
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO FAVINI, GIANFRANCO MAJORINO, MASSIMO
SIMONETTA

Struttura geometrica ed elettronica degli ioni CH_n^+

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.6, p. 775–779.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_6_775_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica fisica. — *Struttura geometrica ed elettronica degli ioni CH_n⁺* (*). Nota di GIORGIO FAVINI, GIANFRANCO MAJORINO e MASSIMO SIMONETTA, presentata (**) dal Corrisp. M. SIMONETTA.

È noto che nelle reazioni ione-molecola in metano gassoso si ha formazione di numerosi ioni positivi monovalenti [1]. Tra questi particolare interesse presentano gli ioni primari CH_n⁺ con $n = 0, 1, 2, 3, 4$ e gli ioni CH₅⁺ e C₂H₅⁺. Poiché queste specie molecolari sono difficilmente accessibili a determinazioni sperimentali, si è vista l'opportunità di uno studio teorico delle loro proprietà geometriche ed elettroniche.

È recentemente apparso in letteratura un metodo di calcolo particolarmente adatto allo scopo, il così detto metodo di Hückel esteso [2]. Nella sua applicazione a ioni o molecole di idrocarburi, vengono presi in considerazione gli orbitali 1s degli atomi di idrogeno e gli orbitali 2s e 2p degli atomi di carbonio; si formano orbitali molecolari che sono combinazioni lineari dei predetti orbitali atomici:

$$\psi_i = \sum_1^N c_{ir} \varphi_r$$

(per l'idrocarburo C_nH_m, N è uguale a $m + 4n$). I coefficienti c_{ir} vengono calcolati mediante applicazione del metodo variazionale, il che porta al consueto sistema di equazioni:

$$\sum_1^N c_{ir} (H_{ir} - S_{ir} E) = 0 \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, N.$$

Le energie dei vari orbitali molecolari E_j ($j = 1, 2, \dots, N$) si ottengono dalla corrispondente equazione secolare:

$$|H_{ir} - S_{ir} E| = 0.$$

Gli elementi di matrice per l'operatore identità si possono calcolare facilmente una volta nota la geometria della molecola e definiti gli orbitali atomici di partenza. Abbiamo usato orbitali atomici di Slater normalizzati con $\delta_H = 1$ e $\delta_C = 1,625$.

Gli elementi diagonali della matrice dell'energia, H_{ii} , sono stati assunti eguali ai potenziali di ionizzazione degli atomi negli stati di valenza [3]: $H_{1s1s} = -13,6$ eV; $H_{2s2s} = -21,4$ eV; $H_{2p2p} = -11,4$ eV.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università degli Studi, Milano.

(**) Nella seduta del 17 giugno 1965.

Gli elementi non diagonali sono stati valutati mediante la formula:

$$H_{ij} = K \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}$$

dove si è posto $K = 1,75$ [2 b].

L'energia totale del sistema, riferita agli N elettroni, ai nuclei di idrogeno H^+ e agli ioni C^{4+} (gli elettroni $1s$ del carbonio si immaginano condensati nel nucleo) a distanza infinita, è data da:

$$E = \sum_j v_j E_j$$

dove v_j indica il numero di elettroni che occupano l'orbitale molecolare ψ_j . La determinazione dei coefficienti c_{ir} permette una analisi della popolazione elettronica secondo Mulliken [4].

L'energia è stata minimizzata per lo ione CH^+ in funzione della distanza $C-H$; per lo ione CH_2^+ , cui è stata attribuita la simmetria C_{2v} , e per lo ione CH_3^+ (simmetria assunta C_{3v}) in funzione della distanza $C-H$ e dell'angolo $\widehat{HCH}$.

TABELLA I.

IONE	DATI GEOMETRICI	ENERGIA TOTALE (eV)
CH^+	distanza $C-H$ $0,70 \text{ \AA}$	— 72,782
CH_2^+	distanza $C-H$ $0,82 \text{ \AA}$	— 91,844
	angolo $\widehat{HCH}$ 180°	
CH_3^+	distanza $C-H$ $0,96 \text{ \AA}$	— 110,277
	angolo $\widehat{HCH}$ 120°	
CH_4^+ tetr.	distanza $C-H$ $1,00 \text{ \AA}$	— 124,774
CH_4^+ trig.	distanza $C-H_1$ $0,97 \text{ \AA}$	— 124,929
	distanza $C-H_4$ $1,10 \text{ \AA}$	
CH_5^+	distanza $C-H_e$ $1,04 \text{ \AA}$	— 142,931
	distanza $C-H_a$ $0,96 \text{ \AA}$	
$C_2H_5^+$	distanza $C-H$ (metile) $0,97 \text{ \AA}$	— 215,914
	angolo $\widehat{HCH}$ (metile) 116°	
	distanza $C-C$ $1,87 \text{ \AA}$	
	distanza $C-H$ (metilene) $0,86 \text{ \AA}$	
	angolo $\widehat{HCH}$ (metilene) 140°	

Per lo ione CH_4^+ sono state considerate due simmetrie: una a piramide con base quadrata e l'altra tetraedrica. Per quest'ultima si è considerato come parametro variabile la distanza C—H e si è ottenuta la configurazione di minima energia. Tuttavia la configurazione a simmetria tetraedrica non è stabile a causa dell'effetto Jahn-Teller [5]; per una valutazione grossolana dell'ulteriore stabilizzazione dovuta a tale effetto sono state considerate alcune geometrie nelle quali l'atomo di carbonio era spostato lungo la diagonale del cubo in cui è iscritto il tetraedro corrispondente al minimo prima trovato. Ciò ha portato ad un ulteriore abbassamento dell'energia del sistema.

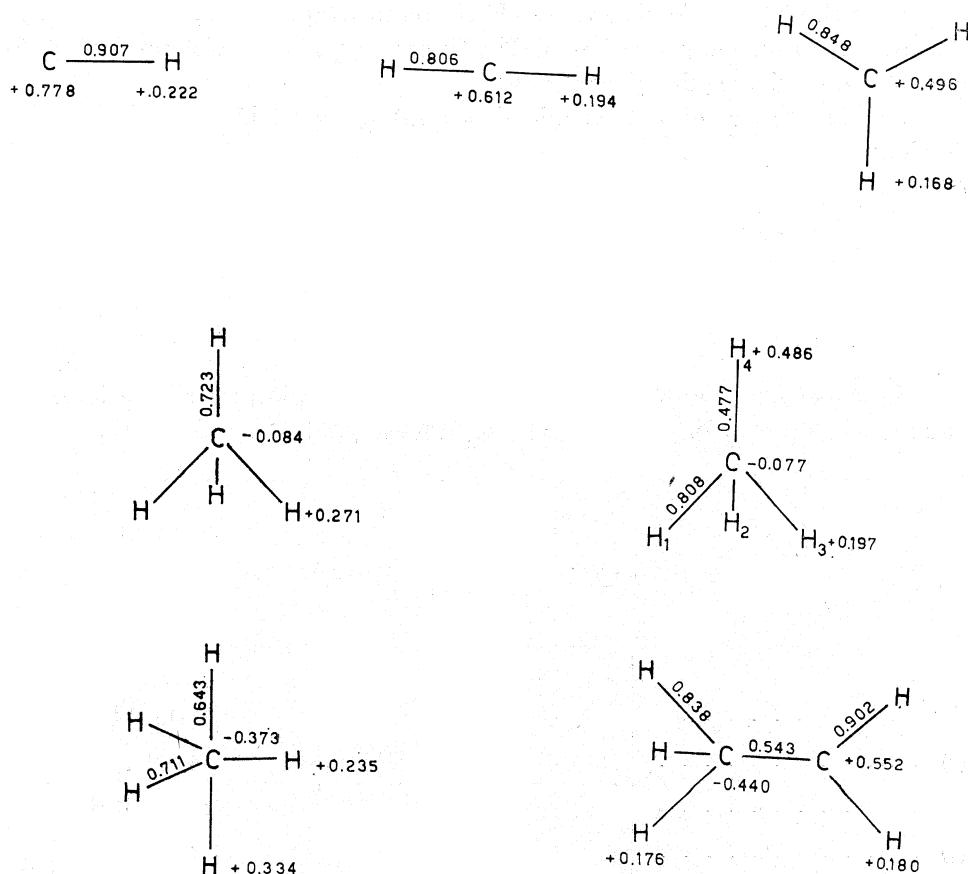


Fig. 1. — Popolazione elettronica negli ioni positivi monovalenti; i numeri con il segno sono le cariche nette, quelli senza segno le popolazioni di sovrapposizione.

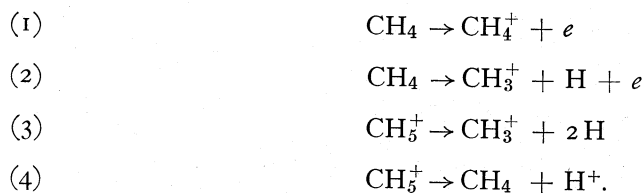
Per lo ione CH_5^+ sono state prese in esame varie geometrie, tra le quali anche quella recentemente discussa da Volkov e Levin [6]. La configurazione più stabile è risultata quella a bipyramide trigonale dopo che l'energia è stata minimizzata rispetto alle distanze carbonio-idrogeno equatoriale e carbonio-idrogeno assiale.

Per lo ione $C_2H_5^+$ abbiamo preso in esame le due geometrie precedentemente considerate da Hoffmann [7]: il tipo etilene protonato e il tipo ione carbonio etile. Quest'ultima è risultata la più stabile dopo minimizzazione rispetto ai seguenti parametri: distanza C—H e angolo $\widehat{HCH}$ nel gruppo metile, distanza C—C, distanza C—H e angolo $\widehat{HCH}$ nel gruppo metilene. È stato inoltre verificato che non esiste praticamente barriera di energia alla rotazione del gruppo CH_2 rispetto al metile.

I risultati per la geometria e l'energia totale dei vari ioni studiati sono raccolti in Tabella I. Le cariche nette e le popolazioni di sovrapposizione sono riportate in fig. 1.

È da rilevare che le distanze C—H risultano sempre basse, e in modo particolarmente sensibile per lo ione CH^+ [8]; comunque non esistono dati sperimentali con cui eseguire il confronto.

Per quanto riguarda le energie si possono prendere in esame le seguenti reazioni:



In Tabella II sono riportate le variazioni di energia per tali reazioni calcolate nel presente lavoro ($E_{CH_4} = 139,608$ eV [2 b]) e sperimentali.

TABELLA II.

REAZIONE	ΔE_{calc}	ΔE_{sper}
(1)	14,679	13,13 [9]
(2)	15,731	14,39 [10]
(3)	5,454	$\geq 5,7$ [10]
(4)	3,323	$\geq 4,9$ [10]

Per la distribuzione delle cariche è interessante notare il progressivo aumento della densità elettronica sull'atomo di carbonio negli ioni CH_n^+ al crescere di n .

L'accordo tra i risultati teorici esposti nel presente lavoro e i dati sperimentali è complessivamente buono e non inferiore a quello ottenuto per alcuni di questi ioni con altri procedimenti. Occorre rilevare che il presente metodo è estremamente più semplice e veloce e che, mentre nelle altre teorie la

geometria molecolare va assunta come dato iniziale, nel metodo di Hückel esteso essa è ottenuta come uno dei risultati.

Tutti i calcoli del presente lavoro sono stati eseguiti su un calcolatore IBM 1620.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.

- [1] G. A. W. DERWISH, A. GALLI, A. GIARDINI-GUIDONI, G. G. VOLPI, « J. Chem. Phys. », 40, 5 (1964).
- [2] a) R. HOFFMANN, W. N. LIPSCOMB, « J. Chem. Phys. », 36, 2179 (1962); b) R. HOFFMANN, « J. Chem. Phys. », 39, 1397 (1963).
- [3] H. A. SKINNER, H. O. PRITCHARD, « Trans. Faraday Soc. », 49, 1254 (1953); « Chem. Rev. », 55, 745 (1955).
- [4] R. S. MULLIKEN, « J. Chem. Phys. », 23, 1833, 1841 (1955).
- [5] C. A. COULSON, H. L. STRAUSS, « Proc. Roy. Soc. », A 269, 443 (1962).
- [6] V. M. VOLKOV, A. A. LEVIN, « J. Struct. Chem. (URSS) », 4, 100 (1963).
- [7] R. HOFFMANN, « J. Chem. Phys. », 40, 2480 (1964).
- [8] S. M. READ, J. T. VANDERSLICE, F. JENČ, « J. Chem. Phys. », 37, 205 (1962).
- [9] R. J. KANDEL, « J. Chem. Phys. », 22, 1496 (1954).
- [10] J. R. HOYLAND, F. W. LAMPE, « J. Chem. Phys. », 37, 1066 (1962).