

14

Struktura cząsteczek

Przybliżenie Born–Oppenheimera

Teoria wiązań walencyjnych

- 14.1 Cząsteczka wodoru
- 14.2 Dwuatomowe cząsteczki
homojądrowe
- 14.3 Cząsteczki wieloatomowe

Teoria orbitali molekularnych

- 14.4 Zjonizowana cząsteczka wodoru
- 14.5 Struktura cząsteczek
dwuatomowych
- 14.6 Więcej na temat notacji
- 14.7 Dwuatomowe cząsteczki
heterojądrowe

Orbitale molekularne układów wieloatomowych

- 14.8 Diagramy Walsha
- 14.9 Przybliżenie Hückla
- 14.10 Teoria pasmowa ciała stałego

Lista pojęć kluczowych

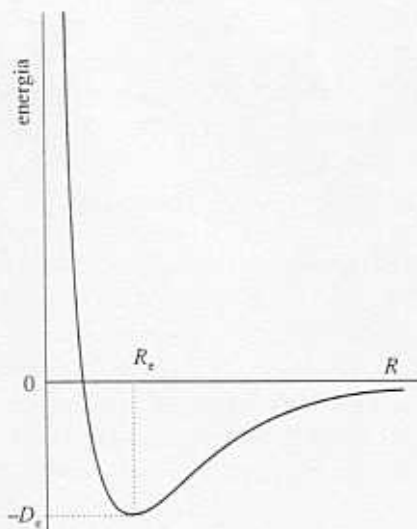
Literatura uzupełniająca

Koncepcje rozwinięte w rozdziale 13, w szczególności ideę orbitali, można rozszerzyć na opis struktury elektronowej cząsteczek. Istnieją dwie zasadnicze teorie kwantowo-mechaniczne elektronowej struktury cząsteczek. Teoria wiązań walencyjnych za punkt wyjścia obiera pojęcie uwspólnionej pary elektronowej. Zobaczymy, jak zapisuje się funkcję falową dla takiej pary oraz jak funkcję tę można rozszerzyć, aby wytłumaczyć strukturę szeregu różnorodnych cząsteczek. Teoria ta wprowadziła szeroko stosowane w chemii pojęcia, takie jak wiązania σ i π , promocja czy hybrydyzacja. Teoria orbitali molekularnych (której poświęcona jest znakomita większość tego rozdziału) rozszerza pojęcie orbitalu atomowego na orbital molekularny, który jest funkcją falową rozciągniętą na wszystkie atomy cząsteczki. Teorię tę można również rozszerzyć na opis elektronowych właściwości ciał stałych i może ona posłużyć do wyjaśnienia zjawiska przewodnictwa i półprzewodnictwa.

Przybliżenie Born–Oppenheimera

Wszystkie teorie struktury cząsteczek zawierają to samo wyjściowe uproszczenie. O ile równanie Schrödingera dla atomu wodoru można rozwiązać dokładnie, nie jest to możliwe w przypadku jakiegokolwiek cząsteczki, gdyż najprostsza cząsteczka składa się z trzech cząstek (dwóch jąder i jednego elektronu). Z tego też powodu przyjmuje się **przybliżenie Born–Oppenheimera**, które zakłada, iż jądra, będąc o wiele cięższe od elektronu, poruszają się stosunkowo powoli i dlatego też można przyjąć, że podczas ruchu elektronów względem jąder te ostatnie są nieruchome. Możemy więc przyjąć, że jądra zajmują ustalone pozycje w pewnej arbitralnej odległości R i rozwiązać równanie Schrödingera dla funkcji falowej samych tylko elektronów.

Przybliżenie to jest zupełnie dobre dla cząsteczek w stanie podstawowym, gdyż obliczenia wskazują, iż w czasie, w którym elektron w cząsteczce H_2 pokonuje odległość 1000 pm, jądra przemieszczają się zaledwie o 1 pm, tak więc błąd popełniony przy założeniu, iż jądra są nieruchome, jest niewielki. Do wyjątków, w przypadku których przybliżenie to nie stosuje się, należą niektóre stany wzbudzone cząsteczek



14.1 Krzywa energii potencjalnej cząsteczki. Równowagowa długość wiązania odpowiada minimum energii

wieloatomowych oraz stany podstawowe kationów; obydwa te typy układów odgrywają ważną rolę w spektroskopii fotoelektronów (p. 17.8) oraz w spektrometrii mas.

Przybliżenie Borna–Oppenheimera pozwala nam wybrać pewną odległość międzyjądrową i rozwiązać (przynajmniej w zasadzie) równanie Schrödingera dla elektronów przy tej właśnie odległości jąder. Następnie wybieramy inną odległość, powtarzamy dla niej te same obliczenia, i tak dalej. W ten sposób możemy zbadać, jak zmienia się energia cząsteczki wraz ze zmianą długości wiązania (w bardziej złożonych cząsteczkach, również kątów między wiązaniami) i uzyskać **krzywą energii potencjalnej cząsteczki** (rys. 14.1).¹ Mówimy o krzywej energii potencjalnej, gdyż energia kinetyczna nieruchomych jąder równa jest zeru. Kiedy już obliczy się taką krzywą lub wyznaczy się ją doświadczalnie (za pomocą technik spektroskopowych opisanych w rozdziałach 16 i 17), można określić równowagową długość wiązania (odległość międzyjądrową odpowiadającą minimum krzywej) oraz **energię dysocjacji wiązania**, D_0 , której wartość jest ściśle związana z głębokością minimum liczoną względem poziomu energii atomów rozsuniętych na nieskończoną odległość.²

Teoria wiązań walencyjnych

Teoria wiązań walencyjnych (teoria VB) (ang. *valence bond*) była pierwszą rozwiniętą teorią wiązania chemicznego. Wprowadzona przez nią terminologia, obejmująca takie pojęcia jak sparowanie spinów, wiązania σ i π oraz hybrydyzacja, jest szeroko stosowana w chemii, szczególnie przy opisie właściwości i reakcji związków organicznych.

14.1. Cząsteczka wodoru

Najprostszą cząsteczką mającą wiążącą parę elektronową jest H_2 . Na jej przykładzie przedstawimy podstawowe koncepcje teorii wiązań walencyjnych.

a) Przestrzenna funkcja falowa

Funkcja falowa elektronów znajdujących się na dwóch odległych od siebie atomach H wyraża się równaniem

$$\psi = \psi_{H1sA}(r_1)\psi_{H1sB}(r_2)$$

gdy elektron 1 znajduje się przy atomie A, a elektron 2 przy atomie B. Dla uproszczenia zapiszemy tę funkcję jako $\psi = A(1)B(2)$. Gdy atomy znajdują się blisko siebie, nie można stwierdzić, czy elektron przy atomie A jest elektronem 1, czy 2. Stąd równoważnym opisem układu jest $\psi = A(2)B(1)$, w którym elektron 1 jest przy atomie B, a elektron 2 przy atomie A. Mechanika kwantowa poucza, że jeśli dwie sytuacje są równie prawdopodobne, to rzeczywisty stan układu należy opisać superpozycją funkcji falowych odpowiadających każdej z tych sytuacji (p. 11.5d). Tak więc lepszym opisem cząsteczki od którejkolwiek z tych funkcji z osobna jest ich kombinacja liniowa

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1) \quad (14.1)$$

¹W przypadku cząsteczek wieloatomowych, gdy zmieniamy więcej niż jeden parametr, używamy powierzchni energii potencjalnej.

²Energia dysocjacji różni się od głębokości studni potencjału o energię zerowego poziomu oscylacyjnego związanych atomów. Jeżeli głębokość minimum oznaczymy przez D_e , to $D_0 = D_e - \frac{1}{2}\hbar\omega$, gdzie ω jest częstością oscylacji wiązania.

(Kombinacje te nie są unormowane). Okazuje się (jak pokazano w uzasadnieniu 14.1), że niższa energia odpowiada kombinacji ze znakiem „+”, tak więc funkcją falową cząsteczki H_2 w teorii wiązań walencyjnych jest

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1) \quad (14.2)$$

Uzasadnienie 14.1

Funkcja falowa cząsteczki H_2 w ujęciu teorii VB jest przybliżonym rozwiązaniem równania Schrödingera, w którym energia potencjalna obydwu elektronów jest równa

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

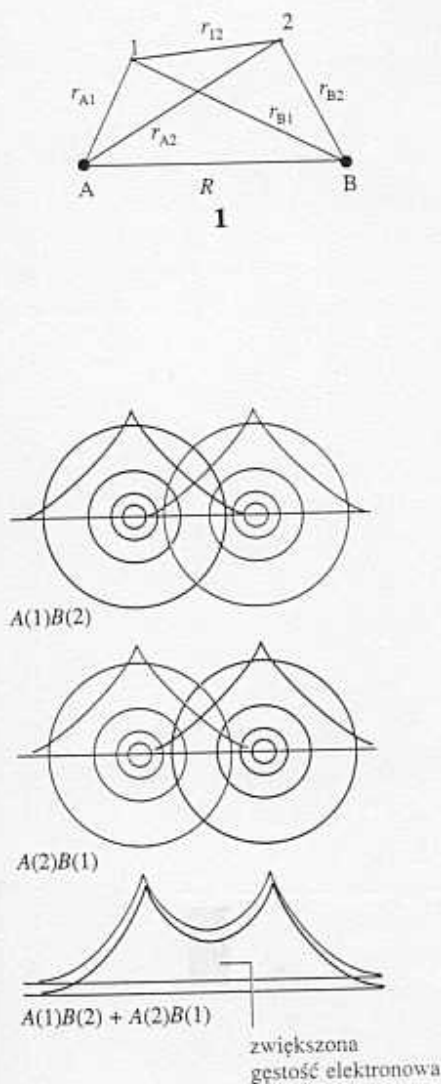
Współrzedne objaśnia schemat (1). Cztery czony w nawiasach odpowiadają udziałowi przyciągania pochodzącemu od oddziaływań pomiędzy jądrami i elektronami. Ostatni człon opisuje energię wzajemnego odpychania się obydwu elektronów. Energię cząsteczki oblicza się jako wartość oczekiwaną hamiltonianu

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

gdzie V jest dane powyższym wyrażeniem; ostatni człon równania opisuje energię potencjalną wzajemnego odpychania jąder. Dla funkcji falowej danej równaniem (14.1) wartość oczekiwana wynosi

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (14.3)$$

gdzie E_H jest energią atomu wodoru, a J i K są złożonym zbiorem całek z funkcji falowych. Całki te opisują oddziaływanie pomiędzy elektronami i jądrami oraz wzajemne odpychanie się elektronów. Całka S jest całką nakładania, którą szczegółowo omówimy niebawem. Całki J i K są ujemne, więc niższą wartość energii uzyskuje się, kładąc w równaniu (14.1) znak „+”.



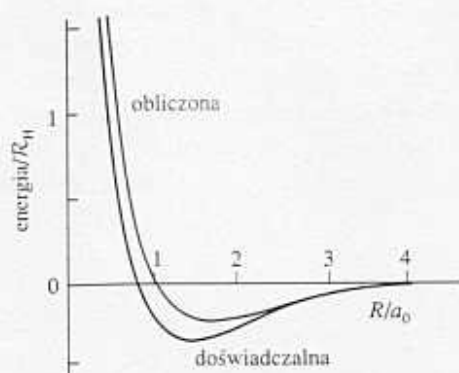
14.2 Bardzo trudno jest przedstawić funkcje falowe w teorii wiązań walencyjnych, gdyż odnoszą się one równocześnie do dwóch elektronów, niemniej jednak spróbowałeś zilustrować je na powyższym rysunku. Orbital atomowy opisujący elektron 1 przedstawiono za pomocą czarnych konturów, a orbital opisujący elektron 2 — zielonych. Górny rysunek przedstawia funkcję $A(1)B(2)$, a środkowy — funkcję $A(2)B(1)$. Podczas nałożenia się na siebie tych dwóch funkcji składowych zachodzi interferencja, w wyniku której następuje zwiększenie gęstości elektronowej w obszarze międzyjądrowym

Utworzenie wiązania w cząsteczce H_2 można sobie przedstawić jako rezultat dużego prawdopodobieństwa, że obydwa elektrony znajdują się pomiędzy jądrami, a zatem zwiążą je ze sobą. Bardziej formalnie można to ująć tak, że fala opisana wyrażeniem $A(1)B(2)$ interferuje konstruktywnie z falą daną wyrażeniem $A(2)B(1)$, co prowadzi do wzrostu wartości funkcji falowej w obszarze międzyjądrowym (rys. 14.2).

Rozkład elektronów opisany funkcją falową daną równaniem (14.2) nazywany jest **wiązaniem σ** . Wiązanie σ charakteryzuje się cylindryczną symetrią względem osi łączącej jądra, a jego nazwa bierze się stąd, iż jeśli spojrzeć na nie wzdłuż osi cząsteczki, przypomina ono parę elektronową na orbitalu s (σ jest greckim odpowiednikiem s). Ściślej mówiąc, elektrony wiązania σ mają zerowy orbitalny moment pędu względem osi łączącej jądra.³

Krzywą energii potencjalnej cząsteczki H_2 wyznacza się, zmieniając odległość międzyjądrową R i obliczając wartość oczekiwaną energii dla każdej z wybranych odległości. Uzyskany w wyniku takich obliczeń wykres przedstawiono na rys. 14.3. Energia układu spada poniżej wartości odpowiadającej dwóm rozdzielonym atomom H, gdy atomy zbliżą się do siebie na odległość umożliwiającą utworzenie wiązania

³Przypomnij sobie (p. 12.6), że orbitalny moment pędu elektronu związany jest z liczbą węzłów części katowej opisującej go funkcji falowej; funkcja opisująca wiązanie σ nie ma takich węzłów, więc odpowiada jej zerowy orbitalny moment pędu.



14.3 Krzywa energii potencjalnej cząsteczki wodoru ukazuje zmianę energii cząsteczki towarzyszącą zmianę długości wiązania. Krzywa obliczona odnosi się do modelu wiązań walencyjnych

i obydwaj elektrony mogą swobodnie przemieszczać się z jednego atomu na drugi. Obniżaniu energii w następstwie tego procesu przeciwdziałają jednakże wzrost energii kulombowskiego odpychania pomiędzy dodatnio naładowanymi jądrami. Wartość tego dodatniego przyczynku do energii potencjalnej jest bardzo duża dla małych odległości R , w konsekwencji czego całkowita energia potencjalna, po osiągnięciu minimum, wzrasta do dużych wartości dodatnich dla małych odległości międzyjądrowych.

b) Rola spinu elektronu

Jak dotąd spin elektronu nie odgrywał żadnej roli w przedstawionej tu dyskusji, jednak chemik wyobraża sobie wiązanie kowalencyjne jako wiązanie, w którym zachodzi sparowanie spinów obydwu elektronów podczas nakładania się na siebie orbitali atomowych. Rola spinu wynika z tego, iż funkcję falową opisaną równaniem (14.2) może utworzyć tylko para elektronów o przeciwnie skierowanych spinach. Stąd też sparowanie spinów nie jest celem samym w sobie: umożliwia ono osiągnięcie przestrzennej funkcji falowej (i wynikającego z niej rozkładu prawdopodobieństwa) odpowiadającej niskiej energii.

Uzasadnienie 14.2

Zasada Pauliego wymaga, aby funkcja falowa dwóch elektronów zmieniała znak przy zamianie elektronów miejscami (zob. uzasadnienie 13.7). Całkowita funkcja falowa dwóch elektronów w teorii wiązań walencyjnych jest równa

$$\Psi(1, 2) = \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(1, 2)$$

gdzie σ reprezentuje udział spinu w funkcji falowej. Gdy zamienimy miejscami oznaczenia elektronów 1 i 2, funkcja falowa przybierze postać

$$\begin{aligned} \Psi(2, 1) &= \{A(2)B(1) + A(1)B(2)\}\sigma(2, 1) \\ &= \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(2, 1) \end{aligned}$$

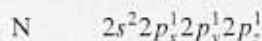
Zasada Pauliego wymaga, aby $\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2)$, który to warunek może być spełniony tylko wtedy, gdy $\sigma(2, 1) = -\sigma(1, 2)$. Kombinacja dwóch spinów mająca tę właściwość jest równa

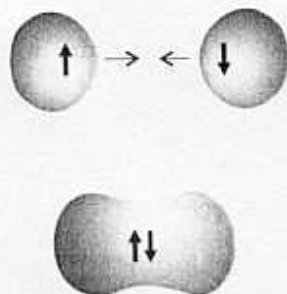
$$\sigma_{-}(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$$

co odpowiada sparowanym spinom elektronów (p. 13.7). Wnioskujemy stąd, że stan o niższej energii (odpowiadający utworzeniu wiązania chemicznego) zostaje osiągnięty wtedy, gdy spiny elektronów są sparowane.

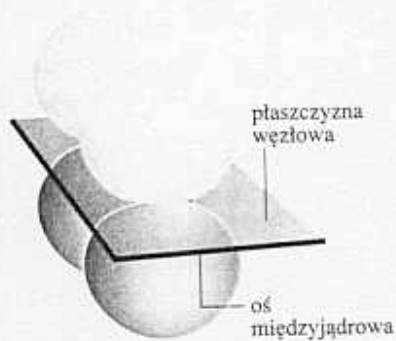
14.2 Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe

Zasadniczymi cechami teorii wiązań walencyjnych jest sparowanie elektronów oraz wynikające stąd skupienie gęstości elektronowej w obszarze międzyjądrowym. Ten sam opis można zastosować do bardziej złożonych cząsteczek, takich jak **dwuatomowe cząsteczki homojądrowe**, czyli cząsteczki dwuatomowe, utworzone z atomów tego samego pierwiastka. Przykładem takiej cząsteczki jest N_2 . Aby opisać tę cząsteczkę w kategoriach teorii wiązań walencyjnych, rozważmy konfigurację elektronową powłoki walencyjnej każdego z atomów N





14.4 Nałożenie się na siebie dwóch współliniowych orbitali p i sparowanie spinów znajdujących się na nich elektronów prowadzi do utworzenia wiązania σ



14.5 Orbital π tworzy się w wyniku bocznego nałożenia się na siebie orbitali p i sparowania znajdujących się na nich elektronów

Umownie przyjmuje się, że oś z układu współrzędnych pokrywa się z osią łączącą obydwa jądra, możemy więc wyobrazić sobie, iż orbitale $2p_z$ obydwu atomów są skierowane naprzeciw siebie (rys. 14.4), a orbitale $2p_x$ i $2p_y$ są prostopadłe do osi cząsteczki. Wiązanie σ tworzy się zatem w wyniku sparowania spinów dwóch elektronów na przeciwnie skierowanych orbitalach $2p_z$. Odpowiadająca temu wiązaniu przestrzenna funkcja falowa dana jest równaniem (14.2), przy czym A i B oznaczają teraz obydwa orbitale $2p_z$.

Nałożenie się na siebie pozostałych dwóch orbitali $2p$ nie może prowadzić do utworzenia wiązania σ , gdyż orbitale te nie mają cylindrycznej symetrii względem osi łączącej jądra. Zamiast tego tworzą się dwa **wiązania π** (rys. 14.5). Wiązanie π powstaje w wyniku sparowania spinów elektronów znajdujących się na dwóch orbitalach p , które zbliżają się do siebie bokiem. Nazwa tego wiązania bierze się stąd, iż jeśli spojrzeć na nie wzdłuż osi cząsteczki, przypomina ono parę elektronową na orbitalu atomowym p (π jest greckim odpowiednikiem p). Ścisłej mówiąc, elektron wiązania π ma jednostkową wartość orbitalnego momentu pędu względem osi cząsteczki, gdyż część kątowna funkcji falowej ma jedną powierzchnię węzłową.

W cząsteczce N_2 obecne są dwa wiązania π ; jedno, utworzone w wyniku sparowania spinów na dwóch sąsiadujących orbitalach $2p_x$ i drugie, będące efektem sparowania spinów na dwóch sąsiadujących orbitalach $2p_y$. Całkowite wiązanie w cząsteczce N_2 składa się zatem z jednego wiązania σ oraz dwóch wiązań π (rys. 14.6), co jest zgodne ze strukturą Lewisa cząsteczki azotu, $:N\equiv N:$.

Przykład objaśniający

Aby uzyskać opis cząsteczki Cl_2 z punktu widzenia teorii VB, zauważmy, że konfiguracją elektronową stanu podstawowego atomu Cl jest $[Ar]3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Wiązanie σ pomiędzy atomami może utworzyć się w wyniku sparowania spinów elektronów znajdujących się na orbitalach $3p_z$. Opis ten odpowiada strukturze Lewisa cząsteczki chloru, $:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:$. Postać funkcji falowej dla wiążącej pary elektronowej jest taka sama jak w równaniu (14.2), lecz A i B oznaczają teraz orbitale $3p_z$ atomów Cl .

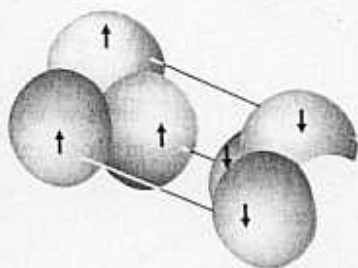
Zadanie 14.1 Przedstaw opis stanu podstawowego HCl w ujęciu teorii wiązań walencyjnych.

[Równanie (14.2), przy $A = \psi_{H1s}$ oraz $B = \psi_{Cl3p_z}$]

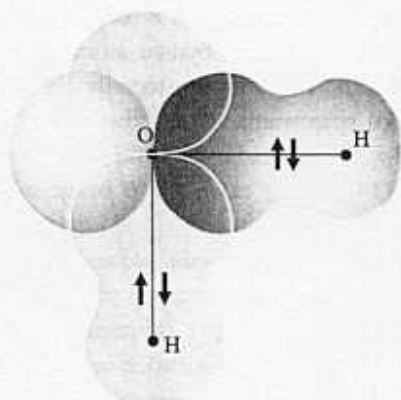
14.3 Cząsteczki wieloatomowe

Każde wiązanie σ w cząsteczce wieloatomowej tworzy się w wyniku sparowania spinów elektronów zajmujących dowolne orbitale atomowe o cylindrycznej symetrii względem osi łączącej odpowiednie jądra. Podobnie wiązania π tworzą się poprzez sparowanie elektronów znajdujących się na orbitalach atomowych o odpowiedniej symetrii.

Wyjaśnimy to na przykładzie opisu cząsteczki H_2O w kategoriach wiązań walencyjnych. Konfiguracja powłoki walencyjnej atomu O przedstawia się następująco: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Każdy z dwóch niesparowanych elektronów na orbitalach $O2p$ może sparować się z elektronem na orbitalu $H1s$ jednego z atomów H , w wyniku czego utworzone zostaną dwa wiązania σ (każde z nich ma cylindryczną symetrię względem odpowiedniej osi międzyjądrowej $O-H$). Ponieważ kąt pomiędzy orbitalami $2p_y$ i $2p_z$ wynosi 90° , obydwa wiązania σ również są ustawione pod kątem 90°



14.6 Struktura wiązania w cząsteczce azotu, na które składa się jedno wiązanie σ oraz dwa wiązania π . Gęstość elektronowa ma cylindryczną symetrię względem osi łączącej jądra



14.7 Pierwsze przybliżenie opisu wiązań w cząsteczce H_2O według teorii wiązań walencyjnych. Każde wiązanie σ powstaje w wyniku nałożenia się orbitalu $\text{H}1s$ z jednym z orbitali $\text{O}2p$. Model ten sugeruje, że kąt pomiędzy wiązaniami powinien wynosić 90° , co znacznie odbiega od wartości wyznaczonej doświadczalnie

(rys. 14.7). Możemy stąd przewidzieć, że cząsteczka H_2O będzie cząsteczką kątową i tak też jest w istocie. Teoria przewiduje jednakże, że kąt pomiędzy wiązaniami wynosi 90° , podczas gdy w rzeczywistości jest on równy $104,5^\circ$.

Przykład 14.1 Zastosowanie teorii wiązań walencyjnych do przewidywania kształtu cząsteczki

Opisz strukturę NH_3 w ujęciu teorii wiązań walencyjnych i spróbuj na podstawie tego opisu przewidzieć wartość kąta między wiązaniami.

Metoda Zapiszemy konfigurację elektronową stanu podstawowego atomu N i zdecydujemy, które elektrony i orbitale mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań. Następnie, z przestrzennego rozmieszczenia tych orbitali, wywnioskujemy kształt utworzonej cząsteczki.

Odpowiedź Konfiguracja powłoki walencyjnej atomu N jest następująca: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Konfiguracja ta sugeruje, że trzy atomy H mogą utworzyć wiązania poprzez sparowanie z elektronami na trzech połowicznie zajętych orbitalach $2p$. Orbitale te są do siebie wzajemnie prostopadłe, przewidujemy więc, że cząsteczka NH_3 będzie miała kształt piramidy trygonalnej, a kąt pomiędzy wiązaniami wynosić będzie 90° .

Komentarz W rzeczywistości cząsteczka NH_3 istotnie ma kształt piramidy trygonalnej, lecz doświadczalna wartość kąta pomiędzy wiązaniami wynosi 107° . Przyczyna tej rozbieżności została wyjaśniona poniżej.

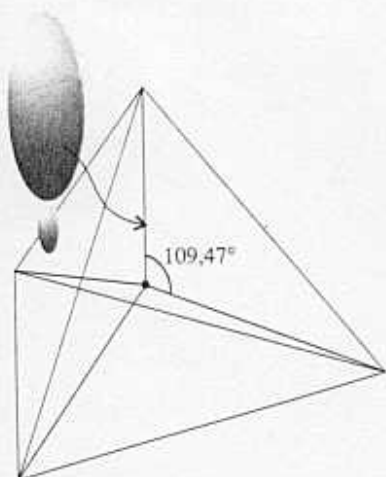
Zadanie 14.2 Opierając się na teorii wiązań walencyjnych, zaproponuj kształt cząsteczki nadtlenku wodoru, H_2O_2 .

[Każdy z kątów H—O—O jest równy 90°]

a) Promocja

Oczywistym niedostatkiem teorii wiązań walencyjnych jest niemożność wyjaśnienia na jej gruncie czterowartościowości węgla (zdolności utworzenia czterech wiązań). Konfiguracją stanu podstawowego atomu C jest $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, co sugeruje, że atom węgla powinien mieć zdolność tworzenia jedynie dwóch wiązań, a nie czterech. Niedostatek ten pokonuje się poprzez uwzględnienie **promocji**, czyli wzbudzenia elektronu na orbital o wyższej energii. Chociaż promocja elektronu wymaga zainwestowania pewnej energii, jest ona opłacalna, o ile energia ta zostaje odzyskana z nadstatkiem w wyniku zwiększenia siły bądź liczby wiązań. Promocja nie jest rzeczywistym procesem, w wyniku którego atom w jakiś sposób ulega wzbudzeniu i następnie tworzy wiązania: jest ona udziałem w całkowitej zmianie energii, jaka zachodzi podczas tworzenia wiązania.

W atomie węgla, na przykład, promocję elektronu $2s$ na orbital $2p$ można sobie wyobrazić jako proces prowadzący do konfiguracji $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, w której cztery niesparowane elektrony zajmują odrębne orbitale. Elektrony te mogą sparować się z czterema elektronami dostarczonymi przez cztery inne atomy (np. z elektronami na orbitalach $\text{H}1s$, w przypadku CH_4) i utworzyć cztery wiązania σ . Chociaż promocja



14.8 Orbital zhybrydyzowany sp^3 utworzony w wyniku nałożenia się na siebie orbitali s i p tego samego atomu. Tworzą się cztery takie orbitale: każdy z nich jest skierowany w stronę jednego z wierzchołków tetraedru. Sumaryczna gęstość elektronowa ma w dalszym ciągu symetrię sferyczną

elektronu wymagała pewnego nakładu energii, energia ta została jednak odzyskana z nawiązką w wyniku uzyskania przez atom zdolności utworzenia czterech wiązań zamiast, jak w przypadku „niewzbudzonego” atomu, dwóch. Promocja elektronu i utworzenie czterech wiązań jest cechą charakterystyczną węgla, ponieważ energia promowania jest w tym przypadku bardzo niewielka: elektron ulegający promocji opuszcza podwójnie obsadzony orbital $2s$ i przechodzi na nie obsadzony orbital $2p$, zmniejszając tym samym wydatnie odpychanie elektron–elektron, jakiego uprzednio doznawał.

b) Hybrydyzacja

Opis wiązań w CH_4 (oraz innych alkanach) jest wciąż niepełny, gdyż implikuje on obecność trzech wiązań σ jednego typu (utworzonych z orbitali $H1s$ i $C2p$) oraz czwartego o wyraźnie odmiennym charakterze (utworzonego z orbitali $H1s$ i $C2s$). Problem ten można pokonać, gdy zauważy się, iż rozkład gęstości elektronowej we „wzbudzonym” atomie jest równoważny gęstości elektronowej w przypadku, gdy każdy z elektronów zajmuje **orbital zhybrydyzowany**, utworzony w wyniku interferencji pomiędzy orbitalami $C2s$ i $C2p$. Pochodzenie hybrydyzacji można sobie wytłumaczyć, gdy te cztery orbitale, będące falami rozchodzącymi się od jądra, porówna się z falami rozchodzącymi się od jakiegoś punktu na powierzchni jeziora⁴; fale te interferują konstruktywnie i destruktywnie w różnych obszarach, w wyniku czego powstają cztery nowe kształty.

Kombinacje liniowe tworzące cztery równocenne orbitale zhybrydyzowane mają postać

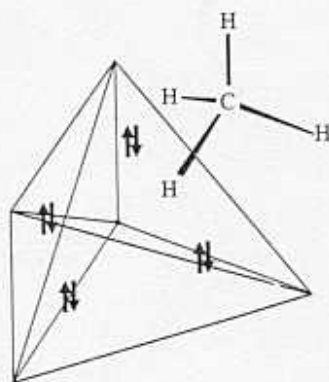
$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \quad (14.4)$$

W wyniku interferencji orbitali składowych każdy orbital zhybrydyzowany składa się z wielkiego płata, skierowanego w stronę jednego z wierzchołków tetraedru (rys. 14.8). Kąt pomiędzy osiami orbitali zhybrydyzowanych jest kątem tetraedrycznym, $\cos(-\frac{1}{3}) = 109,47^\circ$. Ponieważ każdy z orbitali zhybrydyzowanych został utworzony z jednego orbitalu s i trzech orbitali p , nazywany jest on **orbitalem zhybrydyzowanym sp^3** .

Łatwo możemy teraz zobaczyć, w jaki sposób opis cząsteczki CH_4 na gruncie teorii wiązań walencyjnych prowadzi do cząsteczki tetraedrycznej, zawierającej cztery równocenne wiązania $C-H$. Na każdym z orbitali zhybrydyzowanych „wzbudzonego” atomu C znajduje się jeden niesparowany elektron; każdy z nich może sparować się z elektronem $1s$ atomu H , co prowadzi do utworzenia wiązania σ skierowanego ku wierzchołkowi tetraedru. Na przykład funkcja falowa (nieunormowana) opisująca wiązanie utworzone z orbitalu zhybrydyzowanego h_1 i orbitalu $1s_A$ (który oznaczymy jako A) jest dana wyrażeniem

$$\psi = h_1(1)A(2) + h_1(2)A(1)$$

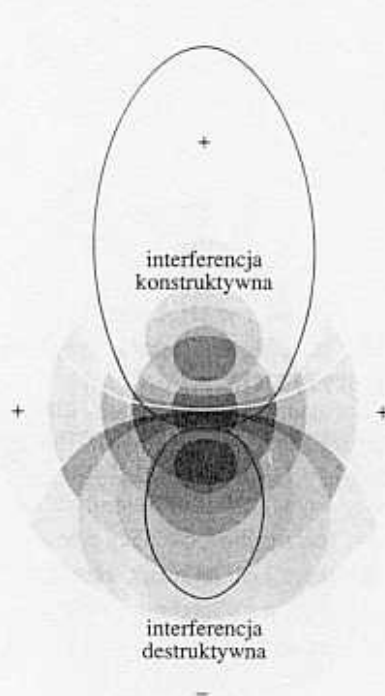
Ponieważ każdy z orbitali zhybrydyzowanych sp^3 ma ten sam skład, wszystkie cztery wiązania σ są identyczne, z wyjątkiem ich orientacji w przestrzeni (rys. 14.9).



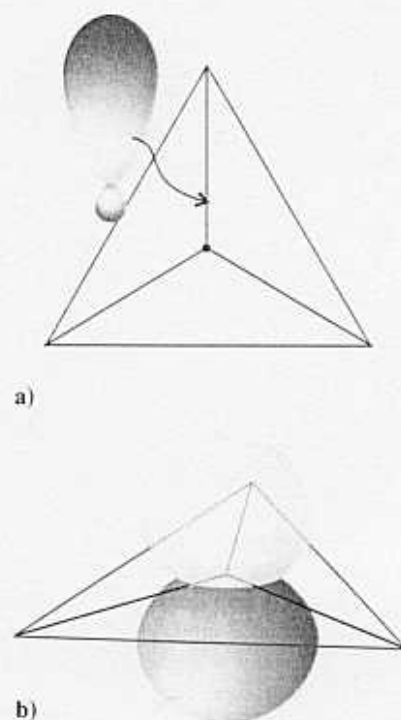
14.9 Każdy ze zhybrydyzowanych orbitali sp^3 tworzy wiązanie σ w wyniku nałożenia się z orbitalem $H1s$ umieszczonym w narożu tetraedru. Model ten tłumaczy równocześnie czterech wiązań w CH_4

⁴Podkreślmy raz jeszcze, że promocja elektronu nie jest procesem fizycznym, dlatego też użyte tu i w dalszej części tekstu określenia „wzbudzony” i „niewzbudzony” zostały ujęte w cudzysłów, dla odróżnienia od fizycznego procesu wzbudzenia atomu (przyj. tłum.).

⁴Przyznać trzeba, że trudno jest sobie wyobrazić utworzenie fali przypominającej orbital p , ale zasadnicza idea powinna być jasna.



14.10 Bardziej szczegółowa ilustracja powstawania orbitali zhybryzowanych sp^3 w wyniku interferencji funkcji falowych zlokalizowanych na jądrze tego samego atomu. (Dla uproszczenia zaniedbano powierzchnię węzłową radialnej części orbitalu $2s$)



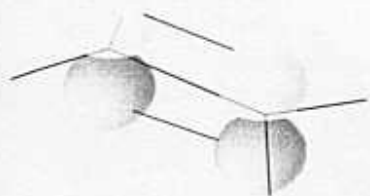
14.11 a) Orbital s i dwa orbitale p mogą w wyniku hybrydyzacji utworzyć trzy równocenne orbitale skierowane ku wierzchołkom trójkąta równobocznego. b) Pozostały orbital p , nie uczestniczący w hybrydyzacji, jest prostopadły do płaszczyzny tego trójkąta

Kolejną cechą hybrydyzacji jest to, że każdy orbital zhybryzowany ma wyraźnie określony charakter kierunkowy w tym sensie, że jego amplituda jest wzmocniona w obszarze międzyjądrowym. Ten kierunkowy charakter jest wynikiem interferencji konstruktywnej zachodzącej pomiędzy orbitalem s i dodatnimi gałęziami orbitali p (rys. 14.10). Wzmocnienie amplitudy w obszarze międzyjądrowym powoduje, że wiązanie jest silniejsze, niż gdyby zostało utworzone z udziałem samego tylko orbitalu s lub p . Zwiększona siła wiązania jest kolejnym czynnikiem pomagającym zrekomensować energię promocji.

Hybrydyzację można również zastosować do opisu cząsteczki etenu, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, oraz do wyjaśnienia sztywności rotacyjnej wiązań podwójnych. Cząsteczka etenu jest płaska, o kątach HCH i HCC zbliżonych do 120° . W celu odtworzenia struktury wiązań σ „wzbudzimy” każdy z atomów C do konfiguracji $2s^1 2p^3$. Jednakże, zamiast użyć wszystkich czterech orbitali do utworzenia orbitali zhybryzowanych, utworzymy orbitale zhybryzowane sp^2 , poprzez nałożenie na siebie orbitalu s i dwóch orbitali p . Jak pokazano na rysunku 14.11, trzy orbitale zhybryzowane

$$\begin{aligned} h_1 &= s + 2^{1/2} p_y \\ h_2 &= s + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \\ h_3 &= s - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \end{aligned} \quad (14.5)$$

leżą w jednej płaszczyźnie i są skierowane ku wierzchołkom trójkąta równobocznego. Trzeci orbital $2p$ ($2p_z$) nie bierze udziału w hybrydyzacji i jego oś jest skierowana prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez orbitale zhybryzowane.



14.12 Struktura wiązania podwójnego w etenie; *explicitie* pokazano jedynie wiązanie π

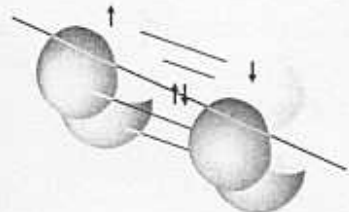
Strukturę cząsteczki $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ można teraz opisać w następujący sposób: każdy z dwóch atomów C o hybrydyzacji sp^2 tworzy trzy wiązania σ poprzez sparowanie z elektronem na orbitalu zhybrydowanym h_1 drugiego atomu C oraz z elektronami na orbitalach $1s$. Na szkielet wiązań σ składają się zatem wiązania C—H i C—C, tworzące ze sobą kąt 120° . Gdy obydwie grupy CH_2 leżą w jednej płaszczyźnie, wówczas dwa elektrony, znajdujące się na orbitalach p nie biorących udziału w hybrydyzacji, mogą sparować się, tworząc wiązanie π (rys. 14.12). Utworzenie tego wiązania blokuje ułożenie szkieletu cząsteczki w jednej płaszczyźnie, ponieważ jakkolwiek rotacja jednej grupy CH_2 względem drugiej spowodowałaby osłabienie wiązania π , a tym samym wzrost energii cząsteczki.

Podobny opis można zastosować do liniowej cząsteczki etynu $\text{HC}\equiv\text{CH}$. W tym przypadku atomy C ulegają **hybrydyzacji sp** , a w tworzeniu wiązania σ biorą udział orbitale zhybrydowane o postaci

$$h_1 = s + p_z \quad h_2 = s - p_z \quad (14.6)$$

Te dwa orbitale leżą wzdłuż osi łączącej jądra. Elektrony znajdujące się na nich mogą sparować się bądź to z elektronem zajmującym analogiczny orbital zhybrydowany drugiego z atomów C, bądź też z elektronem na orbitalu $1s$. Elektrony na dwóch pozostałych orbitalach p każdego atomu, prostopadłych do osi cząsteczki, w wyniku sparowania tworzą dwa wzajemnie prostopadłe wiązania π (rys. 14.13).

Aby wytłumaczyć inne geometrie cząsteczek, często powołujemy się na inne typy hybrydyzacji, w szczególności hybrydyzacje z udziałem orbitali d (tab. 14.1). Hybrydyzacja N orbitali atomowych prowadzi zawsze do utworzenia N orbitali zhybrydowanych. Na przykład w wyniku hybrydyzacji sp^3d^2 powstaje sześć równocennych orbitali zhybrydowanych, skierowanych ku wierzchołkom oktaedru (ośmiościanu foremnego). Odwołujemy się czasem do hybrydyzacji oktaedrycznej, aby wyjaśnić strukturę cząsteczek oktaedrycznych, takich jak SF_6 .



14.13 Struktura wiązania potrójnego w etynie; *explicitie* pokazano jedynie wiązania π . Sumaryczna gęstość elektronowa ma cylindryczną symetrię względem osi cząsteczki

Tabela 14.1* Niektóre typy hybrydyzacji

Liczba koordynacyjna	Rozmieszczenie przestrzenne	Skład
2	liniowe	sp, pd, sd
	kątowe	sd
3	płaski trójkąt	sp^2, p^2d
	płaskie, niesymetryczne	spd
	piramida trygonalna	pd^2
4	tetraedr	sp^3, sd^3
	czworościan nieforemny	spd^2, p^3d, pd^3
	płaski kwadrat	p^2d^2, sp^2d
5	bipiramida trygonalna	sp^3d, spd^3
	piramida tetragonalna	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	płaski pięciokąt	p^2d^3
6	oktaedr	sp^3d^2
	pryzmat trygonalny	spd^4, pd^5
	antypryzmat trygonalny	p^3d^3

*Źródło: H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimbal, *Quantum Chemistry*, Wiley 1944; (tłumaczenie polskie: H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimbal, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa 1968).

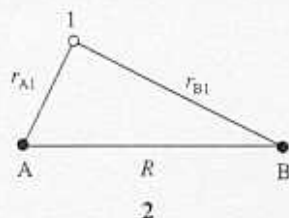
Teoria orbitali molekularnych

W **teorii orbitali molekularnych** przyjmuje się, iż elektrony w cząsteczce nie powinny być traktowane jako przypisane do poszczególnych wiązań, lecz że obejmują one swym zasięgiem całą cząsteczkę. Teoria ta została rozwinięta w szerszym stopniu niż teoria wiązań walencyjnych i wprowadziła terminologię powszechnie stosowaną w nowoczesnej dyskusji wiązań chemicznych. Aby zapoznać się z tą teorią, postąpimy zgodnie ze strategią przyjętą w rozdziale 13, w którym strukturę atomu omówiliśmy najpierw na modelowym przykładzie jednoelektronowego atomu H, a następnie rozwinęliśmy tę dyskusję na przypadek atomów wieloelektronowych. W niniejszym rozdziale wykorzystamy najprostszą możliwą cząsteczkę — zjonizowaną cząsteczkę wodoru, H_2^+ , aby przedstawić zasadnicze cechy wiązania, a następnie cząsteczka ta będzie naszym przewodnikiem przy omawianiu struktury bardziej złożonych układów.

14.4 Zjonizowana cząsteczka wodoru

Hamiltonian jednego elektronu jonu H_2^+ jest dany równaniem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right) \quad (14.7)$$



w którym r_{A1} i r_{B1} oznaczają odległości elektronu od obydwu jąder (2). Jednoelektronowe funkcje falowe, uzyskane w wyniku rozwiązania równania Schrödingera $H\psi = E\psi$, nazywane są **orbitalami molekularnymi** i oznaczane skrótem MO (ang. *molecular orbitals*). Orbital molekularny ψ , poprzez wartość $|\psi|^2$, opisuje rozkład elektronu w cząsteczce. Orbital molekularny jest więc podobny do orbitalu atomowego, lecz rozciąga się na całą cząsteczkę.

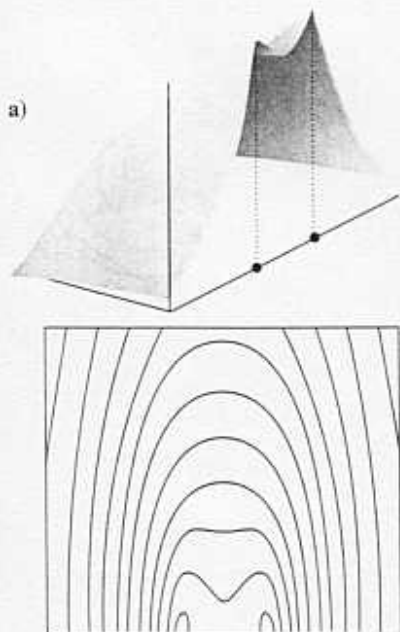
Równanie Schrödingera dla H_2^+ można rozwiązać (w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera), lecz otrzymane funkcje falowe mają bardzo skomplikowaną postać; co więcej, rozwiązania tego nie można przenieść na układy wieloatomowe. Z tego też powodu wykorzystamy prostszą procedurę, która jest wprawdzie gorszym przybliżeniem, lecz można ją za to z łatwością zastosować do innych cząsteczek.

a) Liniowa kombinacja orbitali atomowych

Jeżeli elektron może znajdować się zarówno na orbitalu należącym do atomu A, jak i na orbitalu należącym do atomu B, to całkowita funkcja falowa jest superpozycją obydwu tych orbitali atomowych

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \quad (14.8)$$

gdzie (dla H_2^+) A oznacza ψ_{H1sA} , B oznacza ψ_{H1sB} , a N jest współczynnikiem normującym. Z matematycznego punktu widzenia, superpozycja określona równaniem (14.8) jest **liniową kombinacją orbitali atomowych**, LCAO (ang. *linear combination of atomic orbitals*). Przybliżony orbital molekularny, utworzony poprzez liniową kombinację orbitali atomowych, jest określany skrótem **LCAO-MO**. Orbital molekularny charakteryzujący się cylindryczną symetrią względem osi międzyjądrowej (jak np. obecnie omawiany orbital) nazywany jest **orbitem σ** z uwagi na jego podobieństwo do orbitalu s , gdy spojrzeć na niego wzdłuż osi cząsteczki, a ściślej mówiąc, ze względu na odpowiadający mu zerowy orbitalny moment pędu względem osi cząsteczki.



14.14 a) Amplituda wiążącego orbitalu molekularnego zjonizowanej cząsteczki wodoru w płaszczyźnie obydwu jąder oraz b) wykres konturowy tej amplitudy

Przykład 14.2 Unormowanie orbitalu molekularnego

Unormuj orbital molekularny ψ_+ dany równaniem (14.8).

Metoda Musimy znaleźć współczynnik N taki, aby

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

W tym celu podstawmy do całki odpowiednie kombinacje liniowe oraz skorzystajmy z tego, iż każdy z orbitali atomowych z osobna jest unormowany.

Odpowiedź Po dokonaniu powyższego podstawienia otrzymujemy

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\tau &= N^2 \left\{ \int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + 2 \int AB d\tau \right\} \\ &= N^2(1 + 1 + 2S) \end{aligned}$$

gdzie $S = \int AB d\tau$. Aby wartość tej całki wynosiła 1, musi zostać spełniony warunek

$$N = \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}}$$

Komentarz W cząsteczce H_2^+ , $S \approx 0,59$, więc $N = 0,56$.

Zadanie 14.3 Unormuj orbital ψ_- dany równaniem (14.8).

$$[N = 1/\{2(1 - S)\}^{1/2}, \text{ więc } N = 1,10]$$

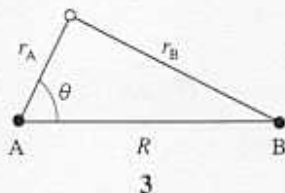
Rysunek 14.14 przedstawia kontury stałej amplitudy orbitalu molekularnego ψ_+ (równ. (14.8)), natomiast rysunek 14.15 ukazuje powierzchnię graniczną tego orbitalu. Podobne rysunki można z łatwością uzyskać za pomocą dostępnych komercyjnych programów komputerowych. Obliczenia takie są całkiem proste, wystarczy tylko wprowadzić wyrażenia matematyczne opisujące obydwa orbitale i pozwolić programowi wykonać resztę pracy. W tym konkretnym przypadku używamy

$$A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \quad B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \quad (14.9)$$

uwzględniając, iż r_A i r_B nie są niezależne (3)

$$r_B = (r_A^2 + R^2 - 2r_A R \cos \theta)^{1/2} \quad (14.10)$$

Dla tego wykresu przyjęto $N^2 = 0,31$ (przykład 14.2).

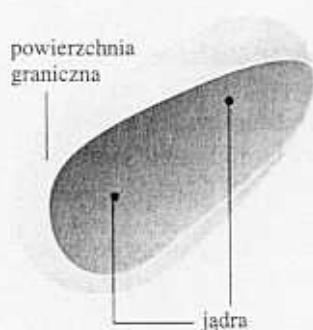


b) Orbitale wiążące

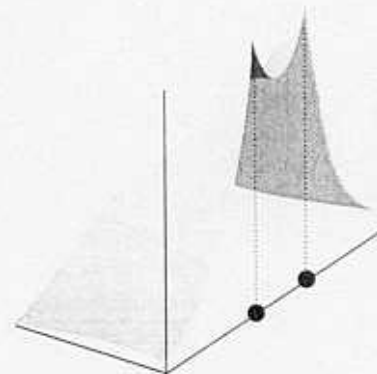
Zgodnie z interpretacją Borna, gęstość prawdopodobieństwa dla elektronu w jonie H_2^+ jest proporcjonalna do kwadratu modułu opisującej go funkcji falowej. Gęstość prawdopodobieństwa odpowiadająca funkcji falowej ψ_+ (rzeczywistej; równ. (14.8)) jest równa

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \quad (14.11)$$

Jej wykres przedstawiono na rysunku 14.16.



14.15 Powierzchnia graniczna orbitalu σ zamyka obszar, w którym prawdopodobieństwo znalezienia elektronów zajmujących ten orbital jest największe. Zwróć uwagę na cylindryczną symetrię tego orbitalu



14.16 Gęstość prawdopodobieństwa obliczona jako kwadrat funkcji falowej przedstawionej na rys. 14.14. Zwróć uwagę na skupienie gęstości prawdopodobieństwa w obszarze pomiędzy jądrami

Kiedy przyjrzymy się tej funkcji w obszarze międzyjądrowym, gdzie obydwa orbitale atomowe mają podobne amplitudy, dostrzeżemy istotną cechę gęstości prawdopodobieństwa. Zgodnie z równaniem (14.11) całkowita gęstość prawdopodobieństwa jest proporcjonalna do sumy następujących czynników:

1. A^2 — gęstości prawdopodobieństwa w przypadku, gdyby elektron był przypisany orbitalowi atomu A,
2. B^2 — gęstości prawdopodobieństwa w przypadku, gdyby elektron był przypisany orbitalowi atomu B,
3. $2AB$ — dodatkowego udziału w gęstości prawdopodobieństwa.

Ten ostatni czynnik, zwany **gęstością nakładania**, ma decydujące znaczenie, ponieważ reprezentuje on wzrost prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w obszarze między jądrami. Przyczynę tego wzrostu można przypisać konstruktywnej interferencji obydwu orbitali atomowych: amplituda każdego z nich jest w obszarze międzyjądrowym dodatnia, a zatem amplituda wypadkowa jest większa, niż gdyby elektron przypisany był tylko jednemu z orbitali atomowych.

Często będziemy powoływać się na wypływający stąd wniosek, iż *elektrony gromadzą się w obszarach, w których orbitale atomowe nakładają się i interferują w sposób konstruktywny*. Skupienie gęstości elektronowej w obszarze międzyjądrowym sytuuje elektron w miejscu, gdzie oddziałuje on silnie z obydwo jądrami. Energia cząsteczki jest więc niższa od energii rozdzielonych atomów, w których każdy elektron może silnie oddziaływać tylko z jednym jądrem.⁵

⁵Niestety, to zwyczajowe wyjaśnienie nie jest prawdopodobnie słuszne w przypadku (co najmniej) jonu H_2^+ , ponieważ przesunięcie elektronu z sąsiedztwa jądra do obszaru międzyjądrowego podwyższa jego energię potencjalną. Współczesne wyjaśnienie tego faktu, wciąż kontrowersyjne, jest bardziej subtelne i nie wynika z przedstawionego tu prostego ujęcia LCAO. Wydaje się, że przemieszczeniu elektronu do obszaru międzyjądrowego towarzyszy kurczenie się orbitali, które jest przyczyną wzrostu przyciągania pomiędzy elektronem i jądrem. Efekt ten przewyższa zmniejszenie przyciągania jądro–elektron, spowodowane przemieszczeniem elektronu do obszaru międzyjądrowego, tak że sumarycznie energia potencjalna się obniża. Energia kinetyczna elektronu również się zmienia, ponieważ zmienia się krzywizna funkcji falowej, lecz zmiana ta jest zdominowana przez zmianę energii potencjalnej.

W dalszej dyskusji siłę wiązania przypisujemy skupieniu gęstości elektronowej w obszarze międzyjądrowym. Pozostaje kwestią otwartą, czy w przypadku cząsteczek bardziej złożonych niż H_2^+ prawdziwym powodem obniżenia energii jest samo tylko skupienie gęstości, czy też jakiś pośrednio związany z tym efekt.



14.17 Schematyczna ilustracja interferencji konstruktywnej, występującej podczas nakładania się na siebie dwóch orbitali H_{1s} i utworzenia orbitalu wiążącego σ . Porównaj z rys. 14.14

Opisany powyżej orbital σ jest przykładem **orbitalu wiążącego**, czyli orbitalu, który — jeśli jest obsadzony — pomaga związać ze sobą obydwa atomy. Ten konkretny orbital oznaczany jest jako 1σ , gdyż jest to orbital σ o najniższej energii. Elektron znajdujący się na orbitalu σ nazywany jest **elektronem σ** ; gdy jest to jedyny elektron w cząsteczce (jak w przypadku stanu podstawowego H_2^+), wówczas jej konfigurację elektronową przedstawiamy jako $1\sigma^1$.

Wraz ze zmniejszaniem odległości międzyjądrowej R , począwszy od dużych wartości, energia orbitalu 1σ początkowo się obniża, ponieważ wraz ze wzrostem konstruktywnej interferencji orbitali atomowych gęstość elektronowa skupia się w obszarze międzyjądrowym (rys. 14.17). Przy małych odległościach jednakże, przestrzeń pomiędzy jądrami jest zbyt mała, aby mogła zachodzić tam znacząca akumulacja gęstości elektronowej. Ponadto odpychanie pomiędzy jądrami, którego wartość jest proporcjonalna do $1/R$, staje się wówczas bardzo duże. W rezultacie energia cząsteczki wzrasta na niewielkich odległościach międzyjądrowych i na krzywej energii potencjalnej pojawia się minimum. Obliczenia dla H_2^+ dają wartości $R_e = 130$ pm oraz $D_e = 1,77$ eV (171 kJ \cdot mol $^{-1}$); wartości doświadczalne tych wielkości wynoszą odpowiednio 106 pm i $2,6$ eV. Tak więc prezentowany tu prosty opis cząsteczki w ujęciu LCAO-MO, choć niedokładny, nie jest absurdalnie zły.

Uzasadnienie 14.3

Aby obliczyć energię orbitalu wiążącego, policzymy, podobnie jak w teorii wiązań walencyjnych, wartość oczekiwaną hamiltonianu. W tym przypadku jednak obliczenia znacznie się upraszczają, ponieważ w układzie obecny jest tylko jeden elektron, a zatem brak jest całek opisujących odpychanie pomiędzy elektronami. Wartość oczekiwana hamiltonianu (równ. (14.7)) wynosi

$$E_{\pm} = E_{H_{1s}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j \pm k}{1 \pm S} \quad (14.12)$$

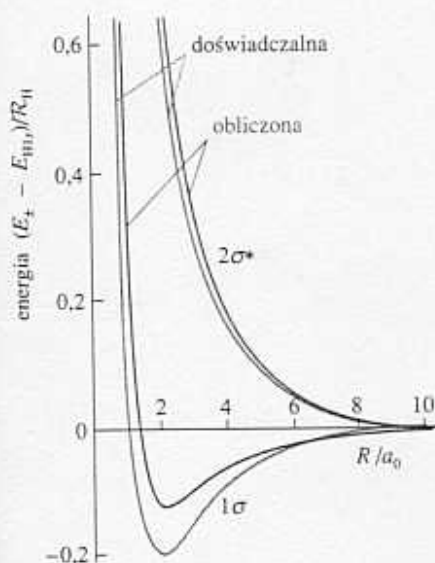
(W wyrażeniu tym uwzględniliśmy energie obydwu kombinacji liniowych danych równaniem (14.8); górne symbole działań będą się od teraz odnosić do orbitalu wiążącego). Całki pojawiające się w tym wzorze są to

$$S = \int AB \, d\tau = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{A^2}{r_B} \, d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\} \quad (14.13)$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{AB}{r_A} \, d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

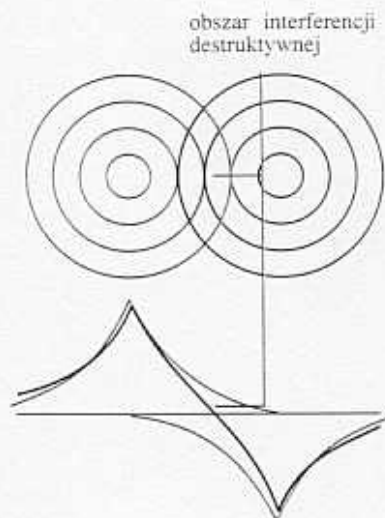
Wszystkie te trzy całki są dodatnie i maleją wykładniczo do zera dla bardzo dużych odległości międzyjądrowych. Całka j jest miarą oddziaływania pomiędzy jądrem a gęstością elektronową skupioną wokół drugiego jądra; k jest miarą oddziaływania pomiędzy jądrem a nadmiarową gęstością w obszarze międzyjądrowym, wynikającą z nakładania się orbitali atomowych. Wykorzystując matematyczny pakiet programów komputerowych, można z łatwością wykreślić energię jako funkcję R (rys. 14.18)



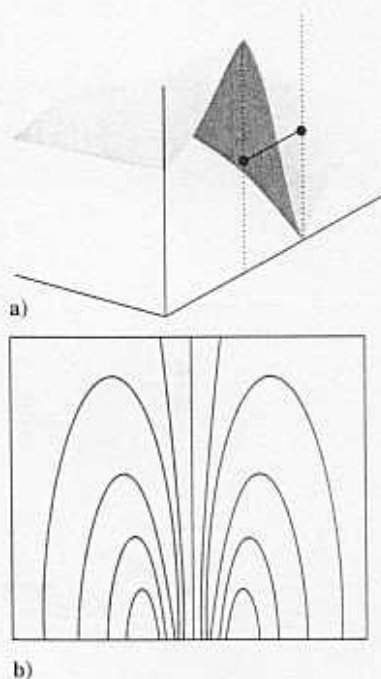
14.18 Obliczone i wyznaczone doświadczalnie krzywe energii potencjalnej zjonizowanej cząsteczki wodoru

c) Orbitale antywiązące

Kombinacji liniowej ψ_- (równ. (14.8)) odpowiada wyższa energia niż kombinacji ψ_+ . Ponieważ orbital ten jest również orbitalem typu σ , oznaczamy go 2σ . Orbital



14.19 Schematyczna ilustracja interferencji destruktywnej, występującej podczas nakładania się na siebie orbitali H_{1s} i utworzenia antywiążącego orbitalu σ^* . Porównaj z rys. 14.20



14.20 a) Amplituda antywiążącego orbitalu molekularnego zjonizowanej cząsteczki wodoru w płaszczyźnie obydwu jąder oraz b) wykres konturowy tej amplitudy. Zwróć uwagę na obecność płaszczyzny węzłowej w obszarze międzyjądrowym

ten ma w obszarze międzyjądrowym płaszczyznę węzłową, na której orbitale A i B wzajemnie się znoszą (rys. 14.19 i 14.20). Gęstość prawdopodobieństwa wynosi

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB) \quad (14.14)$$

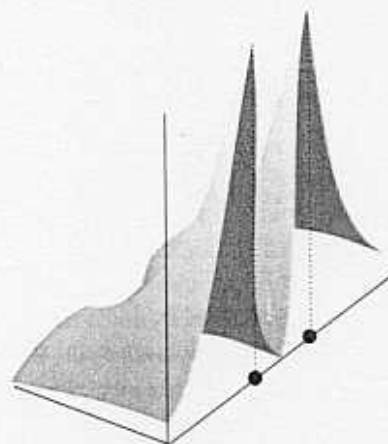
W tym przypadku występuje zmniejszenie gęstości prawdopodobieństwa w obszarze pomiędzy jądrami, spowodowane obecnością czynnika $-2AB$ (rys. 14.21); z fizycznego punktu widzenia oznacza to, że w obszarze nakładania się orbitali atomowych zachodzi interferencja destruktywna. Najistotniejszą różnicą pomiędzy funkcjami ψ_- i ψ_+ jest obecność płaszczyzny węzłowej w ψ_- , na której amplitudy obydwu orbitali dokładnie wzajemnie się wygaszają. Fizycznie oznacza to, iż elektron zajmujący ten orbital nie może znaleźć się w żadnym punkcie tej płaszczyzny.

Orbital 2σ jest przykładem **orbitalu antywiążącego**, czyli orbitalu, który — jeśli jest obsadzony — przyczynia się do zmniejszenia spójności między atomami i podwyższenia energii cząsteczki w stosunku do energii rozdzielonych atomów. Orbitale antywiązące oznacza się często za pomocą gwiazdki (*), tak więc ten konkretny orbital można zapisać jako $2\sigma^*$ (co czyta się „dwa sigma z gwiazdką”).

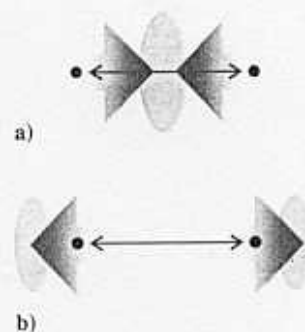
Destabilizujące działanie elektronu antywiążącego wynika częściowo z faktu, iż jest on wyłączony z obszaru międzyjądrowego, a zatem znajduje się przeważnie poza obszarem wiązania. W rezultacie, podczas gdy elektron wiążący powoduje wzajemne zbliżenie obydwu jąder, elektron antywiązący je od siebie odciąga (rys. 14.22). Rysunek 14.18 ukazuje również inną prawidłowość, którą wykorzystamy później: $|E_- - E_{H_{1s}}| > |E_+ - E_{H_{1s}}|$, co oznacza, że antywiązące działanie orbitalu antywiążącego jest silniejsze od wiążącego działania orbitalu wiążącego. Efekt ten jest po części wynikiem odpychania pomiędzy jądrami ($e^2/4\pi\epsilon_0 R$), które powoduje podwyższenie energii obydwu orbitali.

14.5 Struktura cząsteczek dwuatomowych

W rozdziale 13 wykorzystaliśmy wodoropodobne orbitale atomowe, aby posługując się zasadą rozbudowy powłok elektronowych, wyprowadzić konfiguracje elektronowe

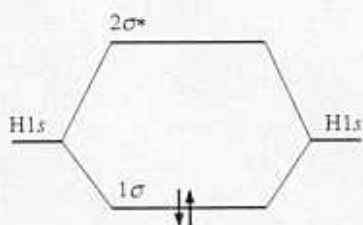


14.21 Gęstość prawdopodobieństwa obliczona jako kwadrat funkcji falowej przedstawionej na rys. 14.20. Zwróć uwagę na eliminację gęstości elektronowej z obszaru międzyjądrowego



14.22 Częściowe wyjaśnienie pochodzenia efektu wiążącego i antywiążącego.

a) W przypadku orbitalu wiążącego jądra są przyciągane przez gęstość elektronową skupioną w obszarze międzyjądrowym.
b) W przypadku orbitalu antywiążącego jądra są przyciągane przez gęstość elektronową zlokalizowaną poza obszarem wiązania



14.23 Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych utworzonych w wyniku nałożenia się na siebie orbitali $1s$; odstęp między poziomami odpowiada różnicy energii wyznaczonej dla równowagowej długości wiązania. Konfigurację elektronową stanu podstawowego H_2 uzyskuje się, umieszczając obydwaj elektrony na najniższym położonym orbitalu (tj. na orbitalu wiążącym)

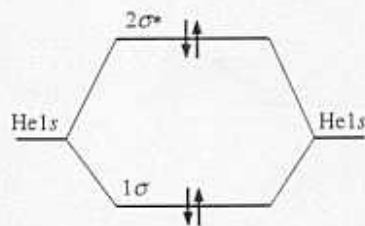
stanu podstawowego atomów wieloelektronowych. Obecnie postąpimy tak samo w stosunku do wieloelektronowych cząsteczek dwuatomowych, wykorzystując w tym celu orbitale molekularne jonu H_2^+ . Ogólna zasada postępowania polega na skonstruowaniu orbitali molekularnych poprzez kombinację dostępnych orbitali atomowych. Elektrony dostarczane przez atomy rozmieszcza się następnie na tych orbitalach w taki sposób, aby osiągnąć najniższą energię całkowitą, uwzględniając przy tym ograniczenie wynikające z zakazu Pauliego mówiącego, że pojedynczy orbital może zostać zajęty przez co najwyżej dwa elektrony (wtedy ich spiny muszą być sparowane). Podobnie jak w przypadku atomów, gdy dostępnych jest kilka zdegenerowanych orbitali molekularnych, umieszczamy po jednym elektronie na każdym z tych orbitali, zanim obsadzimy którykolwiek z nich dwukrotnie (minimalizuje to odpychanie pomiędzy elektronami). Uwzględniamy również regułę Hunda (p. 13.4d), która mówi, iż jeśli elektrony zajmują różne orbitale zdegenerowane, to niższą energię uzyskuje się, gdy spiny tych elektronów są ustawione równolegle.

a) Cząsteczka wodoru i helu

Rozważmy H_2 , najprostszą wieloelektronową cząsteczkę dwuatomową. Każdy z atomów H wnosi w udziale jeden orbital $1s$ (podobnie jak w H_2^+), możemy więc, w sposób opisany uprzednio, utworzyć z nich orbitale 1σ i $2\sigma^*$. Energie tych orbitali, dla doświadczalnie wyznaczonej odległości międzyjądrowej, zostały przedstawione na **diagramie poziomów energetycznych orbitali molekularnych** (rys. 14.23). Zauważmy, że z dwóch orbitali atomowych można utworzyć dwa orbitale molekularne. Ogólniej, z N orbitali atomowych utworzyć można N orbitali molekularnych.

Obydwaj elektrony, które muszą zostać rozmieszczone, mogą po sparowaniu spinów zająć orbital 1σ . Konfiguracją stanu podstawowego jest zatem $1\sigma^2$ i atomy połączone są wiązaniem utworzonym przez parę elektronową na wiążącym orbitalu σ . Podejście to pokazuje, iż para elektronowa, stanowiąca centralny punkt koncepcji wiązania chemicznego Lewisa, oznacza maksymalną liczbę elektronów, jaka może znaleźć się na orbitalu wiążącym.

Analogiczne rozumowanie pokazuje, dlaczego hel nie tworzy cząsteczek dwuatomowych.⁶ Każdy z atomów He wnosi w udziale jeden orbital $1s$, można z nich zatem utworzyć orbitale molekularne 1σ i $2\sigma^*$. Chociaż orbitale te różnią się w szczegółach od analogicznych orbitali cząsteczki H_2 , ich ogólny kształt jest taki sam i w dalszej dyskusji możemy posłużyć się takim samym, pod względem jakościowym, diagramem poziomów energetycznych. Na orbitalach tych muszą zostać rozmieszczone cztery elektrony. Dwa z nich mogą zająć orbital 1σ , całkowicie go zapelniając, kolejne dwa muszą więc znaleźć się na orbitalu $2\sigma^*$ (rys. 14.24). Konfiguracją stanu podstawowego cząsteczki He_2 jest zatem $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$. Widzimy więc, że tworzy się jedno wiązanie i jedno „antywiązanie”. Ponieważ jednak „antywiązanie” jest nieco silniej antywiązące, niż wiązanie jest wiążące, cząsteczka He_2 ma wyższą energię niż rozdzielone atomy, jest więc ona w stosunku do nich niestabilna.



14.24 Konfiguracja elektronowa stanu podstawowego hipotetycznej cząsteczki He_2 przewiduje obecność dwóch elektronów wiążących oraz dwóch antywiązących. Cząsteczka ma energię wyższą od rozdzielonych atomów, jest ona zatem niestabilna

b) Rząd wiązania

Miarą sumarycznego wiązania w cząsteczce dwuatomowej jest **rząd wiązania**, b

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad [14.15]$$

gdzie n jest liczbą elektronów na orbitalach wiążących, a n^* - liczbą elektronów na

⁶Dwuatomowe „cząsteczki” helu otrzymano całkiem niedawno; składają się one z dwóch atomów, utrzymywanych słabymi siłami van der Waalsa (siły te zostały omówione w rozdziale 22).

Tabela 14.2* Długości wiązań

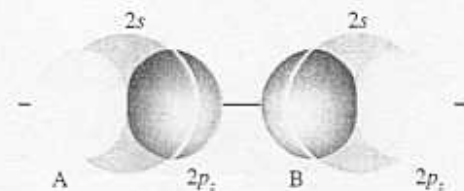
Wiązanie	Rząd	R_e/pm
HH	1	74,14
NN	3	109,76
HCl	1	127,45
CH	1	114
CC	1	154
CC	2	134
CC	3	120

*Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika. Liczby wydrukowane kursywą są wartościami średnimi dla cząsteczek wieloatomowych.

Tabela 14.3* Energie dysocjacji wiązań

Wiązanie	Rząd	$D_e/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HH	1	432,1
NN	3	941,7
HCl	1	427,7
CH	1	435
CC	1	368
CC	2	720
CC	3	962

*Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika. Liczby wydrukowane kursywą są wartościami średnimi dla cząsteczek wieloatomowych.



14.25 Zgodnie z teorią orbitali molekularnych w tworzeniu orbitalu σ biorą udział wszystkie orbitale atomowe o odpowiedniej symetrii. W przypadku dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków drugiego okresu orbitalami takimi są dwa orbitale $2s$ oraz dwa orbitale $2p_z$. Z tych czterech orbitali atomowych można skonstruować cztery orbitale molekularne

orbitalach antywiązących. Każda para elektronowa na orbitalu wiążącym zwiększa zatem rząd wiązania o 1, a każda para elektronowa na orbitalu antywiązącym obniża b o 1. Dla cząsteczki H_2 , $b = 1$, co odpowiada pojedynczemu wiązaniu $\text{H}-\text{H}$. W cząsteczce He_2 , $b = 0$, i w tym przypadku wiązanie się nie utworzy.

Jak zobaczymy, rząd wiązania jest użytecznym parametrem przy omawianiu charakterystyki wiązań z uwagi na jego ścisły związek z długością i siłą wiązania.

Im większy jest rząd wiązania pomiędzy atomami danej pary pierwiastków, tym to wiązanie jest krótsze i silniejsze.

W tabeli 14.2 podano niektóre typowe wartości długości wiązań dla cząsteczek dwu- i wieloatomowych. Siła wiązania mierzona jest **energiami dysocjacji wiązania**, D_e , czyli energią potrzebną do rozsunienia atomów na nieskończoną odległość.⁷ Niektóre doświadczalnie wyznaczone wartości energii dysocjacji zawarte zostały w tabeli 14.3.

c) Cząsteczki dwuatomowe pierwiastków drugiego okresu

Zobaczymy teraz, jak przedstawione uprzednio koncepcje można zastosować do ogólnego przypadku dwuatomowych cząsteczek homojądrowych. W podstawowym ujęciu, do tworzenia orbitali molekularnych używa się jedynie orbitali atomowych powłok walencyjnych.

W drugim okresie orbitalami walencyjnymi są $2s$ i $2p$. Ogólna zasada teorii orbitali molekularnych głosi, że w tworzeniu orbitalu molekularnego biorą udział wszystkie orbitale atomowe o odpowiadającej mu symetrii. Tak więc, aby zbudować orbital σ , tworzymy liniową kombinację wszystkich orbitali atomowych, które wykazują cylindryczną symetrię względem osi łączącej jądra. Orbitalami takimi są $2s$ i $2p_z$ każdego z atomów (rys. 14.25). Stąd ogólna postać orbitalu σ , który można z nich utworzyć, dana jest wyrażeniem

$$\psi = c_{A2s}\psi_{A2s} + c_{B2s}\psi_{B2s} + c_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\psi_{B2p_z} \quad (14.16)$$

Z tych czterech orbitali atomowych można zbudować, poprzez odpowiedni dobór współczynników c , cztery orbitale molekularne o symetrii σ .

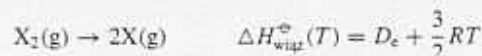
Sposób obliczania tych współczynników przedstawimy w p. 14.7. Na obecnym etapie obierzemy prostszą drogę i przyjmijemy, że z powodu wyraźnej różnicy energii orbitali $2s$ i $2p_z$ orbitale te można rozpatrywać oddzielnie. Innymi słowy, cztery orbitale σ potraktujemy w przybliżeniu jako należące do dwóch odrębnych grup, z których jedna zawiera dwa orbitale molekularne o postaci

$$\psi = c_{A2s}\psi_{A2s} + c_{B2s}\psi_{B2s} \quad (14.17a)$$

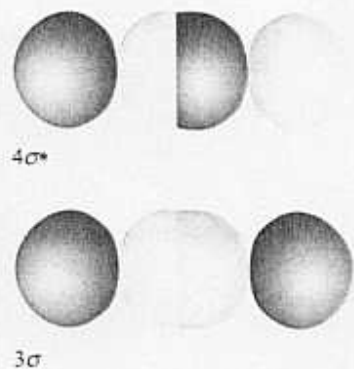
a w skład drugiej wchodzi dwa orbitale

$$\psi = c_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\psi_{B2p_z} \quad (14.17b)$$

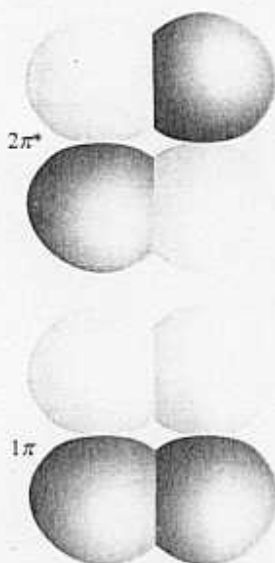
⁷Energie dysocjacji wiązań są powszechnie wykorzystywane w cyklach termodynamicznych zamiast entalpii wiązań, ΔH^\ominus . Na podstawie rozumowania analogicznego do zastosowanego w uzasadnieniu 13.9, dotyczącego entalpii jonizacji, można zapisać, że



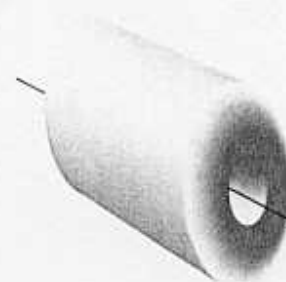
Aby wyprowadzić tę zależność, przyjęliśmy, że molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem dla X_2 wynosi $\frac{7}{2}R$, ponieważ jest ona udziałem dwóch rotacyjnych oraz trzech translacyjnych stopni swobody.



14.26 Schematyczna ilustracja obrazująca tworzenie się wiążącego i antywiążącego orbitalu σ w wyniku nałożenia się na siebie orbitali p



14.27 Schematyczna ilustracja struktury wiążącego i antywiążącego orbitalu molekularnego π



14.28 W cząsteczce liniowej gęstość elektronowa odpowiadająca orbitalowi π charakteryzuje się cylindryczną symetrią względem osi łączącej obydwie jądra

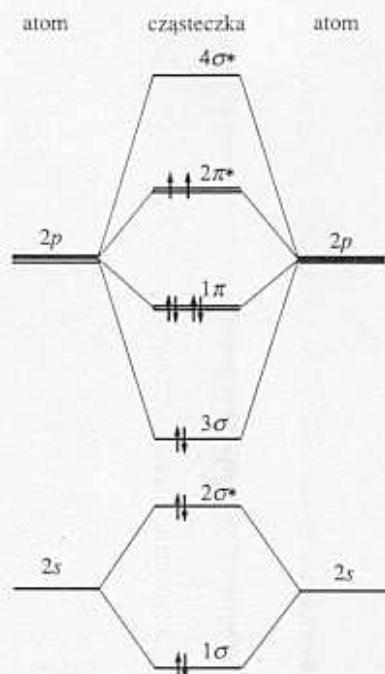
Ponieważ atomy A i B są identyczne, energie ich orbitali $2s$ są takie same, więc współczynniki rozwinięcia są sobie równe (z wyjątkiem możliwej różnicy znaku); prawdziwe jest to również dla orbitali $2p_z$. Dlatego orbitale w obydwu tych grupach przybierają postać $\psi_{A2s} \pm \psi_{B2s}$ oraz $\psi_{A2p_z} \pm \psi_{B2p_z}$.

Nałożenie się na siebie orbitali $2s$ obydwu atomów prowadzi do utworzenia wiążącego oraz antywiążącego orbitalu σ (odpowiednio 1σ i $2\sigma^*$) w dokładnie taki sam sposób, jak widzieliśmy to na przykładzie orbitali $1s$. Obydwa orbitale $2p_z$, skierowane wzdłuż osi łączącej obydwie jądra, silnie się nakładają. Mogą one interferować konstruktywnie lub destruktywnie, dając odpowiednio wiążący lub antywiązący orbital σ (rys. 14.26). Orbitale te oznacza się odpowiednio 3σ i $4\sigma^*$. Zwróćmy uwagę, że w ogólnym przypadku numeracja orbitali idzie w parze z ich wzrastającą energią.⁸

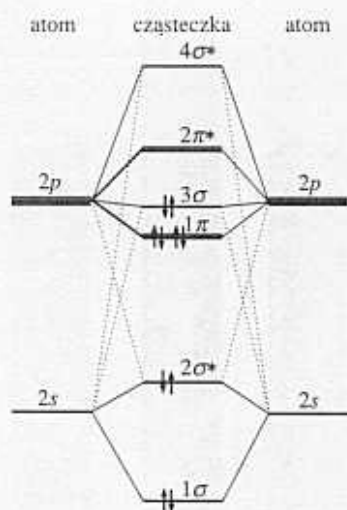
d) Orbitale π

Rozważmy teraz orbitale $2p_x$ i $2p_y$ każdego z atomów. Orbitale te są prostopadłe do osi cząsteczki i mogą nakładać się na siebie bokiem. Nakładanie to może być konstruktywne lub destruktywne, dając w wyniku wiążący lub antywiązący orbital π (rys. 14.27). Oznaczenie π jest analogiczne do oznaczenia p , używanego w odniesieniu do atomów, ponieważ orbital π , jeśli patrzeć na niego wzdłuż osi cząsteczki, wyglądem przypomina orbital p i odpowiada mu jednostkowa wartość orbitalnego momentu pędu względem tej osi. Dwa orbitale $2p_x$, nakładając się na siebie, dają wiążący i antywiązący orbital π_x , a nałożenie się dwóch orbitali $2p_y$ prowadzi do utworzenia dwóch orbitali π_y . Wiążące orbitale π_x i π_y są zdegenerowane, podobnie jak ich antywiązące odpowiedniki. Ścisłej biorąc, ponieważ mamy do czynienia z cząsteczkami o symetrii cylindrycznej, powinniśmy rozważać postacie zespolone orbitali p ; jedną, odpowiadającą obrotowi wokół osi w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara, i drugą, odpowiadającą obrotowi w kierunku przeciwnym. Tak więc

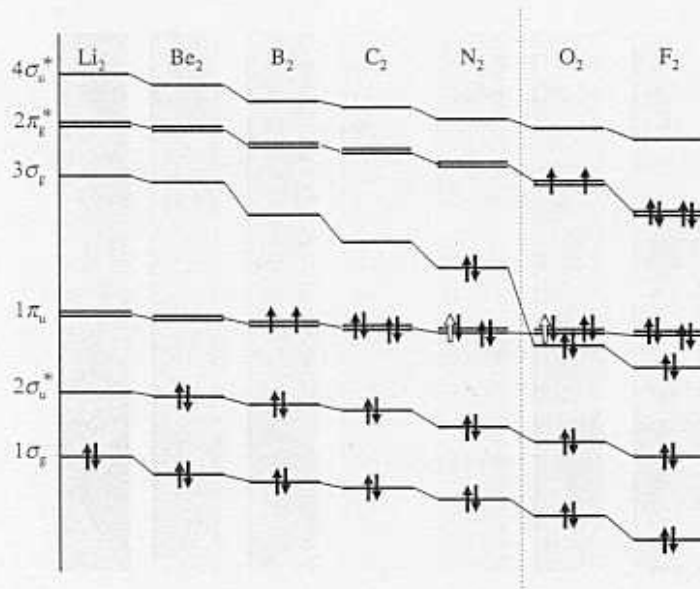
⁸Według alternatywnej notacji, symboli 1σ i 2σ używa się do oznaczenia orbitali molekularnych utworzonych z orbitali rdzenia $1s$; rozważane przez nas orbitale byłyby wtedy oznaczone numerami od 3 do 6. Nie bierzemy jednak pod uwagę orbitali molekularnych utworzonych z orbitali rdzeni atomowych.



14.29 Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych. Jak zaznaczono w tekście, diagram ten stosuje się do cząsteczek O_2 oraz F_2



14.31 Alternatywny diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dwuatomowych cząsteczek homojądrowych. Jak zaznaczono w tekście, diagram ten stosuje się do cząsteczek dwuatomowych aż do N_2 włącznie



14.30 Zróżnicowanie energii orbitalnych dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków drugiego okresu. Użycie indeksów g i u zostanie objaśnione później (p. 14.6a)

tworzymy funkcję $\pi_{\pm} \propto p_x \pm ip_y$, odpowiadającą orbitalnemu momentowi pędu $\lambda\hbar$ dla $\lambda = \pm 1$. Każdy orbital zespolony podobny jest do cylindrycznego torusa (rys. 14.28). Chociaż zwyczajowo rysuje się część rzeczywistą orbitali, należy pamiętać, że każdemu orbitalowi π cząsteczki liniowej odpowiada cylindryczny rozkład ładunku.

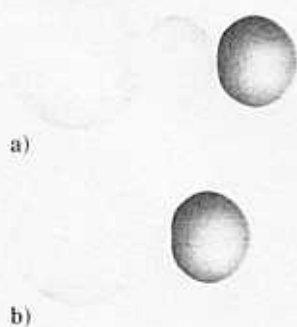
W niektórych przypadkach orbitale π są słabiej wiążące od orbitali σ , ponieważ maksimum ich nakładania ma miejsce poza osią cząsteczki. Ta ich względna słabość sugeruje, iż diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych powinien mieć postać taką, jak na rys. 14.29. Musimy jednakże pamiętać, że diagram ten skonstruowaliśmy, opierając się na założeniu, że orbitale $2s$ i $2p_z$ wnoszą wkład do dwóch odrębnych grup orbitali molekularnych, podczas gdy w rzeczywistości wszystkie te cztery orbitale atomowe wspólnie uczestniczą w tworzeniu czterech orbitali σ . Dlatego też nie ma gwarancji, że taka właśnie kolejność poziomów energetycznych zostanie zachowana. Wyniki doświadczalne (uzyskane metodami spektroskopowymi) oraz szczegółowe obliczenia wskazują, że kolejność przedstawiona na rys. 14.31 jest słuszna dla cząsteczek aż do N_2 włącznie, ta zaś przedstawiona na rys. 14.29 odpowiada cząsteczkom O_2 i F_2 . Względna kolejność poziomów zależy od odległości między poziomami $2s$ i $2p$ atomów, która zwiększa się wzdłuż okresu. Wynikające stąd „przełączenie” kolejności poziomów zachodzi w pobliżu N_2 .

e) Całka nakładania

Miarą nakładania się dwóch orbitali atomowych różnych atomów jest **całka nakładania (nakrywania), S**

$$S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau \quad [14.18]$$

Jeżeli orbital atomowy ψ_A atomu A przyjmuje małe wartości wszędzie tam, gdzie orbital ψ_B atomu B przyjmuje wartości duże, lub na odwrót, to iloczyn ich amplitud



14.32 a) Gdy przenikają się orbitale należące do atomów znajdujących się w dużej odległości od siebie, wartości funkcji falowych w obszarze przenikania są małe, więc S przyjmuje niewielką wartość. b) Gdy atomy zbliżą się do siebie, obydwa orbitale mają znaczne amplitudy w obszarze przenikania i wartość S może zbliżyć się do 1. Zwróć uwagę, że wartość S znacznie ponownie maleje, gdy atomy zbliżą się do siebie na odległość mniejszą od pokazanej na rysunku, ponieważ wtedy obszar ujemnej amplitudy orbitalu p znacznie pokrywa się z obszarem dodatniej amplitudy orbitalu s . Gdy środki ciężkości obydwu atomów pokrywają się, wtedy $S = 0$

jest wszędzie mały i całka nakładania — suma takich iloczynów — przyjmuje niewielką wartość (rys. 14.32). Jeżeli zaś ψ_A i ψ_B przyjmują jednocześnie duże wartości w pewnym obszarze przestrzeni, to wartość S może być duża. Jeżeli te dwa orbitale atomowe są unormowane i identyczne (np. orbital $1s$ tego samego atomu), wtedy $S = 1$. Dla niektórych przypadków można podać proste wyrażenia na całki nakładania i narysować wykres zmiany S jako funkcji długości wiązania (rys. 14.33). Z wykresu tego wynika, że dla dwóch orbitali $1s$ w H_2^+ , przy równowagowej długości wiązania, $S = 0.59$, co jest niezwykle dużą wartością. Typowe wartości dla orbitali o $n = 2$ zawierają się w przedziale od 0,2 do 0,3.

Rozważmy teraz sytuację, gdy orbital s przenika się z orbitalem p_x innego atomu w sposób przedstawiony na rys. 14.34. Całka nakładania w obszarze, w którym iloczyn orbitali jest dodatni, dokładnie znosi się z całką w obszarze, w którym iloczyny te przyjmują wartości ujemne, tak więc sumarycznie $S = 0$. Dlatego też przy takim ustawieniu orbitali s i p nie ma wypadkowego nakładania.

f) Struktura dwuatomowych cząsteczek homojądrowych

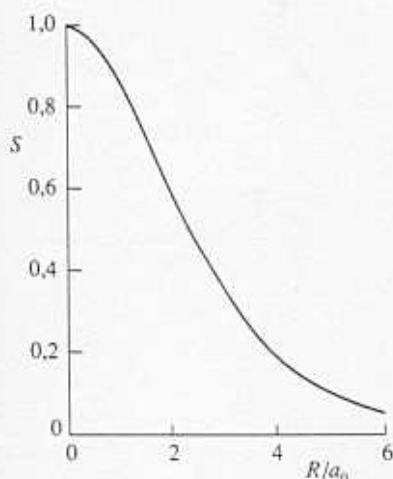
Ogólny schemat orbitali atomowych powłok walencyjnych pierwiastków drugiego okresu przedstawiono po lewej i prawej stronie diagramów poziomów energetycznych orbitali molekularnych (rys. 14.29 oraz 14.31). Linie w części środkowej odpowiadają energiom orbitali molekularnych, które mogą się utworzyć w wyniku nakładania się orbitali atomowych: z ośmiu orbitali powłoki walencyjnej (po cztery od każdego atomu) można utworzyć osiem orbitali molekularnych. Ustaliwszy te orbitale, możemy określić konfigurację stanu podstawowego cząsteczek przez obsadzanie kolejnych orbitali odpowiednią liczbą elektronów zgodnie z zasadą rozbudowy powłok elektronowych. Aniony, jak np. jon nadtlenkowy O_2^{2-} , wymagają większej liczby elektronów niż macierzysta cząsteczka obojętna, kationy zaś (jak np. O_2^+) — mniejszej.

Rozważmy cząsteczkę N_2 , mającą 10 elektronów walencyjnych. Dla tej cząsteczki wykorzystujemy diagram z rys. 14.31. Dwa elektrony parują się, zajmują i całkowicie zapełniają orbital 1σ ; następne dwa zapełniają orbital $2\sigma^*$. Pozostaje sześć elektronów. Mamy dwa orbitale 1π , na których można umieścić cztery elektrony. Ostatnie dwa zajmują więc orbital 3σ . Konfiguracja stanu podstawowego N_2 ma zatem postać $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$, a rząd wiązania wynosi: $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Rząd wiązania jest zgodny ze strukturą Lewisa cząsteczki azotu ($:N \equiv N:$), jak również z dużą wartością energii dysocjacji cząsteczki ($942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

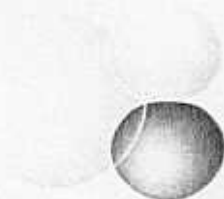
Konfiguracja elektronowa stanu podstawowego cząsteczki O_2 , o 12 elektronach walencyjnych, oparta jest na diagramie z rys. 14.29 i ma postać $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$. Rząd wiązania wynosi 2. Jednakże, zgodnie z zasadą rozbudowy powłok elektronowych, dwa elektrony $2\pi^*$ zajmują różne orbitale: jeden z nich znajdzie się na orbitalu $2\pi_x^*$, a drugi na $2\pi_y^*$. Ponieważ elektrony te znajdują się na różnych orbitalach, ich spiny będą równoległe. Pozwala nam to przewidzieć, że cząsteczka O_2 będzie miała wypadkowy spin $S = 1$, a zatem, używając terminologii wprowadzonej w p. 13.7, będzie w stanie trypletowym. Ponieważ spin elektronowy jest źródłem momentu magnetycznego, możemy również przewidzieć, że tlen powinien mieć właściwości paramagnetyczne.⁹ Konkluzja ta, nie przewidywana przez teorię wiązań walencyjnych, znalazła potwierdzenie eksperymentalne.

Cząsteczka F_2 ma o dwa elektrony więcej niż O_2 . Jej konfiguracja ma zatem postać $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$, a rząd wiązania $b = 1$. Wnioskujemy stąd, że w cząsteczce F_2

⁹Substancje paramagnetyczne (paramagnetyki) są wciągane do pola magnetycznego, diamagnetyki natomiast są z niego wypychane. Właściwości paramagnetyczne, rzadziej występujące, są wynikiem obecności w cząsteczce niesparowanych elektronów. Obydwie te właściwości zostały bardziej szczegółowo omówione w p. 22.6.



14.33 Całka nakładania, S , dwóch orbitali $1s$ jako funkcja odległości międzyjądrowej R



14.34 Całkowite nakładanie się orbitali p i s przy takiej ich wzajemnej orientacji jest równe zeru ($S = 0$) dla każdej odległości międzyjądrowej

obecne jest wiązanie pojedyncze, co odpowiada jej strukturze Lewisa. Niski rząd wiązania jest również zgodny z niską energią dysocjacji tej cząsteczki ($154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Hipotetyczna cząsteczka neonu Ne_2 ma o kolejne dwa elektrony więcej; jej konfiguracja przedstawia się następująco: $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4} 4\sigma^{*2}$ i $b = 0$. Zerowy rząd wiązania potwierdza fakt występowania neonu w postaci atomowej.

Przykład 14.3 Ocena względnej siły wiązań w cząsteczkach i jonach

Oceń, czy jon N_2^+ będzie miał wyższą, czy niższą energię dysocjacji niż N_2 .

Metoda Ponieważ cząsteczka o wyższym rzędzie wiązania będzie miała najprawdopodobniej wyższą energię dysocjacji, porównajmy konfiguracje elektronowe obydwu cząsteczek oraz obliczmy rzędy ich wiązań.

Odpowiedź Na podstawie rys. 14.31 znajdujemy konfiguracje elektronowe i rzędy wiązań

$$\text{N}_2 \quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 \quad b = 3$$

$$\text{N}_2^+ \quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1 \quad b = 2\frac{1}{2}$$

Ponieważ kation ma niższy rząd wiązania, spodziewamy się, że będzie miał on również niższą energię dysocjacji.

Komentarz Doświadczalne energie dysocjacji wynoszą: $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla N_2 oraz $842 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla N_2^+ .

Zadanie 14.4 W przypadku której z cząsteczek: F_2 czy F_2^+ , można oczekiwać wyższej energii dysocjacji ?

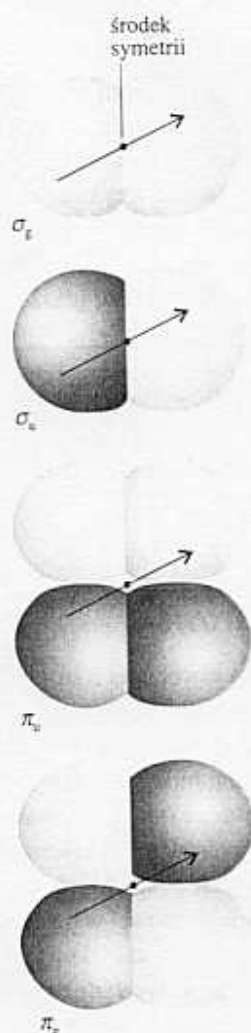
[F_2^+]

14.6 Więcej na temat notacji

Zobaczyliśmy, jak oznaczają się orbitale molekularne, uwzględniając ich symetrię względem obrotu wokół osi cząsteczki. Inne cechy symetrii orbitali również mogą być wykorzystane. Jak zobaczymy w następnych rozdziałach, oznaczeń symetrii używa się przy formułowaniu reguł wyboru w spektroskopii molekularnej. Oznaczenia symetrii są opisane szczegółowo w rozdziale 15, gdzie poniższe uwagi zostały znacznie rozszerzone.

a) Parzystość

Orbitale molekularne dwuatomowych cząsteczek homojądrowych są oznaczane indeksami g lub u , określającymi ich **parzystość**, tj. ich zachowanie względem inwersji. Aby rozstrzygnąć, czy orbital jest parzysty, wybierzmy dowolny punkt w obrębie dwuatomowej cząsteczki homojądrowej i określmy znak orbitalu w tym punkcie. Następnie w myśli przemieścimy się od wybranego punktu, wzdłuż prostej przechodzącej przez środek cząsteczki, aż do punktu po przeciwległej stronie, położonego w tej samej odległości od środka cząsteczki; operacja taka nazywa się **inwersją**, a ów centralny punkt cząsteczki nosi nazwę **środku symetrii (inwersji)** (rys. 14.35). Jeżeli w obydwu



14.35 Orbital jest parzysty (g), jeśli nie zmienia znaku pod wpływem inwersji względem środka symetrii cząsteczki, a nieparzysty (u), jeśli jego znak ulega zmianie. Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe nie mają środka symetrii, zatem w ich przypadku nie można stosować klasyfikacji g i u

punktach znak orbitalu jest taki sam, orbital jest parzysty i oznacza się go symbolem g (niem. *gerade* — parzysty). Jeśli zaś w punktach tych orbital przyjmuje przeciwne znaki, orbital ten jest nieparzysty i jest oznaczany indeksem u (niem. *ungerade* — nieparzysty). Oznaczenia parzystości stosują się wyłącznie do dwuatomowych cząsteczek homojądrowych, gdyż dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe (jak np. HCl) nie mają środka symetrii.

Rysunek 14.35 pokazuje, że wiązący orbital σ jest parzysty, oznaczamy go więc σ_g ; antywiązący orbital σ jest nieparzysty i zapisujemy go jako σ_u . Wiazący orbital π jest nieparzysty i oznaczamy go jako π_u , natomiast antywiązący orbital π jest parzysty, więc oznaczamy go jako π_g .¹⁰

b) Symbole termów

Symbole termów cząsteczek liniowych (analogów symboli 2P itp., używanych w odniesieniu do atomów) tworzy się podobnie jak w przypadku atomów, należy tu jednak zwrócić uwagę na składową wypadkową orbitalnego momentu pędu względem osi cząsteczki, $\Lambda\hbar$. Wartość $|\Lambda|$ oznaczana jest symbolami $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ dla $|\Lambda|$ równego odpowiednio 0, 1, 2, ... Symbole te są analogiczne do oznaczeń S, P, D, ... stosowanych dla atomów.

Wartość Λ jest sumą wartości λ dla poszczególnych elektronów cząsteczki.¹¹ Pojedynczemu elektronowi na orbitalu σ odpowiada $\lambda = 0$; orbital ten ma symetrię cylindryczną i jego część kątowna nie ma węzłów wzdłuż osi łączącej obydwa jądra. Dlatego też, jeśli jest to jedyny elektron w cząsteczce, $\Lambda = 0$. Symbolem termu dla H_2^+ jest zatem Σ . Tak samo jak dla atomów używa się indeksu górnego o wartości $2S + 1$ w celu oznaczenia multipletowości termu. W tym przypadku, ponieważ w cząsteczce obecny jest tylko jeden elektron, $S = s = \frac{1}{2}$ i term ten oznaczany jest symbolem $^2\Sigma$ (term dubletowy). Wypadkową parzystość termu podaje się jako prawy dolny indeks. W przypadku większej liczby elektronów oblicza się ją zgodnie z regułą

$$g \cdot g = g \quad u \cdot u = g \quad u \cdot g = u \quad (14.19)$$

(Regułę tę można wyprowadzić, przyjmując, że $g = +1$ i $u = -1$). Jedyny zajęty orbital w cząsteczce H_2^+ jest parzysty (g), zatem jej term jest również parzysty (g) i jego pełny zapis ma postać $^2\Sigma_g$. Symbolem termu dla jakiegokolwiek dwuatomowej cząsteczki homojądrowej o zamkniętej powłoce jest $^1\Sigma_g$, ponieważ wypadkowy spin wynosi zero (wszystkie elektrony są sparowane), zamknięta powłoka nie wnosi przyczynku do orbitalnego momentu pędu, a całkowita parzystość jest typu g.

Elektron π cząsteczki dwuatomowej ma jednostkową wartość orbitalnego momentu pędu względem osi cząsteczki ($\lambda = \pm 1$) i, jeśli jest to jedyny elektron poza zamkniętą powłoką, cząsteczce tej odpowiada term Π . Jeśli w cząsteczce obecne są dwa elektrony π (jak np. w O_2), to symbolem jej termu może być Σ (gdy elektrony te poruszają się w przeciwnych kierunkach, co ma miejsce w przypadku, gdy zajmują one różne orbitale π , jeden o $\lambda = +1$, a drugi o $\lambda = -1$) lub Δ (jeśli elektrony poruszają się w tym samym kierunku, tzn. gdy zajmują one ten sam orbital π , np. o $\lambda = +1$). W cząsteczce O_2 obydwa elektrony π zajmują różne orbitale, przy czym ich spiny są równoległe, więc termem podstawowym tej cząsteczki jest $^3\Sigma$. Wypadkowa parzystość

¹⁰Przy porównywaniu cząsteczek homo- i heterojądrowych dla uproszczenia zaniebujemy indeksy parzystości orbitali. Stosując bardziej formalną konwencję, należałoby oddzielnie numerować orbitale g i u.

¹¹Przypomnij sobie (p. 14.5d), że $\lambda\hbar$ jest składową orbitalnego momentu pędu w kierunku osi łączącej jądra.

dla tej cząsteczki wynosi

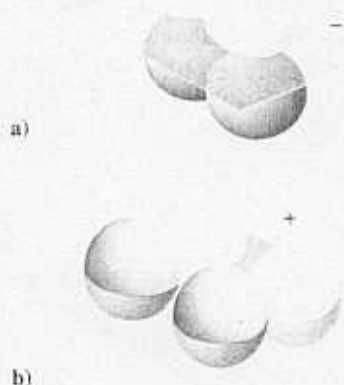
$$(\text{zamknięta powłoka}) \cdot u \cdot u = g$$

zatem jej term oznacza się symbolem ${}^3\Sigma_g^-$.

Dla termów Σ indeks górny + lub - określa zachowanie się molekularnej funkcji falowej pod działaniem operacji odbicia w płaszczyźnie zawierającej jądra (rys. 14.36). Jeżeli przyjmiemy dla wygody, że w cząsteczce O_2 jeden z elektronów znajduje się na orbitalu $2\pi_x$, który zmienia znak przy odbiciu w płaszczyźnie xz , a drugi z nich zajmuje orbital $2\pi_y$, który zachowuje znak przy odbiciu w tej samej płaszczyźnie, to wypadkową symetrię względem odbicia określamy następująco:

$$(\text{zamknięta powłoka}) \cdot (+) \cdot (-) = (-)$$

i pełny symbol termu ma postać ${}^3\Sigma_g^-$. Potrzeba całego tego „przyozdabiania” podstawowych symboli termów stanie się oczywista, gdy zajmiemy się spektroskopowymi regułami wyboru w rozdziale 17.



14.36 Indeksy + i - w oznaczeniach termów odnoszą się do symetrii orbitalu względem odbicia w płaszczyźnie zawierającej obydwa jądra.

14.7 Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe

Dwuatomowa cząsteczka heterojądrowa jest to cząsteczka utworzona z atomów dwóch różnych pierwiastków, jak na przykład CO lub HCl. Gęstość elektronowa w takim wiązaniu kowalencyjnym nie jest rozdzielona równo pomiędzy atomy, ponieważ dla pary elektronowej korzystniejsze energetycznie jest przebywanie bliżej jednego z dwu atomów. Skutkiem tego braku równowagi jest **wiązanie polarne (spolaryzowane)**, czyli wiązanie kowalencyjne, w którym para elektronowa jest nierównomiernie rozdzielona pomiędzy atomy. Na przykład wiązanie w cząsteczce HF jest polarne, przy czym para elektronowa znajduje się bliżej atomu F. Skupienie pary elektronowej w pobliżu atomu F powoduje, iż zyskuje on ujemny ładunek wypadkowy, zwany **cząstkowym ładunkiem ujemnym**, oznaczanym δ^- . Odpowiadający mu **cząstkowy ładunek dodatni**, δ^+ , usytuowany jest na atomie H.

a) Wiązanie polarne

Wiązanie polarne utworzone jest przez dwa elektrony na orbitalu o postaci

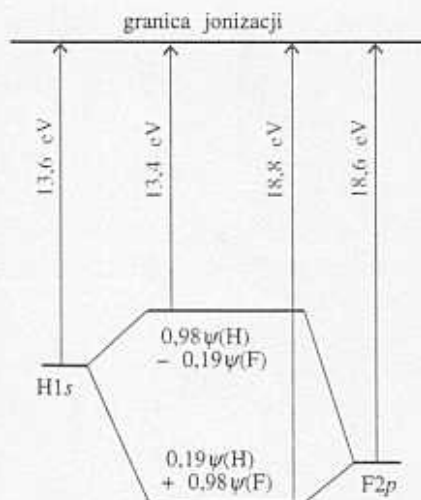
$$\psi = c_A A + c_B B \quad (14.20)$$

przy czym współczynniki rozwinięcia są różne. Udział orbitalu atomowego A w wiązaniu jest określony poprzez $|c_A|^2$, natomiast $|c_B|^2$ określa udział orbitalu B. Dla wiązania niepolarnego $|c_A|^2 = |c_B|^2$, a w wiązaniu czysto jonowym jeden z tych współczynników równy jest zeru (dla A^+B^- , $c_A = 0$ i $c_B = 1$). Orbital atomowy o niższej energii ma większy udział w wiążącym orbitalu molekularnym. Odwrotna zależność występuje w przypadku orbitalu antywiążącego, którego dominującym składnikiem jest orbital atomowy o wyższej energii.

Powyższe stwierdzenia można zilustrować na przykładzie HF, szacując energie orbitali atomowych na podstawie wartości energii jonizacji atomów. Orbital molekularny przybiera ogólną postać

$$\psi = c_H \psi_H + c_F \psi_F \quad (14.21)$$

gdzie ψ_H jest orbitalem $H1s$, a ψ_F orbitalem $F2p$. Orbital $H1s$ leży 13,6 eV poniżej zerowego poziomu energii (odpowiadającego sytuacji, gdy proton i elektron są rozdzielone), a orbital $F2p$ leży 18,6 eV poniżej tego poziomu (rys. 14.37). Wynika z tego, że wiążący orbital σ cząsteczki HF ma zasadniczo charakter orbitalu $F2p$, a



14.37 Poziomy energetyczne orbitali atomowych atomów H i F oraz utworzonych przez nie orbitali molekularnych

Tabela 14.4* Wartości elektroujemności Paulinga

Pierwiastek	χ_P
H	2,2
C	2,6
N	3,0
O	3,4
F	4,0
Cl	3,2
Cs	0,79

*Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

orbital antywiązący — orbitalu $H1s$. Dwa elektrony orbitalu wiążącego będą z większym prawdopodobieństwem znajdować się na orbitalu $F2p$, tak więc na atomie F pojawi się ładunek cząstkowy ujemny, atom H zaś zyska ładunek cząstkowy dodatni.

b) Elektroujemność

Rozkład ładunku w wiązaniu omawia się zwykle, korzystając z pojęcia **elektroujemności**, χ , pierwiastków tworzących to wiązanie. Elektroujemność jest parametrem wprowadzonym przez Linusa Paulinga jako miara zdolności atomu, będącego składnikiem cząsteczki, przyciągania elektronów w swoją stronę. Używając argumentacji teorii wiązań walencyjnych, Pauling zapostulował, iż na podstawie wartości energii dysocjacji wiązań, D , można zdefiniować odpowiednią numeryczną skalę elektroujemności. Zaproponował on, że różnicę elektroujemności można wyrazić jako

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102\{D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)]\}^{1/2} \quad [14.22]$$

Elektroujemność oparta na tej definicji jest nazywana **elektroujemnością Paulinga**. Lista wartości elektroujemności Paulinga dana jest w tabeli 14.4. Najwyższą elektroujemność mają pierwiastki sąsiadujące z fluorem; najniższą elektroujemność wykazują pierwiastki w pobliżu cezu. Stwierdzono, że im większa jest różnica elektroujemności, tym silniejszy jest polarny charakter wiązania. Dla HF różnica ta wynosi 1,78; w wiązaniu C—H, powszechnie uznawanym za prawie niepolarne, różnica ta jest równa 0,51.

Amerykański spektroskopista R.S. Mulliken zaproponował alternatywną definicję elektroujemności. Argumentował on, że wysokiej elektroujemności należy oczekiwać w przypadku pierwiastków o wysokiej energii jonizacji (czyli niechętnie uwalniających elektrony) oraz o wysokim powinowactwie elektronowym (tzn. gdy przyłączenie do nich elektronu jest energetycznie korzystne). Skala **elektroujemności Mullikena** opiera się na definicji

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{p.e.}) \quad [14.23]$$

gdzie I jest energią jonizacji pierwiastka, a $E_{p.e.}$ jego powinowactwem elektronowym (p. 13.4f).¹² Wartości elektroujemności według obydwu tych skal są w przybliżeniu wzajemnie proporcjonalne.¹³

c) Zasada wariacyjna

Bardziej systematyczny sposób dyskusji polarności wiązań oraz obliczania współczynników kombinacji liniowej, używanej do tworzenia orbitali molekularnych, wynika z **zasady wariacyjnej**:

Jeżeli do obliczenia energii użyta zostanie arbitralnie wybrana funkcja falowa, to energia obliczona nie jest nigdy mniejsza od energii rzeczywistej.

Zasada ta stanowi podstawę wszystkich obecnie stosowanych obliczeń struktury cząsteczek. Arbitralnie wybrana funkcja falowa nazywana jest **funkcją próbną**. Z zasady wariacyjnej wynika, że jeśli będziemy zmieniać współczynniki w funkcji próbnej aż do uzyskania najniższej energii (obliczonej jako wartość oczekiwana hamiltonianu dla każdej z funkcji falowych), to współczynniki te będą najlepsze z możliwych. Niższą wartość energii moglibyśmy uzyskać, gdybyśmy zastosowali bardziej złożoną funkcję

¹²Definicja ta wiąże się z pewnymi trudnościami natury technicznej, które są konsekwencją wyboru stanu elektronowego opisującego stan atomów w cząsteczce.

¹³Do przeliczenia wartości elektroujemności według jednej z tych skal na drugą można użyć zadowalająco dokładnej relacji $\chi_P = 1,35\chi_M^{1/2} - 1,37$.

falową (np. poprzez wprowadzenie kombinacji liniowej kilku orbitali atomowych każdego z atomów); otrzymamy wówczas optymalny (dający najniższą energię) orbital molekularny możliwy do zbudowania w danej bazie, czyli zbiorze wybranych orbitali atomowych.

Metodę tę zilustrujemy na przykładzie próbnej funkcji falowej z równania (14.20). Pokażemy w uzasadnieniu 14.4, że szukane współczynniki dane są jako rozwiązanie układu równań sekularnych¹⁴

$$\begin{aligned}(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B &= 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B &= 0\end{aligned}\tag{14.24}$$

Parametr α nazywany jest **całką kulombowską**. Całkę tę można interpretować jako energię elektronu, gdy znajduje się on na orbitalu A (dla α_A) lub B (dla α_B), i przyjmuje ona wartości ujemne. W dwuatomowych cząsteczkach homojądrowych, $\alpha_A = \alpha_B$. Parametr β nazywany jest **całką rezonansową**. Całka ta znika, gdy orbitale nie nakładają się, i dla równowagowych długości wiązań jest ona zwykle ujemna.

Uzasadnienie 14.4

Próbna funkcja falowa określona równaniem (14.20) jest rzeczywista, lecz nie-unormowana, ponieważ na tym etapie współczynniki mogą przybierać dowolne wartości. Dlatego możemy zapisać, że $\psi^* = \psi$, lecz nie możemy przyjąć, iż $\int \psi^2 d\tau = 1$. Energia odpowiadająca próbnej funkcji falowej jest wartością oczekiwaną operatora energii (hamiltonianu, H , p. 11.5)

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}\tag{14.25}$$

Musimy szukać takich wartości współczynników rozwinięcia w próbnej funkcji falowej, które zminimalizują wartość energii E . Jest to standardowy problem rachunku różniczkowego, a jego rozwiązaniem są współczynniki spełniające warunki

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

Pierwszym krokiem będzie wyrażenie obydwu całek poprzez współczynniki rozwinięcia. Mianownik jest równy

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S\end{aligned}$$

ponieważ każdy z orbitali atomowych jest unormowany, a trzecia całka jest całką nakładania, S (równ. (14.18)). Licznik jest równy

$$\begin{aligned}\int \psi H \psi d\tau &= \int (c_A A + c_B B) H (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A H A d\tau + c_B^2 \int B H B d\tau + c_A c_B \int A H B d\tau \\ &\quad + c_A c_B \int B H A d\tau\end{aligned}$$

¹⁴Nazwa „sekularny” pochodzi od łacińskiego słowa oznaczającego wiek lub pokolenie. Nazwa ta przeszła z astronomii, gdzie podobne równania pojawiają się przy opisie wolno akumulujących się zmian orbit planetarnych.

W wyrażeniu tym występują pewne skomplikowane całki, które możemy jednak przedstawić w postaci parametrów

$$\alpha_A = \int AHA \, d\tau \quad \alpha_B = \int BHB \, d\tau \quad \beta = \int AHB \, d\tau = \int BHA \, d\tau \quad [14.26]$$

Wówczas

$$\int \psi H \psi \, d\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

Pełne wyrażenie na E przybiera postać

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (14.27)$$

Minimum tego wyrażenia znajduje się, różniczkując je względem obydwu współczynników oraz przyrównując otrzymane wyrażenia do zera. Wymaga to elementarnych, choć nieco żmudnych przekształceń. Ich wynik końcowy dany jest równaniem (14.24).

Aby rozwiązać układ równań sekularnych i otrzymać wartości współczynników, musimy znać energię orbitalu, E . Tak jak w przypadku każdego układu równań układ równań sekularnych ma rozwiązanie, gdy **wyznacznik sekularny**, czyli wyznacznik macierzy współczynników, jest równy zeru.

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.28)$$

Rozwinięciem tego wyznacznika jest równanie kwadratowe ze względu na E (zwane równaniem charakterystycznym wyznacznika — przyp. tłum) (zob. przykład 14.4). Jego dwa pierwiastki dają wartości energii wiążącego i antywiążącego orbitalu molekularnego, utworzonego z orbitali atomowych. Zgodnie z zasadą wariacyjną, pierwiastki te są najlepszymi wartościami energii dla danej bazy orbitali.

Przykład 14.4 Obliczenie pierwiastków równania charakterystycznego wyznacznika sekularnego

Rozwiązując równanie (14.28), znajdź energię E wiążącego i antywiążącego orbitalu dwuatomowej cząsteczki homojądrowej.

Metoda Musimy wiedzieć, że rozwinięcia wyznacznika 2×2 dokonuje się w następujący sposób:

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

Odpowiedź Po zastosowaniu powyższej reguły do równania (14.28), przy $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, otrzymujemy

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

Rozwiązaniem tego równania są

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Zadanie 14.5 Znajdź współczynniki rozwinięcia odpowiadające tym dwóm energiom.
[Zob. poniżej; równ. (14.30)]

Wartości współczynników kombinacji liniowej otrzymuje się, rozwiązując układ równań sekularnych dla dwóch wartości energii uzyskanych z wyznacznika sekularnego. Niższa energia daje współczynniki dla orbitalu wiążącego, a energia wyższa dla orbitalu antywiążącego. Rozwiązaniem układu równań sekularnych jest w każdym przypadku wyrażenie określające stosunek współczynników, potrzebujemy więc jeszcze jednego równania, aby znaleźć wartości każdego z nich z osobna. Równanie to uzyskuje się przez nałożenie warunku, aby zoptymalizowana funkcja falowa była również unormowana. Warunek ten oznacza, że w ostatnim etapie obliczeń należy zapewnić, aby

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \quad (14.29)$$

d) Dwa proste przypadki

Pełne rozwiązanie układu równań sekularnych jest bardzo kłopotliwe, nawet dla wyznaczników 2×2 . Istnieją jednak dwa przypadki, kiedy pierwiastki można zapisać w bardzo prosty sposób.

Zobaczyliśmy w przykładzie 14.4 i w towarzyszącym mu zadaniu, że gdy dwa atomy są takie same, wówczas możemy zapisać, że $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, i rozwiązania przybierają wtedy postać

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} & c_A &= \frac{1}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} & c_B &= c_A \\ E_- &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} & c_A &= \frac{1}{\{2(1 - S)\}^{1/2}} & c_B &= -c_A \end{aligned} \quad (14.30)$$

W tym przypadku orbital wiążący wyraża się wzorem

$$\psi_+ = \frac{A + B}{\{2(1 + S)\}^{1/2}} \quad (14.31a)$$

a odpowiadający mu orbital antywiązący ma postać

$$\psi_- = \frac{A - B}{\{2(1 - S)\}^{1/2}} \quad (14.31b)$$

zgodnie z dyskusją przeprowadzoną wcześniej dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych. Uzyskane wzory (14.31) uwzględniają współczynniki normujące.

Drugi prosty przypadek dotyczy dwuatomowych cząsteczek heterojądrowych, przy założeniu, że $S = 0$ (przybliżenie powszechnie stosowane w elementarnych obliczeniach). Wyznacznik sekularny jest wówczas równy

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$$

Rozwiązania można wyrazić poprzez parametr ζ , zdefiniowany jako¹⁵

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctg \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (14.32)$$

¹⁵arctg x jest funkcją odwrotną do tg x .

i są one równe

$$\begin{aligned} E_- &= \alpha_A - \beta \operatorname{ctg} \zeta & \psi_- &= -A \sin \zeta + B \cos \zeta \\ E_+ &= \alpha_B + \beta \operatorname{ctg} \zeta & \psi_+ &= A \cos \zeta + B \sin \zeta \end{aligned} \quad (14.33)$$

Rozwiązania te ukazują istotną cechę, mianowicie, że wraz ze wzrostem różnicy $|\alpha_A - \alpha_B|$ zmniejsza się wartość ζ .¹⁶ Gdy różnica energii jest duża, energie orbitali molekularnych różnią się tylko nieznacznie od energii orbitali atomowych, co z kolei oznacza, że efekty wiążące i antywiążące są słabe. Wynika z tego, iż *najsilniejsze działanie wiążące i antywiążące uzyskuje się wtedy, gdy energie składowych orbitali atomowych są zbliżone*. Różnica energii pomiędzy orbitalami powłoki walencyjnej i powłok wewnętrznych (rdzenia atomowego) uzasadnia zaniedbywanie udziału tych ostatnich w tworzeniu wiązania. Orbitale rdzenia różnych atomów mają zbliżone energie, lecz, z uwagi na ich niewielkie nakładanie (czyli małą wartość β), oddziaływanie między rdzeniami atomowymi jest zaniedbywalne.

Przykład 14.5 Obliczenie orbitali molekularnych cząsteczki HF

Oblicz funkcje falowe i energie orbitali σ cząsteczki HF, przyjmując $\beta = -1,0$ eV oraz następujące energie jonizacji: H1s: 13,6 eV; F2s: 40,2 eV; F2p: 18,6 eV.

Metoda Ponieważ energie orbitali F2p i H1s są bardziej zbliżone niż energie F2s i H1s, w pierwszym przybliżeniu zaniedbamy udział orbitalu F2s. Aby zastosować równanie (14.33), musimy znać wartości całek kulombowskich α_H i α_F . Ponieważ całki te określają energie elektronów odpowiednio F2p i H1s, są one w przybliżeniu równe energiom jonizacji atomów (ze znakiem przeciwnym). Obliczymy ζ z równania (14.32) (A oznacza F, a B oznacza H), a następnie, używając równania (14.33), zapiszemy funkcje falowe.

Odpowiedź Spójrzmy na rys. 14.37. Podstawiając $\alpha_H = -13,6$ eV i $\alpha_F = -18,6$ eV, otrzymujemy $\operatorname{tg} 2\zeta = 0,40$, więc $\zeta = 10,9^\circ$. Zatem

$$\begin{aligned} E_- &= -13,4 \text{ eV} & \psi_- &= 0,98\psi_H - 0,19\psi_F \\ E_+ &= -18,8 \text{ eV} & \psi_+ &= 0,19\psi_H + 0,98\psi_F \end{aligned}$$

Komentarz Zwróćmy uwagę na to, że w orbitalu o niższej energii ($-18,8$ eV) udział orbitalu F2p jest większy niż orbitalu H1s, a zależność odwrotna występuje w przypadku orbitalu o energii wyższej (tj. orbitalu antywiążącego).

Zadanie 14.6 Energia jonizacji Cl wynosi 13,1 eV. Znajdź postać i energię orbitali cząsteczki HCl, przyjmując $\beta = -1,0$ eV.

$$\begin{aligned} [E_- &= -12,3 \text{ eV}, \psi_- = -0,62\psi_H + 0,79\psi_{Cl}; \\ E_+ &= -14,4 \text{ eV}, \psi_+ = 0,79\psi_H + 0,62\psi_{Cl}] \end{aligned}$$

¹⁶Ponieważ dla $x \ll 1$, $\operatorname{tg} x \approx x$ i $\operatorname{ctg} x \approx 1/x$, możemy zatem dla $|\alpha_A - \alpha_B| \gg 2|\beta|$ zapisać, że $\zeta \approx |\beta|/(\alpha_A - \alpha_B)$, co oznacza, że $\operatorname{tg} \zeta \approx |\beta|/(\alpha_B - \alpha_A)$ oraz $\operatorname{ctg} \zeta \approx (\alpha_B - \alpha_A)/|\beta|$. Stąd, uwzględniając, że $\beta/|\beta| = -1$, energie obydwu orbitali są równe

$$E_- \approx \alpha_B \quad E_+ \approx \alpha_A$$

Ponieważ dla $\zeta \ll 1$, $\sin \zeta \approx \zeta$ oraz $\cos \zeta \approx 1$, orbitale te są prawie czystymi orbitalami odpowiednio B i A.

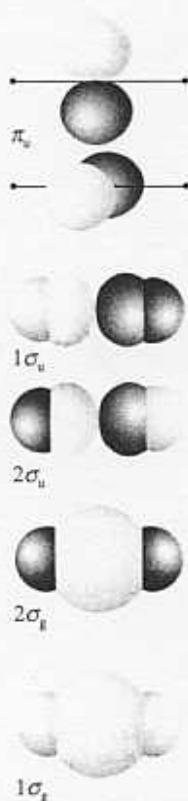
Orbitale molekularne układów wieloatomowych

Orbitale molekularne cząsteczek wieloatomowych tworzy się w taki sam sposób jak dla cząsteczek dwuatomowych, z tą jedynie różnicą, że do skonstruowania orbitalu molekularnego używa się większej liczby orbitali atomowych. Podobnie jak w przypadku cząsteczek dwuatomowych orbitale molekularne cząsteczek wieloatomowych rozciągają się na całą cząsteczkę. Orbital molekularny ma ogólną postać

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (14.34)$$

gdzie ψ_i jest orbitalem atomowym, a sumowanie przebiega po wszystkich orbitalach walencyjnych wszystkich atomów cząsteczki. Aby znaleźć współczynniki rozwinięcia, wyznaczamy, podobnie jak w przypadku cząsteczek dwuatomowych, układ równań sekularnych oraz wyznacznik sekularny; rozwiązując równanie charakterystyczne tego wyznacznika, otrzymujemy wartości energii, które po wstawieniu do układu równań sekularnych pozwalają znaleźć wartości współczynników rozwinięcia każdego z orbitali molekularnych na orbitale atomowe.

Zasadnicza różnica pomiędzy cząsteczkami dwu- i wieloatomowymi polega na znacznie większym zróżnicowaniu kształtów tych ostatnich: cząsteczka dwuatomowa jest z konieczności liniowa, ale już cząsteczka trójatomowa, na przykład, może mieć budowę liniową bądź kątową, o charakterystycznej wartości kąta między wiązaniami. Kształt cząsteczki wieloatomowej — wyszczególnienie długości wiązań oraz wartości kątów między nimi — można przewidzieć, obliczając całkowitą energię cząsteczki dla wielu różnych ustawień jąder, a następnie identyfikując geometrię, której odpowiada najniższa energia. Lepszy wgląd w czynniki determinujące geometrię cząsteczki można jednakże uzyskać, analizując orbitale oraz ich energie w bardziej obrazowy sposób. Zilustrujemy to na przykładzie cząsteczki H_2O , dla której doświadczalnie wyznaczona wartość kąta między wiązaniami wynosi 104° .



14.8 Diagramy Walsha

Orbitale molekularne cząsteczki H_2O (i ogólnie, cząsteczek H_2X) mają postać

$$\psi = c_1 \psi_{\text{H}_A 1s} + c_2 \psi_{\text{H}_B 1s} + c_3 \psi_{\text{O} 2s} + c_4 \psi_{\text{O} 2p_x} + c_5 \psi_{\text{O} 2p_y} + c_6 \psi_{\text{O} 2p_z}$$

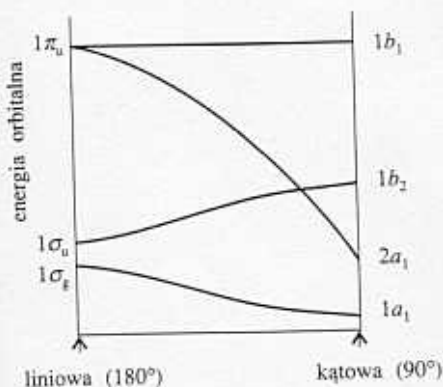
Jest sześć takich orbitali (ponieważ tworzy się je z sześciu orbitali atomowych) oraz osiem elektronów walencyjnych, które muszą być na nich rozmieszczone. Rozważymy dwie hipotetyczne geometrie cząsteczki — liniową (kąt między wiązaniami wynosi 180°) oraz kątową, o kącie między wiązaniami równym 90° , a następnie zdecydujemy, w jaki sposób orbitale molekularne odpowiadające jednej z tych struktur przechodzą w orbitale drugiej struktury przy zmianie kąta między wiązaniami od 180° do 90° . Procedura ta prowadzi do utworzenia **diagramu Walsha**, który ukazuje zmianę energii orbitalnej ze zmianą geometrii cząsteczki.

a) Diagram Walsha dla cząsteczek typu H_2X

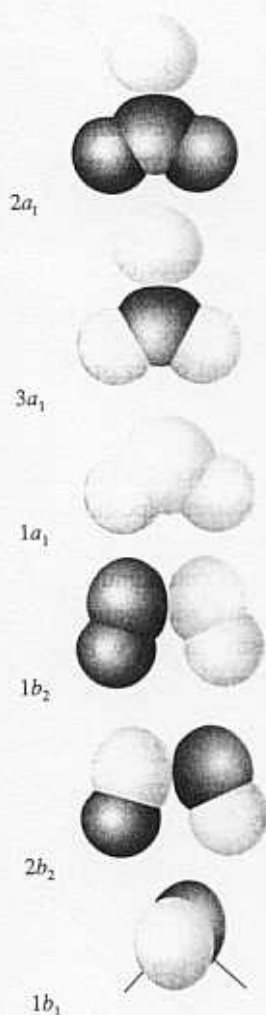
Orbitale molekularne hipotetycznej liniowej cząsteczki HOH klasyfikuje się jako σ lub π (rys. 14.38):

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_g} &= c_1 \psi_{\text{O} 2s} + c_2 (\psi_{\text{H}_A 1s} + \psi_{\text{H}_B 1s}) && \text{(dwa orbitale)} \\ \psi_{\pi_u} &= \psi_{\text{O} 2p_x}, \psi_{\text{O} 2p_z} && \text{(dwa odrębne orbitale)} \\ \psi_{\sigma_u} &= c_3 \psi_{\text{O} 2p_y} + c_4 (\psi_{\text{H}_A 1s} - \psi_{\text{H}_B 1s}) && \text{(dwa orbitale)} \end{aligned} \quad (14.35)$$

14.38 Orbitale molekularne, które można utworzyć z orbitali $1s$, $2s$ oraz $2p$ w hipotetycznej liniowej cząsteczce H_2O



14.39 Diagram Walsh dla cząsteczki H_2O . Po lewej stronie ukazano energie orbitali cząsteczki liniowej (ich skład przedstawiono na rys. 14.38), po stronie prawej — cząsteczki o kącie między wiązaniami równym 90° (porównaj z rys. 14.40). W rzeczywistej cząsteczce kąt ten wynosi 104°



14.40 Orbitale molekularne, które można utworzyć z orbitali $1s$, $2s$ oraz $2p$ w hipotetycznej cząsteczce H_2O o kącie między wiązaniami równym 90°

Wprowadziliśmy indeksy określające parzystość, lecz nie informują nas już one, który orbital jest wiążący, a który antywiązący. Tak więc mamy dwa orbitale σ_g : wiążący (obydwa współczynniki rozwinięcia mają ten sam znak) oraz antywiązący (znaki współczynników są przeciwne). Atomy H nie mają orbitali o symetrii π , więc orbitale $2p_x$ oraz $2p_z$ nie biorą udziału w tworzeniu wiążącego i antywiązącego orbitalu molekularnego. Są one przykładem **orbitali niewiązących**, czyli orbitali, które nie wnoszą bezpośredniego udziału do wiązania pomiędzy atomami. Współczynniki rozwinięcia orbitali molekularnych znajdujemy w zwykły sposób, wyznaczając, a następnie rozwiązując wyznacznik sekularny, wykorzystując w tym celu szacunkowe wartości całek kulombowskich i rezonansowych. Energie tych orbitali przedstawiono po lewej stronie diagramu na rys. 14.39.

Orbitale molekularne hipotetycznej cząsteczki H_2O o kącie między wiązaniami wynoszącym 90° konstruuje się poprzez następujące pogrupowanie orbitali atomowych (rys. 14.40):

$$\begin{aligned}\psi_{a_1} &= c_1\psi_{O2s} + c_2\psi_{O2p_z} + c_3(\psi_{H_A1s} + \psi_{H_B1s}) && \text{(trzy orbitale)} \\ \psi_{b_1} &= \psi_{O2p_x} && (14.36) \\ \psi_{b_2} &= c_4\psi_{O2p_y} + c_5(\psi_{H_A1s} - \psi_{H_B1s}) && \text{(dwa orbitale)}\end{aligned}$$

(Współczynniki rozwinięcia są inne niż w równaniu (14.35)). Nie możemy sklasyfikować tych orbitali jako σ i π , gdyż oznaczenia te stosuje się tylko w przypadku, gdy cząsteczka ma oś symetrii; użyte tu oznaczenia, jak również zasady doboru orbitali atomowych do skonstruowania orbitalu molekularnego są wyjaśnione w rozdziale 15.¹⁷

Orbitalem o najniższej energii w kątovej cząsteczce H_2O jest orbital oznaczony jako $1a_1$, utworzony w wyniku nałożenia orbitali $2s$ i $2p_z$ z kombinacją $\psi_{H_A1s} + \psi_{H_B1s}$ orbitali $1s$. Energia orbitalu $1a_1$ wzrasta przy zwiększeniu kąta między wiązaniami częściowo w wyniku zmniejszenia słabo wiążącego nakładania H—H, a częściowo w wyniku utraty przez ten orbital charakteru orbitalu p_z , co zmniejsza jego nakładanie się z kombinacją H—H. Energia orbitalu $1b_2$ ulega obniżeniu, ponieważ obydwa orbitale $1s$ przemieszczają się w położenie, które umożliwia lepsze nakładanie z orbitalem $2p_y$; również ich słabo antywiązące nakładanie H—H zmniejsza się. Największa zmiana występuje w przypadku orbitalu $2a_1$. Orbital ten jest zasadniczo orbitalem $2s$ w cząsteczce kątovej (o kącie 90°), a jego odpowiednikiem w cząsteczce liniowej jest czysty orbital $2p_z$. Stąd też energia orbitalu $2a_1$ gwałtownie wzrasta przy zwiększaniu kąta między wiązaniami. Orbital $1b_1$ w cząsteczce kątovej jest niewiązącym orbitalem $2p$ prostopadłym do płaszczyzny cząsteczki i pozostaje on orbitalem niewiązącym w cząsteczce liniowej. Dlatego też energia tego orbitalu prawie nie zmienia się przy zmianie kąta.

Zasadniczą cechą warunkującą zgięcie cząsteczki H_2O jest to, czy orbital $2a_1$ jest obsadzony. Orbital ten w cząsteczce kątovej, w przeciwieństwie do cząsteczki liniowej, ma w znacznym stopniu charakter orbitalu $2s$. Dlatego też niższą energię całkowitą uzyskuje się, gdy — jeśli orbital ten jest obsadzony — cząsteczka jest zgięta. Zatem kształt, jaki przyjmie cząsteczka H_2O , zależy od liczby elektronów znajdujących się na orbitalach.

¹⁷Jak wzmiankowano uprzednio, teoria orbitali molekularnych opiera się na konstruowaniu orbitali molekularnych ze wszystkich dostępnych orbitali atomowych o odpowiedniej symetrii; przedstawione powyżej kombinacje liniowe można uważać za pogrupowanie orbitali atomowych w różne klasy symetrii. Grupowanie to stanowi przedmiot rozdziału 15.

Przykład 14.6 Zastosowanie diagramu Walsha do przewidywania kształtu cząsteczek

Spróbuj przewidzieć kształt cząsteczki H_2O na podstawie diagramu Walsha.

Metoda Na diagramie przedstawionym na rysunku 14.39 wybierzemy pośrednią wartość kąta między wiązaniami i rozmieścimy na orbitalach osiem elektronów. Rozważymy następnie, czy energia cząsteczki może się obniżyć w wyniku modyfikacji kąta między wiązaniami. W tym celu przyjrzymy się, jaki efekt wywiera zmiana kąta między wiązaniami na energie zajętych orbitali.

Odpowiedź Uzyskana konfiguracja ma postać $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. Orbital $2a_1$ jest obsadzony, spodziewamy się więc, że cząsteczka nieliniowa będzie miała niższą energię niż cząsteczka liniowa.

Zadanie 14.7 Spróbuj przewidzieć kształt cząsteczki BeH_2 .

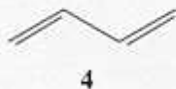
[Liniowa]

14.9 Przybliżenie Hückla

Teoria orbitali molekularnych z łatwością radzi sobie z dużymi cząsteczkami i rozległymi agregatami atomów, takimi jak ciała stałe. Rozważymy najpierw **układy sprzężone**, czyli cząsteczki, w których wiązania pojedyncze i podwójne występują naprzemiennie wzdłuż łańcucha atomów węgla.

Chociaż klasyfikacja orbitali molekularnych jako σ i π może być ściśle stosowana jedynie w odniesieniu do cząsteczek liniowych, można jej również użyć do oznaczenia *lokalnej* symetrii względem osi danego wiązania A—B. Ponadto w cząsteczkach nieliniowych nie ma orbitalnego momentu pędu względem osi cząsteczki: orbital π jest falą stojącą (rzeczywistą), której odpowiada gęstość elektronowa rozmieszczona po obydwu stronach lokalnej płaszczyzny wiązania.

Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych π dla układów sprzężonych można skonstruować, wykorzystując szereg przybliżeń zapostulowanych przez Ericha Hückla w 1931 roku. Zgodnie z jego podejściem orbitale π rozważa się jako niezależne od orbitali σ , tworzących sztywny szkielet, który determinuje ogólny kształt cząsteczki. Wszystkie atomy C traktuje się jako identyczne, więc wartości wszystkich całek kulombowskich, α , dla orbitali atomowych uczestniczących w tworzeniu orbitalu π są takie same. Dla etenu, na przykład, przyjmujemy, że wszystkie wiązania σ są ustalone i koncentrujemy się na znalezieniu energii wiążącego i towarzyszącego mu antywiążącego orbitalu π . Podobnie w przypadku butadienu (4) traktujemy wiązania σ , tworzące szkielet cząsteczki, jako ustalone i koncentrujemy się na znalezieniu orbitali π , rozciągających się na wszystkie cztery atomy C.



a) Wyznacznik sekularny

Wyrazimy orbitale π jako kombinację liniową orbitali atomowych $C2p$ prostopadłych do płaszczyzny cząsteczki. Dla etenu zapiszemy

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (14.37)$$

a dla butadienu

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad (14.38)$$

gdzie A jest orbitalem $C2p$ atomu A itd. Optymalne wartości współczynników rozwinięcia i energii znajduje się na podstawie zasady wariacyjnej, w sposób wyjaśniony w p. 14.7c. Oznacza to, że musimy rozwiązać równanie charakterystyczne wyznacznika sekularnego, który dla etenu dany jest równaniem (14.28) z $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$. Wyznacznik sekularny dla butadienu jest podobny, lecz zawiera udziały od większej liczby atomów i, ponieważ wzajemne odległości tych atomów są różne, odpowiednie całki nakładania i całki rezonansowe również przyjmują różne wartości. Dla etenu

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.39)$$

Dla butadienu

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \alpha - E & \beta_{BC} - ES_{BC} & \beta_{BD} - ES_{BD} \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \beta_{CB} - ES_{CB} & \alpha - E & \beta_{CD} - ES_{CD} \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \beta_{DB} - ES_{DB} & \beta_{DC} - ES_{DC} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.40)$$

Pierwiastki równania charakterystycznego wyznacznika dla etenu można bardzo łatwo obliczyć (są one takie same jak w przykładzie 14.4). W przypadku butadienu jednakże, znalezienie pierwiastków wyznacznika sekularnego z pewnością okaże się trudne na poziomie obliczeń elementarnych. We współcześnie wykonywanych obliczeniach komputerowych uwzględnia się wszystkie całki nakładania i całki rezonansowe, jednak pewne wskazówki dotyczące diagramu poziomów energetycznych orbitali można z łatwością uzyskać, jeśli przyjmie się następujące **przybliżenia Hückla**:

1. Wszystkie całki nakładania przyjmuje się za równe zero.
2. Wszystkie całki rezonansowe pomiędzy niesąsiadującymi atomami przyjmuje się jako równe zero.
3. Wszystkie pozostałe całki rezonansowe przyjmuje się jako identyczne i równe β .

Założenia te są oczywiście bardzo surowe, lecz pozwolą nam one, przy niewielkim nakładzie pracy, uzyskać przynajmniej ogólny obraz poziomów energii orbitalnych. W wyniku zastosowania tych założeń wyznacznik sekularny przybiera następującą postać:

1. Wszystkie elementy diagonalne są równe $\alpha - E$.
2. Elementy pozadiagonalne dla sąsiadujących atomów są równe β .
3. Pozostałe elementy są równe 0.

b) Eten i orbitale graniczne

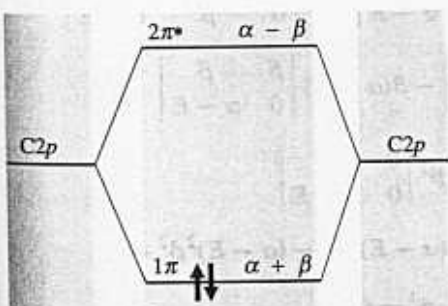
Zastosowanie przybliżenia Hückla do cząsteczki etenu daje

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad (14.41)$$

Pierwiastkami powyższego równania są

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (14.42)$$

Znak „+” odpowiada kombinacji wiążącej (β przyjmuje wartości ujemne), a znak „-” kombinacji antywiążącej (rys. 14.41)¹⁸. Zgodnie z zasadą rozbudowy powłok elektronowych konfiguracja elektronowa cząsteczki ma postać $1\pi^2$, gdyż każdy z atomów węgla dostarcza do układu π jeden elektron. Możemy również oszacować energię wzbudzenia $\pi \rightarrow \pi^*$ ($2|\beta|$). Stałą β często traktuje się jako zmienny parametr; jej



14.41 Poziomy energii orbitali molekularnych Hückla dla cząsteczki etenu. Obydwa elektrony zajmują niżej położony orbital π

¹⁸Aby zobaczyć, jaki efekt wiąże się z zaniedbaniem nakładania się orbitali, porównaj otrzymany powyżej wynik z równaniem (14.30).

przybliżona wartość dla wiązania π utworzonego w wyniku nakładania ($C2p$, $C2p$) wynosi ok. $-75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-0,8 \text{ eV}$).

Najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym, HOMO (ang. *highest occupied molecular orbital*), cząsteczki etenu jest orbital 1π , zaś najniższym nie obsadzonym orbitalem molekularnym, LUMO (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*) jest orbital $2\pi^*$. Obydwa te orbitale tworzą wspólnie orbitale graniczne cząsteczki. Orbitale te mają istotne znaczenie, gdyż odpowiadają za wiele chemicznych i spektroskopowych właściwości cząsteczki.

c) Butadien i energia wiązania π -elektronowego

Zastosowanie opisanych powyżej przybliżeń do cząsteczki butadienu prowadzi do wyznacznika sekularnego o postaci

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.43)$$

Przykład 14.7 Znajdowanie pierwiastków wyznacznika

Znajdź pierwiastki wyznacznika sekularnego dla cząsteczki butadienu.

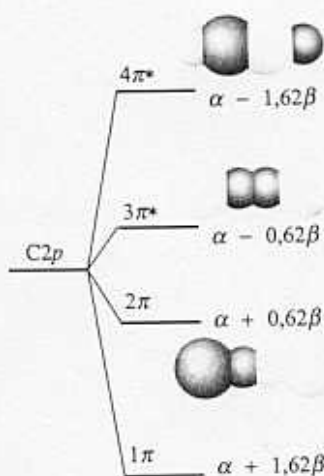
Metoda Wyznacznik 4×4 rozwija się w kilku etapach do wyznaczników 2×2 , opisanych w przykładzie 14.4. Po rozwinięciu i pogrupowaniu poszczególnych członów otrzymuje się wielomian zmiennej E , który przyrównuje się do zera i oblicza się jego pierwiastki. Z rozwinięcia wyznacznika 4×4 otrzymujemy równanie czwartego stopnia, ale jak zobaczymy, można je wyrazić jako równanie drugiego stopnia, którego rozwiązanie jest elementarne.

Odpowiedź

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E) \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E)^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta(\alpha - E) \begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &\quad - \beta^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} + \beta^2 \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E)^4 - (\alpha - E)^2 \beta^2 - (\alpha - E)^2 \beta^2 - (\alpha - E)^2 \beta^2 + \beta^4 \\ &= (\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2 \beta^2 + \beta^4 = 0 \end{aligned}$$

Podstawiając $x = (\alpha - E)^2 / \beta^2$, uzyskujemy kwadratową postać rozwinięcia wyznacznika

$$x^2 - 3x + 1 = 0$$



14.42 Poziomy energii orbitali molekularnych Hückla dla cząsteczki butadienu oraz odpowiednie orbitale π (widok z góry). Cztery elektrony p (po jednym od każdego z atomów C) zajmują dwa najniższe orbitale π . Zwróć uwagę na delokalizację tych orbitali

Pierwiastkami tego równania są $x = 2,62$ oraz $x = 0,38$. Stąd energie czterech orbitali LCAO-MO wynoszą

$$E = \alpha \pm 1,62\beta \quad \alpha \pm 0,62\beta$$

Zadanie 14.8 Zapisz i rozwiń wyznacznik sekularny dla cząsteczki cyklobutadienu. [Zob. przykład 14.8 poniżej]

W przykładzie 14.7 zobaczyliśmy, że energie czterech orbitali LCAO-MO są równe

$$E = \alpha \pm 1,62\beta \quad \alpha \pm 0,62\beta \quad (14.44)$$

Orbitale te oraz ich energie przedstawiono na rysunku 14.42. Zauważmy, że im większą liczbę węzłów pomiędzy jądrami ma orbital, tym jego energia jest wyższa. Na orbitalach tych muszą zostać rozmieszczone cztery elektrony, więc konfiguracją stanu podstawowego jest $1\pi^2 2\pi^2$. Orbitalami granicznymi butadienu są orbitale 2π (HOMO, przeważająco wiążący) oraz 3π (LUMO, przeważająco antywiązący). Określenie „przeważająco” wiążący oznacza, że orbital jest zarówno wiążący, jak i antywiązący dla różnych par sąsiadujących atomów, lecz efekt wiążący dominuje. Określenie „przeważająco” antywiązący wskazuje, że dominującym efektem jest efekt antywiązący.

Istotną kwestią wyłoni się, gdy obliczymy całkowitą energię wiązania π -elektronowego, E_π , która jest sumą energii poszczególnych elektronów π , i porównamy ją z wynikami uzyskanymi dla etenu. Całkowita energia dla etenu wynosi

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

a dla butadienu

$$E_\pi = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta$$

Wynika stąd, że energia cząsteczki butadienu jest o $0,48\beta$ (ok. $-36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) niższa od sumy energii dwóch pojedynczych wiązań π . Ta dodatkowa stabilizacja układów sprzężonych nazywana jest **energiami delokalizacji**.

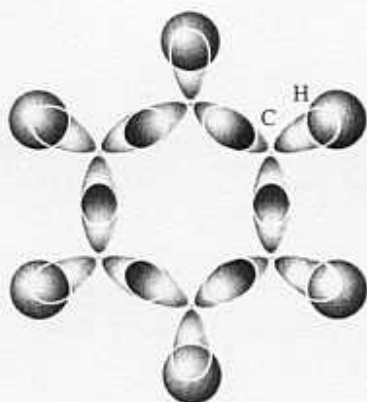
Przykład 14.8 Oszacowanie energii delokalizacji

Stosując przybliżenie Hückla, znajdź energie orbitali π cyklobutadienu oraz oszacuj jego energię delokalizacji.

Metoda Używając takiej samej bazy orbitali jak dla butadienu, zapiszemy wyznacznik sekularny, uwzględniając jednak, że atomy A i D też sąsiadują teraz ze sobą. Następnie znajdziemy pierwiastki rozwinięcia wyznacznika i oszacujemy całkowitą energię wiązań π . Aby otrzymać wartość energii delokalizacji, odejmiemy od całkowitej energii wiązań π sumę energii dwóch pojedynczych wiązań.

Odpowiedź Odpowiedni wyznacznik sekularny ma postać

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$



14.43 Szkielet wiązań σ cząsteczki benzenu tworzy się w wyniku nałożenia się na siebie orbitali zhybrydowanych Csp^2 , które idealnie pasują do układu sześciokątnego

Jego rozwinięciem jest równanie

$$x(x - 4) = 0 \quad x = \left(\frac{\alpha - E}{\beta} \right)^2$$

Rozwiązaniami powyższego równania są $x = 0$ oraz $x = 4$, więc energie orbitali wynoszą

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha, \quad \alpha, \quad \alpha - 2\beta$$

Mamy do rozmieszczenia cztery elektrony. Dwa z nich zajmą orbital o najniższej energii ($\alpha + 2\beta$), kolejne dwa zajmą dwukrotnie zdegenerowane orbitale o energii α . Energia całkowita wynosi więc $4\alpha + 4\beta$. Dwa izolowane wiązania π miałyby energię równą $4\alpha + 4\beta$, więc w tym przypadku energia delokalizacji wynosi zero.

Zadanie 14.9 Powtórz powyższe obliczenia dla benzenu.

[Następny punkt]

b) Benzen i stabilność układów aromatycznych

Najznamienszym przykładem delokalizacji zapewniającej układowi dodatkową stabilność jest benzen i cząsteczki aromatyczne oparte na jego strukturze. Do opisu cząsteczki benzenu wykorzystuje się często terminologię zarówno teorii wiązań walencyjnych, jak i teorii orbitali molekularnych, przy czym tej pierwszej używa się zwykle do opisu szkieletu wiązań σ , a do opisu elektronów π wykorzystuje się opis w kategoriach teorii MO.

Zacznijmy od składnika struktury opisywanego za pomocą teorii wiązań walencyjnych. Zakładamy, że wszystkie sześć atomów C ulega hybrydyzacji sp^2 oraz że niezhybrydowany orbital $2p$ jest prostopadły do płaszczyzny cząsteczki. Każdy z atomów C wiąże po jednym atomie H w wyniku nałożenia orbitalu Csp^2 z orbitalem $H1s$, a pozostałe orbitale zhybrydowane nakładają się na siebie, co prowadzi do ułożenia atomów w kształt sześciokąta foremnego (rys. 14.43). Kąt wewnętrzny w sześciokącie foremnym wynosi 120° , więc hybrydyzacja sp^2 nadaje się idealnie do utworzenia wiązań σ . Widzimy, że heksagonalny kształt cząsteczki benzenu zapewnia, iż wiązania σ wolne są od naprężeń.

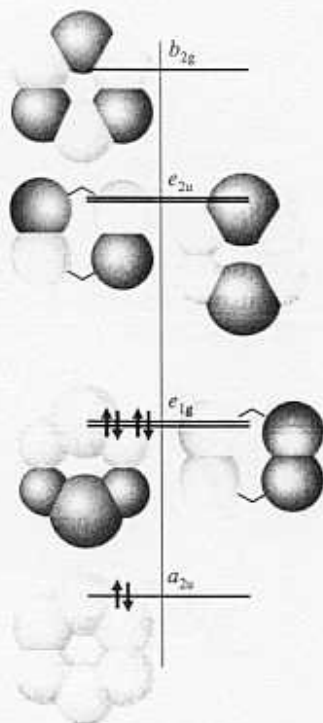
Rozważmy teraz składnik struktury opisywany za pomocą teorii orbitali molekularnych. Sześć orbitali $C2p$ nakładają się na siebie i tworzy sześć orbitali π , rozprzestrzenionych na cały pierścień. Energie tych orbitali oblicza się w ramach przybliżenia Hückla, rozwiązując równanie charakterystyczne wyznacznika sekularnego

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.45)$$

Rozwinięcie tego wyznacznika w sposób opisany w przykładzie 14.7 daje wartości pierwiastków równe

$$E = \alpha \pm 2\beta \quad \alpha \pm \beta \quad \alpha \pm \beta \quad (14.46)$$

jak pokazano na rysunku 14.44. Orbitale te zostały opatrzone indeksami symetrii, które zostaną wyjaśnione w rozdziale 15. Zauważmy, że orbital o najniższej energii jest wiążący dla każdej pary sąsiadujących atomów, orbital o najwyższej energii jest antywiązący dla wszystkich par atomów, a orbitale o energiach pośrednich mają



14.44 Orbitale Hückla cząsteczki benzenu i odpowiadające im poziomy energii. Oznaczenia symetrii wyjaśniono w rozdziale 15. Wiążący i antywiązący charakter orbitali zdelokalizowanych odzwierciedla liczba węzłów pomiędzy atomami. W stanie podstawowym zajęte są jedynie orbitale o wypadkowym charakterze wiążącym

charakter mieszany, będąc zarówno wiążące, antywiązące, jak i niewiązące pomiędzy różnymi parami atomów.

Zastosujemy teraz do tego układu wiązań π zasadę rozbudowy powłok elektronowych. W układzie obecnych jest sześć elektronów (po jednym od każdego z atomów C), więc zajęte zostaną trzy orbitale o najniższych energiach (a_{2u} i dwukrotnie zdegenerowany e_{1g}), co odpowiada konfiguracji stanu podstawowego $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Istotną cechą tej konfiguracji jest fakt, że obsadzone są jedynie te orbitale, których wypadkowy charakter jest wiążący.

Energia wiązania π -elektronowego benzenu wynosi

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Gdybyśmy zaniedbali delokalizację i założyli, że w cząsteczce obecne są trzy izolowane wiązania π , wówczas należałoby jej przypisać energię równą $3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$. Energia delokalizacji jest więc równa $2\beta \approx -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, co jest wartością znacznie większą niż dla butadienu.

Powyższa dyskusja wskazuje, że stabilność układów aromatycznych można przypisać dwóm zasadniczym efektom. Po pierwsze, kształt foremnego sześciokąta jest idealny do utworzenia silnych wiązań σ ; szkielet wiązań σ jest wolny od naprężeń. Po drugie, orbitale π są tego rodzaju, że możliwe jest rozmieszczenie wszystkich elektronów wyłącznie na orbitalach wiążących i energia delokalizacji jest duża.

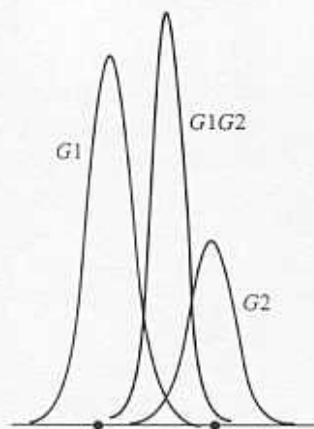
e) Metody półempiryczne i metody *ab initio*

Nowoczesne techniki obliczania elektronowej struktury cząsteczek rozwinęły się znacznie w stosunku do technik tu opisanych, ich rodowód jednakże wyraźnie wywodzi się z tych elementarnych metod. W obliczeniach tych w dalszym ciągu wyraża się orbitale molekularne jako kombinacje liniowe orbitali atomowych, określa się wyznaczniki sekularne, w których występują rozmaite całki, oblicza się pierwiastki równań charakterystycznych tych wyznaczników, a następnie rozwiązuje się układ równań sekularnych, aby uzyskać wartości współczynników rozwinięcia. Zasadnicza różnica polega na uwzględnieniu w obliczeniach energii odpychania pomiędzy elektronami i poszukiwaniu samouzgodnionych rozwiązań w dokładnie taki sam sposób, jak w przypadku atomów (p. 13.5). Istnieją dwie zasadnicze strategie takich obliczeń. W **metodach półempirycznych** wartości wielu całek szacuje się na podstawie danych spektroskopowych lub właściwości fizycznych, takich jak energie jonizacji, oraz stosuje się szereg reguł pozwalających przyrównać niektóre całki do zera. W **metodach *ab initio*** czyni się próby obliczenia wszystkich całek pojawiających się w wyznaczniku sekularnym. Obydwie te metody wymagają ogromnego nakładu obliczeń komputerowych i chemicy teoretycy są, obok meteorologów i osób zajmujących się kryptoanalizą, użytkownikami najintensywniej eksploatującymi najszybsze komputery.

Metoda Hückla stanowi prosty przykład metody półempirycznej: wszystkie właściwości układu wiązań π wyrażone są poprzez dwa parametry, α i β , a wszystkie całki nakładania przyjmuje się za równe zero. W bardziej wyrafinowanych metodach zapisuje się orbitale π jako liniową kombinację orbitali atomowych, lecz używa się pełnego hamiltonianu, uwzględniającego wzajemne odpychanie się elektronów, które jest proporcjonalne do $1/r_{ij}$. Zapewniamy ponadto, aby wieloelektronowa funkcja falowa (iloczyn poszczególnych obsadzonych orbitali molekularnych) spełniała zasadę Pauliego. Po uwzględnieniu tych wszystkich warunków okazuje się, że wyznacznik sekularny zawiera całki postaci

$$(AB|CD) = \int A(1)B(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) C(2)D(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (14.47)$$

gdzie A , B , C i D są orbitalami atomowymi, które, w ogólnym przypadku, mogą być zlokalizowane na różnych jądrach. Należy zdać sobie sprawę, że użycie kilkudziesięciu



14.45 Iloczyn dwóch funkcji Gaussa (zielone krzywe) jest również funkcją Gaussa, umiejscowioną pomiędzy funkcjami składowymi

orbitali atomowych do skonstruowania orbitalu molekularnego oznacza konieczność obliczenia dziesiątek tysięcy takich całek.

Jednym z bardzo surowych przybliżeń jest metoda **całkowitego zaniedbania nakładania różniczkowego, CNDO**, (ang. *complete neglect of differential overlap*), w której wszystkie całki przyjmuje się za równe zero, z wyjątkiem przypadku, gdy A i B (oraz podobnie C i D) są tymi samymi orbitalami, skupionymi na tym samym jądrze. Wartości pozostałych całek są następnie dopasowywane aż do uzyskania dobrej zgodności obliczonych poziomów energii z danymi doświadczalnymi. Współczesniejsze metody półempiryczne stosują mniej drakońskie decyzje w kwestii zaniedbywania całek, lecz wszystkie one wywodzą się z pierwotnej metody CNDO. Procedury te są obecnie ogólnie dostępne w postaci komercyjnych pakietów oprogramowania komputerowego, których można używać nawet przy niewielkiej znajomości szczegółów takich obliczeń. Pakiety te wyposażone są również w złożone procedury graficzne, które umożliwiają analizę kształtu orbitali i rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Ta ostatnia właściwość jest bardzo istotna, gdy chcemy na przykład oszacować prawdopodobieństwo, że dana cząsteczka zostanie związana przez centrum aktywne enzymu. Badania takie mogą w znacznym stopniu zredukować czas i koszty testowania związków w kierunku ich potencjalnej aktywności farmakologicznej.

Dostępne są również komercyjne pakiety programów przeznaczone do obliczeń *ab initio*. W tym przypadku problem polega na jak najbardziej wydajnym obliczeniu tysięcy całek. Zadanie to zostało w znacznej mierze ułatwione poprzez wyrażenie orbitali atomowych, używanych w metodzie LCAO, jako liniowej kombinacji orbitali typu Gaussa. **Orbital typu Gaussa (GTO)** jest funkcją postaci $e^{-\alpha r^2}$. Przewaga tych orbitali nad właściwymi orbitalami (proporcjonalnymi do e^{-r}) polega na tym, że iloczyn dwóch funkcji Gaussa jest również funkcją Gaussa, położoną pomiędzy środkami dwóch funkcji składowych (rys. 14.45). W ten sposób całki czterocentrowe, takie jak całka dana równaniem (14.47), zyskują postać całek dwucentrowych

$$(AB|CD) = \int X(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) Y(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (14.48)$$

gdzie X jest funkcją Gaussa odpowiadającą iloczynowi AB , a Y jest funkcją Gaussa odpowiadającą iloczynowi CD . Numeryczne obliczenie całek tej postaci jest łatwiejsze i szybsze niż oryginalnych całek czterocentrowych i chociaż liczba orbitali typu Gaussa konieczna do odtworzenia orbitalu atomowego jest większa, ogólna szybkość obliczeń komputerowych się zwiększa.

14.10 Teoria pasmowa ciała stałego

Ekstremalnym przypadkiem delokalizacji jest ciało stałe, w którym atomy, rozmieszczone jeden za drugim w trójwymiarowej sieci, uczestniczą w tworzeniu wiązań rozprzestrzeniających się na cały kryształ. Ze względu na temperaturową zależność przewodności elektrycznej ciała stałe dzielimy na dwa typy:

Przewodniki metaliczne są substancjami, których przewodność zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury.

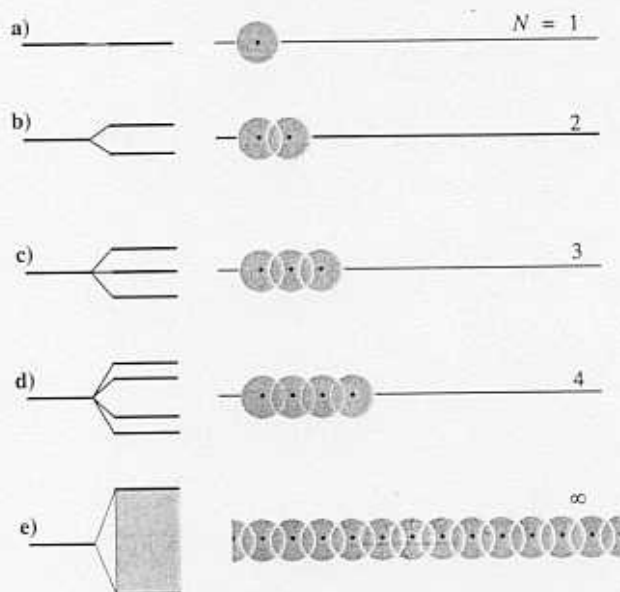
Półprzewodniki są substancjami, których przewodność zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Przewodność półprzewodników jest na ogół mniejsza od przewodności typowych metali, ale wartość przewodności nie stanowi kryterium klasyfikacji. Zwyczajowo półprzewodniki o bardzo małej przewodności określa się jako **izolatory**. Będziemy używać tego określenia, należy mieć jednak świadomość, że jest ono raczej kwestią wygody niż zasadniczego znaczenia.

Rozważymy jednowymiarowe ciało stałe, składające się z pojedynczego, nieskończonego rzędu atomów, z których każdy ma jeden orbital s , mogący współuczestniczyć w tworzeniu orbitalu molekularnego. Wprowadzając do tego rzędu kolejno N atomów, możemy skonstruować orbitale LCAO-MO dla tego ciała stałego, a następnie, za pomocą reguły zabudowy, określić jego strukturę elektronową.

a) Tworzenie pasm

Jeden atom wnosi w udziale jeden orbital s o pewnej energii (rys. 14.46). Kiedy dosunie się do niego drugi atom, nakłada się on częściowo na atom pierwszy, w wyniku czego tworzą się orbitale wiązujący i antywiązący. Trzeci atom nakłada się na atom najbliższy z nim sąsiadujący oraz, w nieznacznym stopniu, na atom poprzedzający najbliższego sąsiada. Z tych trzech orbitali atomowych tworzą się trzy orbitale molekularne: jeden całkowicie wiązujący, jeden całkowicie antywiązący oraz orbital po-



14.46 Tworzenie się pasma z N orbitali molekularnych w wyniku sukcesywnego przyłączania N atomów w układzie liniowym. Zwróć uwagę, że dla $N \rightarrow \infty$ szerokość pasma jest skończona i, chociaż pozornie jest ono ciągłe, w rzeczywistości składa się z N różnych orbitali

średni, który jest niewiązący pomiędzy parami sąsiadujących atomów. Czwarty atom prowadzi do utworzenia kolejnego, czwartego orbitalu molekularnego. Na tym etapie zaczynamy zauważać, że dosuwanie kolejnych atomów powoduje rozszerzenie zakresu energii odpowiadających orbitalom molekularnym, jak również wypełnianie tego zakresu coraz większą liczbą orbitali (po jednym od każdego atomu). Liniowy układ N atomów daje N orbitali molekularnych, pokrywających pasmo energii o skończonej szerokości, a wyznacznik sekularny Hückla ma postać

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (14.49)$$

gdzie β oznacza całkę rezonansową (s, s). Zastosowanie teorii wyznaczników do powyższego przykładu symetrycznego wyznacznika (zwanego wyznacznikiem trójprzekątniowym) prowadzi do następującego wyrażenia na pierwiastki:

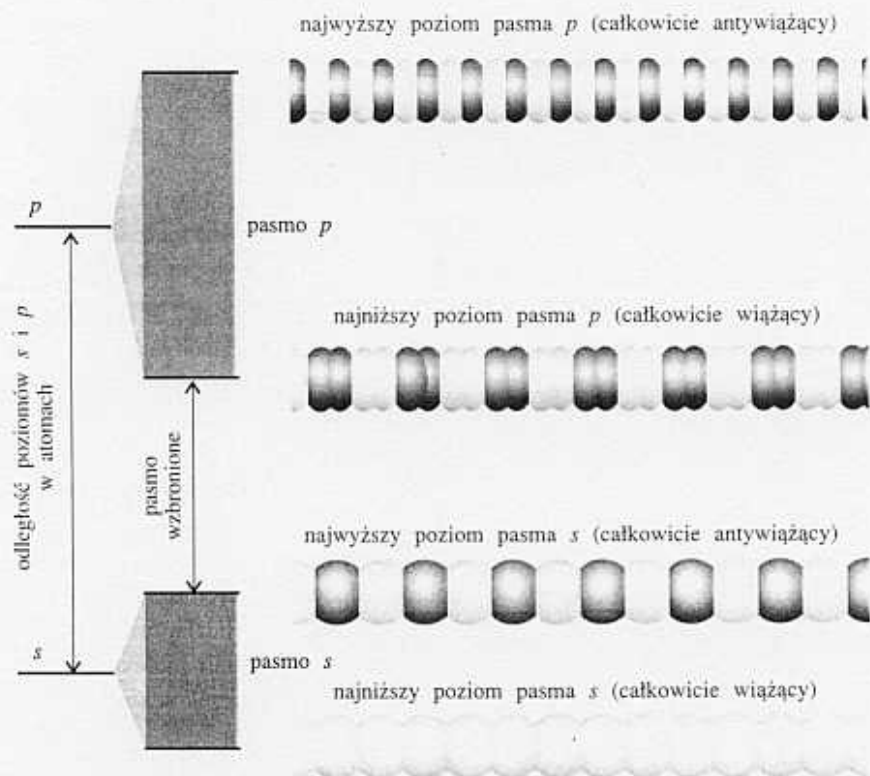
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (14.50)$$

Gdy N jest nieskończenie duże, różnica energii dwóch sąsiadujących ze sobą poziomów (tj. energii odpowiadających k i $k+1$) jest nieskończenie mała, ale całkowita szerokość pasma jest w dalszym ciągu skończona

$$E_N - E_1 \rightarrow 4\beta, \quad \text{gdy} \quad N \rightarrow \infty \quad (14.51)$$

Możemy uważać to pasmo za składające się z N różnych orbitali molekularnych; orbital o najniższej energii ($k=1$) jest całkowicie wiążący pomiędzy parami sąsiadujących atomów, a orbital o najwyższej energii ($k=N$) — całkowicie antywiązący (rys. 14.47). Podobne pasma tworzą się w trójwymiarowych ciałach stałych.

Pasma utworzone w wyniku nakładania się na siebie orbitali s nazywane jest **pasmem s** . Gdy w atomach obecne są orbitale p , ta sama procedura prowadzi do utworzenia **pasma p** (jak pokazano w górnej części rys. 14.47). Jeżeli orbitale p znajdują się powyżej orbitali s na skali energii, to pasmo p również leży powyżej pasma s i pomiędzy nimi może pojawić się **pasmo wzbronione**, czyli zakres wartości energii nie odpowiadających żadnemu orbitalowi.



14.47 W wyniku nakładania się orbitali s powstaje pasmo s , a nakładanie się orbitali p prowadzi do powstania pasma p . W przedstawionym tutaj przypadku poziomy orbitali s i p atomów są tak bardzo oddalone, że między pasmami tworzy się przerwa. W wielu przypadkach odległość ta jest mniejsza i pasma się nakładają



14.48 Gdy w paśmie utworzonym z N orbitali znajduje się N elektronów, pasmo to jest wypełnione tylko połowicznie i elektrony w pobliżu poziomu Fermiego (najwyższego zapelnionego poziomu) mają swobodę ruchu

b) Obsadzenie orbitali w temperaturze $T = 0$

Rozważmy teraz strukturę elektronową ciała stałego utworzonego z atomów wnoszących w udziale jeden elektron (na przykład metali alkalicznych). W układzie takim obecnych jest N orbitali atomowych, a zatem i N orbitali molekularnych, ściśniętych w pozornie ciągle pasmo. Jest również N elektronów, które muszą zostać rozmieszczone.

W temperaturze $T = 0$ obsadzonych jest jedynie $\frac{1}{2}N$ najniższych położonych orbitali (rys. 14.48), a orbital HOMO nazywany jest **poziomem Fermiego**. Jednakże, w przeciwieństwie do izolowanych cząsteczek, które omawialiśmy do tej pory, orbitale nie obsadzone mają energie bardzo zbliżone do energii poziomu Fermiego, więc już bardzo niewielka energia wystarcza do wzbudzenia elektronów zajmujących najwyższe położone poziomy. Niektóre elektrony są więc bardzo mobilne, co jest przyczyną przewodnictwa elektrycznego.

c) Obsadzenie orbitali w temperaturze $T > 0$

W temperaturach powyżej zera absolutnego elektrony mogą być wzbudzone w wyniku ruchów termicznych atomów. Obsadzenie, P , orbitali dane jest **rozkładem Fermiego-Diraca**, który jest modyfikacją rozkładu Boltzmann, uwzględniającą efekty wynikające z zasady Pauliego

$$P = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (14.52)$$

Wielkość μ jest potencjałem chemicznym,¹⁹ który — w tym kontekście — jest energią poziomu, dla którego $P = \frac{1}{2}$ (zauważmy, że potencjał chemiczny zmienia się wraz z temperaturą). Kształt funkcji rozkładu Fermiego-Diraca przedstawiono na rysunku 14.49. Dla energii daleko większych od μ jedynkę w mianowniku można zaniedbać i wówczas

$$P \approx e^{-(E-\mu)/kT} \quad (14.53)$$

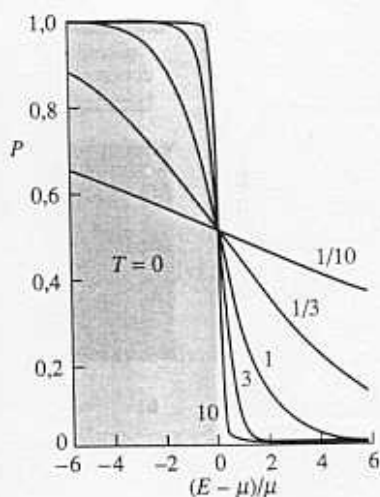
Obsadzenie poziomu przypomina teraz funkcję rozkładu Boltzmann, która zanika wykładniczo do zera wraz ze wzrostem energii. Im wyższa temperatura, tym dłuższy jest „ogon” wykładniczego zaniku.

Przewodność elektryczna metalicznych ciał stałych zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury pomimo większej liczby elektronów wzbudzanych na nie obsadzone orbitale. Ten pozorny paradoks można wyjaśnić, jeśli zauważy się, że wzrost temperatury wywołuje bardziej ożywione ruchy termiczne atomów, więc zderzenie poruszających się elektronów z atomem staje się bardziej prawdopodobne. Oznacza to, że elektrony przemieszczające się wewnątrz ciała stałego są wybijane ze swoich torów i przez to mniej wydajnie przenoszą ładunek.

d) Izolatory i półprzewodniki

Gdy każdy z atomów dostarcza dwóch elektronów, owe $2N$ elektronów zapełnia N orbitali pasma s . Poziom Fermiego znajduje się teraz na samym szczycie pasma (w $T = 0$) i pomiędzy nim a początkiem kolejnego pasma występuje przerwa (rys. 14.50). Przy wzroście temperatury ogon zaniku rozkładu Fermiego-Diraca rozciąga się poprzez pasmo wzbronione i elektrony zajmują puste orbitale górnego pasma. Elektrony te stają się mobilne i takie ciało stałe jest przewodnikiem elektryczności. W istocie jest ono półprzewodnikiem, gdyż przewodnictwo elektryczne zależy od

¹⁹Należy zauważyć, że potencjał chemiczny występujący w równaniu (14.52) jest energią, a nie — jak używa się tego określenia w termodynamice — molową entalpią swobodną.



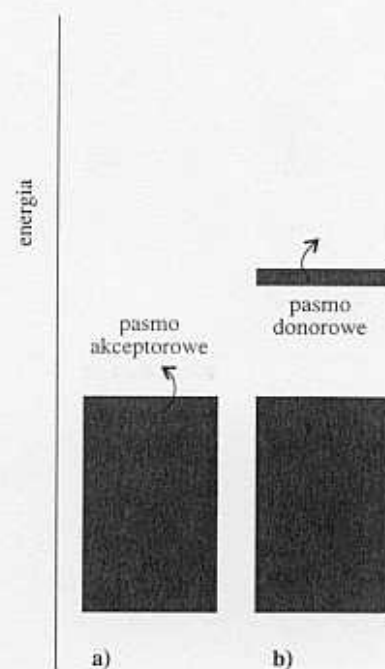
14.49 Rozkład Fermiego-Diraca, opisujący obsadzenie poziomów w temperaturze T . Dla wysokich wartości energii funkcja ta zanika wykładniczo do zera. Krzywe oznaczone są wartościami μ/kT . Obszar zabarwiony na szaro pokazuje obsadzenie poziomów w $T = 0$

liczby elektronów wzbudzonych do wyższego pasma, a liczba ta zwiększa się, gdy wzrasta temperatura. Gdy przerwa pomiędzy pasmami jest duża, w zwykłej temperaturze bardzo niewiele elektronów zostanie wzbudzonych i przewodność pozostanie bliska zera; materiał taki jest izolatorem. Tak więc zwyczajowe rozróżnienie pomiędzy półprzewodnikiem a izolatorem związane jest z szerokością pasma wzbronionego i nie stanowi kryterium absolutnego, podobnego do rozróżnienia pomiędzy metalami (niecałkowicie wypełnione pasma w $T = 0$) i półprzewodnikami (pasma wypełnione całkowicie w $T = 0$).

Inną metodą zwiększenia liczby nośników ładunku i zwiększenia przewodności półprzewodników jest wprowadzenie obcych atomów do poza tym czystego materiału. Jeżeli taka **domieszka** może wyłapywać elektrony, spowoduje ona związanie części elektronów z wypełnionych pasm i pozostawienie dziury, które umożliwią pozostałym elektronom przemieszczanie się (rys. 14.51). Proces ten powoduje powstanie **półprzewodnika typu p**, gdzie litera p oznacza, że dziury są dodatnie (ang. *positive*) w stosunku do elektronów pasma. Inną możliwością jest wprowadzenie domieszki, która może dostarczać nadmiarowe elektrony (na przykład atomy fosforu wprowadzone do germanu) i te dodatkowe elektrony zajmują puste pasma, co prowadzi do powstania **półprzewodnika typu n**, gdzie litera n oznacza ujemny (ang. *negative*) ładunek nośników. Preparatyka domieszkowanych, lecz poza tym ultraczystych materiałów, została opisana w p. 8.7.



14.50 a) Gdy w paśmie obecnych jest $2N$ elektronów, pasmo to jest całkowicie wypełnione i w $T = 0$ materiał taki jest izolatorem. b) W temperaturze powyżej $T = 0$ elektrony obsadzają pasmo przewodnictwa kosztem wypełnionego pasma walencyjnego i materiał staje się półprzewodnikiem



14.51 a) Domieszka o mniejszej liczbie elektronów niż gospodarz może tworzyć wąskie pasmo, które przyjmuje elektrony z pasma walencyjnego. Dziury w paśmie mogą się przemieszczać i substancja jest półprzewodnikiem typu p. b) Domieszka o większej liczbie elektronów niż gospodarz tworzy wąskie pasmo, które może dostarczać elektronów do pasma przewodnictwa. Elektrony te są mobilne i substancja jest półprzewodnikiem typu n

Lista pojęć kluczowych

Przybliżenie

Born–Oppenheimera

- przybliżenie Born–Oppenheimera
- krzywa energii potencjalnej cząsteczki
- energia dysocjacji wiązania

Teoria wiązań walencyjnych

- teoria wiązań walencyjnych (teoria VB)

14.1 Cząsteczka wodoru

- wiązanie σ

14.2 Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe

- dwuatomowe cząsteczki homojądrowe
- wiązanie π

14.3 Cząsteczki wieloatomowe

- promocja
- orbital zhybrydowany
- orbital zhybrydowany sp^3
- orbital zhybrydowany sp^2
- hybrydyzacja sp

Teoria orbitali molekularnych

- teoria orbitali molekularnych (teoria MO)

14.4 Zjonizowana cząsteczka wodoru

- orbital molekularny (MO)
- liniowa kombinacja orbitali atomowych (LCAO)
- LCAO-MO
- orbital σ
- gęstość nakładania
- orbital wiązący
- elektron σ
- orbital antywiązący

14.5 Struktura cząsteczek dwuatomowych

- diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych
- rząd wiązania (14.15)
- energia dysocjacji wiązania
- orbital π
- całka nakładania (14.18)

14.6 Więcej na temat notacji

- parzystość

- inwersja
- środek symetrii (inwersji)

14.7 Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe

- wiązanie polarne
- cząstkowy ładunek ujemny
- cząstkowy ładunek dodatni
- elektroujemność
- elektroujemność Paulinga
- elektroujemność Mullikena
- zasada wariacyjna
- funkcja próbna
- baza
- układ równań sekularnych
- całka kulombowska
- całka rezonansowa
- wyznacznik sekularny

Orbitale molekularne układów wieloatomowych

14.8 Diagramy Walsh

- diagram Walsh
- orbital niewiązący

14.9 Przybliżenie Hückla

- układy sprzężone
- przybliżenie Hückla

- najwyższy obsadzony orbital molekularny (HOMO)
- najniższy nie obsadzony orbital molekularny (LUMO)
- orbitale graniczne
- energia wiązania π -elektronowego
- energia delokalizacji
- metody półempiryczne
- metody *ab initio*
- całkowite zaniedbanie nakładania różniczkowego (CNDO)
- orbitale typu Gaussa (GTO)

14.10 Teoria pasmowa ciała stałego

- przewodnik metaliczny
- półprzewodnik
- izolator
- pasmo s
- pasmo p
- pasmo wzbronione
- poziom Fermiego
- rozkład Fermiego–Diraca
- potencjał chemiczny
- domieszka
- półprzewodnik typu p
- półprzewodnik typu n

Literatura uzupełniająca

Bibliografia ogólna

- G.A. Gallup, The Lewis electron-pair model, spectroscopy, and the role of the orbital picture in describing the electronic structure of molecules, *J. Chem. Educ.*, **65**, 671 (1988).
- A.B. Sannigrahi, T. Kar, Molecular orbital theory of bond order and valency, *J. Chem. Educ.*, **65**, 674 (1988).
- S. Nordholm, Delocalization-the key concept of covalent bonding, *J. Chem. Educ.*, **65**, 581 (1988).
- A.A. Woolf, Oxidation numbers and their limitations, *J. Chem. Educ.*, **65**, 45 (1988).
- A.D. Buckingham, T.W. Rowlands, Can addition of a bonding electron weaken a bond?, *J. Chem. Educ.*, **68**, 282 (1991).
- E.I. von Nagy-Felsobuki, Hückel theory and photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Educ.*, **66**, 821 (1989).
- J.R. Dias, A facile Hückel molecular orbital solution of buckminsterfullerene using chemical graph theory, *J. Chem. Educ.*, **66**, 1012 (1989).
- D.J. Klein, N. Trinajstić, Valence-bond theory and chemical structure, *J. Chem. Educ.*, **67**, 633 (1990).
- A. Pisanty, The electronic structure of graphite: a chemist's introduction to band theory, *J. Chem. Educ.*, **68**, 804 (1991).
- R. Parson, Visualizing the variation principle: an intuitive approach to interpreting the theorem in geometric terms, *J. Chem. Educ.*, **70**, 115 (1993).
- J.B. Holbrook, R. Salry-Grant, B.C. Smith, T.V. Tandel, Lattice enthalpies of ionic halides, hydrides, oxides, and sulfides: second-electron affinities of atomic oxygen and sulfur, *J. Chem. Educ.*, **67**, 304 (1990).
- A.F. Gaines, F.M. Page, The strengths of σ and π bonds in gaseous compounds, *J. Chem. Res. (S)*, 200 (1980).
- J.C. Morrison, A.W. Weiss, K. Kirby, D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **6**, 45, VCH, New York 1993.
- P. Engelking, Molecules, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **10**, 525, VCH, New York 1994.
- R.M. Metzger, Semiconductors to superconductors: organic lower-dimensional systems, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **17**, 215, VCH, New York 1996.
- S. Tiwari, Semiconductors, compound-electronic properties, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **17**, 303, VCH, New York 1996.

Bibliografia szczegółowa i źródła danych

- M.J. Winter, *Chemical bonding*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1993.
- J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, *The chemical bond*, Wiley, New York 1985.
- M.F.C. Ladd, *Chemical bonding in solids and fluids*, Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead 1993.
- C.A. Coulson, *The shape and structure of molecules* (revised by R. McWeeny), Oxford University Press 1982.
- J.K. Burdett, *Chemical bonding: a dialogue*, Wiley, New York 1996.
- Y. Jean, F. Volatron, J.K. Burdett, *An introduction to chemical bonding*, Oxford University Press, New York 1993.
- P.R. Scott, W.G. Richards, *Energy levels in atoms and molecules*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1994.
- R. McWeeny, *Coulsona wiązania chemiczne*, PWN, Warszawa 1987.
- D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, Oxford and W.H. Freeman & Co, New York 1994.
- L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960.
- A. Hinchcliffe, *Computational quantum chemistry*, Wiley, New York 1988.
- R.L. deKock, H.B. Gray, *Chemical structure and bonding*, University Science Books, Mill Valley 1989.
- G.H. Grant, W.G. Richards, *Computational chemistry*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1995.
- A.R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*, Longman, Harlow 1996.
- B. Webster, *Chemical bonding theory*, Blackwell Scientific, Oxford 1990.
- A. Zewail (red.), *The chemical bond: structure and dynamics*, Academic Press, San Diego 1992.
- P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford University Press 1987.
- Z.B. Maksić (red.), *Theoretical models of chemical bonding*, tomy 1-4, Springer-Verlag, Berlin 1990-1991.