

Stati elettronici delle molecole

Outline

- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni π : Benzene
- 3 Orbitali ibridi
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici

- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni π : Benzene
- 3 Orbitali ibridi
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici

Teoria degli orbitali molecolari

Generalità

Modello teorico

- I termini di repulsione interelettronica complicano enormemente la risoluzione dell' equazione di Schrödinger.
- Si assume che ogni elettrone si muova **indipendentemente** in un campo di potenziale medio generato dai nuclei e dagli altri elettroni.

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \approx \sum_i V_{eff}(\mathbf{r}_i)$$

- **Orbitali:** Soluzioni dell'Equazione di Schrödinger a singola particella.

$$h\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

Teoria degli orbitali molecolari

Generalità

Proprietà di invarianza dell'Hamiltoniano

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

- Il potenziale possiede la simmetria della molecola.
- **Gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano:** gruppo puntuale della molecola.
- Le d autofunzioni di un livello d -volte degenerare sono base per una rappresentazione **irriducibile** del gruppo puntuale:

$$R\psi_{\nu}^{(\alpha)} = \sum_{\mu=1}^d \psi_{\mu}^{(\alpha)} D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R)$$

Teoria degli orbitali molecolari

Generalità

Proprietà di invarianza dell'Hamiltoniano

$$R\psi_\nu^{(\alpha)} = \sum_{\mu=1}^d \psi_\mu^{(\alpha)} D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R)$$

- Ogni livello energetico e le associate autofunzioni sono etichettate dalla specie α della rappresentazione irriducibile
 - Lettere minuscole, a, b, e, t.
 - Numeri per indicare l'ordine energetico: 1a, 2a, 1b. . .

Metodo LCAO (Linear combination of atomic orbitals)

Generalità

Costruzione di basi adattate alla simmetria

- Gli orbitali molecolari sono espressi come combinazioni lineari di funzioni atomiche, ϕ_i^{AO} , centrate sui singoli nuclei.
- Dalle funzioni atomiche si costruiscono basi adattate alla simmetria:
 - Basi per rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale.
 - $\Phi_\gamma^{\nu(\Gamma)} = \sum_{i=1}^N c_i(\nu\Gamma\gamma)\phi_i^{AO}$
- Si diagonalizza la matrice dell'Hamiltoniano rispetto all'indice ν
 - ν enumera i set di base indipendenti per la stessa rappresentazione Γ .

Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Proprietà

Autofunzioni e livelli energetici

- Si usa la notazione per le rappresentazioni irriducibili di $C_{\infty v}$:
 - $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$.
 - σ ($\lambda = 0$), π ($\lambda = 1$), δ ($\lambda = 2$), ...
 - u o g indica la parità dello stato.
 - $+$ e $-$ indicano la simmetria rispetto alla riflessione in un piano che contiene l'asse internucleare.
- σ_g^+ , σ_u^+ , π_g , π_u , ...

Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Proprietà

Autofunzioni e livelli energetici

- Usando coordinate cilindriche:
 - Stati σ **non hanno dipendenza da ϕ : simmetria assiale.**
 - Stati π, δ, ϕ, \dots sono doppiamente degeneri:

$$R(\alpha)\psi_{\pm\lambda}(\mathbf{r}) = e^{\mp i\lambda\alpha}\psi_{\pm\lambda}(\mathbf{r})$$

$$\sigma(xz)\psi_{\pm\lambda}(\mathbf{r}) = \psi_{\mp\lambda}(\mathbf{r})$$

- Esplicitando la dipendenza in ϕ :

$$\psi_{\pm\lambda}(\mathbf{r}) = f(\rho, z)e^{\pm i\lambda\phi}$$

Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Diagramma di correlazione

Casi limite

- Forma esplicita di ψ per $R \rightarrow \infty$:

$$\psi(\sigma_{g,u}^+) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A(nl0) \pm (-)^l \phi_B(nl0)]$$

$$\psi(\pi_{g,u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A(nl \pm 1) \pm (-)^l \phi_B(nl \pm 1)]$$

- United atom ($R = 0$):

$$\psi(\sigma_{g,u}^+) = \phi_C(n'l'(even, odd)0)$$

$$\psi(\pi_{g,u}) = \phi_C(n'l'(even, odd) \pm 1)$$

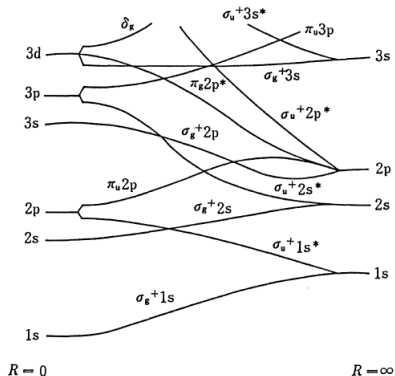
- Diagramma energetico qualitativo per R intermedie usa la **non-crossing rule**.

Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Diagramma di correlazione

Non-crossing rule

- Livelli appartenenti alla stessa specie di simmetria non si possono incrociare al variare della distanza internucleare



Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Approssimazione LCAO-MO

Orbitali molecolari di legame e antilegame

- Usa la stessa forma funzionale valida per $R \rightarrow \infty$:

$$\psi(\sigma_g^+ 1s) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\phi_A(1s) + \phi_B(1s)]$$

$$\psi(\sigma_u^+ 1s^*) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\phi_A(1s) - \phi_B(1s)]$$

$$S = \int \phi_A(1s)\phi_B(1s)d\tau$$

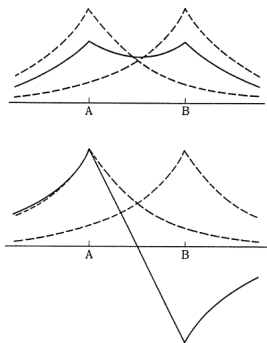
- S: **Integrale di overlap**

Esempio: molecole biatomiche omonucleari

Approssimazione LCAO-MO

Orbitali molecolari di legame e di antilegame

- $\psi(\sigma_g^+ 1s)$: Orbitale legante, abbassa l'energia del sistema, delocalizzato sull'intera molecola
- $\psi(\sigma_u^+ 1s^*)$: Orbitale antilegante, presenta un piano nodale a $Z=0$



Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Simmetria sferica e gruppo delle rotazioni

Particella in campo centrale

- L'elettrone si muove in un campo centrale descritto da $V(r)$:

$$h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)$$

- Le soluzioni hanno la seguente forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta\phi)$$

- $P_{nl}(r)$ dipende dalla forma del potenziale.
- $Y_{lm}(\theta\phi)$: **Armoniche sferiche**, conseguenza della simmetria sferica del problema.
- Il gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano è il gruppo delle rotazioni.

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche

Proprietà

- Sono le autofunzioni degli operatori L^2 e L_z :

$$L^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$$

$$L_z Y_{lm} = m Y_{lm}$$

- Sono base per la rappresentazione irriducibile $D^{(l)}$ del gruppo delle rotazioni:

$$R Y_{lm} = \sum_{m'} Y_{lm'} D_{m'm}^{(l)}(R)$$

- $m = -l, \dots, l$, ($2l+1$ valori)

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche

Proprietà

- Hanno la seguente forma:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

- Sono funzioni a valori complessi ($m \neq 0$).
- $P_l^{|m|}(\cos \theta)$: Funzioni associate di Legendre.
- Parità: $iY_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Gruppo delle rotazioni

Proprietà

- Rotazioni di uno stesso angolo α sono coniugate
 - indipendentemente dall'orientazione \hat{n} dell'asse di rotazione.
 - $\chi^{(l)}(R_{\hat{n}}(\alpha)) = \chi^{(l)}(\alpha)$.
 - $\chi^{(l)}(-\alpha) = \chi^{(l)}(\alpha)$.
- Scegliendo l'asse di rotazione lungo \hat{k} :

$$\chi^{(l)}(\alpha) = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

- Formano una rappresentazione **riducibile** di un qualsiasi gruppo puntuale:
 - $\sigma_h = iC_2 = C_2i$
 - Ogni operazione di un gruppo puntuale può essere ottenuta attraverso la composizione di rotazioni proprie o improprie.

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche

Tabella: armoniche sferiche per $l = 0, 1, 2$.

$$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$Y_2^{-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

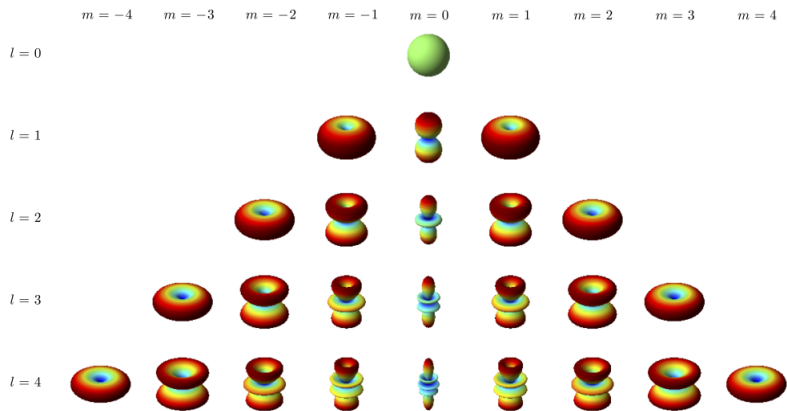
$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$Y_2^1 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^2 = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche



Distanza dall'origine $\sim |Y_{lm}|$; colore $\sim \Re(Y_{lm})$.

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche reali

Relazioni tra armoniche sferiche reali e complesse

- Si preferisce lavorare con armoniche sferiche reali, ottenute dalle funzioni complesse attraverso le relazioni:

$$\begin{aligned}
 Y_{l0}^R &= Y_{l0} \\
 Y_{l|m}^R &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(-)^{|m|} Y_{l|m} + Y_{l-|m|}] \\
 Y_{l-|m}^R &= \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{l-|m|} - (-)^{|m|} Y_{l|m}]
 \end{aligned}$$

- Il carattere della rappresentazione è preservato.
- Non sono autostati di L_z ($m \neq 0$).

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

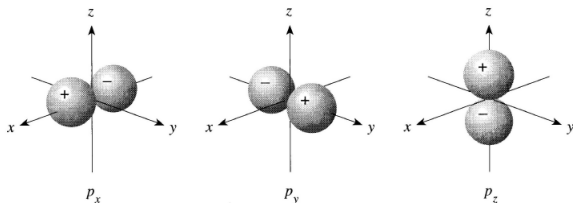
Armoniche sferiche reali

Orbitali p

$$p_z = Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$



Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche reali

Orbitali d

$$d_{z^2} = Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

$$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche reali

Orbitali d

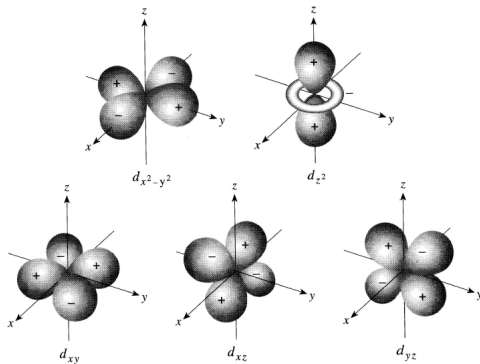


Diagramma degli orbitali molecolari dell' H₂O

Evidenze sperimentali

Spettroscopia di fotoelettroni

- Viene correntemente usata per investigare la struttura elettronica di molecole in fase gassosa e fasi condensate.
 - XPS: Utilizza raggi X, provoca ionizzazioni di core.
 - UPS: Utilizza radiazioni poco energetiche, ionizzazioni di valenza.

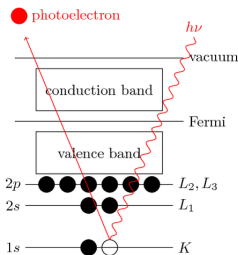


Diagramma degli orbitali molecolari dell' H₂O

Evidenze sperimentali

Spettroscopia di fotoelettroni

- Bilancio energetico:

$$h\nu + E_0^N = T_i + E_i^{N-1}$$

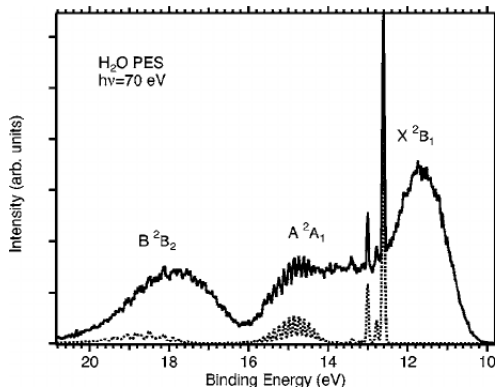
- Si ottengono i potenziali di ionizzazione (Binding energies, B.E.)

$$IP_i = E_i^{N-1} - E_0^N = h\nu - T_i$$

Diagramma degli orbitali molecolari dell' H_2O

Evidenze sperimentali

Spettroscopia di fotoelettroni

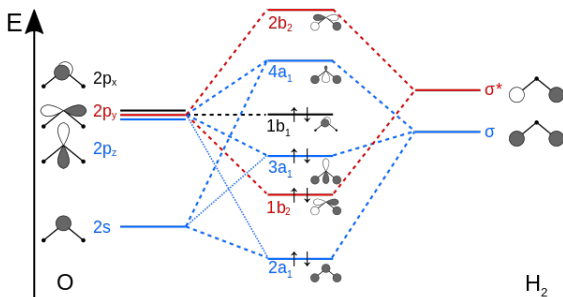


- Grafico nr. di fotoelettroni (sezione d'urto) vs B.E.

Diagramma degli orbitali molecolari dell' H_2O

Teoria

Risultati LCAO-MO



- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni π : Benzene**
- 3 Orbitali ibridi
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza σ e π

Motivazioni

- Gli elettroni C(1s), essendo fortemente localizzati sui nuclei, **non partecipano al legame**.
- Abbiamo $6 \times 6 + 6 \times 1 = 30$ **elettroni di valenza**.
- Da C(2s), C(2p_x) e C(2p_y) otteniamo orbitali ibridi sp^2 .
 - Due diretti verso i C vicini.
 - 1 orb. σ e 1 orb. σ^* per legame C–C.
 - Il terzo diretto verso H
 - 1 orb. σ e 1 orb. σ^* per legame C–H.
- **12 orbitali σ accomodano 24 elettroni**.

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza σ e π

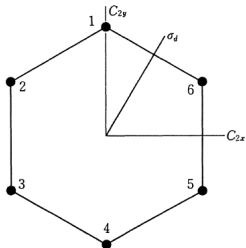
Motivazioni

- Ogni C ha 1 orb. π ($C(2p_z)$) \perp all'anello.
- Si ottengono 6 orb. molecolari π
 - 3 di legame e 3 di antilegame.
 - Gli elettroni π occupando gli orbitali di legame.
 - Si muovono in un potenziale generato dagli elettroni σ e dai nuclei.

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza σ e π

Schema di numerazione degli atomi di C



Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza σ e π

Rappresentazione riducibile del gruppo D_{6h}

- $\{C_6, C_{2y}, i\}$ generatori del gruppo $D_{6h} = D_6 \times C_i$.

$$C_6\phi_k = \phi_{k+1}$$

$$C_{2y}\phi_1 = -\phi_1; C_{2y}\phi_4 = -\phi_4; C_{2y}\phi_2 = -\phi_6 \dots$$

$$C_{2x}\phi_1 = -\phi_4; C_{2x}\phi_4 = -\phi_1; C_{2x}\phi_2 = -\phi_3 \dots$$

$$i\phi_k = -\phi_{k+3}; \phi_{k+6} = \phi_k$$

D_{6h}	E	\dots	$3C_{2y}$	\dots	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	6	0	-2	0	-6	0	2

- $\Gamma^\pi = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$.

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Costruzione della base adattata alla simmetria

$$\psi(a_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(b_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(e_{1g}; 1) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(e_{1g}; 2) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(e_{2u}; 1) = \frac{1}{2}(-\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(e_{2u}; 2) = \frac{1}{\sqrt{12}}(-2\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Costruzione della base adattata alla simmetria

Tabella dei caratteri del gruppo C_6

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$
Γ_ϕ	6	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\phi = A + B + E_1 + E_2$$

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Approccio LCAO-MO e Hückel approx.

- MO come c.l. della base $\{\phi_i\}$ (AO o adattata alla simmetria):

$$\psi_j = \sum_{k=1}^6 c_k \phi_k$$

- Inserendo nella Eq. di Schrödinger:

$$\sum_{k=1}^6 (\phi_m, H\phi_k) c_k = \epsilon_j c_m$$

- Usiamo l'approssimazione di Hückel (valida per gli AO):

$$\begin{aligned} (\phi_k, H\phi_k) &= \alpha \\ (\phi_k, H\phi_m) &= \beta \delta_{m,k\pm 1} \end{aligned}$$

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Livelli energetici

- Problema agli autovalori algebrico:

$$HC = EC$$

- Autovalori: **livelli energetici**.
- Autovettori: **orbitali molecolari (coeff. di esp. nella base)**

Matrice H nella base AO

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Livelli energetici

- Problema agli autovalori algebrico:

$$HC = EC$$

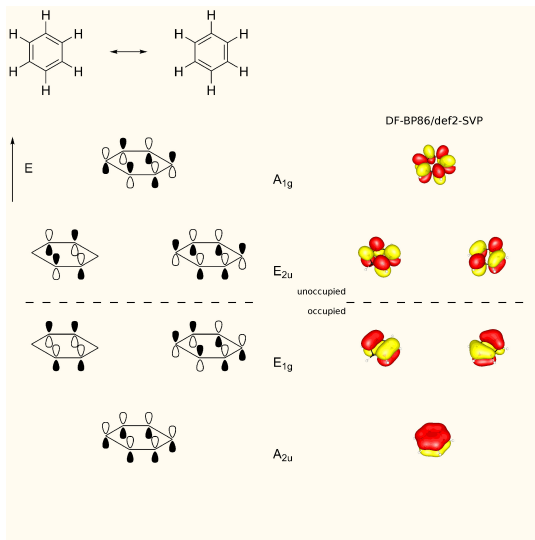
- Autovalori: **livelli energetici**.
- Autovettori: **orbitali molecolari (coeff. di esp. nella base)**

Matrice H nella base adattata alla simmetria

$$H = \begin{bmatrix} \alpha + 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha - 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta \end{bmatrix}$$

Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Livelli energetici



Approssimazione degli elettroni π : Benzene

Energia di risonanza

- L'energia tot. del sistema di elettroni π è $6\alpha + 8\beta$ ($\beta < 0$).
- Per l'etilene è $2\alpha + 2\beta$:

$$\varphi_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\varepsilon_{\pi} = \alpha + \beta$$

$$\varphi_{\pi^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$\varepsilon_{\pi^*} = \alpha - \beta$$

- L'energia di risonanza del benzene è pari a 2β
 - En. di stabilizzazione del sistema di elettroni π delocalizzato.
 - Rispetto a una descrizione a doppi legami localizzati (1,3,5 cicloesatriene).

Sistema di elettroni σ nel benzene

Rappresentazioni generate dagli MO σ_{C-C} e σ_{C-H}

- Abbiamo a disposizione i seguenti orbitali:
 - $6C(2s)$, $6C(2p_x)$, $6C(2p_y)$.
 - $6H(1s)$
- Per ogni atomo di C combiniamo linearmente $C(2s)$, $C(2p_x)$, $C(2p_y)$
 - Orbitali ibridi sp^2 .
 - Usati per formare 2 legami C-C e 1 legame C-H.
- Orbitali di tipo σ .

Sistema di elettroni σ nel benzene

Rappresentazioni generate dagli MO σ_{C-C} e σ_{C-H}

D_{6h}	E	\dots	$3C_{2y}$	$3C_{2x}$	\dots	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$6\sigma_{C-H}$	6	0	2	0	0	6	0	2
$6\sigma_{C-C}$	6	0	0	2	0	6	2	0

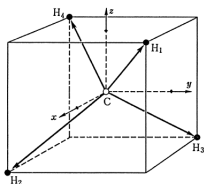
- $\Gamma^{\sigma_{C-H}} = A_{1g} + E_{2g} + B_{1u} + E_{1u}$.
- $\Gamma^{\sigma_{C-C}} = A_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$.
- Gli orbitali σ leganti sono $2A_{1g} + 2E_{2g} + B_{1u} + 2E_{1u} + B_{2u}$.

- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni π : Benzene
- 3 Orbitali ibridi**
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici

Ibridizzazione degli orbitali atomici

Metano e ibridizzazione sp^3

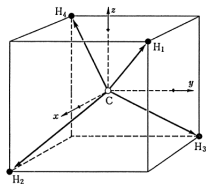
- Possiamo costruire quattro orbitali equivalenti usati per formare quattro legami σ_{C-H} :
 - Diretti ai vertici di un tetraedro
 - Combinando linearmente $C(2s)$, $C(2p_x)$, $C(2p_y)$, e $C(2p_z)$.
- Sono trasformati tra loro dalle operazioni del gruppo T_d .
 - Formano una rappresentazione **riducibile** di T_d .



Ibridizzazione degli orbitali atomici

Metano e ibridizzazione sp^3

$$\Gamma = A_1 + T_2$$



T_d	E	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$8C_3$
$\chi(R)$	4	0	0	2	1

Ibridizzazione degli orbitali atomici

Metano e ibridizzazione sp^3

Forma esplicita

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(p_x + p_y + p_z)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(p_x - p_y - p_z)$$

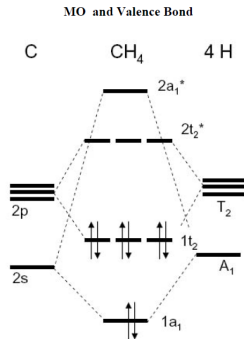
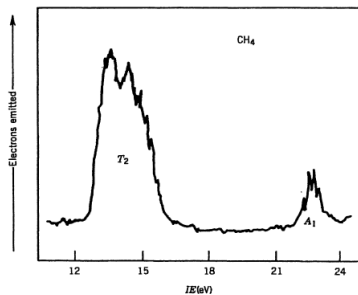
$$\varphi_3 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(-p_x + p_y - p_z)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(-p_x - p_y + p_z)$$

Ibridizzazione degli orbitali atomici

Metano e ibridizzazione sp^3

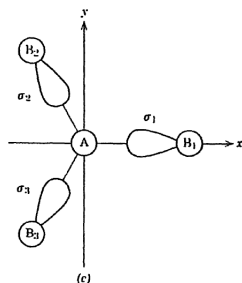
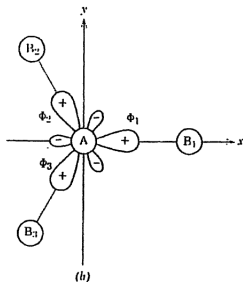
Non supportato dagli esperimenti



Ibridizzazione degli orbitali atomici

Ibridizzazione sp^2

$$\Gamma = A'_1 + E'$$



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	3	0	1	3	0	1

Ibridizzazione degli orbitali atomici

Ibridizzazione sp^2

Forma esplicita

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

Ibridizzazione degli orbitali atomici

Esempi di orbitali ibridi

Ibridizzazione	Simmetria	Geom.
sp	$D_{\infty h}$	Lineare
sp^2	C_{3h}	Trigonale planare
sp^3	T_d	Tetraedrica
dsp^2	D_{4h}	Planare quadrata
d^2sp^3	O_h	Ottaedrica

- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni π : Benzene
- 3 Orbitali ibridi
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici**

Legame σ in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

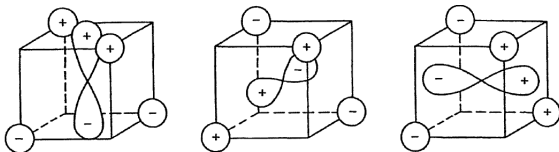
Considerazioni generali

- I quattro orbitali molecolari σ sono base per una rappresentazione di T_d
 - Riducibile
 - $\Gamma^\sigma = A_1 + T_2$
- Formati da combinazioni lineari di AO e orbitali dei leganti della stessa simmetria.
 - **Tabella dei caratteri:** Simmetrie degli AO che contribuiscono.
 - A_1 : s
 - T_2 : (p_x, p_y, p_z) ; (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
- In principio tutti gli orbitali partecipano alla formazione degli MO:
 - Il contributo spesso non è comparabile per tutti.
 - Considerazioni energetiche (orb. d poco coinvolti per elementi della prima riga).

Legame σ in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

Orbitali dei leganti



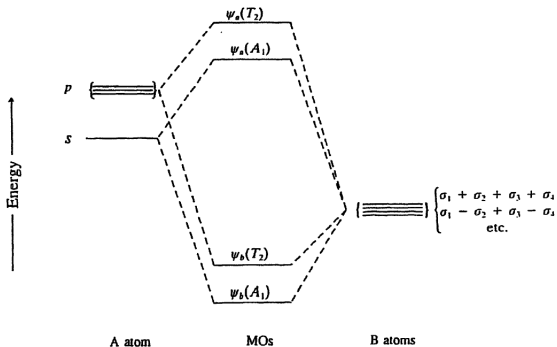
- Simmetria assiale ($\sigma_i = s$ o p di simmetria assiale):
 - Determinati usando gli operatori di proiezione.
 - **In via intuitiva usando la simmetria degli AO nel centro A.**

- $s(A): \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
- $p_z(A): \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$
- $p_x(A): \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
- $p_y(A): \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$

Legame σ in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

Schema dei livelli energetici

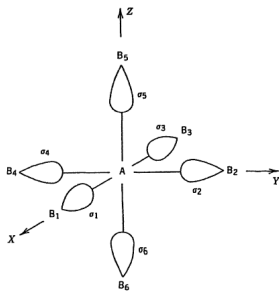


Legame σ in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

I 6 σ MOs sono base per una rappresentazione riducibile di O_h .

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Legame σ in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

Orbitali atomici di A

- **Tabella dei caratteri:** Simmetrie degli AO che contribuiscono.
- A_{1g} : s .
- E_g : $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
- T_{1u} : (p_x, p_y, p_z) .

Legame σ in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

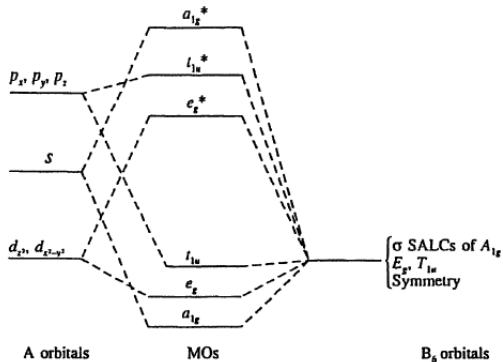
Orbitali dei leganti

- Simmetria assiale ($\sigma_i = s$ o p di simmetria assiale):
 - Determinati usando gli operatori di proiezione.
 - **In via intuitiva usando la simmetria degli AO nel centro A.**
- A_{1g} : $\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
- E_g : devono essere in fase con gli AO (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)
 - d_{z^2} : $\frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
 - $d_{x^2-y^2}$: $\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
- T_{1u} : devono essere in fase con gli AO (p_x , p_y , p_z)
 - p_x : $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$
 - p_y : $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$
 - p_z : $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$

Legame σ in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

Schema dei livelli energetici in assenza di legami π

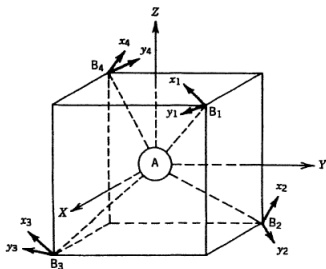


Legame π in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

Considerazioni generali

- Dobbiamo trovare la rappresentazione generata dagli orbitali π dei leganti:
 - orbitali \perp ai legami σ
 - e.g. p_x e p_y



T_d	E	$8C_3$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$
Γ_π	8	-1	0	0	0

- $\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2.$

Legame π in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

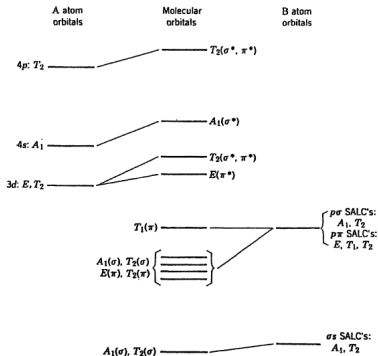
$$\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

- **Tabella dei caratteri:** Simmetrie degli AO che possono contribuire.
- E: (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)
- T_1 : -
- T_2 : (p_x , p_y , p_z); (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})
- **Conclusioni:**
 - Non è possibile formare un set completo di legami π (due per ogni legante B).
 - Orbitali p e d dei leganti contribuiscono sia ai legami σ che π .

Legame π in molecole AB_n

Geometria tetraedrica AB_4

Schema dei livelli energetici



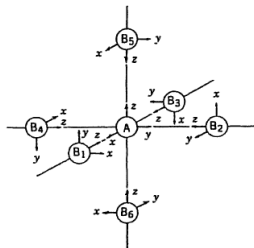
- A: lone metallico di carica +2 della I serie di transizione.
- B: Atomi di O o Cl.

Legame π in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

12 orbitali π dei leganti base per una rapp. rid. di O_h .

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

Legame π in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

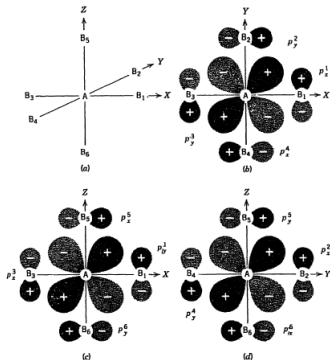
Orbitali atomici di A

- **Tabella dei caratteri:** Simmetrie degli AO che contribuiscono.
- T_{1g} e T_{2u} : – (Orb. di non legame, localizz. sui leganti)
- T_{2g} : (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) (Legami π).
- T_{1u} : (p_x , p_y , p_z) (Magg. legami σ).

Legame π in molecole AB_n

Geometria ottaedrica AB_6

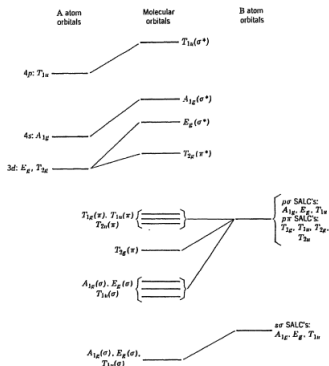
Orbitali dei leganti T_{2g}



- Devono essere in fase con gli AO (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})
 - $\frac{1}{2}(p_y^1 + p_x^5 + p_x^3 + p_y^6)$; $\frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^5 + p_y^4 + p_x^6)$; $\frac{1}{2}(p_x^1 + p_y^2 + p_y^3 + p_x^4)$

Legame σ in molecole AB_6

Schema dei livelli energetici (inclusi i legami π)



- Orbitali π dei leganti a più bassa energia dei T_{2g} .
- Orbitali T_{2g} localizzati sul metallo sono destabilizzati.
- Densità elettronica è trasferita al metallo.

MOs per composti *Metal Sandwich*

Definizioni ed esempi

- Il metallo è inserito tra due anelli carbociclici.
- Formula generale $(C_nH_n)_2M$
 - Ferrocene: $(C_5H_5)_2Fe$
 - Cr-dibenzene: $(C_6H_6)_2Cr$
- Usato anche in presenza di un solo anello
 - Il metallo giace lungo l'asse C_n dell'anello.
 - è legato a tutti gli atomi di C dell'anello.
 - C_5H_5NiNO , $C_6H_6Cr(CO)_3$, $(C_5H_5)(C_6H_6)Mn$, ...

MOs per composti *Metal Sandwich*

Ferrocene in simmetria D_{5d}

Strategia

- Costruzione degli MO del carbociclo C_5H_5 .
- Costruzione delle basi adattate alla simmetria per:
 - I due leganti carbociclici.
 - Orbitali del metallo (dalla tabella dei caratteri).
- Costruzione degli orbitali molecolari.

MOs per composti *Metal Sandwich*

MOs dell'anello carbociclico C_5H_5 (D_{5h})

Risultati del metodo di Hückel ($\omega = \frac{2\pi}{5}$)

- $\varepsilon = \alpha + 2\beta$

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{5}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$$

- $\varepsilon = \alpha + (2 \cos \omega)\beta$

$$\begin{cases} \psi(E_1; 1) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos \omega) \\ \psi(E_1; 2) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega - \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin \omega) \end{cases}$$

MOs per composti *Metal Sandwich*

MOs dell'anello carbociclico C_5H_5 (D_{5h})

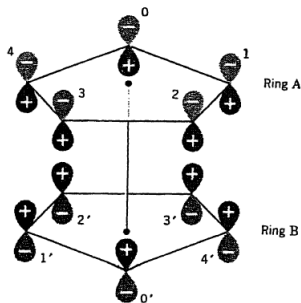
Risultati del metodo di Hückel ($\omega = \frac{2\pi}{5}$)

- $\varepsilon = \alpha + (2 \cos 2\omega)\beta$

$$\begin{cases} \psi(E_2; 1) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos 2\omega) \\ \psi(E_2; 2) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin \omega - \phi_5 \sin 2\omega) \end{cases}$$

MOs per composti *Metal Sandwich*Rappresentazione generata dai 10 orbitali $p\pi$

$$\Gamma_{\pi} = A_{1g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$$



D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
Γ_{π}	10	0	0	0	0	0	0	2

MOs per composti *Metal Sandwich*

Basi adattate alla simmetria per i leganti

Combinazioni lineari degli MOs del C_5H_5

- A_{1g}

$$\psi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(A) + \psi_2(A))$$

- A_{2u}

$$\psi(A_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(A) - \psi_2(A))$$

- E_{1g}

$$\begin{cases} \psi(E_{1g}; 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_1; 1) + \psi_2(E_1; 1)) \\ \psi(E_{1g}; 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_1; 2) + \psi_2(E_1; 2)) \end{cases}$$

MOs per composti *Metal Sandwich*

Basi adattate alla simmetria per i leganti

Combinazioni lineari degli MOs del C_5H_5

• E_{1u}

$$\begin{cases} \psi(E_{1u}; 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_1; 1) - \psi_2(E_1; 1)) \\ \psi(E_{1u}; 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_1; 2) - \psi_2(E_1; 2)) \end{cases}$$

• E_{2g}

$$\begin{cases} \psi(E_{2g}; 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_2; 1) + \psi_2(E_2; 1)) \\ \psi(E_{2g}; 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_2; 2) + \psi_2(E_2; 2)) \end{cases}$$

• E_{2u}

$$\begin{cases} \psi(E_{2u}; 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_2; 1) - \psi_2(E_2; 1)) \\ \psi(E_{2u}; 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(E_2; 2) - \psi_2(E_2; 2)) \end{cases}$$

MOs per composti *Metal Sandwich*

Classificazione degli AO del centro metallico

Orbitali atomici di M

- **Tabella dei caratteri:** Simmetrie degli AO di valenza di M.
- A_{1g} : $4s, 3d_{z^2}$.
- E_{1g} : $(3d_{xz}, 3d_{yz})$.
- E_{2g} : $(3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})$.
- A_{2u} : $4p_z$.
- E_{1u} : $(4p_x, 4p_y)$.

MOs per composti *Metal Sandwich*

Schema qualitativo dei livelli energetici

