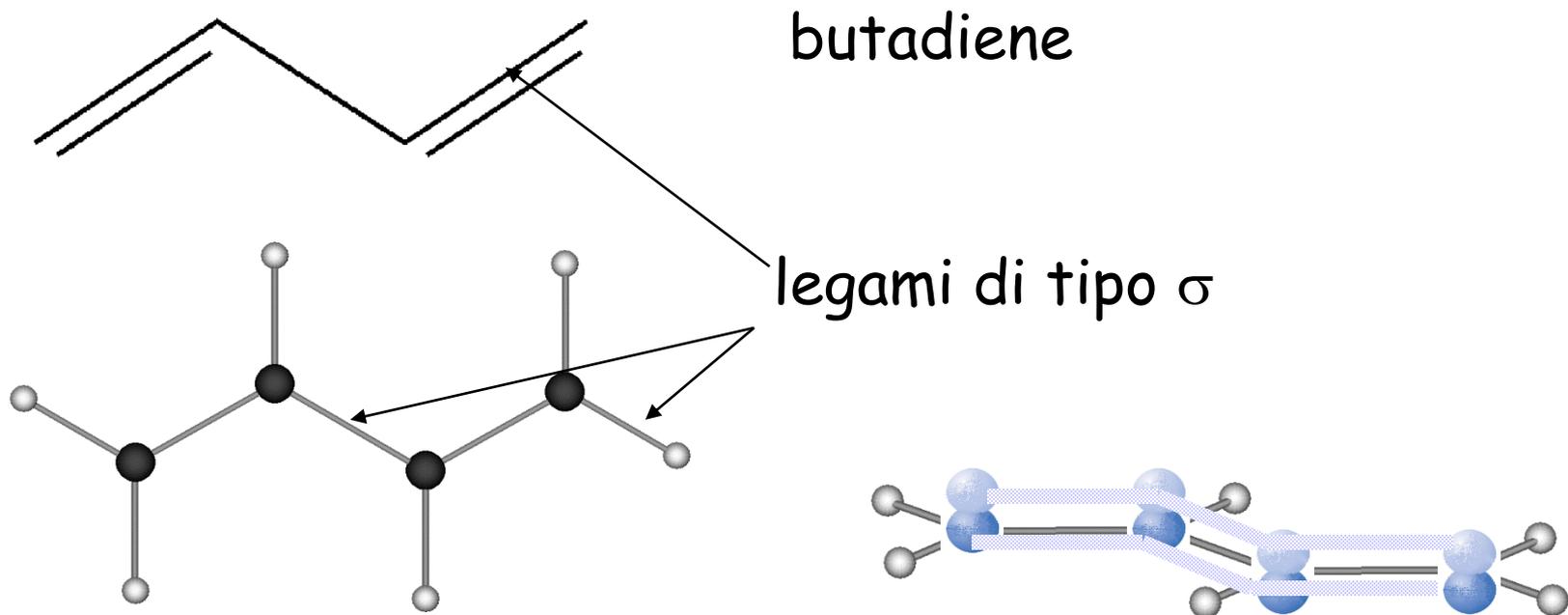


## Sistemi $\pi$ coniugati

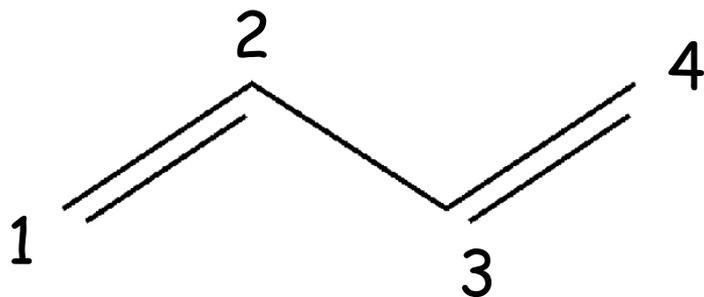


Overlap tra gli orbitali 2p: **legami  $\pi$** . L'overlap è tra ogni orbitale atomico 2p e i vicini, e quindi l'OM deve essere costruito usando la base di **tutti** gli OA 2p degli atomi di C del **sistema coniugato**.

# Metodo variazionale – **Approssimazione di Hückel**

## Il sistema $\pi$ del butadiene Determinante secolare

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S & H_{13} - \varepsilon S & H_{14} - \varepsilon S \\ H_{21} - \varepsilon S & H_{22} - \varepsilon & H_{23} - \varepsilon S & H_{24} - \varepsilon S \\ H_{31} - \varepsilon S & H_{32} - \varepsilon S & H_{33} - \varepsilon & H_{34} - \varepsilon S \\ H_{41} - \varepsilon S & H_{42} - \varepsilon S & H_{43} - \varepsilon S & H_{44} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

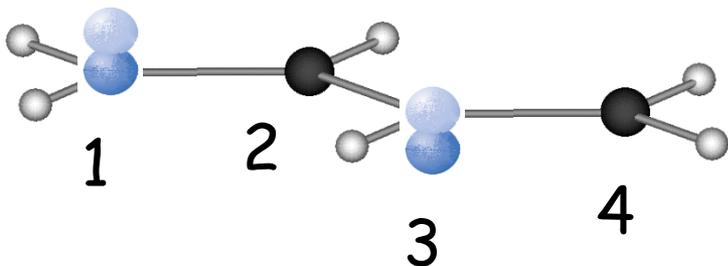
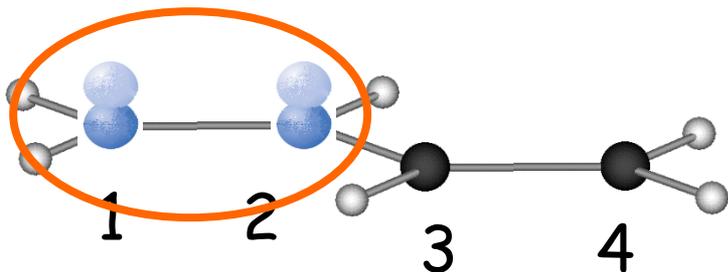


Metodo di Hückel:

è una serie di  
approssimazioni che  
semplificano il  
determinante secolare

# Metodo variazionale – **Approssimazione di Hückel**

## Approssimazioni di Hückel



1.  $S_{ii}=1$ ,  $S_{ij}=0$

2. Tutti gli integrali  $H_{ii}$  si considerano eguali allo stesso valore  $\alpha$ .

3. Tutti gli integrali  $H_{ij}$  si considerano eguali a  $\beta$  se gli atomi sono adiacenti, altrimenti = 0

# Metodo variazionale – Approssimazione di Hückel

Il determinante secolare per il butadiene nell'ambito di queste approssimazioni è quindi:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

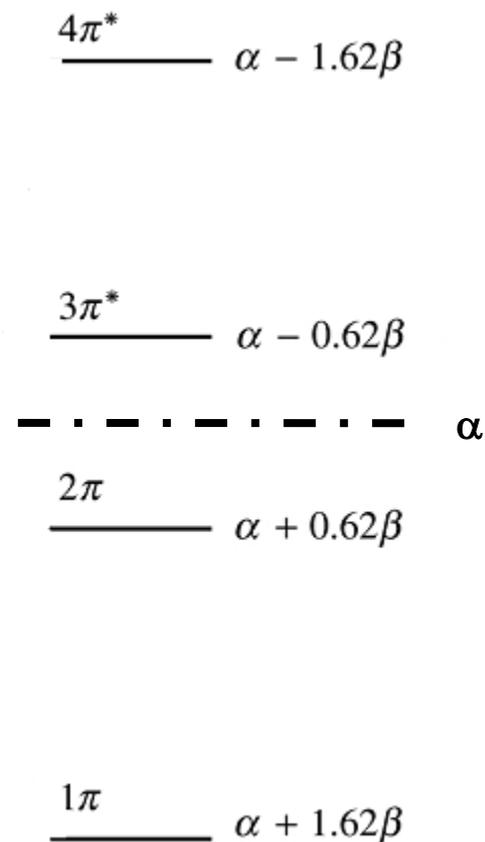
Le soluzioni per l'energia:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.62 \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.62 \beta$$

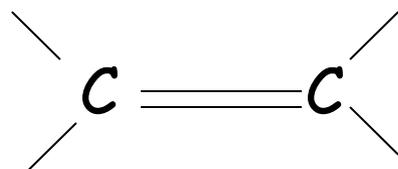
$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.62 \beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.62 \beta$$

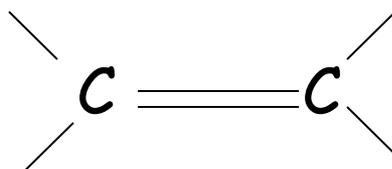
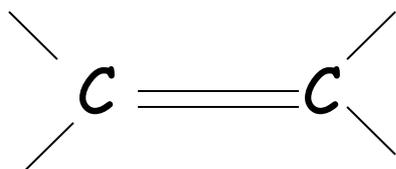
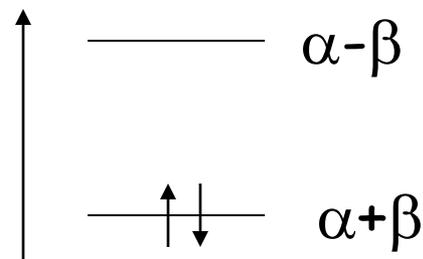


# Metodo variazionale – Approssimazione di Hückel

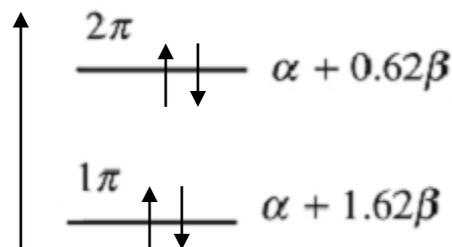
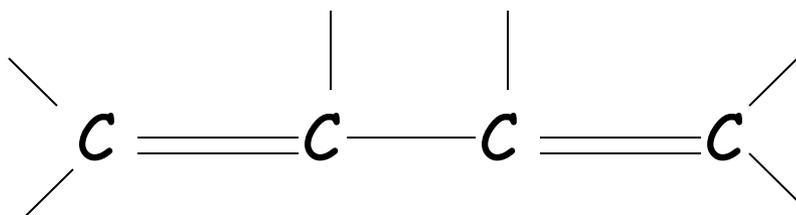
## Energia di delocalizzazione



etilene



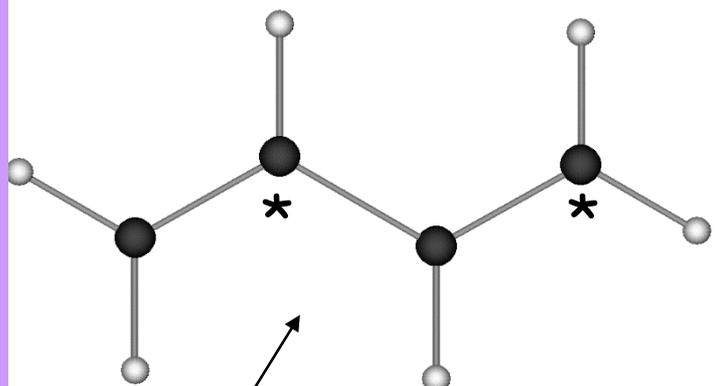
Energia degli elettroni  $\pi$  di due molecole di etilene =  $4(\alpha+\beta)$



Energia degli elettroni  $\pi$  del butadiene =  $2(\alpha+1.62\beta)+2(\alpha+0.62\beta)=4\alpha+4.48\beta$

Guadagno di energia dovuto alla delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ :  $\Delta E=(4\alpha+4.48\beta)-(4\alpha+4\beta)=0.48\beta$

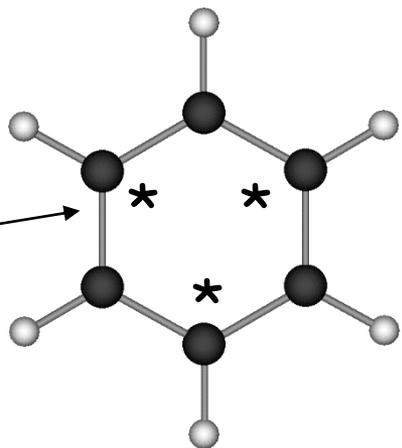
# Metodo variazionale – **Approssimazione di Hückel**



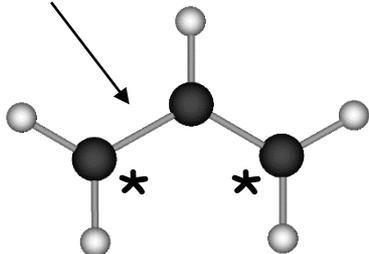
Ogni atomo con l'asterisco è vicino ad uno senza asterisco: idrocarburi alternanti.

## Sistemi coniugati

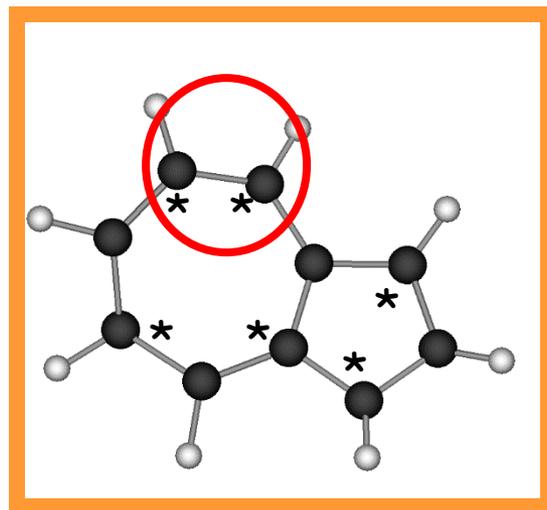
pari



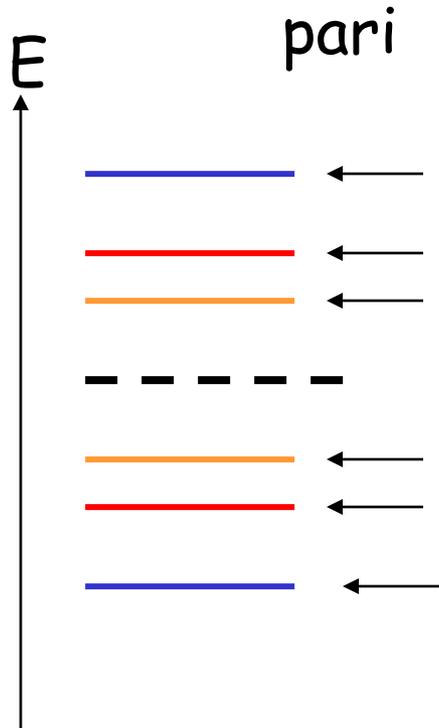
dispari



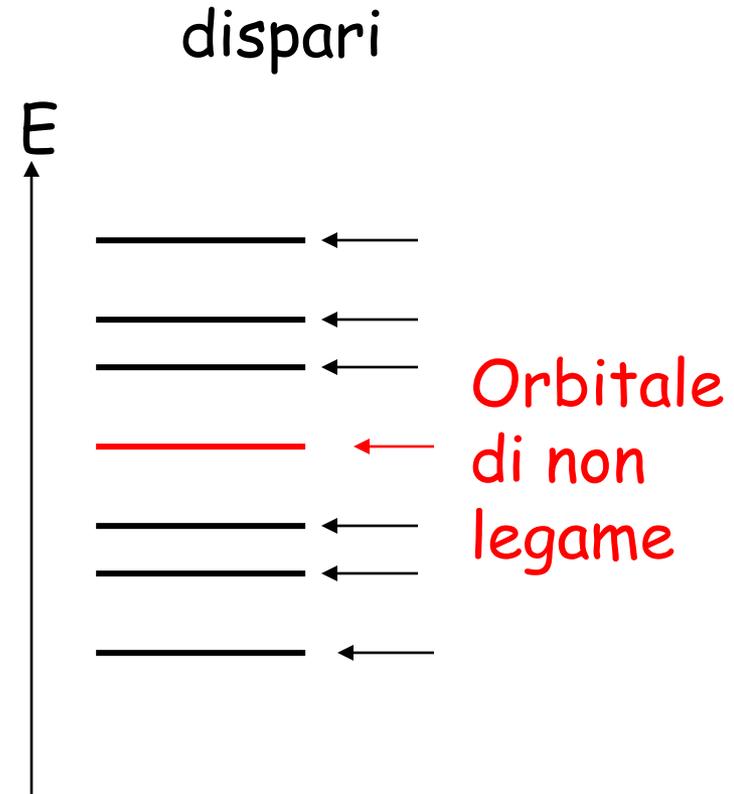
Ogni atomo con l'asterisco non è vicino ad uno senza asterisco: idrocarburi non alternanti.



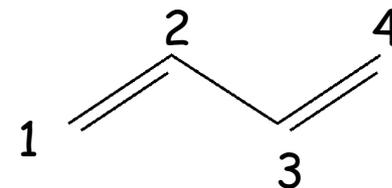
# Alternanti



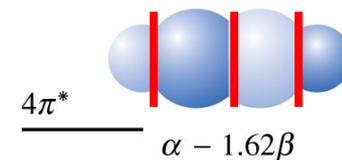
Orbitali di legame e antilegame sono disposti a coppie simmetriche rispetto allo zero.



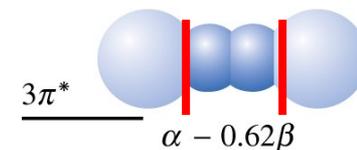
# Le combinazioni lineari degli orbitali 2p



$$\frac{4\pi^*}{\text{-----}} \quad \alpha - 1.62\beta \quad 4\pi^* = 0.372 2p_1 - 0.602 2p_2 + 0.602 2p_3 - 0.372 2p_4$$

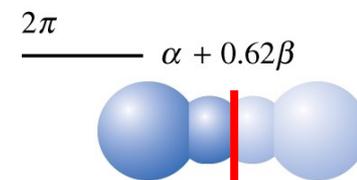


$$\frac{3\pi^*}{\text{-----}} \quad \alpha - 0.62\beta \quad 3\pi^* = -0.602 2p_1 + 0.372 2p_2 + 0.372 2p_3 - 0.602 2p_4$$

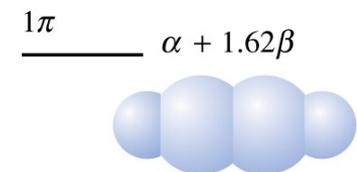


-----

$$\frac{2\pi}{\text{-----}} \quad \alpha + 0.62\beta \quad 2\pi = -0.602 2p_1 - 0.372 2p_2 + 0.372 2p_3 + 0.602 2p_4$$

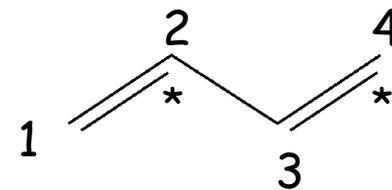


$$\frac{1\pi}{\text{-----}} \quad \alpha + 1.62\beta \quad 1\pi = 0.372 2p_1 + 0.602 2p_2 + 0.602 2p_3 + 0.372 2p_4$$

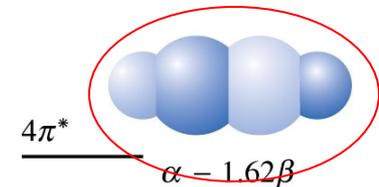


**Il numero di piani nodali aumenta all'aumentare dell'energia.**

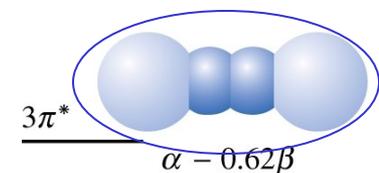
# Le proprietà degli OM degli alternanti



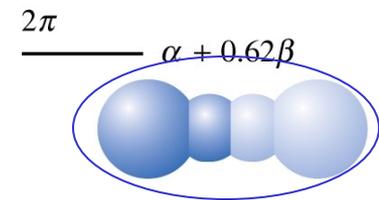
$$\frac{4\pi^*}{\alpha - 1.62\beta} \quad 4\pi^* = 0.372 \, 2p_1 - 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 - 0.372 \, 2p_4$$



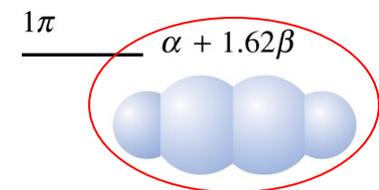
$$\frac{3\pi^*}{\alpha - 0.62\beta} \quad 3\pi^* = -0.602 \, 2p_1 + 0.372 \, 2p_2 + 0.372 \, 2p_3 - 0.602 \, 2p_4$$



$$\frac{2\pi}{\alpha + 0.62\beta} \quad 2\pi = -0.602 \, 2p_1 - 0.372 \, 2p_2 + 0.372 \, 2p_3 + 0.602 \, 2p_4$$

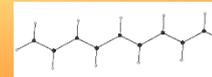


$$\frac{1\pi}{\alpha + 1.62\beta} \quad 1\pi = 0.372 \, 2p_1 + 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 + 0.372 \, 2p_4$$



OM che corrispondono a livelli disposti simmetricamente hanno i coefficienti eguali in valore assoluto e con segno opposto per gli atomi asteriscati.

**Determinante tridiagonale:** tutti i polieni coniugati lineari hanno il determinante secolare con questa struttura con gli elementi non nulli lungo tre diagonali adiacenti:



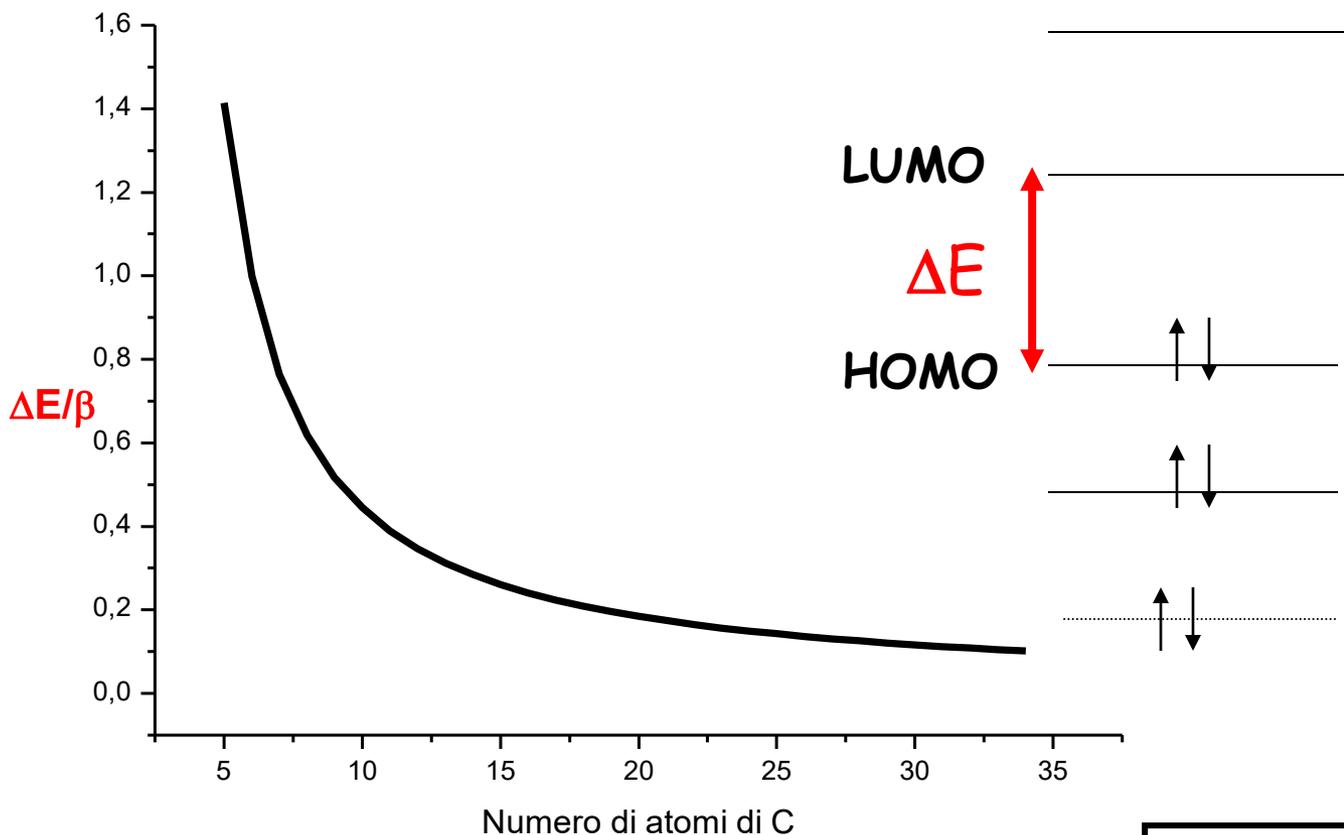
$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Per le proprietà dei determinanti si ottiene che per un det.  $N \times N$  le radici sono:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)$$

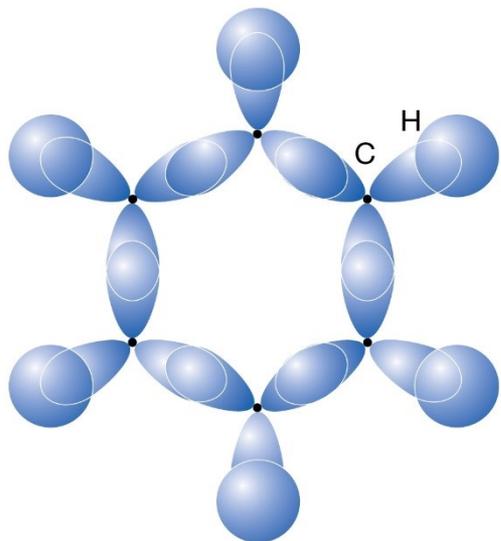
# Differenza di energia tra l'OM occupato a più alta energia (HOMO) e l'OM non occupato a più bassa energia (LUMO)

La curva è stata calcolata usando l'equazione per le radici dell'energia dei polieni lineari con N atomi di C (degli OM k-esimo e k+1-esimo, con  $k = N/2$ , cioè HOMO e LUMO) e riportando la differenza.

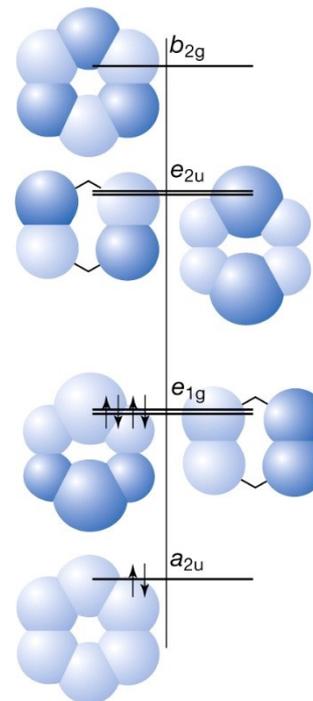


$\beta \approx 2.7 \text{ eV}$

# Benzene



Orbitali  $\sigma$



Orbitali  $\pi$

La presenza di OM doppiamente degeneri è compatibile con il gruppo di simmetria  $D_{6h}$  del benzene (presenza di un asse di ordine  $n \geq 3$ ). Si noti che l'OM a energia più bassa è totalsimmetrico.

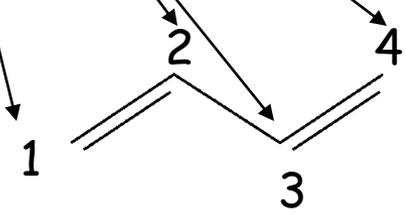
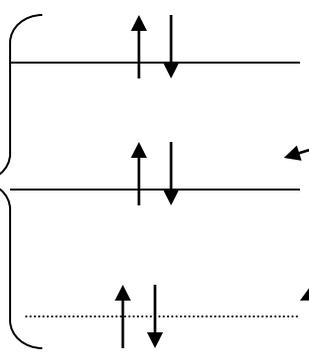
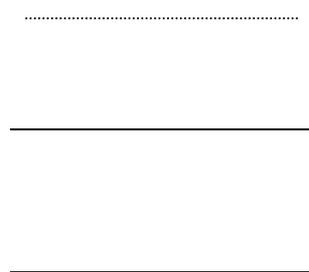
# Informazioni sulla molecola dagli OM 1.

$\rho_k$  densità di carica sull' atomo k

numero di elettroni  
sull'OM i-esimo

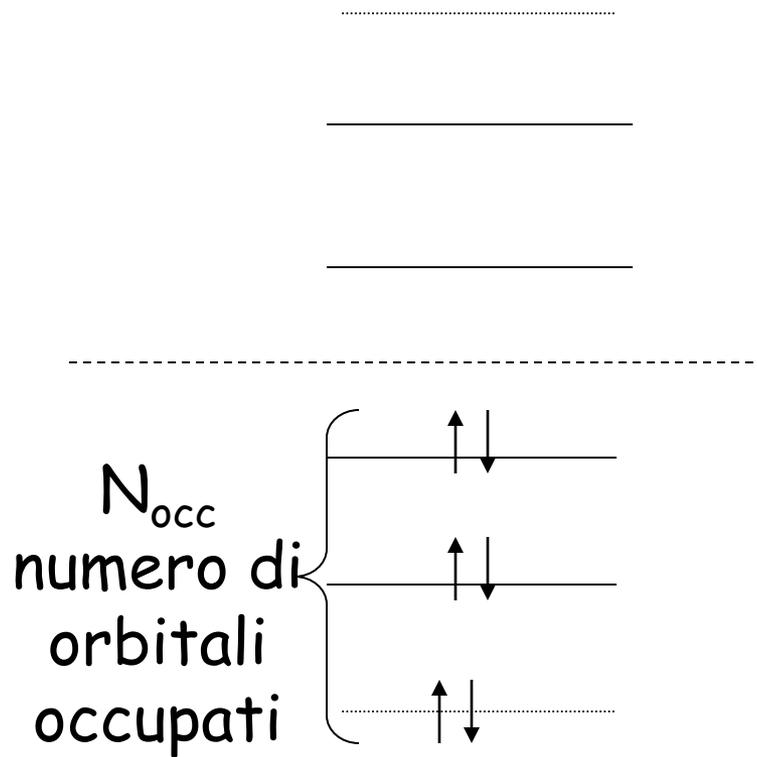
$$\rho_k = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i (c_k^i)^2$$

$N_{occ}$   
numero di  
orbitali  
occupati



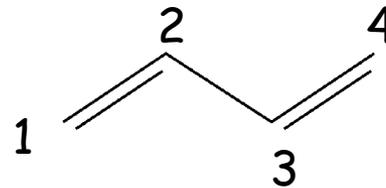
# Informazioni sulla molecola dagli OM 2.

$\rho_{kl}$  ordine di legame tra l'atomo k e l'atomo l



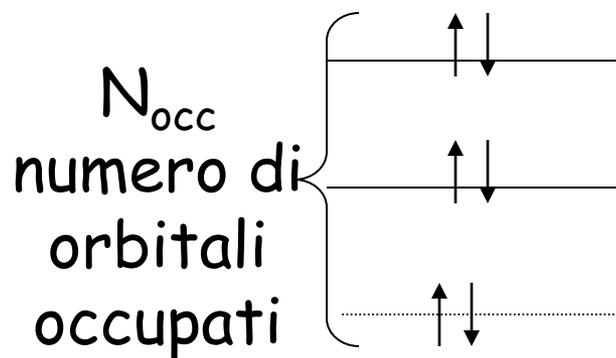
numero di elettroni  
sull'OM i-esimo

$$\rho_{kl} = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i (c_k^i c_l^i)$$

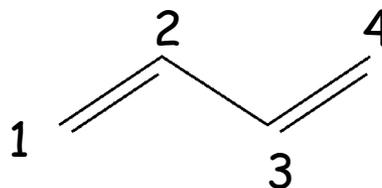


# Informazioni sulla molecola dagli OM 3.

$\rho_k$  densità di spin sull'atomo k



$$\rho_k^\alpha = \sum_{i=1}^{N_{occ}} ((c_{k\alpha}^i)^2 - (c_{k\beta}^i)^2)$$



# Esercizio

Trovare la densità di carica, l'ordine di legame e la densità di spin nel butadiene usando i risultati del calcolo secondo Hückel.

$$\frac{4\pi^*}{\alpha - 1.62\beta} \quad 4\pi^* = 0.372 \, 2p_1 - 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 - 0.372 \, 2p_4$$

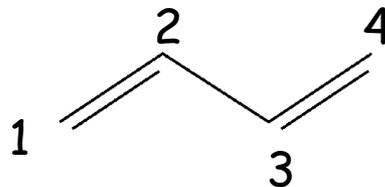
$$\frac{3\pi^*}{\alpha - 0.62\beta} \quad 3\pi^* = -0.602 \, 2p_1 + 0.372 \, 2p_2 + 0.372 \, 2p_3 - 0.602 \, 2p_4$$

$$\frac{2\pi}{\alpha + 0.62\beta} \quad 2\pi = -0.602 \, 2p_1 - 0.372 \, 2p_2 + 0.372 \, 2p_3 + 0.602 \, 2p_4$$

$$\frac{1\pi}{\alpha + 1.62\beta} \quad 1\pi = 0.372 \, 2p_1 + 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 + 0.372 \, 2p_4$$

$\rho_k$  densità di carica sull' atomo k

$$\rho_k = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i (c_k^i)^2$$



$$2\pi = -0.602 \ 2p_1 - 0.372 \ 2p_2 + 0.372 \ 2p_3 + 0.602 \ 2p_4$$

$$1\pi = 0.372 \ 2p_1 + 0.602 \ 2p_2 + 0.602 \ 2p_3 + 0.372 \ 2p_4$$

$$\rho_1 = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 = 1$$

Per tutti gli atomi di C si trova che la densità di carica è =1

$\rho_{kl}$  ordine di legame tra l'atomo k e l'atomo l

$$\rho_{kl} = \sum_{i=1}^{N_{occ}} n_i (c_k^i c_l^i)$$

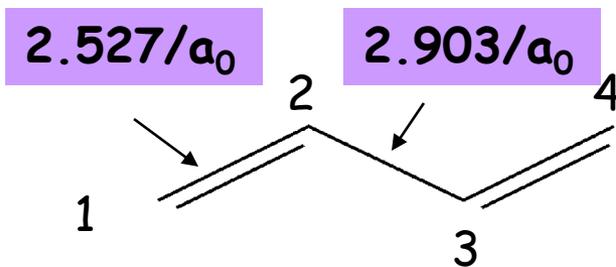
$$2\pi = -0.602 2p_1 - 0.372 2p_2 + 0.372 2p_3 + 0.602 2p_4$$

$$1\pi = 0.372 2p_1 + 0.602 2p_2 + 0.602 2p_3 + 0.372 2p_4$$

$$\rho_{12} = 2 \times (0.372 \times 0.602) + 2 \times ((-0.602) \times (-0.372)) = 0.895 = \rho_{34}$$

$$\rho_{23} = 2 \times (0.602 \times 0.602) + 2 \times ((-0.372) \times (0.372)) = 0.447$$

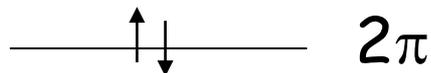
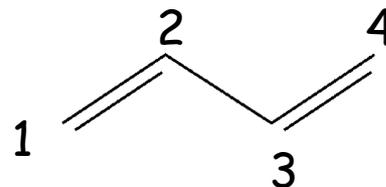
L'ordine di legame non è lo stesso per i legami 1-2 e 3-4 e il legame 2-3.



Le lunghezze di legame diminuiscono all'aumentare dell'ordine di legame

## $\rho_k$ densità di spin sull' atomo k

$$\rho_k^\alpha = \sum_{i=1}^{N_{occ}} ((c_{k\alpha}^i)^2 - (c_{k\beta}^i)^2)$$



$$2\pi = -0.602 \ 2p_1 - 0.372 \ 2p_2 + 0.372 \ 2p_3 + 0.602 \ 2p_4$$



$$1\pi = 0.372 \ 2p_1 + 0.602 \ 2p_2 + 0.602 \ 2p_3 + 0.372 \ 2p_4$$

$$\rho_1^\alpha = \rho_2^\alpha = \rho_3^\alpha = \rho_4^\alpha = 0$$

Per tutti gli atomi di C si trova che la densità di spin è =0. Questo è sempre vero per tutti i **gusci chiusi** (orbitali doppiamente occupati, distribuzione spaziale eguale di elettroni  $\alpha$  e  $\beta$ ).

E per il radicale anione? e per il radicale catione?

Provate!

# Metodo di Hartree-Fock

*"Abbiamo trascurato l'interazione elettrone-elettrone e quindi assunto che la funzione d'onda di due elettroni sia data dal prodotto delle funzioni d'onda dei singoli elettroni (**approssimazione monoelettronica**)."*

Il metodo di H-F permette di tener conto in **modo medio** dell'interazione coulombiana tra gli elettroni.

La funzione d'onda di più elettroni continua però ad essere espressa come **prodotto** di funzioni d'onda **monoelettroniche**.

# Hartree-Fock 1

$$H = \sum_{i=1}^N H_i^{HF}$$

L'hamiltoniano di H-F resta una somma di hamiltoniani monoelettronici

$$H_i^{HF} = \hat{T}_i + \sum_k V_{ik} + v_i^{HF}$$

L'hamiltoniano monoelettronico contiene un termine che tiene conto dell'interazione elettrostatica tra l'elettrone  $i$ -esimo e gli altri  $N-1$  elettroni.

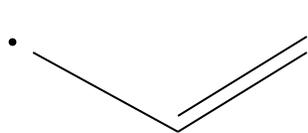
# Hartree-Fock 2

$$H_i^{HF} = \hat{T}_i + \sum_k V_{ik} + v_i^{HF}$$

Per ottenere il termine di interazione tra gli altri ***N-1*** elettroni e l'elettrone ***i*** bisogna partire da un set iniziale di funzioni d'onda monoelettroniche (costruite come LCAO su una certa base di OA) che permetta il calcolo del campo medio.

Ciò permette di costruire gli operatori di H-F e di trovare un nuovo set di funzioni. Quindi si procede iterativamente, fino a che le funzioni d'onda sono invariate rispetto al ciclo precedente (autoconsistenza).

## Esercizio



allile

idrocarburo alternante  
dispari

Costruire il determinante secolare,  
trovare le energie e i coefficienti degli  
OM, le densità di carica e la densità di  
spin sui tre atomi per la molecola neutra e  
per il catione.