

---

**STRUKTURA ELEKTRONOWA CZĄSTECZEK:  
METODA ORBITALI MOLEKULARNYCH (MO)**

**Ćwiczenia**

**Monika Musiał**

---

*[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm*

- metoda orbitali molekularnych

---

Układ zamkniętopowłokowy:  $N$  elektronów;  $\frac{N}{2}$  orbitali. Funkcja falowa  $N$ -elektronowa:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_2(N)\alpha(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\alpha(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\alpha(N) \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\beta(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Kluczowy problem w metodzie MO: wybór bazy. Najpowszechniejsza realizacja metody MO taka, w której bazę funkcyjną stanowią orbitale atomowe. Prowadzi to do metody **LCAO MO (Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbitals)**. W ramach metody LCAO MO będziemy rozważać orbital molekularny jako rezultat nałożenia się (oddziaływania) orbitali atomowych.

- metoda orbitali molekularnych

---

Najprostszy przykład: jon  $H_2^+$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b}$$

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Baza funkcyjna: orbitale atomu wodoru 1s:  $\chi_a$  i  $\chi_b$ .

$$\psi = N(c_a\chi_a + c_b\chi_b)$$

Ponieważ gęstość prawdopodobieństwa napotkania elektronu w pobliżu jądra  $a$  musi być równa gęstości prawdopodobieństwa napotkania elektronu w pobliżu jądra  $b$  stąd

$$c_a^2 = c_b^2$$

Czyli:

$$c_a = \pm c_b$$

- *metoda orbitali molekularnych*

---

Zatem z dwóch orbitali atomowych  $\chi_a$  i  $\chi_b$  tworzy się dwa orbitale molekularne  $\psi_+$  i  $\psi_-$ :

$$\begin{aligned}\psi_+ &= N'_+ c(\chi_a + \chi_b) = N_+(\chi_a + \chi_b) \\ \psi_- &= N'_- c(\chi_a - \chi_b) = N_-(\chi_a - \chi_b)\end{aligned}$$

Stałe normalizacyjne można znaleźć z warunku normalizacji orbitali  $\psi$  (zakładamy unormowanie orbitali  $\chi$ ):

$$\begin{aligned}\int |\psi_+|^2 d\tau &= 1 \\ \int |\psi_-|^2 d\tau &= 1\end{aligned}$$

Skąd:

$$\begin{aligned}N_+ &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \\ N_- &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}\end{aligned}$$

- metoda orbitali molekularnych

---

gdzie  $S$  jest całką nakładania :

$$S = \int \chi_a(1)\chi_b(1)d\tau$$

której wartość jest zawarta w przedziale:

$$0 \leq S \leq 1$$

Ostatecznie dwa znalezione orbitale molekularne mają postać:

$$\psi_+(1) = (2 + 2S)^{-\frac{1}{2}}[\chi_a(1) + \chi_b(1)]$$

$$\psi_-(1) = (2 - 2S)^{-\frac{1}{2}}[\chi_a(1) - \chi_b(1)]$$

Energie obu orbitali można wyznaczyć z wyrażenia na wartość średnią hamiltonianu (w notacji Diraca):

$$E_+ = \langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_+ \rangle$$

$$E_- = \langle \psi_- | \hat{H} | \psi_- \rangle$$

- metoda orbitali molekularnych

---

Po podstawieniu:

$$E_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$
$$E_- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$

gdzie

$$H_{aa} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_a \rangle = \langle \chi_b | \hat{H} | \chi_b \rangle = H_{bb}$$
$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \hat{H} | \chi_a \rangle = H_{ba}$$

Pierwsza równość wynika z symetrii układu, druga z hermitowskości operatora  $\hat{H}$ .

- metoda orbitali molekularnych

---

Całka  $H_{aa}$  nosi czasem nazwę **całki kulombowskiej** (nie mylić z całką kulombowska w metodzie H-F), natomiast całka  $H_{ab}$  nazywa się **całką rezonansową**.

W przybliżeniu:

$$H_{aa} = E_H$$

Zatem (zaniedbując także całkę nakładania):

$$E_+ = E_H + H_{ab}$$

$$E_- = E_H - H_{ab}$$

Ponieważ  $H_{ab}$  jest zawsze ujemne więc:

$$E_+ \leq E_H$$

$$E_- \geq E_H$$

- metoda orbitali molekularnych

---

Orbital  $\psi_+$  któremu odpowiada niższa energia niż energia elektronu w atomie nosi nazwę **orbitalu wiążącego**, natomiast orbital  $\psi_-$  o energii wyższej nazywa się **orbitem antywiązącym**.

Energia całkowita jonu  $H_2^+$  musi uwzględniać także energię odpychania się jąder atomowych (protonów), zatem otrzymujemy ostateczne wyrażenia:

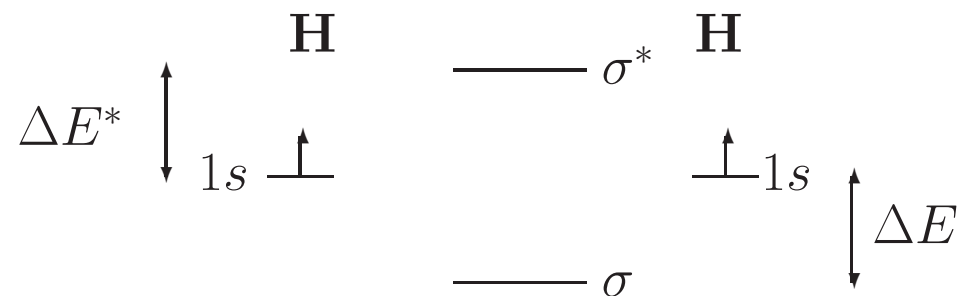
$$\mathbf{E}_+^{tot} = \mathbf{E}_+ + \frac{\mathbf{k}e^2}{\mathbf{R}}$$
$$E_-^{tot} = E_- + \frac{ke^2}{R}$$



- metoda orbitali molekularnych

---

## Najprostsza cząsteczka: H<sub>2</sub> atomy rozdzielone

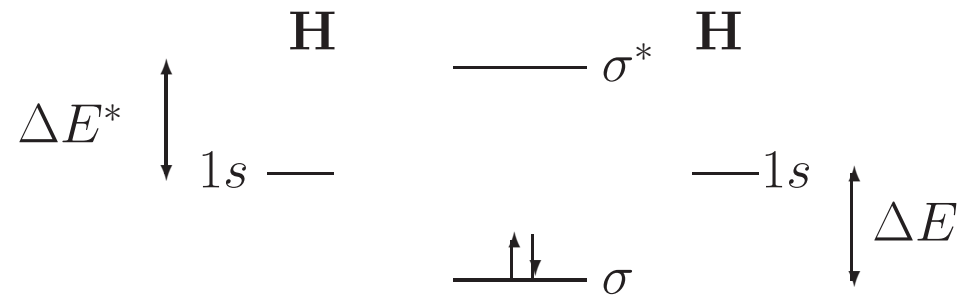


$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

- metoda orbitali molekularnych

## Utworzenie cząsteczki H<sub>2</sub>



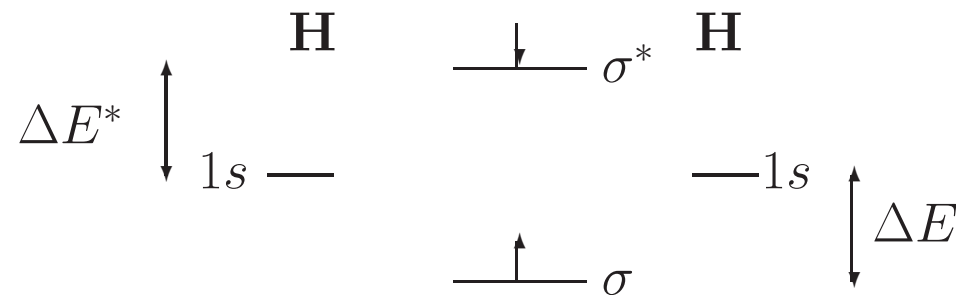
$$\text{Energia wiązania} = 2 \times \Delta E$$

$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

- metoda orbitali molekularnych

## Singletowy stan wzbudzony cząsteczki H<sub>2</sub>



Energia wiązania =  $\Delta E - \Delta E^* \cong 0$  – dysocjacja

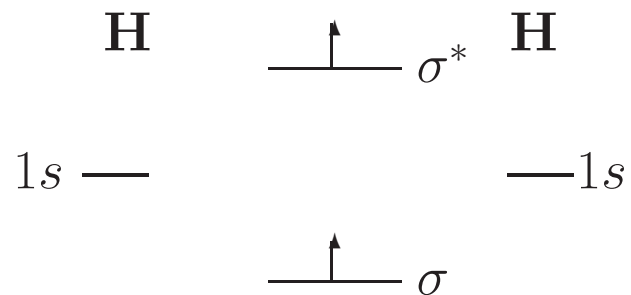
$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiązący

- metoda orbitali molekularnych

---

## Trypletowy stan wzbudzony cząsteczki H<sub>2</sub>



$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

- metoda orbitali molekularnych
- 

## Klasyfikacja orbitali molekularnych

### 1. Ze względu na energię:

- **orbitale wiążące:**  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \pi_1, \dots$ : o energii niższej niż energia w atomie
- **orbitale antywiążące**  $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \dots, \pi_1^*, \dots$ : o energii wyższej niż energia w atomie
- **orbitale niewiążące:** orbitale powłok wewnętrznych lub tzw. wolne pary:  $\sigma_1^n, \dots$ : o energii takiej samej (lub prawie takiej samej) jak energia w atomie

- metoda orbitali molekularnych
- 

2. Ze względu na symetrię (zakładamy, że oś wiązania pokrywa się z osią z)

- orbitale  $\sigma$ : symetryczne względem obrotu o dowolny kąt dookoła osi wiązania. Powstają:
  - a) z dwóch orbitali  $s$
  - b) z orbitalu  $s$  i orbitalu  $p_z$
  - c) z dwóch orbitali  $p_z$
  - d) z orbitalu  $s$  i orbitalu  $d_{z^2}$
  - e) z orbitalu  $p_z$  i orbitalu  $d_{z^2}$
  - f) z dwóch orbitali  $d_{z^2}$

---

*<http://zcht.mfc.us.edu.pl/> ~ mm*

- *metoda orbitali molekularnych*
- 

- **orbitale  $\pi$** : antysymetryczne względem odbicia w płaszczyźnie przechodzącej przez oś wiązania. Powstają:
  - a) z dwóch orbitali  $p_x$  lub  $p_y$
  - b) z orbitalu  $p_x$  i orbitalu  $d_{xz}$  ( $p_y$  i  $d_{yz}$ )
  - c) z dwóch orbitali  $d_{xz}$  ( $d_{yz}$ )
- **orbitale  $\delta$** : Powstają z nałożenia się np. dwóch orbitali  $d_{xy}$ .

Każdy z orbitali  $\sigma, \pi, \delta$  może mieć charakter wiążący, niewiążący lub antywiążący. Jeżeli cząsteczka posiada środek symetrii to dodatkowo wyposażamy symbol orbitalu w indeks g lub u, np:  $\sigma_g, \sigma_u^*, \pi_u, \pi_g^*$ , etc.

### 3. Ze względu na stopień delokalizacji

- **orbitale zlokalizowane**: obejmują swym zasięgiem jeden lub dwa atomy
- **orbitale zdelokalizowane**: rozciągają się na całą cząsteczkę

- *metoda orbitali molekularnych*
- 

### Efektywność tworzenia się orbitali molekularnych:

- **porównywalne energie jonizacji orbitali** (nie tworzy się wiązanie pomiędzy orbitalami powłok walencyjnych i wewnętrznych)
- **wyraźnie różna od zera całka nakładania** (nie tworzy się wiązanie pomiędzy orbitalami powłok wewnętrznych)

---

*[http : //zcht.mfc.us.edu.pl/](http://zcht.mfc.us.edu.pl/) ~ mm*



- metoda orbitali molekularnych

---

## Struktura elektronowa cząsteczek dwuatomowych homojądrowych

Konstrukcja orbitali molekularnych z orbitali walencyjnych atomów tworzących cząsteczkę:

$$\sigma_{1s} = 1s_a + 1s_b$$

$$\sigma_{1s}^* = 1s_a - 1s_b$$

$$\sigma_{2s} = 2s_a + 2s_b$$

$$\sigma_{2s}^* = 2s_a - 2s_b$$

$$\sigma_{2p} = 2p_{z_a} - 2p_{z_b}$$

$$\sigma_{2p}^* = 2p_{z_a} + 2p_{z_b}$$

$$\pi_{2p_x} = 2p_{x_a} + 2p_{x_b}$$

$$\pi_{2p_y} = 2p_{y_a} + 2p_{y_b}$$

$$\pi_{2p_x}^* = 2p_{x_a} - 2p_{x_b}$$

$$\pi_{2p_y}^* = 2p_{y_a} - 2p_{y_b}$$

- *metoda orbitali molekularnych*
- 

## Kolejność energetyczna orbitali (cząsteczki dwuatomowe homojądrowe)

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \sigma_{2p} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p}^*$$

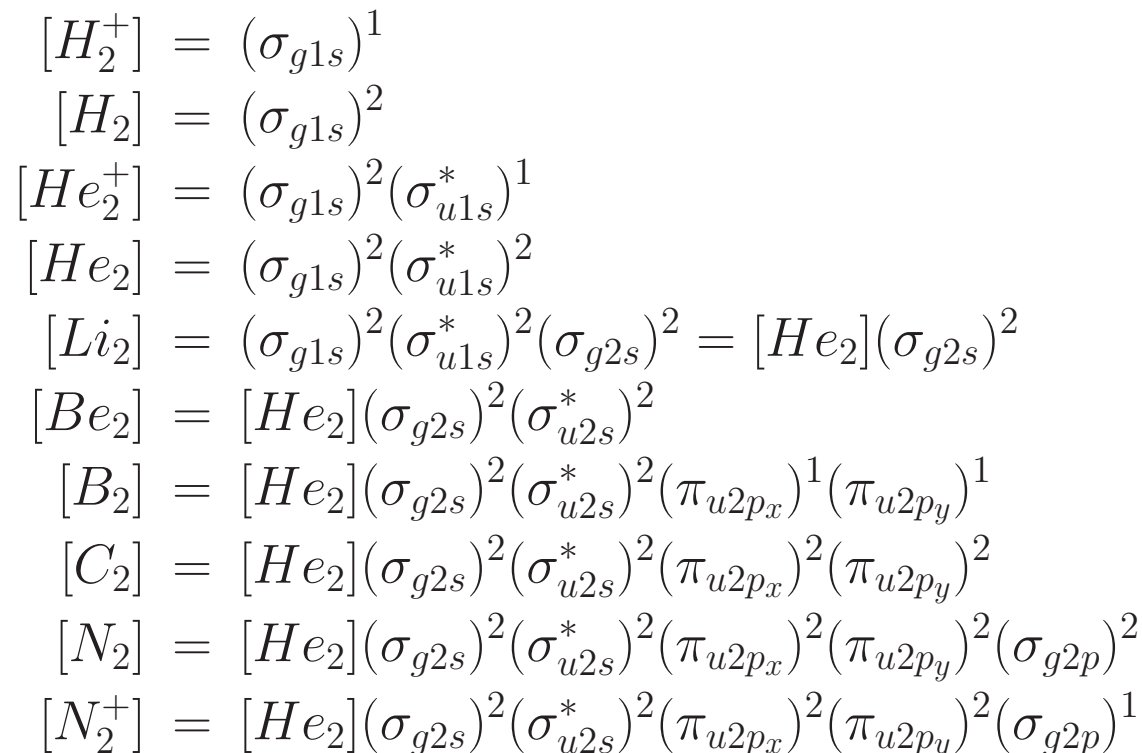
---

*<http://zcht.mfc.us.edu.pl/> ~ mm*

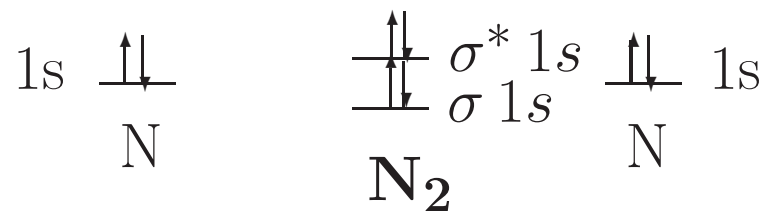
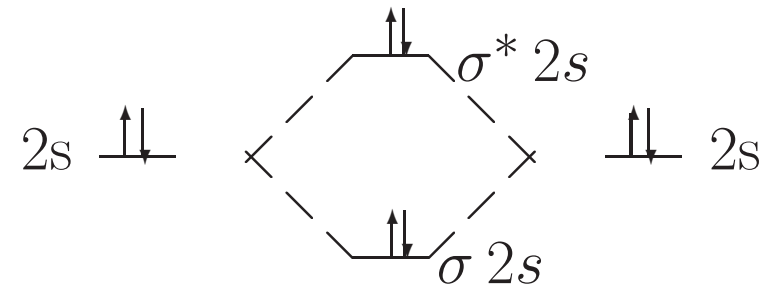
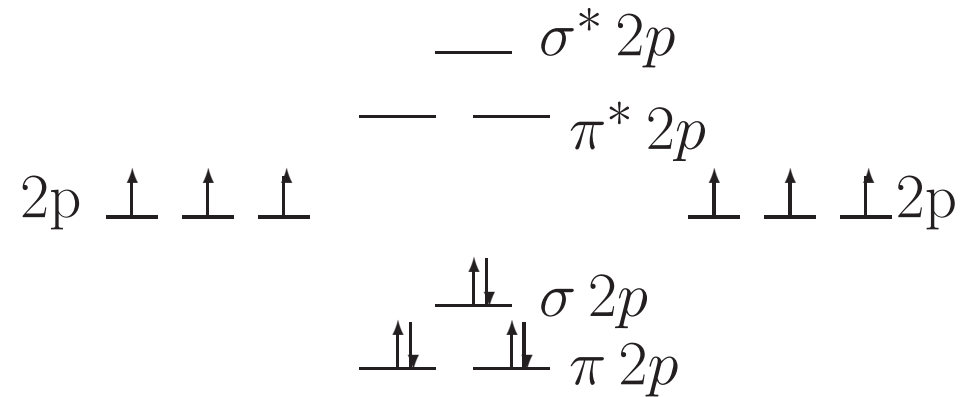
- metoda orbitali molekularnych

---

## Konfiguracje elektronowe cząsteczek dwuatomowych homojądrowych (obowiązuje reguła Hunda)

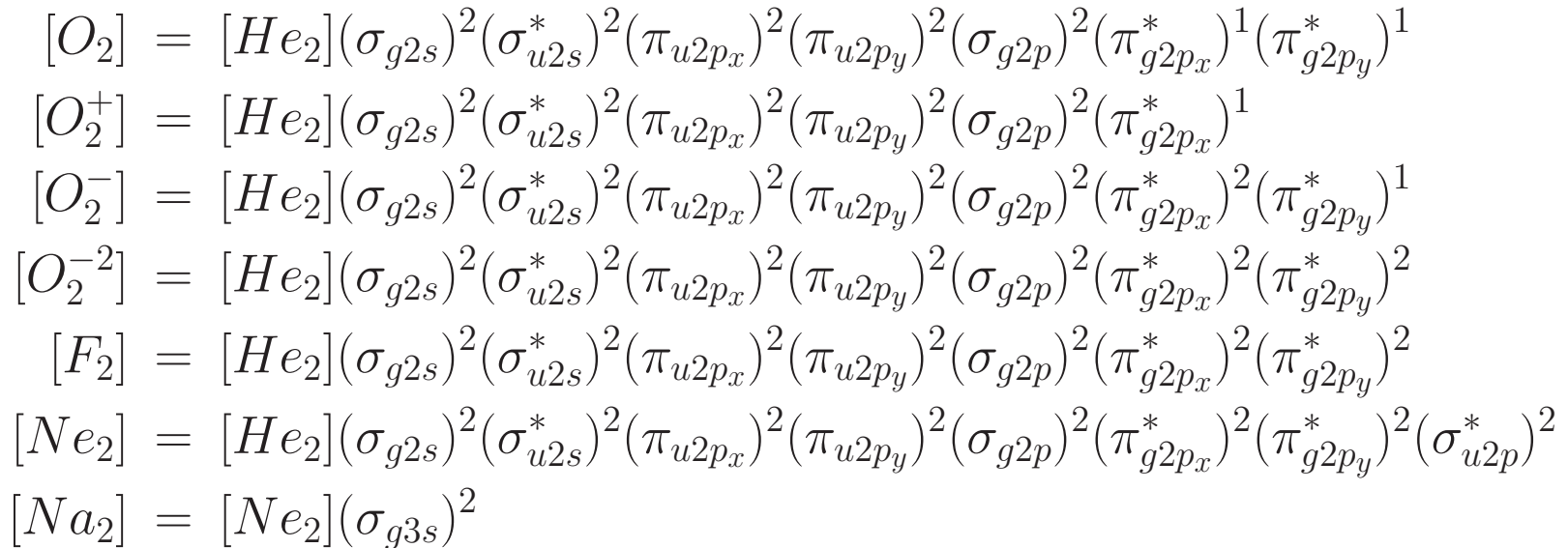


# Struktura elektronowa cząsteczki N<sub>2</sub>



- metoda orbitali molekularnych

---



---

<http://zcht.mfc.us.edu.pl/> ~ mm

- metoda orbitali molekularnych
- 

## Krotność (rzęd) wiązania $R_b$ :

$$R_b = \frac{N_{el.bond.} - N_{el.antibond.}}{2}$$

Krotności (rzędy) wiązań, energie wiązań i długości wiązań w poszczególnych cząsteczkach wynoszą:

$$R_b(H_2^+) = \frac{1}{2}; R_e = 0.106 \text{ nm}; D_e = 2.79 \text{ eV}$$

$$R_b(H_2) = 1; R_e = 0.073 \text{ nm}; D_e = 4.75 \text{ eV}$$

$$R_b(He_2^+) = \frac{1}{2}; D_e = 3 \text{ eV}$$

$$R_b(He_2) = 0 \text{ nie istnieje}$$

$$R_b(Li_2) = 1; R_e = 0.267 \text{ nm}; D_e = 1.05 \text{ eV}$$

$$R_b(N_2) = 3; R_e = 0.111 \text{ nm}; D_e = 9.90 \text{ eV}$$

$$R_b(N_2^+) = 2.5; R_e = 0.121 \text{ nm}; D_e = 8.72 \text{ eV}$$

- *metoda orbitali molekularnych*

---

$$R_b(O_2^+) = 2.5; R_e = 0.112 \text{ nm}; D_e = 6.48 \text{ eV}$$

$$R_b(O_2) = 2; R_e = 0.121 \text{ nm}; D_e = 5.08 \text{ eV}$$

$$R_b(O_2^-) = 1.5; R_e = 0.126 \text{ nm}$$

$$R_b(O_2^{2-}) = 1; R_e = 0.149 \text{ nm}$$

$$R_b(F_2) = 1; D_e = 1.68 \text{ eV}$$

**Własności paramagnetyczne (związane z obecnością niesparowanych elektronów) wykazują cząsteczki: B<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.**

---

*http : //zcht.mfc.us.edu.pl/ ~ mm*

- metoda orbitali molekularnych
- 

## Konfiguracje elektronowe cząsteczek dwuatomowych heterojądrowych

Przy niewielkiej różnicy elektroujemności - orbitale o charakterze zbliżonym do orbitali w cząsteczkach homojądrowych.

$$\psi = c_a\chi_a + c_b\chi_b$$

Jeżeli atom  $a$  ma niższą elektroujemność niż atom  $b$  to orbital wiążący wykazuje większe podobieństwo do orbitalu  $\chi_a$  a antywiązący do orbitalu  $\chi_b$ .

$$\psi_a = c_a\chi_a + c_b\chi_b$$

$$\psi_b^* = c'_a\chi_a + c'_b\chi_b$$

przy czym:

$$|c_a| > |c_b| \quad |c'_a| < |c'_b|$$



- *metoda orbitali molekularnych*
- 

Kolejność energetyczna orbitali molekularnych (cząsteczki dwuatomowe heterojądrowe) jest następująca:

$$\sigma_{1sa} < \sigma_{1sb}^* < \sigma_{2sa} < \sigma_{2sb}^* < \pi_{2pxa} = \pi_{2pya} < \sigma_{2pa} < \pi_{2pxb}^* = \pi_{2pyb}^* < \sigma_{2pb}^*$$

---

*http : //zcht.mfc.us.edu.pl/ ~ mm*

- metoda orbitali molekularnych

---

Konfiguracje elektronowe wybranych cząsteczek dwuatomowych:

$$[BN] = K_B K_N (\sigma_{2sN})^2 (\sigma_{2sB}^*)^2 (\pi_{2pxN})^2 (\pi_{2pyN})^2$$

$$[BN] = K_B K_N (\sigma_{2sN})^2 (\sigma_{2sB}^*)^2 (\pi_{2pxN})^2 (\pi_{2pyN})^1 (\sigma_{2pN})^1$$

$$[CN] = K_C K_N (\sigma_{2sN})^2 (\sigma_{2sC}^*)^2 (\pi_{2pxN})^2 (\pi_{2pyN})^2 (\sigma_{2pN})^1$$

$$[CN^+] = K_C K_N (\sigma_{2sN})^2 (\sigma_{2sC}^*)^2 (\pi_{2pxN})^2 (\pi_{2pyN})^2$$

$$[CN^-] = K_C K_N (\sigma_{2sN})^2 (\sigma_{2sC}^*)^2 (\pi_{2pxN})^2 (\pi_{2pyN})^2 (\sigma_{2pN})^2$$

$$[NO] = K_N K_O (\sigma_{2sO})^2 (\sigma_{2sN}^*)^2 (\pi_{2pxO})^2 (\pi_{2pyO})^2 (\sigma_{2pO})^2 (\pi_{2pN}^*)^1$$

$$[NO^+] = K_N K_O (\sigma_{2sO})^2 (\sigma_{2sN}^*)^2 (\pi_{2pxO})^2 (\pi_{2pyO})^2 (\sigma_{2pO})^2$$

$$[NO^-] = K_N K_O (\sigma_{2sO})^2 (\sigma_{2sN}^*)^2 (\pi_{2pxO})^2 (\pi_{2pyO})^2 (\sigma_{2pO})^2 (\pi_{2pxN}^*)^1 (\pi_{2pyN}^*)^1$$

- metoda orbitali molekularnych

---

**Przykładowe krotności (rzędy) wiązań i długości wiązań:**

$$R_b(BN) = 2$$

$$R_b(CN^+) = 2; R_e = 0.1173 \text{ nm}$$

$$R_b(CN) = 2.5; R_e = 0.1172 \text{ nm}$$

$$R_b(CN^-) = 3; R_e = 0.114 \text{ nm}$$

$$R_b(NO^+) = 3; R_e = 0.106 \text{ nm}$$

$$R_b(NO) = 2.5; R_e = 0.115 \text{ nm}$$

$$R_b(NO^-) = 2$$

**Własności paramagnetyczne: BN, NO<sup>-</sup> i cząsteczki o nieparzystej liczbie elektronów.**

**Konfiguracja wodorków typu HA:**

$$[LiH] = K_{Li}(\sigma_{1sH})^2$$

$$[FH] = K_F(\sigma_{2sF}^n)^2(\sigma_{2pF})^2(\pi_{2pxF}^n)^2(\pi_{2pyF}^n)^2$$