

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

**Monika Musiał**

- WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych

---

Układ zamkniętopowłokowy, zawierający  $N$  ( $N$  liczba parzysta) elektronów. Szukamy najlepszej (tzn. dającej najniższą energię) funkcji falowej wyznacznikowej:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Zapiszemy ten sam wyznacznik poprzez orbitale:

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

*Równoważnie: szukamy najlepszych orbitali*

- *WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych*

---

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.

---

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

- WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych

---

W pierwszym kroku konstruujemy

– w ramach przybliżenia **Borna-Oppenheimera** (które zakłada, że jądra atomowe jako kilka tysięcy razy cięższe od elektronów poruszają się tak wolno, że ich ruch można zaniedbać, tzn.  $\hat{T}_j = 0$  i w związku z tym jeżeli jądra atomowe są nieruchome, to wyraz w hamiltonianie  $\sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{kZ_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$  jest stały) –

*operator Hamiltona dla atomu:*

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{kZe^2}{r_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}}\end{aligned}$$

- WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych

---

lub dla cząsteczki

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{kZ_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} \\ &+ \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{kZ_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}} + const\end{aligned}$$

czyli mamy operator energii kinetycznej elektronów, operator kulombowskiego przyciągania elektronów przez jądra, operator kulombowskiego odpychania się elektronów oraz operator kulombowskiego odpychania się jąder (*const*):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ej} + \hat{V}_{ee} + const$$

- *WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych*

---

$\hbar$  - stała Plancka kreślona

$k$  - stała Coulomba

$e$  - ładunek elektronu

$m$  - masa elektronu

$Z_\alpha$  - ładunek jądra  $\alpha$

$M_\alpha$  - masa jądra  $\alpha$

$$r_{kl} = \sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

---

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

- WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych

---

W jednostkach atomowych hamiltonian przyjmuje prostszą formę  
(w ramach BO).

Dla cząsteczek:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

Dla atomów:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

- WYKŁAD - wyznaczanie orbitali atomowych i molekularnych
- 

*a następnie wyrażenie na wartość oczekiwaną:*

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

---

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



- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

Najprostszy przykład: jon  $H_2^+$

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

Równanie Schrödingera:

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

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

Orbitale molekularne będą budowane jako liniowe kombinacje orbitali atomowych:

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

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:

$$c_a = \pm c_b$$

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

Jeśli orbitale molekularne tworzymy jako liniowe kombinacje orbitali atomowych  $1s$  w atomie  $a$  i  $b$  to kombinacja sym. i antysym. mają postać:

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

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

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:

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

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

gdzie  $S$  jest całką nakładania (tj. nakrywania się orbitali atomowych):

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

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):

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

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

- WYKŁAD - 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  $\hat{H}$ .

---

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

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

Całka  $H_{aa}$  nosi czasem nazwę **całki kulombowskiej** natomiast całka  $H_{ab}$  nazywa się **całką rezonansową** ( $H_{ab} \leq 0$ ).

W przybliżeniu:

$$H_{aa} = E_H$$

$E_H$  – reprezentuje energię elektronu w atomie wodoru.  
Zatem (zaniedbując także całkę nakładania):

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

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

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

$$E_+ \leq E_H$$

$$E_- \geq E_H$$

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

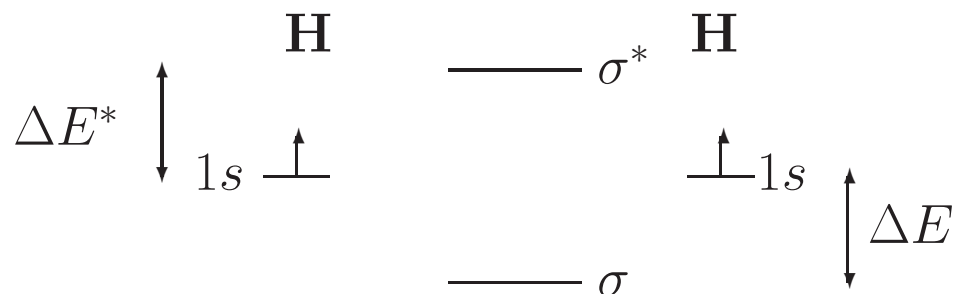
Orbital  $\psi_+$  któremu odpowiada niższa energia niż energia elektronu w atomie nosi nazwę **orbitalu wiążącego**, natomiast orbital  $\psi_-$  o energii wyższej nazywa się **orbitem antywiązącym**.

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

$$\begin{aligned} E_+^{\text{tot}} &= E_+ + \frac{ke^2}{R} \\ E_-^{\text{tot}} &= E_- + \frac{ke^2}{R} \end{aligned}$$

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

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

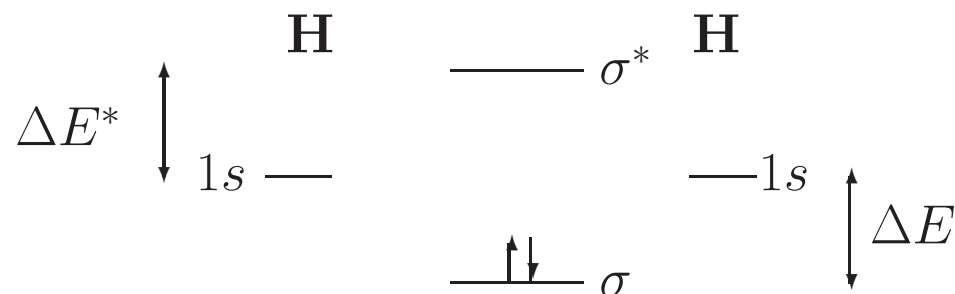


$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

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



Energia wiązania =  $2 \times \Delta E$

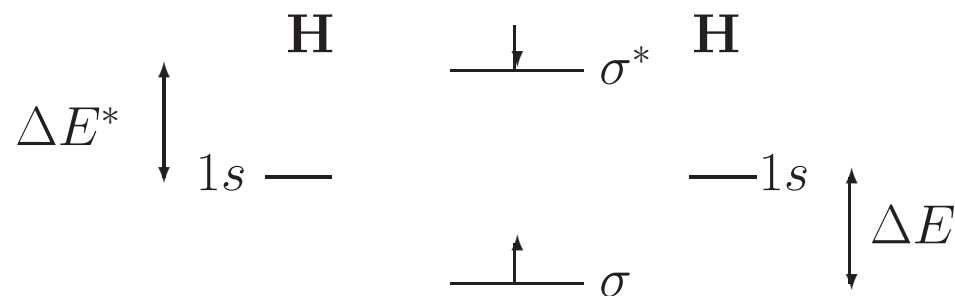
$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiązący



- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

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



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

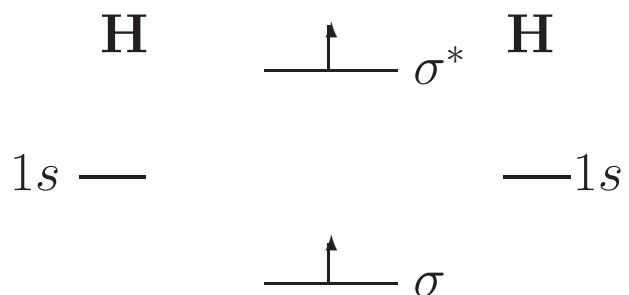
$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

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



$\sigma$  - orbital molekularny wiążący

$\sigma^*$  - orbital molekularny antywiążący

## 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

- WYKŁAD - 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  $d_{z^2}$

- WYKŁAD - 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

- WYKŁAD - 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/~mm>

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych
- 

## Struktura elektronowa cząsteczek dwuatomowych homojądrowych

Konstrukcja orbitali molekularnych z orbitali walencyjnych atomów tworzących cząsteczkę:

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

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

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

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

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

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

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

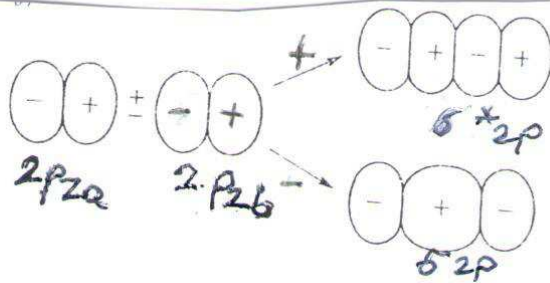
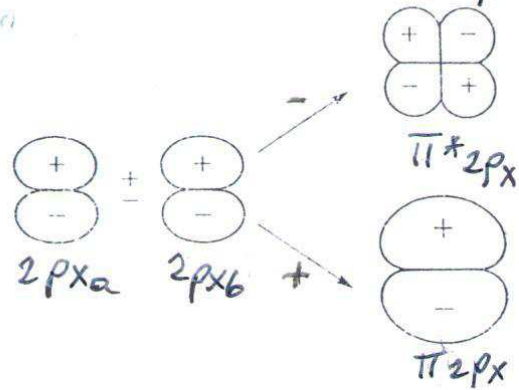
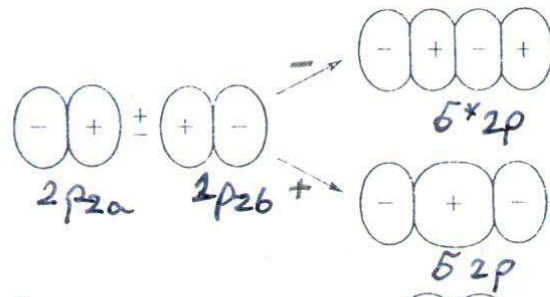
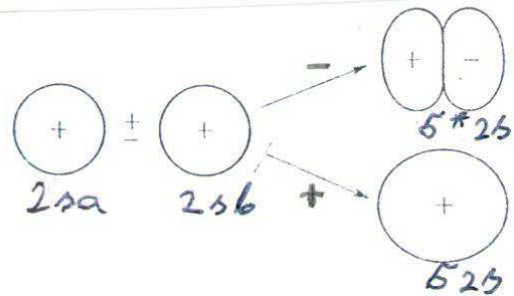
$$\pi_{2p_y} = 2p_{y_a} + 2p_{y_b}$$

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

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

Prawie zawsze suma orbitali atomowych odpowiada orbitalowi molekularnemu wiążącemu.

---





- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych
- 

## Kolejność energetyczna orbitali (cząsteczki dwuatomowe homojądrowe)

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

W rzeczywistości dla niektórych przypadków następuje inwersja kolejności dwóch poziomów. W związku z tym mamy następującą kolejność (dla układów od  $O_2$ ):

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

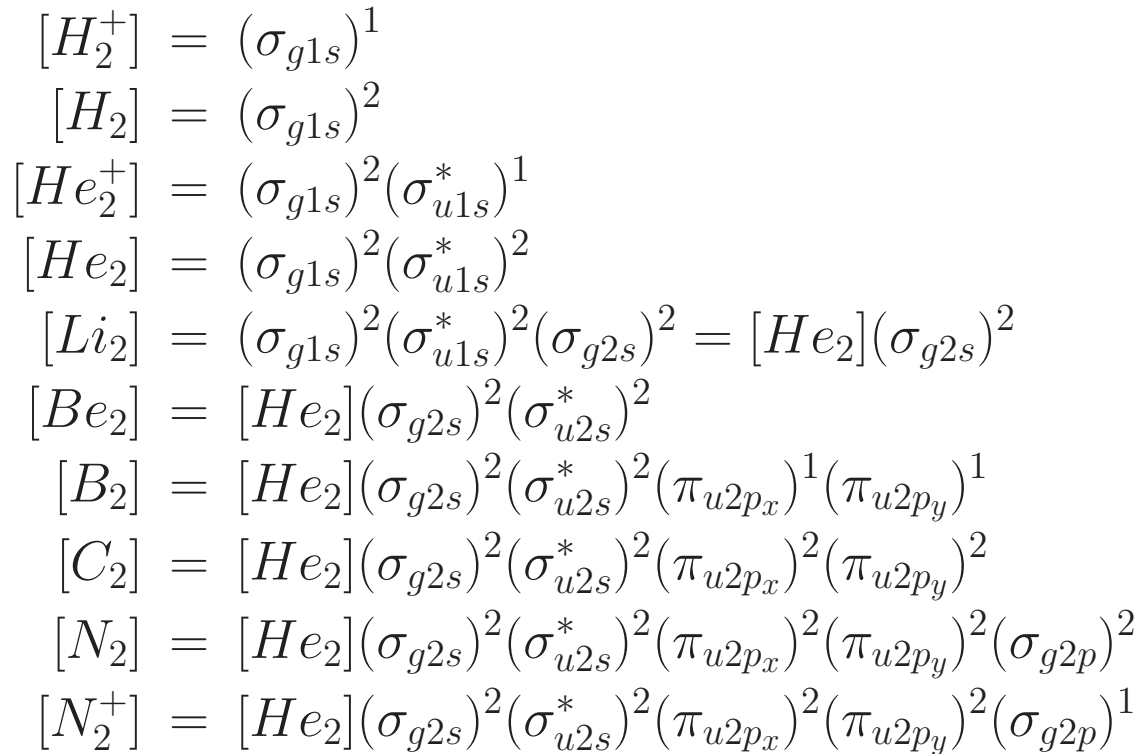
Parzystość względem inwersji: dodajemy indeksy dolne  $g$ ,  $u$ .

Na poziomach typu  $\pi$  możemy umieścić maksymalnie cztery elektrony gdyż każdy taki poziom jest dwukrotnie zwyrodniały.

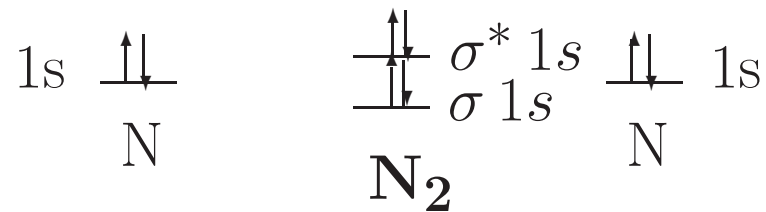
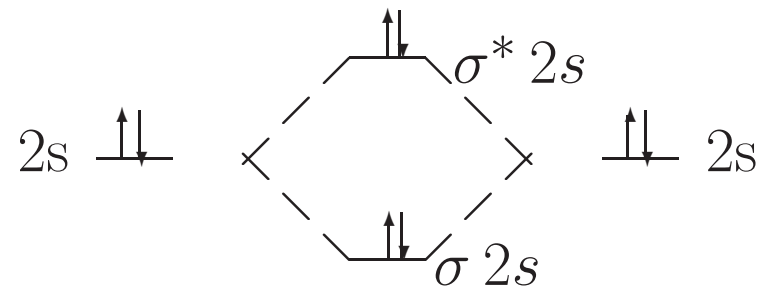
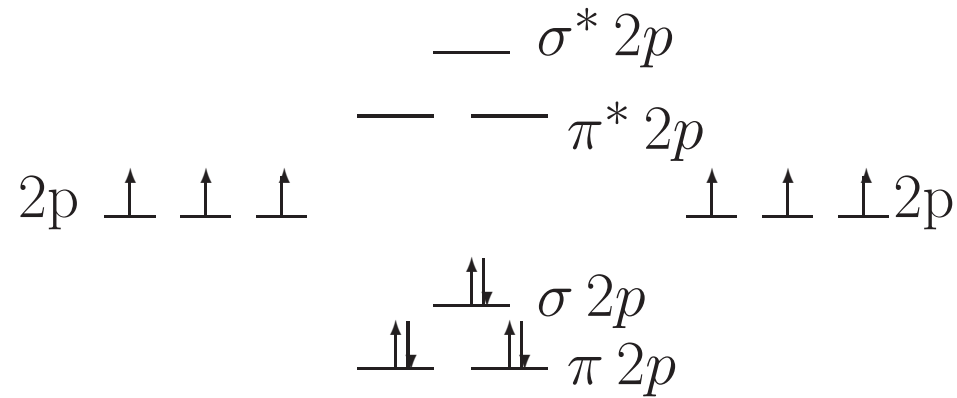
- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

Konfiguracje elektronowe cząsteczek dwuatomowych homojądrowych (obowiązuje reguła Hunda)



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



- WYKŁAD - 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:

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

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

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

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

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

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

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

- *WYKŁAD - 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>*

- WYKŁAD - 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  $\chi_b$ .

$$\begin{aligned}\psi_a &= c_a\chi_a + c_b\chi_b \\ \psi_b^* &= c'_a\chi_a + c'_b\chi_b\end{aligned}$$

przy czym:

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

- WYKŁAD - 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>

- WYKŁAD - metoda orbitali molekularnych

---

Konfiguracje elektronowe wybranych cząsteczek dwuatomowych:

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

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

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

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

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

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

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

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



- WYKŁAD - 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:  $BN, NO^-$ .

Konfiguracja wodorków typu HA:

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

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