

# Stati elettronici delle molecole

# Outline

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

- 1 Orbitali molecolari
- 2 Approssimazione degli elettroni  $\pi$ : 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  $\alpha$  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,  $\phi_i^{AO}$ , 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  $\nu$ 
  - $\nu$  enumera i set di base indipendenti per la stessa rappresentazione  $\Gamma$ .

# Esempio: molecole biatomiche omonucleari

## Proprietà

### Autofunzioni e livelli energetici

- Si usa la notazione per le rappresentazioni irriducibili di  $C_{\infty v}$ :
  - $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$ .
  - $\sigma$  ( $\lambda = 0$ ),  $\pi$  ( $\lambda = 1$ ),  $\delta$  ( $\lambda = 2$ ), ...
  - $u$  o  $g$  indica la parità dello stato.
  - $+$  e  $-$  indicano la simmetria rispetto alla riflessione in un piano che contiene l'asse internucleare.
- $\sigma_g^+$ ,  $\sigma_u^+$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_u$ , ...

# Esempio: molecole biatomiche omonucleari

## Proprietà

### Autofunzioni e livelli energetici

- Usando coordinate cilindriche:
  - Stati  $\sigma$  **non hanno dipendenza da  $\phi$ : simmetria assiale.**
  - Stati  $\pi, \delta, \phi, \dots$  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  $\phi$ :

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

# Esempio: molecole biatomiche omonucleari

## Diagramma di correlazione

### Casi limite

- Forma esplicita di  $\psi$  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 ( $R = 0$ ):

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

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

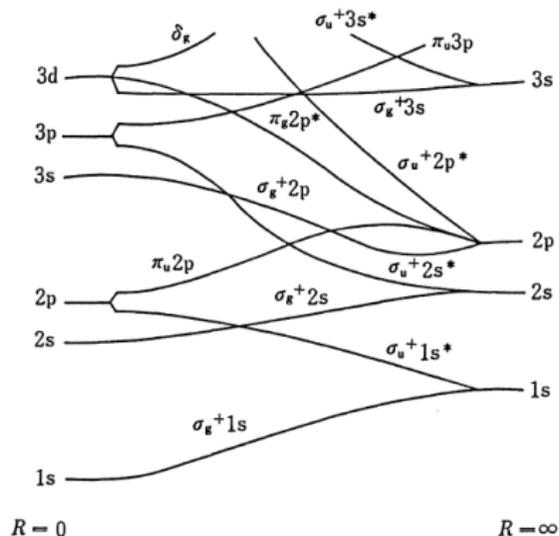
- Diagramma energetico qualitativo per  $R$  intermedie usa la **non-crossing rule**.

# 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  $R \rightarrow \infty$ :

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

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

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

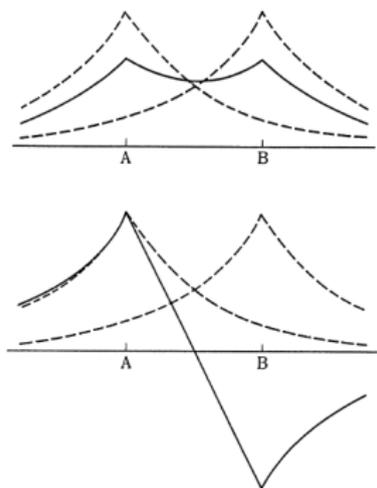
- S: [Integrale di overlap](#)

# 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  $\alpha$  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  $l = 0, 1, 2$ .

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

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

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

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

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

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

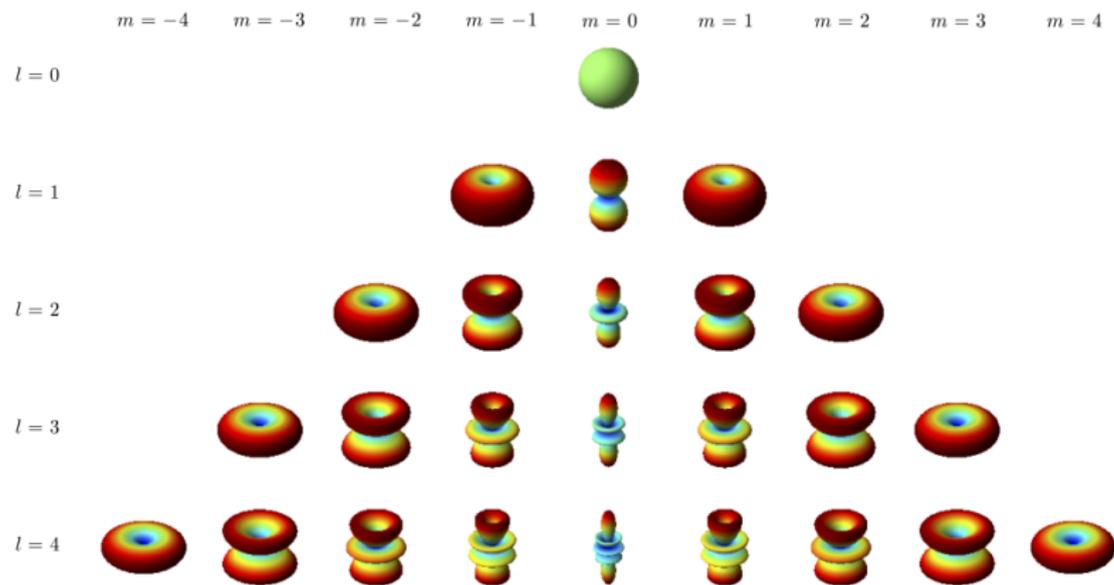
$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

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

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

# 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

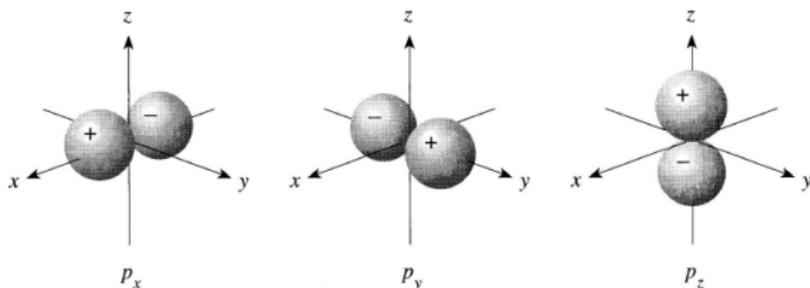
## Armoniche sferiche reali

### 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 $d$

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

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

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

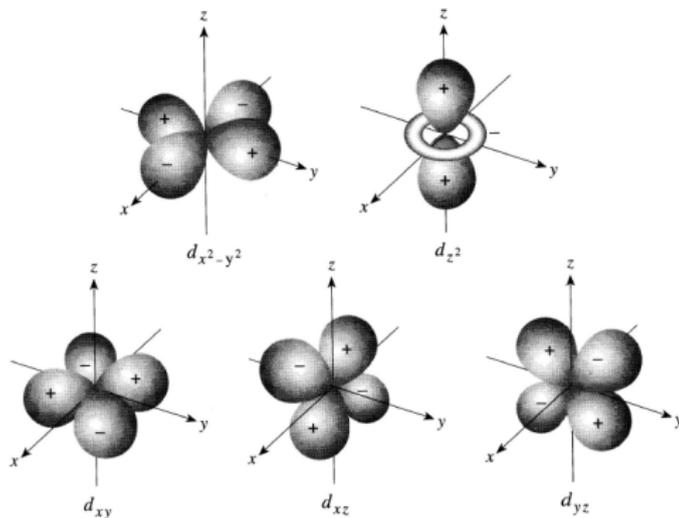
$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left( \frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

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

# Proprietà di trasformazione degli orbitali atomici

Armoniche sferiche reali

## Orbitali $d$

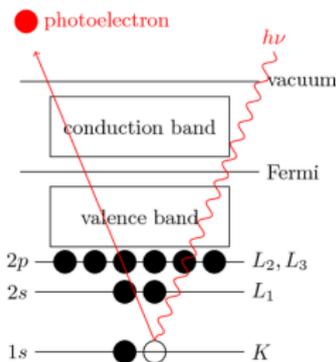


# Diagramma degli orbitali molecolari dell' H<sub>2</sub>O

## 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' H<sub>2</sub>O

## Evidenze sperimentali

### Spettroscopia di fotoelettroni

- Bilancio energetico:

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

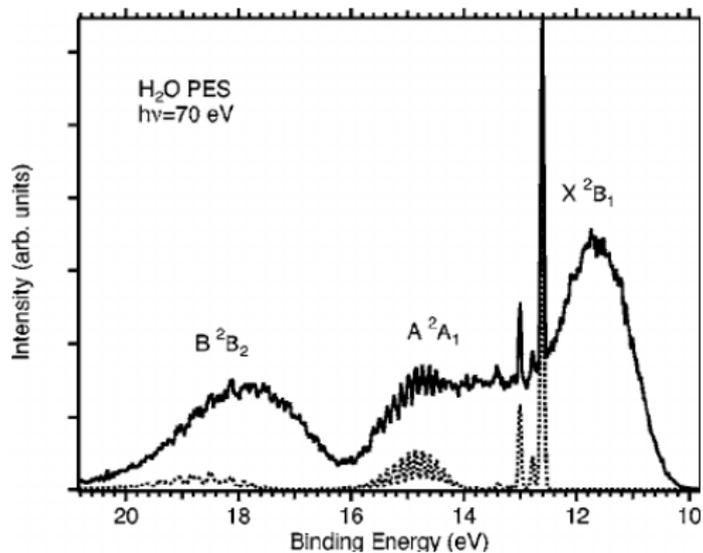
- Si ottengono i potenziali di ionizzazione (Binding energies, B.E.)

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

# Diagramma degli orbitali molecolari dell' $\text{H}_2\text{O}$

Evidenze sperimentali

Spettroscopia di fotoelettroni

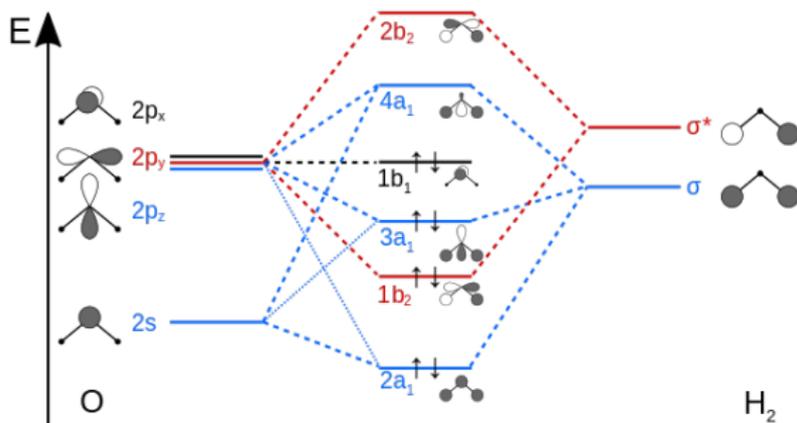


- Grafico nr. di fotoelettroni (sezione d'urto) vs B.E.

# Diagramma degli orbitali molecolari dell' $\text{H}_2\text{O}$

Teoria

Risultati LCAO-MO



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

# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : Benzene

## Separazione degli elettroni di valenza $\sigma$ e $\pi$

### 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<sub>x</sub>) e C(2p<sub>y</sub>) otteniamo orbitali ibridi  $sp^2$ .
  - Due diretti verso i C vicini.
    - 1 orb.  $\sigma$  e 1 orb.  $\sigma^*$  per legame C–C.
  - Il terzo diretto verso H
    - 1 orb.  $\sigma$  e 1 orb.  $\sigma^*$  per legame C–H.
- **12 orbitali  $\sigma$  accomodano 24 elettroni**.

# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza  $\sigma$  e  $\pi$

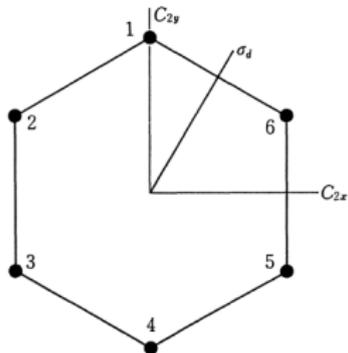
## Motivazioni

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

# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza  $\sigma$  e  $\pi$

Schema di numerazione degli atomi di C



# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : Benzene

Separazione degli elettroni di valenza  $\sigma$  e  $\pi$

Rappresentazione riducibile del gruppo  $D_{6h}$

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

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

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

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

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

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

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

# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : 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 $\pi$ : 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
$E_1$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$
$E_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$
$\Gamma_\phi$	6	0	0	0	0	0

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

# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : 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 $\pi$ : 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 $\pi$ : Benzene

## Livelli energetici

- Problema agli autovalori algebrico:

$$HC = EC$$

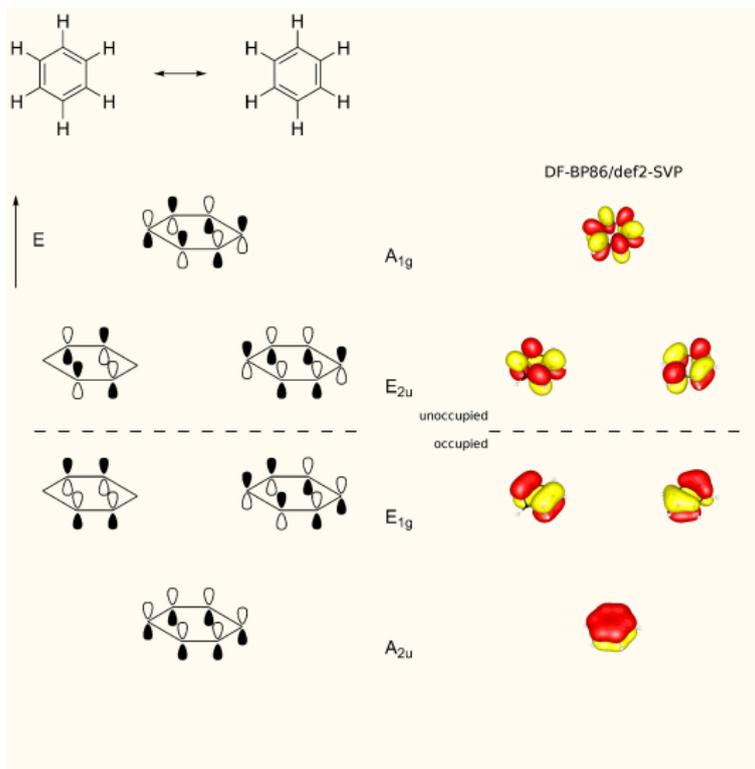
- Autovalori: **livelli energetici**.
- Autovettori: **orbitali molecolari (coeff. di esp. nella base)**

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 $\pi$ : Benzene

## Livelli energetici



# Approssimazione degli elettroni $\pi$ : Benzene

## Energia di risonanza

- L'energia tot. del sistema di elettroni  $\pi$  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  $2\beta$ 
  - En. di stabilizzazione del sistema di elettroni  $\pi$  delocalizzato.
  - Rispetto a una descrizione a doppi legami localizzati (1,3,5 cicloesatriene).

# Sistema di elettroni $\sigma$ nel benzene

Rappresentazioni generate dagli MO  $\sigma_{C-C}$  e  $\sigma_{C-H}$

- 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  $\sigma$ .

# Sistema di elettroni $\sigma$ nel benzene

Rappresentazioni generate dagli MO  $\sigma_{C-C}$  e  $\sigma_{C-H}$

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

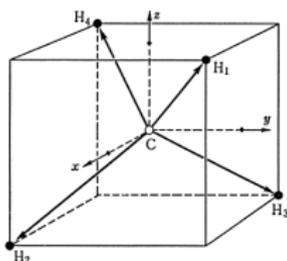
- $\Gamma^{\sigma_{C-H}} = A_{1g} + E_{2g} + B_{1u} + E_{1u}$ .
- $\Gamma^{\sigma_{C-C}} = A_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$ .
- Gli orbitali  $\sigma$  leganti sono  $2A_{1g} + 2E_{2g} + B_{1u} + 2E_{1u} + B_{2u}$ .

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

# Ibridizzazione degli orbitali atomici

## Metano e ibridizzazione $sp^3$

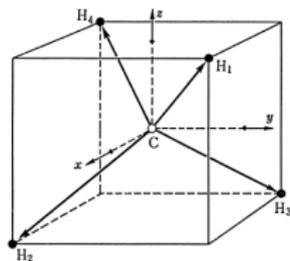
- Possiamo costruire quattro orbitali equivalenti usati per formare quattro legami  $\sigma_{C-H}$ :
  - Diretti ai vertici di un tetraedro
  - Combinando linearmente  $C(2s)$ ,  $C(2p_x)$ ,  $C(2p_y)$ , e  $C(2p_z)$ .
- Sono trasformati tra loro dalle operazioni del gruppo  $T_d$ .
  - Formano una rappresentazione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

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

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

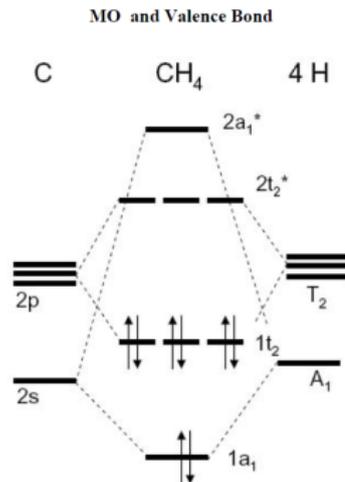
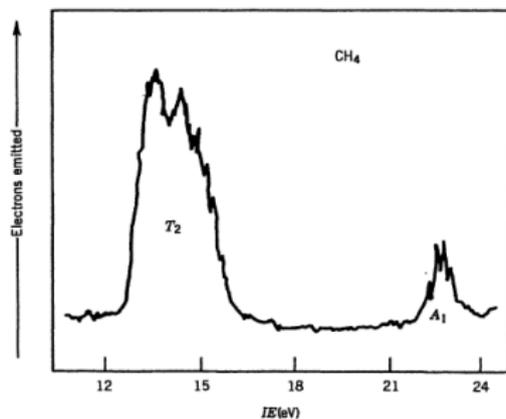
$$\varphi_3 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}(-p_x + p_y - p_z)$$

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

# Ibridizzazione degli orbitali atomici

## Metano e ibridizzazione $sp^3$

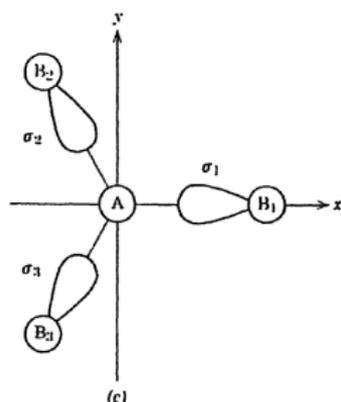
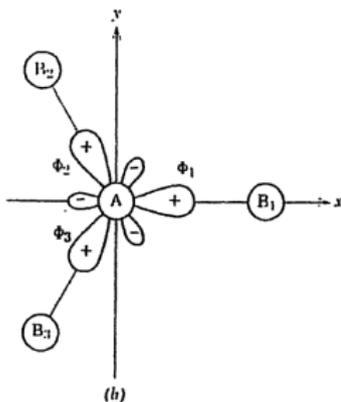
Non supportato dagli esperimenti



# Ibridizzazione degli orbitali atomici

## Ibridizzazione $sp^2$

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



$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	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  $\pi$ : Benzene
- 3 Orbitali ibridi
- 4 Orbitali molecolari per composti inorganici e metallo-organici**

# Legame $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

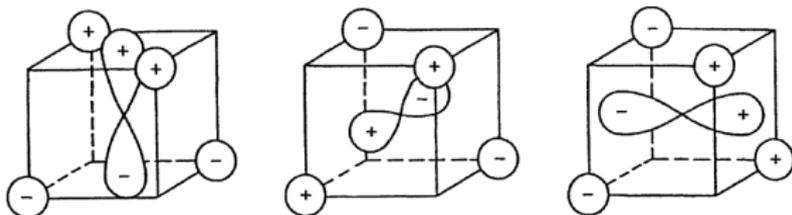
### Considerazioni generali

- I quattro orbitali molecolari  $\sigma$  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 $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

### Orbitali dei leganti



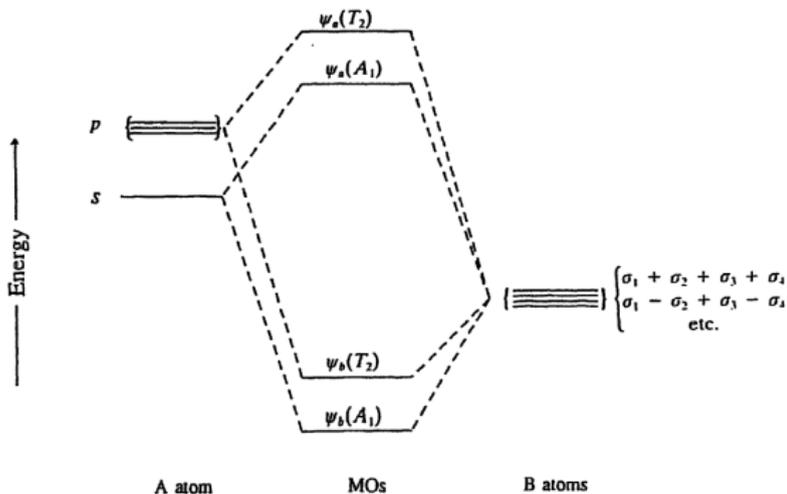
- Simmetria assiale ( $\sigma_i = s$  o  $p$  di simmetria assiale):
  - Determinati usando gli operatori di proiezione.
  - **In via intuitiva usando la simmetria degli AO nel centro A.**

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

# Legame $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

### Schema dei livelli energetici

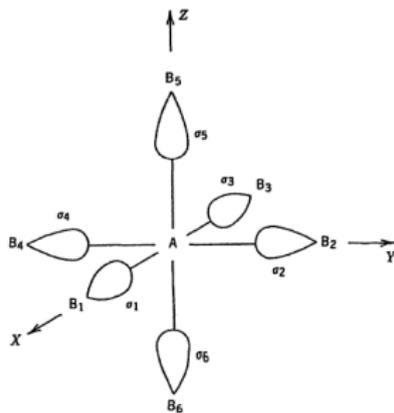


# Legame $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

I 6  $\sigma$  MOs sono base per una rappresentazione riducibile di  $O_h$ .

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



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

# Legame $\sigma$ 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 $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

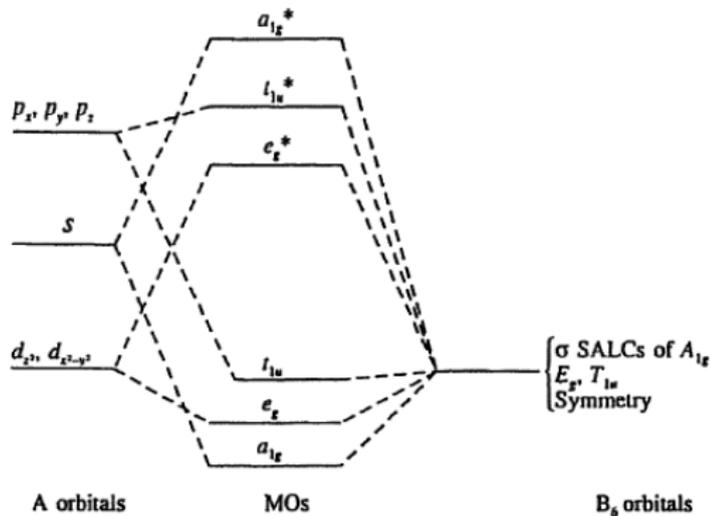
### Orbitali dei leganti

- 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 $\sigma$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

Schema dei livelli energetici in assenza di legami  $\pi$

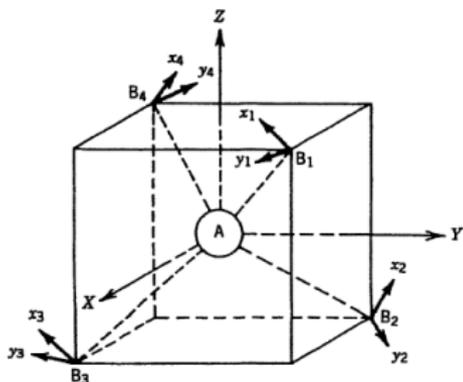


# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

### Considerazioni generali

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



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

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

# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

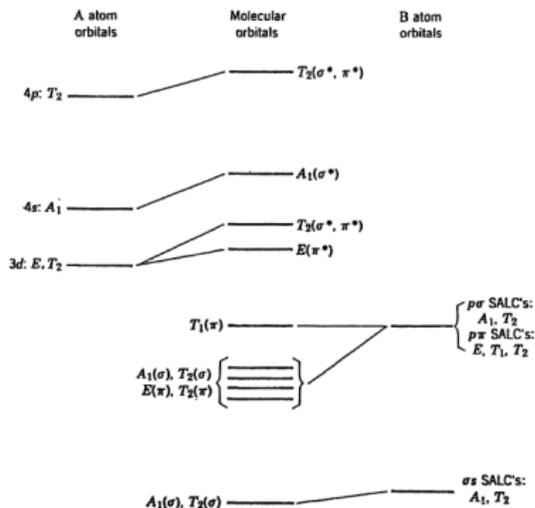
$$\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

- **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  $\pi$  (due per ogni legante B).
  - Orbitali  $p$  e  $d$  dei leganti contribuiscono sia ai legami  $\sigma$  che  $\pi$ .

# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria tetraedrica $AB_4$

### Schema dei livelli energetici



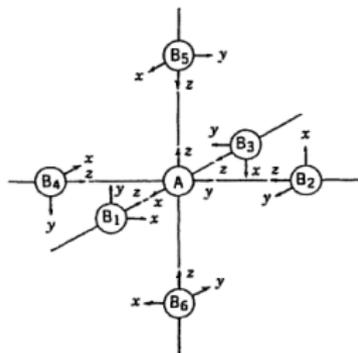
- A: lone metallico di carica +2 della I serie di transizione.
- B: Atomi di O o Cl.

# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

12 orbitali  $\pi$  dei leganti base per una rapp. rid. di  $O_h$ .

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



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

# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

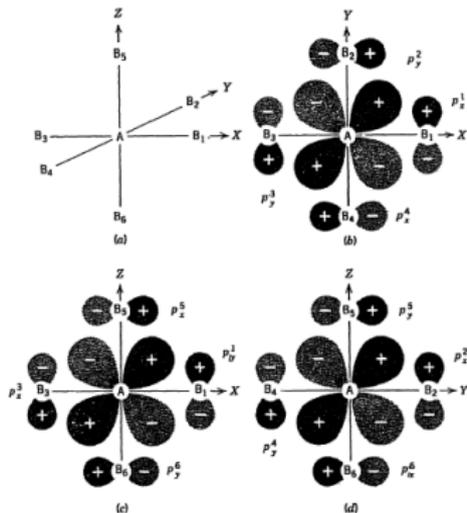
### Orbitali atomici di A

- **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  $\pi$ ).
- $T_{1u}$ : ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) (Magg. legami  $\sigma$ ).

# Legame $\pi$ in molecole $AB_n$

## Geometria ottaedrica $AB_6$

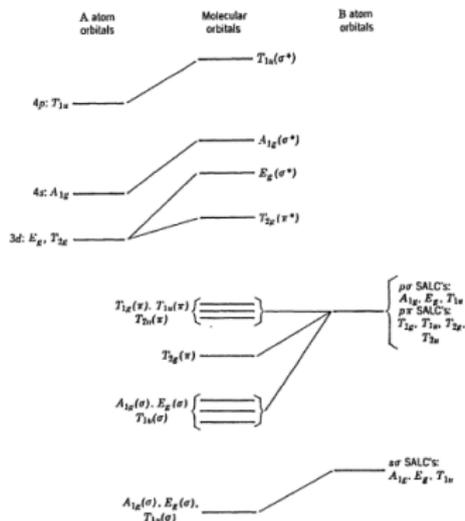
### Orbitali dei leganti $T_{2g}$



- 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 $\sigma$ in molecole $AB_6$

Schema dei livelli energetici (inclusi i legami  $\pi$ )



- Orbitali  $\pi$  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  $C_5H_5$  ( $D_{5h}$ )

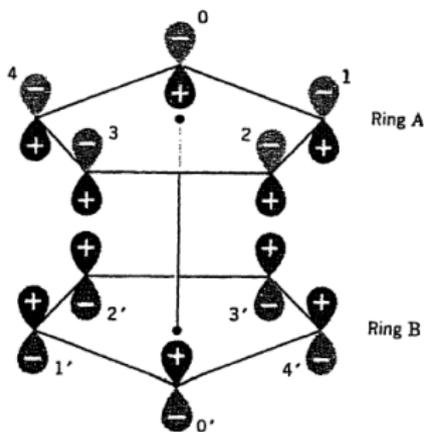
Risultati del metodo di Hückel ( $\omega = \frac{2\pi}{5}$ )

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

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

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

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



$D_{5d}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$i$	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
$\Gamma_{\pi}$	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

