

Nello stato doppiamente eccitato quindi si annulla il contributo coulombiano
 quindi $C_1 = C_2$.

Ritorniamo sulla conf singolarmente eccitata $(\sigma_g)' (\sigma_u)'$
 $3\Sigma_u$ $1\Sigma_u$

Avremo visto per e^{-} elio
 $(1s)' (2s)'$ $a=1s$ $b=2s$

$$E = E_a + E_b + J_{ab} \pm K_{ab}$$

$J_{ab} = \langle a(1)a(1) | \frac{1}{r} | b(2)b(2) \rangle$ repues coulombiana classica

$K_{ab} = \langle a(1)b(1) | \frac{1}{r} | a(2)b(2) \rangle$ repues non classica, di scambio

$\Delta E = 2K_{ab}$ tra singoletto e triplo

Andando a sostituire ad a e b gli orb molecolari σ_g e σ_u , scavo

$$E = E_{\sigma_g} + E_{\sigma_u} + J_{gu} \pm K_{gu}$$

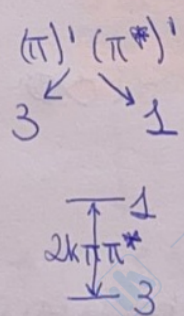
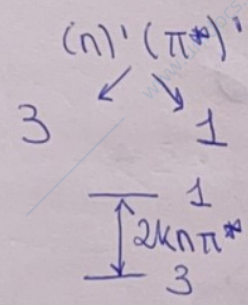
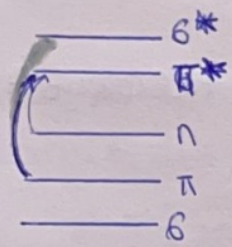
$J_{gu} = \langle \sigma_g(1)\sigma_g(1) | \frac{1}{r} | \sigma_u(2)\sigma_u(2) \rangle$ repues coulombiana classica

$K_{gu} = \langle \sigma_g(1)\sigma_u(1) | \frac{1}{r} | \sigma_g(2)\sigma_u(2) \rangle$ repues non classica, di scambio

$\Delta E = 2K_{gu}$ tra singoletto e triplo

Possiamo da H_2 ad una molecola qualsiasi con conf $(a)'(b)'$

posso avere $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ che sono eccitazioni che danno luogo a bande.



ora sempre singoletto e triplo

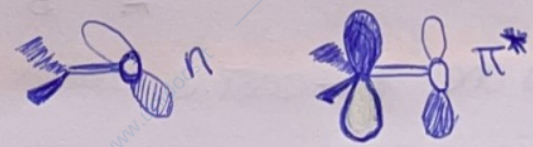
e ΔE sarà sempre $2K$

i, k zero = $0 \neq ?$

Sono \neq perché sperimentalmente $2k\pi\pi^* > 2kn\pi^*$

$$k_n\pi^* = \langle n(1)\pi^*(1) | \frac{1}{r} | n(2)\pi^*(2) \rangle$$

Se considero la formaldeide CH_2O



n è parallelo al piano della formaldeide
 π^* è esteso verticalmente al piano della formaldeide

Quindi per $\downarrow Zg$ l'Energia $\bar{E} = E_0^g + E_0^g + Jgg = 2E_0^g + Jgg$

Sapendo che $E_0^g = E + \frac{1}{R} \Rightarrow E(R) = 2E_0^g + Jgg + \frac{1}{R} = 2E + \frac{2}{R} + Jgg + \frac{1}{R} = 2E + \frac{1}{R} + Jgg$

X dist non troppo piccole, ovvero x repulsioni elevate, i 2 termini $\frac{1}{R}$ e Jgg si annullano perché rappresentano la stessa cosa: uno la repuls tra i 2 nuclei l'altro la repuls tra i 2 elettroni, ma se i 2 nuclei sono abbastanza distanti possiamo dire che la repuls tra i 2 elettroni sarà simile a quella tra 2 nuclei

La resta $E(R) = 2E +$ ognuna delle E è stabile via del k piccolo

Ricordiamo che $E = E_{IS} + \frac{J+k}{1+S} + \frac{1}{R}$

Quindi $E_0^g = E_{IS} + \frac{J+k}{1+S}$

$E_{H2} = 2E_0^g + Jgg + \frac{1}{R} = 2E_{IS} + \frac{2J+2k}{1+S} + Jgg + \frac{1}{R}$

attrazione e-nucleo che non ha una corris classica; $e^- < 0$

attrazione e-nucleo che ha una corrispondente classica; $e^- < 0$

k piccolo x dist non troppo piccole e non troppo grandi compensa i 2 termini positivi

simile: Jgg e $\frac{1}{R}$

Quindi $E_{H2} = 2E_{IS} + \frac{2k}{1+S} \Rightarrow \Delta E = E_{H2} - 2E_{IS} = \frac{2k}{1+S} < 0$

Anche questa volta avrà un minimo e quindi una stabilità generata dal termine quantistico k .

Allo stesso che la buca per H_2 sia + profonda di quella di H^+ x k ha $\frac{2E_{IS}}$ e non solo E_{IS} .

Il minimo ora è a $1.4 R$, invece prima a $2R \Rightarrow e^- +$ piccola la dist di legame per H_2

La profondità del minimo ora è a $0.33 R_H$ mentre quella del minimo di H^+ è $0.185 R_H \Rightarrow e^- +$ profonda il minimo per H_2

Perché?

∞ E_g orb legame

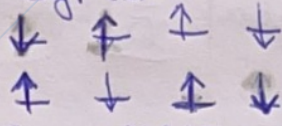
se metto 1 e 0 se c'è differenza; se metto 2 e^- la stabilità viene rafforzata e quindi si accorcia la dist di legame.

DISPERSA 9 | Per $1\hbar_2$ ho gli MO di $1\hbar_2^+$ ovvero $6g$ e $6u$.
 Avanti con la parte costruire?

$$(6g)^2$$

$$(6u)^2$$

$$(6g)^1(6u)^1$$



STATO
FOND

DOPIAMENTE
OCCUPATA

SINGOLAMENTE OCCUPATA

Per $(6g)^2$ ho $U_S = m_{s1} + m_{s2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ Singoletto

il det di Slater associato a questa config è D_1

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 6g(1)\alpha(1) & 6g(1)\beta(1) \\ 6g(2)\alpha(2) & 6g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 6g(1) & \overline{6g(1)} \\ 6g(2) & \overline{6g(2)} \end{vmatrix} =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} |6g \overline{6g}| = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)\overline{6g(2)} - \overline{6g(1)}6g(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} 6g(1)6g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Per $(6u)^2$ ho $U_S = 0$

il det di Slater è $D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} 6u(1)6u(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

$$\begin{matrix} (6g)^2 & 6g & 6g \\ m & 0 & 0 \\ \lambda & 0 & 0 \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 = {}^1\Sigma \quad \text{ma } e^{-1}\Sigma_g \text{ o } {}^1\Sigma_u?$$

La rapp dello stato irriduc è data dalle rapp riducibili degli stati occupati moltiplicate
 $\Gamma_{\text{STATO}} = \Gamma_{\text{orb 1}} \times \Gamma_{\text{orb 2}} = 6g \times 6g = 6g$

Quindi $e^{-1}\Sigma_g$

Per $(6g)^1(6u)^1$

oro' D_3, D_4, D_5, D_6 come det di Slater

$$\begin{matrix} U_S & 0 & 0 & 1 & -1 \\ \alpha\beta & \beta\alpha & \alpha\alpha & \beta\beta \end{matrix}$$

$\alpha\beta + \beta\alpha$
 $\alpha\alpha$
 $\beta\beta$ } TRIPLETTO

$\alpha\beta - \beta\alpha$ SINGOLETTO

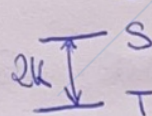
Ho 2 stati elettronici: uno di Singoletto e uno di Tripletto

D_3 e D_4 da selezione di decessivano ne un Singoletto ne un Tripletto xk nessuna e' autofunz di spin ma la loro comb simm o antisymm diventa autofunz di spin

Sappiamo che e' + basso il Tripletto del Singoletto

Avevamo scritto per che $a \rightarrow 1S$ $b \rightarrow 2S$ e $E = E_a + E_b + J \pm K$

$$\begin{matrix} \downarrow & \downarrow \\ 6g & 6u \end{matrix}$$



La rapp dello stato irriduc è Σ_u , quindi arco

$${}^1\Sigma_u \text{ e } {}^3\Sigma_g$$

In ordine quindi sono originati da $1^4 \Sigma_g$ $3 \Sigma_u$ $1^4 \Sigma_u$ $2^4 \Sigma_g$ cioè 4 stati elettronici di H_2

$D_5 \alpha\alpha$ $\uparrow 6u$ $\uparrow 6g$

$$D_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} |6g6u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)6u(2) - 6g(2)6u(1)] \underbrace{\alpha(1)\alpha(2)}_{\text{SIMM}}$$

ANTISIMM

$D_6 \beta\beta$ $\downarrow 6u$ $\downarrow 6g$

$$D_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} |6g6u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)6u(2) - 6g(2)6u(1)] \underbrace{\beta(1)\beta(2)}_{\text{SIMM}}$$

ANTISIMM

$D_3 + D_4 \alpha\beta + \beta\alpha$ $\downarrow \uparrow$ $\uparrow \downarrow$ cambia solo la funz di spin con gli altri stati di tripletto, ma la parte spaziale e' la stessa

$$D_3, D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)6u(2) - 6g(2)6u(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$D_3 - D_4 \alpha\beta - \beta\alpha$$

$$D_3, D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [6g(1)6u(2) + 6g(2)6u(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

meglio calcolare \bar{E} di H_2 nello stato elettronico fondamentale $1^4 \Sigma_g$

$E = \langle D_1 | H | D_1 \rangle$ non c'è da denorm D_1 e' già normalizzato

$$H = \frac{-\nabla_1^2}{2} + \frac{-\nabla_2^2}{2} + \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_2}$$

e^- HeI di $H_2^+(1)$ e^- HeII di $H_2^+(2)$

$\frac{1}{r_{12}}$ che e' una cost quindi tengo da parte

$$D_1 = 6g6g \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha\beta - \beta\alpha] = \psi_{spA} \psi_{spB}$$

$$E = \langle D_1 | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | D_1 \rangle =$$

$\psi_{spA} \psi_{spB} |$ $| \psi_{spA} \psi_{spB} \rangle$

$$\underbrace{\langle \psi_{spB} | \psi_{spB} \rangle}_1 \langle \psi_{spA} | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \psi_{spA} \rangle$$

$6g(1)6g(2)$ $6g(1)6g(2)$

H non fa nulla alla funz di spin quindi porto fuori

H che opera su $6g$ mi restituisce l'energia di $6g$

$$E = \langle 6g(1)6g(2) | H_1 | 6g(1)6g(2) \rangle + \langle 6g(1)6g(2) | H_2 | 6g(1)6g(2) \rangle + \langle 6g(1)6g(2) | \frac{1}{r_{12}} | 6g(1)6g(2) \rangle$$

Riscrivo le terze come $\langle 6g(1)6g(1) | \frac{1}{r_{12}} | 6g(2)6g(2) \rangle = J_{gg}$

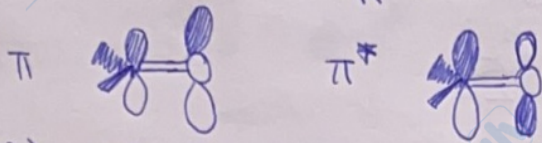
le prime come $\langle 6g(1) | H_1 | 6g(1) \rangle \langle 6g(2) | 6g(2) \rangle = \langle 6g(1) | E_g^0 | 6g(1) \rangle = E_g^0 \langle 6g(1) | 6g(1) \rangle$

$$E_g^0 = \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} = E_g^0$$

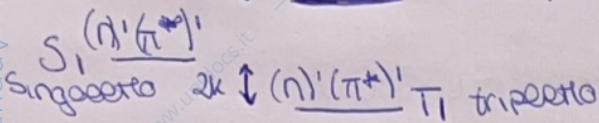
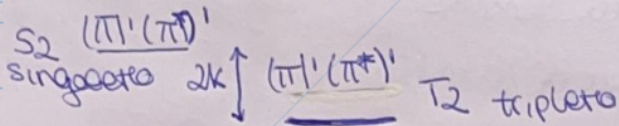
cioe' $\bar{E} = \frac{1}{R}$

L'overlap density è piccola tra i 2 orbitali n e n^* , poiché essendo distribuiti su zone spaziali \neq il loro prodotto è piccolo.

$$K_{\pi\pi^*} = \langle \pi(1)\pi^*(1) | \frac{1}{r} | \pi(2)\pi^*(2) \rangle$$



L'overlap density è + grande del caso precedente xk ha rappresione + grande essendo distribuiti su stessa zona spaziale



$S_0 \frac{n^2 \pi^2}{\text{STATO FORN}} \rightarrow$ un singoletto

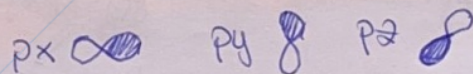
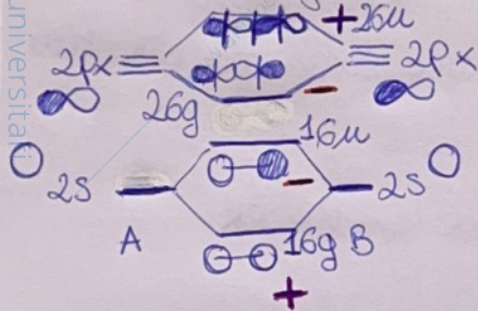
DISPENSA 12 Approccio qualitativo x costruire gli MO

Ci concentriamo sugli orbitali atomici di valenza x ridurre al minimo la complessità x gli atomi della 2a riga.

Trovare gli 1s e considero solo i 2s e 2p
 core VALENZA

$$\Phi_{MO} = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu} = c_1 \phi_{2s_A} + c_2 \phi_{2s_B} + c_3 \phi_{2p_xA} + c_4 \phi_{2p_xB} + c_5 \phi_{2p_yA} + c_6 \phi_{2p_yB} + c_7 \phi_{2p_zA} + c_8 \phi_{2p_zB}$$

Ci basiamo sul fatto che u è separata tra 2s e 2p



Quando cambiano gli orb s ea comb + ea + bassa energia e
 - ea + bassa energia

Per valutare s disegno : Una ha segno + e l'altra - quindi $S < 0$

Sapendo che $H = -\text{cost.}$ allora con $S < 0 \Rightarrow H > 0$ quindi $E_+ > E_-$

Per H_2 $r_{eq} = 1,4 R_H = 0,76 \text{ \AA}$; se genero la ione H_2^+ , $r_{eq} = 1,08 \text{ \AA} \Rightarrow$ la geometria non è la stessa ma è influenzata dalla struttura elettronica (cioè dal fatto di togliere o mettere) un elettrone

tirando via l'elettrone da un orbitale legante la distanza si è allungata \Rightarrow la molecola è stabilizzata quindi minimo - Profondo

DISTINSA II La cura dello stato fond* è a metà tra quella dello stato armonico e quella della dissociazione ionica... quindi come correggo questo comportamento della f.d'onda HARTREE-FOCK? * di H_2

Avremo scritto $D_1 = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle [\alpha\beta - \beta\alpha]$ $(\phi_1)^2 \ 1^2 \Sigma_g$
 $(1s_A^{(1)} + 1s_B^{(1)}) (1s_A^{(2)} + 1s_B^{(2)})$

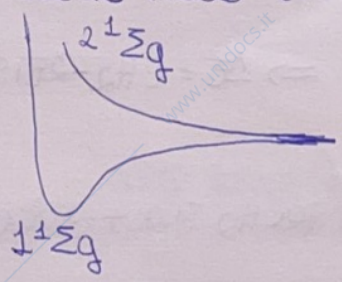
$$\underbrace{1s_A^{(1)} 1s_A^{(2)}}_{1\alpha 1\alpha} + \underbrace{1s_B^{(1)} 1s_A^{(2)}}_{c\alpha} + \underbrace{1s_B^{(1)} 1s_B^{(2)}}_{1\alpha 1\alpha} + \underbrace{1s_A^{(1)} 1s_B^{(2)}}_{c\alpha}$$

Avremo scritto $D_2 = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle [\alpha\beta - \beta\alpha]$ $(\phi_2)^2 \ 2^2 \Sigma_g$
 $(1s_A^{(1)} - 1s_B^{(1)}) (1s_A^{(2)} - 1s_B^{(2)})$

$$\underbrace{1s_A^{(1)} 1s_A^{(2)}}_{1\alpha 1\alpha} - \underbrace{1s_A^{(1)} 1s_B^{(2)}}_{c\alpha} - \underbrace{1s_B^{(1)} 1s_A^{(2)}}_{c\alpha} + \underbrace{1s_B^{(1)} 1s_B^{(2)}}_{1\alpha 1\alpha}$$

Sia la conf fondamentale che eccitata presentano errore nella dissociazione, infatti $D_1 \rightarrow 1^2 \Sigma_g = 1\alpha + c\alpha$ di dissociazione nello stesso punto

$D_2 \rightarrow 2^2 \Sigma_g = 1\alpha - c\alpha$

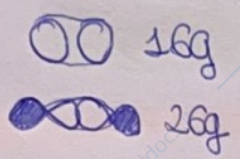
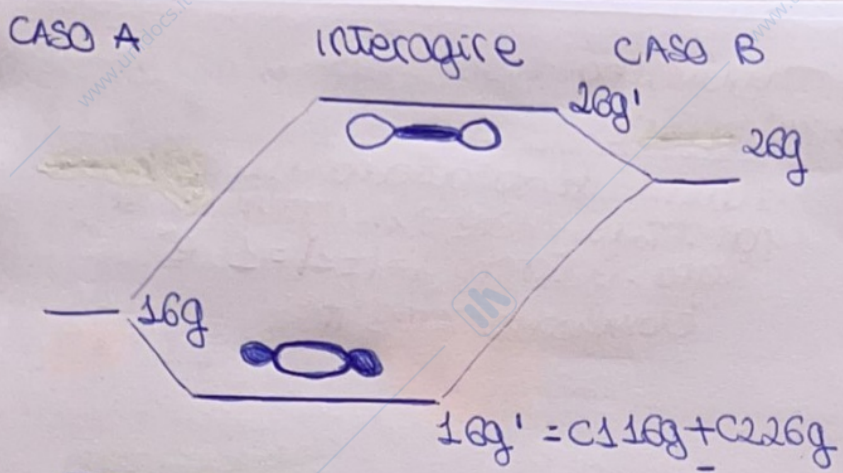


Se prendiamo una $c_1 + c_2 = 0$ posso ottenere una ψ completamente ionica o covalente

$\psi_{1^2 \Sigma_g} = c_1 D_1 + c_2 D_2 = c_1(1\alpha + c\alpha) + c_2(1\alpha - c\alpha) = 1\alpha(c_1 + c_2) + c\alpha(c_1 - c_2)$

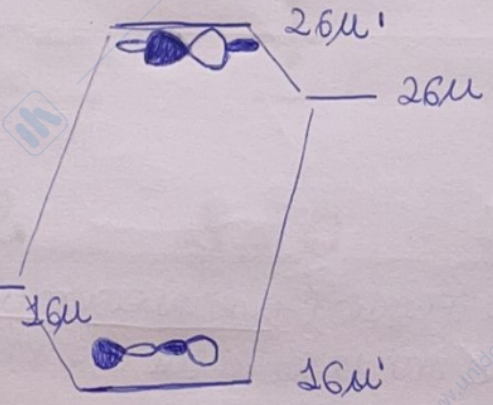
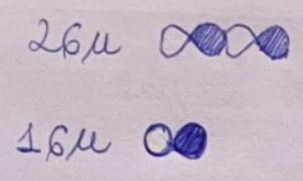
è una f.d'onda con 2 determinanti orbitali uno quindi è + FLESSIBILE
 Se voglio che si annulli il contributo ionico $c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = -c_2$

METODO DELL'INTERAZIONE DELLE CONFIGURAZIONI (CI)
 Dal metodo HARTREE FOCK considerando la f.d'onda multi-determinante, + flessibile, ottengo una migliore descrizione della f.d'onda
 Anche questo è un metodo variazionale



Con la combin +: CARATTERE LEGANTE FORTE
 rafforza la densità al centro dei nuclei

-: CARATTERE LEGANTE DEBILE
 rafforza la densità all'esterno dei nuclei



Con la combin +: CARATTERE ANTILEGANTE
 riduce la densità al centro dei nuclei
 quindi rafforza al di fuori

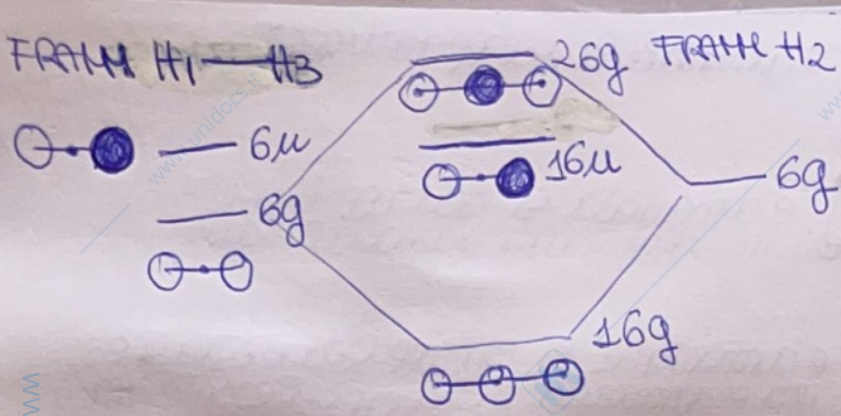
-: CARATTERE ANTILEGANTE
 rafforza la densità all'interno dei nuclei

L'interazione fra orbitali con stessa simmetria è spiegata con la Teo delle perturbazioni: un livello di ordine 0 interagibile con un ≠ livello di ordine 0

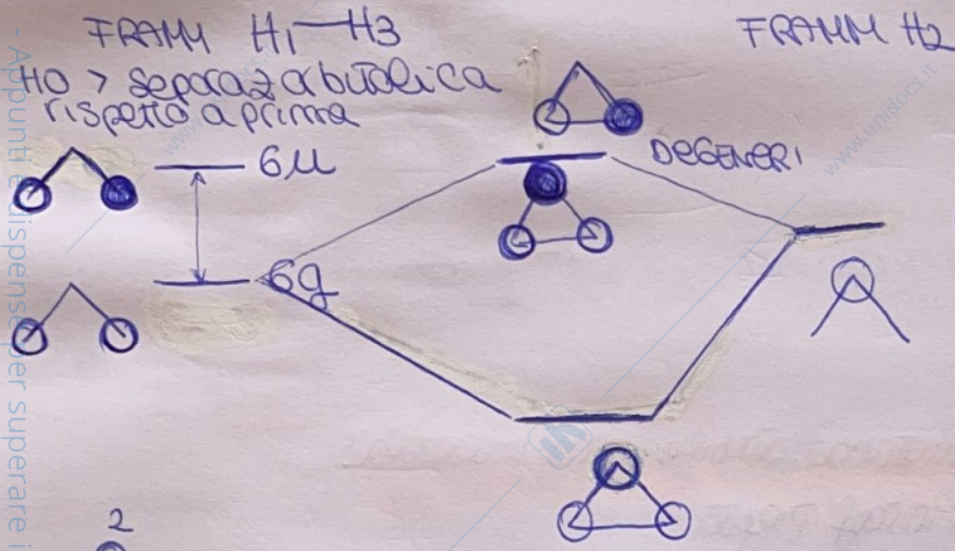
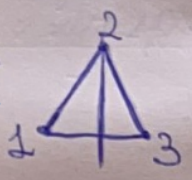
$E_i = E_i^0 + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$ → dato dalla formula $\sum_k \frac{H_{ik}^2}{E_i^0 - E_k^0}$

è \neq xk la perturbazione non cambia l'energia di ciascun livello iniziale se non accoppiando un livello con l'altro

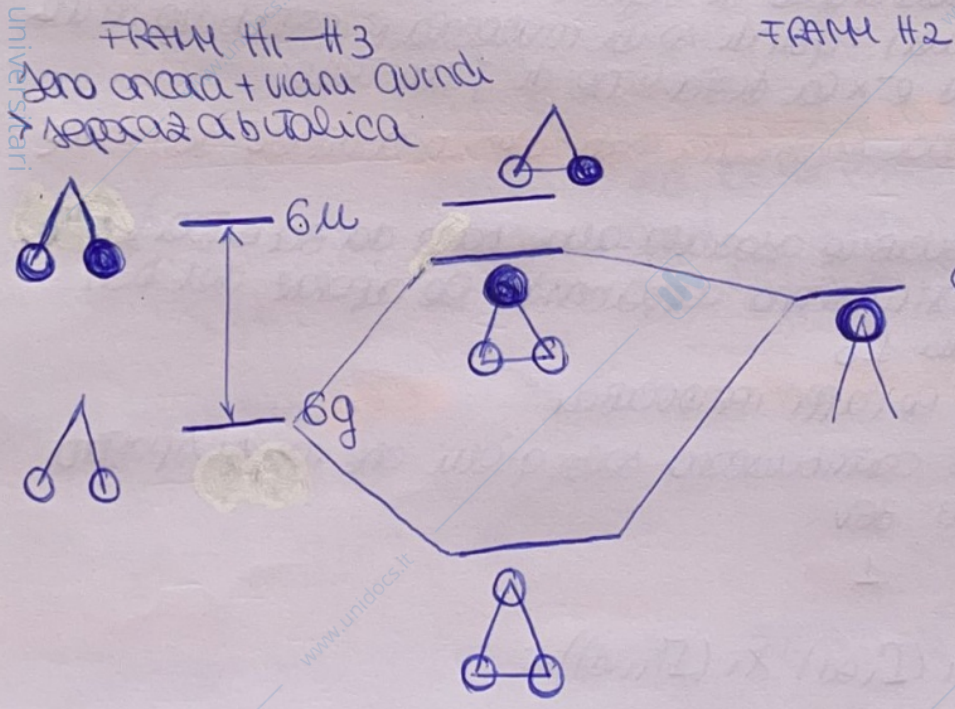
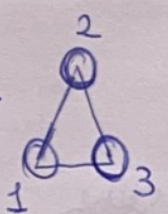
$\psi^0 = \begin{matrix} 16g & 26g \\ \parallel & \parallel \\ E_1^0 & E_2^0 \end{matrix}$



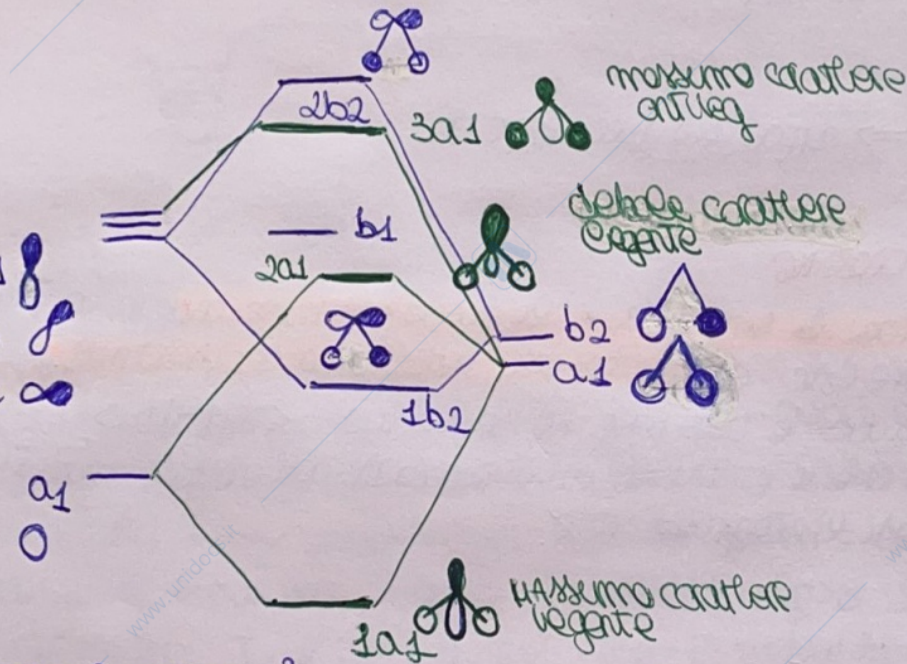
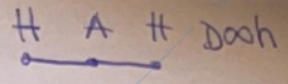
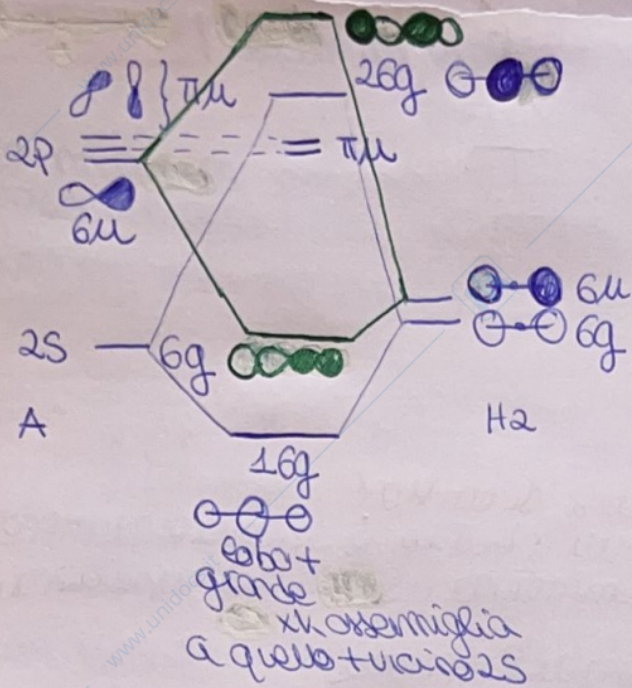
interagiscono solo i 6g
xk hanno stessa simmetria



circa a metà



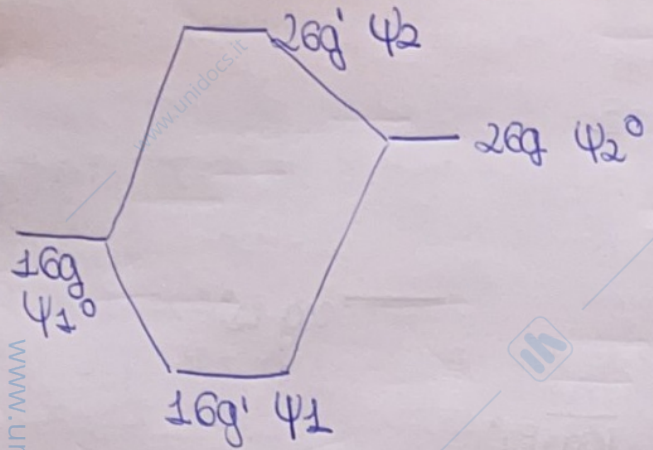
circa a metà



Q2V

Come è correlato?
 Osservo come cambia l'overlap tra e' 2s e le 2p al variare dell'angolo
 In particolare per le 2py e 2pz e massimo x la molecola e' neutra mentre
 decresce al variare dell'angolo => LA SOVRAPP. LEGANTE DIMINUISCE SE LA MOLECOLA
 SI PIENA

molecola neutra molecola ione avrà



$$\psi_1 = \psi_1^0 + \frac{H_{12}}{E_1^0 - E_2^0} \cdot \psi_2^0 = \psi_1^0 - \frac{\epsilon}{\Delta E} \psi_2^0$$

$$\psi_2 = \psi_2^0 + \frac{H_{12}}{E_2^0 - E_1^0} \cdot \psi_1^0 = \psi_2^0 + \frac{\epsilon}{\Delta E} \psi_1^0$$

$\frac{\epsilon}{\Delta E} = c_2 \ll 1$ quindi $\psi_1 = \underline{\psi_1^0}$ + un qualcosa che deriva dall'altra f.d'onda
 $\frac{\epsilon}{\Delta E} = c_1 \ll 1$ quindi $\psi_2 = \underline{\psi_2^0}$ + un qualcosa"

La f.d'onda del livello + basso assomiglia a quella del livello + vicino a lui e così per la f.d'onda del livello + alto \Rightarrow cioè $\psi_1 \approx \psi_1^0$ e $\psi_2 \approx \psi_2^0$
 Per gli atomi della 3a riga l'interazione tra σ e π è molto forte quindi le ΔE tra π_u e π_g è piccola quindi π_u è molto + in alto del $26g$ quindi non potrà mai saltare.

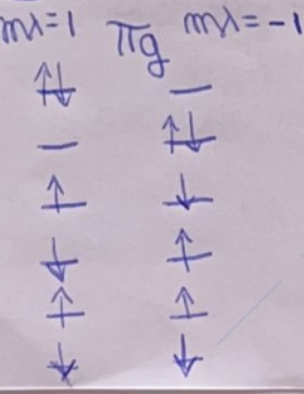
• CARATTERE DEI MO

- 16g BONDING
- 16u ANTIBONDING
- π_u BONDING
- 26g BONDING
- π_g ANTIBONDING
- 26u ANTIBONDING

• ORDINE DI LEGAME =
 $\frac{\text{Numero di bonding} - \text{Numero di antibonding}}{2}$

tanto + elettroni, tanto tanto + il $26g$ si accende
 2 O_2 così come B_2 è in uno stato fond di tripletto e non di singoletto

O_2 12 e^- xk 6 e^- per atomo; la conf e... $(\pi_g)^2$ open shell perché è parzialmente occupato con 2 elettroni invece che 4.
 I π_g sono degeneri e corrispondono ai 2 valori $m_l = \pm 1$ perché $\pi_g \rightarrow l=1$



X determinare gli stati elettronici di O_2 ricorrendo alla teoria dei gruppi.
 Guardo il prodotto delle rappresentazioni irriducibili dell'orbitale parzialmente pieno $(\pi_g)^2$. $\pi \times \pi$ fa $\Sigma + \Sigma + \Delta$ quindi dalla config fondamentale si originano 3 stati di cui Δ è spazialmente degenero

Riprendendo le discrete precedenti

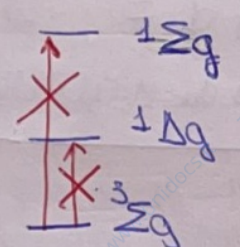
- $M_L = 2 \quad M_S = 0$
- $M_L = -2 \quad M_S = 0$
- $M_L = 1-1=0 \quad M_S = 1$
- $M_L = 0 \quad M_S = 0$
- $M_L = 0 \quad M_S = -1$
- $M_L = 0 \quad M_S = 0$

M_L si calcola moltiplicando gli e^- per il valore corrisp di m_l e sommando

$M_L = 2$ e $M_L = -2$ formano $\lambda = 2$ cioè lo stato Δ ; esse e di singoletto perché ho spin totale $M_S = 0$

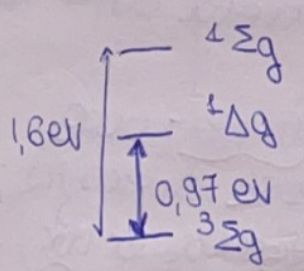
$M_L = 0$ forma $\lambda = 0$ cioè stato Σ ; ho spin totali $M_S = 0, 0, -1, 1$ che corrispondono ad uno stato di tripletto e uno di singoletto

$\Rightarrow {}^1\Delta_g, {}^3\Sigma_g, {}^1\Sigma_g$
 So che lo stato di tripletto è + basso dello stato di singoletto, sia per ${}^3\Sigma_g$ nei confronti di ${}^1\Sigma_g$ che nei confronti di ${}^1\Delta_g$
 \Rightarrow lo stato fond dell' O_2 è ${}^3\Sigma_g$



Le transizioni elettroniche Tripletto-Singoletto sono proibite per spin quindi le transiz agli stati eccitati di singoletto non avviene da parte degli stati fond di tripletto

Inoltre Δ è spazialmente degenero e x la regola di Hund si trova a energia < dell'altro stato eccitato di singoletto; avendo molteplicità spaziale > rispetto a quella dello stato Σ e- quindi va sotto in energia

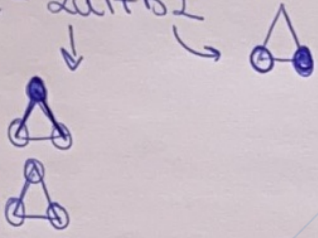


Tuttavia esiste una transiz tripletto-tripletto per massa 49000 cm^{-1} cioè 6,08 eV quindi nell'UV. Questa transiz è importante perché protegge da radiaz UV osserbendole

Simmetria del triangolo isoscele C_{2v}

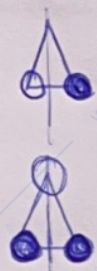
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_h
Γ_{red}	3	1	1	3

$\Gamma_{red} = 2a_1 + b_2$



Come determinare direttamente le rappresentazioni di un M_0 ?

Applicando direttamente le operazioni di simmetria all'orbitale e assegnare carattere ± 1 a seconda che sia simmetrico o antisimmetrico rispetto all'operazione

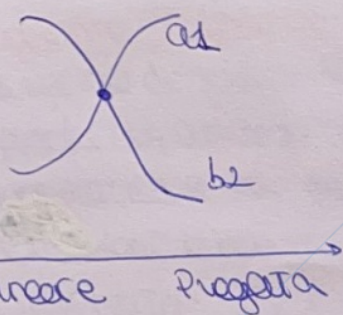


(C_{2v}) E C_2 σ_v σ_h \Rightarrow appartenere alla rappr b_2
 1 -1 -1 1

1 1 1 1 \Rightarrow appartenere alla rappr a_1

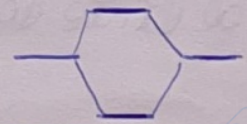
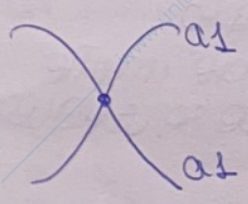
Concetto di CROSSING o AVOIDED CROSSING

Se ho orbitali di simmetria \neq le curve si incrociano in un punto che è sempre C_{2v} quindi ho una DEGENERAZIONE ACCIDENTALE. Questo incrocio è possibile xk se seruo $\langle a_1 | H | b_2 \rangle$ sapendo che H è TOTALSIMMETRICO (a_1) allora simmetria b_2 quindi l'integrale è 0.



$$\begin{bmatrix} E_{a_1} & 0 \\ 0 & E_{b_2} \end{bmatrix}$$

Se ho stessa simmetria $\langle a_1 | H | a_1 \rangle \neq 0$ c'è la possibilità di degenerazione accidentale. NO, ho 2 oggetti degeneri che però interagiscono e si separano di nuovo e interagiscono.



quindi in realtà **curva**



che non si incrociano ovvero un **incrocio evitato**

DISPENSA 14

Costrui i diagrammi di Walsh x le molecole H_2 . Un frammento è A e l'altro è H_2 . Per H_2 ho 2 orbitali $1s$, cioè $6a$ e $6g$. Per A (atomo di 2a riga) ho $1s$ e $1p$.

Considerando che ho solo 2 livelli

$F_1'' = H_1^2$
 $E_1^0 - E_2^0 < 0$
 $\times k E_1^0$ ha energia + bassa
 $\Rightarrow E_1 = F_1^0 + \frac{E^2}{-\Delta E} = E_1^0 - \frac{E^2}{\Delta E} > 0$
 $\Delta E > 0$

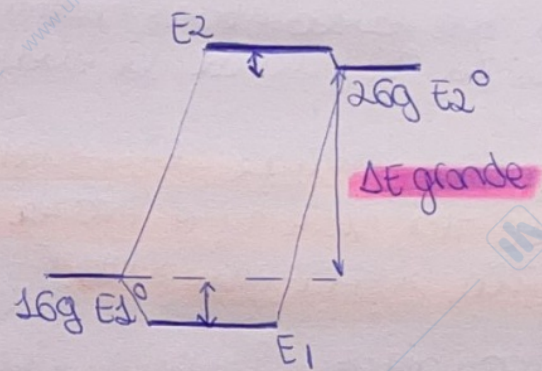
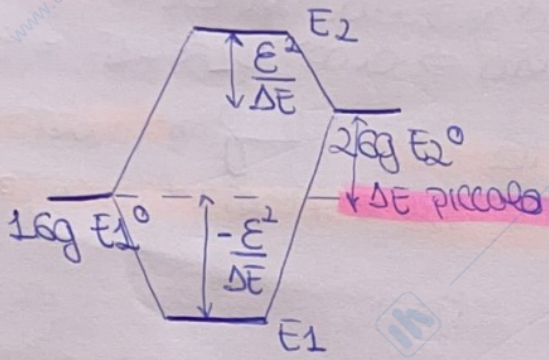
Pongo $H_2 = E$

$E_2'' = H_2^2$
 $E_2^0 - E_1^0 > 0$
 ΔE

$\Rightarrow E_2 = F_2^0 + \frac{E^2}{\Delta E} > 0$
 $\Delta E > 0$

Il livello iniziale E_1 si abbassa, E_2 invece si alza

Se ΔE piccolo lo spostamento energetico sarà grande, se ΔE grande accade il contrario



Scopriamo perché il $26g$ porta sopra al $\pi\mu$: succede se il ΔE è piccolo

- CASO A
- 26μ
 - πg
 - $\pi\mu$
 - $26g$ } ΔE piccolo
 - 16μ
 - $16g$

- CASO B
- $26\mu'$ questo si è alzato
 - πg
 - $26g'$ questi si sono invertiti
 - $\pi\mu$

- $16\mu'$ questi si sono abbassati
- $16g'$

È può' esser considerato così $\times k$ è sempre e' inversa tra i 2s di A e i 2p di B quindi il ΔE determina la carenza perturbativa.

Fino a N della tavola periodica ho un ΔE_{sp} piccolo che causa inversione arbitraria, mentre O e F hanno ΔE_{sp} grande

MOLECOLE BIATOMICHE ETERONUCLEARI: sono polari:

$H-F$ $\delta^+ \delta^-$ L'elettronegatività si origina confrontando i ew energetici di un atomo con quelli di un atomo + elettronegativo: $H^{\delta+} - H^{\delta-}$
 $X_B > X_A$ con X indica elettroneg

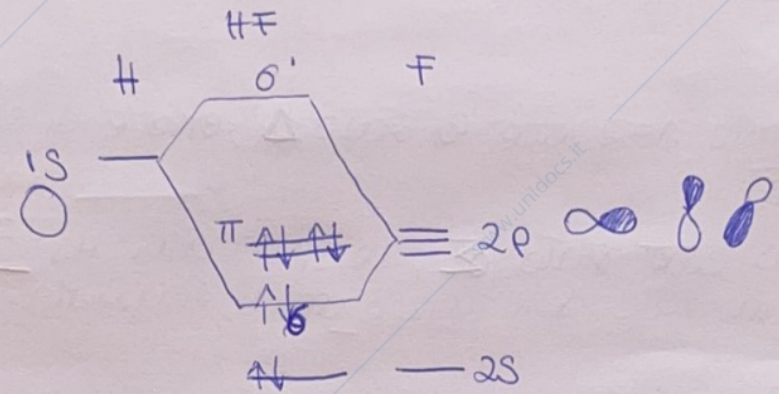
cio' si traduce nel fatto che A ha e' 1s ad energia + elevata dell' 1s del B

$\psi_1 = c_1 \phi_B + c_2 \phi_A \Rightarrow$ orb legante $\circ \circ$
 $c_1 >> c_2$

$\psi_2 = c_2 \phi_A - c_1 \phi_B \Rightarrow$ orb antilegante $\circ \bullet$
 $c_2 >> c_1$



Per HF
 $E_{1s} > E_{2p}$
 $>> E_{2s}$



8 elettroni

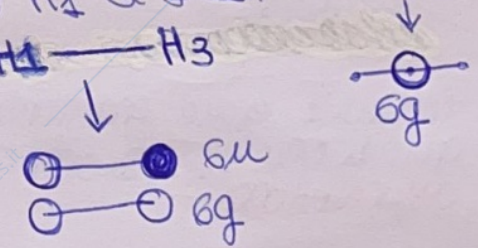
- 1) l'orb è determinato dall'orb 2s del F e da un po' di contributo dell'orbitale 1s dell'H che si trova a energia + elevata.
- 2) l'orb è determinato dall'orbitale 2p di F diretto lungo l'asse di legame ($2p_x$) e riceve un contributo minore dall'1s di H
- 3) l'orbitale π riceve un contributo solo dagli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ di F
- 4) l'legame sarà covalente e ci sarà trasferimento di carica dall'atomo di H all'atomo di F

DISPENSA 13 / Una molecola triatomica sarà lineare o piegata?

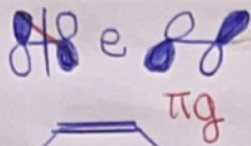
Si costruiscono i diagrammi di correlazione orbitale di Walsh

(H3) posso avere D_{3h} D_{3h} C_{2v} cioè varie conf geom
 e x ognuna costruirò il diagramma di interazione orbitale, poi di correlazione orbitale (quale orbitale di una data geom correla con un altro orb di un'altra geometria)

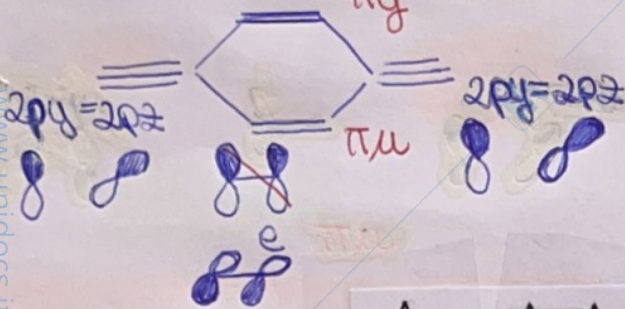
- $\text{---} \text{---} \text{---}$ D_{3h} ragioniamo in termini di orbitali di frammento: uno dire che voglio sfruttare la simmetria. Il frammento n_1 di $1s_2$, ovvero H_2 ; frammento n_2 costituito dall'atomo 1 e 3, ovvero $H_1 - H_3$



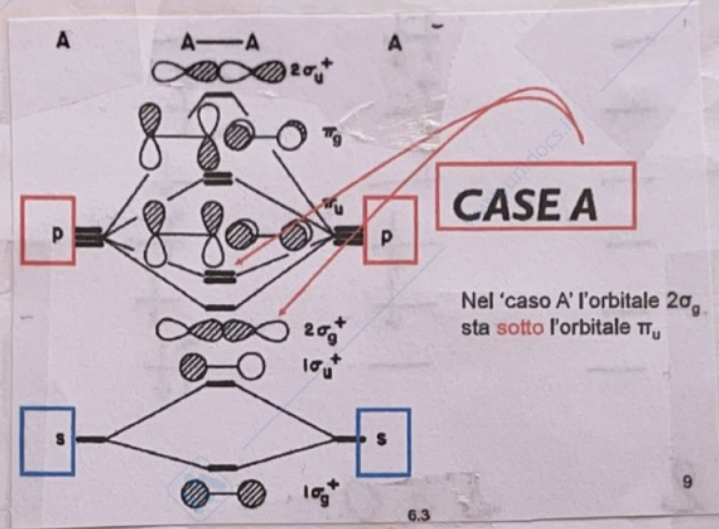
g x_k simmetrico rispetto all'inversione
 u x_k antisimmetrico rispetto all'inversione



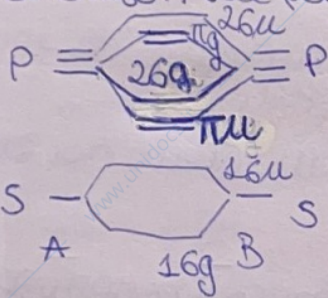
ruotando di 180° attorno all'asse non possono essere s x_k cambiando di segno. Dato che $\lambda = |+1| = 1$ e' classificato come π



COMPLESSIVAMENTE



Andando verso sx lungo la Tav periodica vi e' inversione orbitale tra $1\pi_u$ e $2\sigma_g$. Quindi il caso A vale per O_2 e F_2 ma da N_2 in poi vi e' inversione.



S di A puo' interagire con i P di B e viceversa ma solo orbitali di stessa simmetria possono interagire

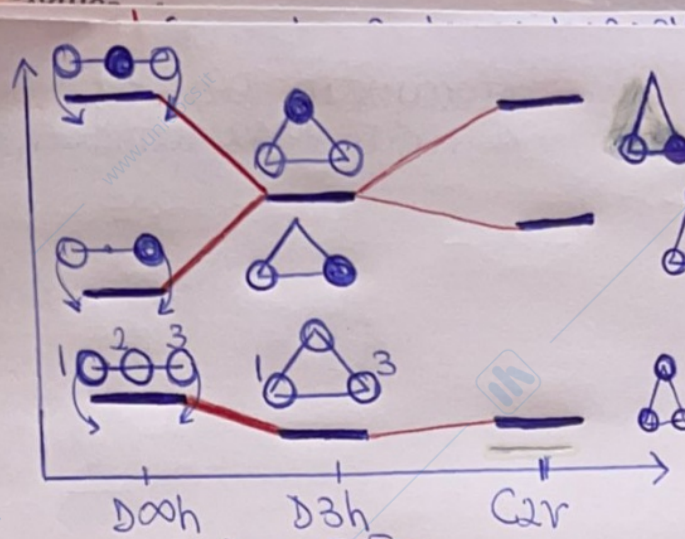
$$\langle 16g | H | 26g \rangle \neq 0 \quad \langle 16u | H | 26u \rangle \neq 0$$

$$\langle 16g | H | 26u \rangle = 0 \quad \langle 16u | H | 26g \rangle = 0$$

$$\Gamma_{A1} \times \Gamma_H \times \Gamma_{B2} = \text{C total simmetrica}$$

$$= \text{e' total simmetrica non e' } \neq 0$$

$1\pi_g$ e $1\pi_u$ sono gli unici orb con questa simmetria quindi non interagiscono con nessuno



è aumentata la sovrapposizione
 è aumentata la sovrapposizione
 ma è diminuita quella anti-legante
 è aumentata la sovrapposizione tra 1 e 3
 ma è diminuita la sovrapposizione tra
 2 e 3 o 1 e 3 → ho una sovrapposizione grande e
 2 + piccole

ho parlato
 vicini a e3
 che fanno stessa
 fase quindi sovrapposizione
 che è legante.
 quindi stabilizzato
 e orbitale
 se non hanno stessa fase
 ho sovrapposizione anti-legante
 quindi l'orbitale si
 innalza in energia

Come capire qual è la conf geometrica stabile x una molecola?

- H_3^+ $2e^- \rightarrow e^-$ + stabile in conf piramide
- H_3 $3e^- \rightarrow e^-$ + stabile la conf lineare dell' H_3O^+
- H_3^- $4e^- \rightarrow e^-$ + stabile la conf lineare dell' H_3O^-

Tuttavia basta una piccola variazione dell'angolo di legame x portare dalla + alla -
 simmetria D_{3h} a C_{2v} (Jahn-Teller): quindi se la molecola è instabile in una
 geometria a triangolo equilatero e x la distorsione di Jahn-Teller

Come dimostrare che nel caso della simmetria D_{3h} c'è un orbitale degenere (dotta e'')??

- costruire i caratteri della rappresentazione ridotta osservata alla base dei 3 orbitali 2s
 centrati su ogni H. i caratteri si costruiscono applicando le azioni del D_{3h}
 al vettore costituito dai 3 orbitali 2s
- estraggo dalla rappresentazione ridotta le rappresentazioni irriducibili

il carattere della rappresentazione contribuiscono solo quelli che non si spostano

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	$6C_6$	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_{red}	3	0	1	3	0	1

$$n^\circ \Gamma_{red} = \frac{1}{\text{multiplicità di simmetria}} (\sum X_i (\Gamma_{red}) \cdot X_i (\Gamma_{red}))$$

$\Gamma_{red} = a_1' + e'$ NON POSSONO ESISTERE NO SI ≠ SIMMETRIA DA QUESTA