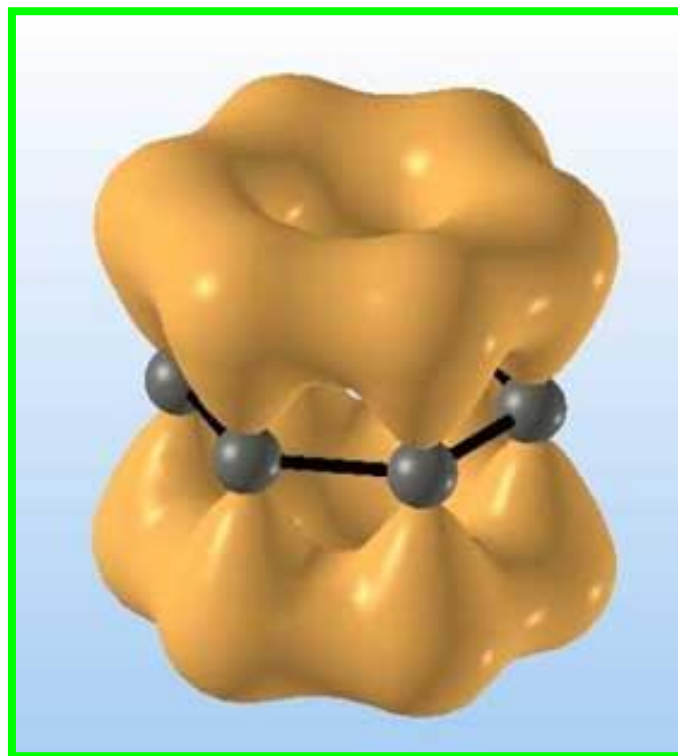


TEORIA ORBITALI MOLEKULARNYCH (MO)



Metoda (teoria) orbitali molekularnych (MO)

podstawy metody MO - **F. Hund, R.S. Mulliken**

Teoria MO zakłada, że zachowanie się elektronu w cząsteczce opisuje orbital molekularny (cząsteczkowy), podobnie jak zachowanie elektronu w atomie opisuje orbital atomowy.

orbital atomowy → orbital jednocentrowy

orbital molekularny → orbital dwu- lub wielocentrowy



Robert S. Mulliken
(1896-1986)
Nagroda Nobla
w 1966 r.

Funkcję falową opisującą orbital molekularny można otrzymać przez wykorzystanie:

1) metody liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO)

(wynik zbliżania się do siebie dwóch atomów z odległości, w której te atomy na siebie nie oddziałują, do ich pozycji w stanie równowagi w cząsteczce)

2) metody zjednoczonego atomu

(za punkt wyjścia przyjmuje się tu teoretyczny stan całkowitego pokrycia się dwóch atomów, a następnie ich odsunięcie od siebie, aż do osiągnięcia charakterystycznego dla cząsteczki stanu równowagi)

Trzy warunki wyliczenia efektywnego orbitalu molekularnego:

- 1) obu orbitalom atomowym wchodzącym w kombinację liniową odpowiadają porównywalne energie;
- 2) orbitale atomowe wchodzące w kombinację liniową pokrywają się ze sobą (możliwie maksymalnie);
- 3) orbitale wchodzące w kombinację liniową wykazują taką samą symetrię w stosunku do osi łączącej obydwaj jądra.



$$\Psi_{AB}^* = c_A \cdot \Psi_A - c_B \cdot \Psi_B$$

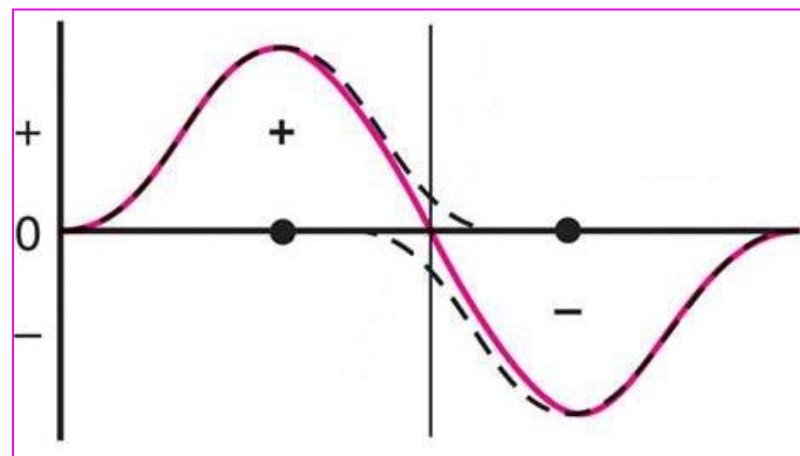
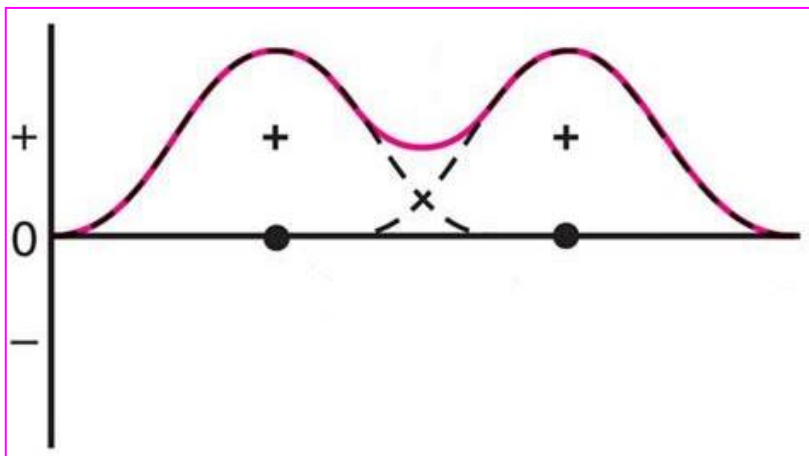
orbital antywiązący

$$\Psi_{AB} = c_A \cdot \Psi_A + c_B \cdot \Psi_B$$

orbital wiążący

↑
energia

AMPLITUDY FUNKCJI – dodawanie i odejmowanie

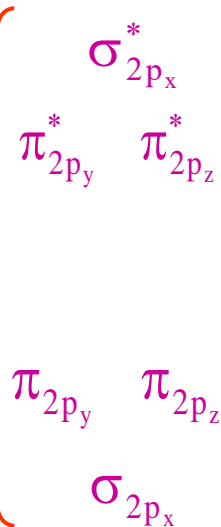


WNIOSKI

- dwa orbitale cząsteczkowe są kombinacją dwóch orbitali atomowych,
- w każdej parze orbitali molekularnych, jeden nazywa się **cząsteczkowym orbitalem wiążącym** i ma on energię **niższą** od energii oddzielnych orbitali atomowych,
- elektrony na orbitalu wiążącym powodują **wzrost** stabilizacji cząsteczki,
- drugi orbital nazywa się **orbitalem antywiązącym** i ma energię **wyższą** niż energia izolowanych atomów,
- elektrony na orbitalu antywiązącym **zmniejszają** stabilizację cząsteczki.

Orbitale molekularne

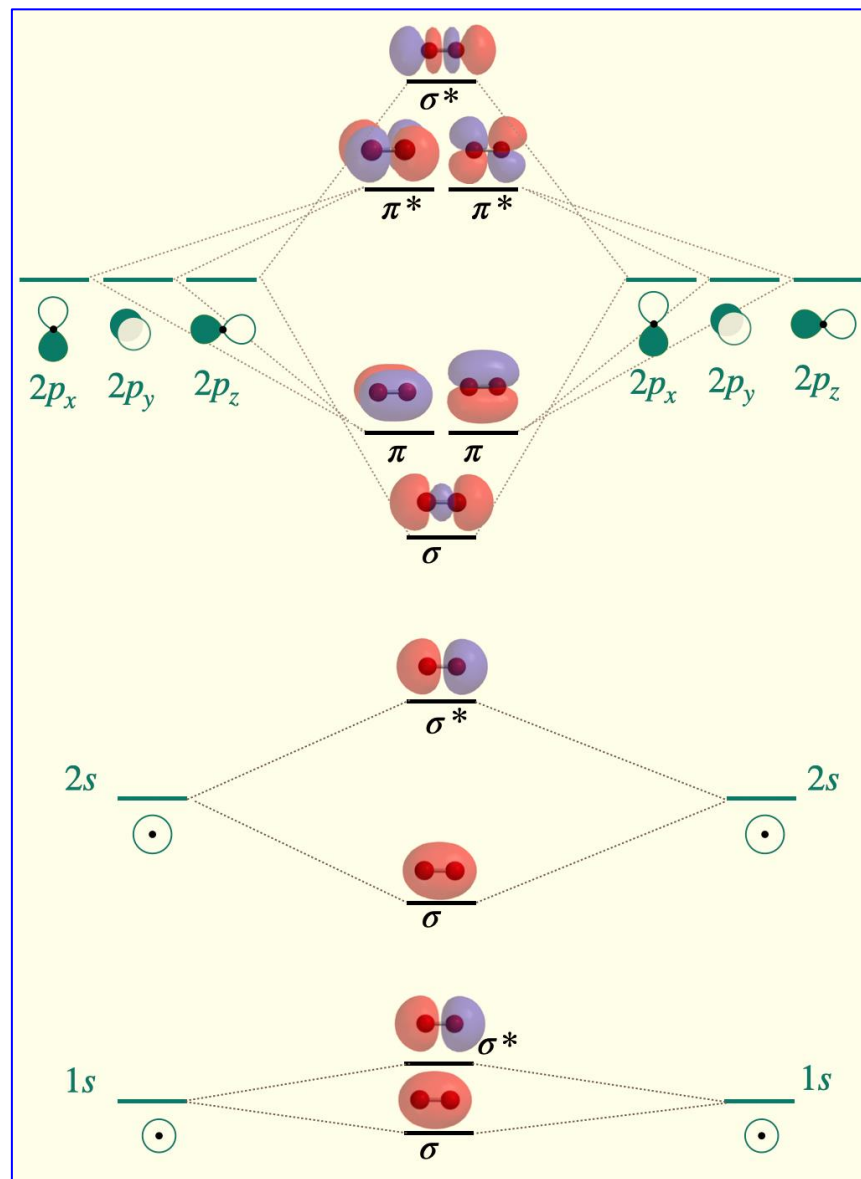
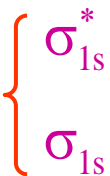
z sześciu orbitali atomowych 2p \Rightarrow



z dwóch orbitali atomowych 2s \Rightarrow



z dwóch orbitali atomowych 1s \Rightarrow



RZĄD WIĄZANIA

$R.W. = 1/2 \cdot (\text{liczba el. na orbit. wiążących} - \text{liczba el. na orbit. antywiążących})$

CZĄSTKI HOMOJĄDROWE



↑
kation tlenu, np. w O_2PtF_6

↑
anion nadtlenkowy, np. w KO_2

↑
anion nadtlenkowy, np. w BaO_2

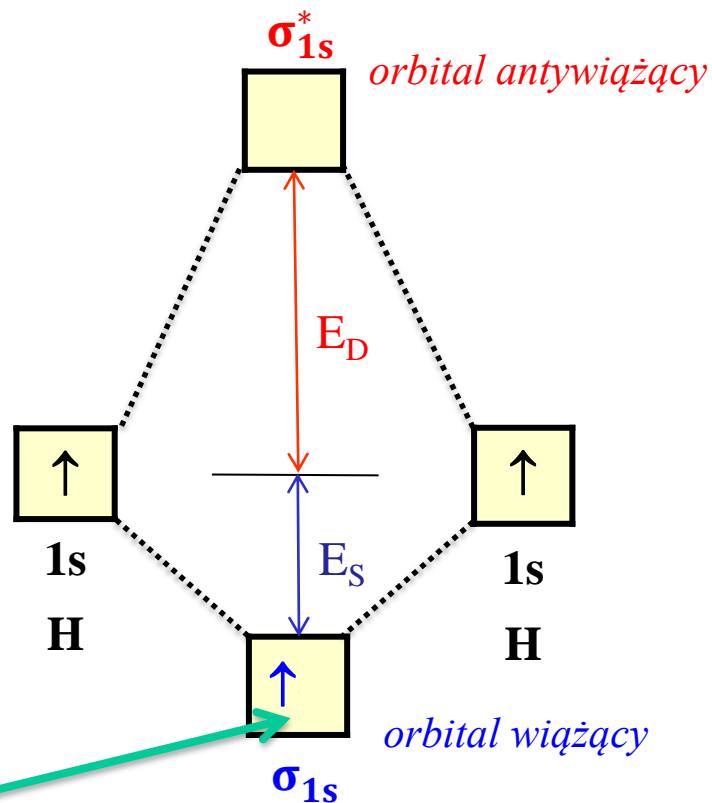
CZĄSTKI HETEROJĄDROWE



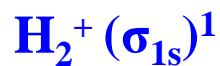
kation nitrozyli, np. w $NOCl$

cząsteczka H_2

atom wodoru $H 1s^1$
+
atom wodoru $H 1s^1$



cząsteczka H_2^+ ?



$$R.W. = \frac{1}{2} \cdot (1-0) = 0,5$$

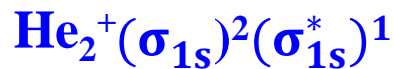
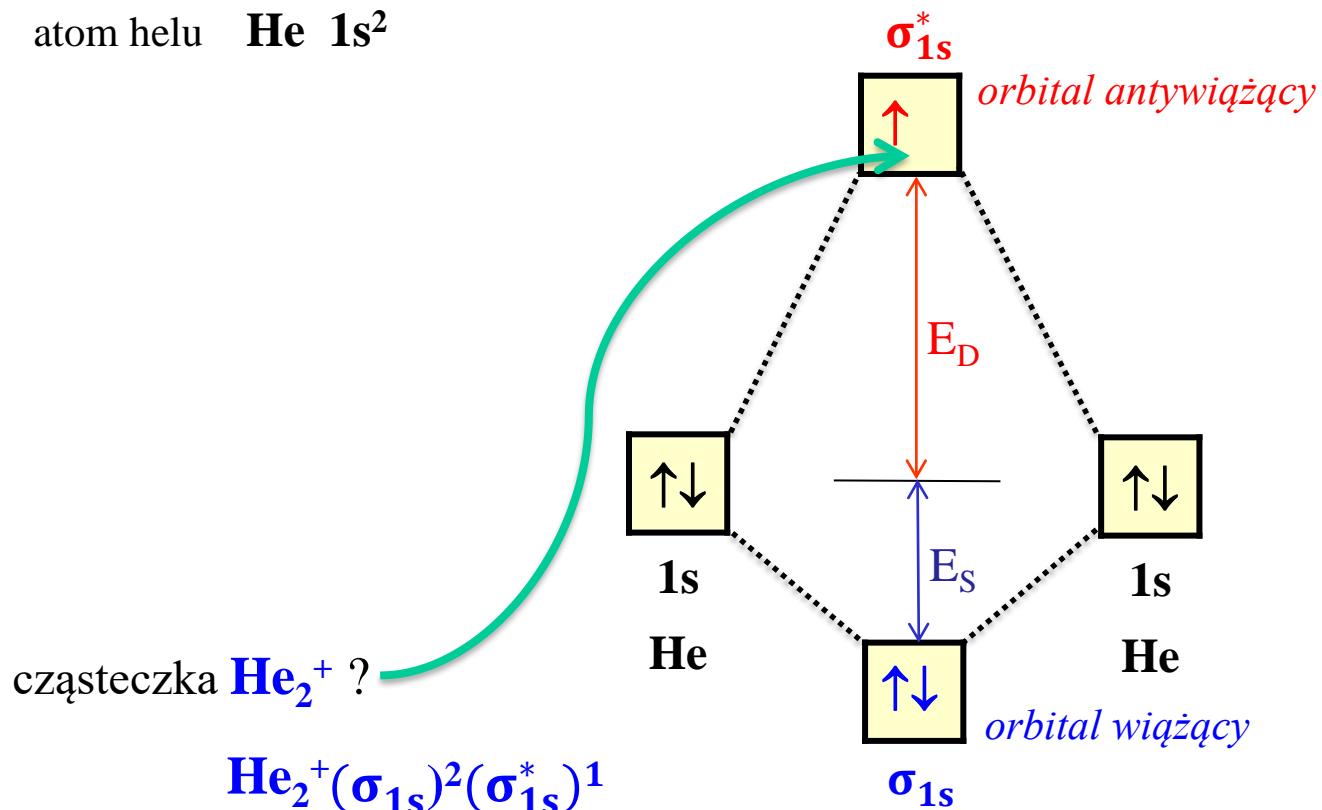


cząsteczka He_2

atom helu $\text{He } 1s^2$

+

atom helu $\text{He } 1s^2$



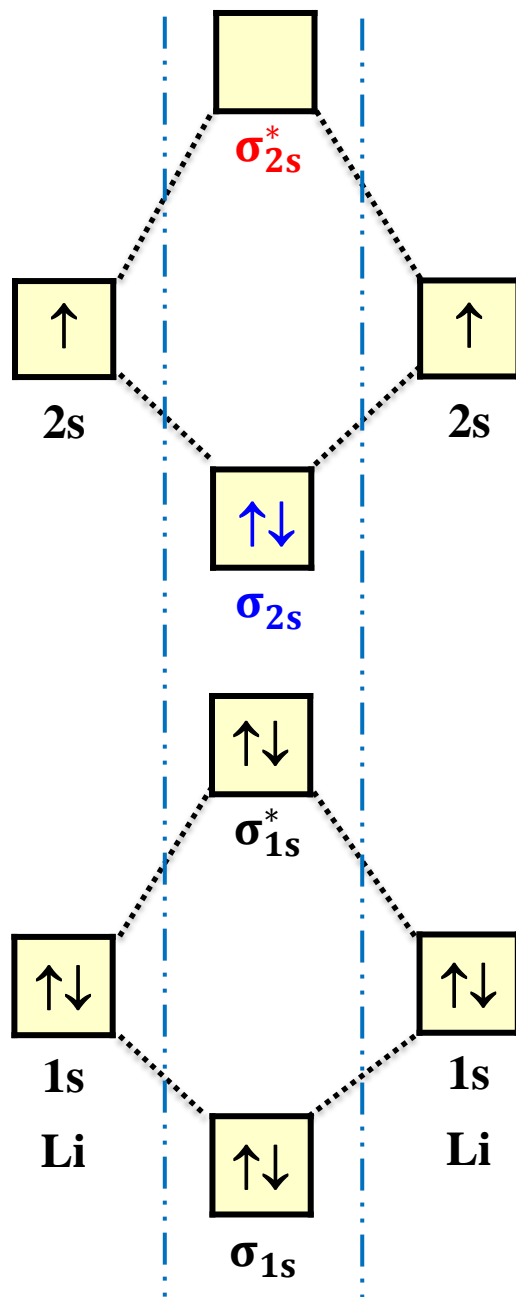
$$\text{R.W.} = \frac{1}{2} \cdot (2-1) = 0,5$$



cząsteczka Li_2

atom litu $\text{Li } 1s^2 2s^1$

+
atom litu $\text{Li } 1s^2 2s^1$



Li_2 KK $(\sigma_{2s})^2$

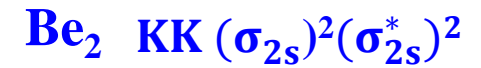
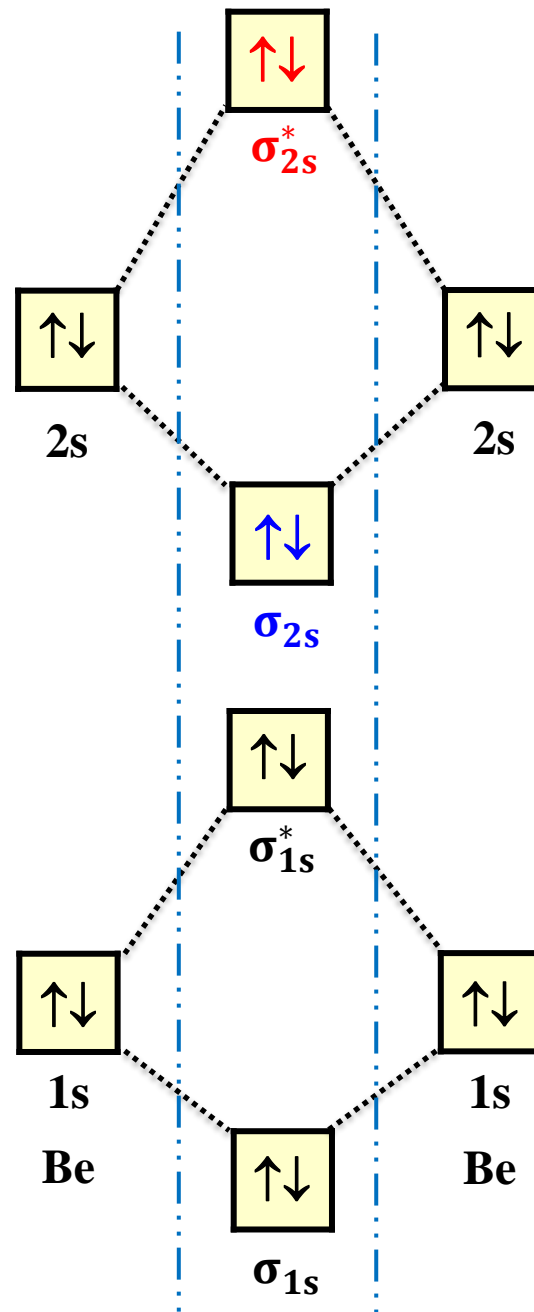
$$\text{R.W.} = \frac{1}{2} \cdot (2 - 0) = 1$$

KK
(powłoki wewnętrzne)

cząsteczka **Be₂**

atom berylu **Be** 1s² 2s²

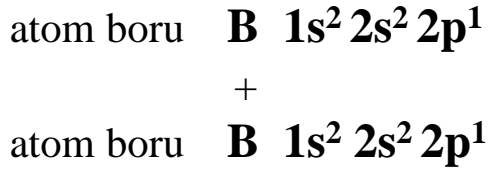
+
atom berylu **Be** 1s² 2s²



R.W. = 1/2 · (2-2) = 0

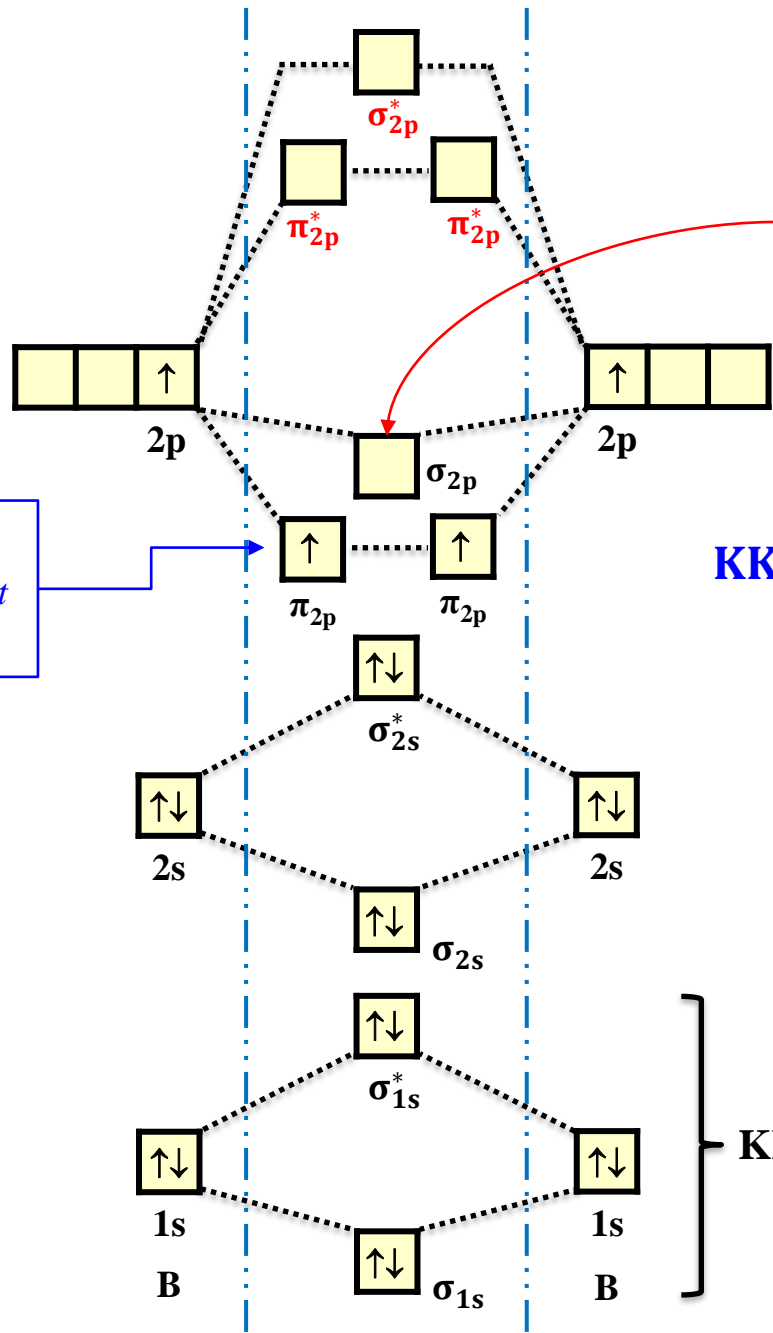
KK
(powłoki wewnętrzne)

cząsteczka B_2



HOMO - najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO - najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).



B_2

$$KK (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^1 (\pi_{2p}^*)^1$$

$$R.W. = \frac{1}{2} \cdot (4 - 2) = 1$$

cz. paramagnetyczna

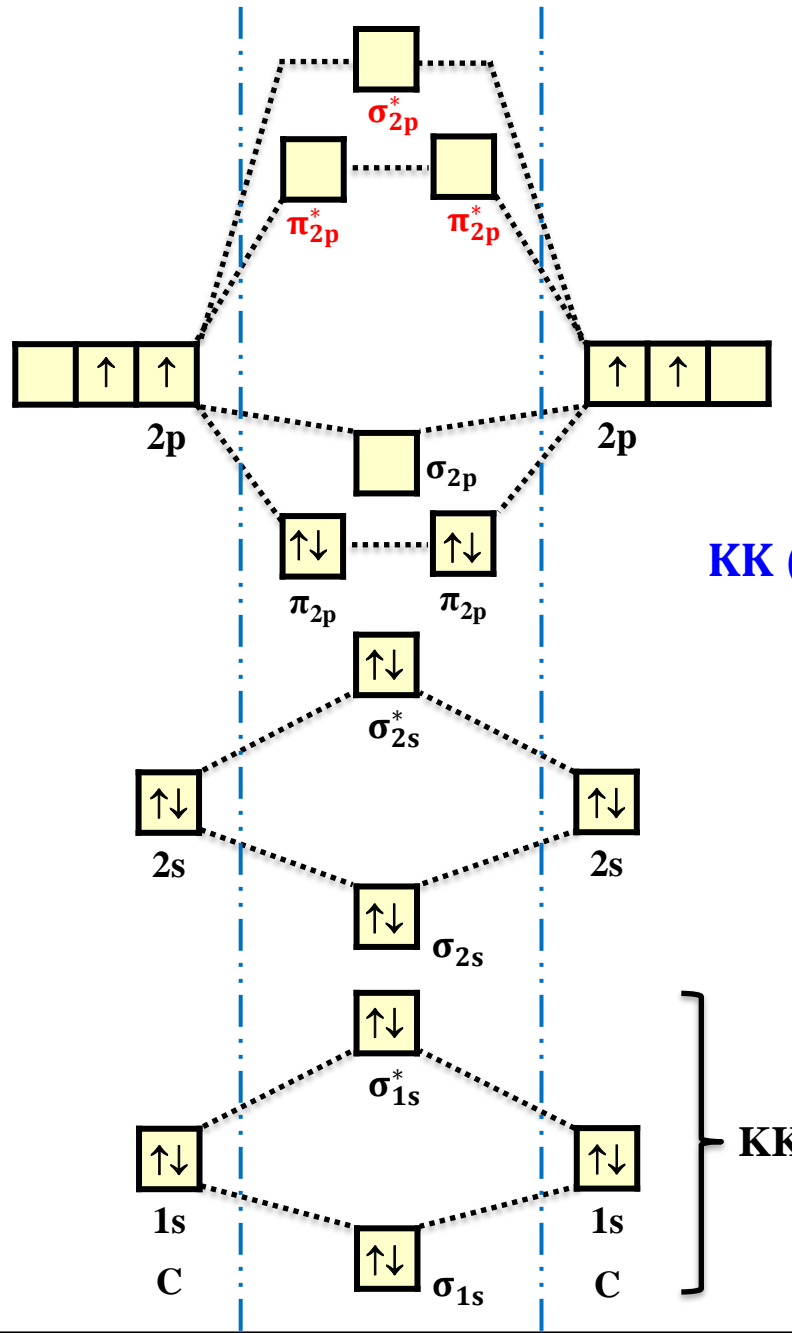
KK

cząsteczka C_2

atom węgla C $1s^2 2s^2 2p^2$

+

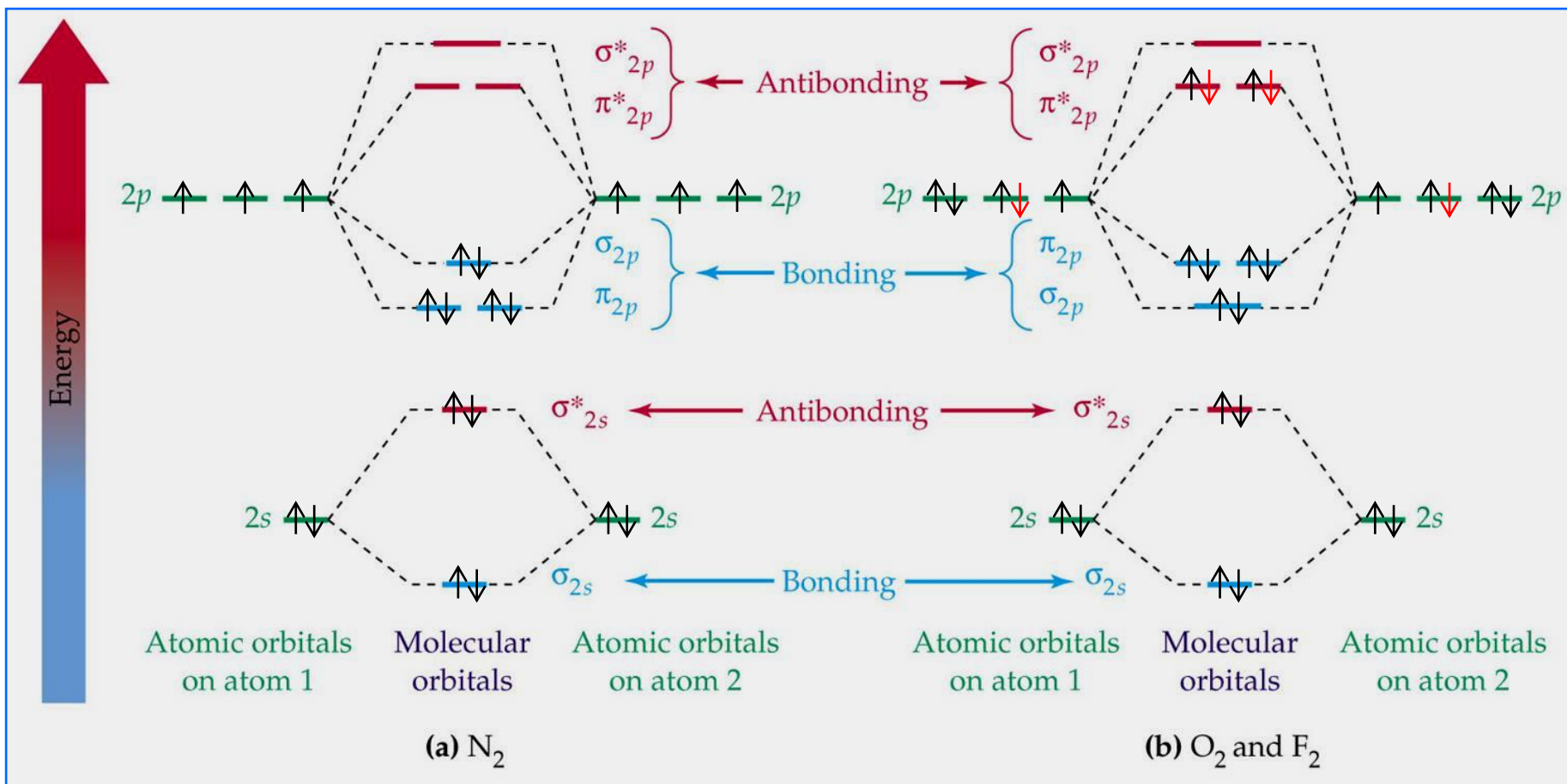
atom węgla C $1s^2 2s^2 2p^2$

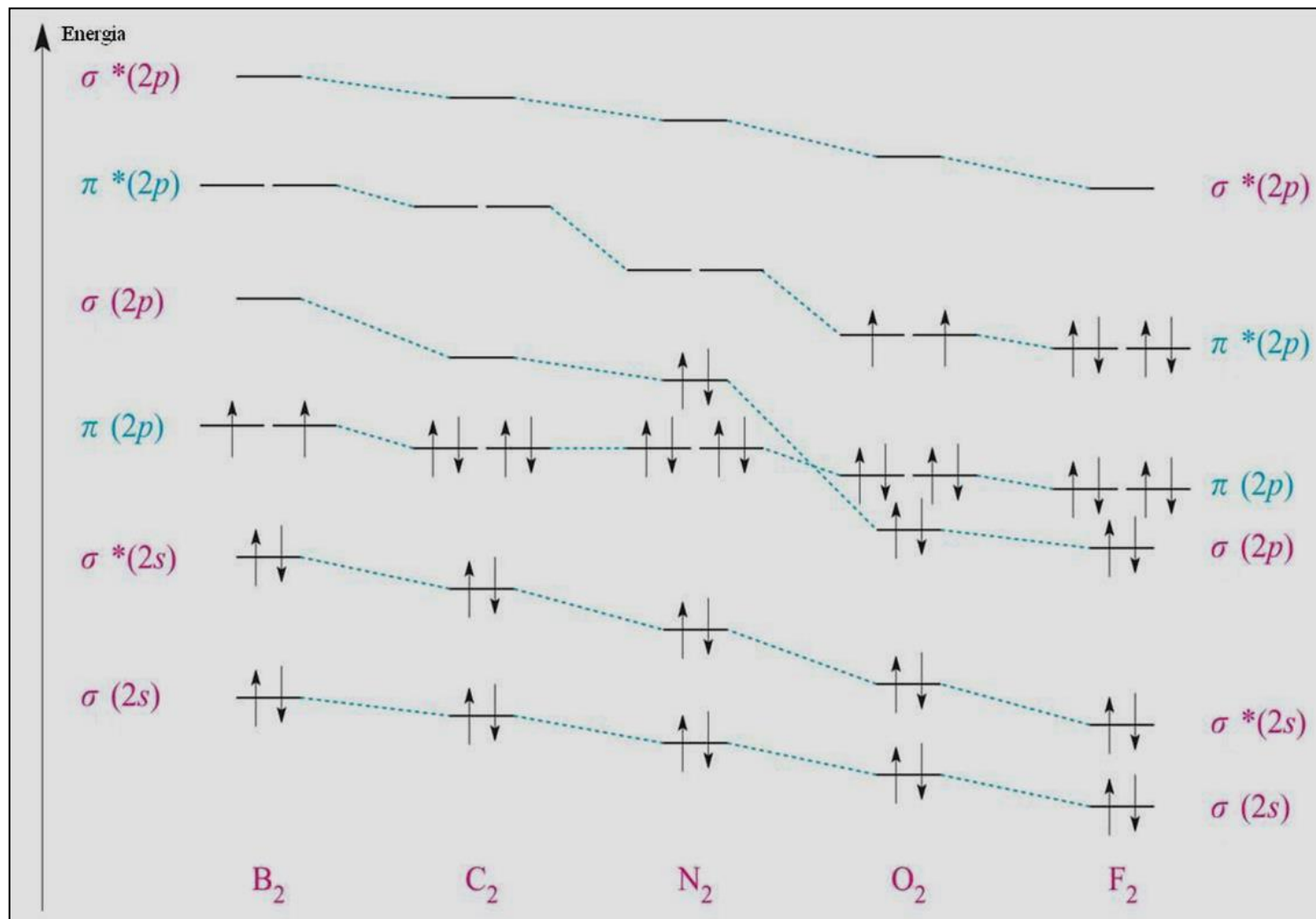


$$KK (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2 (\pi_{2p})^2$$

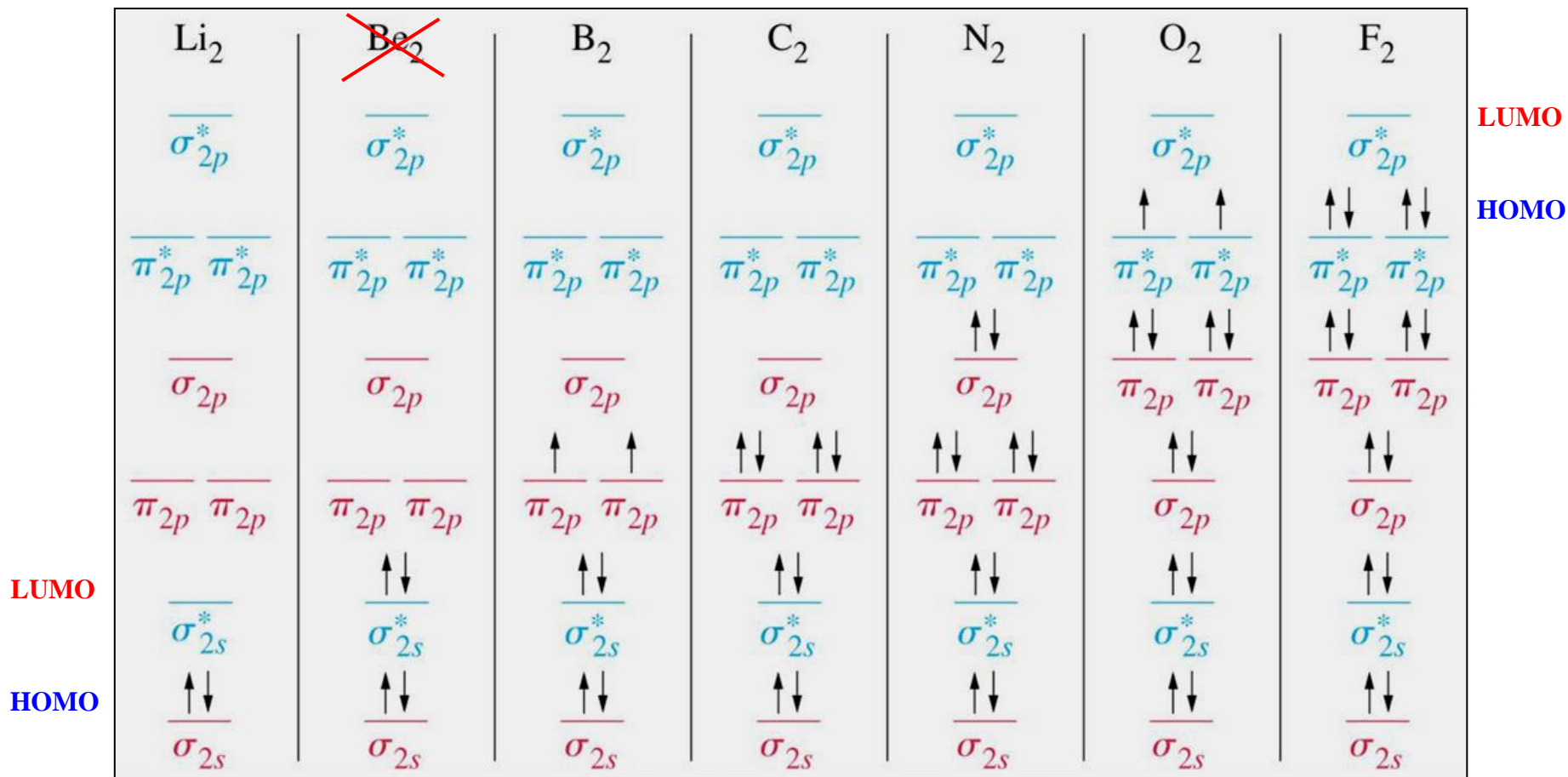
$$R.W. = \frac{1}{2} \cdot (6 - 2) = 2$$

KK



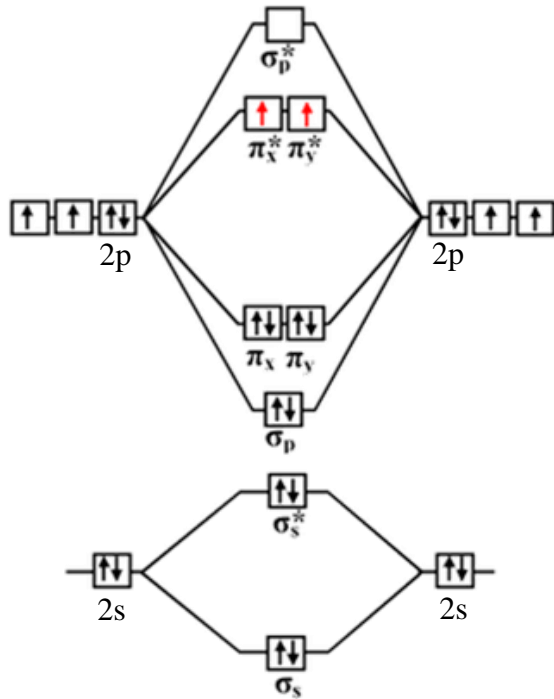


- ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka rośnie oddziaływanie orbitali $2s$ i $2p$
- im silniejsze oddziaływanie $2s$ - $2p$, tym niższa jest energia orbitalu molekularnego σ_{2s} , a wyższa σ_{2p}
- dla B_2 , C_2 i N_2 energia orbitalu σ_{2p} jest wyższa niż energia orbitali π_{2p}
- dla O_2 i F_2 energia orbitalu σ_{2p} jest niższa niż energia orbitali π_{2p}



Cząsteczka	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
R.w.	1	0	1	2	3	2	1	0
l [Å]	2,67	-	1,59	1,24	1,01	1,21	1,42	-
E [kJ/mol]	105	-	289	609	941	494	155	-
Dia- czy para-magnetyk	d	-	p	d	d	p	d	-

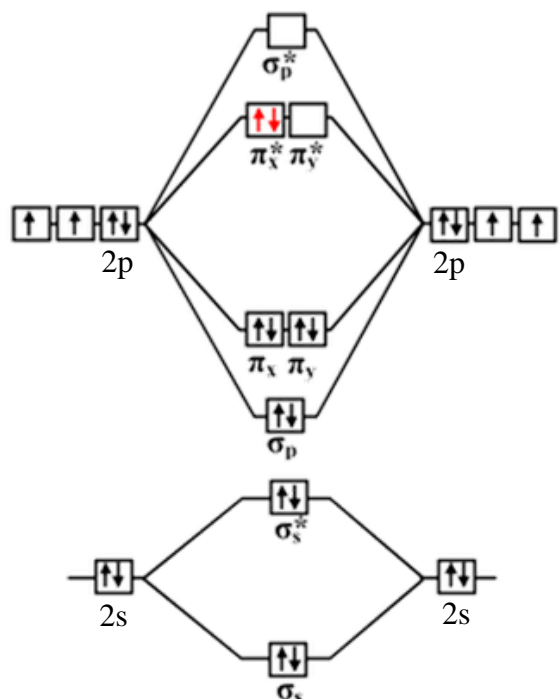
Tlen – stan podstawowy i wzbudzony



Symbol termu: ${}^3\Sigma_g^-$

stan podstawowy
trypletowy

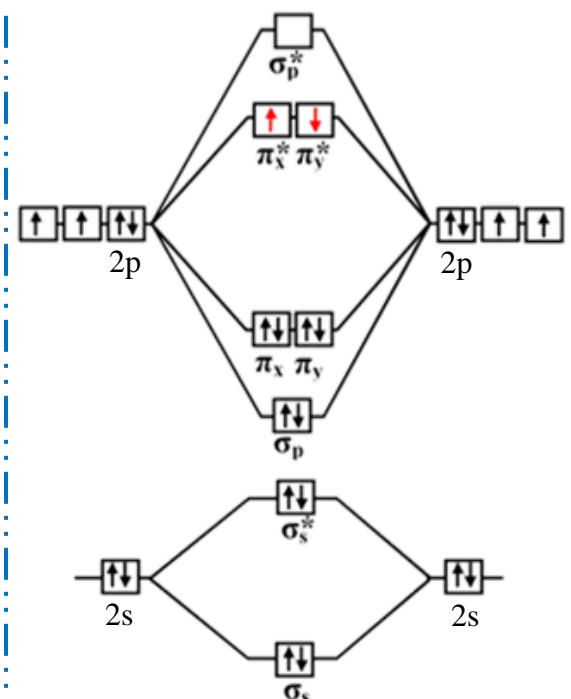
0 kJ/mol
(paramagnetyk)



${}^1\Delta_g$

stan wzbudzony
singletowy

+ 94 kJ/mol
(diamagnetyk, czas życia ~ 45 min)



${}^1\Sigma_g^+$

stan wzbudzony
singletowy

+ 154 kJ/mol
(diamagnetyk, czas życia ~ 12 s)

multipletowość = $2S + 1$ (S – wypadkowa spinowa liczba kwantowa)

Tlen rozpuszczając się w wodzie tworzy hydrat: $\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

cząsteczka NO

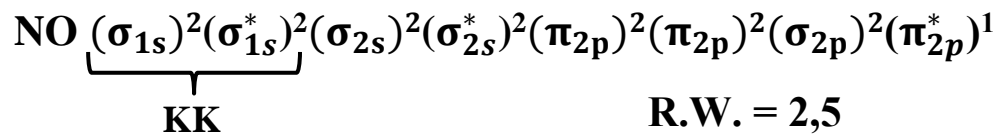
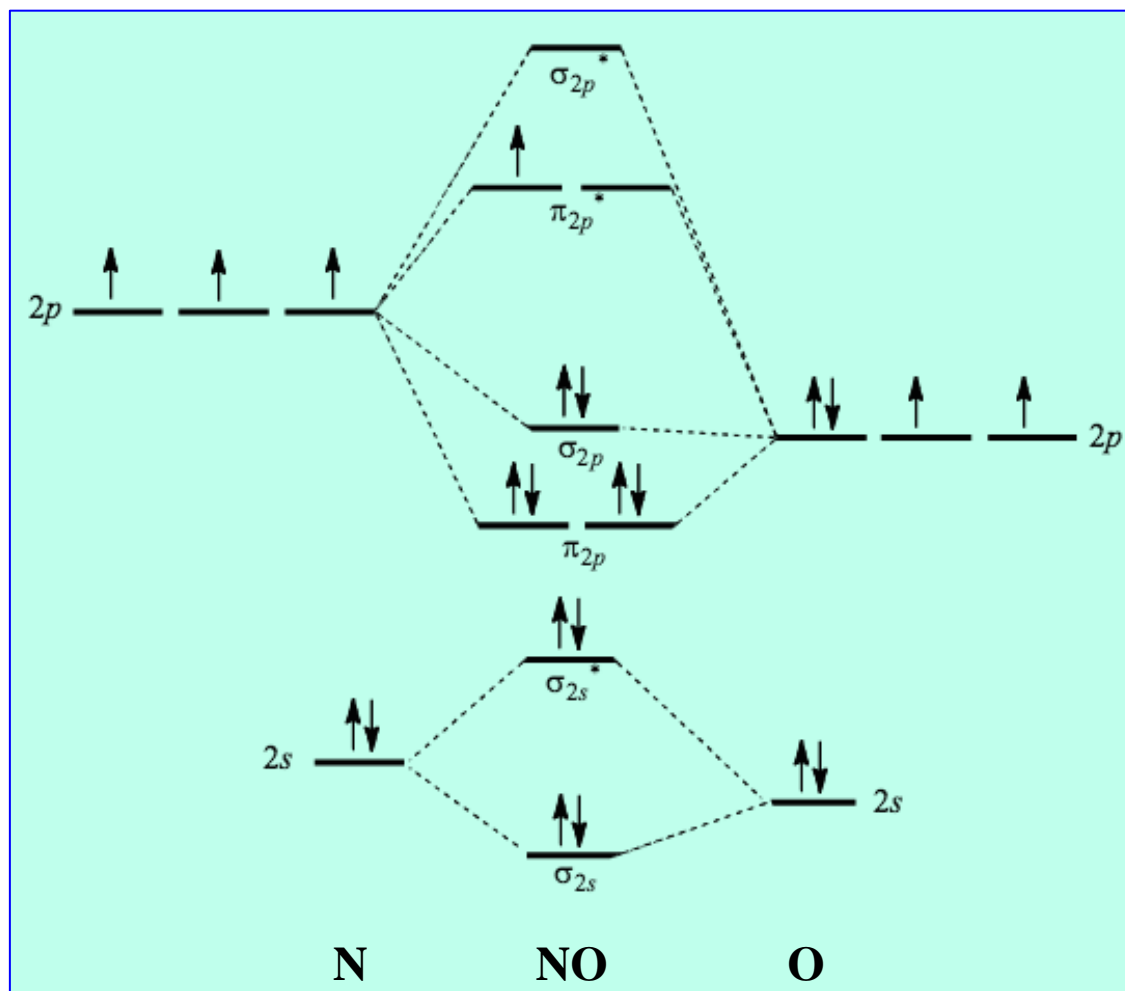
atom azotu N $1s^2 2s^2 2p^3$

+

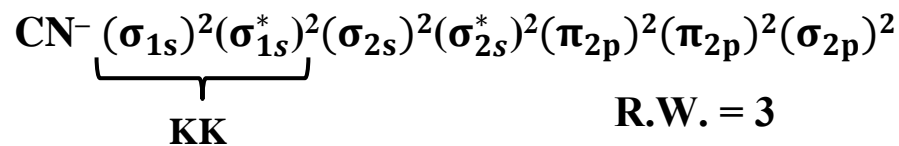
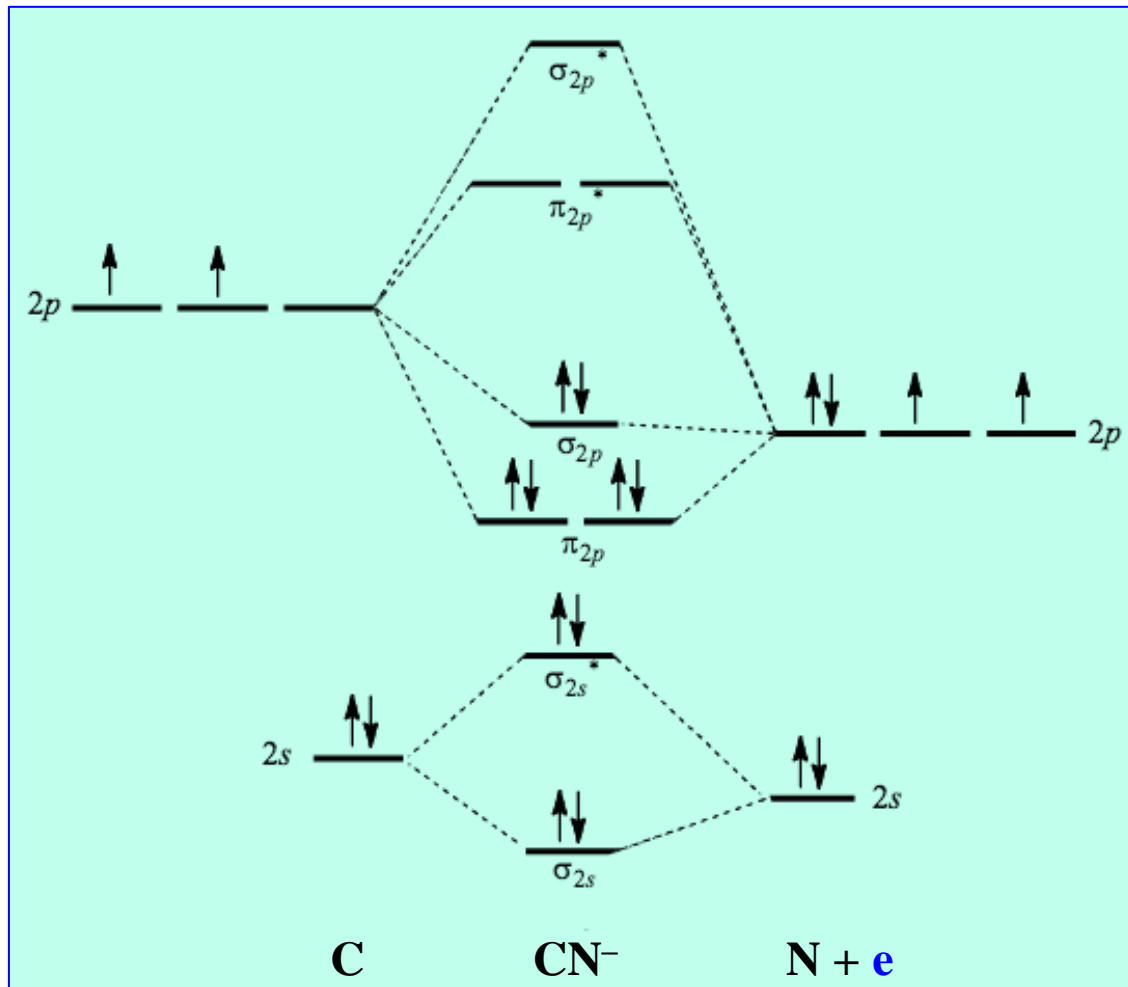
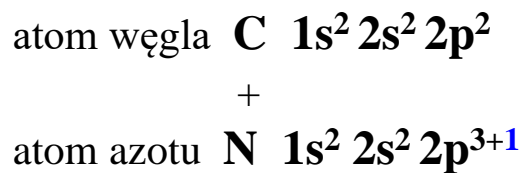
atom tlenu O $1s^2 2s^2 2p^4$

A kation nitrozyłu NO^+ ?

R.W. = 3



anion **CN⁻**



anion CO

atom węgla C $1s^2 2s^2 2p^2$

+

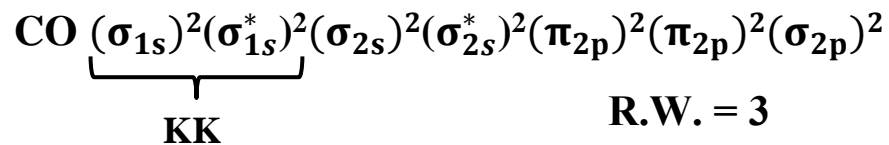
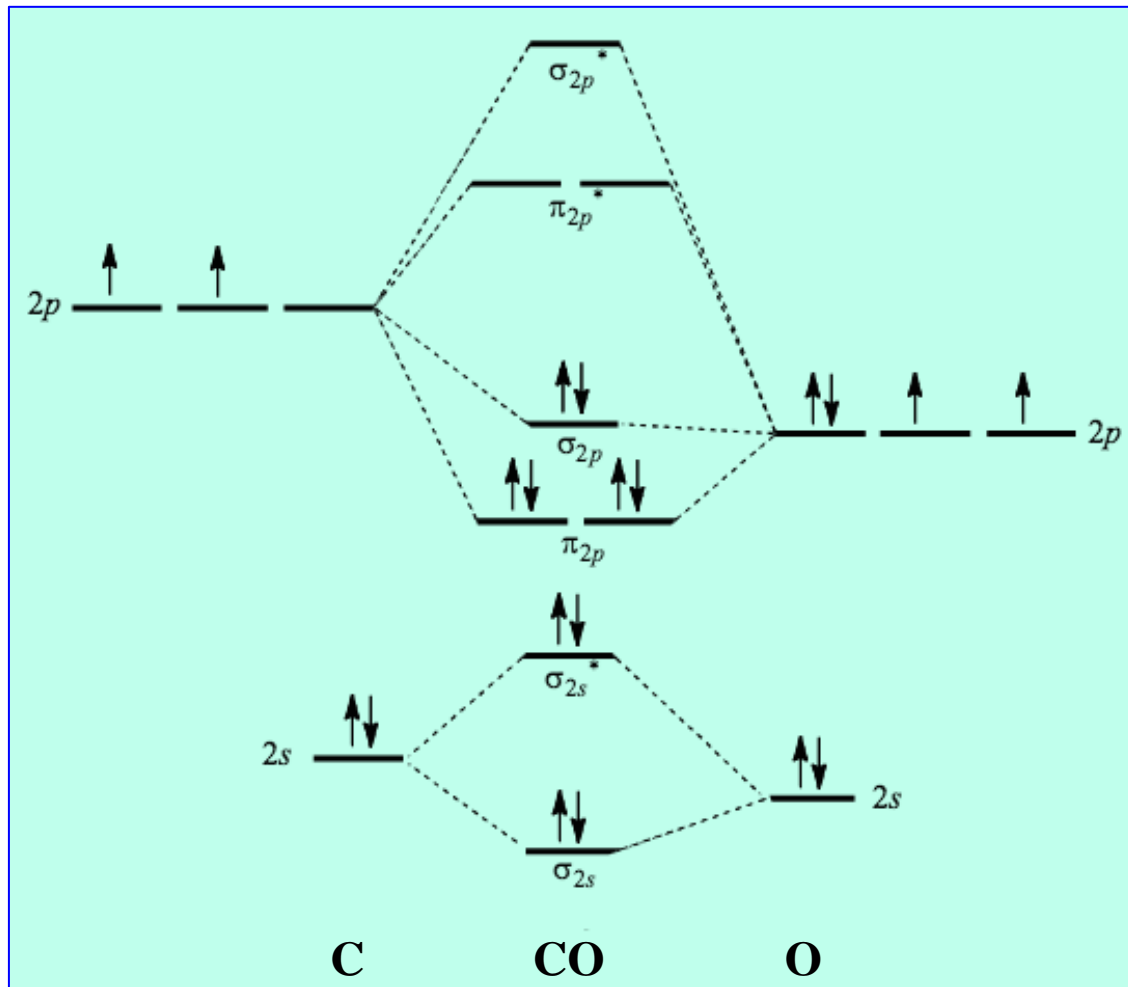
atom azotu O $1s^2 2s^2 2p^4$

A kation CO^+ ?

$l_{CO} = 1,128 \text{ [Å]}$

$l_{CO^+} = 1,115 \text{ [Å]}$

R.W. < 3, więc ?



Molekuła, kation, anion a rząd wiązania i jego długość

O_2^+	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$	2,5
O_2	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$	2
O_2^-	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^1$	1,5
O_2^{2-}	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$	1

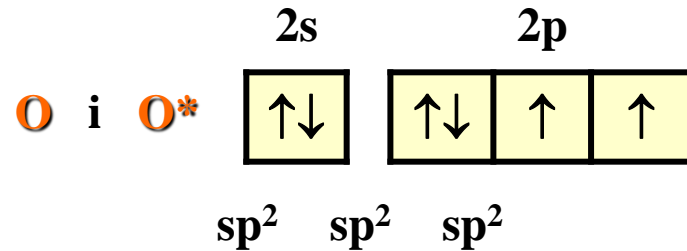
Cząstka	l O–O [Å]	$l. el. \pi$
O_2^+	1,12	1
O_2	1,21	2
O_2^-	1,33	3
O_2^{2-}	1,49	4

Cząstka	CO	N_2	CN^-	NO^+
R.w.	3	3	3	3
l [Å]	1,13	1,01	1,16	~ 1,1
E [kJ/mol]	1072	941	887	~ 607

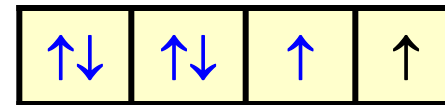
ORBITALE ZDELOKALIZOWANE

np. cząsteczka ozonu O_3

teoria VB (powtórzenie)

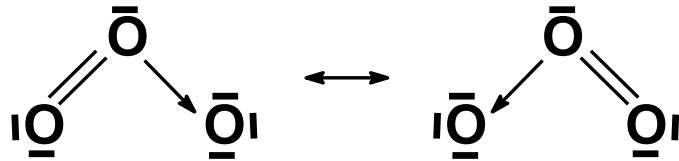


stan wzbudzony + hybrydyzacja O

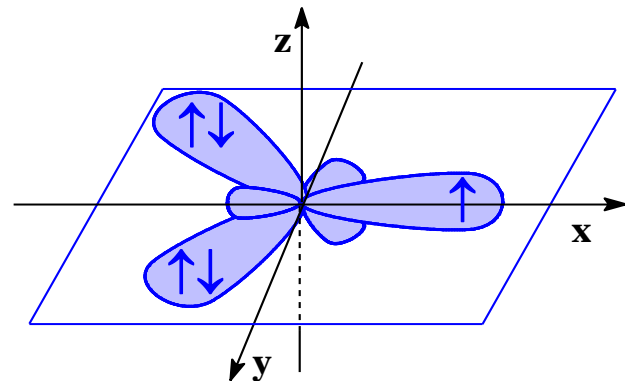


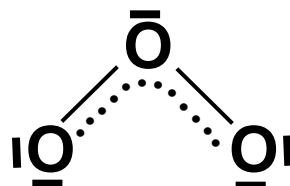
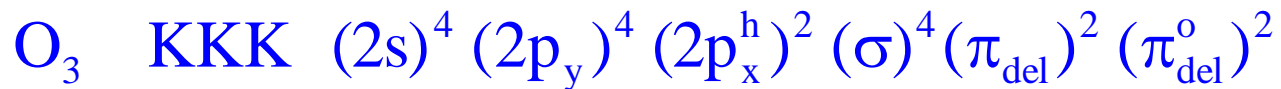
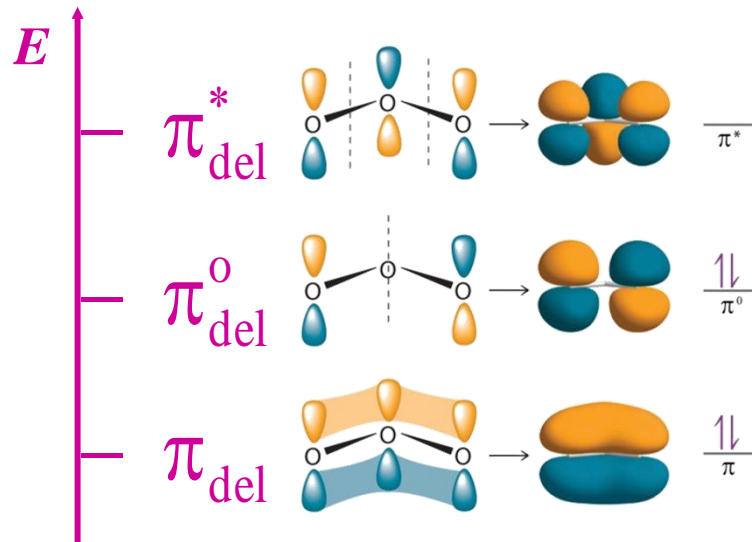
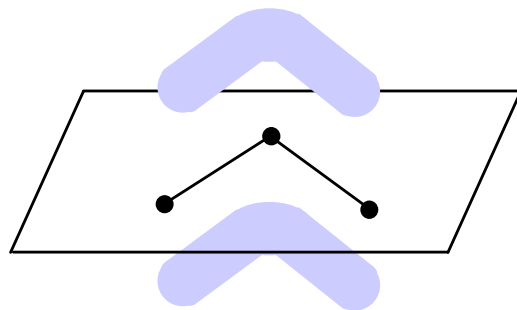
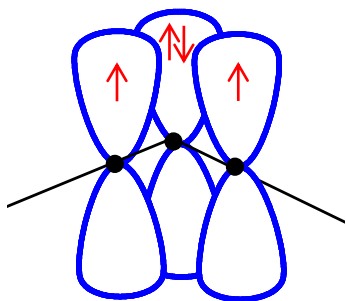
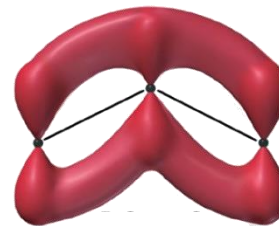
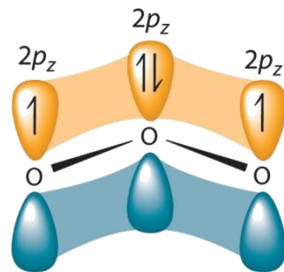
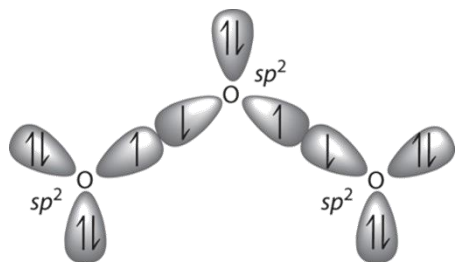
$l \ O-O \ 1,48 \text{ \AA}$

$l \ O=O \ 1,21 \text{ \AA}$



$l \ \text{w } O_3 \ 1,28 \text{ \AA}$





l w O_3 **1,28 Å** a kąt **116°49'**