

1 Teoria qualitativa dell'orbitale molecolare

1.1 Lo ione-molecola H_2^+ rivisitato

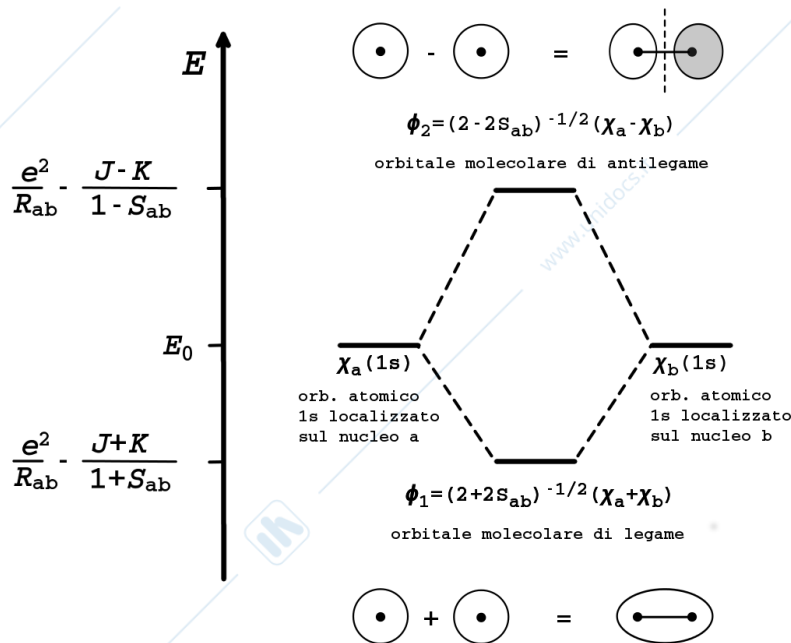
Nella sezione 5.1 è stata mostrata la soluzione approssimata del problema quantomeccanico rappresentato dallo ione-molecola H_2^+ . Si era visto come per il sistema costituito da un elettrone e due nuclei di idrogeno (in pratica due protoni denominati a e b) la funzione d'onda approssimata fosse stata scritta come combinazione lineare dei due orbitali atomici $1s$ dei due atomi di idrogeno isolati, indicati rispettivamente come χ_a e χ_b . Si era cioè scritto $\phi = c_a\chi_a + c_b\chi_b$. Applicando il *metodo delle variazioni lineari* si erano quindi determinati i possibili valori dei coefficienti c_a e c_b . In pratica, erano state ricavate due possibili autofunzioni corrispondenti a due differenti autovalori dell'energia del sistema, come segue

$$\phi_1 = (2 + 2S_{ab})^{-1/2} (\chi_a + \chi_b) \quad \rightarrow \quad E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}} - \frac{J + K}{1 + S_{ab}}$$

$$\phi_2 = (2 - 2S_{ab})^{-1/2} (\chi_a - \chi_b) \quad \rightarrow \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}} - \frac{J - K}{1 - S_{ab}}$$

Rimandando alla Sezione 5.1 per il simbolismo e per il significato fisico-matematico dei vari termini, tra questi due autovalori dell'energia E_1 è il più basso e corrisponde all'autofunzione ϕ_1 che viene detta *orbitale molecolare di legame*. E_2 è invece il più elevato e corrisponde all'autofunzione ϕ_2 che prende il nome di *orbitale molecolare di antilegame*. Queste conclusioni possono essere illustrate schematicamente nel diagramma che segue

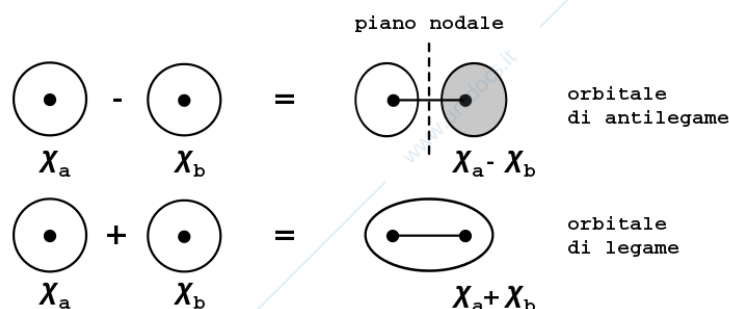
Figura 1: Diagramma degli orbitali molecolari per lo ione-molecola H_2^+



Circa il simbolismo adottato nella figura qui sopra, i segmenti orizzontali in grassetto rappresentano gli autovalori dell'energia corrispondenti sia agli orbitali atomici di partenza, χ_a e χ_b , sia agli orbitali molecolari definiti dalle loro combinazioni, ϕ_1 e ϕ_2 . Le linee tratteggiate che congiungono questi segmenti indicano simbolicamente che entrambi gli orbitali molecolari ϕ_1 e ϕ_2 "sono correlati" agli orbitali atomici di partenza, cioè in pratica che sono

ricavati ciascuno da una loro combinazione lineare. Nella Sezione 5.1 era anche stato mostrato che la combinazione lineare corrispondente all'orbitale di legame comporta un aumento della densità elettronica nel punto intermedio del legame tra i due nuclei a e b , mentre quella che rappresenta l'orbitale di antilegame comporta l'annullamento della densità elettronica nello stesso punto. Dal punto di vista simbolico, questa proprietà degli orbitali molecolari può essere rappresentata nella figura seguente

Figura 2: Possibili combinazioni degli orbitali atomici $1s$ nello ione-molecola H_2^+ . Si noti che la combinazione lineare corrispondente all'orbitale di antilegame comporta l'esistenza di un piano nodale che taglia perpendicolarmente l'asse di legame nel suo punto intermedio.



Tralasciando i fattori di normalizzazione $(2 + 2S_{ab})^{-1/2}$ e $(2 - 2S_{ab})^{-1/2}$, Il significato della figura può essere riassunto nei punti seguenti:

- **L'orbitale di legame** si ottiene combinando i due orbitali atomici $1s$ con segno concorde, mentre quello di **antilegame** viene ricavato combinando i medesimi orbitali con segno discorde.
- La forma dell'orbitale di legame deriva dal fatto che nella zona compresa tra i due nuclei le due funzioni χ_a e χ_b si sommano, producendo un valore finito della funzione risultante e quindi della densità elettronica.
- La forma dell'orbitale di antilegame è invece dovuta al fatto che nella parte intermedia del legame la funzione χ_b viene sottratta alla funzione χ_a producendo un valore nullo della funzione risultante e quindi della densità elettronica.
- La combinazione con segno negativo caratteristica dell'orbitale di antilegame fa sì che la funzione risultante, cambiando di segno quando passa attraverso il punto intermedio del legame, debba per forza annullarsi nel punto medesimo. Esprimendosi in termini più formali, la combinazione con segno negativo caratteristica dell'orbitale di antilegame produce un **piano nodale** (cioè un piano sul quale la funzione d'onda si annulla) che attraversa perpendicolarmente l'asse di legame nel suo punto intermedio.

La presenza di questo piano nodale è stata volutamente sottolineata poiché si vedrà in seguito che le caratteristiche dei piani nodali eventualmente presenti nei diversi tipi di combinazioni lineari tra orbitali atomici ci permetteranno di caratterizzare e di classificare i diversi tipi di legame.

1.2 Combinazioni lineari di orbitali atomici

Abbiamo appena visto che gli orbitali molecolari dello ione-molecola H_2^+ vengono ricavati come combinazioni lineari (una di legame ed una di antilegame) dei due orbitali atomici di valenza (gli orbitali $1s$) centrati sui due nuclei di idrogeno che, insieme ad un unico elettrone, costituiscono il sistema da descrivere. In generale, gli orbitali molecolari di sistemi chimici più complessi vengono ricavati come combinazioni lineari degli orbitali atomici di valenza centrati sui diversi atomi che compongono le molecole. A seconda della complessità delle molecole studiate verranno quindi utilizzate combinazioni lineari di complessità variabile, che a volte possono arrivare a decine o addirittura a centinaia

di orbitali atomici. Indipendentemente dalle dimensioni del sistema studiato, queste combinazioni lineari possono essere tuttavia espresse in maniera concettualmente semplice attraverso la formula seguente

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j$$

Dal punto di vista formale questa espressione è assolutamente analoga a quella che era stata impiegata per definire gli orbitali ibridi, ma viene impiegata in un contesto ovviamente diverso. In ogni caso, ϕ_i rappresenta l'*i*-esimo orbitale molecolare che viene ricavato attraverso la combinazione lineare di N orbitali atomici χ_j . I coefficienti c_{ij} sono caratterizzati da due indici, uno dei quali (i) è associato all'*i*-esimo orbitale molecolare che si ricava e l'altro (j) è associato al *j*-esimo orbitale atomico che compare nella sommatoria. Al pari del quanto era stato visto per gli orbitali ibridi, la combinazione lineare di N orbitali atomici produce, attraverso l'applicazione del metodo delle variazioni lineari, N orbitali molecolari linearmente indipendenti, cioè tali che nessuno di essi può essere espresso come combinazione lineare degli altri. Invertendo il ragionamento, per formare N orbitali molecolari sarà sempre necessario combinare tra loro N orbitali atomici.

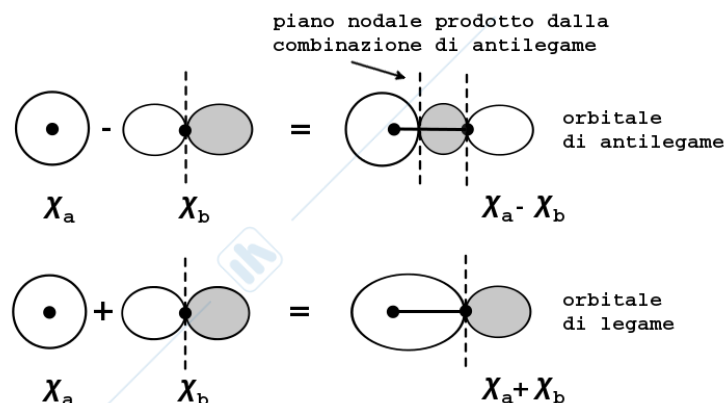
È chiaro che le diverse molecole, a seconda del numero di atomi che le compongono, della loro forma, dell'assenza o dell'eventuale presenza di simmetria, saranno caratterizzate dal possedere orbitali molecolari di complessità variabile, talora anche molto alta. Tuttavia, al pari di come nello ione-molecola H_2^+ il legame esistente tra i due nuclei era stato descritto ricorrendo alla semplice combinazione degli orbitali atomici $1s$ centrati sui due nuclei a e b , allo stesso modo è possibile descrivere alcune caratteristiche fondamentali dei legami chimici facendo vedere come possono essere combinati tra loro alcuni semplici orbitali atomici. Ciò che importa sottolineare è che tali caratteristiche dei legami chimici sono determinate sia dal tipo di orbitali atomici che si combinano tra loro, sia dalle possibili geometrie secondo cui questi si combinano. A tale proposito, si può esaminare in concreto quali siano le caratteristiche distintive dei legami di tipo σ e di tipo π osservando le possibili combinazioni di semplici coppie di orbitali.

1.3 Il legame σ

1.3.1 Combinazione di un orbitale s e di un orbitale p

Nella figura seguente viene mostrato come possono combinarsi tra loro un orbitale s (ad esempio l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno) ed un orbitale p (ad esempio un orbitale $2p$ di un qualsiasi atomo del secondo periodo, come carbonio, azoto, ossigeno, ecc.)

Figura 3: Combinazione lineare di un orbitale s e di un orbitale p



Dall'osservazione della figura si può innanzitutto notare:

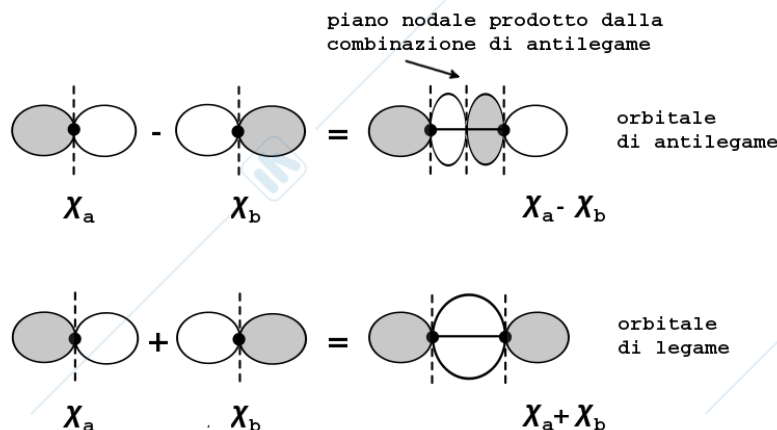
- i due orbitali atomici si sovrappongono lungo una direzione che coincide con quella dell'asse dell'orbitale p . Questo può essere uno qualsiasi tra gli assi x , y o z ; la sua scelta è convenzionale e dipende da come vengono orientate l'una rispetto all'altra le molecole a cui i due orbitali appartengono.

- Convenzionalmente, **il lobo positivo dell'orbitale p (di colore bianco) viene orientato verso l'orbitale s , la cui funzione è ovunque positiva.** Adottando questa convenzione, l'orbitale di legame corrisponde alla combinazione con segno positivo, mentre quello di antilegame corrisponde alla combinazione con segno negativo.
- L'**orbitale di legame** corrisponde ad una funzione risultante la cui parte positiva contiene l'intero asse di legame e deriva dalla sovrapposizione con segno concorde dell'orbitale s e del lobo positivo dell'orbitale p . Il lobo negativo dell'orbitale di legame coincide con quello negativo dell'orbitale p . Una combinazione di questo tipo ha l'effetto di produrre una densità elettronica finita nella regione dello spazio compresa tra i due nuclei e quindi di creare un legame chimico tra di essi. Il piano nodale di questa funzione, perpendicolare all'asse di legame e contenente l'atomo b , non è altro che quello appartenente all'orbitale p di partenza. Esso non ha alcun effetto sulla stabilità del legame chimico poiché passa attraverso uno dei due atomi legati ma non attraversa l'asse di legame nella zona compresa tra i due nuclei.
- **Nell'orbitale di antilegame il lobo positivo dell'orbitale p viene sottratto all'orbitale s e quindi appare con segno negativo (di colore grigio).** Questa combinazione con segno negativo corrisponde a quella che era stata descritta per l'orbitale di antilegame dello ione-molecola H_2^+ . Essa **comporta un cambio di segno della funzione** e quindi un annullamento della stessa lungo l'asse di legame. Tale annullamento della funzione corrisponde ad un annullamento della densità elettronica lungo l'asse di legame. Il lobo originariamente negativo dell'orbitale p figura invece con segno positivo come conseguenza del fatto che la funzione corrispondente è stata sottratta a quella dell'orbitale s .
- Si deve notare che la funzione corrispondente all'**orbitale di antilegame** ha non uno, ma **due piani nodali** perpendicolari all'asse di legame. Uno di essi passa attraverso l'atomo b e quindi non è altro che il piano nodale dell'orbitale p di partenza. Esso non ha alcun effetto sulla stabilità del legame chimico poiché non attraversa l'asse di legame nella zona compresa tra i due nuclei. Il secondo piano nodale deriva invece dal fatto che la funzione dell'orbitale p è stata sottratta a quella dell'orbitale s e quindi la funzione risultante deve annullarsi e cambiare di segno lungo l'asse di legame. Quest'ultimo piano nodale attraversa l'asse di legame nella zona compresa tra i due nuclei ed ha quindi l'effetto di destabilizzare il legame chimico tra di essi.

1.3.2 Combinazione di due orbitali p lungo il loro asse

Nella figura seguente viene mostrato come possono combinarsi tra loro due orbitali p , ad esempio di una qualsiasi coppia di atomi del secondo periodo, come carbonio, azoto, ossigeno, ecc. Per semplicità assumiamo per ora che entrambi gli atomi siano della stessa specie chimica, anche se questo rappresenta in realtà solamente un caso particolare di legame chimico, mentre il caso più generale è rappresentato dal fatto che si leghino tra loro atomi di specie chimiche diverse.

Figura 4: Combinazione lineare di due orbitali p lungo il loro asse



Le osservazioni che la figura suggerisce sono molto simili a quelle appena fatte per la combinazione di un orbitale s e di un orbitale p , con qualche particolare in più

- In primo luogo si adotta la convenzione di rappresentare i due orbitali con i lobi positivi (in bianco) affacciati, cioè diretti l'uno verso l'altro. In questo modo l'orbitale di legame corrisponde alla combinazione con segno positivo (concorde) mentre l'orbitale di antilegame corrisponde a quella con segno negativo (discordo). Se avessimo adottato la convenzione di rappresentare i due orbitali con i lobi negativi affacciati non ci sarebbe stata alcuna differenza circa le combinazioni corrispondenti all'orbitale di legame (anche in questo caso con segno +) e quella di antilegame (anche in questo caso con segno -). In pratica si sarebbe semplicemente ottenuta una figura analoga a quella mostrata ma, per così dire, "in negativo". Questo non avrebbe comportato differenze dal punto di vista della distribuzione elettronica e delle proprietà di legame a causa del fatto che la densità elettronica dipende dal quadrato del modulo della funzione e non dal fatto che essa abbia in un certo punto segno positivo o negativo. Se invece avessimo diretto il lobo positivo di un orbitale verso quello negativo dell'altro, allora l'orbitale di legame sarebbe stato dato dalla combinazione con segno negativo e quello di antilegame dalla combinazione con segno positivo. In ogni caso, la convenzione adottata nella quasi totalità della letteratura è quella di rappresentare gli orbitali con i lobi positivi affacciati e di operare di conseguenza le combinazioni lineari.
- L'orbitale di legame presenta due piani nodali perpendicolari all'asse di legame, che non sono altro che quelli caratteristici degli orbitali atomici di partenza. Essi tagliano l'asse di legame passando attraverso i nuclei, e non nella sua regione intermedia, e quindi non hanno alcun effetto sulla stabilità del legame. L'orbitale di legame corrisponde come di consueto ad un aumento della densità elettronica lungo l'asse di legame, rispetto a quella caratteristica delle singole funzioni.
- L'orbitale di antilegame presenta tre piani nodali perpendicolari all'asse di legame. I due che passano attraverso i nuclei derivano direttamente dalle funzioni p di partenza e non influenzano la stabilità del legame. Il terzo, che taglia l'asse di legame nel suo punto intermedio, è generato dalla combinazione molecolare di antilegame ed ha l'effetto di causare l'annullamento della densità elettronica nella regione intermedia tra i due nuclei.
- Come era già stato osservato in precedenza, la combinazione corrispondente all'orbitale molecolare di antilegame causa sempre la presenza di un piano nodale in più rispetto a quelli degli orbitali atomici di partenza e tale piano nodale taglia perpendicolarmente l'asse di legame in un punto intermedio tra i due nuclei. Se tali nuclei sono della stessa specie chimica e se non vi sono effetti perturbativi da parte di altri legami chimici che eventualmente coinvolgano i due atomi legati tra loro, tale punto cade esattamente a metà dell'asse di legame.

1.3.3 La caratteristica distintiva del legame σ

Dopo aver esaminato in dettaglio, sia pure qualitativamente, la combinazione di due orbitali s , di un orbitale s e di uno p e, per finire, di due orbitali p , è necessario fare una breve riflessione allo scopo di capire che cos'è che di fatto accomuni tra loro questi tre modi di combinare gli orbitali. Intuitivamente, qualsiasi studente con una discreta preparazione di base sarà in grado di capire che le tre combinazioni appena descritte caratterizzano altrettanti legami σ . Dovendo tuttavia fornire una definizione di tale legame, sarà ad esempio portato a dire che i due orbitali p si combinano facendo coincidere il proprio asse con quello di legame, oppure che l'orbitale s e quello p si combinano facendo coincidere l'asse dell'orbitale p con l'asse di legame. Queste osservazioni sono sicuramente corrette ma a rigore non riescono a definire il legame σ formato dalla combinazione di due orbitali s , proprio a causa del fatto che questi orbitali, di simmetria sferica, non possiedono alcun asse che li caratterizzi. A questo punto è necessario esaminare il problema in maniera più generale basandosi su un ulteriore dettaglio, cioè sull'esistenza e sulle caratteristiche dei piani nodali sinora descritti. È stato infatti mostrato che la combinazione di legame tra due orbitali s non possiede piani nodali, che quella di antilegame ne possiede uno perpendicolare all'asse di legame, che le combinazioni tra un orbitale s ed uno p o tra due orbitali p possiedono un numero crescente (fino a tre) di piani nodali e che questi piani nodali sono **tutti perpendicolari** all'asse di legame. In sostanza, che cos'è quindi che accomuna tutte queste osservazioni e che costituisce la caratteristica distintiva dei legami σ ? La risposta è semplice ed è del tutto sufficiente a fornire la definizione che stiamo cercando:

I legami σ hanno tutti una caratteristica comune, indipendentemente dal tipo di orbitali atomici da cui sono generati. Tale caratteristica è l'assenza di piani nodali contenenti l'asse di legame o che si intersechino nell'asse di legame.

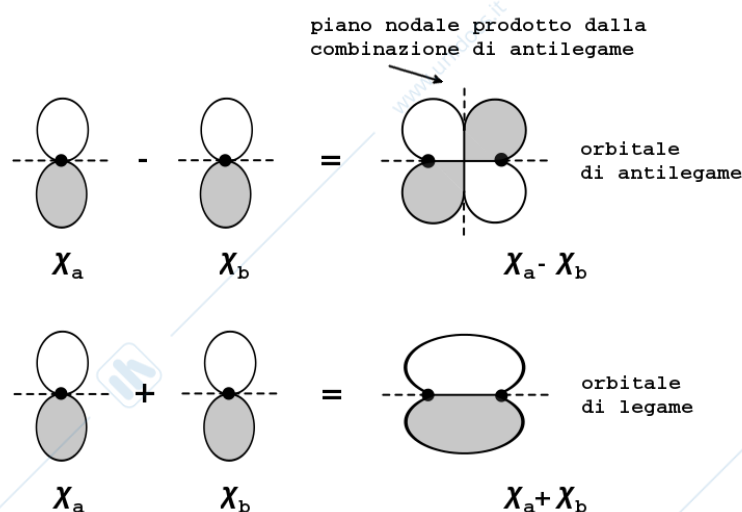
Come si può facilmente notare, questa definizione si applica anche agli orbitali molecolari di legame e di antilegame generati dalla combinazione di due orbitali atomici s . Come tra l'altro si osserverà in seguito, il significato di tale definizione risulterà ancora più evidente quando essa verrà confrontata con quella che caratterizza il legame π .

1.4 Il legame π

1.4.1 Combinazione di due orbitali p parallelamente al loro asse

Nella sezione precedente è stato mostrato come due orbitali p possano combinarsi sovrapponendosi lungo i propri assi e dando quindi origine ad un legame di tipo σ . Nella figura seguente viene invece mostrato come due orbitali p possano combinarsi sovrapponendosi non lungo il proprio asse ma mantenendo i propri assi paralleli tra loro

Figura 5: Combinazione lineare di due orbitali p parallelamente al loro asse



Dall'osservazione della figura si può notare che

- i due orbitali p da combinare vengono raffigurati parallelamente, con i lobi dello stesso segno appaiati tra loro. Il piano nodale di ciascun orbitale coincide con quello dell'altro.
- Analogamente a quanto osservato per i legami di tipo σ , sommando i due orbitali si ottiene un *orbitale molecolare di legame*, sottraendo uno di essi all'altro si ottiene un *orbitale molecolare di antilegame*.
- A differenza di quanto osservato per i legami di tipo σ , i piani nodali di degli orbitali atomici che vengono combinati si fondono in un unico piano, contenente l'asse di legame. La funzione complessiva cambia segno passando da una parte all'altra del piano, esattamente come avviene nelle funzioni p dei due atomi isolati. Ciò avviene sia nell'orbitale molecolare di legame, sia in quello di antilegame.
- Nell'*orbitale molecolare di legame* le funzioni di partenza si sommano al di sopra ed al di sotto del piano nodale e questo, rispetto ai due atomi separati, comporta un aumento della densità elettronica nella zona compresa tra i due nuclei, ai due lati di tale piano. Nonostante l'asse di legame sia contenuto dal piano nodale dell'orbitale, la densità elettronica ai due lati del piano stesso produce comunque un effetto di legame, sia pure di minore entità rispetto a quanto avviene per il legame σ .
- Nell'*orbitale molecolare di antilegame*, la combinazione lineare con segno discorde produce un ulteriore piano nodale rispetto a quanto avviene per l'orbitale molecolare di legame. Tale piano nodale è perpendicolare all'asse di legame e produce un ulteriore annullamento della funzione e quindi della densità elettronica. L'assenza di densità elettronica non solo lungo l'asse di legame, ma anche lungo un piano ad esso perpendicolare, annulla ogni effetto di legame.

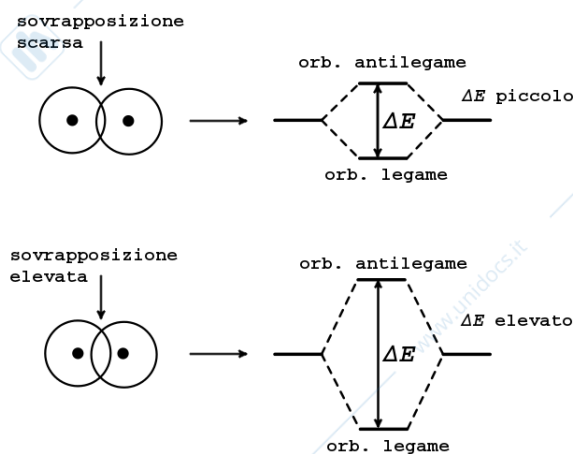
1.4.2 La caratteristica distintiva del legame π

Traendo le conclusioni di quanto detto sinora, si capisce senza difficoltà che la caratteristica che accomuna i legami σ a quelli π è che **la combinazione lineare di legame non produce ulteriori piani nodali rispetto a quelli eventualmente presenti negli orbitali dei due atomi separati**, mentre quella di antilegame produce un nuovo piano nodale, perpendicolare all'asse di legame nella zona compresa tra i due nuclei. Quello che invece differenzia i due tipi di legame è che **nel legame π è sempre presente un piano nodale contenente l'asse di legame tra i due nuclei**, mentre nel legame σ questo piano è **sempre assente**. Va fatto inoltre presente che in alcune molecole lineari, come ad esempio la CO_2 , sono presenti due piani nodali che si intersecano proprio nell'asse di legame. Essi sono associati ai due legami π esistenti tra il carbonio e ciascuno dei due atomi di ossigeno.

1.5 L'importanza della sovrapposizione orbitalica

Un aspetto che finora non è stato trattato è quale sia l'effetto della maggiore o minore sovrapposizione degli orbitali atomici di valenza dei due atomi che si legano sulla stabilità del legame chimico stesso. In maniera assolutamente intuitiva, siamo portati ad immaginare che la forza del legame chimico possa essere influenzata positivamente da una maggiore sovrapposizione degli orbitali atomici che vi prendono parte, ed in effetti è proprio così. Senza aggiungere ulteriori considerazioni, si può quindi enunciare il principio generale secondo cui **la differenza di energia tra l'orbitale di legame e quello di antilegame è proporzionale alla sovrapposizione degli orbitali atomici che si combinano**, come mostrato nella figura che segue

Figura 6: Relazione tra la sovrapposizione tra orbitali atomici e differenza energetica tra orbitale di legame ed orbitale di antilegame.



Il significato della figura consiste nel fatto che quando gli orbitali atomici che formano il legame riescono a sovrapporsi in maniera efficiente, questo tende a far aumentare la differenza energetica tra l'orbitale di legame e quello di antilegame, che nella figura è stata rappresentata come ΔE . Allo stesso tempo **aumenterà anche il guadagno energetico** (cioè la differenza in senso negativo) tra l'energia dell'orbitale di legame e quella degli orbitali atomici che si combinano, ed è intuitivo che questo contribuisce ad aumentare la stabilità del legame stesso. Va tuttavia sottolineato che se gli atomi si avvicinano troppo può aumentare, anche notevolmente, l'energia di repulsione elettrostatica tra i loro nuclei e questo fornisce un contributo di segno positivo all'energia potenziale del sistema, con l'effetto di indebolire il legame. In generale, tenendo conto della forma degli orbitali di valenza degli atomi che si legano e della loro carica nucleare, la distanza di legame è sempre un compromesso tra l'esigenza di favorire la sovrapposizione degli orbitali di valenza e quella di non fare aumentare in maniera eccessiva la repulsione internucleare.

Spiegazione: nella trattazione quantomeccanica dello ione-molecola H_2^+ la sovrapposizione tra le due funzioni χ_a e χ_b è espressa dall'integrale di sovrapposizione $S_{ab} = \int \chi_a^* \chi_b d\tau$. Esso compare al denominatore dell'espressione dell'energia dell'orbitale di legame all'interno del fattore $(1 + S_{ab})$, mentre per quello di antilegame all'interno del

fattore $(1 - S_{ab})$. Essendo χ_a e χ_b due funzioni normalizzate, è evidente che $0 < \int \chi_a^* \chi_b d\tau < 1$. Il valore limite pari ad 1 lo si ottiene immaginando poter sovrapporre perfettamente i due orbitali atomici χ_a e χ_b (in realtà questo viene impedito dalla repulsione internucleare) mentre il valore 0 lo si ottiene quando la distanza tra i due nuclei a e b è tale da causare una sovrapposizione nulla tra le due funzioni. Di conseguenza, quando i due nuclei a e b si trovano a distanza di legame, si avrà necessariamente $1 < (1 + S_{ab}) < 2$ e $0 < (1 - S_{ab}) < 1$, con valori sempre intermedi rispetto ai valori limite. Per capire l'effetto della sovrapposizione orbitalica sull'energia di legame, si immagini innanzitutto che S_{ab} , in virtù di una migliore sovrapposizione tra gli orbitali atomici χ_a e χ_b , passi dal valore di 0.25 a quello di 0.50. Il termine $(1 + S_{ab})$ al denominatore dell'espressione dell'energia dell'orbitale di legame aumenterà da 1.25 ad 1.50 e questo comporta una diminuzione del valore assoluto dell'energia di del 16.67% (se $E_1 = X/1.25$ e $E_2 = X/1.50$, allora $E_2/E_1 = 1.25/1.50 = 5/6$ e quindi se l'energia è diminuita in valore assoluto di $1/6$, vuol dire che la diminuzione percentuale del valore assoluto è stata del 16.67%). In realtà, tenendo conto del fatto che l'energia dell'orbitale di legame è negativa rispetto a quella degli orbitali atomici di partenza, una diminuzione del valore assoluto dell'energia si traduce in un aumento della stessa. Se il termine $(1 - S_{ab})$ al denominatore dell'espressione dell'energia dell'orbitale di antilegame passa invece da 0.75 a 0.50 questo comporta un aumento dell'energia dell'orbitale di antilegame pari al 50% (se $E_1 = X/0.75$ e $E_2 = X/0.50$, allora $E_2/E_1 = 0.75/0.50 = 3/2$ e quindi se l'energia è aumentata di $1/2$, vuol dire che l'aumento è stato del 50%). Da queste considerazioni si capisce come, aumentando l'integrale di sovrapposizione, il termine al denominatore dell'espressione dell'energia tenda a far innalzare più l'energia dell'orbitale di antilegame che non quella dell'orbitale di legame, aumentando quindi la differenza tra i due. Effettivamente questo ragionamento è solo parziale, anche perché porterebbe a concludere che l'aumento della sovrapposizione tra gli orbitali di valenza destabilizzi entrambi gli orbitali molecolari, anche se quello di legame in misura minore rispetto a quello di antilegame.

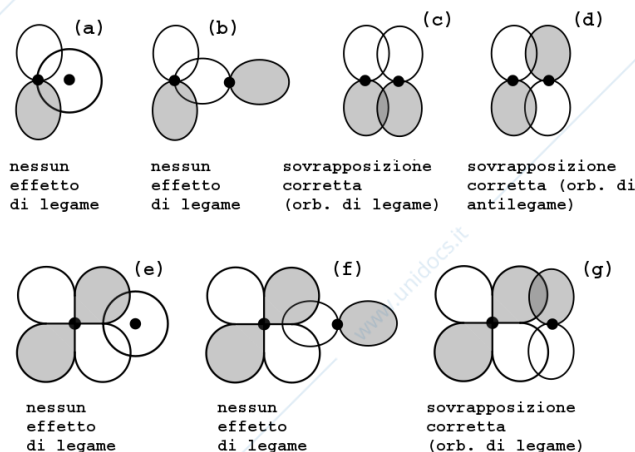
In realtà l'effetto della sovrapposizione tra i due orbitali atomici χ_a e χ_b si riflette anche nel valore degli integrali $J = \int \chi_a^* (e^2/r_b) \chi_a d\tau$ e $K = \int \chi_a^* (e^2/r_b) \chi_b d\tau$, che figurano al numeratore delle espressioni dell'energia dei due orbitali di legame e di antilegame. Per quanto riguarda l'integrale J , che esprime l'attrazione elettrostatica tra l'elettrone localizzato nell'orbitale χ_a dell'atomo a ed il nucleo b (o viceversa) si può fare il seguente ragionamento di carattere qualitativo: se la funzione χ_a è diffusa nello spazio (o se la distanza tra i due nuclei diminuisce) essa si sovrappone in maniera efficace a χ_b ed il valore di S_{ab} risulta relativamente elevato. Allo stesso tempo, la distanza r_b tra l'elettrone nell'orbitale χ_a ed il nucleo b tenderà ad essere mediamente piccola e quindi, tenendo conto che r_b figura al denominatore dell'espressione di Coulomb, l'integrale tenderà ad essere maggiore in valore assoluto, cioè più negativo tenendo conto del suo segno. In pratica, se l'orbitale χ_a è ben diffuso nello spazio (o se i due nuclei sono vicini) un elettrone in esso contenuto avrà maggiore probabilità di avvicinarsi al nucleo b e quindi risentirà di un'attrazione elettrostatica maggiore da parte di quest'ultimo, facendo aumentare in valore assoluto l'integrale J e tendendo quindi a stabilizzare sia l'orbitale di legame che quello di antilegame. Per quanto riguarda invece l'integrale K , che esprime l'attrazione elettrostatica tra un elettrone localizzato nella regione compresa tra i due nuclei ed uno qualsiasi di essi, è ovvio che se le funzioni χ_a e χ_b sono diffuse nello spazio (o se i due nuclei sono sufficientemente vicini) e la loro sovrapposizione è migliore, allora sarà anche più estesa la regione intermedia tra i due nuclei che contribuisce al valore dell'integrale. Oltre che integrare quindi in un volume maggiore, si verifica anche che la distanza tra l'elettrone ed uno qualsiasi dei nuclei sarà mediamente piccola, facendo aumentare in termini assoluti il valore dell'integrale K . Nelle espressioni dell'energia degli orbitali molecolari si può notare che l'integrale K viene preso con segno negativo nell'energia dell'orbitale di legame e con segno positivo in quella dell'orbitale di antilegame. Di conseguenza, il suo valore assoluto determina la differenza energetica tra i due orbitali. In definitiva, se la sovrapposizione tra gli orbitali atomici che partecipano al legame è efficace, K è grande in valore assoluto e quindi la differenza energetica ΔE tra l'orbitale di legame e quello di antilegame è maggiore.

1.6 Alcune considerazioni di carattere geometrico

Nelle sezioni precedenti è stato esaminato nel dettaglio come gli orbitali s e p debbano sovrapporsi per dare origine a legami di tipo σ o π e quali siano le caratteristiche fondamentali di questi legami, dal punto di vista geometrico. Prima di passare ad esaminare il comportamento degli orbitali d , anch'essi capaci di formare legami σ e π , è tuttavia importante fare alcune considerazioni sulle modalità di sovrapposizione degli orbitali atomici che portano alla formazione dei legami chimici. Le domande che a questo proposito ci si potrebbe porre sono sostanzialmente due, cioè (i) se siano possibili altri modi di sovrapporre gli orbitali atomici, oltre a quelli già descritti in precedenza o se, al contrario, (ii) esistano delle specifiche geometrie di sovrapposizione per così dire "proibite", cioè che per qualche motivo non possono portare alla formazione di legami chimici. Nella breve descrizione che segue verrà

cercata una risposta al secondo di questi due quesiti, e una volta che tale risposta sarà stata trovata, risulterà implicita anche la risposta al primo. In pratica, si osservi a titolo di esempio quanto riportato in Figura 7

Figura 7: alcuni casi particolari di sovrapposizione tra orbitali atomici.



Nel caso indicato come (a) un orbitale s si sovrappone ad un orbitale di tipo p , non lungo l'asse di quest'ultimo ma lungo una direzione ad esso perpendicolare. Si può notare che la funzione corrispondente all'orbitale s , ovunque positiva, si sovrappone in ugual misura sia al lobo positivo, sia a quello negativo dell'orbitale p .

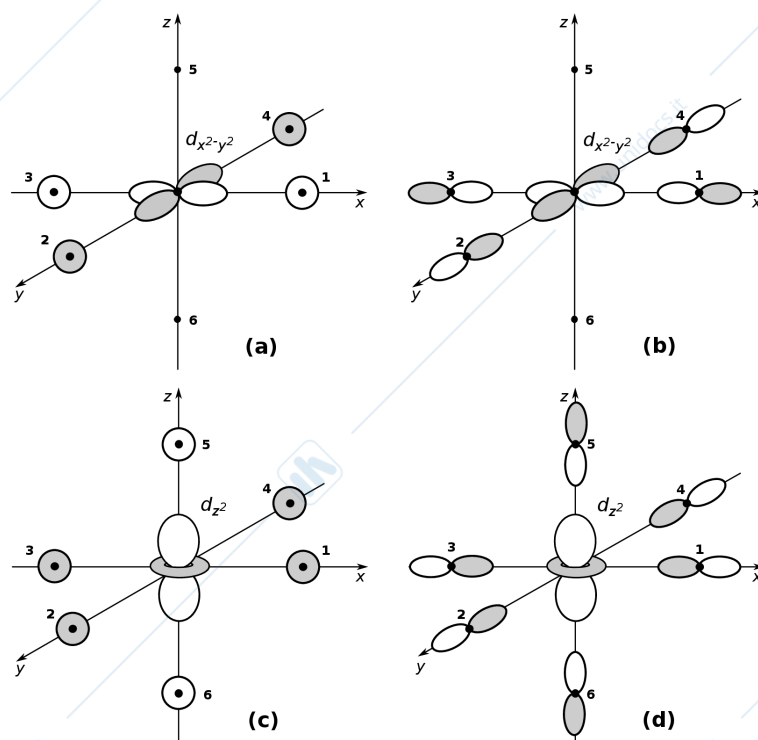
- Si consideri innanzitutto quale effetto possa avere questa particolare geometria sull'integrale di sovrapposizione $S_{ab} = \int \chi_a^* \chi_b d\tau$, assumendo ad esempio che χ_a corrisponda all'orbitale p e χ_b corrisponda all'orbitale s . A questo proposito, dall'osservazione della figura si possono individuare visivamente i due elementi di volume in cui le funzioni si sovrappongono: in uno di essi le due funzioni sono entrambe positive e quindi il loro prodotto $\chi_a \chi_b$ è positivo, mentre nell'altro l'orbitale p è negativo e quindi il prodotto $\chi_a \chi_b$ è negativo. Poiché i due elementi di volume sono quantitativamente identici, essi forniscono all'integrale di sovrapposizione due contributi uguali in modulo ma di segno opposto che, sommandosi, si annullano a vicenda rendendo pertanto nullo l'integrale, cioè $S_{ab} = \int \chi_a^* \chi_b d\tau = 0$.
- Si consideri in secondo luogo l'integrale $K = \int \chi_a^* (e^2/r_b) \chi_b d\tau$, che è quello che determina la separazione energetica tra l'orbitale molecolare di legame e quello di antilegame. Anche per quest'ultimo integrale il ragionamento appena fatto circa il segno del prodotto $\chi_a \chi_b$ all'interno dei due elementi di volume generati dalla sovrapposizione degli orbitali atomici rimane assolutamente identico. Rispetto all'integrale di sovrapposizione, nell'integrale K è presente il fattore (e^2/r_b) che, in ogni punto dello spazio, moltiplica il prodotto $\chi_a \chi_b$. Poiché (e^2/r_b) è ovunque una quantità positiva, il segno di $\chi_a (e^2/r_b) \chi_b$ dipende esclusivamente dal segno del prodotto $\chi_a \chi_b$. Tenendo conto che i due elementi di volume in cui le funzioni si sovrappongono sono perfettamente simmetrici rispetto alla congiungente tra i due nuclei, ogni punto all'interno di ciascuno di essi avrà nell'altro semielemento un punto corrispondente in cui il prodotto $\chi_a^* (e^2/r_b) \chi_b$ è uguale in modulo ma di segno opposto. Quando tutti questi contributi vengono sommati all'interno dei due elementi di volume essi si annullano vicendevolmente, annullando il valore dell'integrale K in maniera del tutto analoga a quanto avviene per l'integrale di sovrapposizione S_{ab} .
- In realtà, l'integrale $J = \int \chi_a^* (e^2/r_b) \chi_a d\tau$, che esprime l'attrazione elettrostatica tra il nucleo b ed un elettrone localizzato sul nucleo a (o viceversa) può essere diverso da zero anche nella geometria appena mostrata, ma da un lato esso non contribuisce a differenziare l'energia dell'orbitale molecolare di legame da quella dell'orbitale di antilegame (l'integrale J viene preso *sempre* col segno negativo nell'espressione dell'energia degli orbitali molecolari) dall'altro il suo contributo alla stabilizzazione del legame è generalmente controbilanciato dalla repulsione internucleare. In definitiva, annullandosi K , ogni effetto di legame viene comunque perduto.

La conseguenza di quanto appena illustrato è che, quando la sovrapposizione tra gli orbitali atomici avviene secondo determinate geometrie, il conseguente annullamento degli integrali S_{ab} e K impedisce la differenziazione energetica tra un orbitale di legame ed uno di antilegame e quindi, dal punto di vista della teoria dell'orbitale molecolare, annulla il vantaggio energetico derivante dalla formazione del legame chimico. Con riferimento alla Figura 7, i casi (b), (e) ed (f) sono analoghi al caso (a) anche se gli orbitali coinvolti sono di volta in volta diversi. Nei casi (c) e (g) il prodotto $\chi_a\chi_b$ è positivo in entrambi gli elementi di volume identificati dalla sovrapposizione degli orbitali e tali combinazioni corrispondono ad orbitali di legame ($-K$ è negativo). Nel caso (d) il prodotto $\chi_a\chi_b$ è negativo in entrambi gli elementi di volume e tale combinazione corrisponde ad un orbitale di antilegame ($-K$ è positivo). La conclusione di quanto appena spiegato è che, per quanto riguarda le possibili sovrapposizioni tra orbitali atomici di tipo s e p con formazione di legami σ e π , le geometrie descritte nelle sezioni 3 e 4 sono le uniche possibili.

1.7 Legame chimico con orbitali d

Nelle sezioni precedenti è stato illustrato quali legami siano in grado di formare gli orbitali atomici di tipo s e p quando si combinano tra loro e quali siano le caratteristiche geometriche distintive di tali legami. La formazione di legami chimici da parte degli orbitali d non è stata sinora menzionata per il semplice fatto che non è strettamente necessario chiamare in causa quest'ultimo tipo di orbitali per illustrare le caratteristiche fondamentali dei legami σ e π . In realtà, anche gli orbitali d hanno la capacità di combinarsi con orbitali sia di tipo s che di tipo p , formando a propria volta legami σ e π . Tali legami sono presenti in molecole con struttura AB_n in cui l'atomo centrale possiede orbitali d di valenza (ad es. SF_6) oppure nei composti tra metalli ed elementi non metallici, portando alla formazione di ossidi, solfuri e alogenuri metallici, così come alla formazione di ioni complessi. Le caratteristiche geometriche dei legami σ e π formati dagli orbitali d in una molecola ottaedrica sono mostrate nelle Figure 8 e 9.

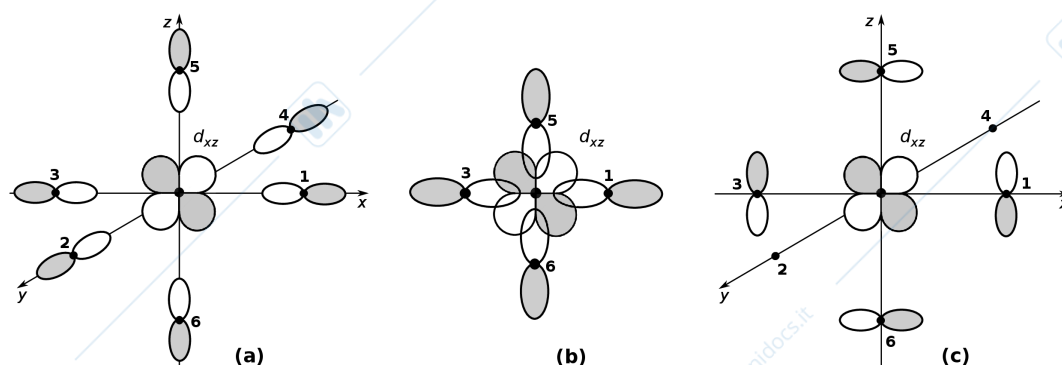
Figura 8: formazione di legami σ tra gli orbitali d di un atomo centrale e gli orbitali s e p degli atomi ad esso legati in una molecola ottaedrica. (a) combinazione σ tra l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ e quattro orbitali s ; (b) combinazione σ tra l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ e quattro orbitali p ; (c) combinazione σ tra l'orbitale d_{z^2} e sei orbitali s ; (d) combinazione σ tra l'orbitale d_{z^2} e sei orbitali p .



Dall'osservazione della Figura 8, la prima differenza riscontrabile rispetto ai casi mostrati in precedenza (Figure 2-5) in cui gli orbitali s e p si combinavano tra loro nel rapporto di uno a uno, consiste nel fatto che gli orbitali d localizzati sull'atomo centrale di una molecola ottaedrica hanno la capacità di combinarsi contemporaneamente con gli orbitali atomici s o p dei diversi atomi legati. Al di là di questo aspetto, che sarà trattato più diffusamente nel capitolo dedicato ai complessi dei metalli di transizione, si può notare che nel caso indicato come (a) l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dell'atomo centrale localizzato nell'origine di un sistema di riferimento cartesiano si può combinare con gli orbitali s di quattro atomi (indicati come 1-4) localizzati lungo gli assi x e y . La combinazione con gli orbitali s degli atomi localizzati lungo l'asse z (indicati come 5 e 6) non avviene poiché la sovrapposizione netta tra $d_{x^2-y^2}$ e questi ultimi due orbitali sarebbe nulla. Il caso (b) è analogo al caso (a) con la differenza che la combinazione di tipo σ si instaura tra $d_{x^2-y^2}$ e quattro orbitali di tipo p . Nei casi (c) e (d) viene illustrata la combinazione dell'orbitale d_{z^2} dell'atomo centrale con sei orbitali s o p , rispettivamente, degli atomi ad esso legati. In questo caso anche gli atomi disposti lungo l'asse z possono prendere parte al legame, anzi, sono quelli maggiormente coinvolti nel legame stesso data l'elevata sovrapposizione dei loro orbitali con i lobi di d_{z^2} . Il legame σ sul piano xy è prodotto dalla sovrapposizione dell'anello toroidale di d_{z^2} con gli orbitali s o p degli atomi 1-4.

La possibilità di formazione di legami π tra l'orbitale d_{xz} di un atomo centrale e gli orbitali p degli atomi ad esso legati in una molecola ottaedrica è mostrata, a titolo di esempio, in Figura 9.

Figura 9: formazione di legami π tra gli orbitali d di un atomo centrale e gli orbitali p degli atomi ad esso legati in una molecola ottaedrica; (a) e (b) assenza di legame chimico dovuta a sovrapposizione netta pari a zero; (c) sovrapposizione corretta con formazione di legame π .



In (a) e (b) viene mostrato come, tra gli orbitali p degli atomi legati, quelli diretti lungo gli assi cartesiani (di cui l'atomo centrale rappresenta l'origine) si sovrappongono tutti in ugual misura ad un lobo positivo e ad uno negativo dell'orbitale d_{xz} , producendo in tal modo una sovrapposizione netta pari a zero che impedisce la formazione del legame chimico. Il risultato sarebbe analogo se si considerassero gli orbitali d_{xy} o d_{yz} al posto di d_{xz} sull'atomo centrale, oppure gli orbitali s al posto degli orbitali p dei leganti. Se invece si considerano, come mostrato in (c), gli orbitali p dei leganti orientati con il proprio asse disposto perpendicolarmente agli assi x e z del sistema di riferimento, si può facilmente osservare che essi hanno la proprietà di sovrapporsi all'orbitale d_{xz} dell'atomo centrale formando dei legami π . Sovrapposizioni analoghe possono essere trovate tra gli orbitali p dei leganti e gli orbitali d_{xy} o d_{yz} dell'atomo centrale, sempre a condizione che gli orbitali degli atomi legati siano diretti non lungo gli assi coordinati ma perpendicolarmente ad essi.

Da quanto appena esposto, appare evidente che in una molecola ottaedrica gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} dell'atomo centrale sono coinvolti in legami di tipo σ , mentre gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} sono coinvolti in legami di tipo π . In una molecola tetraedrica la visualizzazione grafica è senz'altro più complicata rispetto al caso della geometria ottaedrica e non sarà pertanto affrontata nel dettaglio. Tuttavia, mediante una trattazione basata sulla Teoria dei Gruppi, si può determinare che gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} dell'atomo centrale sono coinvolti in legami di tipo π , mentre gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} possiedono la caratteristica di poter essere coinvolti in legami di tipo sia σ che π .

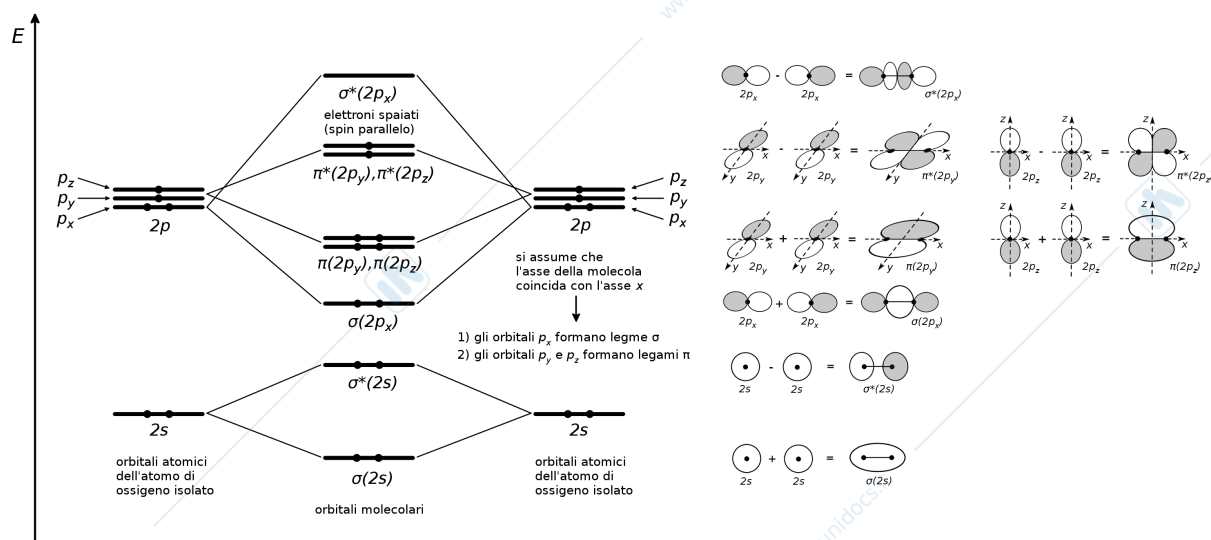
1.8 Orbitali molecolari di alcune molecole diatomiche

I principi sinora esposti circa la formazione di orbitali molecolari come combinazione lineare di orbitali atomici troveranno applicazione pratica negli esempi che seguono. Essi riguardano i diagrammi degli orbitali molecolari di alcune importanti molecole diatomiche, sia omonucleari che eteronucleari, formate da elementi del secondo periodo. Rispetto al caso dello ione-molecola H_2^+ gli orbitali atomici da combinare saranno ovviamente in numero maggiore e, di conseguenza, sarà anche maggiore il numero finale degli orbitali molecolari risultanti. Ciò nonostante, gli orbitali atomici conserveranno la proprietà di combinarsi sostanzialmente in coppie, cioè uno per atomo, analogamente a quanto osservato per H_2^+ , con alcune eccezioni che saranno discusse volta per volta.

1.8.1 La molecola di O_2

Il caso concettualmente più semplice da cui iniziare la trattazione è quello costituito dalla molecola di O_2 , il cui diagramma degli orbitali molecolari viene schematicamente rappresentato in Figura 10. In questo diagramma può

Figura 10: diagramma degli orbitali molecolari per la molecola di O_2 .



essere facilmente fissato un certo numero di punti fondamentali, come segue:

- La configurazione elettronica dell'atomo di ossigeno è $1s^2 2s^2 2p^4$. In essa si considerano di valenza i sei elettroni contenuti negli orbitali $2s$ e $2p$.
- Gli orbitali atomici $1s$ dei due atomi non partecipano al legame chimico in quanto orbitali interni (o di *core*) e quindi non di valenza. L'elevata attrazione elettrostatica esercitata dalla carica nucleare non schermata sui due elettroni presenti nell'orbitale $1s$ di ciascun atomo di ossigeno ha il duplice effetto di rendere la loro energia assai inferiore rispetto a quella degli elettroni di valenza ($2s$ e $2p$) e, allo stesso tempo, di rendere l'orbitale $1s$ dell'atomo di ossigeno fortemente localizzato intorno al nucleo e quindi incapace di sovrapporsi efficacemente agli orbitali degli atomi legati. Per questi motivi, l'orbitale $1s$ dell'atomo di ossigeno fornisce un apporto irrilevante al legame chimico.
- Il diagramma degli orbitali molecolari è sviluppato nella scala dell'energia, che viene rappresentata da un asse verticale posto alla sinistra della figura. Il diagramma si disegna ponendo ai due estremi i livelli energetici corrispondenti agli orbitali degli atomi che compongono la molecola, mentre al centro sono raffigurati i livelli energetici corrispondenti agli orbitali della molecola, detti appunto orbitali molecolari. **Le linee che uniscono gli orbitali atomici agli orbitali molecolari hanno la funzione di rappresentare graficamente che un dato orbitale molecolare è la combinazione lineare degli orbitali atomici ai quali**

esso è collegato. Allo stesso modo, dal punto di vista di un dato orbitale atomico, le linee di congiunzione rappresentano graficamente i diversi orbitali molecolari a cui esso contribuisce.

- Gli orbitali $2s$, di forma sferica, si combinano tra loro generando un orbitale molecolare di legame ed uno di antilegame, indicati rispettivamente come $\sigma(2s)$ e $\sigma^*(2s)$.
- In generale, gli orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ di uno qualsiasi dei due atomi, essendo diretti lungo tre assi reciprocamente perpendicolari, si combinano ognuno con il corrispondente orbitale dell'altro atomo diretto lungo il medesimo asse, cioè p_x con p_x , p_y con p_y , p_z con p_z . Assumendo quindi che l'asse di legame della molecola coincida con l'asse x del sistema di riferimento, i due orbitali $2p_x$, uno per ciascun atomo, possono combinarsi tra loro formando due orbitali molecolari di carattere σ , uno di legame e ad uno di antilegame, indicati rispettivamente come $\sigma(2p_x)$ e $\sigma^*(2p_x)$.
- Gli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ di ciascun atomo di ossigeno hanno i loro assi perpendicolari all'asse di legame della molecola e per questo motivo possono solo formare orbitali molecolari di carattere π . In particolare, i due orbitali $2p_y$ si combinano tra loro producendo un orbitale molecolare di legame, $\pi(2p_y)$, ed uno di antilegame, $\pi^*(2p_y)$. Allo stesso modo i due orbitali $2p_z$ si combinano dando origine ai due orbitali molecolari $\pi(2p_z)$ e $\pi^*(2p_z)$, rispettivamente di legame e di antilegame. A causa della simmetria della molecola, è intuitivo che i due orbitali π di legame, cioè $\pi(2p_y)$ e $\pi(2p_z)$, debbano essere tra loro degeneri, in quanto assolutamente identici come caratteristiche generali, fatto salvo l'essere orientati lungo assi tra loro perpendicolari. Allo stesso modo, sono tra loro degeneri anche i due orbitali π di antilegame, $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$.
- Come si può notare dalla Figura 10, i due orbitali $\sigma(2p_x)$ e $\sigma^*(2p_x)$ differiscono maggiormente tra loro in energia di quanto non differiscano gli orbitali π di legame, $\pi(2p_y)$ e $\pi(2p_z)$, rispetto a quelli π di antilegame, $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$. Tale maggiore spaziatura energetica va attribuita al fatto che gli orbitali che formano legame σ si sovrappongono tra loro in maniera più estesa rispetto a quelli che formano legame π .
- In linea di principio, gli orbitali $2s$ e $2p_x$ dei due atomi avrebbero la simmetria adatta per potersi combinare (vedi Figura 3) ma in realtà questa combinazione non avviene, o avviene in maniera trascurabile, a causa dell'elevata differenza di energia tra gli orbitali $2s$ e $2p$ nell'atomo di ossigeno. A tale proposito ricordiamo che due qualsiasi orbitali atomici, per potersi combinare, oltre a sovrapporsi estensivamente e secondo una geometria corretta, devono soddisfare il criterio di avere energie confrontabili.
- I dodici elettroni di valenza della molecola di O_2 si dispongono negli orbitali appena descritti, secondo il ben noto *criterio dell'aufbau* e tenendo conto dei principi di *esclusione di Pauli* e della *massima molteplicità*. Secondo quest'ultimo principio, gli ultimi due elettroni in ordine di energia crescente si dispongono con spin parallelo nei due orbitali di antilegame $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$, tra loro degeneri. La presenza di due elettroni con spin parallelo conferisce alla molecola di O_2 carattere *paramagnetico*.
- La stabilità del legame chimico nella molecola di O_2 viene espressa attraverso un parametro numerico, detto *ordine di legame*, convenzionalmente indicato con la lettera greca η . Esso viene determinato attraverso la seguente espressione

$$\eta = \frac{N - n}{2}$$

in cui N è il numero di elettroni contenuti in orbitali di legame, mentre n è il numero di elettroni che occupano orbitali di antilegame. Il denominatore pari a 2 trae origine dall'assunzione che ogni coppia di elettroni presente in un dato orbitale dia un contributo unitario all'ordine di legame, con segno positivo se l'orbitale in questione è di legame, oppure con segno negativo se l'orbitale è di antilegame. Nel caso della molecola di O_2 si ottiene

$$\eta = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

poiché gli elettroni presenti negli orbitali $\sigma(2s)$, $\sigma(2p_x)$, $\pi(2p_y)$ e $\pi(2p_z)$ forniscono un contributo positivo all'ordine di legame, mentre gli elettroni presenti negli orbitali $\sigma^*(2s)$, $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$ forniscono un contributo negativo. Va inoltre notato che i due elettroni presenti con spin parallelo negli orbitali $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$ forniscono complessivamente un contributo pari a -1, poiché il calcolo dell'ordine di legame non distingue tra la presenza di una coppia di elettroni con spin appaiato in un determinato orbitale ed una coppia

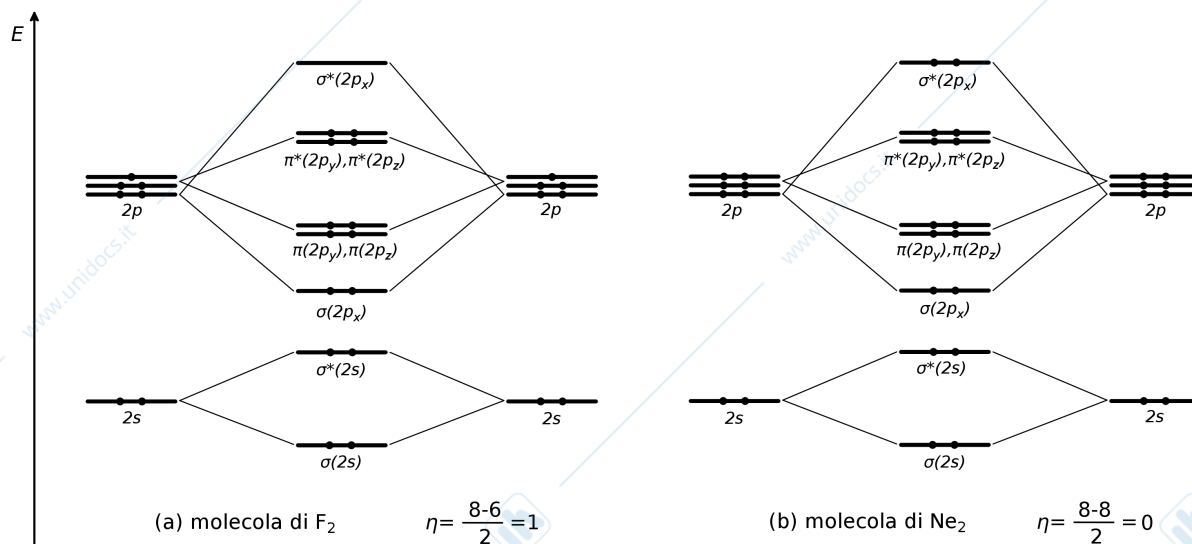
di elettroni presenti con spin parallelo in orbitali diversi. Allo stesso modo, il calcolo dell'ordine di legame non fa alcuna differenza tra elettroni presenti in orbitali di tipo σ o π , che forniscono lo stesso contributo. Da questo punto di vista, è ovvio che un ordine di legame pari a 1 coincide con la presenza di un legame σ , mentre un ordine di legame superiore ad 1 implica la presenza di uno o più legami π . Il valore sperimentale dell'energia di dissociazione della molecola di O_2 è di $118 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Come ultimo aspetto di questa trattazione va fatto presente che, secondo la *teoria del legame di valenza*, la molecola di O_2 dovrebbe essere una molecola a *shell chiusa*, cioè priva di elettroni spaiati e quindi diamagnetica. Ciò deriva dal fatto che, secondo la teoria del legame di valenza, ciascuno dei due atomi di ossigeno dovrebbe presentare un'ibridizzazione di tipo sp^2 con orbitali ibridi formati, ad esempio, dagli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ di ciascun atomo di ossigeno. Di questi tre orbitali ibridi, uno dovrebbe contenere un elettrone inizialmente spaiato che viene quindi impegnato nel legame σ con il secondo atomo di ossigeno, mentre gli altri due dovrebbero contenere due *lone-pair*. L'orbitale p_z , invece, non viene incluso negli orbitali ibridi e, con il proprio elettrone inizialmente spaiato, è responsabile della formazione del legame π . Anche secondo lo schema del legame di valenza l'ordine di legame risulta pari a 2 (un legame σ + un legame π) però è ovvio che una volta formati tali legami non debbano più essere presenti elettroni spaiati, in contrasto con quanto predetto dalla teoria dell'orbitale molecolare. Tra le due teorie, che presentano risultati concordanti circa l'ordine di legame, pari appunto a 2, ma discordanti riguardo all'eventuale numero di elettroni spaiati è da ritenersi in questo caso più adeguata quella dell'orbitale molecolare poiché misure magnetiche hanno univocamente dimostrato il carattere paramagnetico della molecola di O_2 , compatibile con la presenza di due elettroni spaiati.

1.8.2 Le molecole di F_2 e Ne_2

I diagrammi degli orbitali molecolari delle molecole di F_2 e Ne_2 sono riportati in Figura 11.

Figura 11: diagrammi degli orbitali molecolari per le molecole di (a) F_2 e (b) Ne_2 .



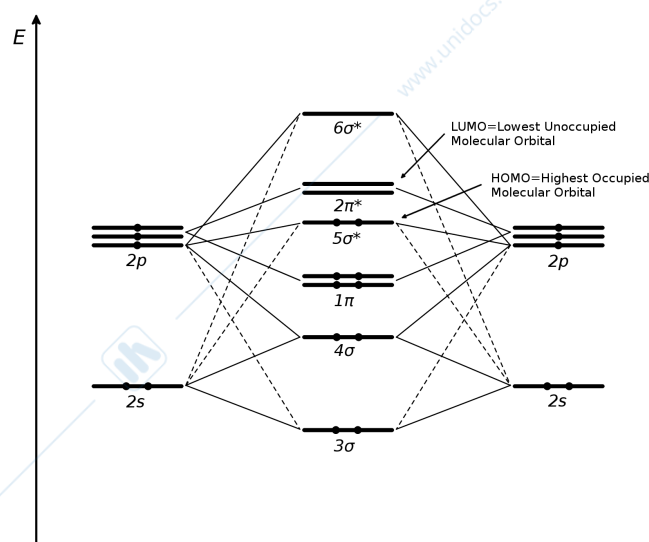
Dall'osservazione della figura si può notare che entrambi i diagrammi sono qualitativamente simili a quello della molecola di O_2 . In realtà, all'aumentare del numero atomico lungo un periodo, gli orbitali atomici degli elementi coinvolti dovrebbero risultare spostati progressivamente verso energie inferiori (e con essi anche gli orbitali molecolari corrispondenti) ma questo dettaglio non viene messo in rilievo nella figura, che va considerata a livello esclusivamente schematico. Quello che deve essere messo in evidenza è che nella molecola di F_2 sono presenti due elettroni in più rispetto a quella di O_2 . Essi vanno a riempire gli orbitali π di antilegame, cioè $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$, che risultano quindi completamente occupati. Con la presenza di due elettroni in più rispetto ad O_2 negli orbitali di antilegame, l'ordine di legame di F_2 diventa pari ad 1. Ciò corrisponde alla presenza di un legame σ F – F,

in accordo con quanto prevedibile in base alla teoria del legame di valenza. Il valore sperimentale dell'energia di dissociazione della molecola di F_2 è di sole $37 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, valore particolarmente basso anche per una molecola caratterizzata dal solo legame semplice. Nell'ambito della teoria del legame di valenza, tale valore viene attribuito alla forte repulsione elettrostatica tra i *lone-pair* presenti sui due atomi di fluoro, che risulta fortemente accentuata dalle piccole dimensioni degli atomi stessi. Per la molecola di Ne_2 , l'aggiunta di due ulteriori elettroni, che vanno ad occupare l'orbitale di antilegame σ^* ($2p_x$), comporta un ordine di legame pari a zero, tale da giustificare la mancanza di stabilità della molecola stessa e la conseguente energia sperimentale di legame di sole $0.94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.8.3 Le molecole di N_2 , B_2 e C_2

Il diagramma degli orbitali molecolari della molecola di N_2 è riportato in Figura 12.

Figura 12: diagramma degli orbitali molecolari per la molecola di N_2 .



Rispetto al diagramma caratteristico della molecola di O_2 sono riscontrabili alcune importanti differenze:

- Nella molecola di O_2 era stato mostrato che gli orbitali $2s$ e $2p_x$ dei due atomi legati, pur avendo le caratteristiche geometriche adatte per combinarsi, si combinavano separatamente ($2s$ con $2s$ e $2p_x$ con $2p_x$) a causa dell'elevata differenza energetica esistente tra di essi. Nell'atomo di azoto invece, come effetto della minor carica nucleare, gli orbitali di valenza $2s$ e $2p$ sono più ravvicinati in energia rispetto a quanto avvenga nell'atomo di ossigeno. Il risultato di questa minore spaziatura energetica è che, sempre assumendo che l'asse della molecola coincida con l'asse x del sistema di riferimento, gli orbitali $2s$ e $2p_x$ di entrambi gli atomi *possono combinarsi tutti insieme*, producendo quattro orbitali molecolari denominati rispettivamente 3σ , 4σ , $5\sigma^*$ e $6\sigma^*$, di cui i primi due sono da considerarsi di legame e gli ultimi due di antilegame.
- La prima conseguenza di questo diverso modo di combinarsi è che a ciascuno dei quattro orbitali molecolari 3σ , 4σ , $5\sigma^*$ e $6\sigma^*$, contribuiscono sia gli orbitali $2s$ che gli orbitali $2p_x$ di entrambi gli atomi. Ciò rappresentato dalle linee di congiunzione che, come si può notare in figura, uniscono ciascuno dei quattro orbitali $2s$ e $2p_x$ a tutti e quattro gli orbitali molecolari di carattere σ . In generale, ogni orbitale atomico fornisce il contributo maggiore agli orbitali molecolari ad esso più prossimi in energia ed il suo contributo tende invece ad essere minore negli orbitali molecolari ad energia molto più elevata o molto più bassa. In Figura 12 questo aspetto è stato evidenziato utilizzando due tipi di linee di congiunzione, quelle a tratto intero che uniscono orbitali atomici e molecolari relativamente prossimi in energia, e quelle a tratto discontinuo che invece uniscono orbitali atomici e molecolari più distanti in energia.

- La seconda conseguenza di questo diverso modo di combinarsi degli orbitali $2s$ e $2p_x$ è che il terzo orbitale molecolare σ in ordine di energia crescente, cioè $5\sigma^*$, ha un'energia compresa tra i due orbitali π di legame e i due orbitali π di antilegame, denominati rispettivamente 1π e $2\pi^*$. Nel diagramma della molecola di O_2 , invece, si avevano in ordine di energia crescente tre orbitali molecolari di carattere σ , cioè $\sigma(2s)$, $\sigma^*(2s)$, $\sigma(2p_x)$ e solo ad energia superiore gli orbitali π di legame, $\pi(2p_y)$ e $\pi(2p_z)$, e quelli π di antilegame, $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$, tra i quali non intercorreva alcun orbitale molecolare di carattere σ .
- Dal testo e dalla Figura 12 si può notare che gli orbitali molecolari della molecola di N_2 vengono indicati con una notazione diversa rispetto a quelli della molecola di O_2 . Tale differenza di notazione, di cui si trova frequente riscontro in letteratura, nasce probabilmente dal fatto che gli orbitali di carattere σ vengono ottenuti combinando sia gli orbitali atomici $2s$ che gli orbitali atomici $2p_x$ e che, quindi, non possono essere indicati semplicemente come $\sigma(2s)$ o $\sigma(2p_x)$, come era stato fatto per la molecola di O_2 . A questo punto ci si potrà chiedere per quale motivo gli orbitali molecolari della molecola di N_2 vengano denominati, in ordine di energia crescente, a partire da un orbitale definito 3σ anziché, come sembrerebbe più logico, 1σ . La risposta risiede nel fatto che in molti testi vengono riportati, come orbitali molecolari 1σ e $2\sigma^*$ (o semplicemente 2σ) i due orbitali molecolari derivanti dalla (ipotetica) combinazione degli orbitali atomici $1s$. Tuttavia, come è stato già anticipato nella trattazione della molecola di O_2 , nemmeno gli orbitali $1s$ della molecola di N_2 hanno la proprietà di essere orbitali di valenza (sono troppo contratti sul nucleo per potersi sovrapporre) e quindi la loro combinazione lineare è da considerarsi a livello puramente teorico, ma senza alcuna conseguenza pratica sul legame chimico. Ciò nondimeno, in molti testi è invalsa la consuetudine di denominare gli orbitali molecolari σ a partire dal 3σ . La denominazione degli orbitali molecolari π di legame e di antilegame come rispettivamente 1π e $2\pi^*$ (due coppie di orbitali degeneri) anziché $\pi(2p_y)$, $\pi(2p_z)$, $\pi^*(2p_y)$ e $\pi^*(2p_z)$, è stata probabilmente introdotta per omogeneità rispetto alla notazione impiegata per gli orbitali σ .
- L'ordine di legame della molecola di N_2 viene calcolato secondo l'espressione già utilizzata per le molecole di O_2 , F_2 e Ne_2 , cioè

$$\eta = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

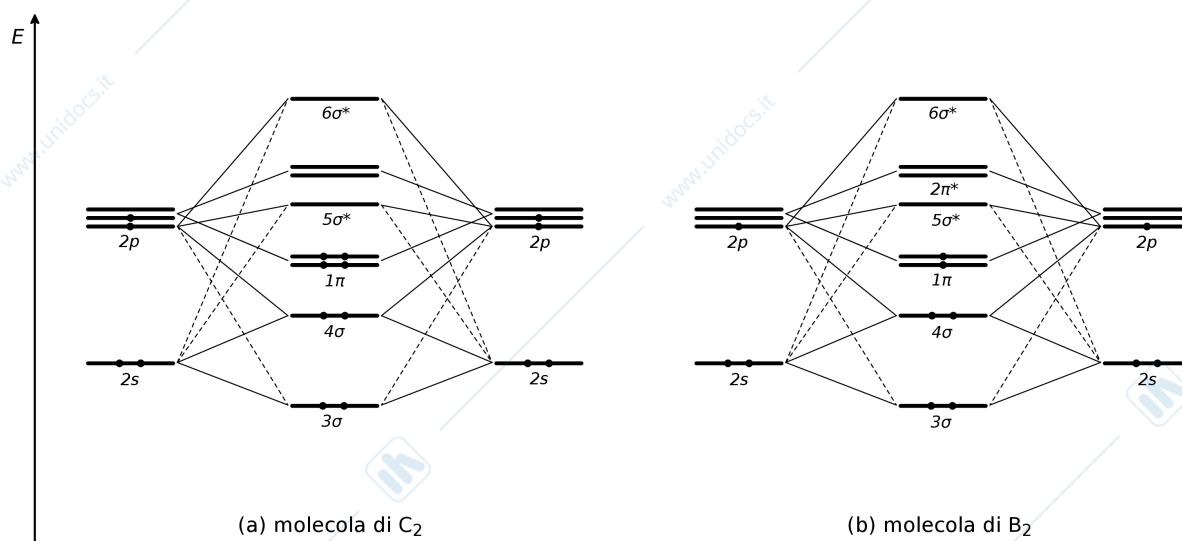
in cui gli unici elettroni presenti in un orbitale di antilegame sono quelli presenti nell'orbitale $5\sigma^*$. Nel caso della molecola di N_2 , l'ordine dei legami pari a tre calcolato in base alla teoria dell'orbitale molecolare è in accordo con quello previsto dalla teoria del legame di valenza. Secondo quest'ultima teoria ciascun atomo di azoto risulta ibridizzato sp e, tra i due ibridi sp , uno contiene un elettrone inizialmente spaiato ed è responsabile della formazione di un legame σ , mentre l'altro contiene un *lone-pair*. Inoltre, per ognuno dei due atomi di azoto, i due orbitali p non ibridizzati, contenenti un elettrone ciascuno, sono responsabili della formazione di altrettanti legami π , causando complessivamente la formazione di un triplo legame. Questo giustifica il valore particolarmente elevato dell'energia di dissociazione della molecola di N_2 , che è di $226 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Dalla Figura 13 si può inoltre notare che, tra gli orbitali molecolari occupati da una coppia di elettroni, l'orbitale 5σ è quello ad energia più elevata. Per questo motivo esso viene detto **HOMO**, acronimo che deriva dall'inglese *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbitale molecolare occupato ad energia più alta). I due orbitali $2\pi^*$, al contrario, vengono detti **LUMO**, acronimo derivante dall'inglese *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbitale molecolare non occupato ad energia più bassa). In generale, gli orbitali molecolari indicati come HOMO e LUMO vengono detti *orbitali di frontiera* e sono assai spesso responsabili di importanti proprietà chimiche delle molecole.

In figura 13 sono riportati i diagrammi degli orbitali molecolari per le molecole di C_2 e B_2 . Si può osservare che essi sono qualitativamente simili a quello della molecola di N_2 . Per la molecola di C_2 , la mancanza di due elettroni rispetto alla molecola di N_2 fa sì che l'orbitale $5\sigma^*$ rimanga vuoto. Gli otto elettroni di valenza si dispongono comunque con spin appaiato nei quattro orbitali molecolari ad energia più bassa, cioè 3σ , 4σ e i due orbitali degeneri 1π . Questa configurazione elettronica rende la molecola di C_2 diamagnetica, in accordo con i dati sperimentali. Va altresì fatto notare che se la disposizione degli orbitali molecolari nella scala dell'energia fosse stata quella tipica della molecola di O_2 , con tre orbitali molecolari di carattere σ in ordine di energia crescente e quindi due orbitali π di legame tra loro degeneri, gli ultimi due elettroni occuperebbero con spin appaiato ciascuno dei due orbitali π di legame e la molecola risulterebbe pertanto paramagnetica, in contrasto con il dato sperimentale. In questo caso, quindi, il carattere diamagnetico della molecola fornisce il principale indizio sperimentale circa la correttezza del diagramma di orbitali molecolari riportato in Figura 13. La molecola di B_2 ha sei elettroni di valenza e,

conseguentemente, due di essi vanno ad occupare con spin parallelo i due orbitali di legame 1π , tra loro degeneri. Ciò conferisce alla molecola carattere paramagnetico, in accordo con i dati sperimentali. Va fatto notare che, se l'ordine degli orbitali molecolari nella scala dell'energia fosse stato quello tipico della molecola di O_2 , i sei elettroni di valenza avrebbero occupato con spin appaiato i tre orbitali molecolari ad energia più bassa, tutti di carattere σ , e la molecola sarebbe pertanto risultata diamagnetica, contrariamente all'evidenza sperimentale. Anche in questo caso, quindi, le proprietà magnetiche della molecola forniscono un'importante indizio circa la caratteristiche del diagramma degli orbitali molecolari.

Figura 13: diagrammi degli orbitali molecolari per le molecole di (a) C_2 e (b) B_2 .



Il calcolo dell'ordine di legame per queste ultime due molecole si presenta tuttavia abbastanza controverso. Se infatti dovesse essere applicata rigorosamente l'espressione

$$\eta = \frac{N - n}{2}$$

ne risulterebbe un ordine di legame pari a 4 per la molecola di C_2 (8 elettroni di valenza, tutti localizzati in orbitali di legame) e 3 per la molecola di B_2 (6 elettroni di valenza, tutti localizzati in orbitali di legame). In realtà queste conclusioni non risultano coerenti con alcuni dati sperimentali. Infatti, le energie di dissociazione determinate sperimentalmente per le molecole di B_2 , C_2 e N_2 sono rispettivamente pari a 71, 145 e 226 kcal · mol⁻¹. Se si dà quindi per certa la presenza di un triplo legame nella molecola di N_2 , questo andamento delle energie di dissociazione è tale da far ritenere doppio il legame nella molecola di C_2 e singolo il legame nella molecola di B_2 . Allo stesso tempo, l'energia di dissociazione della molecola di O_2 , in cui il legame è certamente doppio, è di 118 kcal · mol⁻¹, quindi confrontabile con quella della molecola di C_2 . Tenendo presente questi dati sperimentali, un ordine di legame pari a 2 per la molecola di C_2 e pari ad 1 per quella di B_2 possono essere calcolati assumendo che i due orbitali molecolari σ ad energia più bassa, cioè 3σ e 4σ , abbiano rispettivamente carattere di legame e di antilegame, come avviene per gli orbitali $\sigma(2p_x)$ e $\sigma^*(2p_x)$ della molecola di O_2 . Secondo questa ipotesi, per la molecola di C_2 si potrebbe calcolare un ordine di legame pari a

$$\eta = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

mentre per quella di B_2 si dovrebbe calcolare

$$\eta = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

Va fatto altresì rilevare che, in base a quest'ultimo ragionamento e ai rispettivi diagrammi degli orbitali molecolari, il carattere di doppio legame nella molecola di C_2 sarebbe da attribuire alla presenza di due legami π , mentre il

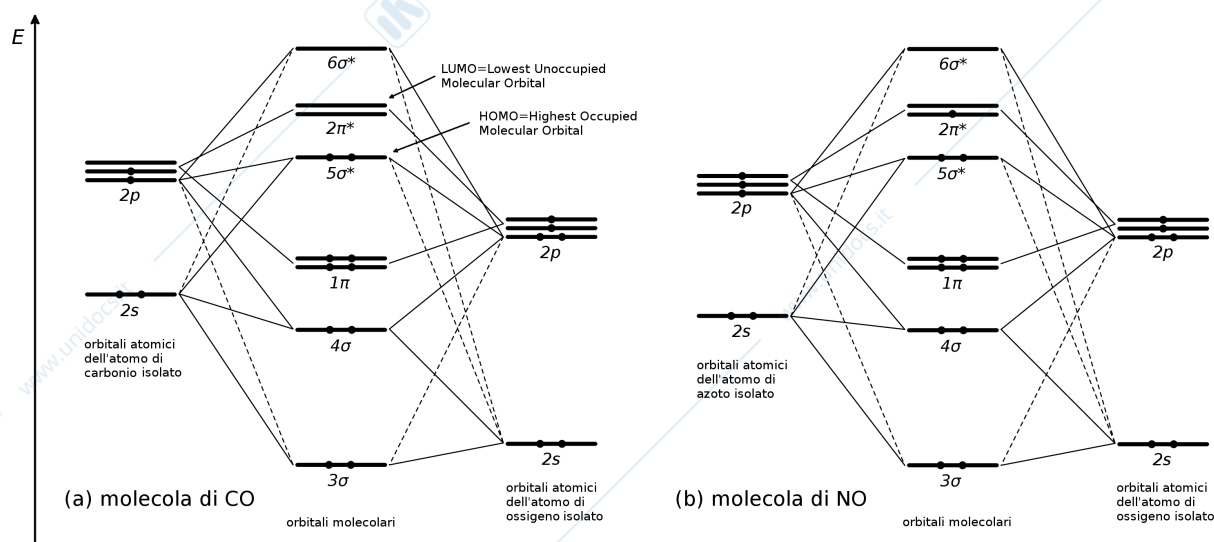
legame singolo nella molecola di B_2 sarebbe da attribuire alla presenza di un solo legame π , in contrasto quindi con l'idea che il legame π possa instaurarsi solo in presenza di un legame σ .

Dal punto di vista della teoria del legame di valenza, la struttura della molecola di C_2 può essere interpretata assumendo che ciascuno degli atomi di carbonio sia ibridizzato sp , con uno dei due orbitali ibridi contenente un *lone-pair* e l'altro contenente un elettrone inizialmente spaiato che viene quindi impiegato nella formazione di un legame σ con il secondo atomo di carbonio. Tra i due orbitali p che non partecipano agli ibridi sp , uno rimane vuoto mentre l'altro, con un elettrone inizialmente spaiato, forma un legame π con il secondo atomo di carbonio. Questa rappresentazione del legame rende conto sia della presenza di un doppio legame $C = C$, sia della natura diamagnetica della molecola, in sostanziale accordo con la descrizione fornita dal diagramma degli orbitali molecolari. Una descrizione di questo tipo non è tuttavia possibile per la molecola di B_2 poiché, dato per scontato che la formazione di un legame σ tra i due atomi di boro impegni un elettrone di valenza per atomo, gli altri quattro elettroni di valenza della molecola possono o rimanere tutti e quattro spaiati, ma questo è in contraddizione con il fatto che la molecola di B_2 presenta solo due elettroni spaiati, oppure due elettroni dovrebbero rimanere spaiati e gli altri due essere impegnati in un legame π che si vada ad aggiungere al legame σ , ma questo è in contrasto con il valore dell'energia di dissociazione della molecola, che sembra compatibile con la presenza del solo legame σ . In sostanza, la teoria del legame di valenza non sembra adatta a fornire un'interpretazione soddisfacente del legame chimico nella molecola di B_2 , mentre la teoria dell'orbitale molecolare, sia pure con qualche limite nella descrizione del legame, riesce comunque a prevedere correttamente il carattere paramagnetico della molecola stessa.

1.8.4 Le molecole di CO e di NO

I diagrammi degli orbitali molecolari delle molecole di CO e di NO è riportato in Figura 14. La molecola di CO

Figura 14: diagramma degli orbitali molecolari delle molecole di (a) CO e (b) NO.



presenta un diagramma degli orbitali molecolari qualitativamente simile a quello della molecola di N_2 , con alcune differenze. Le caratteristiche fondamentali del diagramma sono descritte qui di seguito.

- Trattandosi di una molecola diatomica eteronucleare, gli orbitali atomici dei due atomi isolati hanno energie diverse tra loro. In particolare, gli orbitali atomici $2s$ e $2p$ dell'ossigeno, a causa della maggior carica nucleare, si trovano ad energia inferiore rispetto ai corrispondenti orbitali $2s$ e $2p$ del carbonio. Inoltre, la differenza energetica tra l'orbitale $2s$ e gli orbitali $2p$ dell'atomo di ossigeno è maggiore rispetto alla corrispondente differenza nell'atomo di carbonio. Ciò è dovuto al fatto che l'orbitale $2s$ dell'atomo di ossigeno è spostato verso il basso nella scala dell'energia a causa della maggior carica nucleare.

- La sequenza degli orbitali molecolari è analoga a quella osservata nella molecola di N_2 : in particolare va notata la presenza di un orbitale σ di antilegame ($5\sigma^*$) tra i due orbitali π di legame (1π , tra loro degeneri) e i due orbitali π di antilegame ($2\pi^*$, tra loro degeneri).
- Ricordando che ciascun orbitale molecolare riceve un contributo maggiore da parte degli orbitali atomici ad esso più prossimi in energia, si possono prevedere alcune caratteristiche di massima degli orbitali che compaiono nel diagramma: l'orbitale ad energia più bassa (3σ) riceve un contributo preponderante dall'orbitale $2s$ dell'ossigeno, così come il 4σ da parte degli orbitali $2s$ del carbonio e $2p_x$ dell'ossigeno (sempre assumendo che l'asse di legame coincida con l'asse x). Nell'orbitale $5\sigma^*$ sono rappresentati gli orbitali $2p_x$ sia del carbonio che dell'ossigeno ma, tra i due, quello preponderante è il $2p_x$ del carbonio, più prossimo in energia. Anche l'orbitale di antilegame $6\sigma^*$ riceve il maggior contributo da parte del $2p_x$ del carbonio, che è quello relativamente più vicino in energia. Allo stesso modo, gli orbitali 1π ricevono il contributo maggiore da parte degli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ dell'atomo di ossigeno, mentre i $2\pi^*$ da parte degli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ dell'atomo di carbonio.
- In maniera analoga a quanto era stato definito per la molecola di N_2 , l'orbitale $5\sigma^*$ è l'orbitale molecolare occupata ad energia più elevata (**HOMO**) mentre i due orbitali di antilegame $2\pi^*$ sono quelli non occupati ad energia più bassa (**LUMO**). L'insieme degli orbitali HOMO e LUMO viene detto degli **orbitali di frontiera**.
- La forma degli orbitali molecolari di frontiera ha un effetto determinante sulle proprietà chimiche della molecola di CO. Una caratteristica estremamente importante di questa molecola è infatti la capacità di legarsi con notevole stabilità agli atomi o agli ioni metallici, formando i corrispondenti composti chimici detti *complessi* o *composti di coordinazione*, che nella fattispecie vengono detti **carbonili metallici**. Il legame chimico in questi composti è attribuibile a due fenomeni ben distinti, che coinvolgono gli orbitali di frontiera della molecola di CO. Nel primo di essi, detto della **donazione σ** , l'orbitale $5\sigma^*$ cede parte della propria densità elettronica ad un orbitale inizialmente vuoto del metallo avente le caratteristiche geometriche idonee per formare un legame σ . In un complesso ottaedrico di un metallo della prima serie di transizione gli orbitali atomici del metallo coinvolti nella donazione σ possono essere gli orbitali $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ e $4p_z$. Una conseguenza estremamente importante di questa modalità di interazione è che la molecola di CO, quando interagisce con un atomo o ione metallico, **si lega sempre dalla parte dell'atomo di carbonio** proprio poiché l'orbitale $5\sigma^*$, coinvolto nella donazione σ , è localizzato prevalentemente sull'atomo di carbonio. Il secondo effetto, detto della **retrodonazione π** , comporta una cessione di densità elettronica da uno o più orbitali del metallo aventi geometria idonea per formare legami π agli orbitali $2\pi^*$ della molecola di CO. In un complesso ottaedrico di un metallo della prima serie di transizione, gli orbitali atomici del metallo coinvolti nella retrodonazione π possono essere gli orbitali $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.
- Nella formazione di un complesso tra la molecola di CO ed un metallo, l'entità della donazione σ e della retrodonazione π , o quantomeno il loro peso relativo, possono essere stimate qualitativamente da misure sperimentali. E' infatti noto che, nello spettro vibrazionale di una molecola, la frequenza di una data vibrazione è proporzionale alla forza del legame chimico coinvolto nella vibrazione stessa. Quindi, tralasciando l'effetto esercitato dalla massa degli atomi coinvolti nel legame, tanto più il legame chimico è stabile, tanto maggiore tende ad essere la frequenza corrispondente alla vibrazione di tale legame. Nella fattispecie, si consideri la frequenza di vibrazione associata all'allungamento (*stretching*) del legame C – O nella molecola di CO in fase gassosa oppure coordinata ad un atomo o ione metallico. Tale vibrazione ha la proprietà di essere in entrambi i casi facilmente identificabile, per posizione ed intensità, all'interno dello spettro vibrazionale. Nella molecola di CO legata, la donazione σ sposta densità elettronica da un orbitale di antilegame ($5\sigma^*$) della molecola di CO ad un orbitale del metallo e quindi tende naturalmente a rafforzare il legame C – O. Questo ha l'effetto di far aumentare, rispetto a quanto si osserva nella molecola di CO in fase gassosa, la corrispondente frequenza di vibrazione del legame C – O. Al contrario, la retrodonazione π sposta densità elettronica da un orbitale del metallo ad orbitali di antilegame ($2\pi^*$) della molecola di CO, con l'effetto di indebolire il legame C – O e conseguentemente di far diminuire la frequenza di stretching del legame C – O della molecola legata al metallo rispetto ad una molecola che si trovi allo stato gassoso. In sostanza, osservando la frequenza di stretching del legame C – O di una molecola legata ad un metallo e confrontandola con quella della molecola di CO in fase gassosa, un aumento di frequenza rispetto allo stato gassoso indica che, tra i due effetti, prevale la donazione σ , mentre una diminuzione di frequenza indica il prevalere della retrodonazione π .

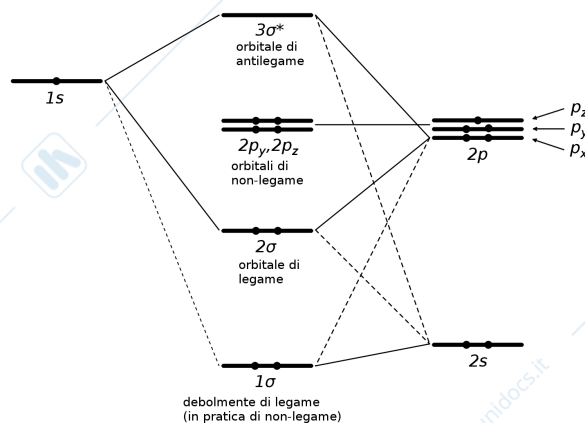
In Figura 14 è anche riportato il diagramma degli orbitali molecolari della molecola di NO. Esso è complessivamente molto simile a quello della molecola di CO, con la differenza che gli orbitali atomici $2s$ e $2p$ dell'atomo di azoto

sono leggermente più spazati rispetto ai corrispondenti orbitali del carbonio e si trovano ad energia leggermente più bassa, ma sempre maggiore rispetto a quella degli orbitali $2s$ e $2p$ dell'ossigeno. Rispetto alla molecola di CO è presente un elettrone in più che va ad occupare uno degli orbitali π di antilegame. In questo caso, quindi, gli orbitali $2\pi^*$ possono essere allo stesso tempo considerati come HOMO e LUMO. Nonostante ciò, la molecola di NO ha la proprietà di legarsi agli atomi o agli ioni metallici in maniera molto simile a quella di CO, cioè attraverso i fenomeni della donazione σ , in cui è coinvolto l'orbitale $5\sigma^*$, e della retrodonazione π , in cui sono coinvolti gli orbitali $2\pi^*$, che nella molecola isolata sono solo parzialmente occupati. La molecola di NO ha anch'essa la proprietà di legarsi dalla parte dell'atomo di azoto, poiché l'orbitale $5\sigma^*$ è prevalentemente localizzato sull'atomo di azoto, anche se in maniera meno netta di quanto l'orbitale $5\sigma^*$ della molecola di CO sia localizzato sull'atomo di carbonio. I composti in cui una o più molecole di NO interagiscono con ioni o atomi metallici vengono detti **nitrosili metallici**.

1.8.5 La molecola di HF

Il diagramma degli orbitali molecolari della molecola di HF è riportato in Figura 15. Il diagramma degli orbitali

Figura 15: diagramma degli orbitali molecolari della molecola di HF.



molecolari della molecola di HF viene considerato come caso tipico per una molecola diatomica eteronucleare. La caratteristica fondamentale di questo diagramma risiede nel fatto che gli orbitali di valenza dell'atomo di fluoro ($2s$ e $2p$) a causa dell'elevata carica nucleare del fluoro si trovano ad energia inferiore rispetto all'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno. Tale differenza energetica risulta particolarmente accentuata per l'orbitale $2s$ del fluoro, che si trova ad energia notevolmente più bassa rispetto all'orbitale $1s$ dell'idrogeno. Assumendo che l'asse della molecola coincida con l'asse x del sistema di riferimento, l'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno può combinarsi sia con l'orbitale $2s$ che con l'orbitale $2p_x$ dell'atomo di fluoro. Da tale combinazione si ottengono tre orbitali molecolari di carattere σ : il più basso in energia (1σ) ha energia di poco inferiore rispetto all'orbitale $2s$ del fluoro, il secondo in ordine di energia crescente (2σ) assume una posizione intermedia tra l'orbitale $2s$ e gli orbitali $2p$ del fluoro, mentre il terzo ($3\sigma^*$) ha energia più elevata rispetto all'orbitale $1s$ dell'idrogeno ed è da considerarsi un orbitale σ di antilegame.