

Notatki do wykładu VII

Struktura elektronowa cząsteczek

przybliżenie Borna-Oppenheimera

rozwiązanie równania Schrödingera dla elektronów przy ustalonym położeniu jąder

przybliżenie jednoelektronowe

metoda orbitali molekularnych (MO)

metoda liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO)

Jon molekularny H_2^+ :

jedno jądro wodoru w punkcie A,

drugie jądro wodoru w punkcie B,

jeden elektron

Hamiltonian:

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

gdzie r_A (r_B) oznacza odległość elektronu od jądra znajdującego się w punkcie A (w punkcie B).

Jaką postać może mieć orbital molekularny $\psi(1)$ (jeden w nawiasie symbolizuje współrzędne jednego elektronu), taki że:

$$\hat{H}\psi(1) = E\psi(1) \quad (2)$$

W pobliżu punktu A: $\hat{H} \approx \hat{H}_A = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A}$

W pobliżu punktu B: $\hat{H} \approx \hat{H}_B = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_B}$

Rozwiązania χ_A równania: $\hat{H}\chi_A = E_H\chi_A$,

to orbitale atomu wodoru scentrowane w punkcie A

(E_H - energie atomu wodoru)

Rozwiązania χ_B równania: $\hat{H}\chi_B = E_H\chi_B$,

to orbitale atomu wodoru scentrowane w punkcie B

Przybliżenie dla orbitalu molekularnego $\psi(1)$

$$\psi(1) = c_A\chi_A(1) + c_B\chi_B(1) \quad (3)$$

c_A i c_B -nieznane współczynniki

(można je znaleźć metodą wariacyjną).

Dla H_2^+ łatwo przewidzieć wartości c_A i c_B bez obliczeń, na podstawie rozważań na temat symetrii cząsteczki.

Takie same jądra \rightarrow gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w pobliżu A i B musi być taka sama:

- χ_A i χ_B - takie same orbitale (np. $1s$) atomu wodoru, tylko scentrowane w punktach A i B (przesunięte względem siebie)
- $c_A^2 = c_B^2$, czyli $c_A = c_B$ lub $c_A = -c_B$

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

$$\psi_-(1) = N_-[\chi_A(1) - \chi_B(1)] \quad (\text{tu } c'_A = -c'_B = N_-)$$

Współczynniki N_+ i N_- można znaleźć z warunku:

$$\int \psi^*(1) \cdot \psi(1) d\tau = 1$$

Założenie: χ_A, χ_B - funkcje rzeczywiste (np. $1s$ atomu wodoru)

$$1 = N_{\pm}^2 \int (\chi_A^*(1) \pm \chi_B^*(1))(\chi_A(1) \pm \chi_B(1)) d\tau$$

$$1 = N_{\pm}^2 [\int \chi_A(1)\chi_A(1) d\tau + \int \chi_B(1)\chi_B(1) d\tau \pm \int \chi_A(1)\chi_B(1) d\tau \pm \int \chi_B(1)\chi_A(1) d\tau]$$

$$1 = N_{\pm}^2 (2 \pm 2S),$$

$$S = \int (\chi_A(1)\chi_B(1)) d\tau$$

całka **nakrywania** się orbitali atomowych

$$N_{\pm} = (2 \pm 2S)^{-1/2}$$

czynnik normalizacyjny

Energie odpowiadające orbitalom ψ_{\pm} :

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm} \hat{H} \psi_{\pm} d\tau$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (4)$$

gdzie

$$H_{AA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau \quad - \text{całka kulombowska}$$

$$H_{AB} = \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau \quad - \text{całka rezonansowa}$$

$$0 \leq S \leq 1,$$

R - odległość między jądrami

$$R \rightarrow \infty, \text{ to } S \rightarrow 0$$

$$R \rightarrow 0, \text{ to } S \rightarrow 1$$

$$H_{AA} = \int \chi_A \left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} \right] \chi_A d\tau - \int \chi_A \frac{1}{r_B} \chi_A d\tau$$

$$R \rightarrow \infty, \text{ to } H_{AA} \rightarrow E_H$$

$$E_{\pm} \approx E_H \pm H_{AB} \quad (5)$$

$$H_{AB} \leq 0 \text{ oraz } R \rightarrow \infty, \text{ to } H_{AB} \rightarrow 0$$

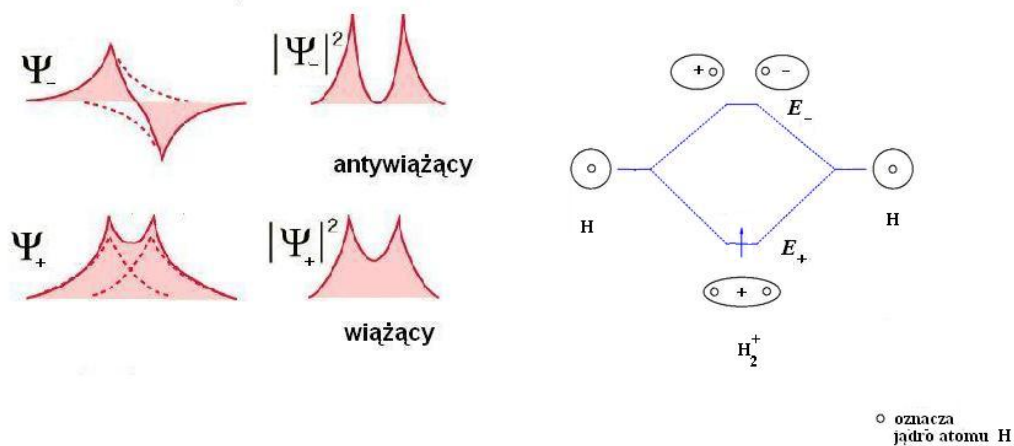
Zatem:

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

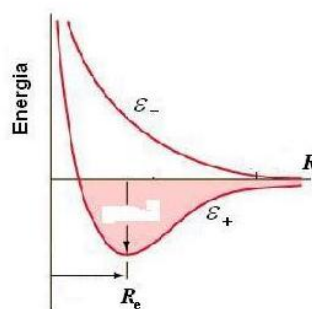
Całkowita energia \mathcal{E} jonu H_2^+

(po uwzględnieniu energii odpychania jąder):

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



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



Ilustracje:

Mechanizm powstawania wiązania chemicznego - kontury i wykresy zmian gęstości elektronowej w miarę zbliżania się atomów wodoru:

(<http://www.cartage.org.lb/en/themes/Sciences/Physics/MolecularPhysics/ElectronicStructure/ChemicalBond/>)

Nakrywanie się orbitali atomowych prowadzące do powstania orbitali molekularnych typu σ , π i δ

Diagram korelacyjny dla cząsteczek dwuatomowych (W. Kołos, J.Sadlej, "Atom i cząsteczka", WNT 2007, str. 234)

Orbital **wiązący** (ψ_+) - energia orbitalna niższa niż energie orbitalne odpowiadające orbitalom atomowym, z których został utworzony

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

Oznaczenia orbitali - symbole określające symetrię orbitali (wynik przekształcenia orbitali pod wpływem operacji względem elementów symetrii cząsteczki).

Cząsteczki dwuatomowe - 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^* antywiązące)

Orbitale typu π - zmieniają znak w wyniku obrotu wokół osi wiązania o kąt 180° (π wiążące, π^* antywiązące)

Cząsteczki dwuatomowe **homojadrowe** - nie zmieniają się w wyniku **inwersji** (przekształcenia względem środka symetrii)

Orbitale z indeksem g (*gerade*) -

nie zmieniają się w wyniku inwersji

Orbitale z indeksem u (*ungerade*)-

zmieniają znak w wyniku inwersji

$$\sigma \equiv \sigma_g$$

$$\sigma^* \equiv \sigma_u$$

$$\pi \equiv \pi_u$$

$$\pi^* \equiv \pi_g$$

W ogólnym przypadku:

przybliżenie dla orbitalu molekularnego $\psi(1)$

$$\psi(1) = c_A \chi_A(1) + c_B \chi_B(1) \quad (6)$$

c_A i c_B - poszukiwane metodą wariacyjną

Trzeba znaleźć takie wartości c_A i c_B , które zminimalizują wartość średnią hamiltonianu odpowiadającą ψ

$$\bar{E} = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_B} = 0 \quad (8)$$

$$\bar{E} = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2} \quad (9)$$

$$\bar{E} \cdot (c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2) = c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB} \quad (10)$$

Różniczkowanie po c_A : $\bar{E}(2c_A + 2c_B S) + \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_A} (c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2) = 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}$

Różniczkowanie po c_B : $\bar{E}(2c_A S + 2c_B) + \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_B} (c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2) = 2c_A H_{AB} + 2c_B H_{BB}$

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) = 0 \quad (11)$$

$$c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{BB} - E) = 0 \quad (12)$$

E oznacza minimum energii - najlepszą wartość energii możliwą do uzyskania z funkcją postaci ψ

równania wiekowe (sekularne)

Nietrywialne rozwiązania, jeśli wyznacznik macierzy współczynników jest równy 0:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

wyznacznik wiekowy

Dla przypadku cząsteczki homojądrowej ($H_{AA} = H_{BB}$) po rozwinięciu wyznacznika otrzymuje się takie same wartości energii E_{\pm} , jak podano wcześniej we wzorze (4).

Ogólne rozwiązanie jest trudne: dwa pierwiastki równania uzyskanego z rozwinięcia wyznacznika:

$$E_1 \text{ niższe zarówno od } E_A, \text{ jak od } E_B$$

$$E_2 \text{ wyższe zarówno od } E_A, \text{ jak od } E_B$$

Analiza rozwiązania prowadzi do wniosku: $|E_A - E_B|$ duże, to energie orbitali molekularnych równe energiom orbitali atomowych, z których zostały utworzone

Oś z wzdłuż wiązania:

$$S = \int 1s_A 2p_{xB} d\tau \quad (13)$$

Podział obszaru całkowania na dwie części: $x > 0$ i $x < 0$

$$S = \int_{x>0} 1s_A 2p_{xB} d\tau + \int_{x<0} 1s_A 2p_{xB} d\tau = S_1 + S_2 \quad (14)$$

Zmiana kierunku osi x , to $1s_A$ bez zmian, $2p_{xB}$ zmienia znak

W S_2 podstawienie: $x \rightarrow -x$

$$S_2 = \int_{-x<0} 1s_A (-2p_{xB}) d\tau = - \int_{x>0} 1s_A 2p_{xB} d\tau = -S_1$$

Zatem $S = 0$, a także $H_{AB} = 0$

Jeśli orbitale χ_A i χ_B mają różną symetrię, to $S = 0$ i $H_{AB} = 0$

Wówczas z równania:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

otrzymuje się ściśle:

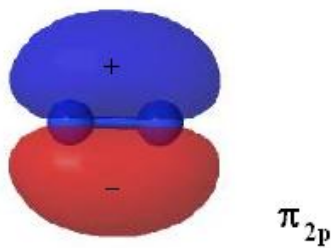
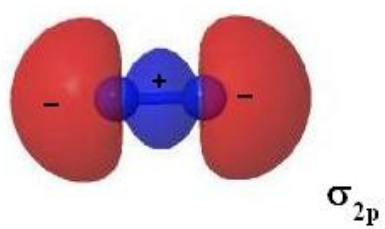
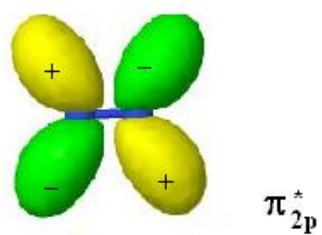
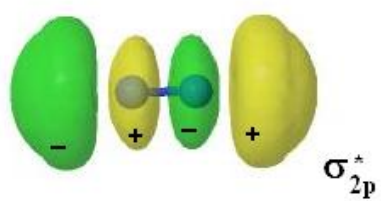
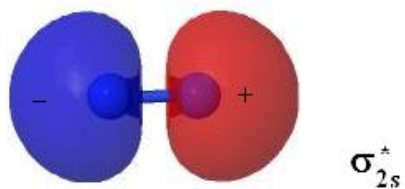
$$E_1 = E_A \text{ i } E_2 = E_B$$

zatem nie ma efektu wiążącego ani antywiążącego

Efekt wiążący lub antywiążący w wyniku utworzenia kombinacji liniowej orbitali atomowych χ_A i χ_B , jeśli:

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

Kontury orbitali molekularnych (wiązących i antywiązących)
dla cząsteczki homojądrowej:



Kontury orbitali molekularnych (wiązących, antywiązących i niewiązących)
dla cząsteczki heterojądrowej:

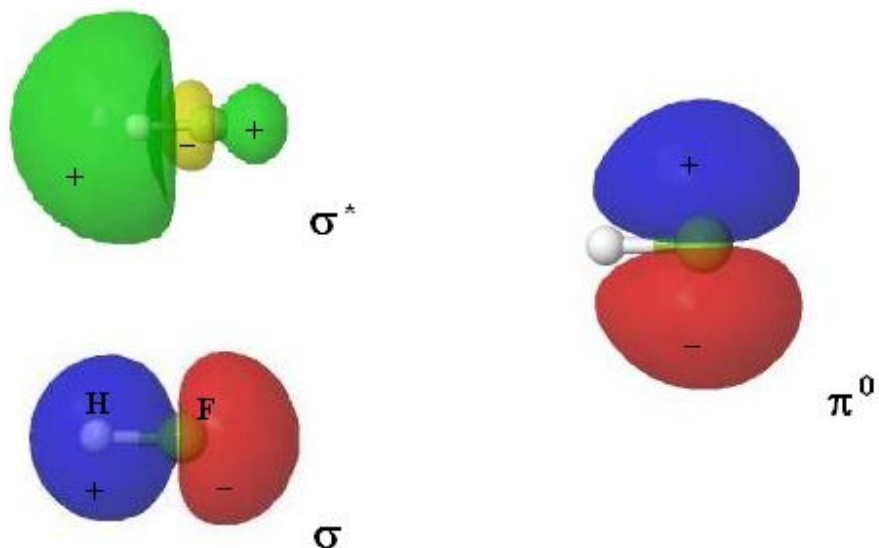


Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczek homojądrowych (do N_2)

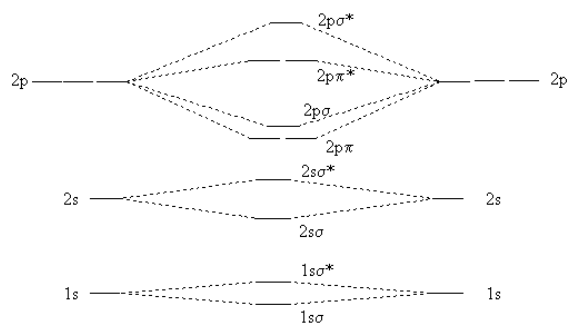
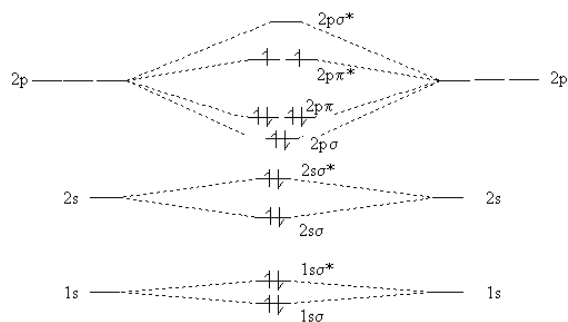


Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczki O₂



Konfiguracja elektronowa O₂:

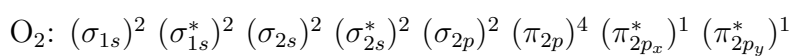
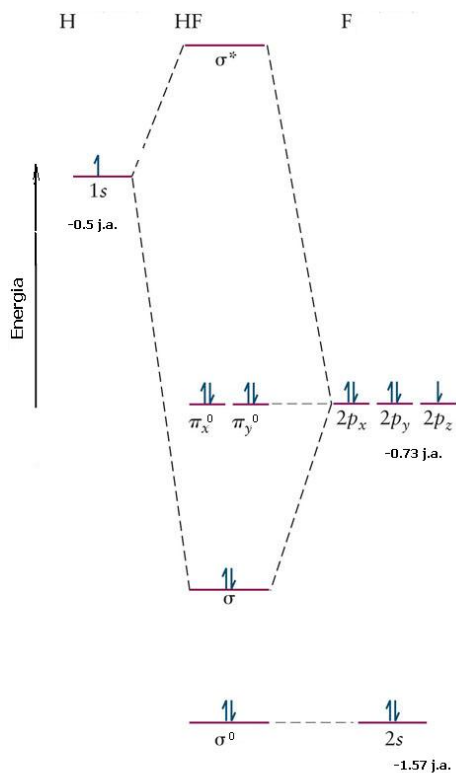


Diagram orbitali molekularnych dla cząsteczki HF.



Symbole termu dla cząsteczki dwuatomowej

$$^{2S+1}\Lambda$$

$2S + 1$ - multipletowość

Λ - wartość bezwzględna liczby kwantowej M określającej rzut wypadkowego orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki

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

Oznaczenia $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ dla $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

Dla poziomego energetycznego $^{2S+1}\Lambda$ krotność degeneracji wynosi $2(2S + 1)$ dla $\Lambda \neq 0$ i $(2S + 1)$ dla $\Lambda = 0$ (energia nie zależy od M_L ani od M_S , tylko od $|M_L|$ i S ; stanom różniącym się znakiem rzutu momentu pędu na wyróżnioną oś lub wartością rzutu całkowitego spinu odpowiada taka sama energia).

Określenie termów dla danej konfiguracji:

Dla orbitali typu σ $m=0$, ponieważ powstają z orbitali atomowych s, p_z (oś z to oś cząsteczki)

Orbitalom typu π przypisujemy $m=1$ lub $m=-1$.

Można je przedstawić jako kombinację liniową orbitali p_1 i p_{-1}

W prawym dolnym rogu symbolu termu - informacja o symetrii (g lub u)

TYLKO DLA CZĄSTECZEK HOMOJĄDROWYCH!

$$g \cdot g = g, u \cdot u = g, u \cdot g = u$$

$$\text{H}_2: (\sigma_{1s})^2 = (\sigma_g)^2 \rightarrow \text{term } ^1\Sigma_g$$

$$\text{O}_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

albo

$$\text{O}_2: (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (\pi_g)^2$$

Inaczej

$$\text{O}_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_1}^*)^1 (\pi_{2p_{-1}}^*)^1$$

$$M = 2(1) + 2(-1) + 1 - 1 = 0$$

$$S = 1, 2S + 1 = 3$$

Term: ${}^3\Sigma$

Symetria: $\pi^* = \pi_g$, zamknięta powłoka $\cdot g \cdot g = g$

Dodatkowo dla termów typu Σ w prawym górnym rogu znak + lub - , w zależności od tego, czy funkcja falowa jest symetryczna względem dowolnej płaszczyzny, na której leży oś cząsteczki czy antysymetryczna

term stanu podstawowego cząsteczki tlenu O_2 :

$${}^3\Sigma_g^-$$

W spektroskopii oznaczenie $X^3\Sigma_g^-$, gdzie symbol X oznacza pierwszy stan dla konfiguracji stanu podstawowego.

Dlaczego term ${}^3\Sigma_g$ dla stanu podstawowego O_2 oznaczany jest jako ${}^3\Sigma_g^-$?

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

Pomijamy zamknięte podpowłoki.

Dwa elektrony (oznaczone 1 i 2) opisywane przez orbitale π_1 i π_{-1} .

Część spinowa dla trypletu - symetryczna względem zamiany elektronów (tak jak dla stanu wzbudzonego helu).

Cześć przestrzenna - antysymetryczna względem zamiany elektronów:

$$\pi_1(1)\pi_{-1}(2) - \pi_1(2)\pi_{-1}(1) =$$

$$F(r_1, \theta_1, r_2, \theta_2)e^{i\varphi_1} \cdot e^{-i\varphi_2} - F(r_1, \theta_1, r_2, \theta_2)e^{i\varphi_2} \cdot e^{-i\varphi_1} =$$

$$= F(r_1, \theta_1, r_2, \theta_2)(e^{i\varphi_1} \cdot e^{-i\varphi_2} - e^{i\varphi_2} \cdot e^{-i\varphi_1}) =$$

$$= F(r_1, \theta_1, r_2, \theta_2)(e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} - e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)})$$

$$e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} - e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} = e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} - e^{-i(\varphi_1 - \varphi_2)}$$

$$= (\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)) - (\cos(\varphi_1 - \varphi_2) - i \sin(\varphi_1 - \varphi_2))$$

$$= 2i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Cześć przestrzenna zależy od φ_1 i φ_2 jak $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$

Jeśli kąt między osią x a płaszczyzną, zawierającą oś z , wynosi γ , to w wyniku odbicia w tej płaszczyźnie:

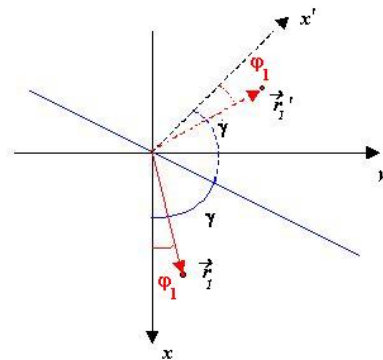
$$\varphi_1 \rightarrow 2\gamma - \varphi_1$$

$$\varphi_2 \rightarrow 2\gamma - \varphi_2$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 \rightarrow 2\gamma - \varphi_1 - (2\gamma - \varphi_2) = -(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\sin(-(\varphi_1 - \varphi_2)) = -\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Zatem funkcja falowa zmienia znak w wyniku odbicia w dowolnej płaszczyźnie, zawierającej oś z



oś z prostopadła do płaszczyzny rysunku i skierowana do obserwatora

Termy dla tej konfiguracji O_2 :

Możliwe wartości M wynikające z różnego przyporządkowania dwóch elektronów orbitalom $(\pi_{2p_1}^*)$ i $(\pi_{2p_{-1}}^*)$: -2, 0, 2, czyli możliwe wartości Λ : 0 lub 2.

Możliwe wartości wypadkowego spinu: 0 i 1.

$$O_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

albo

$$O_2: (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (\pi_g)^2$$

Inaczej

$$O_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_1}^*)^1 (\pi_{2p_{-1}}^*)^1$$

$$M = 2(1) + 2(-1) + 1 - 1 = 0$$

$$S = 1, 2S + 1 = 3$$

Term podstawowy: ${}^3\Sigma_g^-$

Inny term dla tej konfiguracji: ${}^1\Sigma_g^+$

Możliwy także term: ${}^1\Delta_g$

$$\text{np. } O_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p_1}^*)^2$$

$$\text{HF: } (1\sigma^o)^2 (2\sigma^o)^2 (\sigma)^2 (\pi^o)^4 \quad \text{Term: } {}^1\Sigma$$