

## Orbitali di legame e di antilegame

Gli orbitali molecolari derivano dalla combinazione di orbitali atomici e poiché gli orbitali sono funzioni d'onda essi possono combinarsi in modo costruttivo formando orbitali molecolari di legame o in modo distruttivo formando orbitali molecolari di antilegame.

Gli orbitali molecolari si formano quando orbitali atomici di energia simile e simmetria compatibile si sovrappongono. Quando gli orbitali molecolari hanno diverse energie o orientazione nello spazio incompatibili non si combinano e danno luogo a orbitali di non-legame.

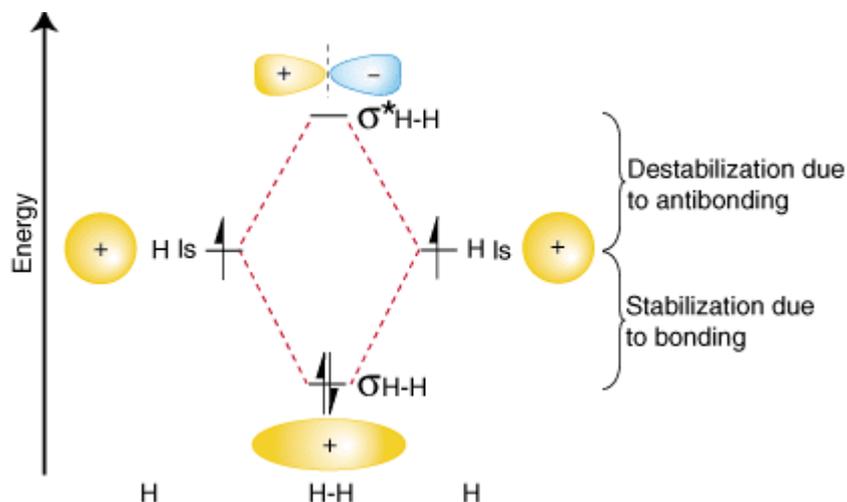
La teoria del legame di valenza non riesce a spiegare il legame in molte molecole anche semplici. Ad esempio, la molecola di ossigeno ha una lunghezza di legame e una forza coerente con un doppio legame e ciascun atomo di ossigeno ha due doppietti elettronici solitari.

La *teoria del legame di valenza* prevede la presenza del doppio legame ma non è in grado di giustificare il paramagnetismo della molecola di ossigeno. Inoltre la teoria del legame di valenza non è in grado di giustificare il fenomeno della risonanza pertanto la *teoria dell'orbitale molecolare* costituisce un approccio migliore rispetto a quello della teoria del legame di valenza specie per molecole in cui sono presenti legami  $\pi$ .

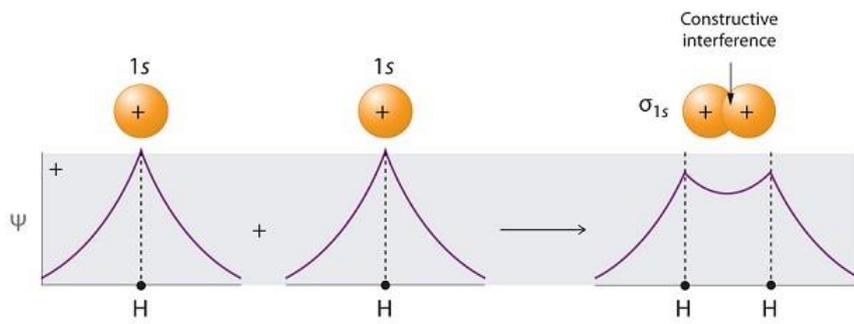
La teoria dell'orbitale molecolare considera l'interazione tra orbitali atomici che contengono elettroni di legame. Prendiamo ad esempio la molecola più semplice ovvero quella di idrogeno: detto A il primo idrogeno e detto B il secondo idrogeno le *funzioni d'onda* relative all'orbitale atomico di A e di B possono interagire in modo costruttivo o distruttivo:

$$\Psi_{(\sigma)} \text{ o } \Psi_{+} = (1/\sqrt{2}) [\phi_{1sa} + \phi_{1sb}] \text{ interazione costruttiva}$$

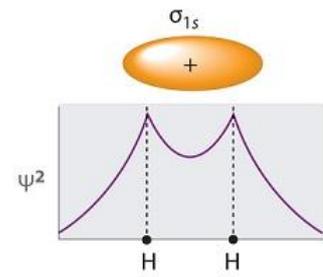
$$\Psi_{(\sigma^*)} \text{ o } \Psi_{-} = (1/\sqrt{2}) [\phi_{1sa} - \phi_{1sb}] \text{ interazione distruttiva}$$



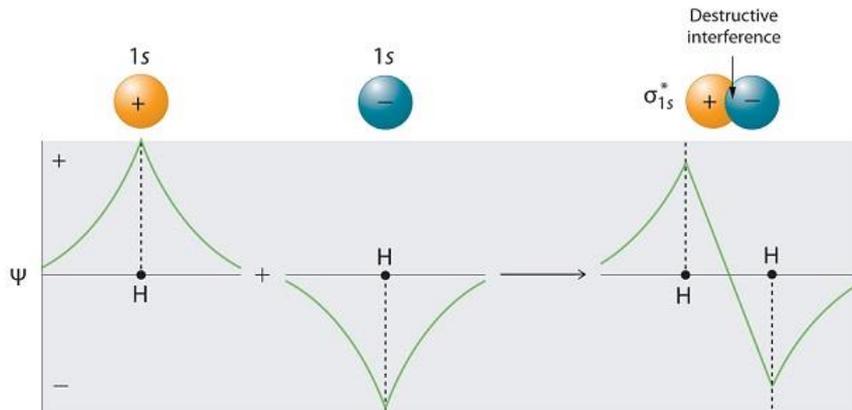
L'orbitale di legame presenta un aumento di densità elettronica tra i due nuclei e una minore energia rispetto agli orbitali atomici mentre l'orbitale di antilegame presenta un nodo tra i due nuclei e una maggiore energia rispetto a quella degli orbitali atomici.



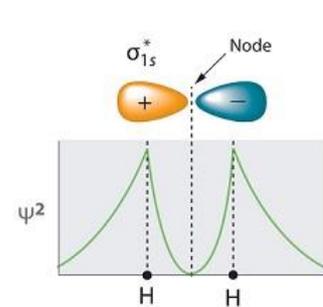
(a) Wave functions combined for  $\sigma_{1s}$



(b) Bonding probability density



(c) Wave functions combined for  $\sigma_{1s}^*$



(d) Antibonding probability density

Si ottiene così un diagramma energetico in cui è presente un orbitale molecolare  $\Psi_+$  a più bassa energia occupato da due elettroni e un orbitale  $\Psi_-$  vuoto e ciò indica che la molecola è stabile. L'orbitale di legame viene spesso indicato con  $\sigma_g$  dove *g* indica *gerade* (o simmetrica rispetto a un centro di inversione). I segni + e - degli orbitali molecolari indicano i segni della funzione d'onda. Si tenga conto che il numero degli orbitali molecolari deve essere pari al numero di orbitali atomici che si combinano e che la forza del legame dipende dal loro grado di sovrapposizione.