

orbitale inalterati
 dalle operazioni di
 simmetria hanno
 un contributo.

e consideriamo l'effetto delle operazioni di simmetria. La rappresentazione Γ_π risultante è caratterizzata dai caratteri:

E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
2	0	0	-2	0	-2	2	0

Questa rappresentazione è riducibile.

(N.B. la trattazione può essere fatta identicamente con due orbitali s (molecola di H_2) anche se in questo caso il gruppo punto è il $D_{\infty h}$.)

Essa può essere facilmente espressa come:

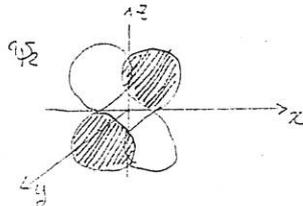
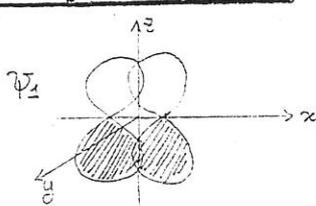
$$\Gamma_\pi = B_{2g} + B_{1u}$$

Noi sappiamo, dal metodo LCAO, che le funzioni d'onda di tipo π sono:

orbitale legante $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_b)$

orbitale antibondante $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_b)$

dove Ψ_a e Ψ_b sono orbitali p_z . Esse sono rappresentabili come segue:



Se sottoponiamo questi oggetti alle operazioni di simmetria otteniamo il seguente set di caratteri:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Ψ_1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{2u}
Ψ_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}

Vediamo che quanto ottenuto con LCAO è lo stesso ottenibile con considerazioni di simmetria. E' evidente, su questa base, che d'ora in poi tenteremo di impostare il problema partendo dai soli concetti derivanti dalla teoria dei gruppi.

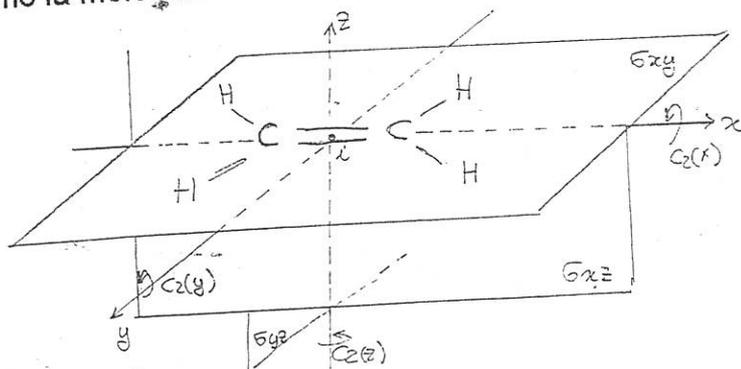
gli orbitali 3d hanno energie troppo differenti: pertanto l'ibridazione sp^3 è quella tipica del carbonio.

Se invece della molecola di metano CH_4 dovessimo considerare la molecola SiH_4 (che ha la stessa struttura) ma dove l'atomo centrale ha orbitali d più vicini (in termini di energia) agli orbitali s e p, la partecipazione di orbitali d non potrebbe essere esclusa.

PROPRIETÀ' DI SIMMETRIA DELLE MOLECOLE E ORBITALI MOLECOLARI.

Molecola di etilene.

Consideriamo la molecola di etilene:



Essa possiede gli elementi di simmetria:

E $C_2(z)$ $C_2(y)$ $C_2(x)$ i $\sigma(xy)$ $\sigma(xz)$ $\sigma(yz)$

e si dice che appartiene al gruppo D_{2h} . La tavola dei caratteri di questo gruppo punto è:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	-1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2 + z^2$
B_g	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Consideriamo ora due orbitali p_z centrati sui carboni (indicati per semplicità con due frecce).