

MOLECOLE

Approssimazione di BORN-Oppenheimer

Metodo VB (Valence Bond)

Orbitali ibridi

Chimica Fisica 2

Laurea Tri. Chim. Ind. 2022-23

Lun. 22-5-2023

Prof. Antonio Toffoletti

Struttura Molecolare

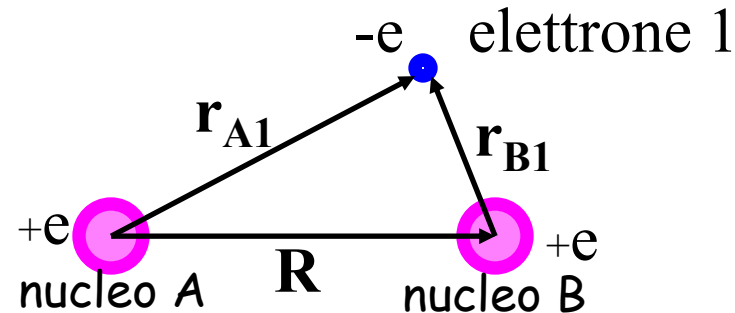
STRUTTURA MOLECOLARE

- ➔ **1. Approssimazione di Born-Hoppenheimer (BO)**
- 2. Teoria del legame di valenza (Valence Bond Theory)**
- 3. Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital- MO)**

Struttura Molecolare

+e carica elettrica di un **protone**
 -e carica elettrica di un **elettrone**

Molecola H_2^+



Anche nella molecola più semplice possibile (H_2^+) ci sono tre particelle e l'equazione di Schroedinger non è risolvibile in modo esatto.

Energia cinetica dell'elettrone

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi$$

Energia cinetica dei nuclei

$$-\frac{\hbar^2}{2m_N} (\nabla_{N1}^2 + \nabla_{N2}^2) \Psi$$

Energia potenziale dell'elettrone (**attraz.**)

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi$$

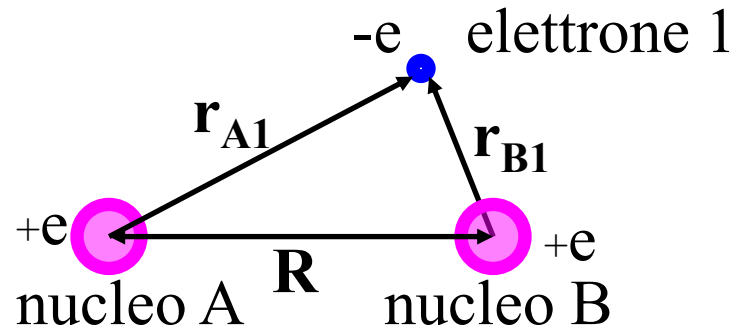
Energia potenziale dei nuclei (**repuls.**)

$$+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \Psi = E' \Psi$$

$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_{A1}, \mathbf{r}_{B1}, \mathbf{R})$ è la funzione d'onda che descrive la distribuzione dell'elettrone ed è funzione di \mathbf{r}_{A1} , \mathbf{r}_{B1} ed \mathbf{R} . (nota che $\mathbf{r}_{A1} - \mathbf{R} = \mathbf{r}_{B1}$)

3 $E' =$ **energia totale** del sistema di tre particelle

Approssimazione di Born -Oppenheimer



la massa di un elettrone è **molto minore** della massa di qualsiasi nucleo atomico

$$m_{\text{elettrone}} = \sim 9 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$
$$m_{\text{protone}} = \sim 1.7 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$



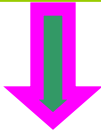
sebbene i nuclei in una molecola si muovano, gli elettroni possono rispondere ai moti nucleari quasi istantaneamente

Struttura Molecolare

Approssimazione di Born -Oppenheimer

Le funzioni d'onda elettroniche si possono ottenere assumendo che i nuclei siano **fermi**.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_N} (\cancel{\nabla_{N1}^2} + \cancel{\nabla_{N2}^2}) \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \Psi = E' \Psi$$

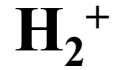

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \Psi = E_{eletttr.} \Psi$$

parametro

$$E_{eletttr.} = (E_{el.}^R + E_{H-H}^R)$$

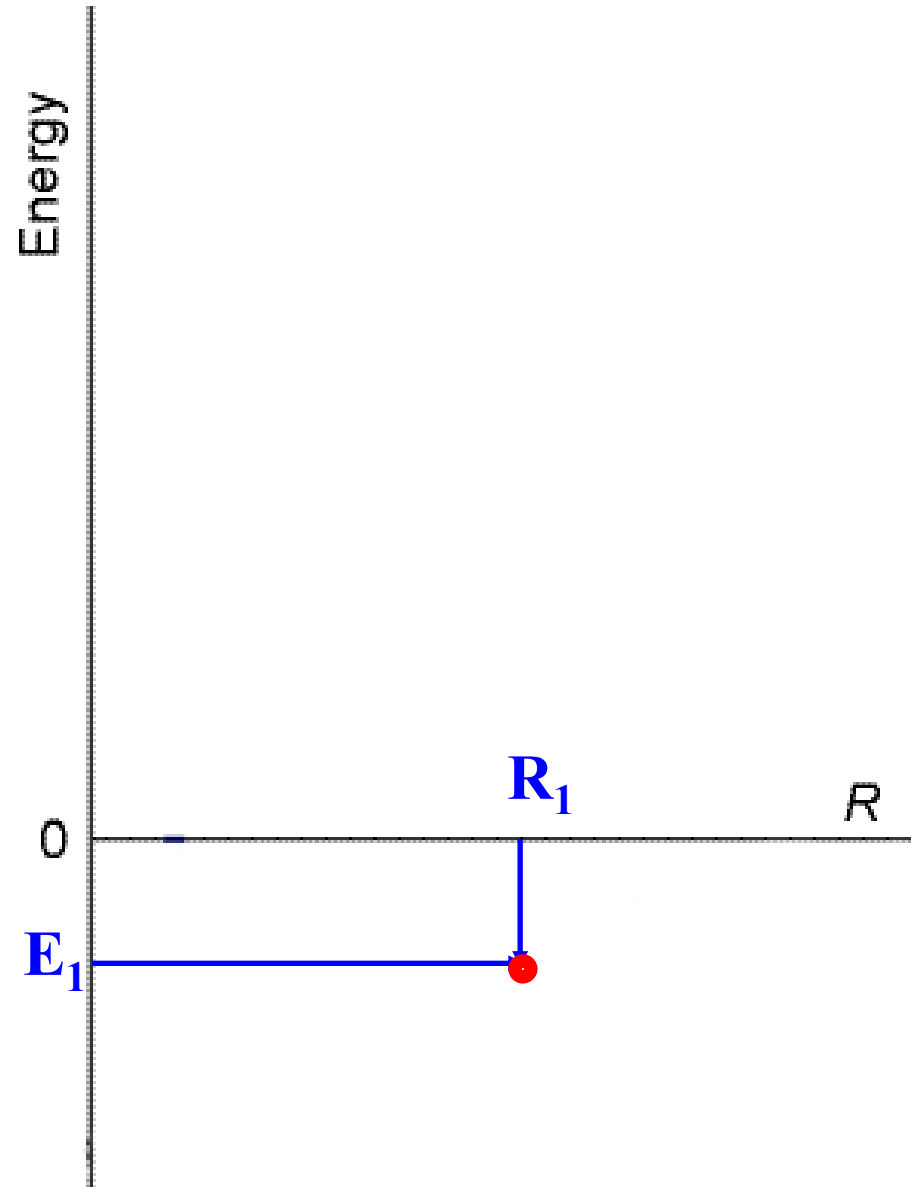
Approssimazione di Born -Oppenheimer

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\mathbf{R}_1} \Psi = E\Psi$$



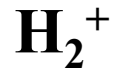
1° stadio

La distanza R tra i due nuclei viene assunta fissa e pari a \mathbf{R}_1 , si risolve l'equaz. di Schroedinger in modo approssimato ottenendo un valore di $E = \mathbf{E}_1$.



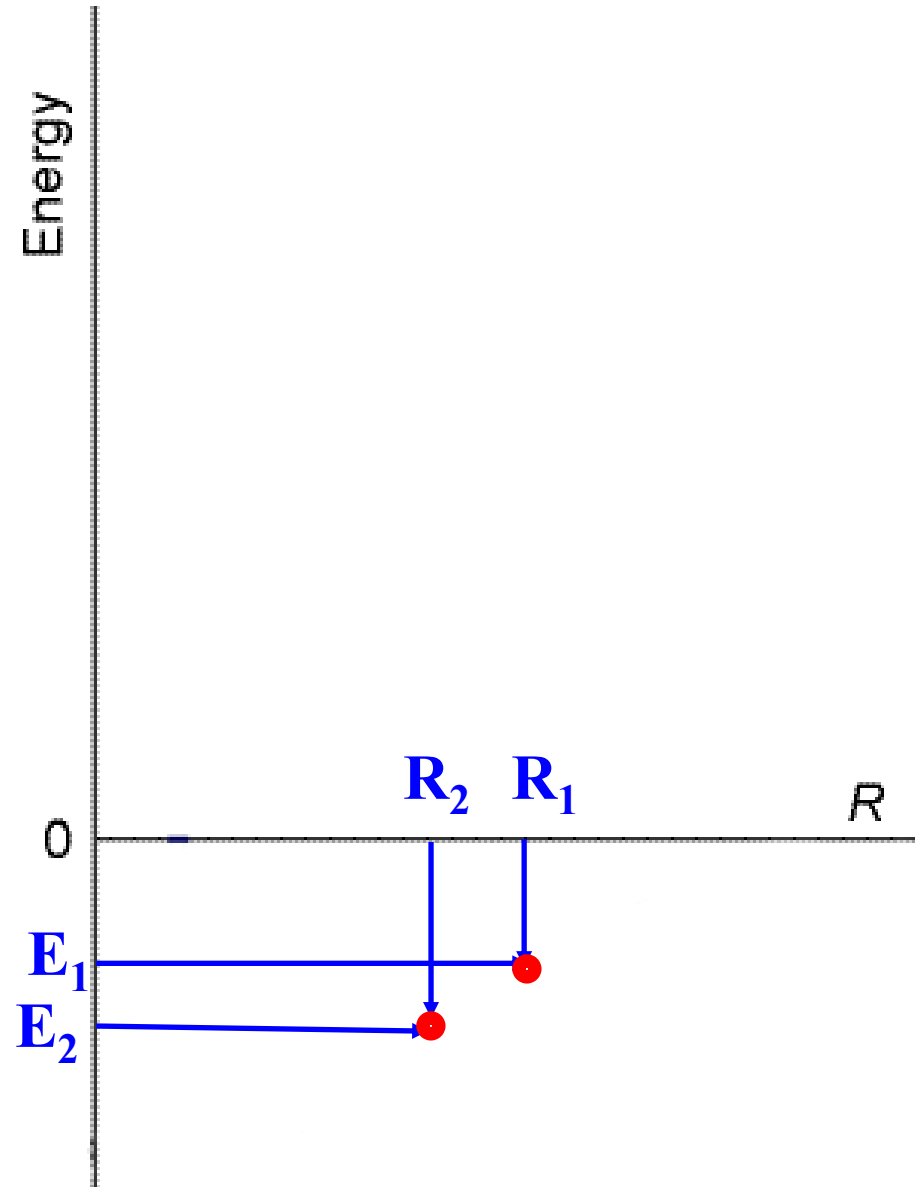
Approssimazione di Born -Oppenheimer

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_2} \Psi = E\Psi$$



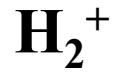
2° stadio

La distanza R tra i due nuclei viene assunta fissa e pari a R_2 , si risolve l'equaz. di Schroedinger in modo approssimato ottenendo un valore di $E = E_2$.



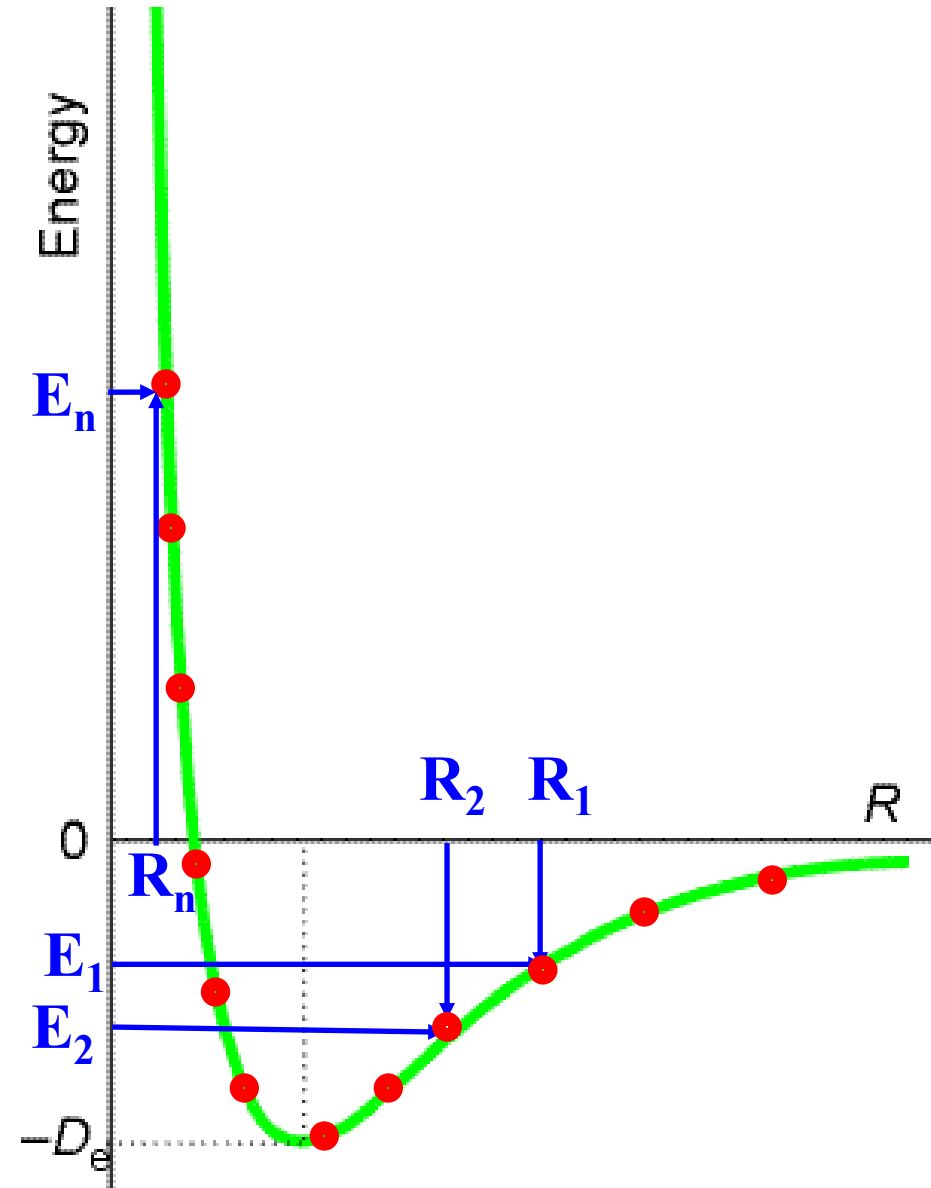
Approssimazione di Born -Oppenheimer

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_n} \Psi = E\Psi$$



n° stadio

La distanza R tra i due nuclei viene assunta fissa e pari a R_n , si risolve l'equaz. di Schroedinger in modo approssimato ottenendo un valore di $E = E_n$.



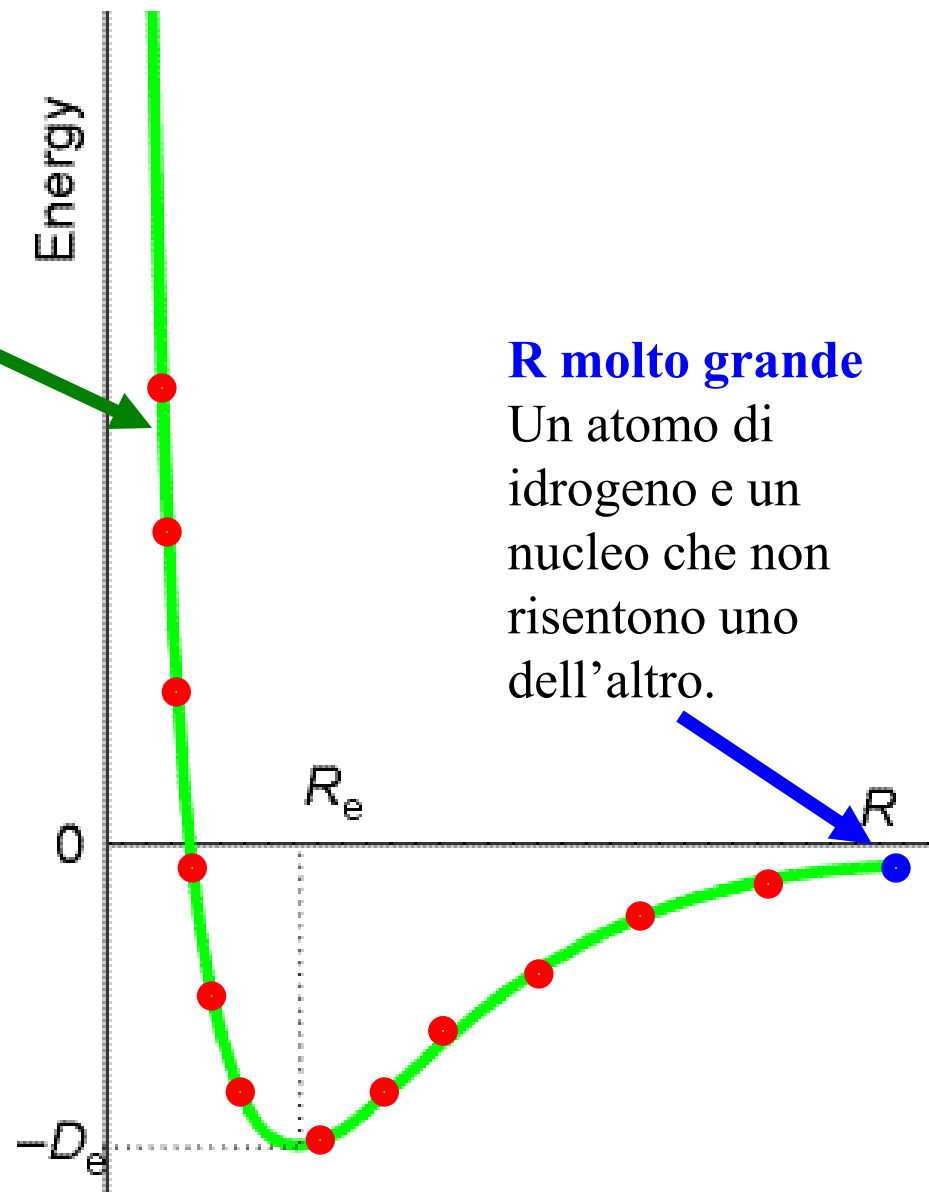
Approssimazione di Born -Oppenheimer



Curva dell'energia potenziale
molecolare
(energia cinetica dei nuclei = 0)

R_e è la distanza di equilibrio
tra i nuclei che corrisponde
all'energia minima

$-D_e$ è l'energia potenziale
minima



Approssimazione di Born -Oppenheimer

- **RISULTATI** dell'APPROSS. di **Born -Oppenheimer**
- Il moto dei nuclei e degli elettroni può essere studiato separatamente
- **Elettroni**
- Possiamo trovare le energie e e le funzioni d'onda per gli elettroni risolvendo una forma ridotta dell'equazione di Schroedinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \Psi = E\Psi$$

Energia cinetica
dell'elettrone

Energia potenziale
dell'elettrone (**attraz.**)

Energia
potenziale dei
nuclei (**repuls.**)

- **Nuclei**
- Le energie e le funzioni d'onda relative al moto dei nuclei verranno trovate in seguito

Struttura Molecolare

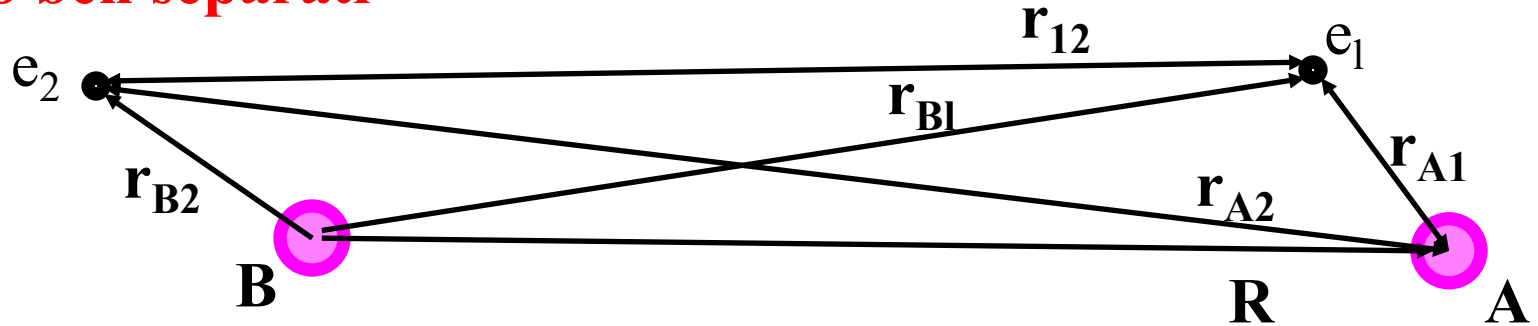
STRUTTURA MOLECOLARE

1. **Approssimazione di Born-Hoppenheimer (BO)**
- ➔ 2. **Teoria del legame di valenza (Valence Bond Theory)**
3. **Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital- MO)**

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Partiamo da due atomi di idrogeno ben separati

molecola H_2



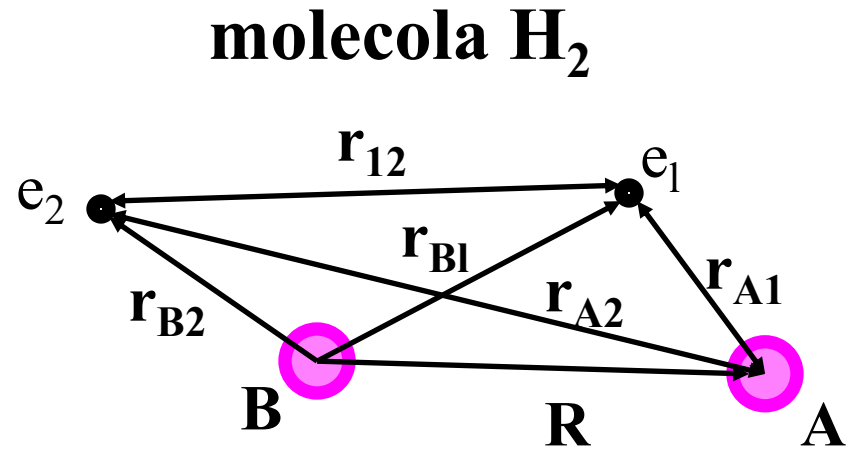
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \cancel{\frac{1}{r_{B1}}} + \cancel{\frac{1}{r_{A2}}} + \frac{1}{r_{B2}} - \cancel{\frac{1}{r_{12}}} \right) \Psi = E\Psi$$

$$\Psi(1,2) = \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sb}(2)$$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Partiamo da due atomi di idrogeno ben separati

Se R è molto grande il sistema è composto da due atomi di idrogeno che non risentono uno dell'altro. (elettrone 1 sul nucleo A ed elettrone 2 sul nucleo B)



Funzione d'onda: $\Psi(1,2) = \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sb}(2)$

Se gli atomi si avvicinano la $\Psi(1,2)$ è un'approssimazione grossolana alla soluzione dell'equazione di Schroedinger con R tenuto fisso.

Infatti $\Psi(1,2)$ è una soluzione esatta dell'eq. di Schroedinger in cui si sono trascurati alcuni termini di energia potenziale:

- (i) attrazione elettrone 1-nucleo B;
- (ii) attrazione elettrone 2-nucleo A;
- (iii) repulsione tra i due elettroni

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

1[^] possibilità per
la funzione d'onda

$$\Psi(1,2) = \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2)$$

Se gli atomi sono a distanza di legame
anche una seconda funzione

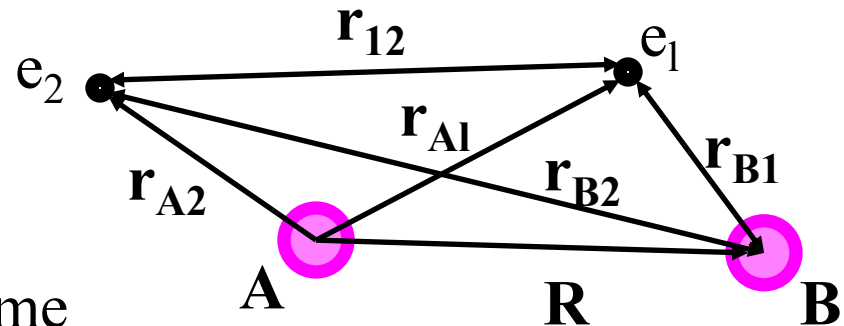
$$\Psi(1,2) = \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1)$$

può essere adeguata. Una funzione
d'onda che tiene conto di questo fatto è:

$$\Psi_{\pm}(1,2) = \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2) \pm \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1)$$

La funzione d'onda Ψ_{+} ha energia inferiore

molecola H_2

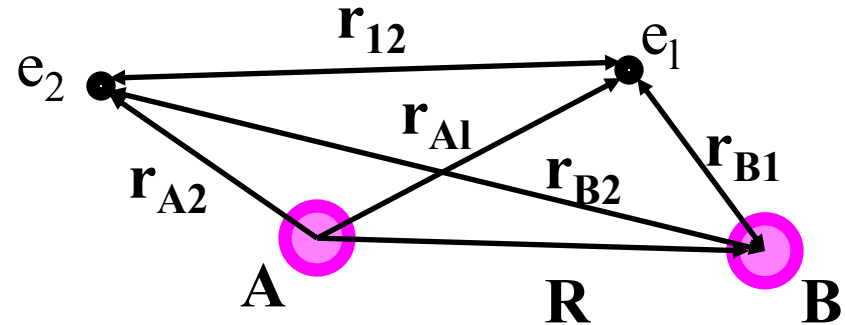


gli elettroni sono
indistinguibili

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

1[^] possibilità per
la funzione d'onda

molecola H₂

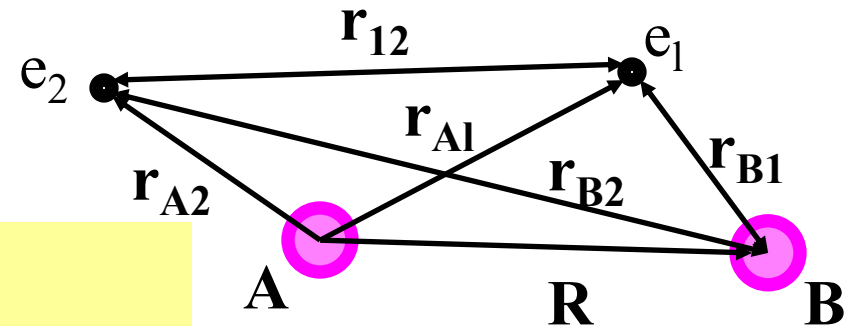


$$\Psi_{\pm}(1,2) = \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2) \pm \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1)$$

La funzione d'onda Ψ_{+} ha energia inferiore

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

molecola H_2



Problemi:

1. Nella funzione Ψ_+ non appaiono le funzioni di spin dei due elettroni.
2. La funzione d'onda deve essere antisimmetrica se scambiamo le coordinate spaziali e di spin dei due elettroni.

$$\Psi_+(1,2) = \left\{ \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2) + \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1) \right\}$$

Fermioni e bosoni

Le particelle a **spin semiintero** sono **fermioni**,
quelle a **spin intero** (o zero) **bosoni**.

Fermioni: elettrone, protone.

Bosoni: fotoni, particelle alfa.

Principio di Pauli:

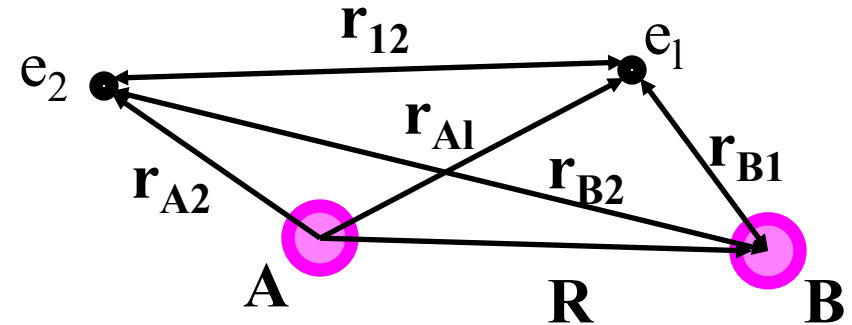
La funzione d'onda totale deve essere **antisimmetrica** rispetto allo scambio delle coordinate spaziali e di spin di due **fermioni** identici, e **simmetrica** rispetto allo scambio delle coordinate spaziali e di spin di due **bosoni** identici.

Funzione d'onda elettronica:

$$\psi\{r(1)\alpha(1)r'(2)\beta(2)\} = -\psi\{r(2)\alpha(2)r'(1)\beta(1)\}$$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

molecola H_2

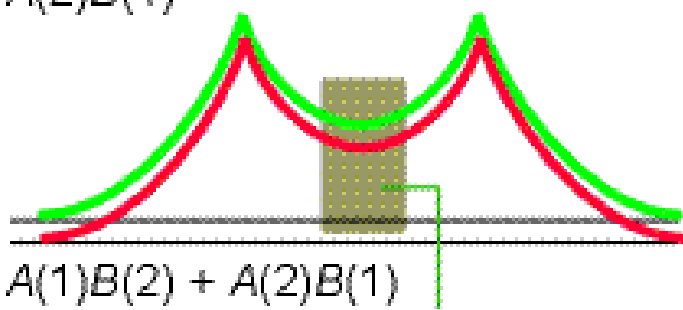
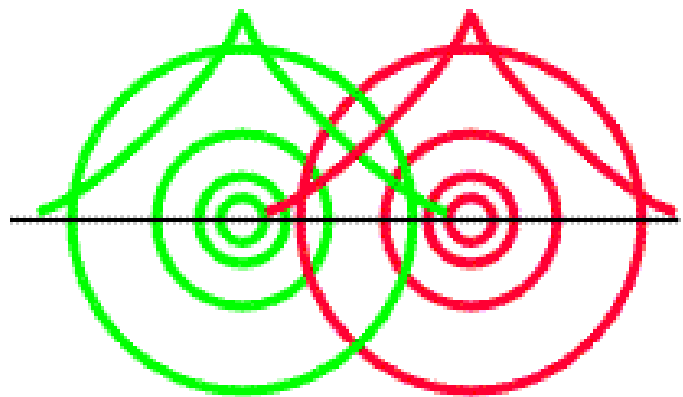
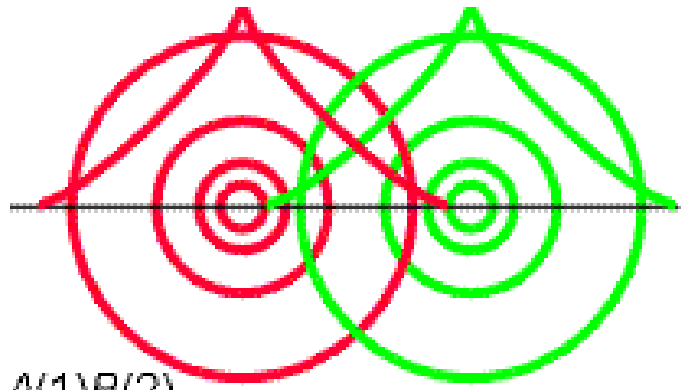


$$\Psi(1,2) = \left\{ \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2) + \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1) \right\} \cdot \left\{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right\}$$

funzione d'onda antisimmetrica

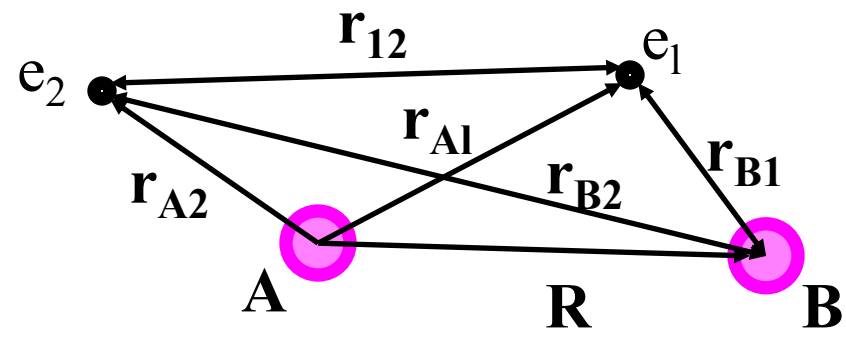
È quella che rispetta il principio di Pauli

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)



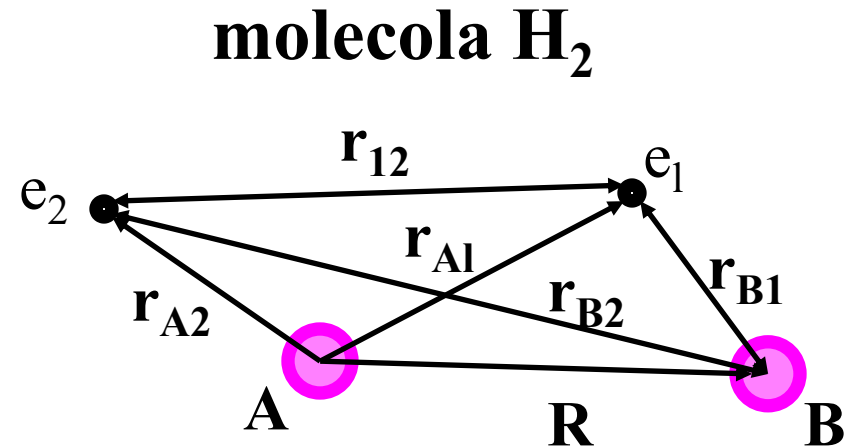
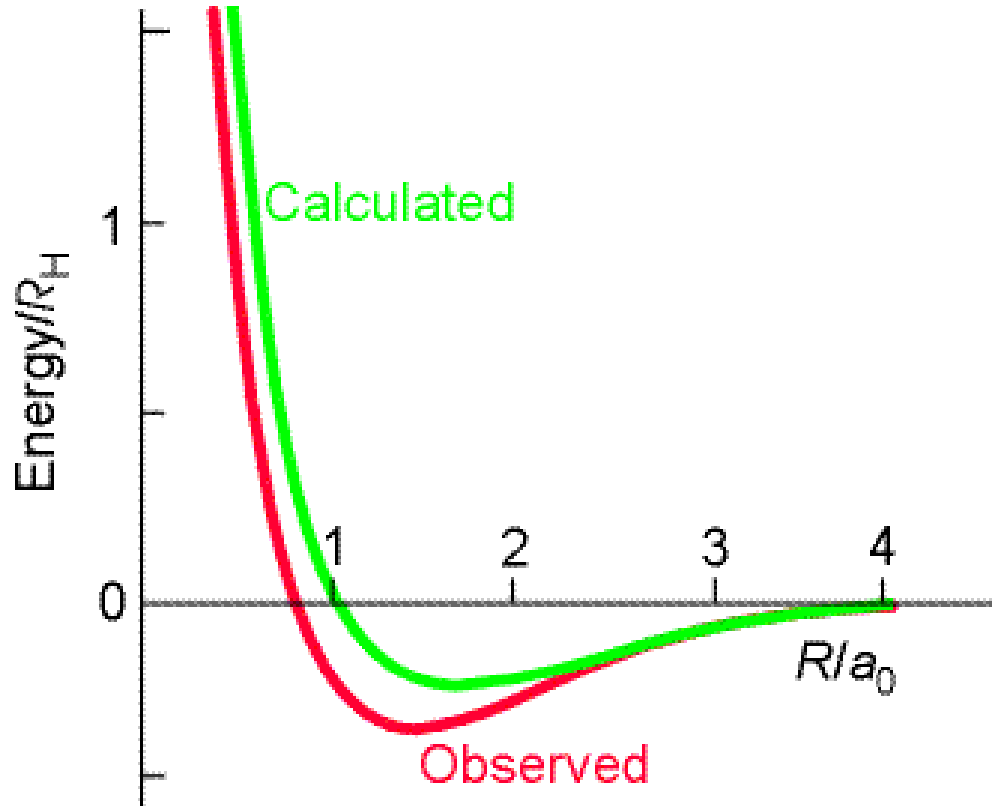
Enhanced electron density

molecola H₂



L'aumento della densità elettronica nella zona tra i due nuclei è l'effetto dell'attrazione di uno dei nuclei sull'elettrone dell'altro atomo

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)



$$\Psi(1,2) = \left\{ \Psi_{H1sA}(1)\Psi_{H1sB}(2) + \Psi_{H1sA}(2)\Psi_{H1sB}(1) \right\} \cdot \left\{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right\}$$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Each σ bond is formed by the spin pairing of electrons in atomic orbitals with cylindrical symmetry around the relevant internuclear axis. Likewise, π bonds are formed by pairing electrons that occupy atomic orbitals of the appropriate symmetry.

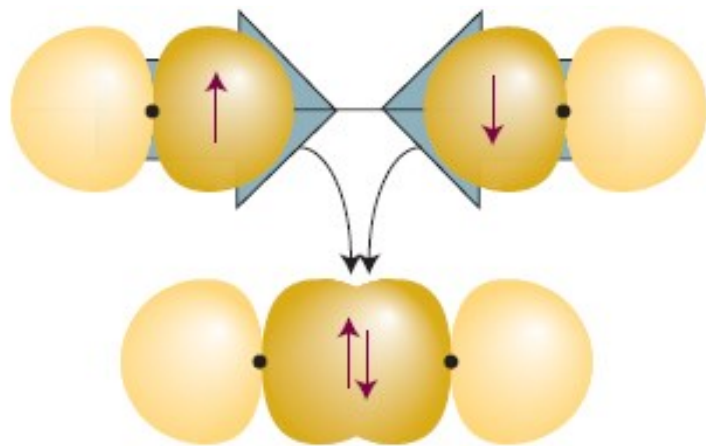


Fig. 10.3 The orbital overlap and spin pairing between electrons in two collinear p orbitals that results in the formation of a σ bond.

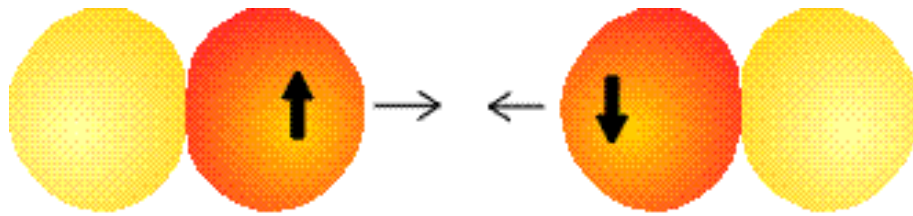
potrebbe essere uno dei legami della molecola N_2 formato utilizzando, per ciascun atomo, l'elettrone che si trova nell'orbitale $2p_z$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Esempio di legame a simmetria σ

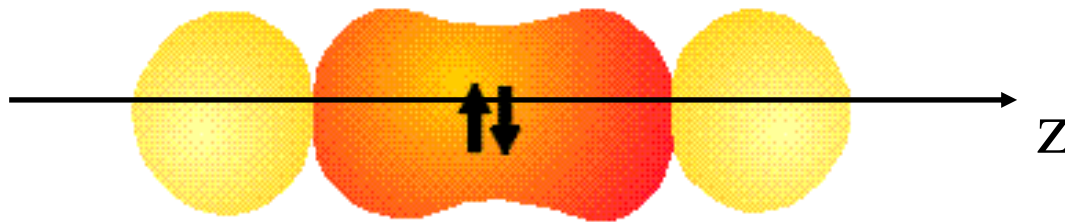
perché visto lungo la direzione z , la densità dei due elettroni ha simmetria circolare, cioè la simmetria del legame è cilindrica

(non vi sono **nodi angolari** negli orbitali componenti)



azoto - N

config. elettronica $1s^2 2s^2 2p^3$

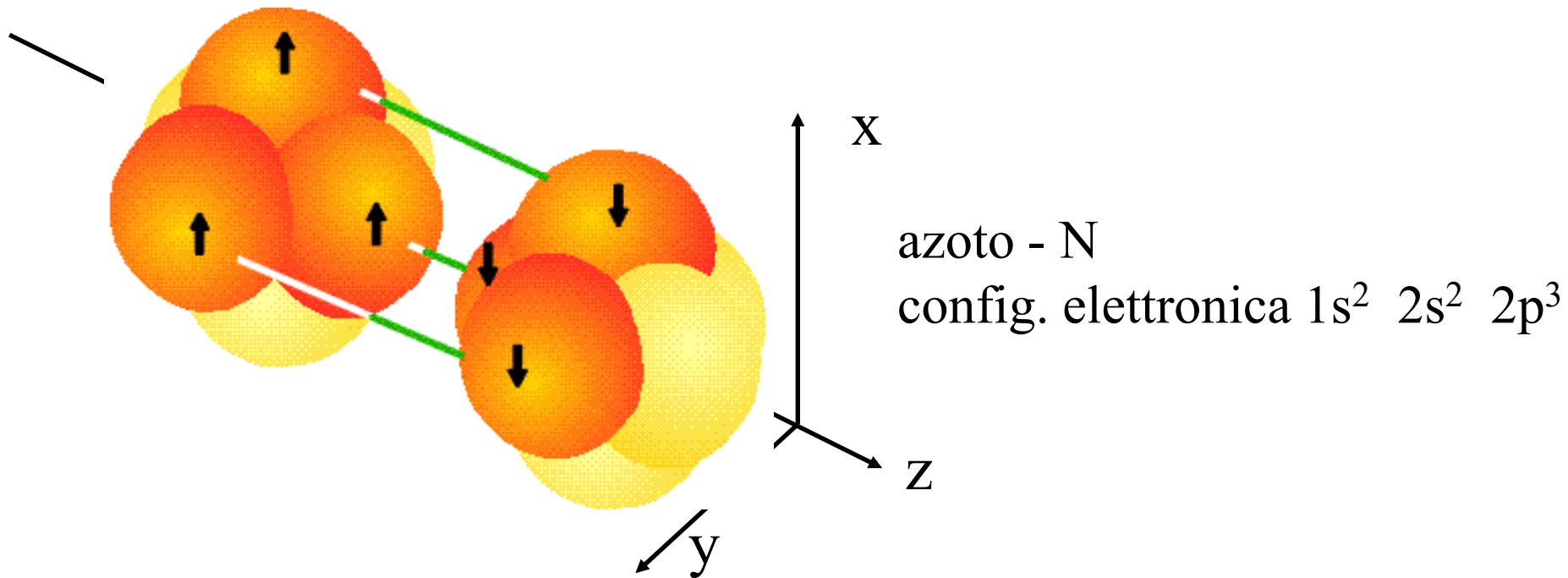


potrebbe essere uno dei legami della molecola N_2 formato utilizzando, per ciascun atomo, l'elettrone che si trova nell'orbitale $2p_z$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Esempi di legami a simmetria π

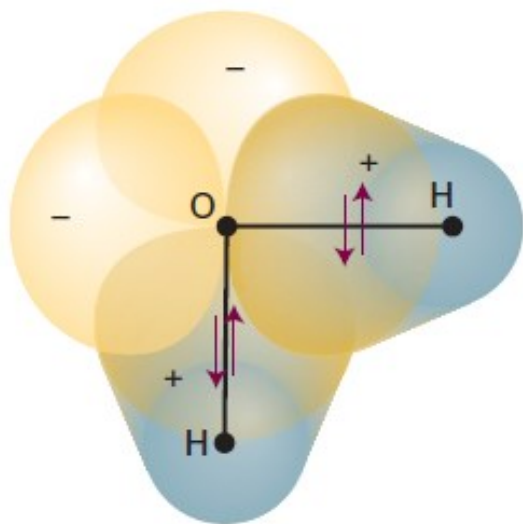
perché visti lungo la direzione z , la densità dei due elettroni di legame assomiglia a quella degli orbitali atomici p (con una superficie nodale)



potrebbero essere due legami della molecola N_2 formati utilizzando, per ciascun atomo, gli elettroni che si trovano negli orbitali $2p_x$ e $2p_y$

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Problema con gli angoli di legame – Molecola H₂O



ossigeno - O

config. elettronica $1s^2 2s^2 2p^4$

$2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$

idrogeno - H

config. elettronica $1s^1$

Fig. 10.6 A first approximation to the valence-bond description of bonding in an H₂O molecule. Each σ bond arises from the overlap of an H1s orbital with one of the O2p orbitals. This model suggests that the bond angle should be 90°, which is significantly different from the experimental value.

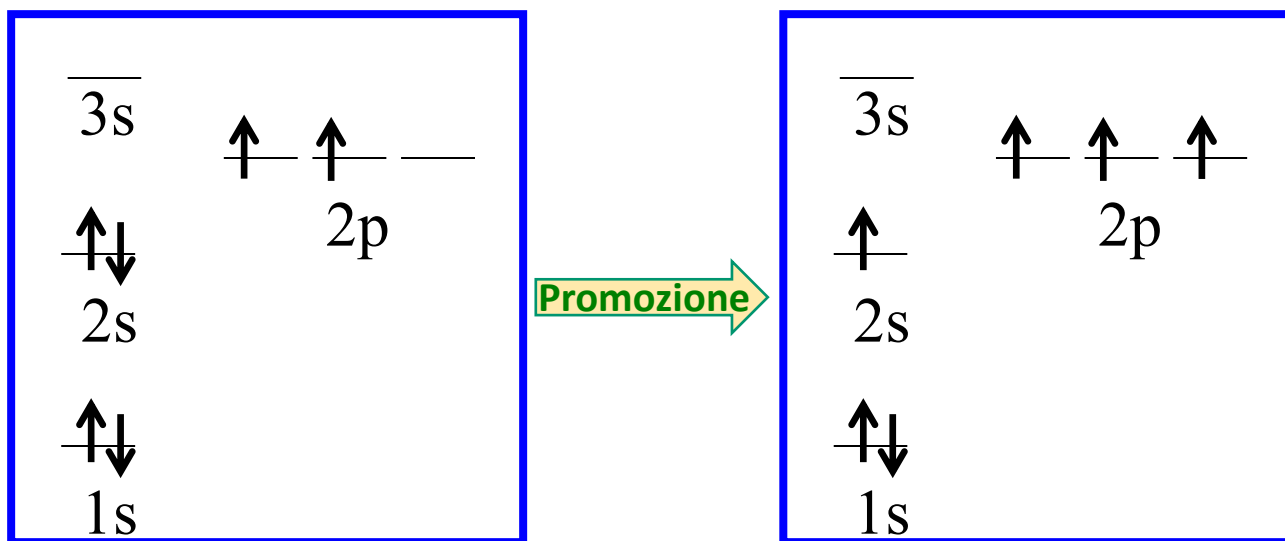
Promozione

Another deficiency of this initial formulation of VB theory is its inability to account for carbon's tetravalence (its ability to form four bonds). The ground-state configuration of C is $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, which suggests that a carbon atom should be capable of forming only two bonds, not four. This deficiency is overcome by allowing for **promotion**, the excitation of an electron to an orbital of higher energy. In carbon, for example, the promotion of a 2s electron to a 2p orbital can be thought of as leading to the configuration $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, with four unpaired electrons in separate orbitals. These electrons may pair with four electrons in orbitals provided by four other atoms (such as four H1s orbitals if the molecule is CH_4), and hence form four σ bonds. Although energy was required to promote the electron, it is more than recovered by the promoted atom's ability to form four bonds in place of the two bonds of the unpromoted atom. Promotion, and the formation of four bonds, is a characteristic feature of carbon because the promotion energy is quite small: the promoted electron leaves a doubly occupied 2s orbital and enters a vacant 2p orbital, hence significantly relieving the electron–electron repulsion it experiences in the former. However, we need to remember that promotion is not a ‘real’ process in which an atom somehow becomes excited and then forms bonds: it is a notional contribution to the overall energy change that occurs when bonds form.

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Promozione

Another deficiency of this initial formulation of VB theory is its inability to account for carbon's tetravalence (its ability to form four bonds). The ground-state configuration of C is $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, which suggests that a carbon atom should be capable of forming only two bonds, not four. This deficiency is overcome by allowing for **promotion**, the excitation of an electron to an orbital of higher energy. In carbon, for example, the promotion of a 2s electron to a 2p orbital can be thought of as leading to the configuration $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, with four unpaired electrons in separate orbitals. These electrons may pair with four electrons in orbitals provided by four other atoms (such as four H1s orbitals if the molecule is CH_4), and hence form four σ bonds. Although



Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Orbitali ibridi

The description of the bonding in CH_4 (and other alkanes) is still incomplete because it implies the presence of three σ bonds of one type (formed from $\text{H}1s$ and $\text{C}2p$ orbitals) and a fourth σ bond of a distinctly different character (formed from $\text{H}1s$ and $\text{C}2s$). This problem is overcome by realizing that the electron density distribution in the promoted atom is equivalent to the electron density in which each electron occupies a **hybrid orbital** formed by interference between the $\text{C}2s$ and $\text{C}2p$ orbitals of the same atom. The origin of the hybridization can be appreciated by thinking of the four atomic orbitals centred on a nucleus as waves that interfere destructively and constructively in different regions, and give rise to four new shapes.

As we show in the following *Justification*, the specific linear combinations that give rise to four equivalent hybrid orbitals are