

STRUTTURA MOLECOLARE

(molecole bi-atomiche)

Approssimazione di BORN-Oppenheimer

Metodo VB (Valence Bond)

→ Metodo degli Orbitali Molecolari

Chimica Fisica 2

Laurea Tri. Chim. Ind. 2022-23

Lun. 24-5-2023

Prof. Antonio Toffoletti

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)**

Nella teoria MO, gli elettroni non appartengono a legami particolari ma si diffondono in tutto il intera molecola. Questa teoria è stata sviluppata in modo più completo rispetto alla teoria VB e fornisce il linguaggio ampiamente utilizzato nelle discussioni moderne sull'incollaggio. Introducere seguiamo la stessa strategia del capitolo 9, dove si trovava l'atomo H di un elettrone preso come la specie fondamentale per discutere la struttura atomica e poi sviluppato in una descrizione di atomi a molti elettroni. In questo capitolo usiamo il molecolare più semplice specie di tutte, la molecola ione di idrogeno, H_2^+ , per introdurre le caratteristiche essenziali di bonding e quindi utilizzarlo per descrivere le strutture di sistemi più complessi.

Gli elettroni non appartengono a un particolare legame, ma sono distribuiti sull'intera molecola.

È la teoria più moderna per la descrizione del legame chimico.

Usa delle soluzioni **approssimate** all'equazione di Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Di solito queste soluzioni (Ψ_i), con energia E_i , vengono espresse come

combinazioni lineari di orbitali atomici

(LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals)

della forma:

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ik} \phi_k = c_{i1} \phi_1 + c_{i2} \phi_2 + \dots + c_{iN} \phi_N$$

Coefficienti numerici

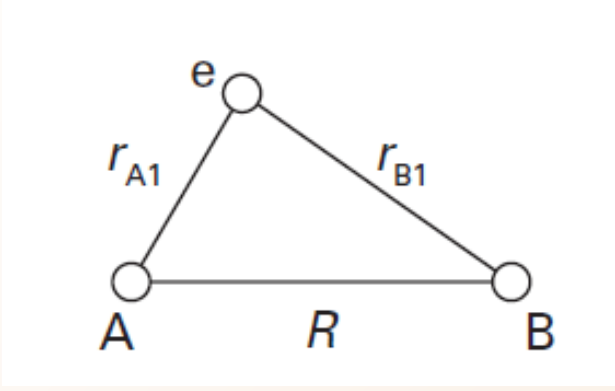
Orbitali atomici

Gli elettroni non appartengono a un particolare legame, ma sono distribuiti sull'intera molecola.

È la teoria più moderna per la descrizione del legame chimico.

Fornisce delle soluzioni **approssimate** all'equazione di Schroedinger:

Hamiltoniano per H_2^+ :



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

Talvolta chiamato
per brevità j_0

Attrazione dei nuclei

repulsione
internucleare

Eq. di Schroedinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Le soluzioni si chiamano
Orbitali Molecolari **OM**
(Molecular Orbitals **MOs**)

Gli MOs permettono di calcolare, utilizzando Ψ^2 , la distribuzione dell'elettrone nello spazio intorno ai nuclei.

Utilizza delle soluzioni **approssimate** all'equazione di Schroedinger

Di solito queste soluzioni (Ψ_i), con energia E_i , vengono espresse come

combinazioni lineari di orbitali atomici

(LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals)

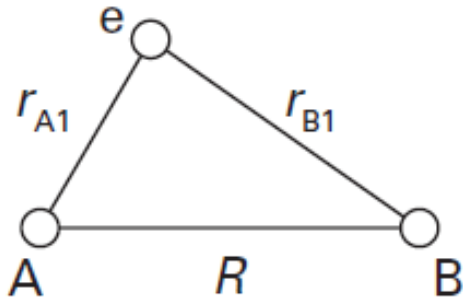
della forma:

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ik} \phi_k = c_{i1} \phi_1 + c_{i2} \phi_2 + \dots + c_{iN} \phi_N$$

Coefficienti numerici

Orbitali atomici

Per H_2^+ può essere appropriato il seguente LCAO-MO



$$\Psi = N\phi_A + N\phi_B = N(\phi_A + \phi_B)$$

Dove ϕ_A e ϕ_B sono due orbitali atomici 1s di idrogeno cioè

$$\phi_A = \phi_{H1sA} \quad \text{e} \quad \phi_B = \phi_{H1sB}$$

orbitale molecolare che ha cilindrico la simmetria attorno all'asse internucleare, come quella di cui stiamo discutendo, è chiamata s orbitale perché assomiglia a un orbitale se visto lungo l'asse e, più precisamente, perché ha un momento angolare orbitale pari a zero attorno all'asse internucleare.

Normalizzazione di

$$\Psi_+ = N\phi_A + N\phi_B = N(\phi_A + \phi_B) = N(A + B)$$

Normalize the molecular orbital ψ_+ in eqn 10.8.

Method We need to find the factor N such that $\int \psi^* \psi d\tau = 1$. To proceed, substitute the LCAO into this integral, and make use of the fact that the atomic orbitals are individually normalized.

Answer Substitution of the wavefunction gives

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \left\{ \int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + 2 \int AB d\tau \right\} = N^2(1 + 1 + 2S)$$

where $S = \int AB d\tau$ and has a value that depends on the nuclear separation (this 'overlap integral' will play a significant role later). For the integral to be equal to 1, we require

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

ESERCIZIO

Normalizzare il seguente orbitale molecolare:

$$\Psi_- = N\phi_A - N\phi_B = N(\phi_A - \phi_B) = N(A - B)$$

Bonding orbitals (Orbitali Molecolari leganti)

According to the Born interpretation, the probability density of the electron at each point in H_2^+ is proportional to the square modulus of its wavefunction at that point. The probability density corresponding to the (real) wavefunction ψ_+ in eqn 10.8 is

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \quad (10.11)$$

This probability density is plotted in Fig. 10.16 and an important feature becomes apparent when we examine the internuclear region, where both atomic orbitals have similar amplitudes. According to eqn 10.11, the total probability density is proportional to the sum of:

- A^2 , the probability density if the electron were confined to the atomic orbital A .
- B^2 , the probability density if the electron were confined to the atomic orbital B .
- $2AB$, an extra contribution to the density from both atomic orbitals.

This last contribution, the **overlap density**, is crucial, because it represents an enhancement of the probability of finding the electron in the internuclear region. The enhancement can be traced to the constructive interference of the two atomic orbitals: each has a positive amplitude in the internuclear region, so the total amplitude is greater there than if the electron were confined to a single atomic orbital.

Bonding orbitals (Orbitali Molecolari leganti)

We shall frequently make use of the observation that *bonds form when electrons accumulate in regions where atomic orbitals overlap and interfere constructively*. The

The σ orbital we have described is an example of a **bonding orbital**, an orbital which, if occupied, helps to bind two atoms together. Specifically, we label it 1σ as it is the σ orbital of lowest energy. An electron that occupies a σ orbital is called a **σ electron** and, if that is the only electron present in the molecule (as in the ground state of H_2^+), then we report the configuration of the molecule as $1\sigma^1$.

The energy $E_{1\sigma}$ of the 1σ orbital is (see Problem 10.18):

$$E_{1\sigma} = E_{H1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j+k}{1+S} \quad (10.12)$$

where E_{H1s} is the energy of a $H1s$ orbital, j_0/R is the potential energy of repulsion between the two nuclei, and

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Bonding orbitals (Orbitali Molecolari leganti)

The energy $E_{1\sigma}$ of the 1σ orbital is (see Problem 10.18):

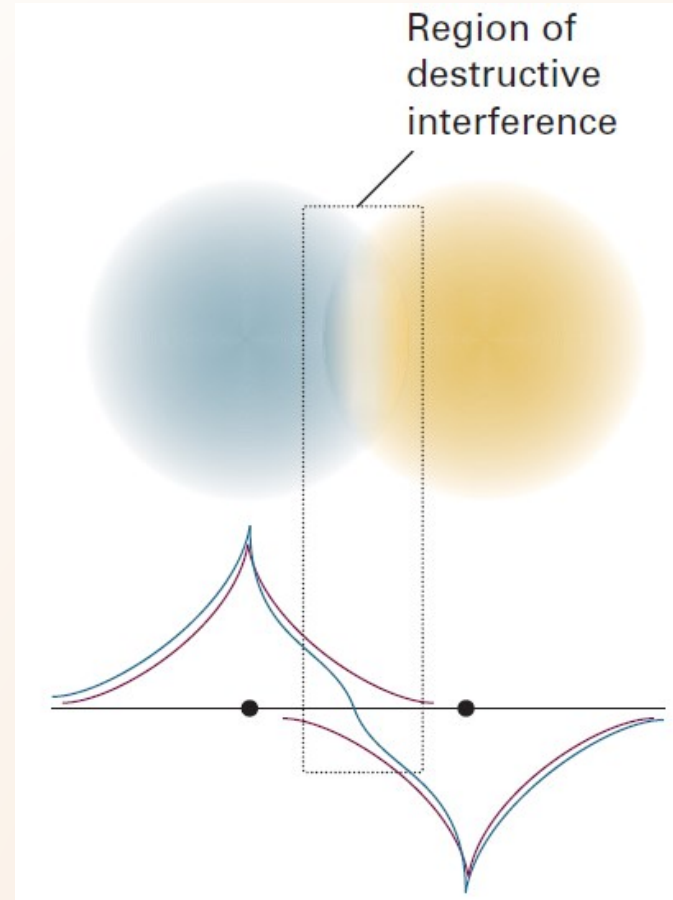
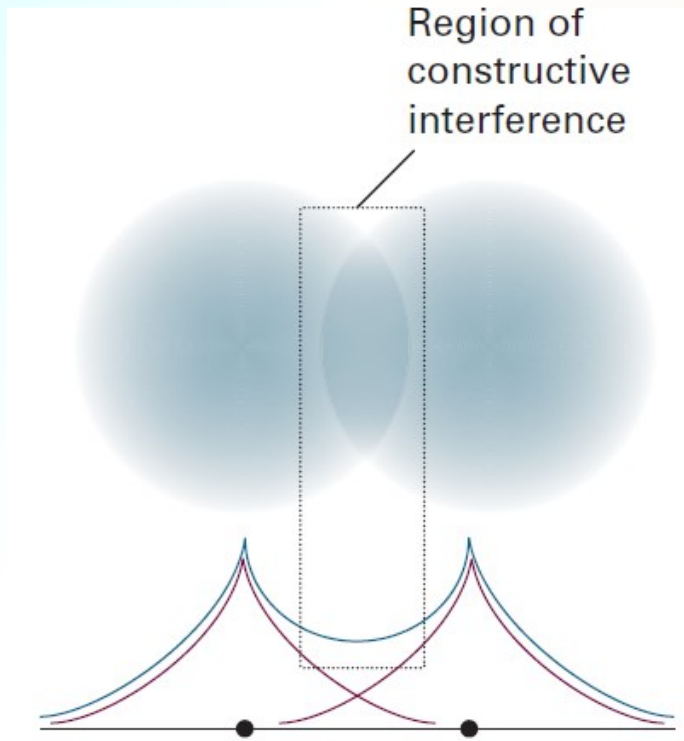
$$E_{1\sigma} = E_{H1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j+k}{1+S} \quad (10.12)$$

where E_{H1s} is the energy of a H1s orbital, j_0/R is the potential energy of repulsion between the two nuclei, and

$$S = \int AB \, d\tau = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0} \quad (10.13a)$$

$$j = j_0 \int \frac{A^2}{r_B} \, d\tau = \frac{j_0}{R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\} \quad (10.13b)$$

$$k = j_0 \int \frac{AB}{r_B} \, d\tau = \frac{j_0}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (10.13c)$$



**Orbitale Molecolare legante
(bonding)**

$$\Psi_+ = N\phi_A + N\phi_B = N(\phi_A + \phi_B)$$

**Orbitale Molecolare legante
(bonding)**

$$\Psi_- = N\phi_A - N\phi_B = N(\phi_A - \phi_B)$$

Antibonding orbitals (Orbitali Molecolari antileganti)

The linear combination ψ_- in eqn 10.8 corresponds to a higher energy than that of ψ_+ . Because it is also a σ orbital we label it 2σ . This orbital has an internuclear nodal plane where A and B cancel exactly (Figs. 10.19 and 10.20). The probability density is

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB) \quad (10.14)$$

There is a reduction in probability density between the nuclei due to the $-2AB$ term (Fig. 10.21); in physical terms, there is destructive interference where the two atomic orbitals overlap. The 2σ orbital is an example of an **antibonding orbital**, an orbital that, if occupied, contributes to a reduction in the cohesion between two atoms and helps to raise the energy of the molecule relative to the separated atoms.

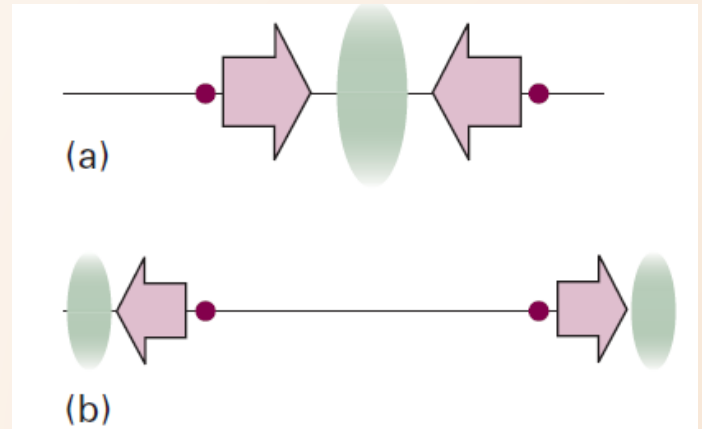
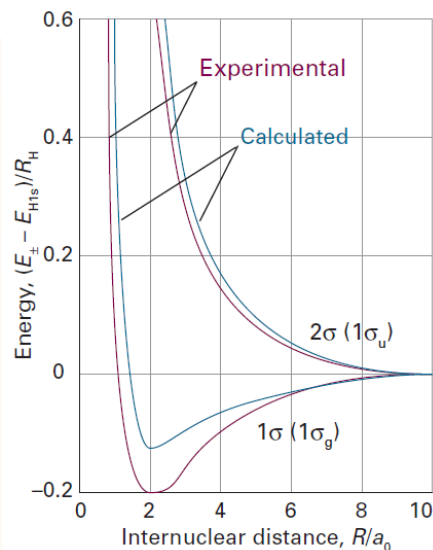
The energy $E_{2\sigma}$ of the 2σ antibonding orbital is given by (see Problem 10.18)

$$E_{2\sigma} = E_{\text{H}1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j-k}{1-S} \quad (10.15)$$

where the integrals S , j , and k are the same as before (eqn 10.13). The variation of $E_{2\sigma}$ with R is shown in Fig. 10.17, where we see the destabilizing effect of an antibonding

Antibonding orbitals (Orbitali Molecolari antileganti)

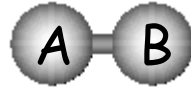
The variation of $E_{2\sigma}$ with R is shown in Fig. 10.17, where we see the destabilizing effect of an antibonding electron. The effect is partly due to the fact that an antibonding electron is excluded from the internuclear region and hence is distributed largely outside the bonding region. In effect, whereas a bonding electron pulls two nuclei together, an antibonding electron pulls the nuclei apart (Fig. 10.22). Figure 10.17 also shows another feature that we draw on later: $|E_- - E_{\text{H}1s}| > |E_+ - E_{\text{H}1s}|$, which indicates that *the antibonding orbital is more antibonding than the bonding orbital is bonding*. This important conclusion stems in part from the presence of the nucleus–nucleus repulsion (j_0/R): this contribution raises the energy of both molecular orbitals. Antibonding orbitals are often labelled with an asterisk (*), so the 2σ orbital could also be denoted $2\sigma^*$ (and read ‘2 sigma star’).



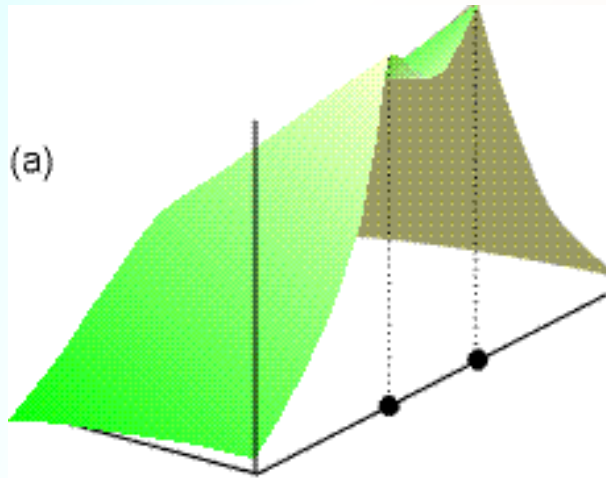
ESERCIZIO

Normalizzare il seguente orbitale molecolare:

$$\Psi_- = N\phi_A - N\phi_B = N(\phi_A - \phi_B) = N(A - B)$$

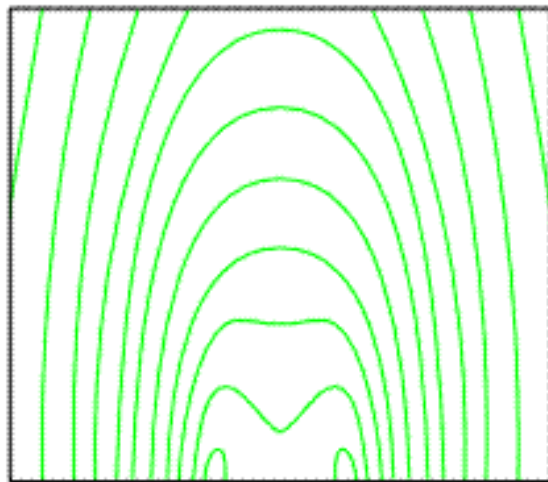


simmetria (atomi uguali)



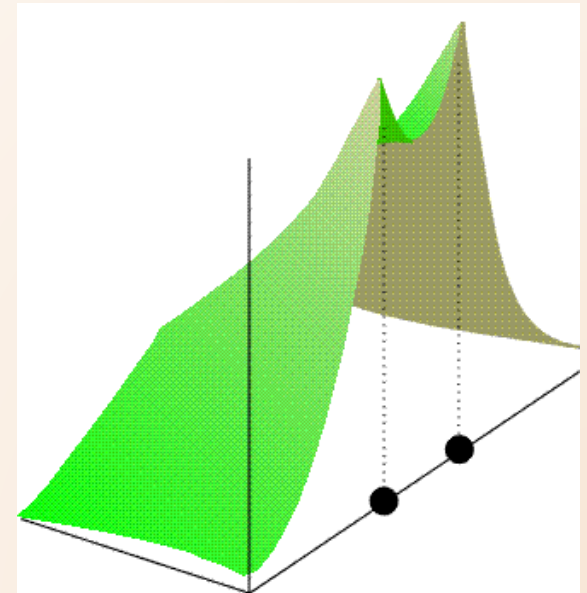
$$\Psi_+ = N_+ [\Psi_{\text{H}1s\text{A}} + \Psi_{\text{H}1s\text{B}}]$$

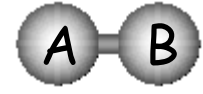
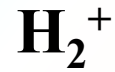
N_+ è la costante di normalizzazione



Densità elettronica calcolata dall'orbitale molecolare **legante** Ψ_+ in H_2^+ .

Tale densità è proporzionale a Ψ_+^2 .

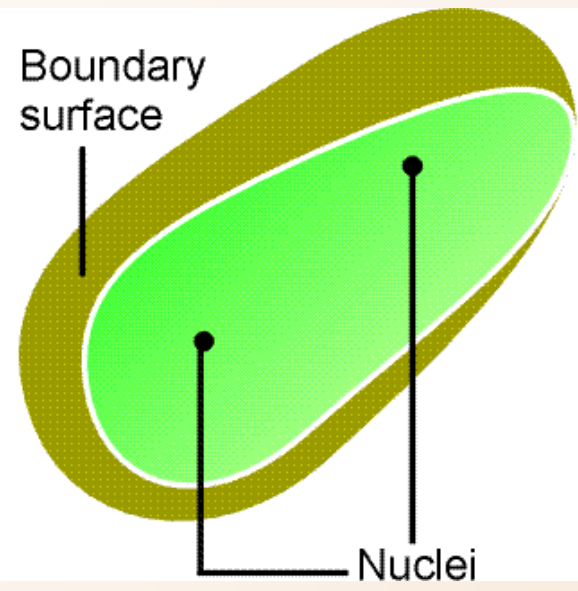
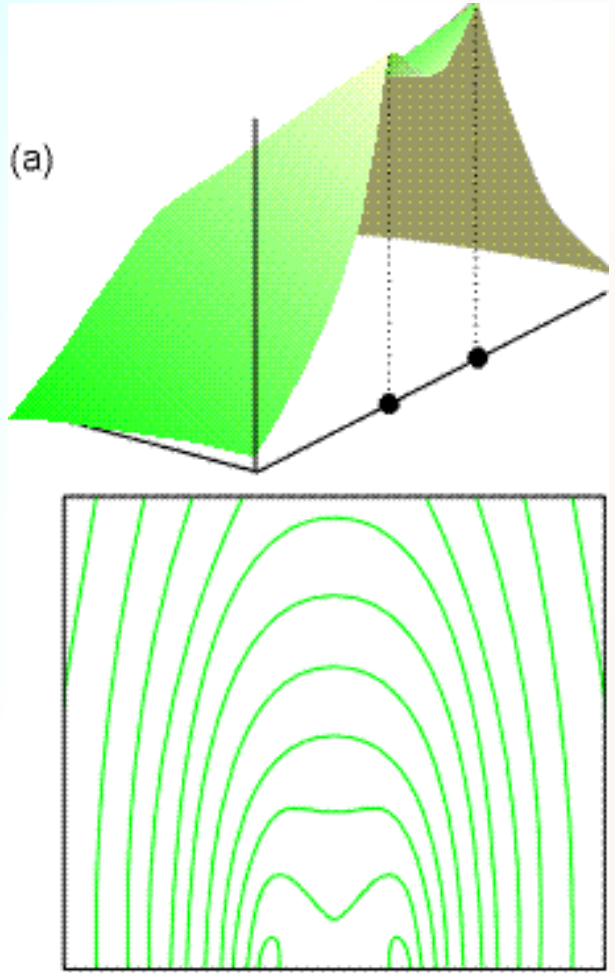




simmetria (atomi uguali)

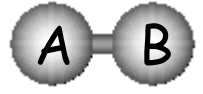
$$\Psi_+ = N_+ [\Psi_{\text{H}1s\text{A}} + \Psi_{\text{H}1s\text{B}}]$$

N_+ è la costante di normalizzazione

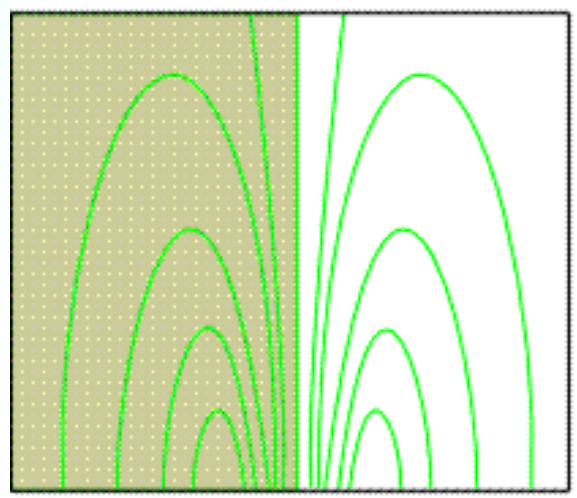
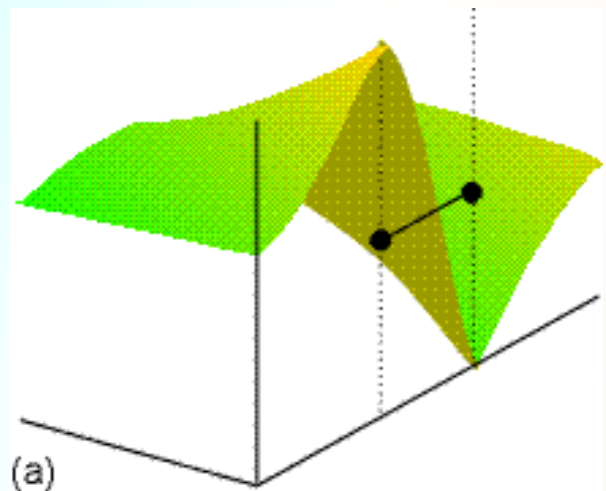


Un'altra rappresentazione grafica:
Superficie di confine del MO Ψ_+
L'orbitale ha simmetria cilindrica.

H_2^+



simmetria (atomi uguali)



$$\Psi_- = N_- [\Psi_{H1sA} - \Psi_{H1sB}]$$

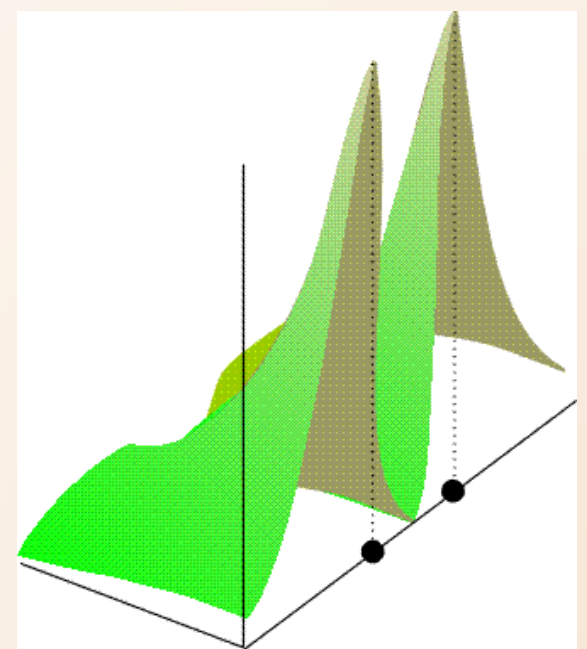
N_- è la costante di normalizzazione

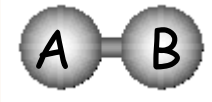
Densità elettronica calcolata dall'orbitale molecolare

antilegante Ψ_-

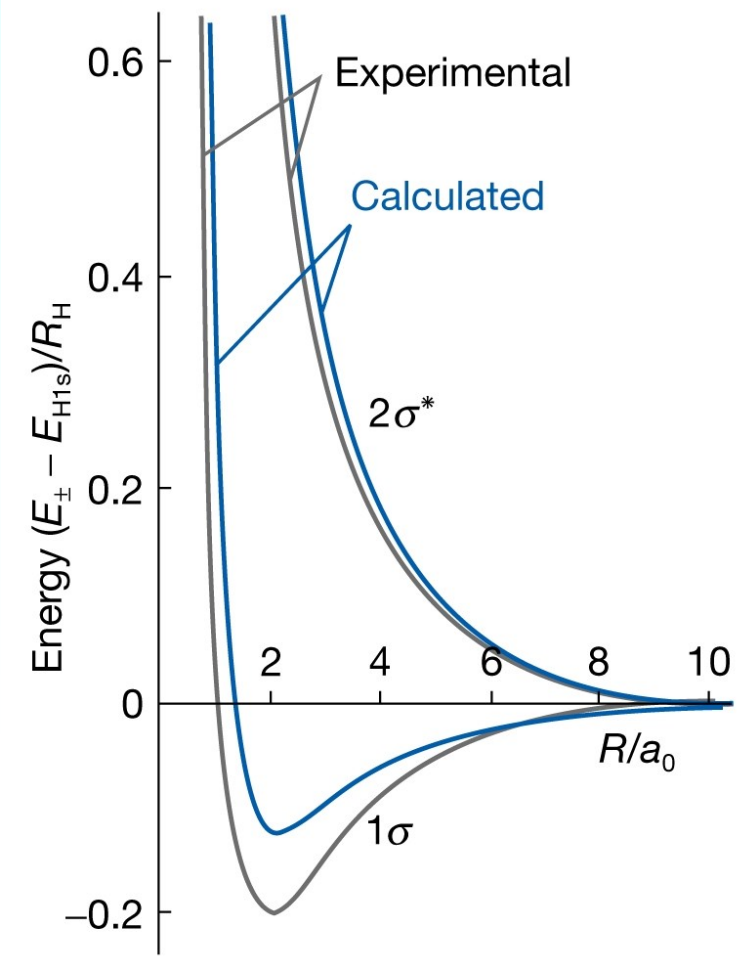
in H_2^+ .

Tale densità è proporzionale a Ψ_-^2 .





simmetria (atomi uguali)



$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{\text{H}1\text{sA}} + \Psi_{\text{H}1\text{sB}}]$$

$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{\text{H}1\text{sA}} - \Psi_{\text{H}1\text{sB}}]$$

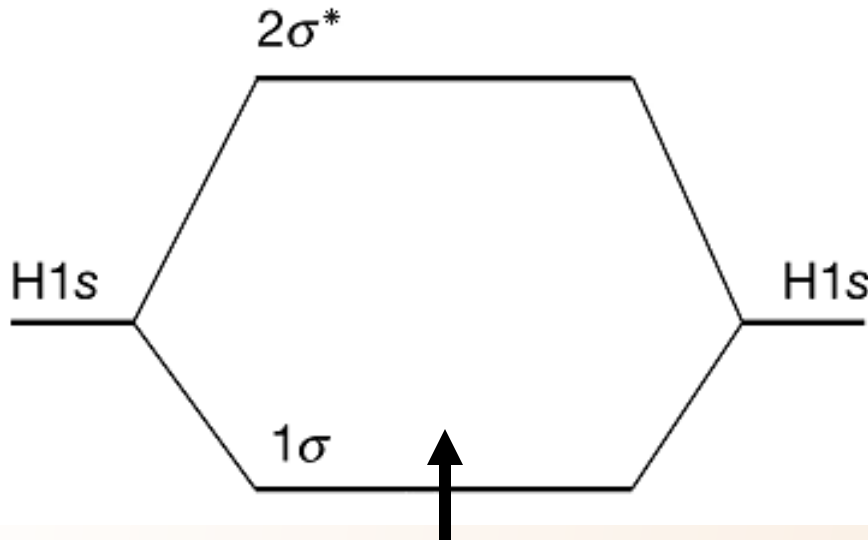
N_+ N_- sono le costanti di normalizzazione

1σ = orbitale molecolare di **legame**
 $2\sigma^*$ = orbitale molecolare di **antilegame**

H_2^+  simmetria (atomi uguali)

$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{\text{H}1s\text{A}} + \Psi_{\text{H}1s\text{B}}] \quad N_+ \text{ costante di normalizzazione}$$

$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{\text{H}1s\text{A}} - \Psi_{\text{H}1s\text{B}}] \quad N_- \text{ costante di normalizzazione}$$

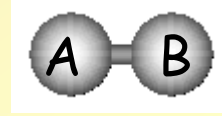
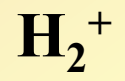


Configurazione elettronica
dello stato fondamentale:
 $1\sigma^1$

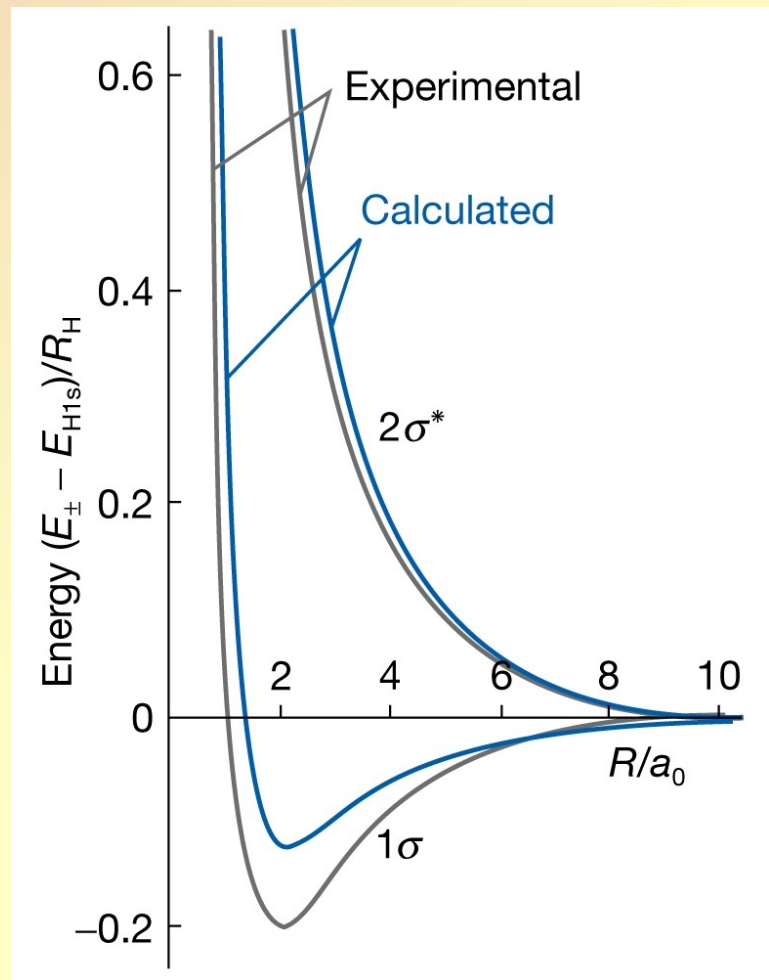
Struttura Molecolare

Molecole biatomiche omonucleari

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)



simmetria (atomi uguali)



$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{H1sA} + \Psi_{H1sB}]$$

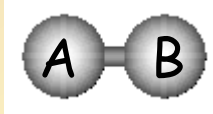
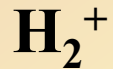
$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{H1sA} - \Psi_{H1sB}]$$

N_+ N_- sono le costanti di normalizzazione

1σ = orbitale molecolare di **legame**
 $2\sigma^*$ = orbitale molecolare di **antilegame**

Molecole biatomiche omonucleari

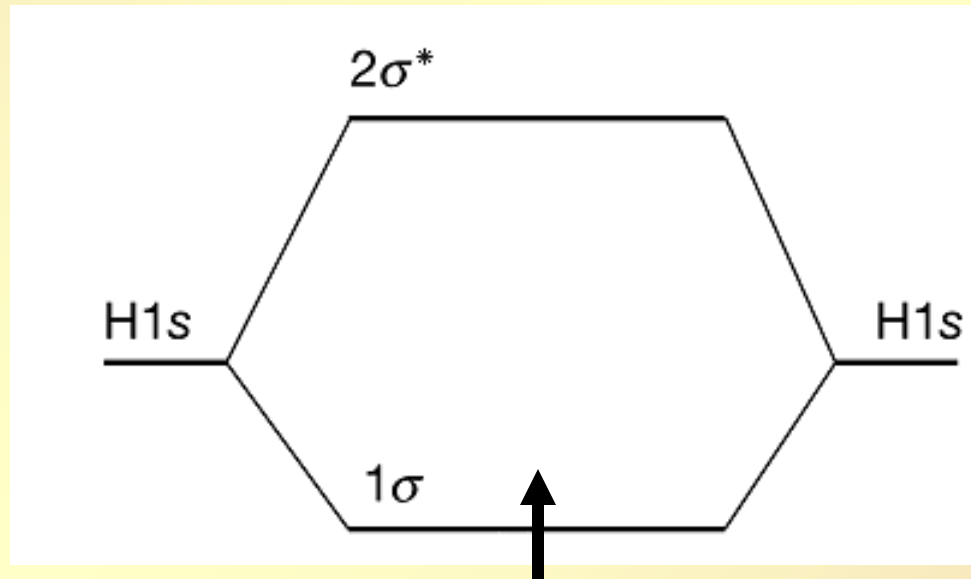
Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)



simmetria (atomi uguali)

$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{H1sA} + \Psi_{H1sB}] \quad N_+ \text{ costante di normalizzazione}$$

$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{H1sA} - \Psi_{H1sB}] \quad N_- \text{ costante di normalizzazione}$$



Configurazione elettronica dello stato fondamentale:
 $1\sigma^1$

Molecole biatomiche omonucleari

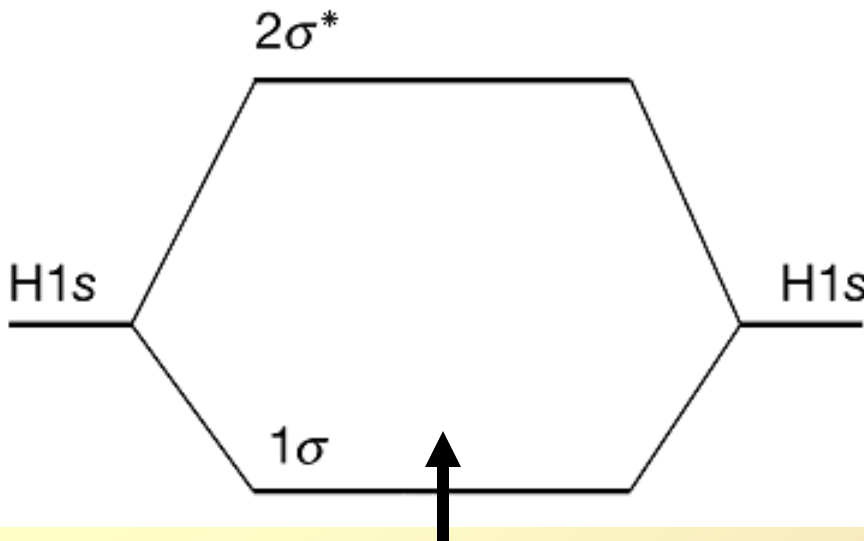
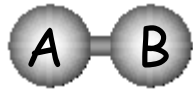
Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Definizione di
ORDINE DI LEGAME

Ordine di legame $b = \frac{1}{2} (n - n^*)$

n = numero di elettroni in orbitali di **legame**
 n^* = numero di elettroni in orbitali di **antilegame**

H_2^+



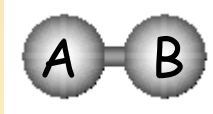
Ordine di legame $b = \frac{1}{2}$

Configurazione elettronica
dello stato fondamentale:
 $1\sigma^1$

Molecole biatomiche omonucleari

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

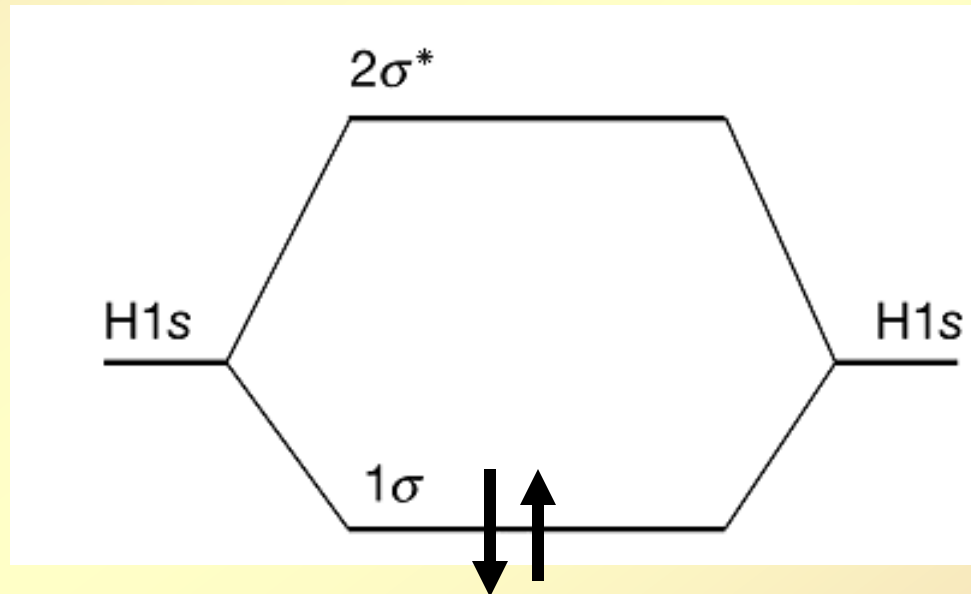
H_2



simmetria (atomi uguali)

$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{H1sA} + \Psi_{H1sB}] \quad N_+ \text{ costante di normalizzazione}$$

$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{H1sA} - \Psi_{H1sB}] \quad N_- \text{ costante di normalizzazione}$$



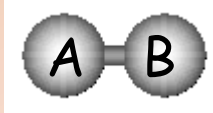
Ordine di legame $b = 1$

Configurazione elettronica dello stato fondamentale:
 $1\sigma^2$

Molecole biatomiche omonucleari

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

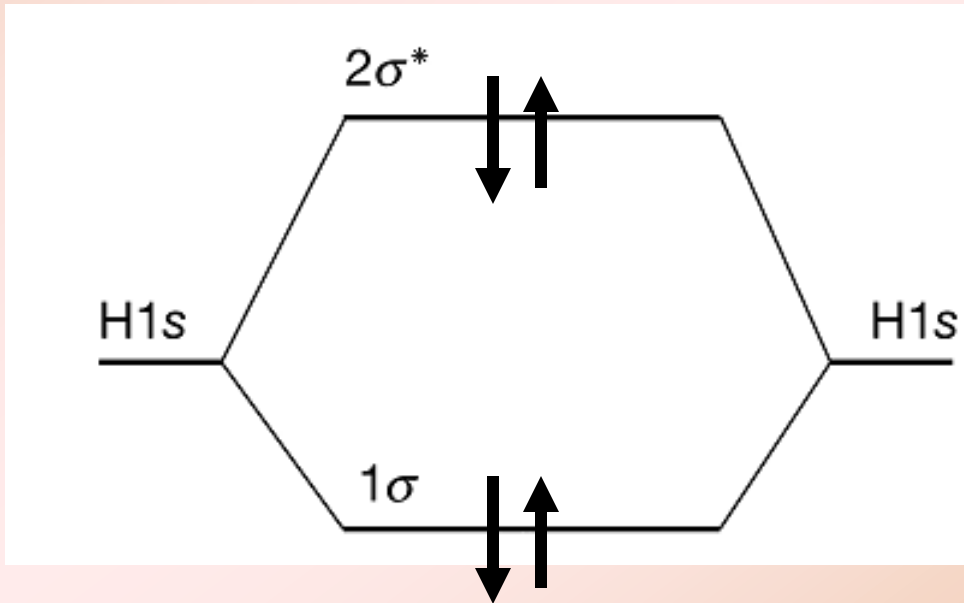
He_2



simmetria (atomi uguali) He_2 ha 4 elettroni.

$$1\sigma = \Psi_+ = N_+ [\Psi_{\text{He}1sA} + \Psi_{\text{He}1sB}] \quad N_+ \text{ costante di normalizzazione}$$

$$2\sigma^* = \Psi_- = N_- [\Psi_{\text{He}1sA} - \Psi_{\text{He}1sB}] \quad N_- \text{ costante di normalizzazione}$$



Configurazione elettronica dello stato fondamentale:
 $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

La molecola non è stabile

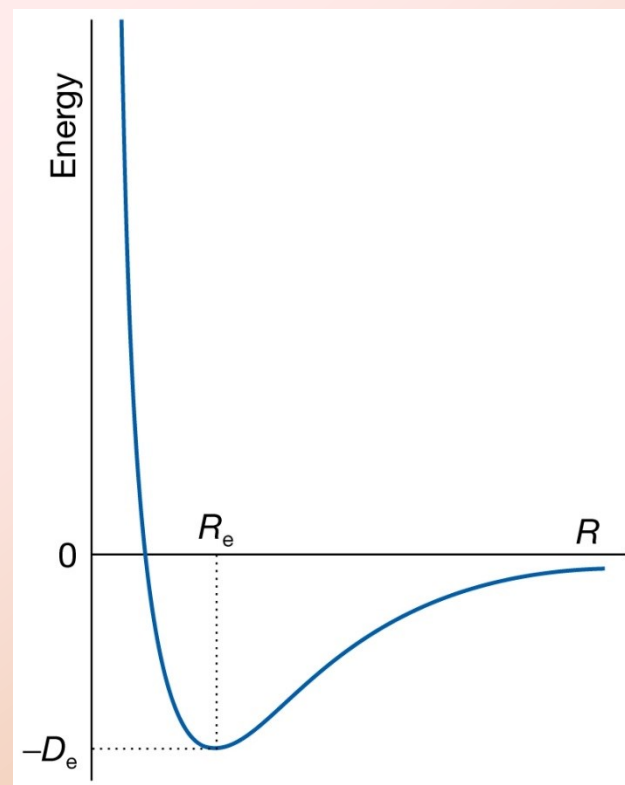
Ordine di legame $b = 0$

Molecole biatomiche omonucleari

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Correlazione tra ordine di legame b e distanza di equilibrio

legame	ordine di legame b	R_e in pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	154
CC	2	134
CC	3	120



Molecole biatomiche omonucleari

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

la molecola di He_2 non si può formare, perché si riempiono gli OM sia di **legame** che di **antilegame**: questo dipende dal fatto che l'atomo di He ha un **guscio (shell) completo**.

Gli orbitali molecolari degli shell completi **non** contribuiscono al legame.

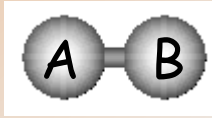
Per questo motivo di solito tali orbitali non vengono disegnati negli schemi dei livelli di energia.

Con il **Li** si inizia un nuovo shell. Gli orbitali degli shell non completi **contribuiscono** al legame, e tali gusci si chiamano quindi **gusci (shell) di valenza**.

Molecole biatomiche omonucleari

Orbitali atomici e molecolari degli elementi della seconda riga

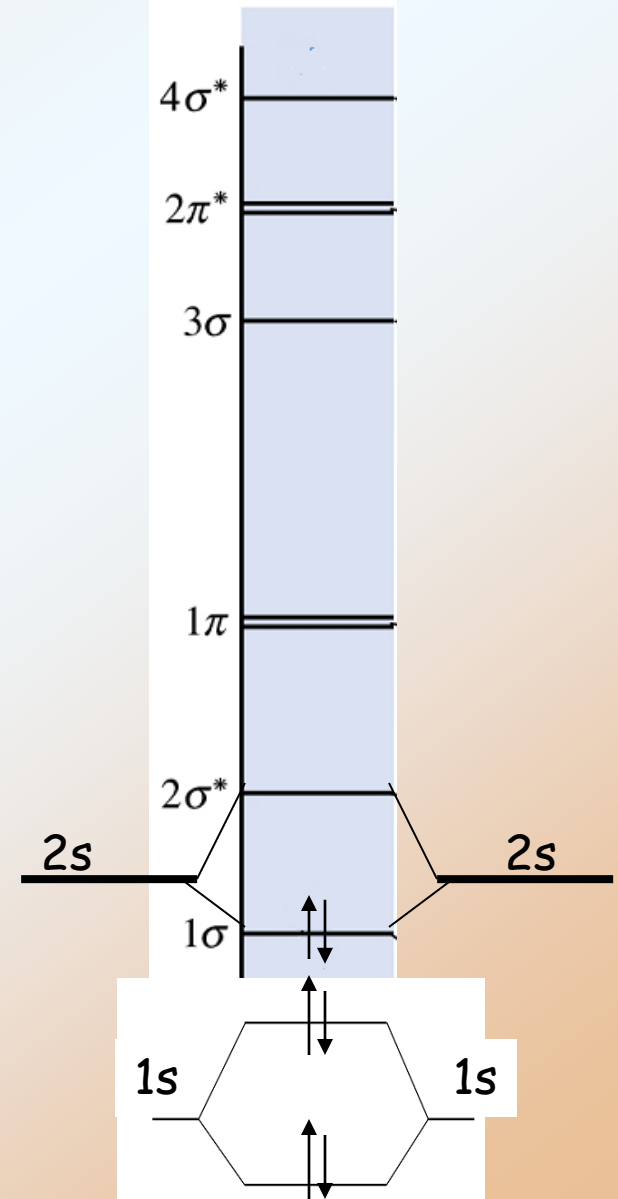
Li_2



simmetria (atomi uguali)

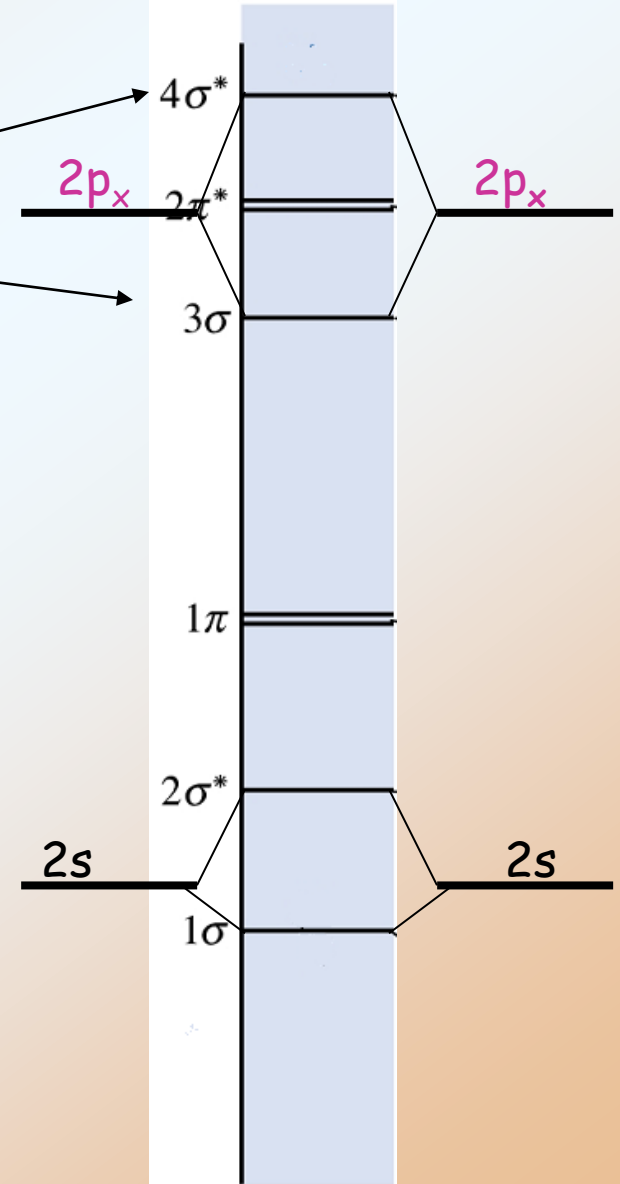
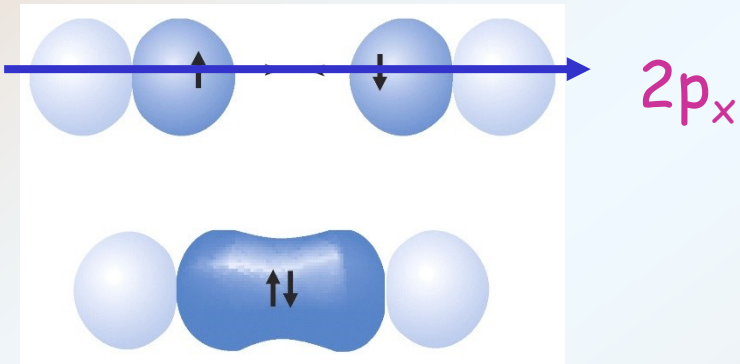
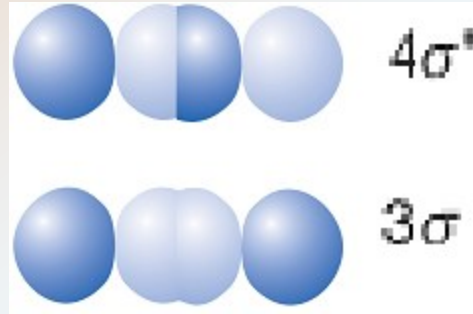
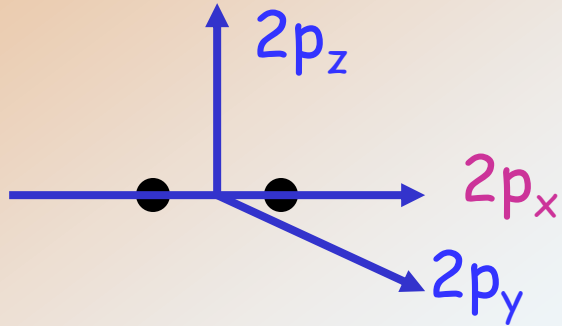
Ordine di legame $b = 1$

Configurazione elettronica dello stato fondamentale:



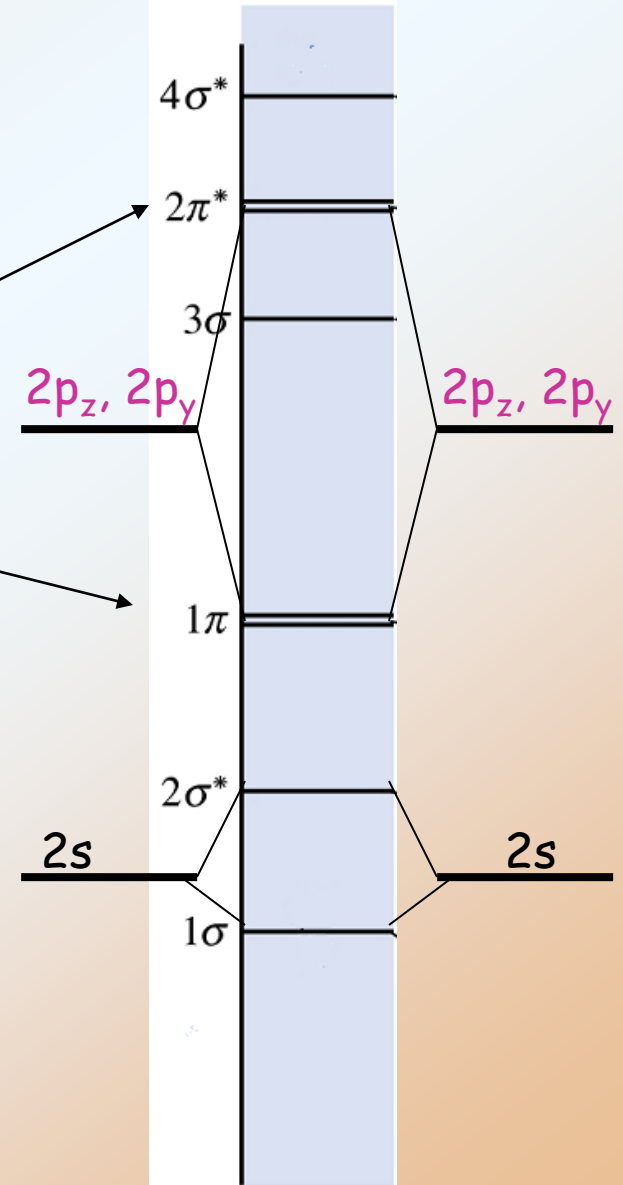
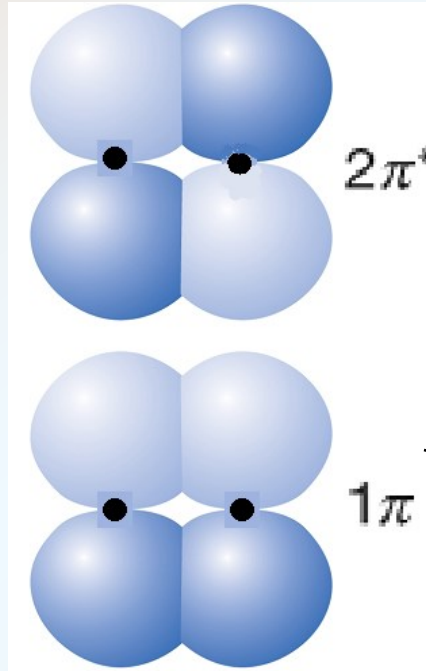
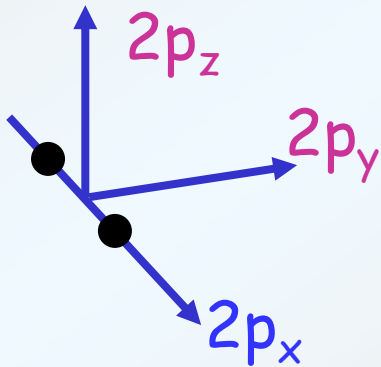
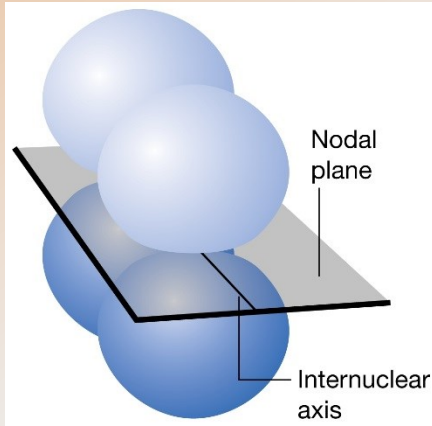
Molecole biatomiche omonucleari

Orbitali atomici e molecolari degli elementi della seconda riga



Molecole biatomiche omonucleari

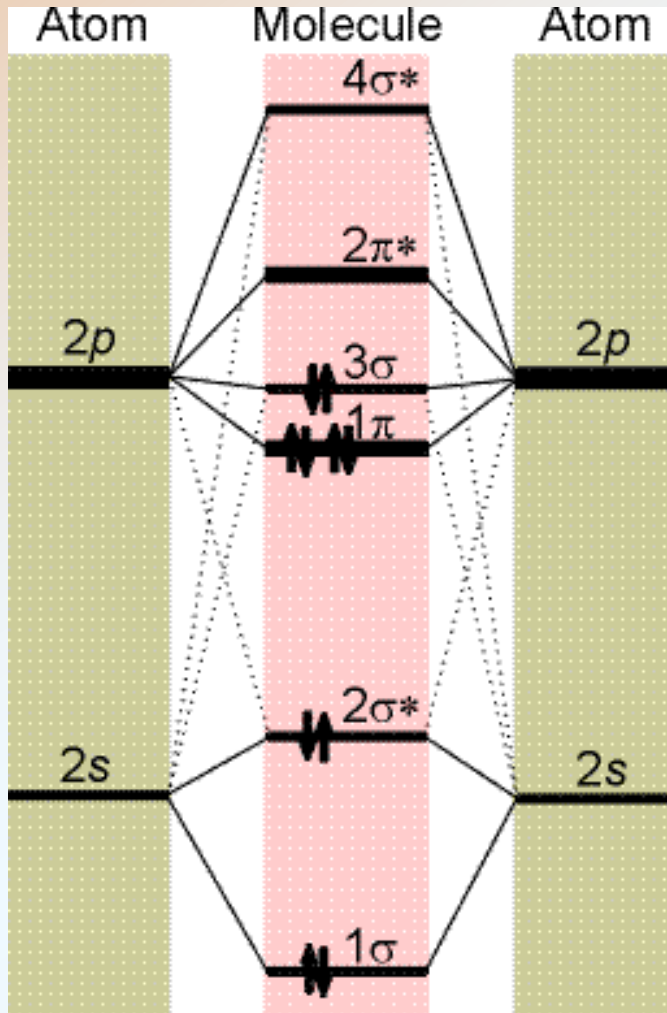
Orbitali atomici e molecolari degli elementi della seconda riga



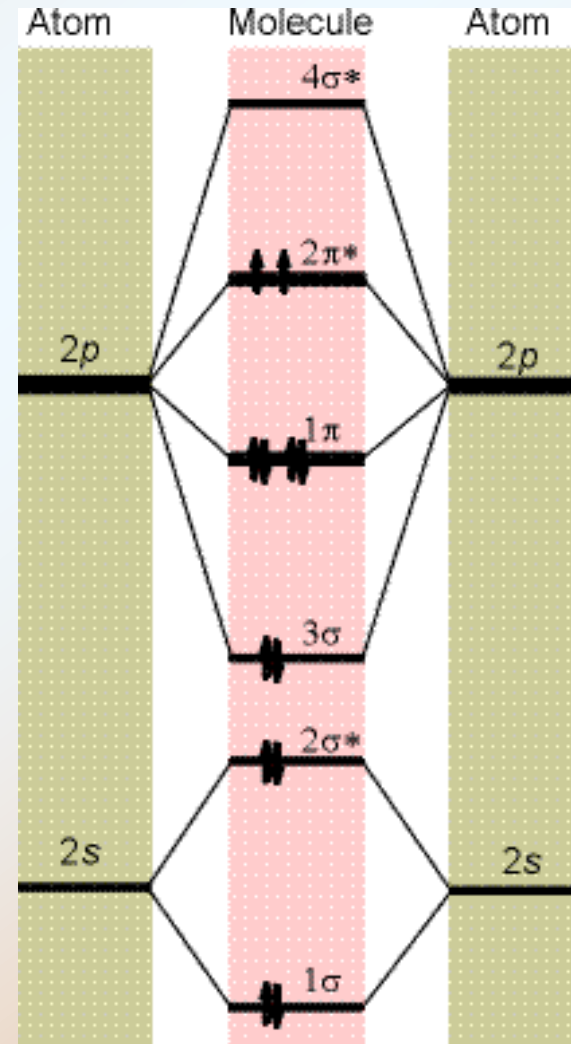
Molecole biatomiche omonucleari

Orbitali molecolari degli elementi della seconda riga

da Li_2 fino a N_2

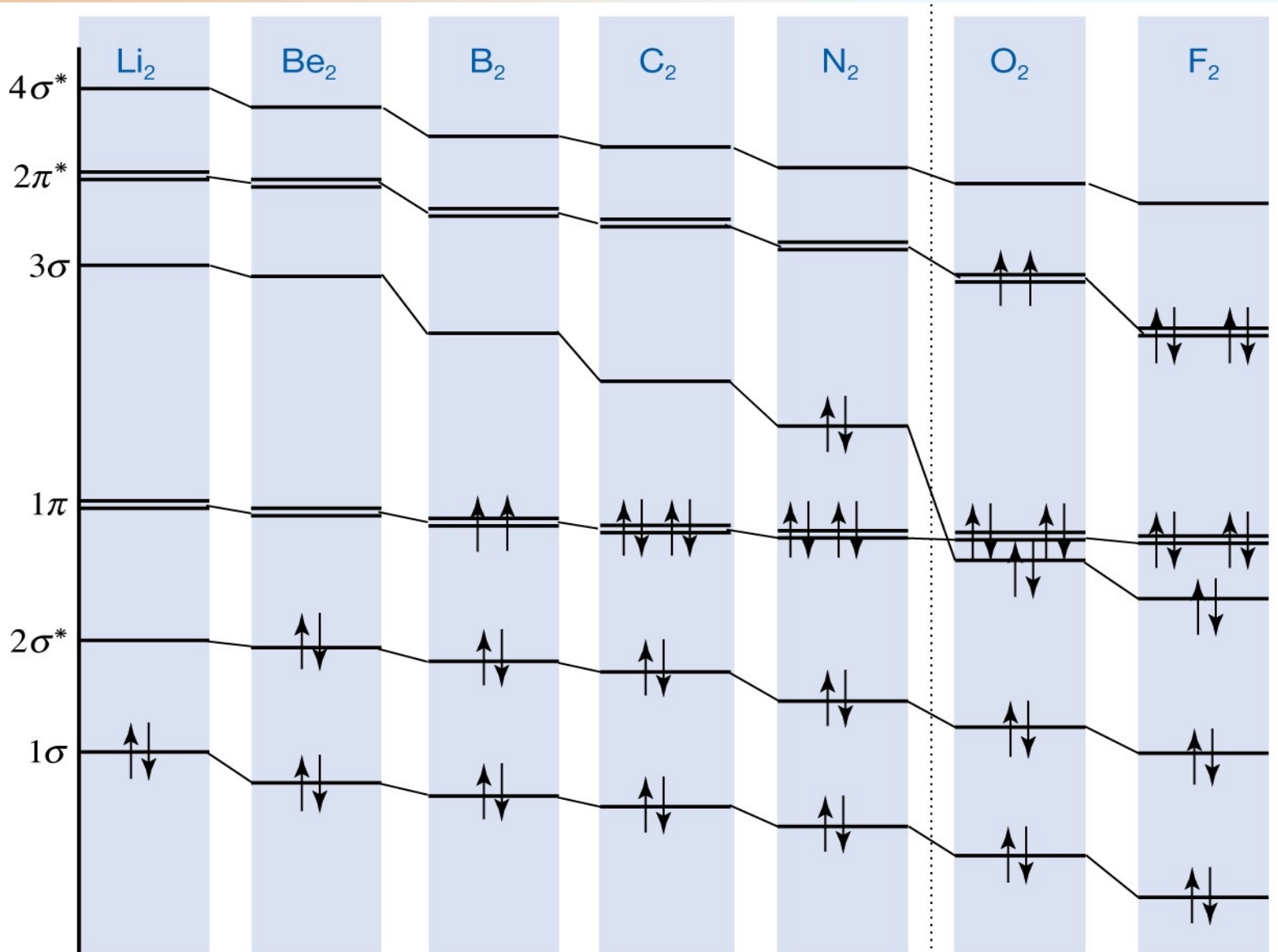


per O_2 e F_2



Molecole biatomiche omonucleari

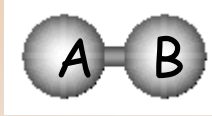
Orbitali molecolari degli elementi della seconda riga



Molecole biatomiche omonucleari

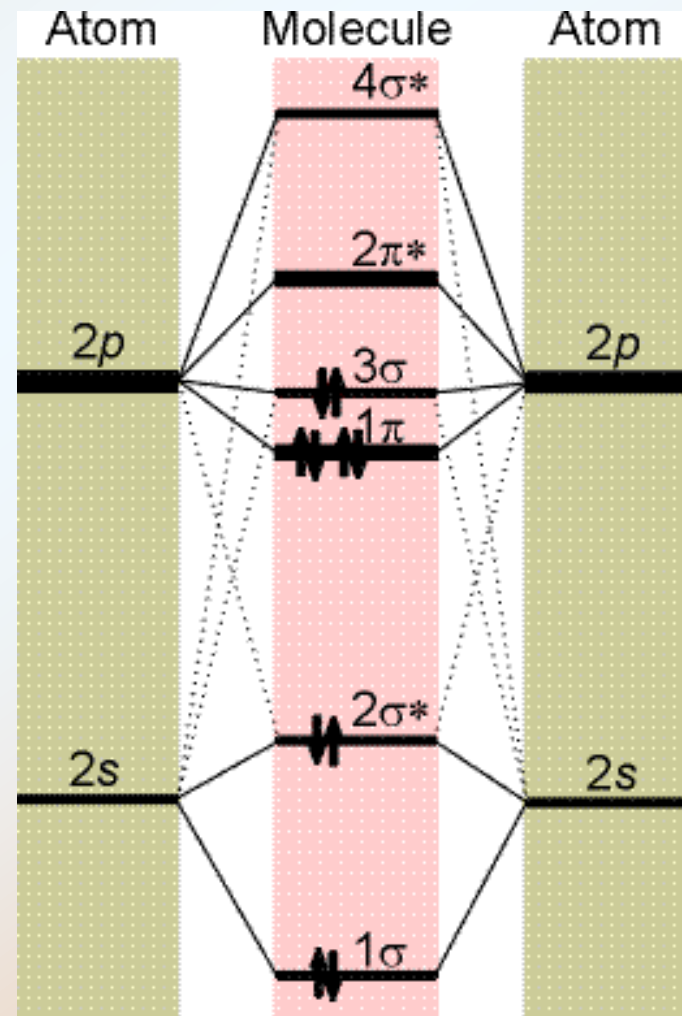
Orbitali molecolari degli elementi della seconda riga

N_2



Ordine di legame $b = 3$

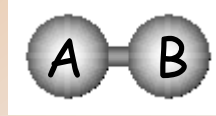
Configurazione elettronica dello stato fondamentale:
 $[He_2] 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$



Molecole biatomiche omonucleari

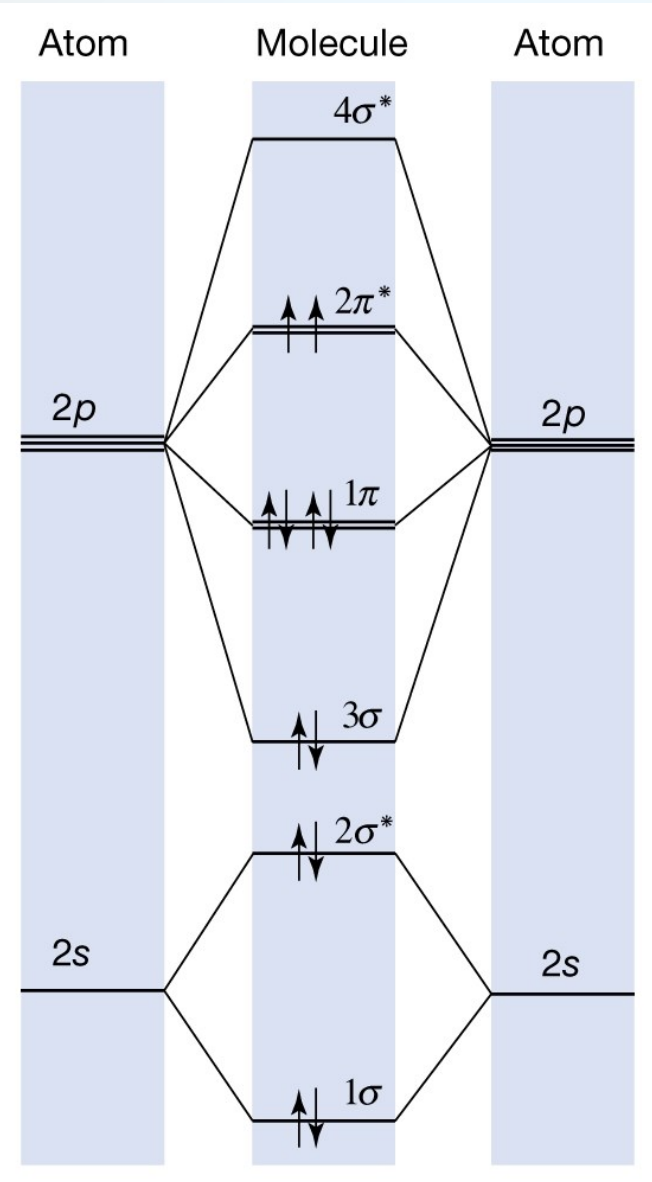
Orbitali molecolari degli elementi della seconda riga

O_2



Ordine di legame $b = 2$

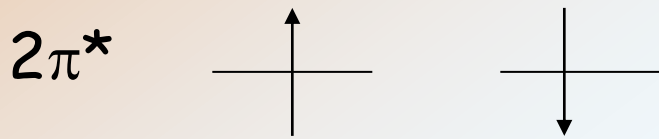
Configurazione elettronica dello stato fondamentale:
 $[He_2] 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$



Molecole biatomiche omonucleari

Orbitali molecolari degli elementi della seconda riga

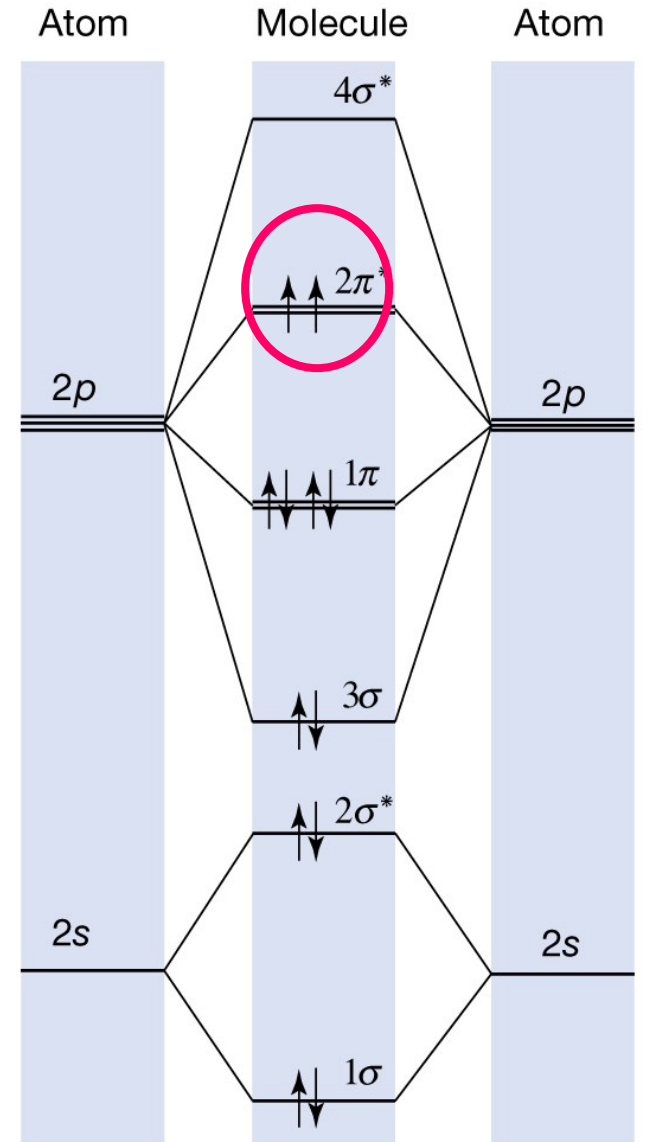
L'ossigeno O_2 è paramagnetico: $S=1$



Singoletto
energia più alta



Tripletto
energia più bassa



L'ossigeno in stato di singoletto è estremamente reattivo.

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

In Chapter 9 we used the hydrogenic atomic orbitals and the building-up principle to deduce the ground electronic configurations of many-electron atoms. We now do the same for many-electron diatomic molecules by using the H_2^+ molecular orbitals as a basis for their discussion. The general procedure is to construct molecular orbitals by combining the available atomic orbitals:

1. The electrons supplied by the atoms are accommodated in the orbitals so as to achieve the lowest overall energy subject to the constraint of the Pauli exclusion principle, that no more than two electrons may occupy a single orbital (and then must be paired).

Building-up
principle for
molecules

2. If several degenerate molecular orbitals are available, electrons are added singly to each individual orbital before doubly occupying any one orbital (because that minimizes electron–electron repulsions).

3. According to Hund's maximum multiplicity rule (Section 9.4d), if two electrons do occupy different degenerate orbitals, then a lower energy is obtained if they do so with parallel spins.

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

(a) σ Orbitals

Consider H_2 , the simplest many-electron diatomic molecule. Each H atom contributes a $1s$ orbital (as in H_2^+), so we can form the $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ orbitals from them, as we have seen already. At the experimental internuclear separation these orbitals will have the energies shown in Fig. 10.24, which is called a **molecular orbital energy level diagram**. Note that from two atomic orbitals we can build two molecular orbitals. In general, from N atomic orbitals we can build N molecular orbitals.

There are two electrons to accommodate, and both can enter $1\sigma_g$ by pairing their spins, as required by the Pauli principle (just as for atoms, Section 9.4b). The ground-state configuration is therefore $1\sigma_g^2$ and the atoms are joined by a bond consisting of an electron pair in a bonding σ orbital. This approach shows that an electron pair, which was the focus of Lewis's account of chemical bonding, represents the maximum number of electrons that can enter a bonding molecular orbital.

The same argument explains why He does not form diatomic molecules. Each He atom contributes a $1s$ orbital, so $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ molecular orbitals can be constructed. Although these orbitals differ in detail from those in H_2 , their general shapes are the same and we can use the same qualitative energy level diagram in the discussion. There are four electrons to accommodate. Two can enter the $1\sigma_g$ orbital, but then it is full, and the next two must enter the $1\sigma_u$ orbital (Fig. 10.25). The ground electronic configuration of He_2 is therefore $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$. We see that there is one bond and one antibond. Because $1\sigma_u$ is raised in energy relative to the separate atoms more than $1\sigma_g$ is lowered, an He_2 molecule has a higher energy than the separated atoms, so it is unstable relative to them.

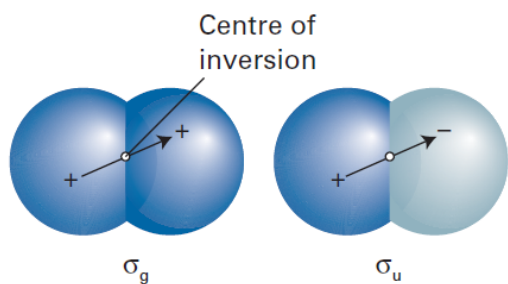


Fig. 10.23 The parity of an orbital is even (g) if its wavefunction is unchanged under inversion through the centre of symmetry of the molecule, but odd (u) if the wavefunction changes sign. Heteronuclear diatomic molecules do not have a centre of inversion, so for them the g, u classification is irrelevant.

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

A general principle of molecular orbital theory is that *all orbitals of the appropriate symmetry* contribute to a molecular orbital. Thus, to build σ orbitals, we form linear combinations of all atomic orbitals that have cylindrical symmetry about the inter-nuclear axis. These orbitals include the 2s orbitals on each atom and the $2p_z$ orbitals on the two atoms (Fig. 10.26). The general form of the σ orbitals that may be formed is therefore

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} + c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \quad (10.16)$$

From these four atomic orbitals we can form four molecular orbitals of σ symmetry by an appropriate choice of the coefficients c .

The procedure for calculating the coefficients will be described in Section 10.6. At this stage we adopt a simpler route, and suppose that, because the 2s and $2p_z$ orbitals have distinctly different energies, they may be treated separately. That is, the four σ orbitals fall approximately into two sets, one consisting of two molecular orbitals of the form

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} \quad (10.17a)$$

and another consisting of two orbitals of the form

$$\psi = c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \quad (10.17b)$$

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Because atoms A and B are identical, the energies of their 2s orbitals are the same, so the coefficients are equal (apart from a possible difference in sign); the same is true of the $2p_z$ orbitals. Therefore, the two sets of orbitals have the form $\chi_{A2s} \pm \chi_{B2s}$ and $\chi_{A2p_z} \pm \chi_{B2p_z}$.

The 2s orbitals on the two atoms overlap to give a bonding and an antibonding σ orbital ($1\sigma_g$ and $1\sigma_u$, respectively) in exactly the same way as we have already seen for 1s orbitals. The two $2p_z$ orbitals directed along the internuclear axis overlap strongly. They may interfere either constructively or destructively, and give a bonding or antibonding σ orbital (Fig. 10.27). These two σ orbitals are labelled $2\sigma_g$ and $2\sigma_u$, respectively. In general, note how the numbering follows the order of increasing energy.

Homonuclear diatomic molecules (e-1)

Photoelectron Spectroscopy

Spettroscopia Fotoelettronica (PES):

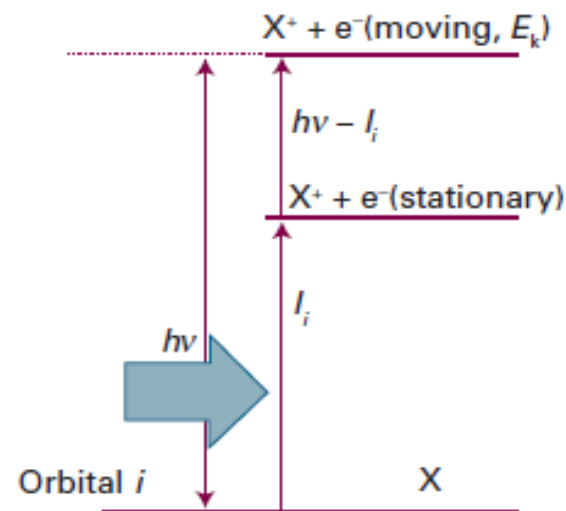
misura le energie di ionizzazione delle molecole quando gli elettroni vengono espulsi (partendo da orbitali molecolari differenti) a causa dell'assorbimento di un fotone di energia nota.

Si può usare tale energia per misurare l'energia degli orbitali molecolari. Per la **conservazione dell'energia**

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I$$

Ma gli elettroni possono provenire da diversi orbitali molecolari, ognuno con la propria energia di ionizzazione I_i . Dunque

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i$$



An incoming photon carries an energy $h\nu$; an energy I_i is needed to remove an electron from an orbital i , and the difference appears as the kinetic energy of the electron.

Homonuclear diatomic molecules (e-2)

Photoelectron Spectroscopy

Spettroscopia Fotoelettronica (PES):

dall'eq.:

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i$$

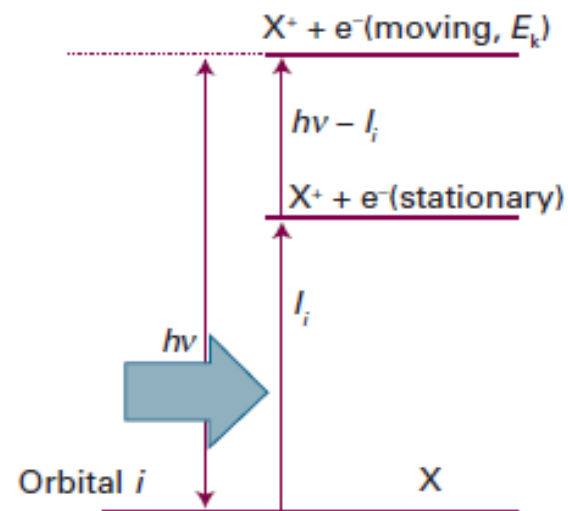
nota ν e misurando l' E_{cinetica} degli elettroni emessi si ottengono le $E_{\text{ionizzazione}} = I_i$.

Si ritiene valido poi il **Teorema di Koopman** che afferma che:

L'energia di ionizzazione è uguale all'energia dell'orbitale molecolare da cui l'elettrone proviene, cioè :

$$I_i = -\epsilon_i$$

(il teorema trascura il fatto che la ionizzazione della molecola provoca un riaggiustamento degli altri elettroni, ed è dunque una approssimazione)



An incoming photon carries an energy $h\nu$; an energy I_i is needed to remove an electron from an orbital i , and the difference appears as the kinetic energy of the electron.

Homonuclear diatomic molecules (e-3)

Photoelectron Spectroscopy

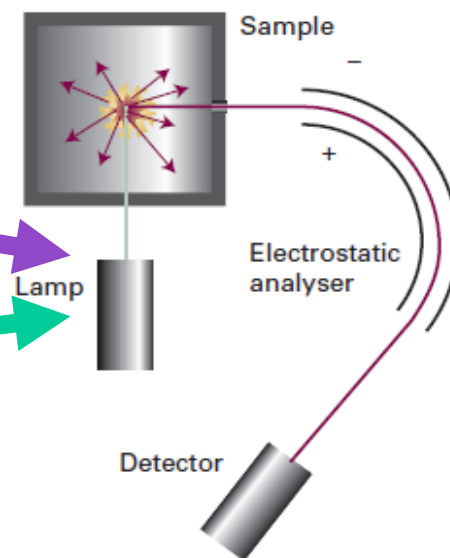
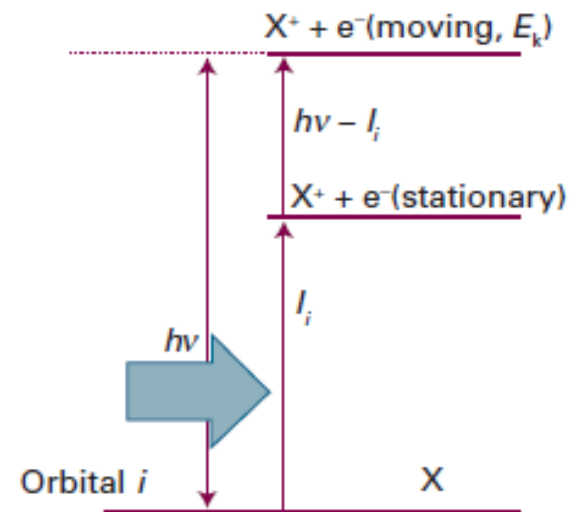
Spettroscopia Fotoelettronica (PES):

frequenze della radiazione necessarie :
corrispondenti a parecchi eV.

riga He (I): ($1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$) $\lambda = 58.43 \text{ nm}$
corrispondente a 21.22 eV

spettroscopia UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy)

raggi X:
spettroscopia XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

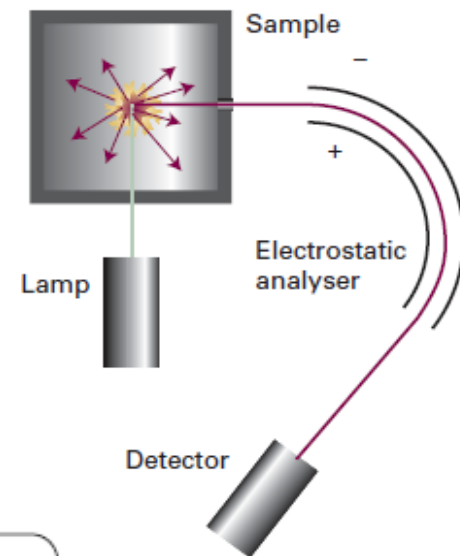


Homonuclear diatomic molecules (e-4)

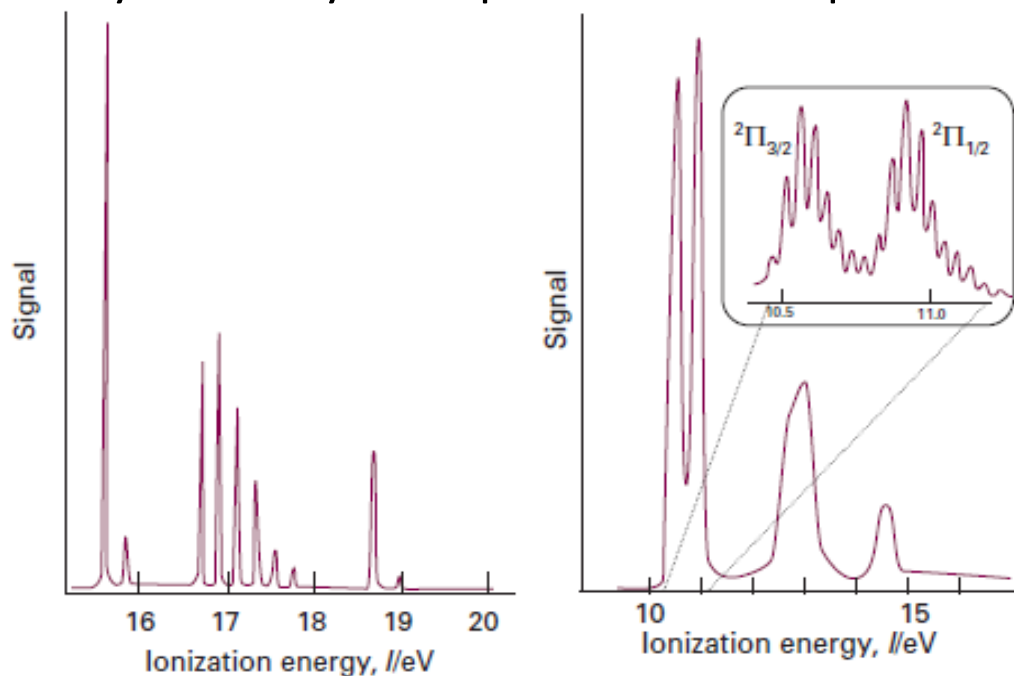
Spettroscopia Fotoelettronica (PES):

STRUMENTAZIONE

A photoelectron spectrometer consists of a source of ionizing radiation (such as a helium discharge lamp for UPS and an X-ray source for XPS), an electrostatic analyser, and an electron detector. The deflection of the electron path caused by the analyser depends on their speed.



ESEMPI DI SPETTRI PES (UPS)



The UV photoelectron spectrum of N₂

and of Br₂

Hetero-nuclear diatomic molecules (1)

Key points

- (a) A polar bond can be regarded as arising from a molecular orbital that is concentrated more on one atom than its partner.
- (b) The electronegativity of an element is a measure of the power of an atom to attract electrons to itself when it is part of a compound.
- (c) The variation principle provides a criterion of acceptability of an approximate wavefunction.

Legami polari

distribuzione elettronica elettroni di legami non simmetrica.

Ho 2 elettroni in un orbitale molecolare legante avente espressione:

$$\Psi = c_A A + c_B B$$

con coefficienti diversi ($c_A \neq c_B$)

- $100 \times |c_A|^2$ è la percent. di orbitale atomico A nell'orb. molecolare
- $100 \times |c_B|^2$ è la percent. di orbitale atomico B nell'orb. molecolare

Hetero-nuclear diatomic molecules (2)

Legami polari

Ho 2 elettroni in un orbitale molecolare legante avente espressione:

con coefficienti diversi ($c_A \neq c_B$)
$$\Psi = c_A A + c_B B$$

Un legame **NON** polare ha $|c_A|^2 = |c_B|^2$

Un legame **IONICO** ha $c_A = 0$, $c_B = 1$ «molecola» A^+B^-

Hetero-nuclear diatomic molecules (3)

Legami polari

Ho 2 elettroni in un orbitale molecolare

legante avente espressione: $\Psi = c_A A + c_B B$

con coefficienti diversi ($c_A \neq c_B$)

Esempio molecola di H-F

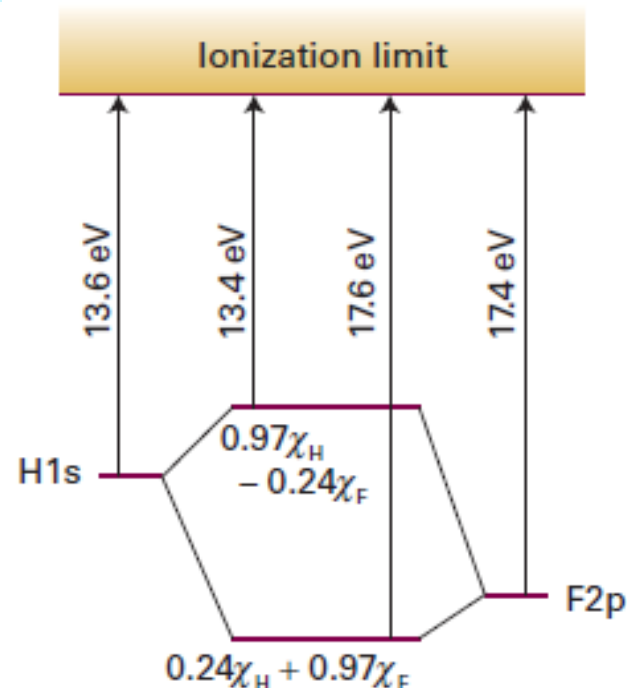
$$\Psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F$$

$$0.97^2 = 0.9409 \quad e \quad 0.24^2 = 0.0576$$

$$0.9409$$

$$0.0576$$

$$0.9985$$



The molecular orbital energy level diagram for HF showing the energy levels calculated for the basis H1s and F2p_z. The energies are shown relative to the ionization limit.

Hetero-nuclear diatomic molecules (4)

Elettronegatività

Parametro introdotto da Linus Pauling per discutere la polarità dei legami covalenti. Indica la capacità di un atomo di attrarre a sé elettroni quando l'atomo è parte di una molecola.

Si indica con la lettera greca χ (CHI)

Secondo PAULING

$$|\chi_A - \chi_B| = \{D_0(AB) - \frac{1}{2}[D_0(AA) + D_0(BB)]\}^{1/2}$$

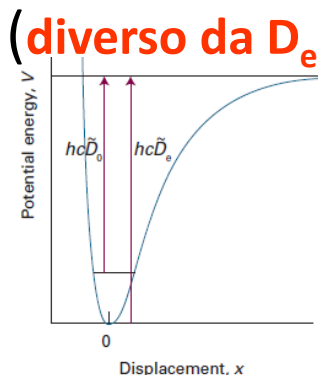
$D_0(AA)$ Energia di dissociazione del legame A-A in eV (**diverso da D_e**)

$D_0(BB)$ Energia di dissociazione del legame B-B

$D_0(AB)$ Energia di dissociazione del legame A-B

Table 10.4* Pauling electronegativities

Element	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0
Cl	3.2
Cs	0.79



Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Ho 2 elettroni in un orbitale molecolare

legante avente espressione: $\Psi = c_A A + c_B B$

con coefficienti diversi ($c_A \neq c_B$)

Secondo MULLIKEN

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ea})$$

I = energia di ionizzazione dell'elemento (in eV)

E_{ea} = affinità elettronica (in eV)

Relazione tra le 2 scale di elettronegatività:

$$\chi_P = 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37$$

Hetero-nuclear diatomic molecules (5 1)

Il principio variazionale

È il punto di partenza teorico attraverso il quale si trovano in modo sistematico gli MO espressi come LCAO.

Enunciato (del Principio Variazionale):

Se una funzione d'onda arbitraria ψ_p viene utilizzata per calcolare l'energia, il valore calcolato non è mai inferiore alla vera energia E_0

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad \text{stato ad energia più bassa}$$

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle}{\langle \psi_p | \psi_p \rangle} \geq E_0$$

ε = rapporto di Rayleigh

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Il principio variazionale

Enunciato (del Principio Variazionale):

Se una funzione d'onda arbitraria ψ_p viene utilizzata per calcolare l'energia, il valore calcolato non è mai inferiore alla vera energia E_0

ψ_p si chiama funzione di prova (trial wavefunction)

rapporto di Rayleigh

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_p \rangle}{\langle \psi_p | \psi_p \rangle} \geq E_0$$

$$\psi_p = \sum_j c_j \varphi_j$$

Il principio implica che, se si variano i coefficienti c_j nella funzione d'onda di prova ψ_p fino a ottenere l'energia più bassa (valutando il valore di attesa dell'hamiltoniano per ciascuna funzione d'onda), allora quei coefficienti saranno i migliori. Potremmo ottenere un'energia inferiore se usassimo una funzione d'onda più complicata (ad esempio, prendendo una combinazione lineare di molti orbitali atomici su ogni atomo), ma avremo l'orbitale molecolare ottimale (con energia minima) che può essere costruito dal **set di base** scelto, il dato set di orbitali atomici.

Il principio variazionale (in generale)

Se ψ_p dipende da parametri, variandoli si può minimizzare il rapporto di Rayleigh migliorando la funzione.

funzione di prova

$$\psi_p = \sum_j c_j \varphi_j$$

è una LCAO di orbitali atomici φ_j

$$\varepsilon = \frac{\left\langle \sum_j c_j \varphi_j \left| \hat{H} \right| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_j c_j \varphi_j \left| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_j c_i \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle}{\sum_{i,j} c_j c_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle}$$

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle = H_{ij}$$

$$\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = S_{ij}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i,j} c_j c_i H_{ij}}{\sum_{i,j} c_j c_i S_{ij}}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i,j} c_j c_i H_{ij}}{\sum_{i,j} c_j c_i S_{ij}}$$

Dobbiamo trovare il minimo di ε derivando rispetto ai c_i e ponendo le derivate a zero.

Con un po' di passaggi per la derivata rispetto a c_k si ottiene la condizione:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = \frac{\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik})}{\sum_{i,j} c_j c_i S_{ij}} = 0$$

Perché il numeratore sia =0 si deve avere la condizione:

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0$$

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0$$

per ogni k

$$\sum_i c_i (H_{i1} - \varepsilon S_{i1}) = 0$$

$$\sum_i c_i (H_{i2} - \varepsilon S_{i2}) = 0$$

$$\sum_i c_i (H_{i3} - \varepsilon S_{i3}) = 0$$

.....

Perché questo sistema di equazioni lineari ed omogenee sia soddisfatto deve essere =0 il determinante dei coefficienti.

$$\det | H_{ik} - \varepsilon S_{ik} | = 0$$

Determinante secolare

$$\det | H_{ik} - \varepsilon S_{ik} | = 0$$

Le radici di ε che soddisfano questa equazione sono i **valori approssimati dell'energia**.

Per ogni valore di ε si ottiene un **set di equazioni** che dà i **coefficienti corrispondenti**.

Il principio variazionale (in generale)

funzione di prova

$$\psi_p = \sum_j c_j \varphi_j$$

è una LCAO di orbitali atomici φ_j

$$\varepsilon = \frac{\left\langle \sum_j c_j \varphi_j \left| \hat{H} \right| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_j c_j \varphi_j \left| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_j c_i \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle}{\sum_{i,j} c_j c_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle}$$

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle = H_{ij}$$

$$\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = S_{ij}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i,j} c_j c_i H_{ij}}{\sum_{i,j} c_j c_i S_{ij}}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

$$\Psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F$$

I coefficienti c_j si trovano risolvendo, come abbiamo appena visto, un sistema di equazioni lineari omogenee aventi come incognite le 2 c_j

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

EQUAZIONI

SECOLARI

The parameter α is called a **Coulomb integral**. It is **negative** and can be interpreted as the energy of the electron when it occupies A (for α_A) or B (for α_B). In a homonuclear diatomic molecule, $\alpha_A = \alpha_B$. The parameter β is called a **resonance integral** (for classical reasons). It vanishes when the orbitals do not overlap, and at equilibrium bond lengths it is normally **negative**.

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

$$\Psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F$$

I coefficienti c_j si trovano risolvendo, come abbiamo appena visto, un sistema di equazioni lineari omogenee aventi come incognite le 2 c_j

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

EQUAZIONI

SECOLARI

The parameter α is called a **Coulomb integral**. It is negative and can be interpreted as the energy of the electron when it occupies A (for α_A) or B (for α_B). In a homonuclear diatomic molecule, $\alpha_A = \alpha_B$. The parameter β is called a **resonance integral** (for classical reasons). It vanishes when the orbitals do not overlap, and at equilibrium bond lengths it is normally negative.

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 + \{2\beta S - (\alpha_A + \alpha_B)\}E + (\alpha_A \alpha_B - \beta^2) = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S \pm \{(\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha_A \alpha_B - \beta^2)\}^{1/2}}{2(1 - S^2)}$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

DETERMINANTE

SECOLARE = 0

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

Troviamo alla fine i 2 valori di E (E_+ ed E_-) che rendono nullo il **DETERMINANTE SECOLARE** e dunque fanno in modo che il sistema di EQUAZIONI SECOLARI abbia almeno una soluzione non tutta nulla.

Per molecole bi-atomiche omonucleari $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

Per molecole bi-atomiche eteronucleari

Con l'approssimazione di

SOVRAPPOSIZIONE=0

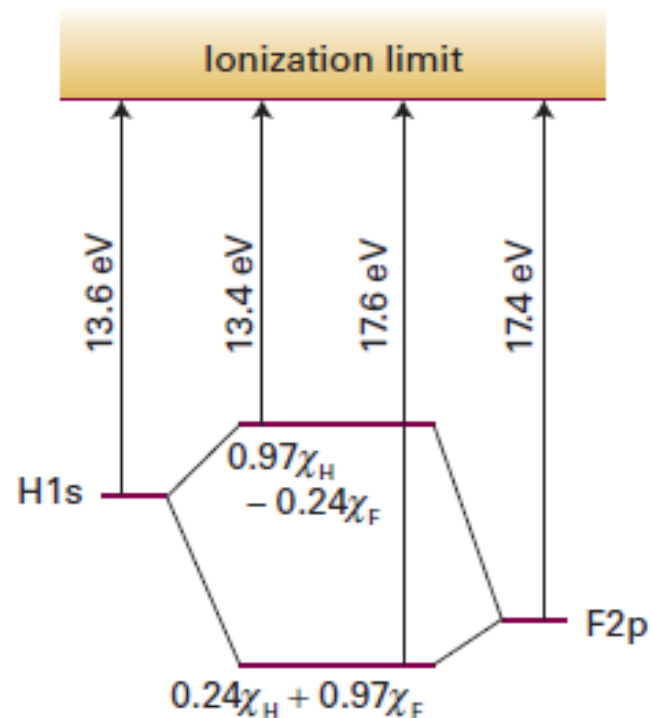
$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

ESEMPIO n. 1

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Le energie di ionizzazione degli elettroni H1s e F2p sono rispettivamente di 13,6 eV e 17,4 eV. Pertanto, per calcolare le energie degli orbitali di legame e di antilegame in HF (utilizzando come base orbitali H1s e F2p_z) poniamo $\alpha_H = -13,6$ eV e $\alpha_F = -17,4$ eV. Prendiamo $\beta = -1,0$ eV come valore tipico e $S=0$. Sostituendo questi valori nell'eqn. Qui sopra otteniamo $E_+ = -17,6$ eV ed $E_- = -13,4$ eV (vedere la figura). Se avessimo usato $S = 0.2$ (un altro valore tipico), avremmo ottenuto $E_+ = -18.9$ eV ed $E_- = -13.0$ eV.



Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

ESEMPIO n. 2

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

L'energia di ionizzazione del Cl è 13.1 eV; trovate le energie degli orbitali molecolari σ nella molecola di HCl usando $\beta = -1.0$ eV e $S=0$ (nessuna sovrapposizione tra gli orbitali atomici)

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

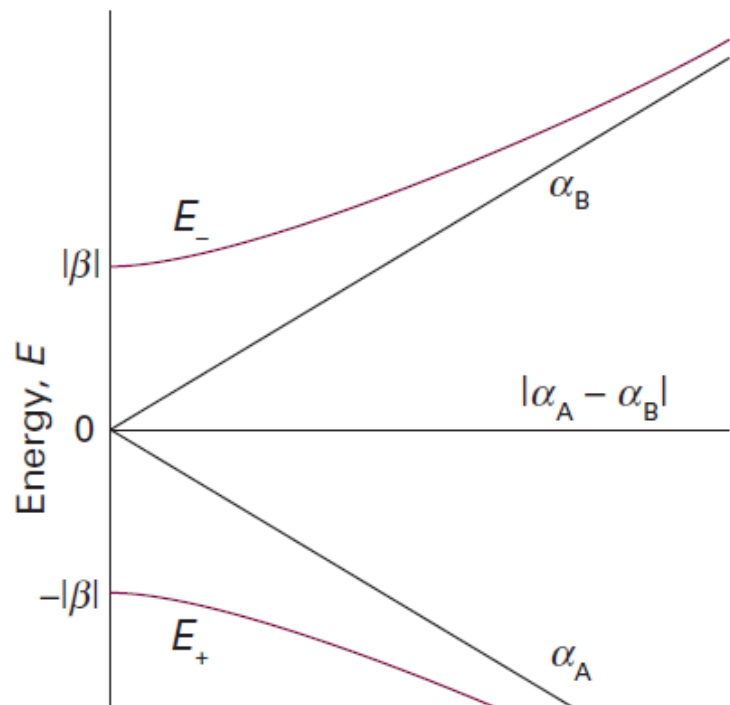
Troviamo alla fine i 2 valori di E (E_+ ed E_-) che rendono nullo il **DETERMINANTE SECOLARE** e dunque fanno in modo che il sistema di EQUAZIONI SECOLARI abbia almeno una soluzione non tutta nulla.

$$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$$

$$E_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

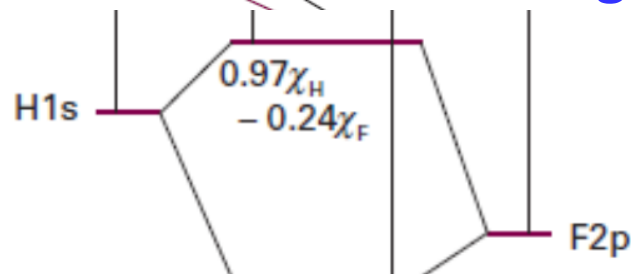
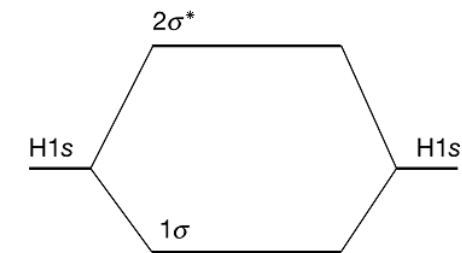
$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$



$$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$$

$$E_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B}$$

Gli effetti leganti e antileganti più forti si ottengono quando i due orbitali che contribuiscono hanno energie strettamente simili.



Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

I valori dei coefficienti nella combinazione lineare nella equazione degli orbitali molecolari LCAO per un legame polare

$$\psi = c_A A + c_B B$$

Si ottengono risolvendo le equazioni secolari utilizzando le due energie ottenute dal determinante secolare. L'energia inferiore, E_+ , fornisce i coefficienti per l'**orbitale molecolare legante**, l'energia superiore, E_- , i coefficienti per l'**orbitale molecolare antilegante**. Le equazioni secolari danno espressioni per il rapporto dei coefficienti. Quindi, la prima delle due equazioni secolari

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

dà

$$c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)c_A$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

LE FUNZIONI d'onda dovrebbero anche essere normalizzate

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1\end{aligned}$$

$$c_A = \frac{1}{\left\{ 1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES} \right)^2 - 2S \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES} \right) \right\}^{1/2}}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

Casi limite **SEMPLICI**

Molecola OMONUCLEARE

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad c_A = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad c_B = c_A$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad c_A = \frac{1}{\{2(1 - S)\}^{1/2}} \quad c_B = -c_A$$

$$c_A = \frac{1}{\left\{ 1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES} \right)^2 - 2S \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES} \right) \right\}^{1/2}}$$

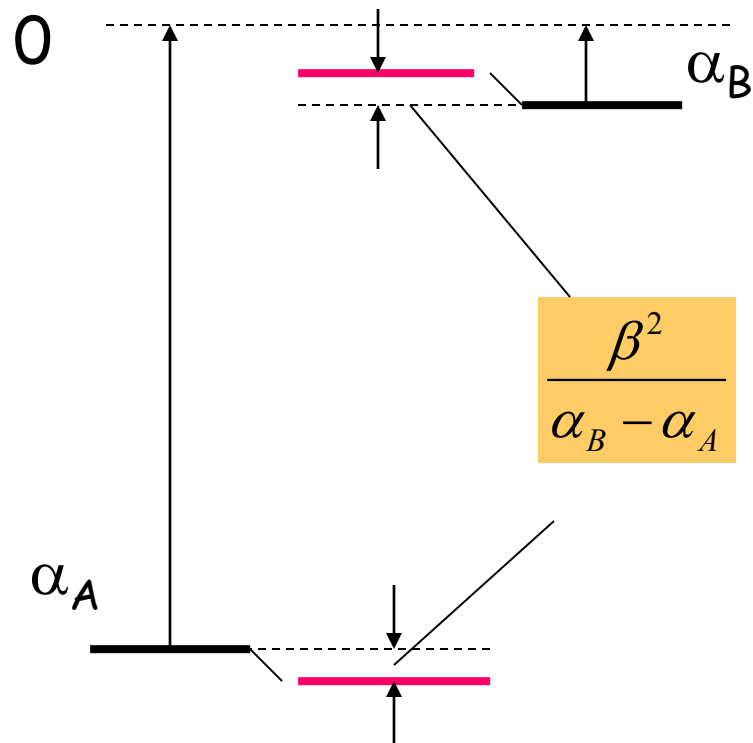
Molecola ETERO-NUCLEARE con S=0

$$c_A = \frac{1}{\left\{ 1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta} \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad c_B = - \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta} \right) c_A \quad c_B = - \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES} \right) c_A$$

Sostituendo i 2 valori di E, E_+ ed E_-

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

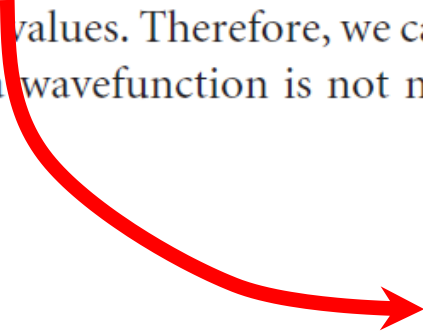


Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica) – DIMOSTRAZIONE-(a)

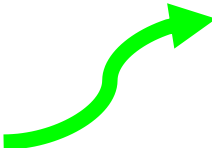
The trial wavefunction in eqn 10.23 is real but not normalized because at this stage the coefficients can take arbitrary values. Therefore, we can write $\psi^* = \psi$ but do not assume that $\int \psi^2 d\tau = 1$. When a wavefunction is not normalized, we replace the expression

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau$$


$$\psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F$$

by

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \int (N\psi^* \hat{\Omega} N\psi) d\tau = \frac{\int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$


$$N = \frac{1}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx \right)^{1/2}}$$

(For the second equality, we have used eqn 7.19 for each N .) In this case, the energy of the trial wavefunction is the expectation value of the energy operator (the hamiltonian, \hat{H}) and we write:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica) - DIMOSTRAZIONE-(b)

We now search for values of the coefficients in the trial function that minimize the value of E . This is a standard problem in calculus, and is solved by finding the coefficients for which

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

The first step is to express the two integrals in eqn 10.28 in terms of the coefficients. The denominator is

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

because the individual atomic orbitals are normalized and the third integral is the overlap integral S (eqn 10.18). The numerator is

$$\begin{aligned} \int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \end{aligned}$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica) - DIMOSTRAZIONE-(c)

There are some complicated integrals in this expression, but we can combine them all into the parameters

$$\alpha_A = \int A\hat{H}A \, d\tau \quad \alpha_B = \int B\hat{H}B \, d\tau \quad [10.29]$$

$$\beta = \int A\hat{H}B \, d\tau = \int B\hat{H}A \, d\tau \text{ (by the hermiticity of } \hat{H}\text{)}$$

Then

$$\int \psi\hat{H}\psi \, d\tau = c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta$$

The complete expression for E is

$$E = \frac{c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_B S} \quad (10.30)$$

Its minimum is found by differentiation with respect to the two coefficients and setting the results equal to 0. After some straightforward work we obtain

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica) - DIMOSTRAZIONE-(d)

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{2 \times (c_A \alpha_A - c_A E + c_B \beta - c_B S E)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} = \frac{2 \times (c_B \alpha_B - c_B E + c_A \beta - c_A S E)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

For the derivatives to be equal to 0, the numerators of these expressions must vanish. That is, we must find values of c_A and c_B that satisfy the conditions

$$c_A \alpha_A - c_A E + c_B \beta - c_B S E = (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$c_A \beta - c_A S E + c_B \alpha_B - c_B E = (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

**EQUAZIONI
SECOLARI**

which are the secular equations (eqn 10.27).

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \quad (10.27a)$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0 \quad (10.27b)$$

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

Il principio variazionale (Es. per una molecola biatomica)

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Hetero-nuclear diatomic molecules (5)

Elettronegatività

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Self-test 10.7 The ionization energy of Cl is 13.1 eV; find the form of the σ orbitals in the HCl molecule using $\beta = -1.0$ eV and $S = 0$.

$$[\psi_- = -0.62\chi_{\text{H}} + 0.79\chi_{\text{Cl}}; \psi_+ = 0.79\chi_{\text{H}} + 0.62\chi_{\text{Cl}}]$$

Teoria dell'Orbitale Molecolare (Molecular Orbital - MO)

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

Teoria del legame di valenza (VB=Valence Bond)

The σ orbital we have described is an example of a **bonding orbital**, an orbital which, if occupied, helps to bind two atoms together. Specifically, we label it 1σ as it is the σ orbital of lowest energy. An electron that occupies a σ orbital is called a **σ electron** and, if that is the only electron present in the molecule (as in the ground state of H_2^+), then we report the configuration of the molecule as $1\sigma^1$.

The energy $E_{1\sigma}$ of the 1σ orbital is (see Problem 10.18):

$$E_{1\sigma} = E_{\text{H}1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j+k}{1+S} \quad (10.12)$$

where $E_{\text{H}1s}$ is the energy of a H1s orbital, j_0/R is the potential energy of repulsion between the two nuclei, and

$$S = \int AB \, d\tau = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0} \quad (10.13a)$$

$$j = j_0 \int \frac{A^2}{r_B} \, d\tau = \frac{j_0}{R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\} \quad (10.13b)$$

$$k = j_0 \int \frac{AB}{r_B} \, d\tau = \frac{j_0}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (10.13c)$$

- 1. Concetti generali**
- 2. VB theory**
- 3. MO theory**
- 4. Computational techniques**