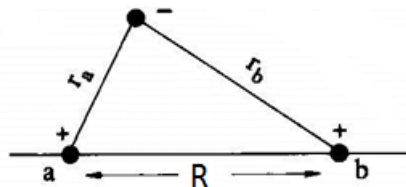


kształt energii potencjalnej  $U_k(R)$  w  $k$ -tym stanie elektronowym molekuly

### Cząsteczka $H_2^+$



hamiltonian elektronowy

$$H = T - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} = H_e + H'_j$$

gdzie  $T$  – operator energii kinetycznej elektronu,  $r_1, r_2$  – odległość elektronu od jądra pierwszego (a) i drugiego (b),  $R$  - odległość między jądrami;  $H'_j$  - człon nie zależny od zmiennych elektronowych (addytywny w energii)

... tak jak rozwiązania równania dla atomu (np. wodoru) to orbitale atomowe, to rozwiązaniami tego równania  $H\psi = E\psi$  będą **orbitale molekularne**

rozwiązania równania  $H\psi = E\psi$  poszukamy w postaci kombinacji liniowej orbitali atomowych, atomów z których zbudowana jest dana molekula; **LCAO**

tutaj to orbitale atomu wodoru (choć jon  $H_2^+$  „zgubił” już jeden elektron)

funkcję stanu podstawowego przybliżymy jako (\*1):

$$\psi(1) = c_a\chi_a(1) + c_b\chi_b(1)$$

przy czym  $\chi_{a/b}$  to po prostu orbitale 1s atomu wodoru, ulokowane na jądrze (a) albo na (b);

funkcję (\*1) można potraktować jako funkcję wariacyjną metody Ritza

macierz hamiltonianu  $H_e$  ma w tej bazie postać

$$\begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} \end{bmatrix}$$

gdzie

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \chi_a^* H_e \chi_b d\tau_1$$

$$H_{aa} = H_{aa} = \int \chi_a^* \left[ T - \frac{e^2}{r_a} \right] \chi_a d\tau_1 - \int \chi_a^* \frac{e^2}{r_b} \chi_a d\tau_1$$

a w zagadnieniu własnym pojawi się dodatkowo całka nakrywania

$$S = \int \chi_a^* \chi_b d\tau_1$$

dla funkcji 1s H,  $H_{aa} = H_{bb} \cong E_H$  (przy zaniedbaniu drugiego – małego składnika) rozwiązaniem zagadnienia własnego

$$\begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = ES \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix}$$

jest

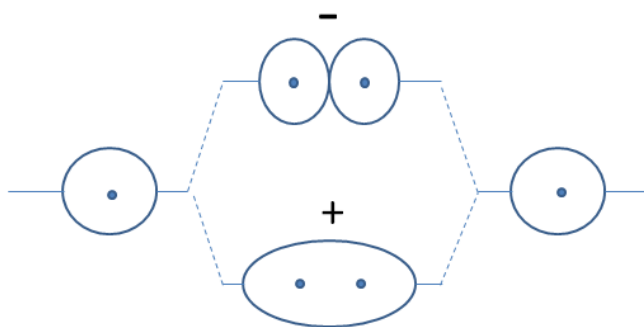
$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S} \approx E_{H(1s)} \pm H_{ab}$$

oraz

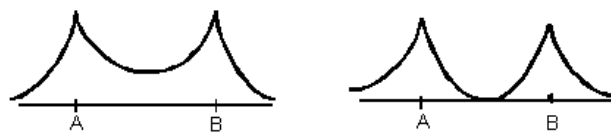
$$\begin{aligned} \psi_+ &= N_+ [\chi_{a(1s)} + \chi_{b(1s)}] \\ \psi_- &= N_- [\chi_{a(1s)} - \chi_{b(1s)}] \end{aligned}$$

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

orbital o niższej energii nazywa się orbitalem wiążącym, a o wyższej – antywiązącym; symbolicznie można je tak zobrazować



a rozkład gęstości ładunku elektronowego wzdłuż osi wiązania:



komentarz...

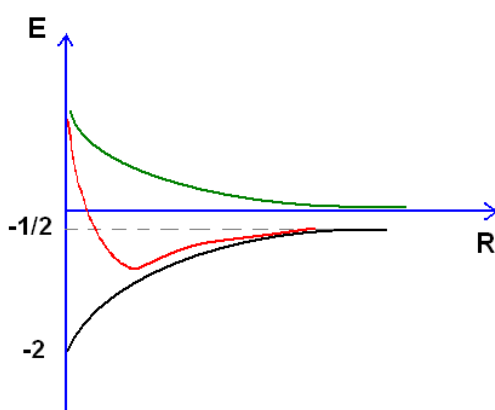
do konstrukcji orbitali molekularnych jeszcze wrócimy,,,

Na razie spróbujmy wykreślić  $U(R)$  w stanie wiążącym zjonizowanej molekuly wodoru;

$$U(R) = E_+(R) + \frac{e^2}{R}$$

wartość  $E_+(R)$  dla  $R=0$  to energia w stanie 1s atomu He =  $-4 \cdot (1/2) = -2$  j.at. ,  
a energia dla  $R \rightarrow \infty$  to energia atomu wodoru H (w stanie 1s) =  $-1/2$  j.at.

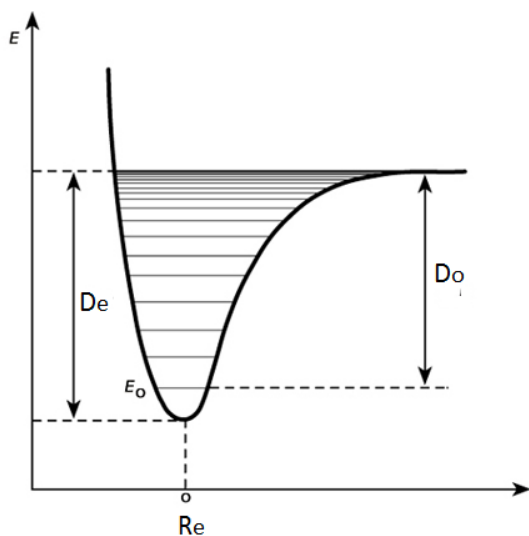
łącznie:



.. a w stanie antywiązącym? ...

Wróćmy do zagadnienia energii ruchu drgającego molekuly dwuatomowej.

powyższy rysunek pokazuje, że istnieje  $R_e$  - w którym energia potencjalna jest minimalna (długość wiązania)



(Rys.2)

do rozwiązania mamy zagadnienie (\*2):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \chi_k(R) + V_{kJ}(R) \chi_k(R) = E \chi_k(R)$$

$$V_{kJ}(R) = U_k(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

$k$  – numeruje stan elektronowy,

$J$  – numeruje stany związane z rotacją cząsteczki

ale to równanie (\*2) ma swoje dyskretne rozwiązania – oznaczymy (ponumerujemy) je liczbą kwantową  $n$

$$E_{knJ}$$

krzywa energii potencjalnej  $U_k(R)$  przypomina dla  $R=R_e$  - parabolę ...

rozwińmy w szereg potęgowy w otoczeniu  $R_e$

$$U_k(R) = U_k(R_e) + \left(\frac{dU_k}{dR}\right)_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U_k}{dR^2}\right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

(\*3)

$$U_k(R) = U_k(R_e) + \frac{1}{2} \kappa (R - R_e)^2$$

gdź pierwsza pochodna znika w  $R=R_e$

$$\kappa = \left(\frac{d^2U_k}{dR^2}\right)_{R=R_e}$$

to stała siłowa sił sprężystych,

a drugi człon w (\*3) to energia potencjalna **oscylatora harmonicznego** !

którego energie wynoszą

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

gdzie  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa/\mu}$

ostatecznie, zakładając dodatkowo, że dla małych wychyleń  $\frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \approx \frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2}$

ten wyraz oraz pierwszy człon to wyrazy stałe – można przenieść je na prawą stronę równania

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \chi_k(R) + \frac{1}{2} \kappa(R - R_e)^2 \chi_k(R) = \left( E_{knJ} - U_k(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right) \chi_k(R)$$

zatem:

$$E_{knJ} - U_k(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{czyli}$$

$$E_{knJ} = U_k(R_e) + h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1)$$

to jest całkowita energia cząsteczki dwuatomowej.

Natomiast funkcja falowa

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \chi_{osc}(\vec{R}) \chi_{rot}(\vec{R})$$

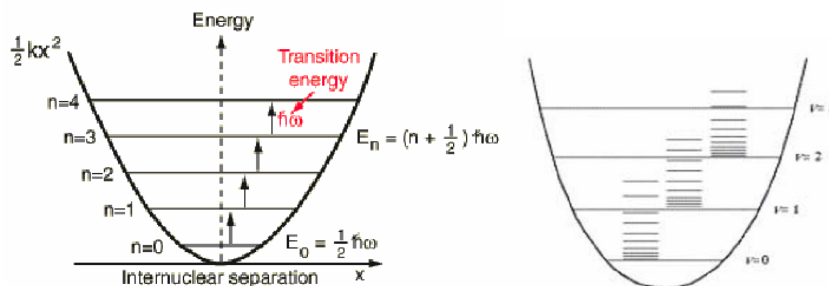
przy czym

$$\chi_{rot}(\vec{R}) = \chi_{rot}(\theta, \varphi) = Y_{JM}(\theta, \varphi)$$

a część oscylacyjna

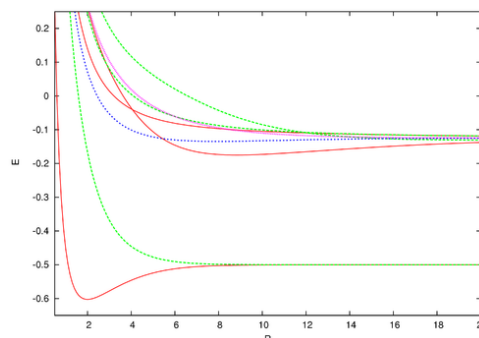
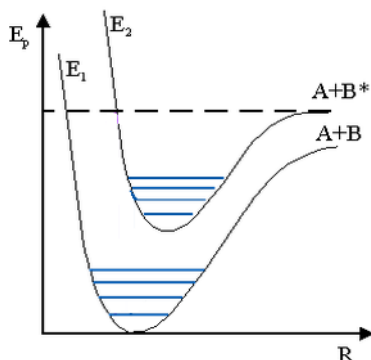
$$\chi_{osc}^v(\vec{R}) = \chi_{osc}^v(R) = N_v \exp(-x^2/2) H_v(R)$$

Dla  $R \sim R_e$



Całkowita energia potencjalna (Rys.2) jest jednak „anharmoniczna. W ogólności w różnych stanach elektronowych krzywe energii potencjalnej są różna (niektóre nie są wiążące).

$H_2^+$  (j.at)



Widma rotacyjne związane są tylko ze zmianą ruchu obrotowego –  $\lambda \sim 0.1 - 10$  cm (mikrofale)

Widma oscylacyjno-rotacyjne odpowiadają jednocześnie zmianie stanu drgań i rotacji cząsteczki –  $\lambda \sim 1 - 100$   $\mu$ m (podczerwień)

Widma elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne związane są ze zmianą stanu chmury elektronowej, której towarzyszy też zmiana oscylacji i rotacji –  $\lambda \sim 100$  nm – 1  $\mu$ m (zakres widzialny i nadfioletu)

## Teoria i klasyfikacja orbitali molekularnych

Orbitale molekularne tworzymy jako kombinacje liniowe orbitali atomowych, atomów tworzących cząsteczkę;

mają one opisywać stany jedno-elektronowe w molekułach,

rozwiązanie zagadnienia HF dla molekuly, gdy orbitale molekularne wyrazimy w bazie orbitali atomowych, pokaże jakie będą kombinacje w **LCAO MO**, dla każdego z obsadzonych i wirtualnych orbitali molekularnych;

orbitale molekularne mają w zasadzie opisywać wiązanie chemiczne (tzn. w molekułach wieloatomowych na ogół zbudowane z orbitali atomowych sąsiednich atomów), ale mogą mieć też charakter „zdelokalizowany” w danej cząsteczce... (np. benzen);

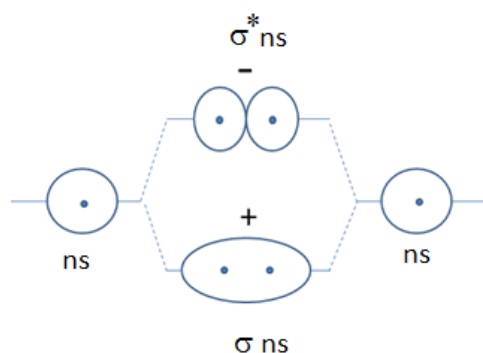
dlatego najczęściej zbudowane są z orbitali sąsiednich atomów – orbitali atomowych o podobnych energiach orbitalnych (zbliżanie atomów do siebie w celu utworzenia molekuly, będzie skutkowało nakładaniem się „chmur elektronowych” takich właśnie orbitali atomowych [energie liczone wzgl. poziomu  $E=0$ ])

### cząsteczki homojądrowe

- tu dotyczy to orbitali o tej samej symetrii

**orbital molekularny  $\sigma$**  - symetryczne względem obrotów o dowolne kąty wokół osi wiązania;

wiązący bezwęzłowy, anty-wiązący – płaszczyzna węzłowa,



## orbitale atomowe o symetrii $p$

jednoelektronowe poziomy pod-powłoki  $p$  są 3-krotnie zdegenerowane (bez spinu)

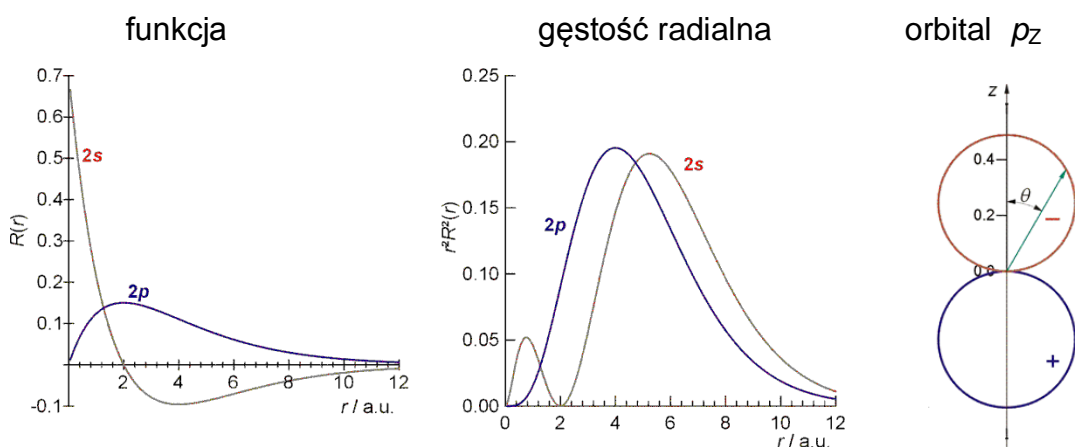
Tw. (przypomnienie) Funkcje własne [wektory stanu] należące do zdegenerowanej wartości własnej  $H$  napinają podprzestrzeń [Hilberta] stanów własnych  $H$ : każda ich kombinacja liniowa jest też funkcją własną do tej samej energii.

orbitale atomowe pod-powłoki „ $np$ ” – odpowiednio dla  $m = 0, 1, -1$

$$\begin{aligned}\psi_{n10} &= R_{n1}(r)Y_{1,0}(\theta, \varphi) = R_{n1}(r)\cos(\theta)e^{i0\varphi} \\ \psi_{n11} &= R_{n1}(r)Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{n1}(r)\sin(\theta)e^{i\varphi} \\ \psi_{n1,-1} &= R_{n1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{n1}(r)\sin(\theta)e^{-i\varphi}\end{aligned}$$

przy czym  $R(r)$  jest sferycznie symetryczna, max.  $R$  przypada dla  $r > 0$

[ np. wodorowe  $R_{21}(r) = Nr\exp(-\frac{r}{2a_0})$  ]



$\psi_{n10}$ , nie zależy od  $\varphi$ ; jest „rzeczywisty”, nazywamy go też  $p_z$ ;

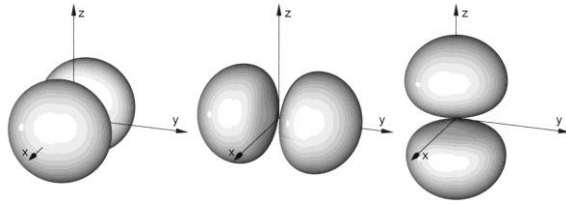
funkcje dla  $m=1, -1$  są zespolone;

można z nich utworzyć kombinacje liniowe

$$\begin{aligned}p_x &= 2\psi_{n11} + 2\psi_{n1,-1} \sim r\sin(\theta)\cos(\varphi) \\ p_y &= -i(2\psi_{n11} - 2\psi_{n1,-1}) \sim r\sin(\theta)\sin(\varphi)\end{aligned}$$

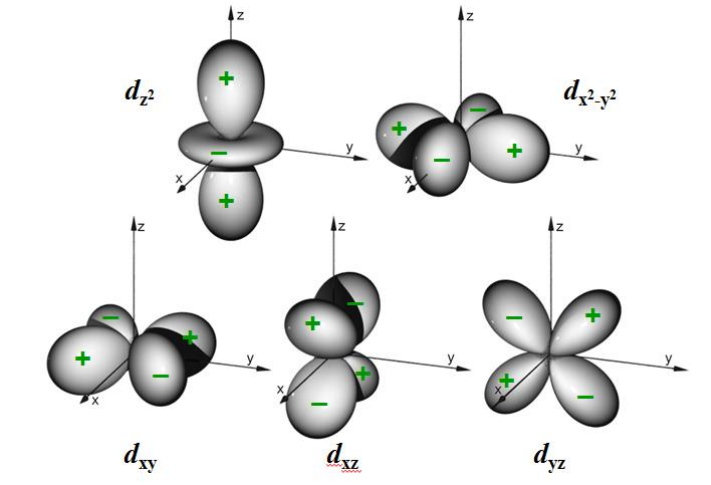
które są rzeczywiste...

a rozkłady ich gęstości (warstwie) ...



te orbitale są przestrzennie ukierunkowane; mogą służyć do budowy orbitali molekularnych ułatwiających zrozumienie budowy trwałych wiązań chemicznych...

podobnie jest z orbitalami typu  $d$  – jest ich 5.



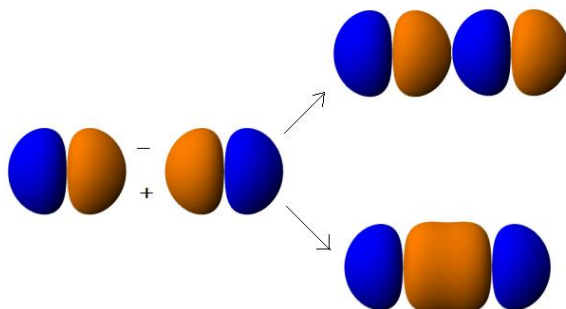
orbitale molekularne  $\pi$  (w cząsteczce  $H_2$ )

tworzymy jako sumy lub różnice orbitali atomowych  $np_x$  (lub  $y, z$ )

orbital  $\pi_x np$  (kolory oznaczają znak funkcji falowej)



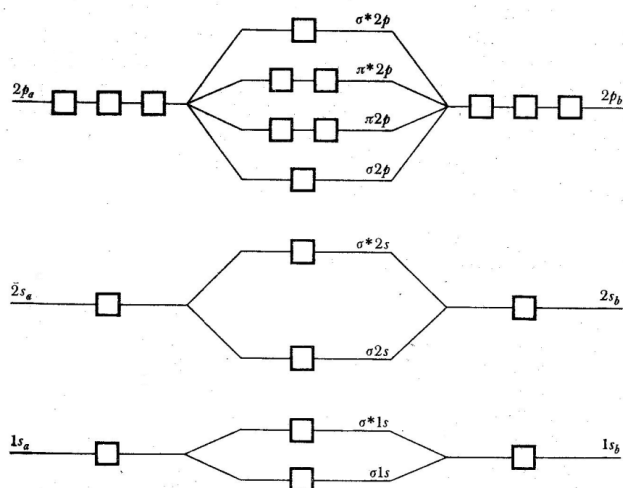
można też utworzyć orbitale typu  $\sigma$



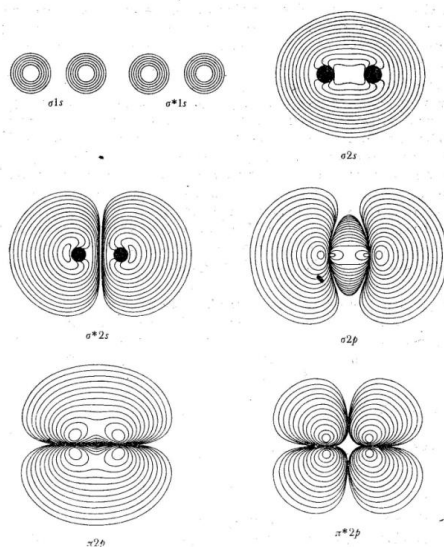
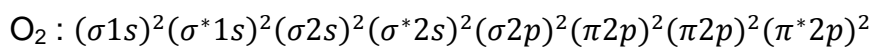
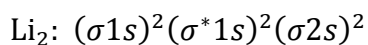
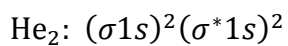
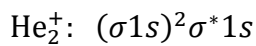
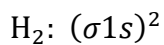
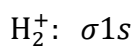


orbitale typu  $\pi$  to orbitale antysymetryczne wzgl. odbicia w płaszczyźnie zawierającej oś wiązania

molekularne poziomy energetyczne w molekuale dwuatomowej (homojądrowej)



konfiguracje elektronowe (zbudowane z orbitali molekularnych) cząsteczek dwuatomowych (homojądrowych)



Rys. 13.9. Rozkłady ładunku elektronowego odpowiadające różnym orbitalom w cząsteczce  $\text{O}_2$  [A. C. Wahl, *Science*, 151, 3713 (1966)]

wiązanie pojedyncze - wiążący orbital obsadzony przez dwa elektrony (dla różnych wartości rzutu spinu na wyróżniony kierunek [osi wiązania])

siła wiązań w cząsteczkach .... dlaczego cząsteczka He<sub>2</sub> nie tworzy silnego wiązania .... wiązanie połowkowe (częściowe znoszenie się wiążącego z antywiązącym) ....

### cząsteczki heterojądrowe – orbitale zhybrydowane

podobnie jak dla molekuly homojądrowej, orbital molekularny (np. opisujący jednocząstkowy stan podstawowy) budujemy z odpowiednich orbitali atomowych

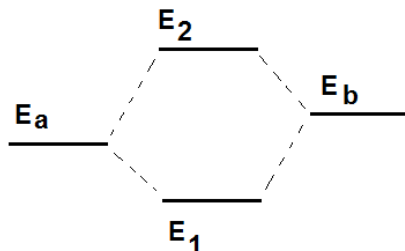
$$\psi(1) = c_a \chi_a(1) + c_b \chi_b(1)$$

$$\begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix} = ES \begin{bmatrix} c_a \\ c_b \end{bmatrix}$$

jednak teraz,  $H_{aa} \neq H_{bb}$ ,  $H_{aa} \cong E_a$ ,  $H_{bb} \cong E_b$

przy zaniedbaniu S

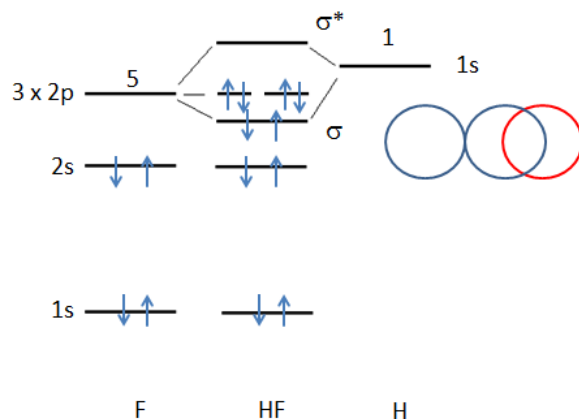
$$E_{1/2} = \frac{(E_a + E_b)}{2} \mp R(H_{ab}, [E_a - E_b])$$



warunki uzyskania *efektywnej* kombinacji:

1. energie  $E_a$  i  $E_b$  nie mogą się znacznie różnić
2. orbitale muszą się istotnie przenikać
3. orbitale muszą mieć jednakową symetrię względem osi wiązania

Przykład: cząsteczka HF (fluorowodór)



w rzeczywistych obliczeniach, w kombinacji liniowej uczestniczy też w pewnym stopniu orbital 2s fluoru...

... a to oznacza, że orbital molekularny można by złożyć z 1s (H) oraz orbitala F będącego kombinacją liniową 2s(F) i 2p<sub>z</sub> (F) [oba mają tę samą symetrię wzgl. osi wiązania OZ]

orbitale atomowe będące kombinacjami liniowymi orbitali atomowych różnych symetrii ale o zbliżonych lub takich samych energiach orbitalnych nazywamy **orbitalami zhybrydzowanymi**

węgiel C 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

różnica energii 1s-2s jest znacznie większa niż 2s-2p, 2s, 2p można uznać w tej skali za „prawie” zdegenerowane...

hybrydyzacja sp<sub>N</sub>, N=1,2,3

$$\phi_i = \sum_j c_j^{(i)} \chi_j$$

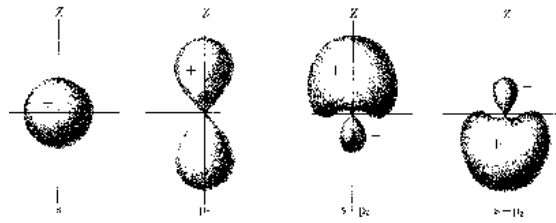
gdzie  $\chi_i = \chi_s, \chi_{p_x}, \chi_{p_y}, \chi_{p_z}$  z tej samej powłoki

**sp** (N=1)

$$c_s^{(1)} = c, \quad c_{p_x}^{(1)} = \sqrt{1 - c^2}, \quad c_{p_y} = 0, \quad c_{p_z} = 0,$$

$$c_s^{(2)} = c, \quad c_{p_x}^{(2)} = -\sqrt{1 - c^2}, \quad c_{p_y} = 0, \quad c_{p_z} = 0,$$

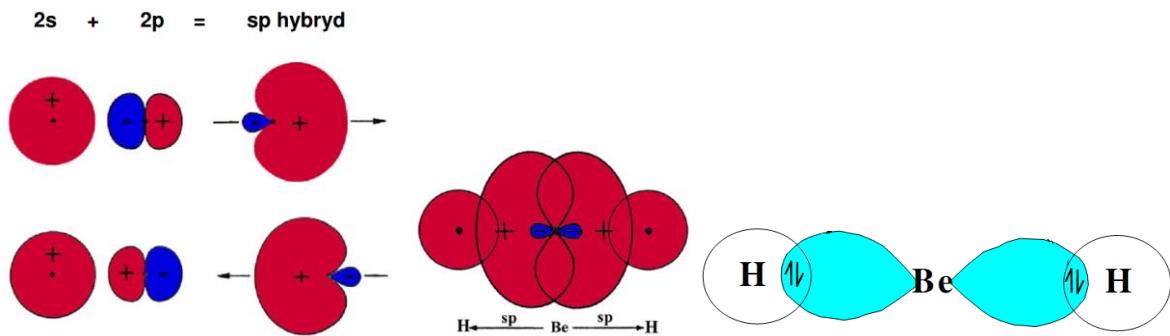
w szczególnym przypadku  $c=1/2$  (i kierunku z)



takie orbitale nazywamy kierunkowymi

służą np. do wyjaśnienia trwałości wiązania w molekułach liniowych  $\text{BeH}_2$  (lub  $\text{CO}_2$ )

Be:  $1s^2 2s^2$  (2p nieobsadzone, ale bliskie energetycznie z 2s); H:  $1s$



orbital molekularny wiążący H-Be tworzy się z hybrydy sp (w Be) i  $1s$  (w H)

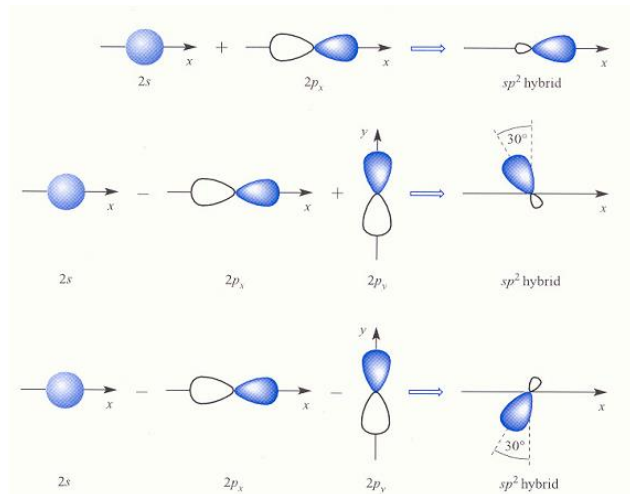
### sp<sup>2</sup>

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_s + \sqrt{2}\chi_{p_x}),$$

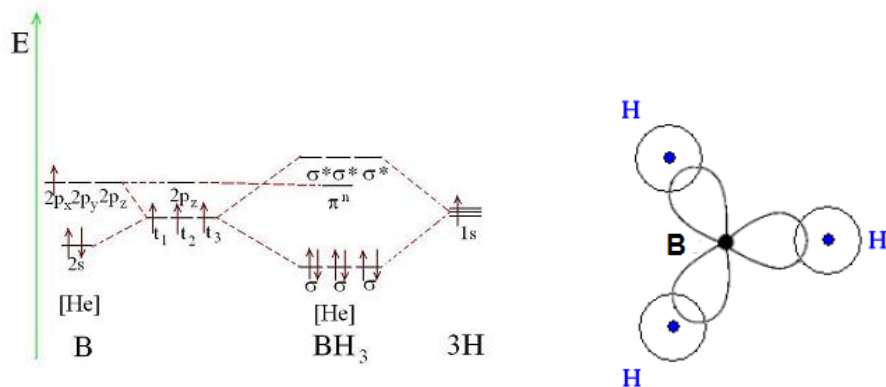
$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\chi_s - \chi_{p_x} + \sqrt{3}\chi_{p_y}),$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\chi_s + \chi_{p_x} - \sqrt{3}\chi_{p_y})$$

$$\phi_4 = \chi_{p_z},$$



molekuła  $\text{BH}_3$  (lub grafen)



orbitale molekularne wiążące ( $\sigma$  - na osi wiązania BH) tworzone są jako

$$\psi = c_a \phi_{1,2,3(B)} + c_b \chi_{1s(H)}$$

**sp<sup>3</sup>** , CH<sub>4</sub> , diament, krzem, german, półprzewodniki GaAs, CdTe, InP,.....

$$\phi_1 = \frac{1}{2} (\chi_s + \chi_{p_x} + \chi_{p_y} + \chi_{p_z}),$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (\chi_s + \chi_{p_x} - \chi_{p_y} - \chi_{p_z}),$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} (\chi_s - \chi_{p_x} + \chi_{p_y} - \chi_{p_z}),$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (\chi_s - \chi_{p_x} - \chi_{p_y} + \chi_{p_z}),$$

