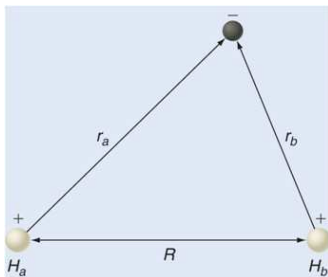


Struktura elektronowa cząsteczek

- **przybliżenie Borna-Oppenheimera**
rozwiązanie równania Schrödingera dla elektronów przy ustalonym położeniu jąder atomowych
- **przybliżenie jednoelektronowe**
wieloelektronowa funkcja falowa ma postać wyznacznika Slatera utworzonego z funkcji jednoelektronowych — spinorbitali
- **metoda orbitali molekularnych (MO)**
każdy spinorbital jest iloczynem dwóch funkcji:
 - orbitala zależnego od współrzędnych przestrzennych elektronu
 - funkcji spinowej zależnej od współrzędnej spinowej elektronu
- **metoda liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO)**
każdy orbital molekularny jest kombinacją liniową funkcji zlokalizowanych na wszystkich atomach w cząsteczce

Najprostsza cząsteczka — jon molekularny H_2^+

- jedno jądro wodoru w punkcie A
- drugie jądro wodoru w punkcie B
- jeden elektron



Hamiltonian elektronowy (bez odpychania jąder):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}$$

Jaką postać może mieć orbital molekularny $\psi(1)$, taki, że:

$$\hat{H}\psi(1) = E\psi(1) ?$$

(jedyńka w nawiasie symbolizuje wszystkie współrzędne elektronu)

- w pobliżu punktu A: $\hat{H} \approx \hat{H}_A = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A}$
rozwiązania χ_A równania:

$$\hat{H}\chi_A = E_H\chi_A,$$

to orbitale atomu wodoru scentrowane w punkcie A

- w pobliżu punktu B: $\hat{H} \approx \hat{H}_B = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_B}$
rozwiązania χ_B równania:

$$\hat{H}\chi_B = E_H\chi_B,$$

to orbitale atomu wodoru scentrowane w punkcie B

(E_H - energie atomu wodoru)

Przybliżenie dla orbitalu molekularnego $\psi(1)$

$$\psi(1) = c_A\chi_A(1) + c_B\chi_B(1)$$

$$\psi(1) = c_A \chi_A(1) + c_B \chi_B(1)$$

c_A i c_B to nieznanne współczynniki

Dla H_2^+ łatwo przewidzieć zależność między wartościami c_A i c_B bez obliczeń, na podstawie rozważań na temat symetrii cząsteczki:

- skoro mamy takie same jądra, to gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w pobliżu A i B musi być taka sama
- χ_A i χ_B to takie same orbitale (np. 1s) atomu wodoru, tylko scentrowane w punktach A i B (przesunięte względem siebie)

$\Rightarrow c_A^2 = c_B^2$, czyli $c_A = c_B$ lub $c_A = -c_B$

$$\psi_+(1) = N_+ [\chi_A(1) + \chi_B(1)] \quad (\text{tu } c_A = c_B = N_+)$$

$$\psi_-(1) = N_- [\chi_A(1) - \chi_B(1)] \quad (\text{tu } c_A = -c_B = N_-)$$

Energie elektronowe odpowiadające orbitalom ψ_{\pm} znajdujemy z obliczenia wartości oczekiwanej $E_{\pm} = \int \psi_{\pm} \hat{H} \psi_{\pm} d\tau / \int \psi_{\pm} \psi_{\pm} d\tau$

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

gdzie

- $H_{AA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau$ — całka **kulombowska**
- $H_{AB} = \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$ — całka **rezonansowa**
- $S = \int \chi_A \chi_B d\tau$ — całka **nakrywania** się orbitali atomowych

Całkowitą energię \mathcal{E} jonu H_2^+ otrzymamy po uwzględnieniu energii odpychania jąder:

$$\mathcal{E}_{\pm} = E_{\pm} + \frac{1}{R}$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Dla dużych odległości międzyjądrowych, $R \rightarrow \infty$:

- $H_{AA} \rightarrow E_H$
- $H_{AB} \rightarrow 0$, oraz H_{AB} jest zawsze ujemna
- $S \rightarrow 0$

Stąd otrzymujemy:

$$E_{\pm} \approx E_H \pm H_{AB}$$

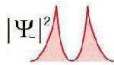
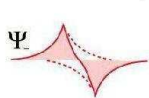
$$E_+ \leq E_H \qquad E_- \geq E_H$$

Energia E_+ orbitala ψ_+ jest **niższa**, a energia E_- orbitala ψ_- jest **wyższa** niż energia orbitali atomowych z których powstał

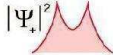
Orbital **wiązący** (ψ_+) — orbital molekularny, którego energia orbitalna jest **niższa** niż energie orbitalne odpowiadające orbitalom atomowym, z których został utworzony

Orbital **antywiązący** (ψ_-) — orbital molekularny, którego energia orbitalna jest **wyższa** niż energie orbitalne odpowiadające orbitalom atomowym, z których został utworzony

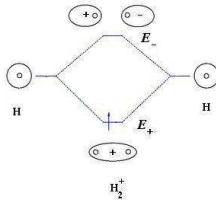
cząsteczka H_2^+



antywiązący

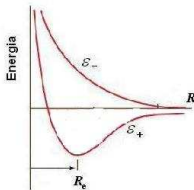


wiązący

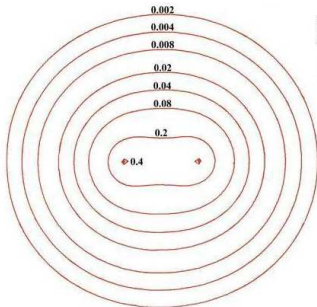


o oznacza
jądro atomu H

$$\varepsilon_{\pm} = E_{\pm} + \frac{1}{R}$$



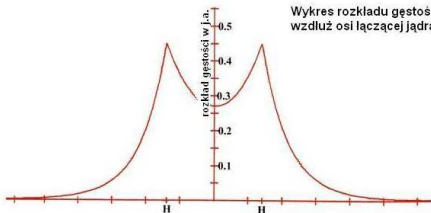
cząsteczka H_2 — gęstość elektronowa dla odległości równowagowej



Przekrój konturu rozkładu gęstości elektronowej dla H_2

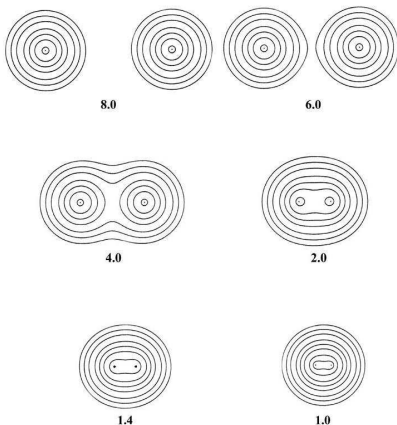
Wartości dla konturów wzrastają od najbardziej zewnętrznego ku środkowi i są podane w j.a.

$R(H-H) = 1.4$ bohr



Wykres rozkładu gęstości elektronowej wzdłuż osi łączącej jądra

cząsteczka H_2 — tworzenie się wiązania chemicznego



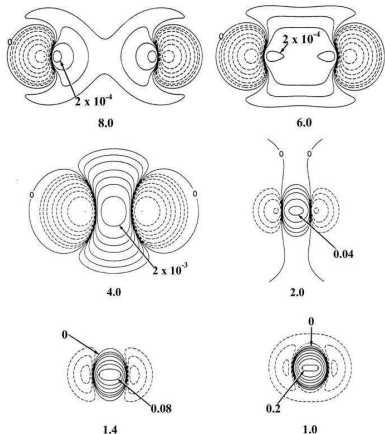
Przekroje konturów gęstości elektronicznej dla różnych odległości między jądrami wodoru ilustrujące zmiany rozkładu ładunku w miarę zbliżania się atomów H i tworzenia cząsteczki H_2 .

Dla $R=8$ bohr rozkłady gęstości dla atomów nie wydają się zniekształcone
Dla $R=6.0$ widac zniekształcone ale nadal odrębne rozkłady atomowe.

W miarę zmniejszania się odległości kontury odpowiadające coraz większym wartościom otaczają oba jądra

Wartości odpowiadające poszczególnym konturom wzrastają od zewnątrz ku środkowi w kolejności $2 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-10}$, $8 \cdot 10^{-10}$ dla malejących wartości n począwszy od $n=3$
Zatem wartość dla najbardziej zewnętrznego konturu wynosi w każdym przypadku 0.002 j.a., a wartość najbardziej wewnętrznej konturu dla $R=1.0$ j.a. wynosi 0.4

cząsteczka H_2 — tworzenie się wiązania chemicznego



Rozkład różnic gęstości elektronowej (molekularna minus atomowe) dla zbliżających się atomów wodoru pokazujący zmiany spowodowane tworzeniem się cząsteczki.

Linia ciągła - wzrost gęstości ładunku w porównaniu z gęstością dla izolowanych atomów

Linia przerywana - spadek gęstości ładunku w porównaniu z gęstością dla izolowanych atomów

Kontury ciągłe i przerywane odpowiadają wzrostowi (+) lub zmniejszeniu się (-) w kolejności $+2 \cdot 10^{-4}$, $+4 \cdot 10^{-4}$, $+8 \cdot 10^{-4}$, dla malejących wartości n

Mapy dla $R=8.0, 6.0$ i 4.0 bohr zaczynają się od $n = 5$, a mapy dla $R=2.0, 1.4, 1.0$ od $n = 3$. Dla każdej odległości zaznaczono kontury odpowiadające wartości zero i podano wartość dla najbardziej wewnętrznej konturu

Widoczny jest stały wzrost gęstości ładunku w obszarze między jądrami w miarę zmniejszania się odległości

W ogólnym przypadku, dla dowolnej cząsteczki dwuatomowej:
Przyjmujemy przybliżenie dla orbitalu molekularnego $\psi(1)$

$$\psi(1) = c_A\chi_A(1) + c_B\chi_B(1)$$

χ_A — jeden z orbitali atomowych na pierwszym atomie

χ_B — jeden z orbitali atomowych na drugim atomie

c_A i c_B — poszukiwane metodą wariacyjną

Warunki powstania efektu wiążącego lub antywiążącego w wyniku utworzenia kombinacji liniowej orbitali atomowych χ_A i χ_B :

- 1 orbitele χ_A i χ_B muszą mieć taką samą symetrię względem elementów symetrii cząsteczki
- 2 energie orbitalne odpowiadające χ_A i χ_B niewiele się różnią
- 3 całka nakrywania się orbitali atomowych $S = \int \chi_A(1)\chi_B(1)d\tau$ ma dużą wartość

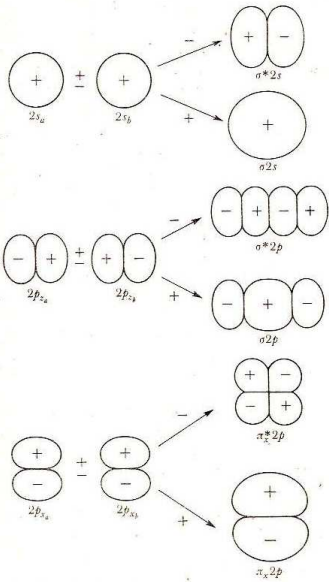
Nazwy orbitali — symbole określające symetrię orbitali (jaki jest wynik przekształcenia orbitali pod wpływem operacji względem elementów symetrii cząsteczki).

Cząsteczki dwuatomowe **dowolne** — nie zmieniają się w wyniku obrotu wokół osi wiązania (**oś symetrii** cząsteczki):

- orbitale typu σ — nie zmieniają się w wyniku obrotu wokół osi wiązania (σ wiążące, σ^* antywiążące)
- orbitale typu π — zmieniają znak w wyniku obrotu wokół osi wiązania o kąt 180° (π wiążące, π^* antywiążące)

Cząsteczki dwuatomowe **homojądrowe** — nie zmieniają się w wyniku **inwersji** (przekształcenia względem środka symetrii)

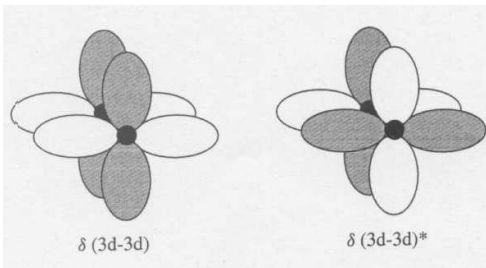
- orbitale z indeksem g (*gerade*) — nie zmieniają się w wyniku inwersji (σ_g jest zwykle wiążący, a σ_u antywiążący)
- orbitale z indeksem u (*ungerade*) — zmieniają znak w wyniku inwersji (π_u jest zwykle wiążący, a π_g antywiążący)



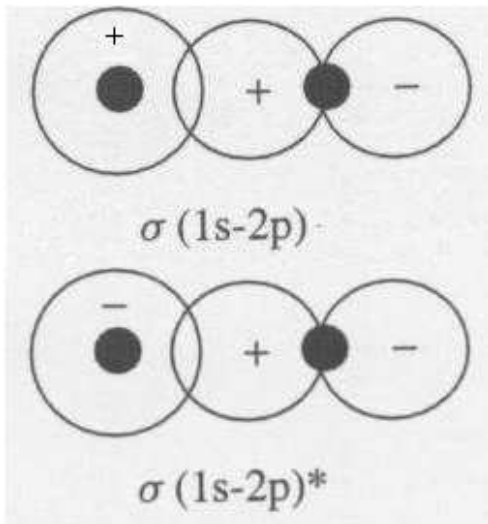
Powstawanie orbitali molekularnych z orbitali atomowych 2s i 2p

Powstawanie orbitali molekularnych typu δ
z orbitali atomowych typu 3d

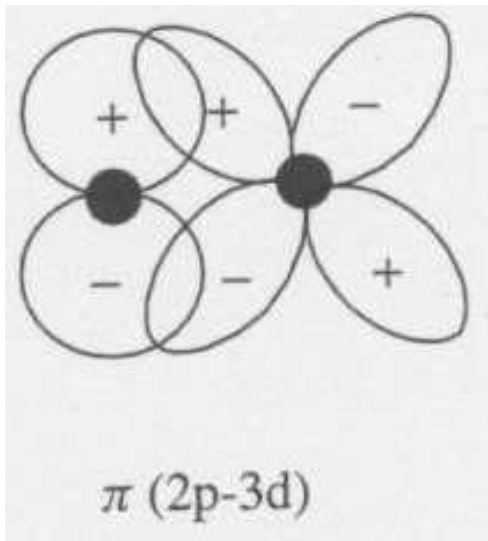
(MO typu δ - zmiana znaku przy obrocie o 90° wokół osi wiązania)



Powstawanie orbitali molekularnych typu σ
z orbitali atomowych typu s i typu p



Powstawanie orbitali molekularnych typu π
z orbitali atomowych typu p i typu d



Orbitale atomowe o różnej symetrii
NIE MA efektu wiążącego ani antywiążącego

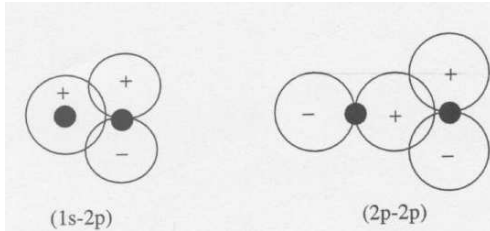
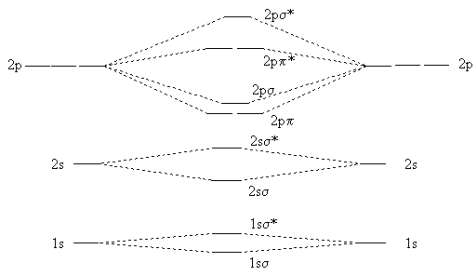
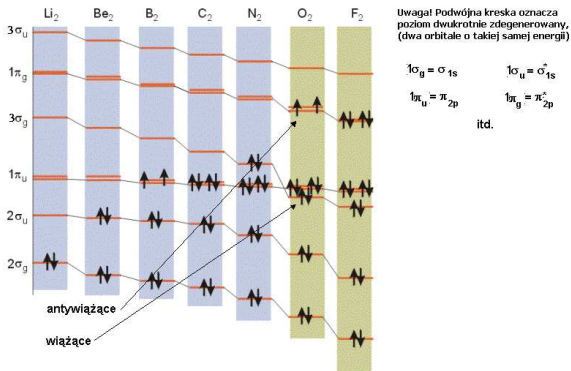


Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczek homojądrowych (do N_2)



Diagramy orbitali molekularnych dla cząsteczek homojądrowych (od Li_2 do F_2)

Energie orbitalne dla cząsteczek dwuatomowych (pominięto energie orbitalne odpowiadające orbitalom $1\sigma_g$ i $1\sigma_u$)



Przykładowa konfiguracja cząsteczki

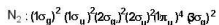
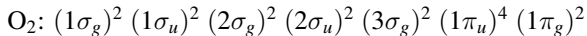
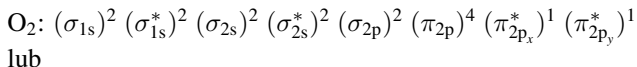
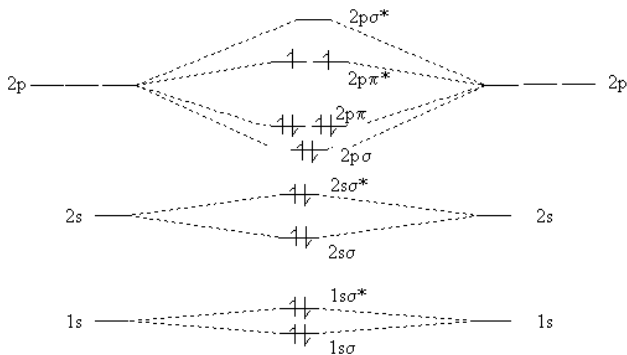


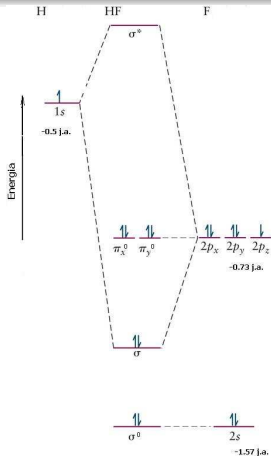
Diagram orbitali molekularnych dla O₂



Energie orbitalne dla atomów azotu, tlenu i fluoru w hartree

	Dla azotu, N j. a.	Dla tlenu, O j. a.	Dla fluoru, F j. a.
ε_{1s}	-15,62892	-20,66864	-26,38294
ε_{2s}	-0,94523	-1,24428	-1,57255
ε_{2p}	-0,56753	-0,63186	-0,73001

tylko orbitale $2p$ azotu, tlenu lub fluoru mogą tworzyć efektywne orbitale wiążące i antywiązące z orbitalem $1s$ atomu wodoru (bo $\varepsilon_{1s}(\text{H}) = -0.5$) przy tworzeniu cząsteczek NH_3 , H_2O i HF



Tworzenie efektywnych orbitali molekularnych z orbitalem $1s$ na wodorze:

- orbital $1s$ fluoru — **NIE** (mała całka nakrywania, duża różnica energii)
- orbital $2s$ fluoru — **NIE** (duża różnica energii)
- orbitale $2p_x$ i $2p_y$ fluoru — **NIE** (niezgodne symetrie)
- orbitale $2p_z$ fluoru — **TAK**

Symbol termu dla cząsteczki dwuatomowej:

$$^{2S+1}\Lambda_{[g|u]}^{[+|-]}$$

- $2S + 1$ — multipletowość
- Λ — wartość bezwzględna liczby kwantowej M określającej rzut wypadkowego orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
Stosujemy oznaczenia literowe:
 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ itd. dla $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ itd.

Możliwe dodatkowe oznaczenia:

- g lub u — **tylko dla cząsteczek homojądrowych**, funkcja falowa nie zmienia znaku (g) lub zmienia znak (u) w wyniku przekształcenia względem środka symetrii
- $+$ lub $-$ — **tylko dla stanów Σ** , funkcja falowa nie zmienia znaku ($+$) lub zmienia znak ($-$) w wyniku odbicia względem dowolnej płaszczyzny, na której leży oś cząsteczki

M — suma magnetycznych liczb kwantowych m przypisanych orbitalom zajęтым dla danej konfiguracji

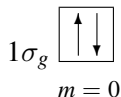
- dla orbitali typu σ mamy $m = 0$, ponieważ powstają z orbitali atomowych s , $p_z \equiv p_0$ (oś z to oś cząsteczki)
- orbitalom typu π przypisujemy $m = 1$ lub $m = -1$, ponieważ powstają z orbitali p_x lub p_y , które można przedstawić jako kombinację liniową orbitali p_1 i p_{-1}
- orbitalom typu δ przypisujemy $m = 2$ lub $m = -2$
- orbitalom typu ϕ przypisujemy $m = 3$ lub $m = -3$
- itd.

Energia nie zależy od znaku M tylko od $|M| = \Lambda$, stąd

Krotność degeneracji termu:

- $2S + 1$ dla $\Lambda = 0$ (stany Σ)
- $2(2S + 1)$ dla $\Lambda > 0$ (wszystkie pozostałe stany)

$$\text{H}_2: (\sigma_{1s})^2 \equiv (1\sigma_g)^2$$



- $M = 0 + 0 = 0 \quad \Rightarrow \Lambda = 0$
- $M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad \Rightarrow S = 0, 2S + 1 = 1$

Term bez dodatkowych oznaczeń: $^1\Sigma$

cząsteczka H_2 jest homojądrowa, więc trzeba określić symetrię $g|u$:

- $g \cdot g = g$

$$g \cdot g = g \quad u \cdot u = g \quad u \cdot g = g \cdot u = u$$

cząsteczka H_2 jest w stanie Σ , więc trzeba określić symetrię $+|-$:

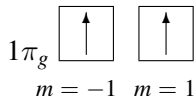
- $+$

Pełen symbol termu: $^1\Sigma_g^+$

Korzystając z reguł Hunda znaleźć term podstawowy cząsteczki tlenu

$$\begin{aligned} \text{O}_2: & (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 \\ \text{albo} & \text{O}_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1 \\ \text{inaczej} & \text{O}_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_{-1}}^*)^1 (\pi_{2p_1}^*)^1 \end{aligned}$$

Wystarczy rozpatrzeć wkład z nie w pełni zapełnionej powłoki $(1\pi_g)^2$



- $M = -1 + 1 = 0 \quad \Rightarrow \Lambda = 0$
- $M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \Rightarrow S = 1, 2S + 1 = 3$
- $g \cdot g = g$ (trzeba określić bo O_2 jest homojądrowa)
- — (trzeba określić bo O_2 jest w stanie Σ)

Term stanu podstawowego cząsteczki tlenu $\text{O}_2: {}^3\Sigma_g^-$

Wszystkie termy dla tej konfiguracji $\text{O}_2: {}^3\Sigma_g^-$ oraz ${}^1\Delta_g$ i ${}^1\Sigma_g^+$ (degen. $3+2+1=6=(\frac{4}{2})$)

${}^3\Sigma_g^-$, bo funkcja falowa dla termu podstawowego ${}^3\Sigma_g$ dla O_2 zmienia znak w wyniku odbicia w dowolnej płaszczyźnie, na której leży oś cząsteczki.

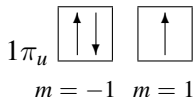
Zmiana znaku funkcji falowej (symetria $-$) może wystąpić tylko w przypadku gdy na powłoce znajdują się **dokładnie dwa** elektrony i są one **niesparowane**.

W każdym innym przypadku (sparowane elektrony, inna niż dwa liczba elektronów na powłoce) funkcja falowa nie zmienia znaku w wyniku odbicia (symetria $+$).

Term podstawowy cząsteczki C_2^+

$$\begin{aligned} & C_2^+ : (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^3 \\ \text{albo} \quad & C_2^+ : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 \\ \text{inaczej} \quad & C_2^+ : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_{-1}}^*)^2 (\pi_{2p_1}^*)^1 \end{aligned}$$

Wystarczy rozpatrzeć wkład z nie w pełni wypełnionej powłoki $(1\pi_u)^3$



- $M = 2 \cdot (-1) + 1 = -1 \quad \Rightarrow \Lambda = 1$
- $M_S = 2 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow S = \frac{1}{2}, 2S + 1 = 2$
- $u \cdot u \cdot u = u$ (trzeba określić bo C_2^+ jest homojądrowa)
- (nie trzeba określać symetrii $+|-$ bo C_2^+ nie jest w stanie Σ)

Term stanu podstawowego cząsteczki $C_2^+ : {}^2\Pi_u$

Wnioski z teorii orbitali molekularnych

- Własności magnetyczne cząsteczek
 - jeśli cząsteczka posiada niesparowane elektrony to jest ona **paramagnetyczna**, czyli silnie oddziałuje z polem magnetycznym i jest wciągana do obszaru, w którym występuje pole magnetyczne — własności magnetyczne tlenu $O_2: {}^3\Sigma_g^-$
 - jeśli w cząsteczce wszystkie elektrony są sparowane to jest ona **diamagnetyczna**, czyli słabo oddziałuje z polem magnetycznym i jest wypychana z obszaru, w którym występuje pole magnetyczne
- Przewidywanie trwałości molekuł

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

b — rząd wiązania


n, n^* — liczba elektronów na orbitalach wiążących i antywiązących

Im większy jest rząd wiązania tym to wiązanie jest krótsze i silniejsze (potrzeba większej energii do zdysocjowania molekuly)

Dlaczego nie istnieje cząsteczka He₂?

He₂

σ^*1s
 antibonding

 bonding MO
 $\sigma 1s$

bond order =

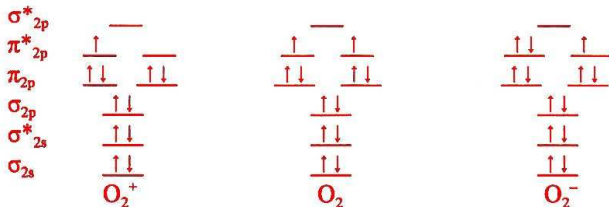
$$\frac{(\text{number of electrons in bonding MO}) - (\text{number of electrons in anti-bonding MO})}{2}$$

$$\frac{2 - 2}{2} = 0$$

bond order = 0

unknown molecule

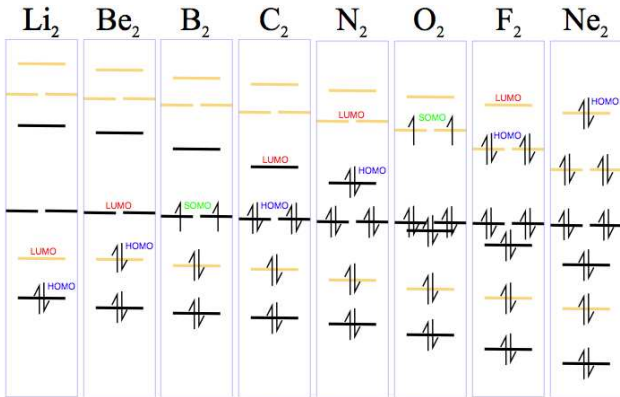
Dlaczego O_2^+ jest bardziej stabilne, a O_2^- mniej stabilne niż O_2 ?



- O_2^+ : $b = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$ więcej niż dla O_2
- O_2 : $b = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$
- O_2^- : $b = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1.5$ mniej niż dla O_2

(obliczenia bez uwzględnienia elektronów na powłokach σ_{1s} i σ_{1s}^*)

Zestaw własności cząsteczek od Li₂ do Ne₂



bond order = (electrons in bonding MOs - electrons in antibonding MOs) / 2

Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
1	0	1	2	3	2	1	0
Li-Li	Be Be	B-B	C=C	N≡N	O=O	F-F	Ne Ne
known in the gas phase	dimer unknown	known in the gas phase paramagnetic diradical	known in the gas phase at high temp.	stable gas	stable gas paramagnetic diradical. Singlet & triplet states	stable gas	dimer unknown