
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARIO BOSSA

**Combinazione di orbitali $2p\pi$; con orbitali π a
numero quantico principale maggiore di 2, nella
teoria di Hückel allargata**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.1-2, p. 80-85.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_1-2_80_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. — *Combinazione di orbitali $2p\pi$ con orbitali π a numero quantico principale maggiore di 2, nella teoria di Hückel allargata* (*). Nota di MARIO BOSSA, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

SUMMARY. — In the following paper some properties of the atomic functions which are obtained by linear combination of $2p$ with higher p -functions and which are used for building up molecular functions in the sense of the improved Hückel Theory—see Hartmann or Ruch [1, 2]—, are investigated. It is found that the atomic functions to be used for the M. O. of the bonding levels are less widely spread than the corresponding ones for the anti-bonding levels.

La teoria di Hückel allargata, fondata da Hartmann e Ruch [1, 2], consiste nel trattare i sistemi di elettroni π usando per ogni atomo di carbonio non più la sola autofunzione $2p\pi$, ma tutte le funzioni che hanno la stessa simmetria rispetto alla riflessione sul piano della molecola. (Per esempio $3p\pi, 4p\pi, \dots, 3d\pi$).

Il risultato fondamentale, ricavato sia da Hartmann che considera solo autofunzioni $3p$, sia da Ruch, che considera esplicitamente e senza far ricorso ad alcun dato empirico determinante, tutte le funzioni di tipo $kp\pi$, consiste nel fatto che la curva caratteristica $E(\rho) - \rho = \text{autovalore della matrice di struttura}$ — che nel caso della semplice teoria di Hückel è una retta ($E = \alpha + \rho\beta$), diventa adesso una curva che tende ad un asintoto parallelo all'asse delle ascisse per $\rho \rightarrow -\infty$ (stati antileganti).

Occorre notare a questo punto che questo risultato deriva in questa teoria nel suo stadio monoelettronico ed è confermato senza altro dai risultati sperimentali (potenziali di ionizzazione ed energia di transizione), mentre è confermato nella teoria convenzionale tipo P.P.P. [5] solo dopo aver preso in considerazione esplicitamente la repulsione interelettronica [3].

La fig. 1 mostra la curva caratteristica $E(\rho)$ ottenuta sperimentalmente per la serie degli aceni e che è in perfetto accordo con i risultati della teoria di Hartmann e Ruch.

Un modo di interpretare la teoria di Hückel allargata è quello di pensare che le autofunzioni atomiche che si dovranno combinare fra loro per ottenere gli orbitali molecolari, non sono le stesse per tutte le molecole e nemmeno per una stessa molecola per i diversi valori dell'energia, ovvero che alla semplice funzione $2p\pi$ si sostituisce una combinazione lineare di tutte le funzioni

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università di Roma e Centro di Chimica Teorica del C.N.R.

(**) Nella seduta del 21 giugno 1967.

$k p \pi$ con coefficienti c_{ik} che variano al variare degli stati molecolari descritti. (Una simile interpretazione è anche nella referenza 4).

Nell'ambito di questa interpretazione ci siamo posti il problema di studiare meglio la forma della parte radiale di queste funzioni atomiche combinazioni lineari di funzioni $k p \pi$, per cercare di vedere come queste funzioni si trasformano passando dagli stati leganti a quelli antileganti.

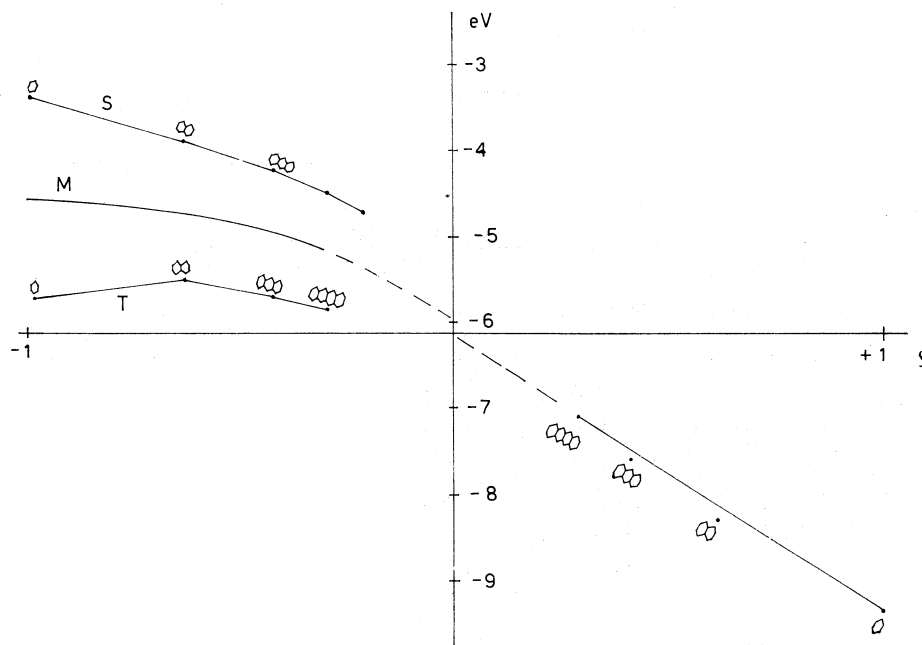


Fig. 1. - Risultati sperimentali per la determinazione della curva caratteristica empirica.

S = Singoletti 1La ; T = Triplette 3La ; M = stima del livello energetico dell'operatore monoelettronico.

Se ad esempio si osservano i risultati di Hartmann [1] per le combinazioni lineari di autofunzioni $2p$ e $3p$ per i livelli $\rho = +1$, $\rho = -1$ dell'etilene, si vede che

$$(I) \quad \begin{cases} \psi(\rho = +1) = \psi^{(2)} + 1,1167 \psi^{(3)} \\ \psi(\rho = -1) = \psi^{(2)} - 0,444 \psi^{(3)} \end{cases}$$

cioè la percentuale di orbitale $3p$ sarebbe maggiore negli stati leganti che in quelli antileganti; ciò è naturalmente in contrasto con le aspettative e lascia immaginare delle funzioni leganti più espanse di quelle antileganti.

Anche se questa discrepanza è una conseguenza della cattiva scelta di parametri operata da Hartmann e ad essa si può ovviare con un'altra scelta di parametri, con la quale resta confermato il risultato positivo descritto prima, merita tuttavia investigare ulteriormente l'aspetto di questi mescolamenti delle funzioni $k p \pi$ negli stati leganti e antileganti.

APPROSSIMAZIONI USATE E SOLUZIONI DEL PROBLEMA SECOLARE.

Prima di passare alla discussione del problema secolare la cui soluzione dà appunto i coefficienti del mescolamento tra autofunzioni $k p \pi$, occorre riassumere tutte le assunzioni e approssimazioni di cui si fa uso.

1° Gli ϵ_k cioè le energie monocentriche delle funzioni $k p \pi$ sono descrivibili con una serie di Rydberg

$$(2) \quad \epsilon_k = - \frac{R}{(k-\delta)^2}$$

2° I β_{kl} , cioè gli integrali di risonanze tra funzioni $k p \pi$ e $l p \pi$ sono approssimati con la relazione

$$(3) \quad \beta_{kl} = - \sqrt{|\beta_{kk}| |\beta_{ll}|}$$

3° Si trascura la sovrapposizione.

Inoltre è opportuno ricordare che per le funzioni $k p \pi$ con $k > 2$ si dovranno usare parti radiali di tipo idrogenoide per accertarsi di usare funzioni tutte ortogonali tra loro sullo stesso centro.

Scriviamo adesso il sistema di equazioni sulla base di autofunzioni molecolari già soluzioni del problema di Hückel ad un solo numero quantico [per queste funzioni vale $E^k = \epsilon_k + \rho \beta_{kk}$]

$$(4) \quad \begin{cases} c_2 (\epsilon_2 - \lambda(\rho) + \rho \beta_{22}) + c_3 \rho \beta_{23} + \dots + c_n \rho \beta_{2n} = 0 \\ c_2 \rho \beta_{23} + c_3 (\epsilon_3 - \lambda(\rho) + \rho \beta_{33}) + \dots + c_n \rho \beta_{3n} = 0 \\ \vdots \\ c_2 \rho \beta_{n2} + c_3 \rho \beta_{n3} + \dots + c_n (\epsilon_n - \lambda(\rho) + \rho \beta_{nn}) = 0. \end{cases}$$

Questo sistema diventa dividendo la riga k -esima per il fattore $\sqrt{|\beta_{kk}|}$ e facendo uso di (3)

$$(4a) \quad \begin{cases} c_2 \left(\frac{\epsilon_2 - \lambda(\rho)}{\sqrt{|\beta_{22}|}} - \rho \sqrt{|\beta_{22}|} \right) - c_3 \rho \sqrt{|\beta_{33}|} - \dots - c_n \rho \sqrt{|\beta_{nn}|} = 0 \\ -c_2 \rho \sqrt{|\beta_{22}|} + c_3 \left(\frac{\epsilon_3 - \lambda(\rho)}{\sqrt{|\beta_{33}|}} - \rho \sqrt{|\beta_{33}|} \right) - \dots - c_n \rho \sqrt{|\beta_{nn}|} = 0 \\ \vdots \\ -c_2 \rho \sqrt{|\beta_{22}|} - c_3 \rho \sqrt{|\beta_{33}|} - \dots + c_n \left(\frac{\epsilon_n - \lambda(\rho)}{\sqrt{|\beta_{nn}|}} - \rho \sqrt{|\beta_{nn}|} \right) = 0 \end{cases}$$

da cui sottraendo la riga k -esima dalla l -esima

$$(5) \quad \frac{c_k}{c_l} = \frac{\epsilon_l - \lambda(\rho)}{\epsilon_k - \lambda(\rho)} \sqrt{\frac{|\beta_{kk}|}{|\beta_{ll}|}}.$$

Per discutere la formula (5) che ci dà una relazione tra i coefficienti del mescolamento delle funzioni $k p\pi$ occorre rifarsi alle proprietà della funzione caratteristica $\lambda(\rho)$ già note dal lavoro di Ruch; queste proprietà dicono:

1° per $\rho > 0$, stati leganti, ε_k è sempre maggiore di $\lambda(\rho)$ per ciò si può dedurre che i coefficienti hanno tutti lo stesso segno:

2° per $\rho < 0$, stati antileganti, tutti gli ε_k con $k > 2$ sono maggiori di $\lambda(\rho)$, mentre ε_2 è minore di $\lambda(\rho)$, questo vuol dire che il coefficiente della funzione $2 p\pi$ è sempre di segno opposto ai coefficienti delle altre funzioni π .

In altre parole possiamo concludere che le funzioni atomiche per gli stati leganti hanno la formula generale

$$(6) \quad \psi_a(I) = c_2 \psi_a^{(2)}(I) + c_3 \psi_a^{(3)}(I) + \dots + c_n \psi_a^{(n)}(I)$$

e per gli stati antileganti

$$(6a) \quad \psi_a(I) = c'_2 \psi_a^{(2)}(I) - c'_3 \psi_a^{(3)}(I) - \dots - c'_n \psi_a^{(n)}(I).$$

In (6) e (6a) si ammette che tutti i c_k, c'_k siano positivi.

Dalla formula (5) si può anche dedurre, ricordando la relazione tra i β_{kk} ottenuta da Ruch [2], che nel caso delle combinazioni lineari relative agli orbitali leganti il contributo maggiore è quello dovuto – come perfettamente logico – dalle funzioni $2 p\pi$.

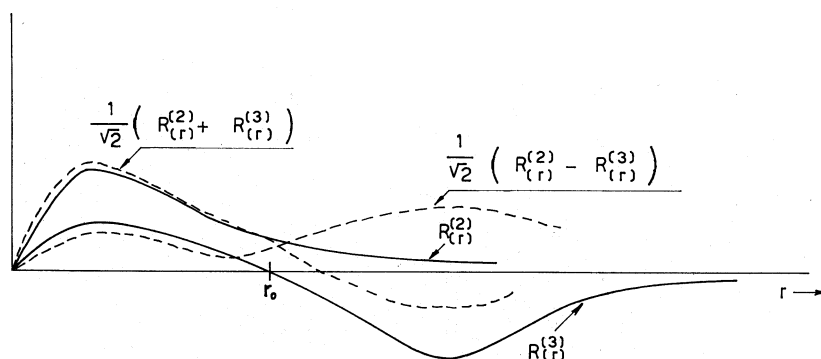


Fig. 2. - Parte radiale delle funzioni $2p$ e $3p$ e delle corrispondenti combinazioni per gli stati leganti e antileganti degli idrocarburi aromatici (schematico).

Il risultato fin qui ottenuto è già interessante, nella fig. 2 è riportata la forma della parte radiale di funzioni $2p$ e $3p$ della loro somma e differenza. Si vede chiaramente che la combinazione somma è molto più contratta della combinazione differenza e poiché essa corrisponde a stati leganti, il nostro risultato è in accordo con le previsioni di funzioni atomiche più contratte per questi stati.

DISTANZE MEDIE DAL PIANO MOLECOLARE.

Informazioni un po' più precise sull'espansione delle autofunzioni atomiche nel caso dei livelli leganti ed antileganti si possono ottenere calcolando le distanze medie di un elettrone del nucleo e quindi - nel caso di funzioni π - del piano molecolare.

La distanza media $\langle r \rangle$ è data - nel caso di funzioni combinazioni lineari di funzioni $2p$ e $3p$ da:

$$(7) \quad \langle r \rangle = \int \psi(I) r \psi(I) d\tau = \frac{5}{z_{2p}} c_2^2 + \frac{12,5}{z_{3p}} c_3^2 + \\ + 2 c_2 c_3 \frac{138 \cdot 240}{(3z_{2p} + 2z_{3p})^6} (z_{2p} \cdot z_{3p})^{5/2} \left[1 - \frac{6z_{3p}}{(3z_{3p} + 2z_{2p})} \right]$$

cioè nel caso di $z_{2p} = z_{3p} = z$:

$$(7a) \quad \langle r \rangle = \frac{1}{z} (5 c_2^2 + 12,5 c_3^2 - 3,530 c_2 c_3).$$

Mettiamo adesso in grafico la distanza media $\langle r \rangle$ in funzione del rapporto c_2/c_3 (si ottiene così la fig. 3) e, se si fa uso della formula (5), si può ottenere $\langle r \rangle$ in funzione di ρ . Questo è stato fatto a meno di un parametro costante $\sqrt{\left| \frac{\beta_{22}}{\beta_{33}} \right|}$ inoltre si è fatto uso della curva caratteristica sperimentale $\lambda(\rho)$ riportata in fig. 1 e si è ammesso che i parametri $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ sono ottenibili dalla formula (2).

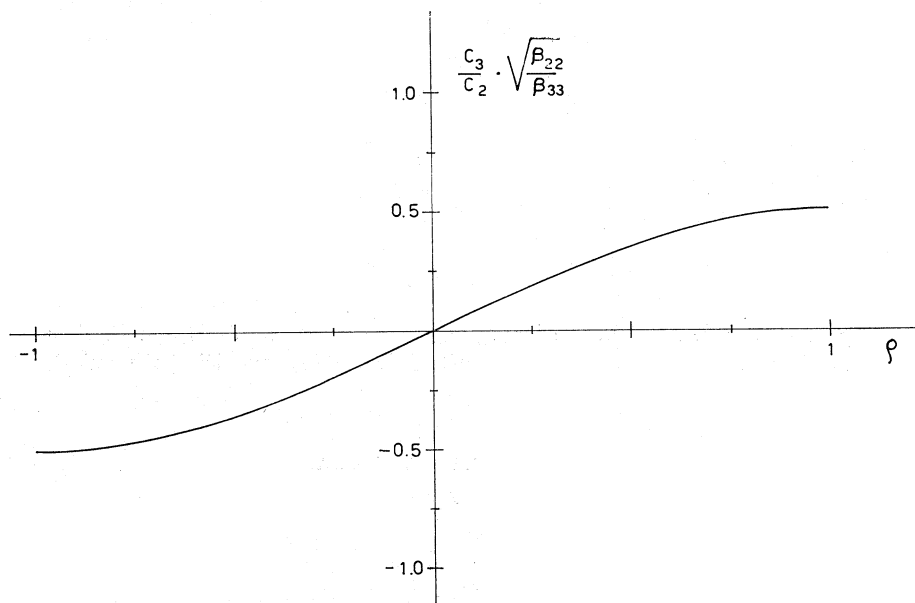


Fig. 3. - Comportamento dei coefficienti C_3/C_2 in funzione di ρ .

Il risultato ottenuto è rappresentato in fig. 4, esso mostra che la distanza media di un elettrone π dal piano molecolare è costante per gli stati leganti ed aumenta improvvisamente per gli stati antileganti poi di nuovo costante.

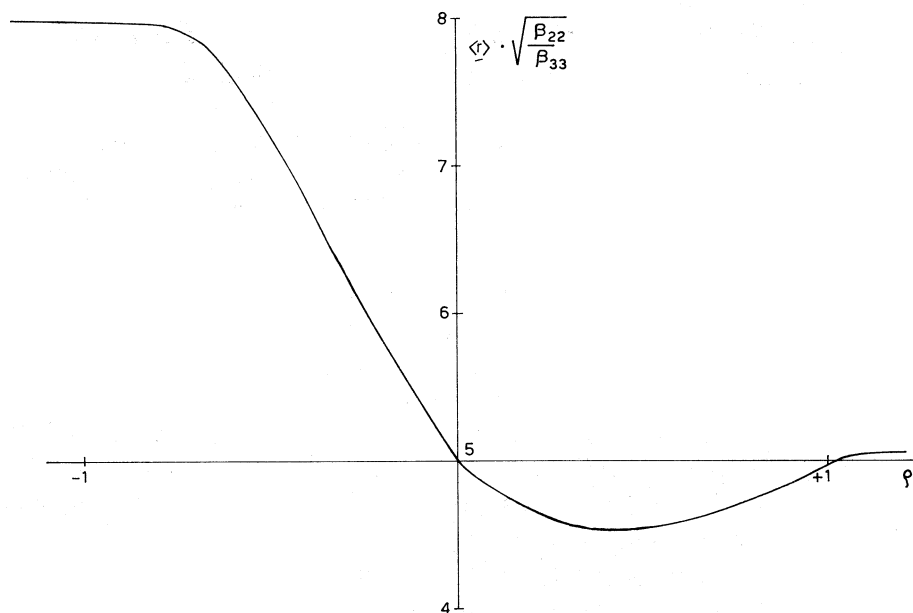


Fig. 4. - Distanza media $\langle r \rangle$ in funzione di ρ .

Questo risultato è fisicamente accettabile e, ci pare, abbastanza interessante; esso deve, però, essere riportato a grandezza più facilmente controllabili dal punto di vista sperimentale e questo è lo scopo delle ricerche che stiamo conducendo su questo argomento.

L'Autore ringrazia il prof. E. Ruch per l'ospitalità concessagli presso l'Institut für Physikalische Chemie della Technische Hochschule, Monaco di Baviera. Egli ringrazia altresì la NATO per la concessione del Grant N° 165.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. HARTMANN, «Z. für Naturforschung», A 15, 993 (1960).
- [2] E. RUCH, «Z. für Naturf.», A 16, 808 (1961).
- [3] V. H. KOLLARD e J. P. COLPA, «Mol. Phys.», 8, 294 (1964).
- [4] H. H. SCHMIDTKE, «Z. für Naturf.», A 17, 1050 (1962).
- [5] R. PARR, *The quantum theory of molecular electronic structure*, W. A. Benjamin, New York (1963).