

Note sulla struttura elettronica molecolare (inserirò nella dispensa appena posso)

L'argomento è la costruzione e la discussione del diagramma di orbitali molecolari (MO) per una molecola, basandosi su considerazioni qualitative nell'ambito del metodo EHT

Si tratta di partire dai valori delle “energie orbitaliche” per gli atomi isolati che si trovano nella tabella EHT_1, e rappresentati anche nella figura “orbital energies” per la prima riga e costruire un diagramma di interazione tra gli orbitali di due atomi (o frammenti) che compongono la molecola, cioè diagonalizzare “a occhio” la matrice h , con le regole qualitative viste (tenendo anche conto della sovrapposizione, e del fatto che orbitali di simmetria diversa non interagiscono, hanno elementi di matrice nulli). Per il caso 2 per 2 (un AO su un atomo e uno sull'altro) è facile, per 3 orbitali un'energia è più bassa dell'AO più basso, una più in alto dell'AO più alto, e la terza approssimativamente in mezzo. Si può anche procedere accoppiando prima le coppie che interagiscono più fortemente (vicine in energia, alta sovrapposizione), e successivamente i risultanti.

È facile costruire e discutere gli MO per le biatomiche omonucleari. Si osservi il cambiamento di ordinamento $1\pi_u - 3\sigma_g$ passando da N_2 a O_2 , che è determinato dall'aumento della separazione tra energie 2s e 2p man mano che si va verso la fine del periodo.

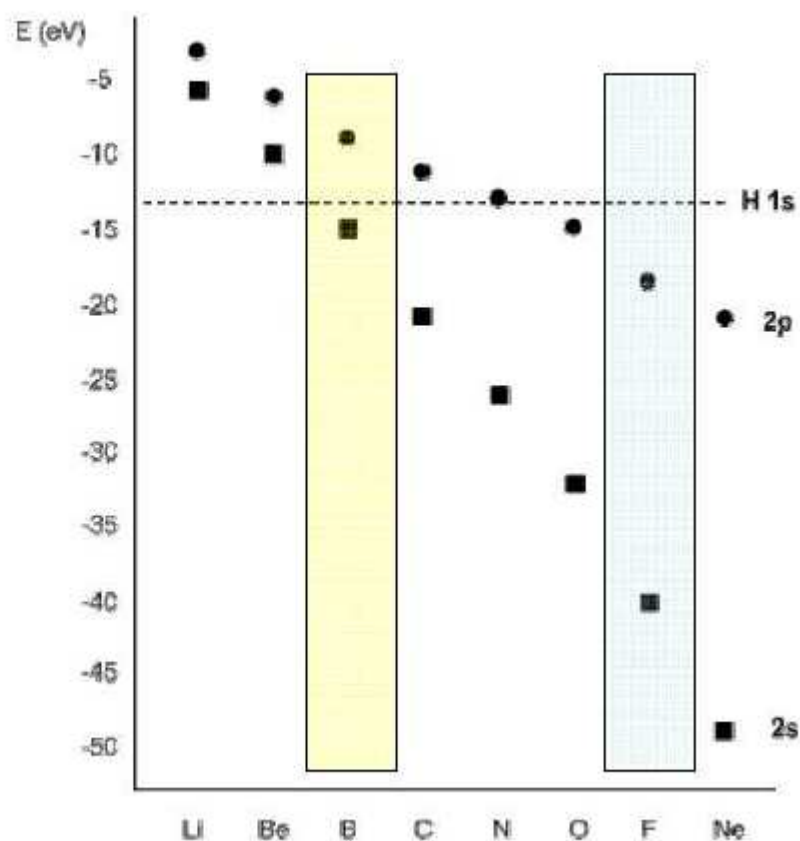
Si veda la piccola discussione in “diatomic_molecules”, e faccia propria la tabella “biatomiche_1”. La discussione delle biatomiche eteronucleari è del tutto simile, solo che adesso le energie degli AO dei due atomi sono diverse, il diagramma diventa asimmetrico. Ad es. confrontare N_2 e CO ($N_2_PES_1$ e CO_PES_1)

Infine si consideri la costruzione del diagramma MO per la molecola di H_2O ($H_2O_MO_1$) e si identifichino gli orbitali responsabili dei picchi negli spettri di fotoelettrone completo ($H_2O_PES_1$) e di valenza ad alta risoluzione ($H_2O_PES_2$). Analoghi per CO_2 (non trattati a lezione, ma provare a razionalizzarli) sono CO_2_MO e $CO_2_PES_1$

H -13.6							He -24.5
Li -5.4 -3.6*	Be -9.3 -6.1*	B -14.0 -8.3	C -19.4 -10.7	N -25.5 -13.2	O -32.4 -15.8	F -40.2 -18.6	Ne -48.5 -21.6
Na -5.1 -3.2*	Mg -7.6 -4.6*	Al -11.3 -6.0	Si -14.9 -7.8	P -18.8 -9.6	S -22.7 -11.6	Cl -25.2 -13.7	Ar -29.2 -15.8
K -4.3 -2.7*	Ca -6.1 -4.1*	Ga -12.6 -5.9	Ge -16.0 -7.5	As -18.9 -9.2	Se -21.4 -10.8	Br -24.4 -12.5	Kr -27.5 -14.2
Rb -4.2 -2.8*	Sr -5.7 -3.8*	In -11.9 -5.6	Sn -14.6 -7.0	Sb -16.7 -8.4	Te -18.7 -9.8	I -20.9 -11.2	Xe -23.4 -12.6
Cs -4.0* -2.6*	Ba -5.5* -3.6*	Tl -12.2* -5.3*	Pb -15.4* -6.7*	Bi -18.7* -8.2*			

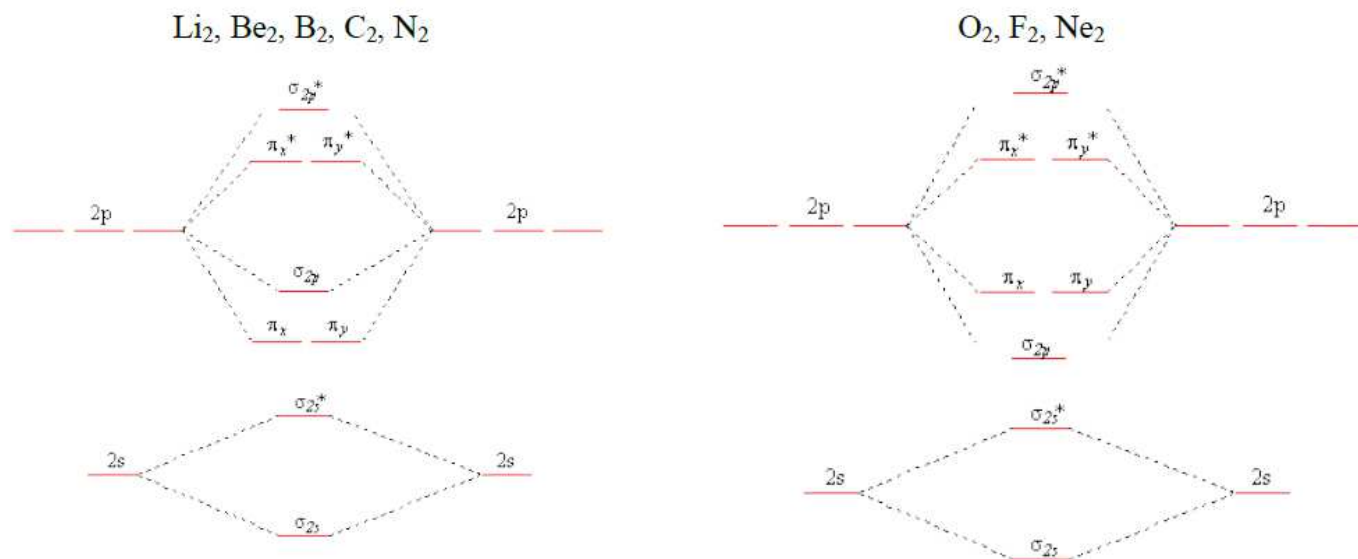
2.11

Orbital energies



Diatomic molecules

Valence bond theory fails for a number of the second row diatomics, most famously for O_2 , where it predicts a diamagnetic, doubly bonded molecule with four lone pairs. O_2 does have a double bond, but it has two unpaired electrons in the ground state, a property that can be explained by the MO picture. We can construct the MO energy level diagrams for these molecules as follows:



We get the simpler picture on the right when the 2s and 2p AOs are well separated in energy, as they are for O, F, and Ne. The picture on the left results from mixing of the σ_{2s}^* and σ_{2p} MO's, which are close in energy for Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , and N_2 . The effect of this mixing is to push the σ_{2s}^* down in energy and the σ_{2p} up, to the point where the π_{2p} orbitals are below the σ_{2p} .

TABLE 11-1 *Electronic Configurations in Ground States of Homonuclear Diatomic Molecules*^a

MOLECULE									NUMBER OF VALENCE ELECTRONS		DISSOCIATION ENERGY/eV	SPECTROSCOPIC NOTATION
	$\sigma 1s$	$\sigma^* 1s$	$\sigma 2s$	$\sigma^* 2s$	$\sigma 2p$	$\pi 2p$	$\pi^* 2p$	$\sigma^* 2p$	BONDING	ANTIBONDING	BOND ORDER	
H ₂ ⁺	1								1	0	$\frac{1}{2}$	$^2\Sigma$
H ₂	2								2	0	1	$^1\Sigma$
He ₂ ⁺	2	1							2	1	$\frac{1}{2}$	$^2\Sigma$
He ₂	2	2							2	2	0	$^1\Sigma$
Li ₂	2	2	2						2	0	1	$^1\Sigma$
Be ₂	2	2	2	2					2	2	0	$^1\Sigma$
B ₂	2	2	2	2		2			4	2	1	$^3\Sigma$
C ₂	2	2	2	2		4			6	2	2	$^1\Sigma$
N ₂ ⁺	2	2	2	2	1	4			7	2	$2\frac{1}{2}$	$^2\Sigma$
N ₂	2	2	2	2	2	4			8	2	3	$^1\Sigma$
O ₂ ⁺	2	2	2	2	2	4	1		8	3	$2\frac{1}{2}$	$^2\Pi$
O ₂	2	2	2	2	2	4	2		8	4	2	$^3\Sigma$
F ₂	2	2	2	2	2	4	4		8	6	1	$^1\Sigma$
Ne ₂	2	2	2	2	2	4	4	2	8	8	0	$^1\Sigma$

^a From Coulson (1961).

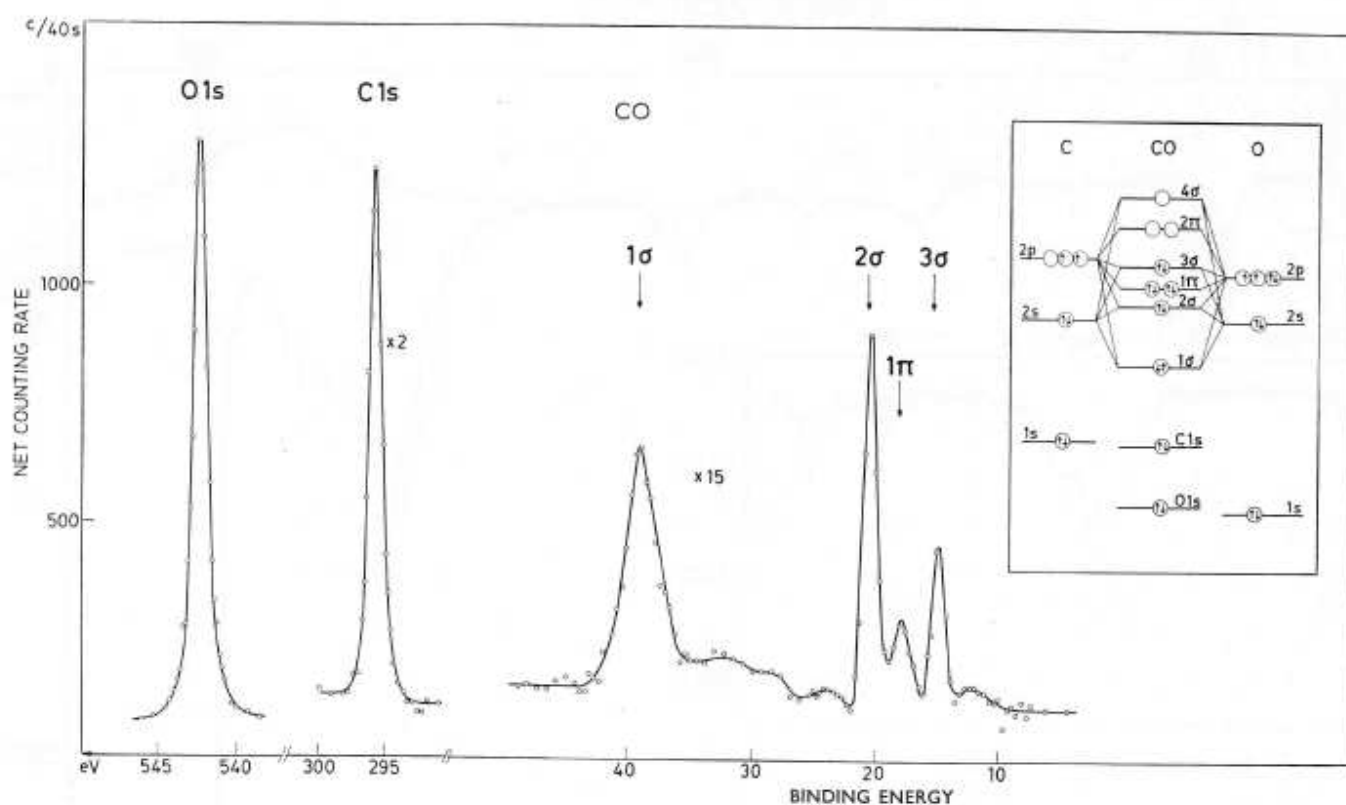


Fig. 5.2.7. ESCA spectrum of core and valence electron orbitals in CO excited by MgK α .

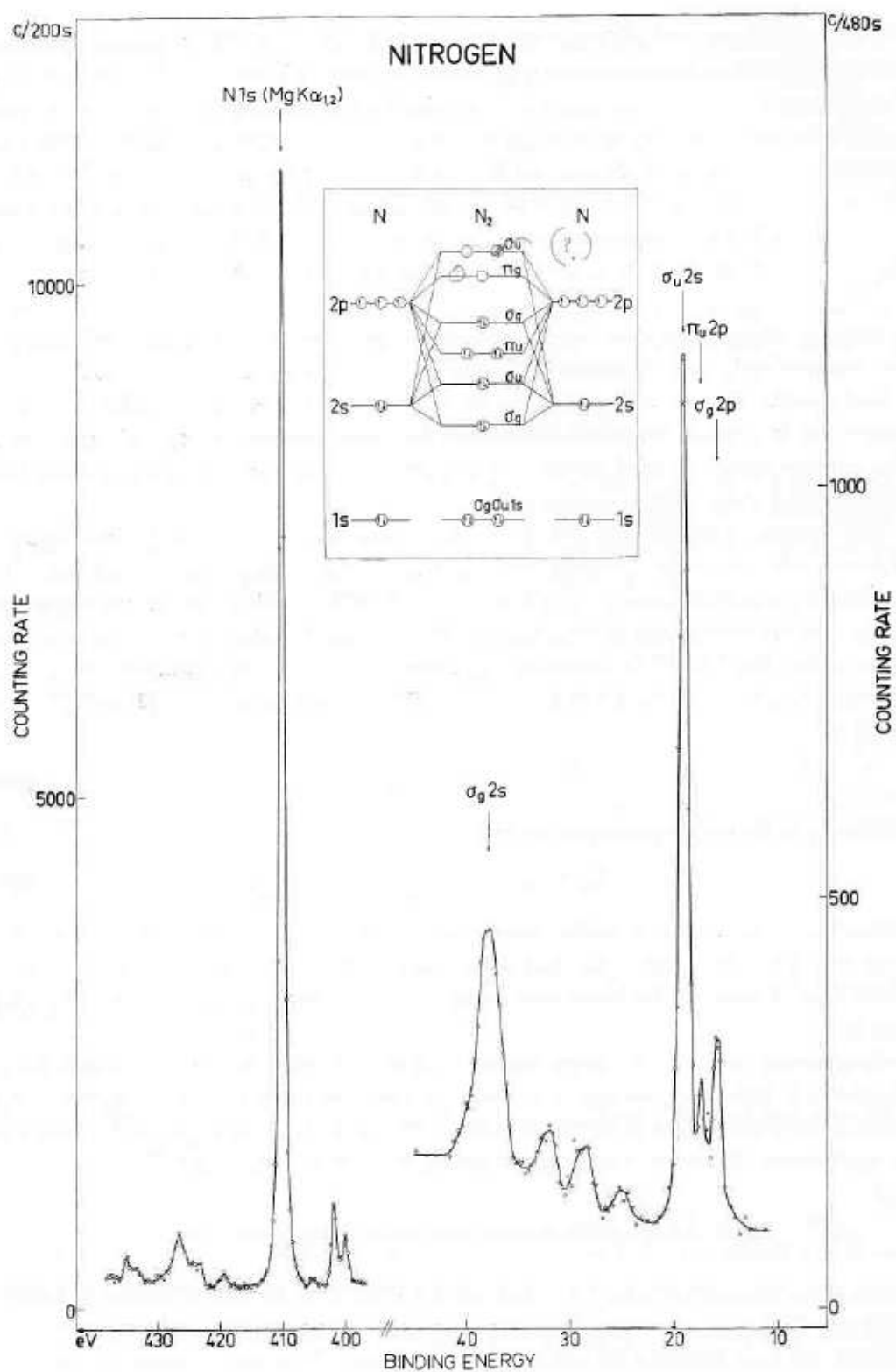
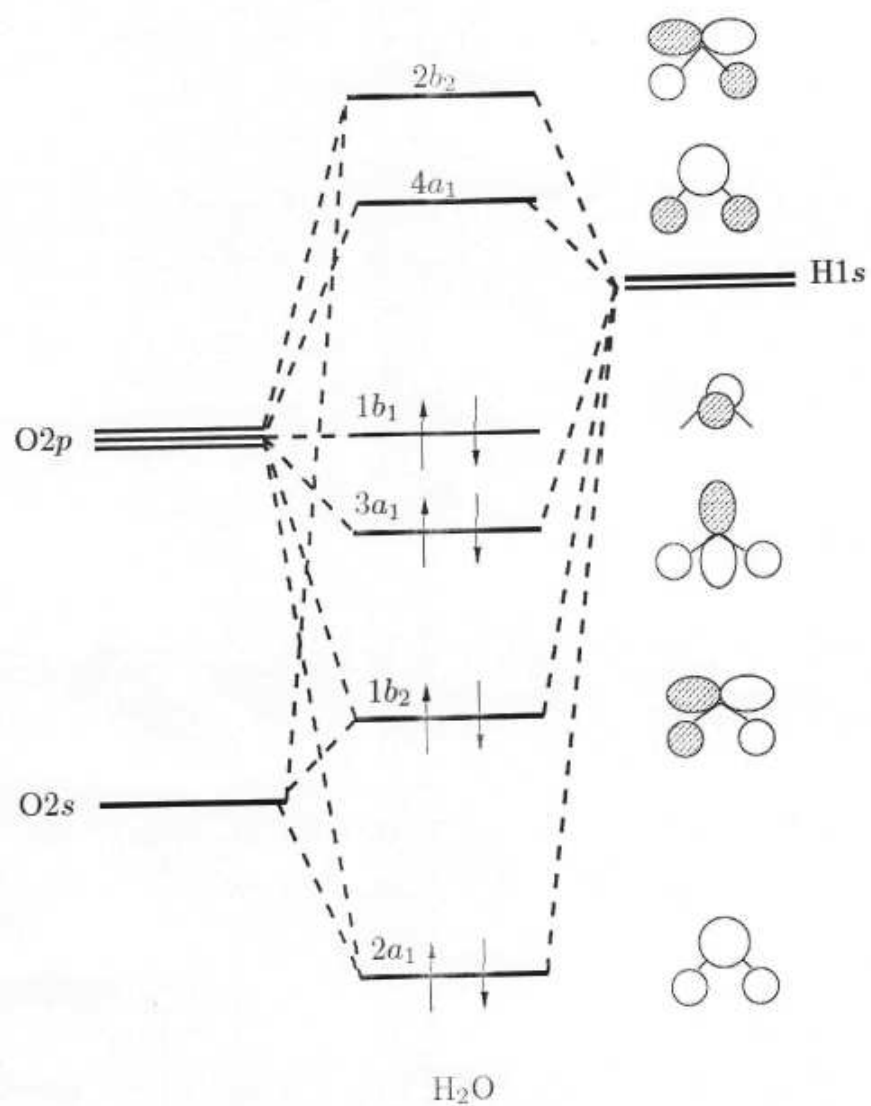


Fig. 5.2.1. ESCA spectrum of core and valence electron orbitals in N_2 excited by $\text{MgK}\alpha$.

2.8: Orbital level diagram H_2O molecule



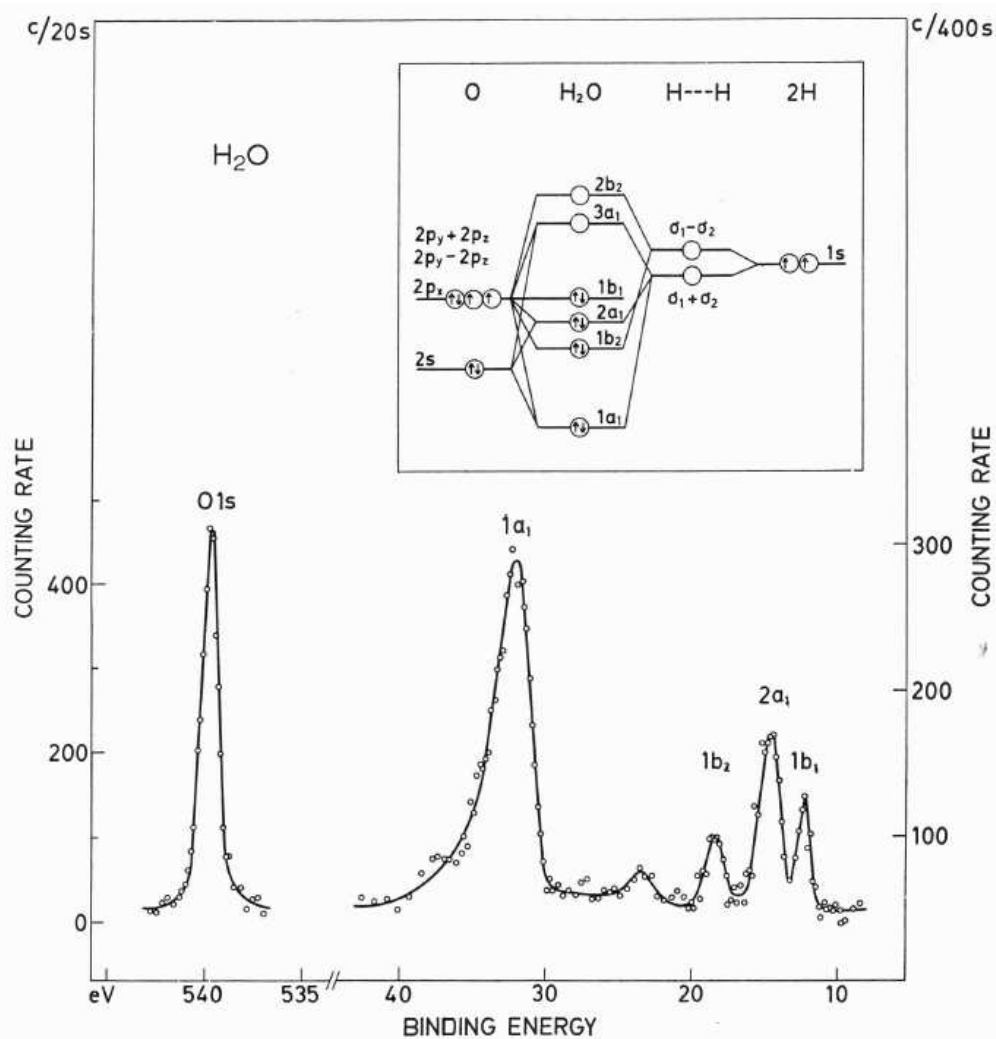
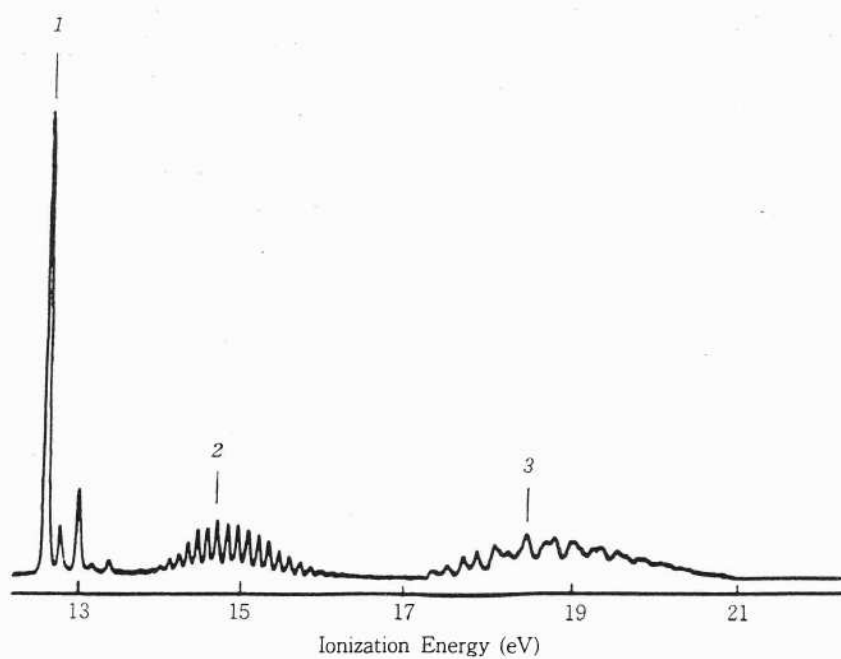
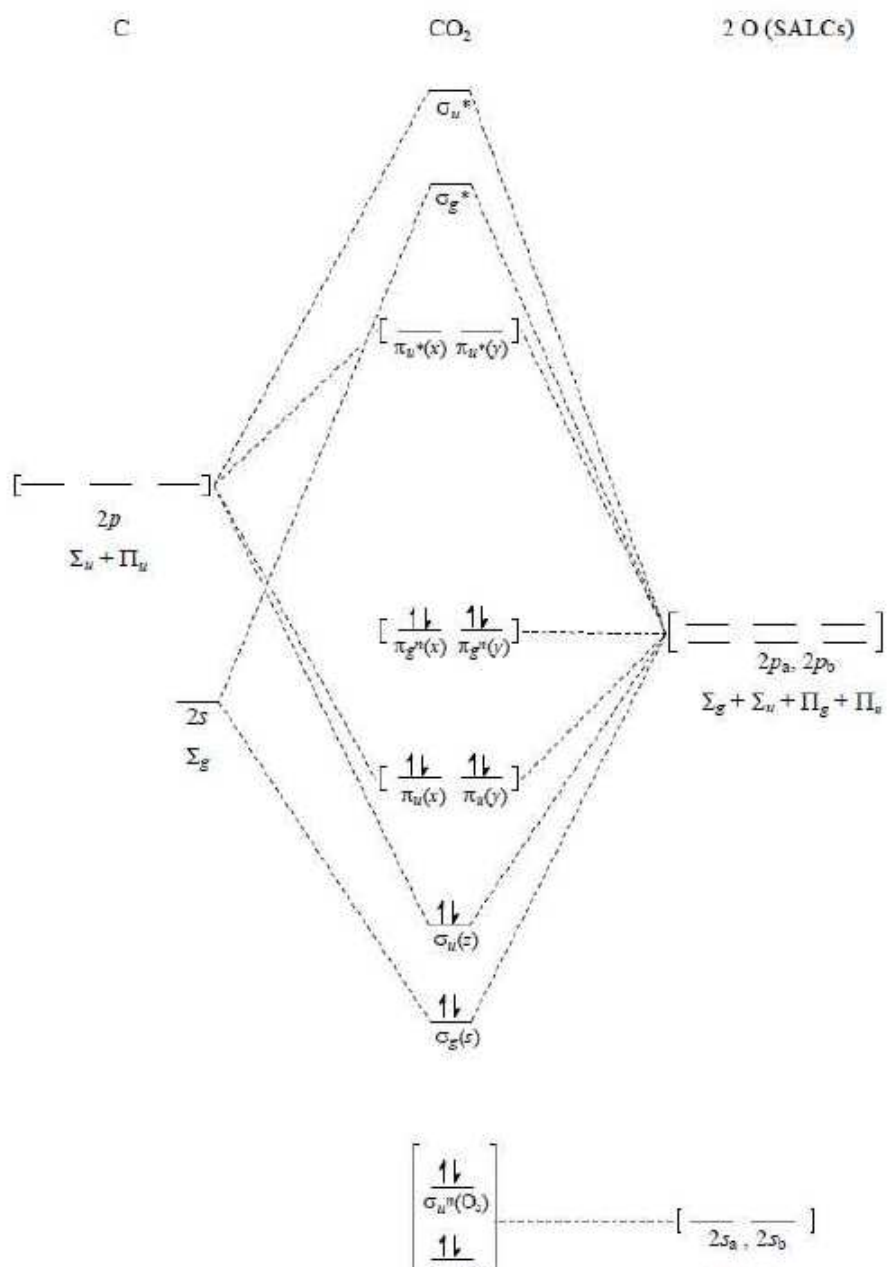


Fig. 5.3.1. ESCA spectrum from water vapor excited by MgK α .

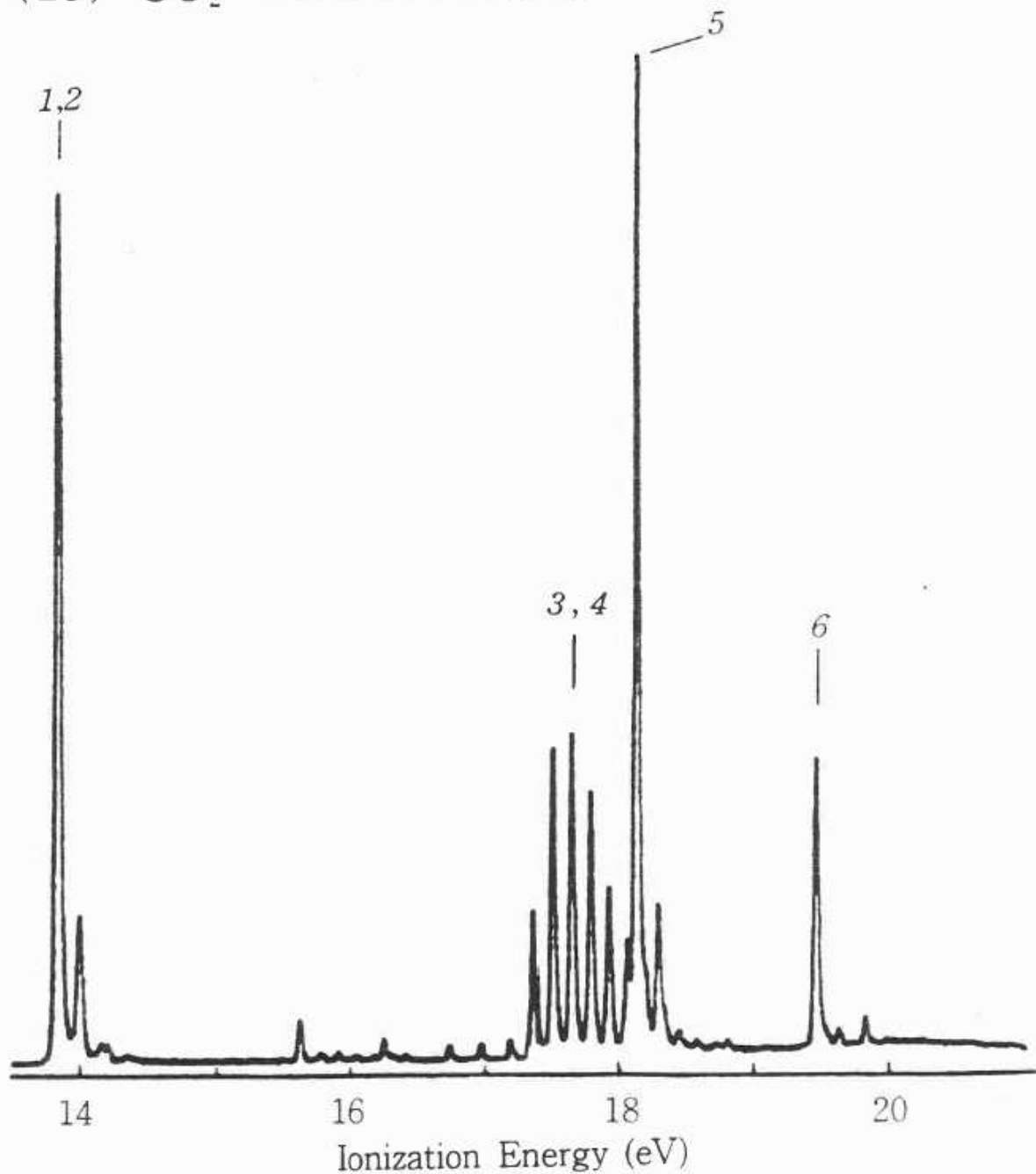
H₂O Water



Qualitative Delocalized MO Scheme for CO₂



(18) **CO₂** Carbon Dioxide



Nell' ordine di energie di ionizzazione crescenti troviamo gli MO $1\pi_g$, $1\pi_u$, $3\sigma_u$, $4\sigma_g$

La configurazione elettronica e'

$1\sigma_g^2, 1\sigma_u^2, 2\sigma_g^2, 3\sigma_g^2, 2\sigma_u^2, 4\sigma_g^2, 3\sigma_u^2, 1\pi_u^4, 1\pi_g^4$

O1s O1s C1s (O2s O2s C2s)