sup>5</sup>




---

---

---

---

---

---

---

---

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\hat{H}_e = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

6

---

---

---

---

---

---

---

---

Because of the inter-electronic repulsion term  $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ , the electronic Schrödinger  $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$  equation cannot be solved exactly for  $H_2$ .

If we could ignore this term, we get an approximate electronic Hamiltonian that is the sum of two  $H_2^+$ -like electronic Hamiltonians, one for electron 1 and one for electron 2.

This isn't quite true, because the internuclear repulsion  $e^2/4\pi\epsilon_0 R$  is the same for  $H_2^+$  and  $H_2$ . **However, this term is a constant and therefore only shifts the energy by its values but does not affect the wave functions.**

The approximate electronic wave function for  $H_2$  is then the product of two  $H_2^+$ -like electronic wave functions, one for each electron. This is exactly analogous to approximating the He wave function by the product of two H-like wave functions.

Le costanti  $c_A$  and  $c'_A$  si determinano applicando la condizione di normalizzazione per  $\psi$  e  $\psi'$

Condizione di normalizzazione: trovare il fattore N tale che

$$1 = \int \psi^2 d\tau = c_A^2 \left( \int 1s_A^2 d\tau + \int 1s_B^2 d\tau + 2 \int 1s_A 1s_B d\tau \right)$$

$$\int 1s_A^2 d\tau = \int 1s_B^2 d\tau = 1$$

Gli orbitali atomici sono individualmente normalizzati

Indicando con  $S_{AB} = \int 1s_A 1s_B d\tau$

$$1 = c_A^2 (2 + 2S_{AB}) \rightarrow c_A = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} \text{ and } c'_A = (2 - 2S_{AB})^{-1/2}$$

Affinché l'integrale sia uguale a 1 è necessario che

$$N = \frac{1}{(2 + 2s)^{1/2}}$$

La funzione  $\psi = (2 + 2S)^{-1/2} (1s_A + 1s_B)$  è la funzione d'onda approssimata per lo stato elettronico fondamentale della molecola  $H_2^+$

Quindi OM approssimato dello stato elettronico fondamentale della molecola  $H_2$  e la corrispondente parte spaziale della funzione d'onda sono

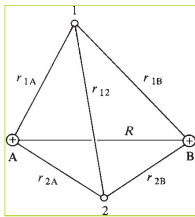
$$\sigma_g 1s(1) \sigma_g 1s(2) = N [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) + 1s_B(2)]$$

$$N = \frac{1}{(2 + 2)^{1/2}}$$

I numeri in parentesi si riferiscono agli elettroni 1 e 2

Per esempio:

$$1s_A(2) \text{ è analogo a } 1s_A \equiv (1/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-r_A/a_0}$$



### La molecola $H_2$

Stato fondamentale: i due elettroni occupano l'orbitale molecolare  $\psi$  di minima energia. La parte spaziale della funzione d'onda, prodotto  $\psi(1)\psi(2)$ , è simmetrica. Va moltiplicata per la parte di spin antisimmetrica

funzione d'onda:

- antisimmetrica nello scambio delle funzioni di spin dei due elettroni,
- simmetrica nello scambio delle funzioni spaziali

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sigma_g(\vec{r}_1)\sigma_g(\vec{r}_2)(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)/\sqrt{2}$$

10

### Procedimento

La parte spaziale della funzione d'onda, data dal prodotto  $\psi(1)\psi(2)$ , è evidentemente simmetrica. Moltiplicandola per la parte di spin antisimmetrica

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

si ottiene la funzione d'onda completa, che soddisfa il requisito di antisimmetria, (viene rappresentato in maniera concisa con quello che si chiama il determinante di Slater

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1)\psi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

11

1. Scriviamo la funzione d'onda dello stato fondamentale di  $H_2$ ,  $\psi$ , come prodotto di due funzioni  $\sigma_g 1s = (\sigma_g 1s)^2$  (orbitali molecolari ottenuti per  $H_2^+$ ).

Da notare l'analogia con l'atomo di He, la cui funzione d'onda dello stato fondamentale era stata scritta come prodotto di due orbitali atomici  $1s = (1s)^2$ .

La molecola  $H_2^+$  rappresenta per le altre molecole quello che l'atomo di idrogeno rappresenta per gli altri atomi.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

12

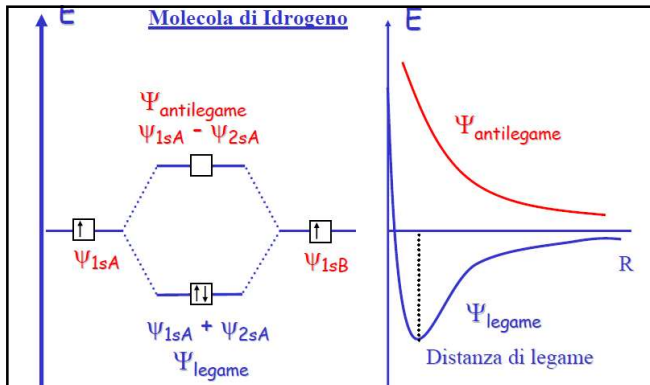
La funzione è data dal prodotto di *orbitali molecolari*, che a loro volta sono *combinazioni lineari di orbitali atomici*.

Questo metodo di costruire gli orbitali molecolari si chiama LCAO-MO (*linear combination of atomic orbitals-molecular orbitals*) già usata per lo ione molecolare di idrogeno  $H_2^+$ , cioè l'*orbitale molecolare legante* di tipo sigma:

$$\psi_1 \approx \sigma = \frac{1s_A + 1s_B}{\sqrt{2(1+S)}}$$

in cui S è l'integrale di sovrapposizione fra gli orbitali atomici centrati sui due nuclei di idrogeno A e B, alla distanza internucleare di legame di 0.74 Å.

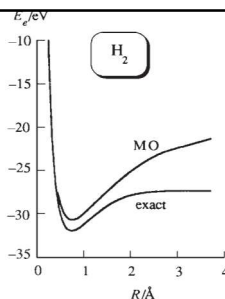
13



Il valore calcolato per il minimo della curva di potenziale (distanza internucleare di equilibrio) è  $R = 0.73$  Å, vicino al valore sperimentale  $R_e = 0.74$  Å per  $H_2$ .

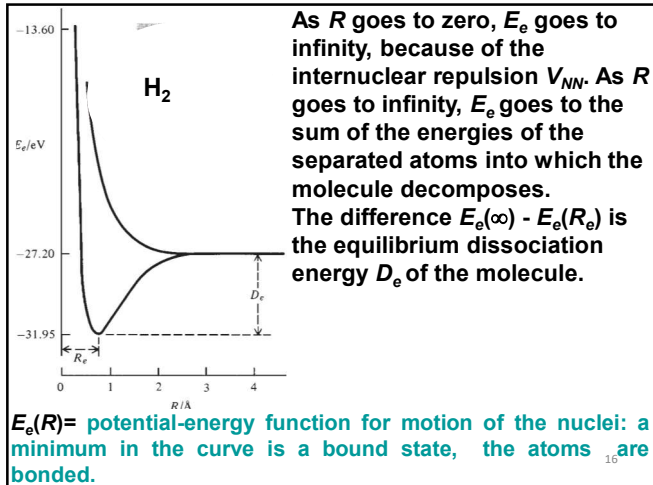
14

Il valore calcolato di energia di dissociazione  $D_e = 3.49$  eV è invece lontano dal valore sperimentale 4.75 eV. Le energie di dissociazione della molecola **non** sono calcolate in maniera accurata con il metodo MO come si vede nel grafico dall'andamento per  $R \rightarrow \infty$



Se adottiamo il procedimento chiamato scalatura della funzione d'onda e che consiste nell'introduzione di un fattore di scala nell'esponente dell'orbitale atomico. La minimizzazione dell'energia rispetto al fattore di scala comporta un sostanziale miglioramento delle energie di tutte le funzioni d'onda. ( $\Delta_e = 4.09$  eV)

15




---

---

---

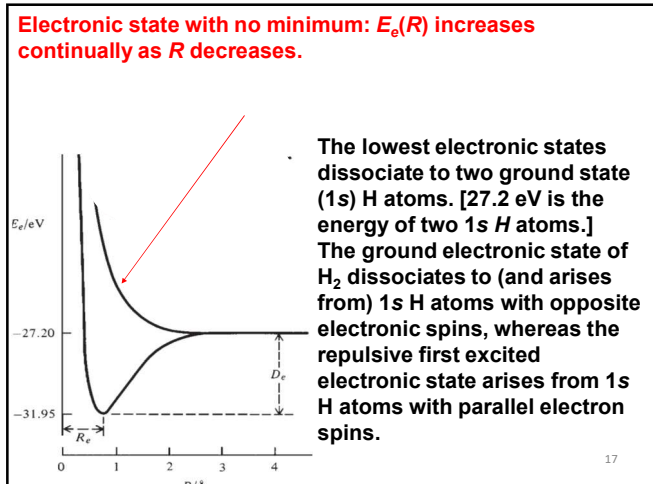
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

La configurazione dello stato eccitato per  $H_2$  quando un elettrone passa dallo stato fondamentale ( $\sigma_g 1s$  con due elettroni) all'orbitale dello stato eccitato ( $\sigma_u^* 1s$ )

The lowest-lying excited  $H_2$  MO is the  $\sigma_u^* 1s$  MO. As the lowest excited electron configuration of He ( $1s2s$ ), the lowest excited electron configuration of  $H_2$  is  $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$ , with one electron in each of the MOs.

As the He  $1s2s$  configuration, the  $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$   $H_2$  configuration gives rise to two terms, a singlet with total spin quantum number  $S=0$  and a triplet with total spin quantum number  $S=1$ .

---

---

---

---

---

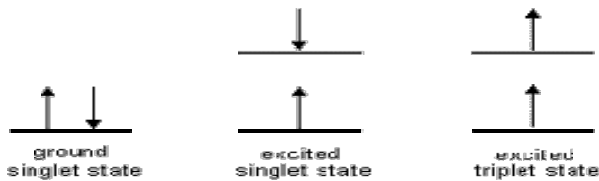
---

---

---

Stato di tripletto:

- gli elettroni hanno spin parallelo.
- I momenti angolari dei due spin paralleli si sommano dando uno spin totale non nullo
- La sua denominazione deriva dal fatto che lo spin totale di due spin paralleli ( $\uparrow\uparrow$ ) può adottare tre orientazioni rispetto al campo magnetico esterno.



19

### Excited electronic states for $H_2$

$T_1$  = stato di tripletto: ha energia inferiore rispetto dello stato di singoletto  $S_1$  (derivante dalla stessa configurazione)

In accordo con la regola di Hund (della massima molteplicità) se gli elettroni occupano orbitali degeneri diversi, l'energia più bassa si ottiene quando i loro spin sono paralleli) lo stato di tripletto si trova ad energia più bassa.

Lo stato di tripletto ( $S=1$ ) corrisponde a tre configurazioni di spin (simmetriche) con una sola configurazione orbitale (antisimmetrica).

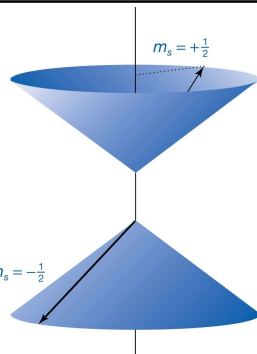
20

S: stato di singoletto: gli elettroni hanno spin appaiato o antiparalleli ( $\uparrow\downarrow$ ).

I due momenti di spin si elidono: spin risultante = 0

La coppia può adottare una sola orientazione rispetto al campo magnetico esterno.

Lo stato di spin corrispondente è dato dalla combinazione lineare:



$$\sigma_-(1,2) = (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

21

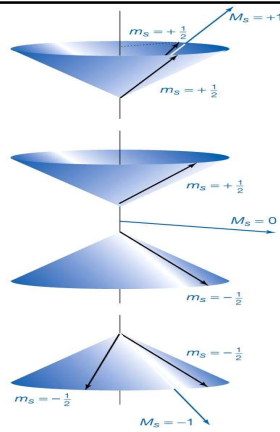
Stato di tripletto ( $S=1$ )  
corrisponde a tre  
configurazioni di spin  
(simmetriche) con una sola  
configurazione orbitale  
(antisimmetrica).

Vi sono tre modi per  
realizzare uno spin non  
nullo ed i tre stati di spin  
sono le combinazioni  
simmetriche

$$\beta(1)\beta(2) \quad \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\sigma_{+}(1,2) = (1/2)^{1/2} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$$

22



He può formare una molecola biatomica?

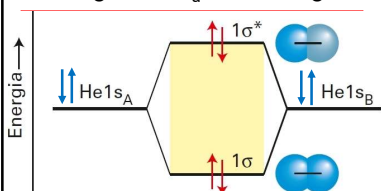
23

Con lo stesso ragionamento visto per la formazione  
della molecola di  $H_2$ , dato che ciascun atomo di He  
dispone di un orbitale  $1s$ , possiamo in linea di principio  
costruire due orbitali  $1\sigma_g$  e  $1\sigma_u^*$  della stessa forma  
generale di quelli di  $H_2$ .

Dobbiamo sistemare 4 elettroni: 2 vanno nell'orbitale di  
legame e 2 nell'orbitale di antilegame.

Configurazione elettronica dello stato fondamentale:  
 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2}$  = occupati sia l'orbitale di legame che di  
antilegame.  $1\sigma_u^{*2}$  ha energia maggiore di  $1\sigma_g^2$ .

La molecola avrebbe  
energia maggiore dei  
due atomi separati  
risultando perciò  
più instabile.



24