

MOLEKULNO ORBITALNA TEORIJA (MO teorija)

Mnogo je egzaktnija teorija od VB teorije. *Molekulna orbitala* opisuje na koji način elektroni "opasuju" sve atome u molekuli i kako ih međusobno povezuju.

Molekulno-orbitalna aproksimacija

Valna funkcija Ψ molekule s N elektrona može se opisati kao umnožak N jednoelektronskih funkcija ψ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\dots\psi(\mathbf{r}_N)$$

Aproksimacija linearnog kombiniranja atomskih orbitala

Zbrajanjem atomskih orbitala elektrona (*amplitude valnih funkcija*) moguće je konstruirati molekulnu orbitalu. Takva molekulna orbitala je *linarna kombinacija atomskih orbitala* pa se aproksimacija zove LCAO (linear combination of atomic orbitals) *aproksimacija*. U osnovnom obliku MO teorija koristi samo orbitale valentne ljuske povezanih atoma.*

* Eksplicitno matematičko rješenje Schrödingerove jednačbe moguće je dobiti samo za molekulni ion H_2^+ , koji sadrži 1 elektron. Za ostale molekule, uključujući H_2 , nužno je koristiti *aproksimativne metode* koje se vrlo često temelje na *načelu variranja*. Razumijevanje tog načela je poželjno jer neke od njegovih primjena zorno prikazuju prirodu kemijske veze.

Načelo variranja

Pretpostavimo prvo da je moguće naći egzaktno rješenje Schrödingerove jednačbe: ψ . Ovo rješenje zadovoljava jednačbu

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

odnosno

$$\psi^* \hat{H} \psi = \psi^* E \psi.$$

Svi elementi desne strane jednačbe su komutativni dok Hamiltonian to nije pa vrijedi:

$$\psi^* \hat{H} \psi = E \psi \psi^*.$$

Integriranje daje:

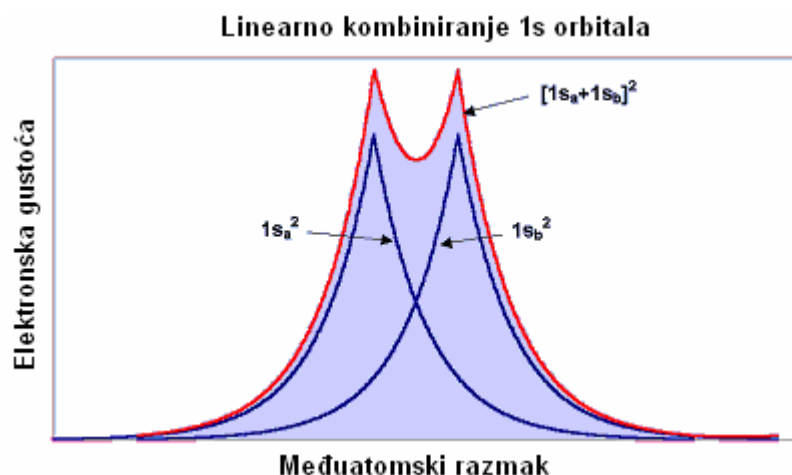
$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau = E \int \psi \psi^* \, d\tau \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi \psi^* \, d\tau} \quad \Rightarrow \quad E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau,$$

jer su vlastite funkcije normalizirane, tj. $\int \psi \psi^* \, d\tau = 1$.

Ako ψ i ψ^* nisu vlastite funkcije \hat{H} , nego su *pokusne (proizvoljne) funkcije* dobivene na neki proizvoljan način, integriranjem se može izračunati E . Međutim *tako izračunana vrijednost energije nužno mora biti jednaka ili veća (ovo posljednje je vjerojatnije) od energije sustava u temeljnom stanju, tj. od energije izračunate iz prave vlastite funkcije*.

Sustavnim variranjem varijabli o kojima ovisi pokusna funkcija, moguće izračunati najmanju energiju sustava za danu funkciju koja se najviše približava stvarnoj valnoj funkciji.

Na sljedećoj slici je pokazana linearna kombinacija dviju 1s orbitala.



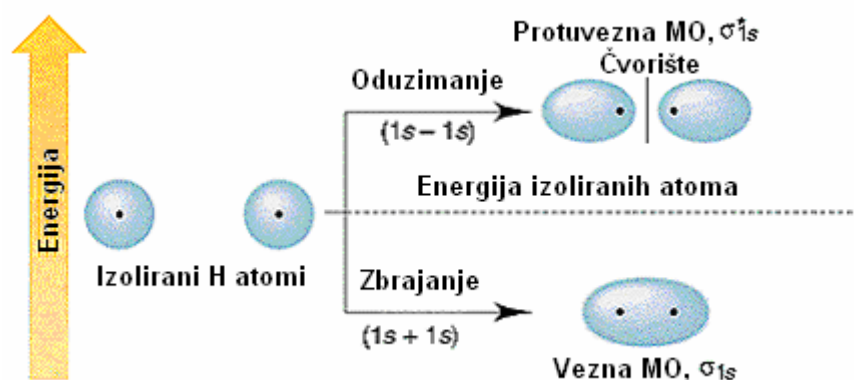
Opća pravila stvaranja molekulnih orbitala jesu:

- **N atomskih** orbitala ($N \Psi_{AO}$) stvara **N molekulnih** orbitala ($N \Psi_{MO}$)
- jedna molekularna orbitala je **energijom niža** (**zbroj amplituda** AO) a druga **viša** (**razlika amplituda** AO) od atomskih orbitala čijim kombiniranjem su nastale
- molekularna orbitala energijom niža od atomskih orbitala koje sudjeluju u njenom stvaranju zove se **vezna molekularna orbitala** (Ψ_+ ili Ψ_{MO}), a nastala je *konstruktivnom interferencijom* atomskih orbitala, tj.

$$\Psi_{MO} = \Psi_A + \Psi_B$$

- molekularna orbitala energijom viša od atomskih orbitala koje sudjeluju u njenom stvaranju zove se **protuvezna molekularna orbitala** (Ψ_- ili Ψ_{MO}^*), a nastala je *destruktivnom interferencijom* atomskih orbitala, tj.

$$\Psi_{MO} = \Psi_A - \Psi_B$$



- Vjerojatnoća nalaženja elektrona dobije se kvadriranjem valnih funkcija:

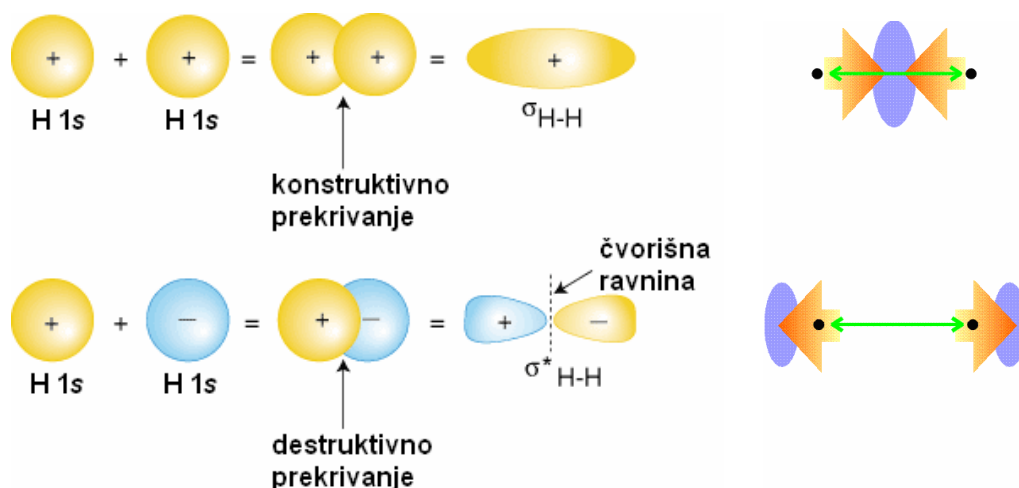
vezna MO

$$\psi_{\text{MO}}^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2$$

protuvezna MO

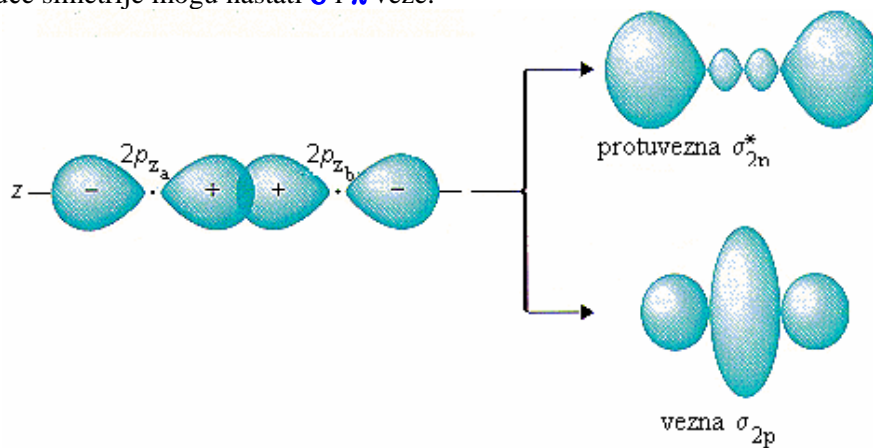
$$\psi_{\text{MO}}^{*2} = \psi_A^2 - 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2$$

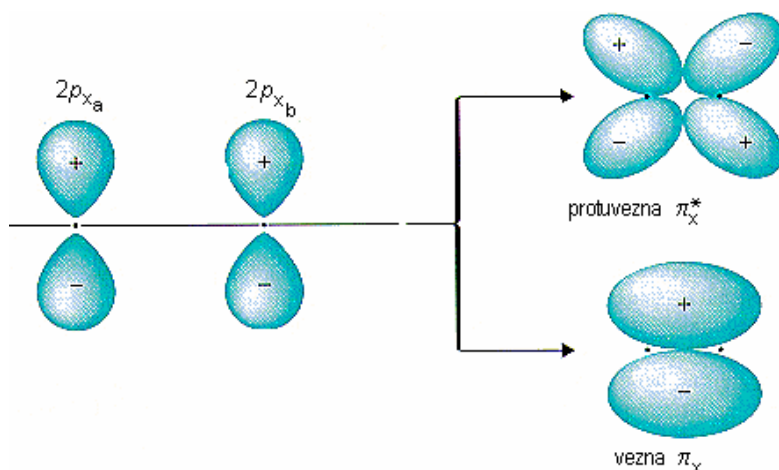
ψ_A^2 i ψ_B^2 su elektronske gustoće razdvojenih atoma A i B, a član $2\psi_A \psi_B$ je elektronska gustoća između atoma! Elektron koji popunjava ψ_+ ima povećanu vjerojatnoću nalaženja u prostoru između dva povezana atoma, a onaj koji popunjava ψ_- je iz tog prostora izključen.



Djelomično objašnjenje uzroka veznog i antiveznog učinka molekularnih orbitala.

Prekrivanjem *s* atomskih orbitala nastaju σ molekularne orbitale. Prekrivanjem *p*-orbitala odovarajuće simetrije mogu nastati σ i π veze.





Razlika između σ i π veza je u **simetriji** stvorenih molekularnih orbitala. Sve orbitale σ veza su cilindrično simetrične oko vezne (z-)osi, odnosno može ih se rotirati oko te osi a da pri tome ostanu nepromjenjene. To je ilustrirano na primjeru σ i σ^* orbitala nastalih prekrivanjem dviju s ,



odnosno dviju p orbitala odgovarajuće simetrije.



Za razliku od σ veza, orbitale π veza nisu cilindrično simetrične i posjeduju čvorišnu ravninu u veznoj osi;

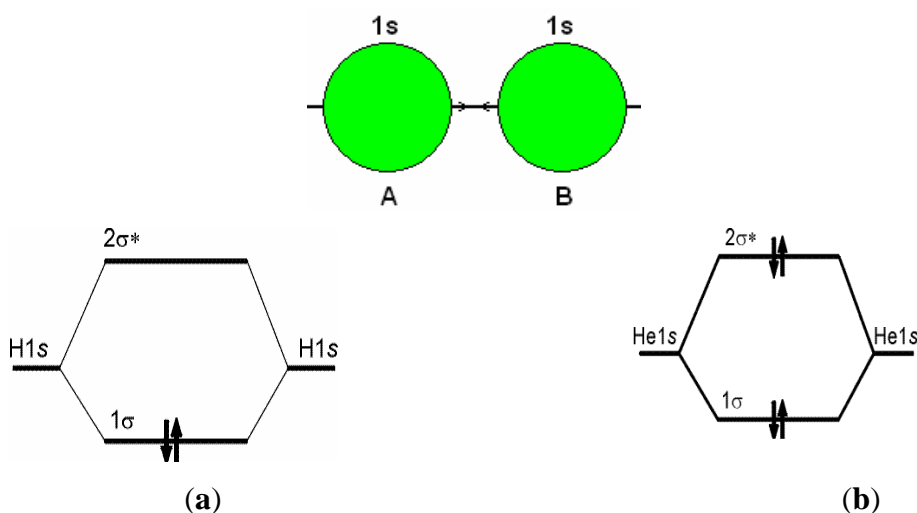


Rotacijom tih orbitala oko vezne osi mijenja im se predznak valne funkcije.

Na sljedećim slikama su pokazani molekularno-orbitalni dijagrami za interakciju atoma vodika i helija.

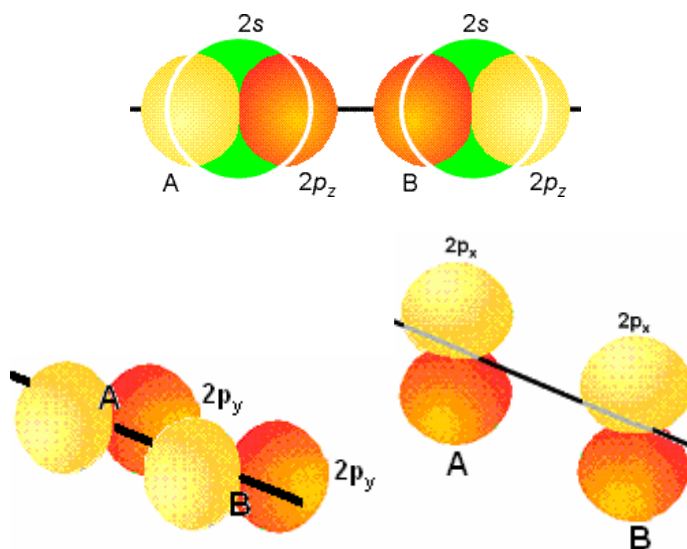
Energijska razina molekularnih orbitala i njihovo popunjavanje elektronima prikazuje se **molekularno-orbitalnim dijagramima**.

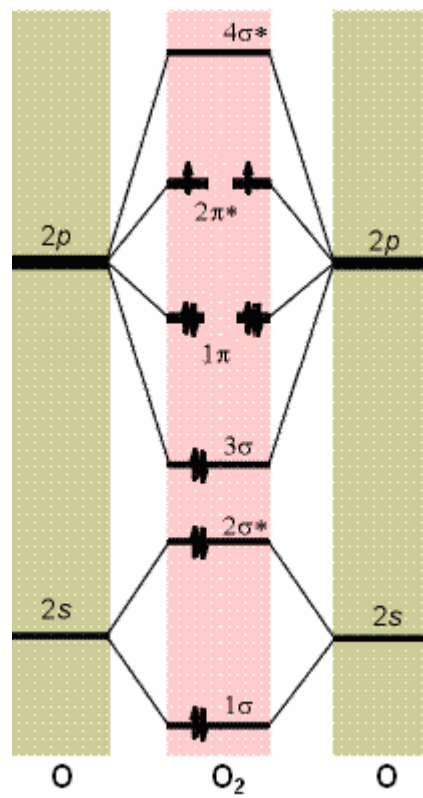
U molekulama koje nastaju iz atoma elemenata *prve* periode, molekularne orbitale nastaju prekrivanjem $1s$ atomskih orbitala.



Energijski dijagram molekularnih orbitala stvorenih prekrivanjem 1s atomskih orbitala (a) H i (b) He. Molekulnu orbitalu ψ_+ zovemo σ -vezna a ψ_- zovemo σ^* -antivezna orbitala.

Na sličan način moguće je konstruirati molekularni orbitalni dijagram molekule kisika. Sve atomske orbitale atoma, koje imaju odgovarajuću simetriju, sudjeluju u stvaranju molekularnih orbitala. U homonuklearnoj dvoatomnoj molekuli elemenata druge periode, dvije 2s i dvije $2p_z$ atomske orbitale su upotrebljene za stvaranje σ orbitala (z os smatrat ćemo veznom osi molekule) a $2p_x$ i $2p_y$ za stvaranje π orbitala (x i y su okomite na veznu os).



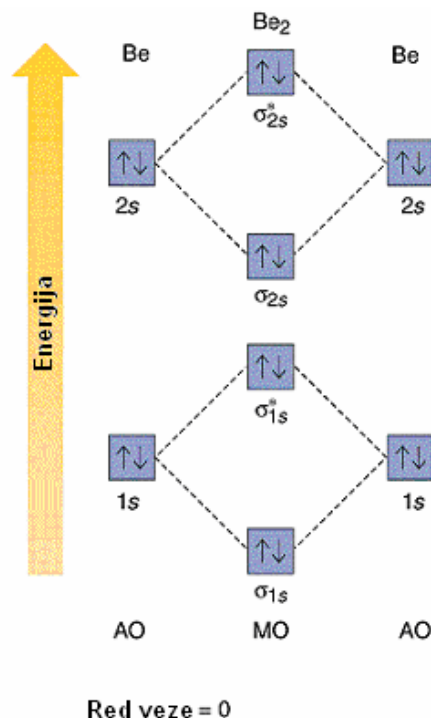
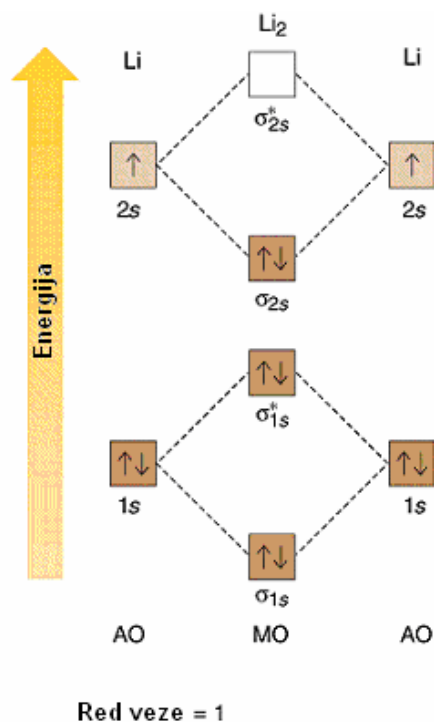
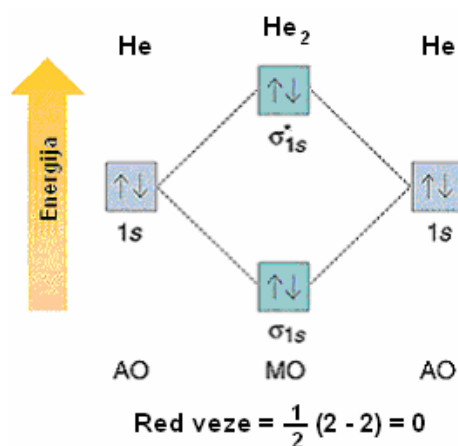
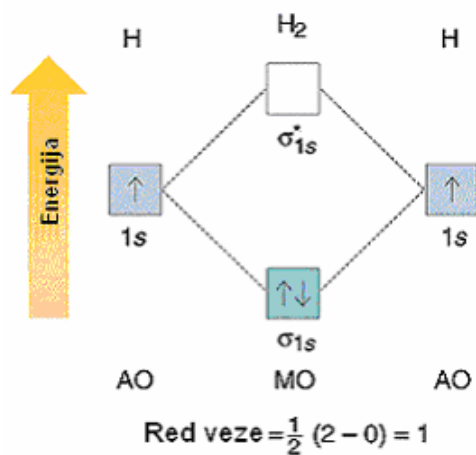


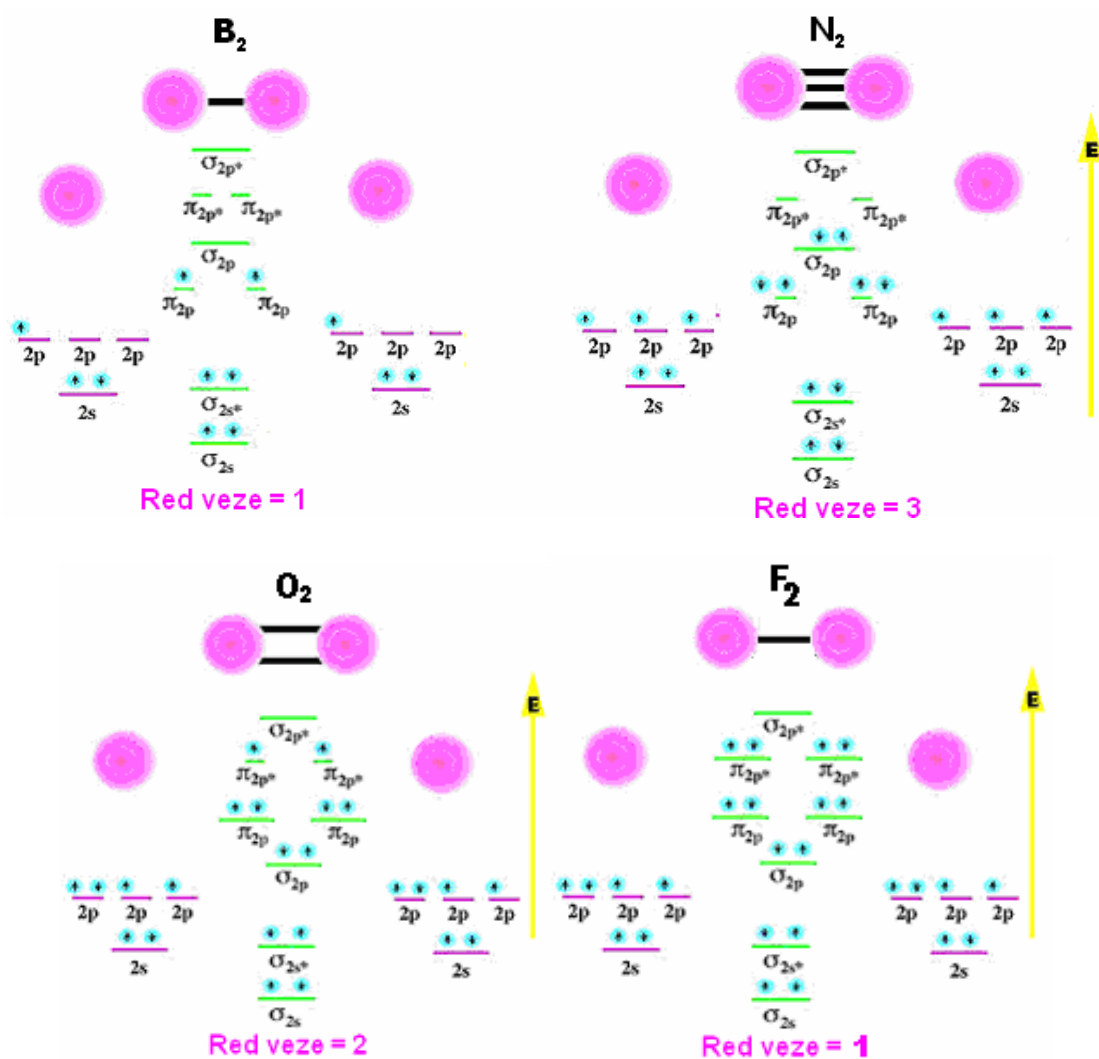
Molekulno-orbitalni dijagram molekule kisika, O_2 .

Red veze

$$\frac{\text{broj elektrona u veznim MO} - \text{broj elektrona u protuveznim MO}}{2}$$

Sljedeći molekularno-orbitalni dijagrami pokazuju kako se određuje red veze u jednostavnim molekulama i u kakvom je odnosu izračunani red veze s vrstom veze koja proizlazi iz Lewisovih struktura istih molekula.





Na molekulno-orbitalnim dijagramima bora, dušika, kisika i fluora nisu ucrtane 1s orbitale. S obzirom da su σ orbitale nastale iz 1s atomskih orbitala uvijek potpuno popunjene, njihovo izostavljanje ne mijenja vezni red.

Red odnosno multiplicitetom veze je usko povezan s duljinom i energijom veze. U sljedećim tablicama pokazano je nekoliko primjera ovisnosti duljine veze i vezne energije o višestrukosti vezivanja (odnosno o redu veze).

Duljine veza izražene u Å ($= 10^{-10}$ m)

C—C	1.54	N—N	1.47
C=C	1.34	N=N	1.24
C≡C	1.20	N≡N	1.10
C—N	1.43	N—O	1.36
C=N	1.38	N=O	1.22
C≡N	1.16	O—O	1.48
C—O	1.43	O=O	1.21
C=O	1.23		
C≡O	1.13		

Energije veza su izražene u kJ mol^{-1}

C—C	348	N—N	163	O—O	146	S—S	266
C=C	614	N=N	418	O=O	495	S=S	418
C≡C	839	N≡N	941				
C—N	293						
C=N	615						
C≡N	891						
C—O	358						
C=O	799						
C≡O	1072						

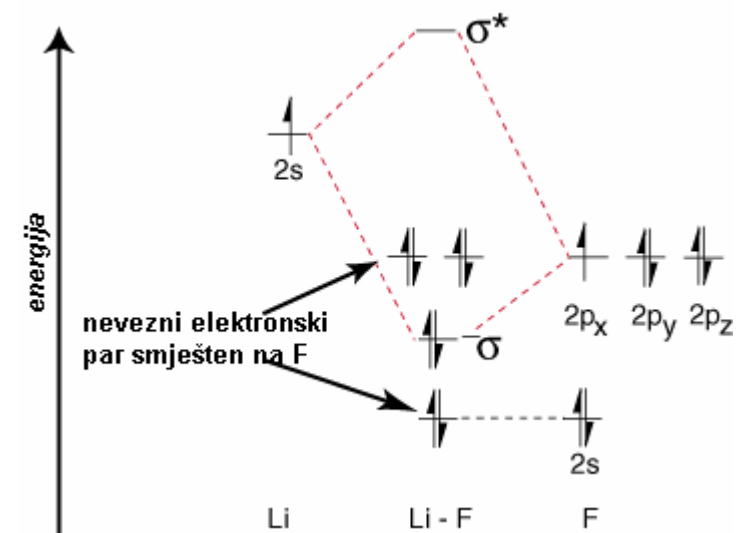
Prosječne energije veza mogu se iskoristiti za izračunavanje promjene energije u nekoj kemijskoj reakciji, tj. reakcijske entalpije $\Delta_r H$.¹

Heteronuklearne dvoatomne molecule

Kod crtanja MO-dijagrama heteronuklearnih dvoatomnih molekula susrećemo novu poteškoću: gdje smjesti atomske orbitale jednog atoma u odnosu na drugi. Napr., kako ćemo procijeniti jesu li fluorove ili litijeve 2s orbitale niže energije? Odgovor se može pronaći u poznavanju elektronegativnosti!

Fluor je elektronegativniji od litija, elektroni su mu jače stabilizirani pozitivnom jezgrom i niže energije.

To je ilustrirano na sljedećem crtežu:



Molekulno-orbitalni dijagram molekule litijevog fluorida, LiF.

Litij ima samo jedan elektron u 2s atomskoj orbitali valentne ljuske pa nastaju samo jedna vezna i jedna protuvezna molekularna orbitala. Elektroni koji se nalaze u fluorovim p_x i p_y orbitalama ne mogu sudjelovati u vezi jer se te orbitale nemaju s čime preklapati na litiju, pa su ostavljene kao fluorovi slobodni (nevezni) elektronski parovi. Litijeva 2s orbitala je


energijski mnogo viša od fluorove $2s$ orbitale koja ne sudjeluje u stvaranju veza, te će se s litijevom orbitalom preklapati jedino $2p_z$ orbitala. S obzirom da je $2p_z$ orbitala dosta niža energijom, elektroni u σ *veznoj* orbitali Li-F su energije slične onoj u fluorovoj atomskoj orbitali. Zbog toga su elektroni bliže fluorovoj jezgri i veza je polarna, u skladu s mjerenjima dipolnog momenta LiF.

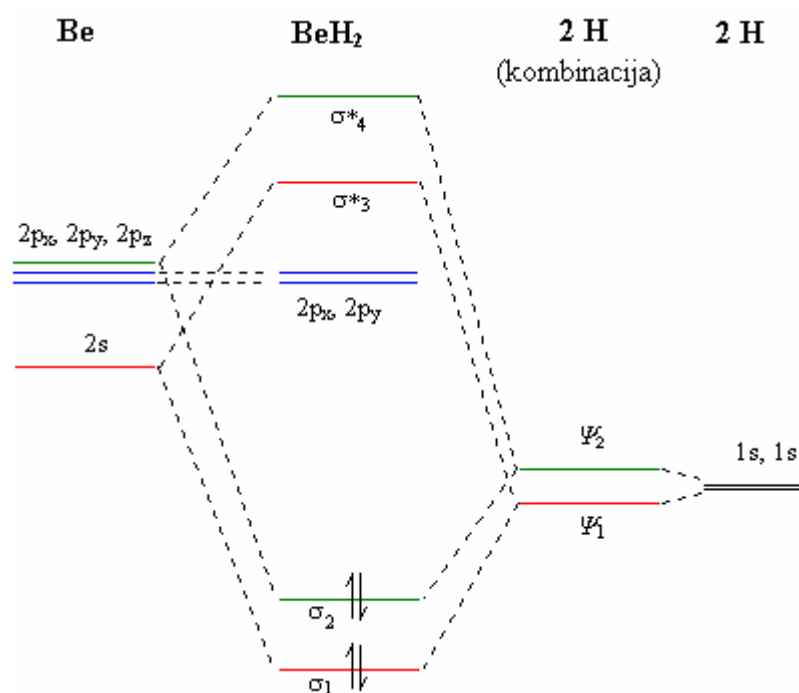
MOT poliatomnih molekula

Primjena MOT na izračunavanje molekulnih orbitala poliatomnih molekula daleko je složenija i u toj primjeni nužno je uvođenje različitih pojednostavljenja. Za opisivanje vezanja atoma u poliatomnim molekulama trebali bismo molekulno-orbitalni dijagram u više od dvije dimenzije. Naime, morali bismo opisati veze između središnjeg atoma i svakog krajnjeg (terminalnog) atoma, te između samih terminalnih atoma. Takvi dijagrami su nepraktični zbog poteškoća sa crtanjem ili zahtjevaju složene postupke reduciranja višedimenzijskih u dvodimenzijske slike. U ovom izlaganju bit će pokazani primjeri nekoliko jednostavnih molekula.

MOT se može koristiti za potpuno opisivanje veza u molekuli, no σ -veze se često opisuju VBT (napr. u BeH_2), a MOT služi za opisivanje π -veznih orbitala (napr. u CO_3^{2-}).

Linearna triatomna molekula - BeH_2

Razmotrit ćemo molekulno-orbitalnu teoriju na primjeru jednostavne **heteroatomne**, linearne molekule **berilijevog hidrida**, , čiji molekulno-orbitalni dijagram pokazuje sljedeća slika:

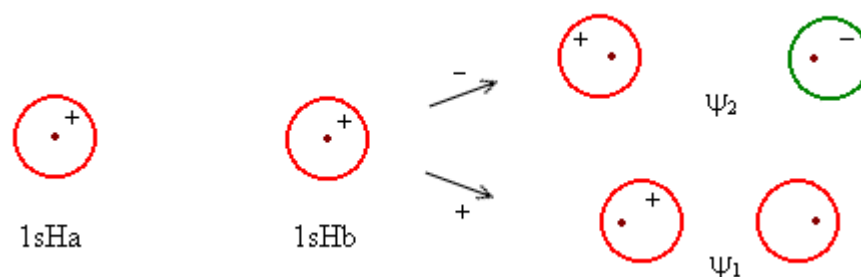


MOT se na poliatomne molekule može primijeniti na sljedeći način. Molekulu BeH_2 možemo zamisliti kao da se sastoji od centralnog atoma Be i liganada, 2 atoma H. Energija vodikovih orbitala su nešto niže razine od berilijevih orbitala valentne ljuske jer je vodik nekovina pa ima veću energiju ionizacije nego kovina Be.

Dvije $1s$ atomske orbitale vodika daju dvije linearne kombinacije (u MO-dijagramu, energije nastalih orbitala pokazane su pod „(kombinacija)“):

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2}(\psi_{1s\text{Ha}} + \psi_{1s\text{Hb}}) \quad \text{i} \quad \psi_2 = 1/\sqrt{2}(\psi_{1s\text{Ha}} - \psi_{1s\text{Hb}})$$

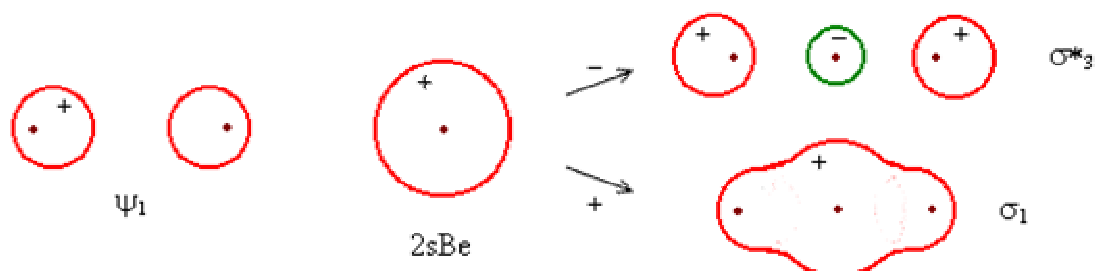
To se može shematski pokazati na sljedeći način:



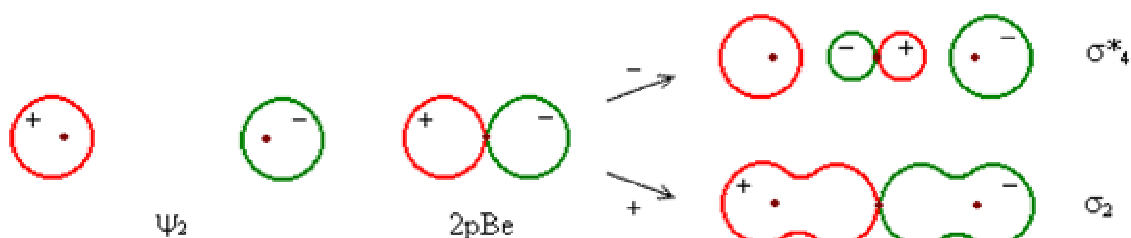
Berilijeva $2s$ orbitala ima odgovarajuću simetriju za stvaranje linearnih kombinacija s ψ_1 a berilijeva $2p$ orbitala usmjerena uzduž vezne osi (recimo z) je odgovarajuće simetrije za stvaranje kombinacija s ψ_2 :

$$\sigma_1 = 1/\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_{2s\text{Be}}) \quad \text{i} \quad \sigma^*_3 = 1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_{2s\text{Be}}).$$

To je shematski pokazano na sljedećim crtežima:

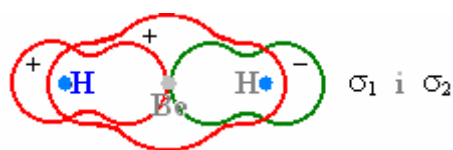


$$\sigma_2 = 1/\sqrt{2}(\psi_2 + \psi_{2p_z\text{Be}}) \quad \text{i} \quad \sigma^*_4 = 1/\sqrt{2}(\psi_2 - \psi_{2p_z\text{Be}})$$



Berilijeve $2p_x$ i $2p_y$ orbitale nemaju odgovarajuću simetriju za kombiniranje s vodikovim orbitalama. Te orbitale su smještene ispod BeH_2 na MO energijskom dijagramu i označene su plavom bojom.

Sva 4 valentna elektrona su smještena u σ_1 i σ_2 molekulnim orbitalama koje i bez uključivanja sp hibridizacije povezuju sva tri atoma u linearnu, simetričnu strukturu.



Vezni red svake od Be-H veza može se izračunati:

Vezni red = ((broj elektrona u veznim orbitalama(= 4) - broj elektrona u protuveznim orbitalama(= 0))/2)/(broj 2-centričnih veza(=2)) = (4/2)/(2) = **1**

Trigonalnoplanarna molekula/ion - CO_3^{2-} (ili izoelektronski NO_3^- odnosno BF_3)



U ovakvim slučajevima σ -vezivanje se obično opisuje primjenom teorije valentne veze (primjenom hibridizacije orbitala), tj. σ -vezni kostur uključuje hibridizaciju ugljikovih $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ orbitala (sp^2). S njima se povezuju kisikovi atomi preklapajem svojih $2p$ orbitala koje leže u ravnini molekule. σ -vezni kostur uključuje 6 valentnih elektrona.

π -vezujuće molekulske orbitale nastaju iz $2p_z$ orbitala (z -os je okomita na ravninu molekule) ugljikovog i tri kisikova atoma, a biti će popunjene s još 6 valentnih elektrona.

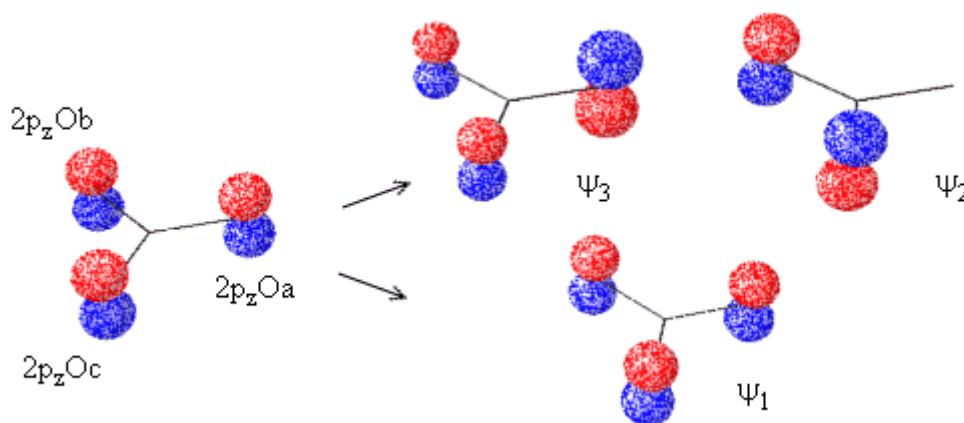
Za ovu svrhu, u CO_3^{2-} ionu ugljikov atom možemo promatrati kao središnji atom a ligandi su tri kisika. Ispod C i 2O^- , O u MO-dijagramu CO_3^{2-} iona pokazane su samo orbitale koje su uključene u stvaranje π -veznog sustava. Kisikove p -orbitale su niže nego ugljikove u energijskom dijagramu jer je kisik elektronegativniji i ima veću ionizacijsku energiju.

Tri $2p_z$ orbitale vezanih kisika daju tri linearne kombinacije:

$$\psi_1 = 1/\sqrt{3}\psi_{2p_z\text{Oa}} + 1/\sqrt{3}\psi_{2p_z\text{Ob}} + 1/\sqrt{3}\psi_{2p_z\text{Oc}}$$

$$\psi_2 = 1/\sqrt{2}\psi_{2p_z\text{Ob}} - 1/\sqrt{2}\psi_{2p_z\text{Oc}} \quad (\text{bez udjela } 2p_z\text{Oa})$$

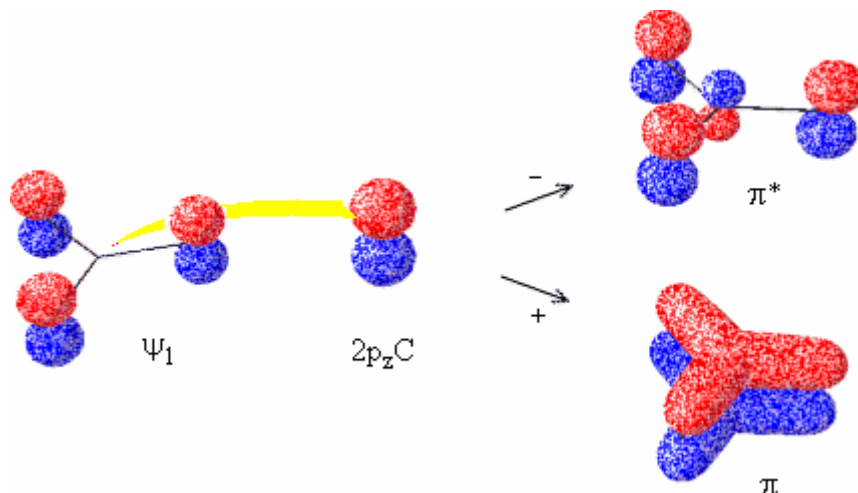
$$\psi_3 = \sqrt{(2/3)}\psi_{2p_z\text{Oa}} - 1/\sqrt{6}\psi_{2p_z\text{Ob}} - 1/\sqrt{6}\psi_{2p_z\text{Oc}}$$



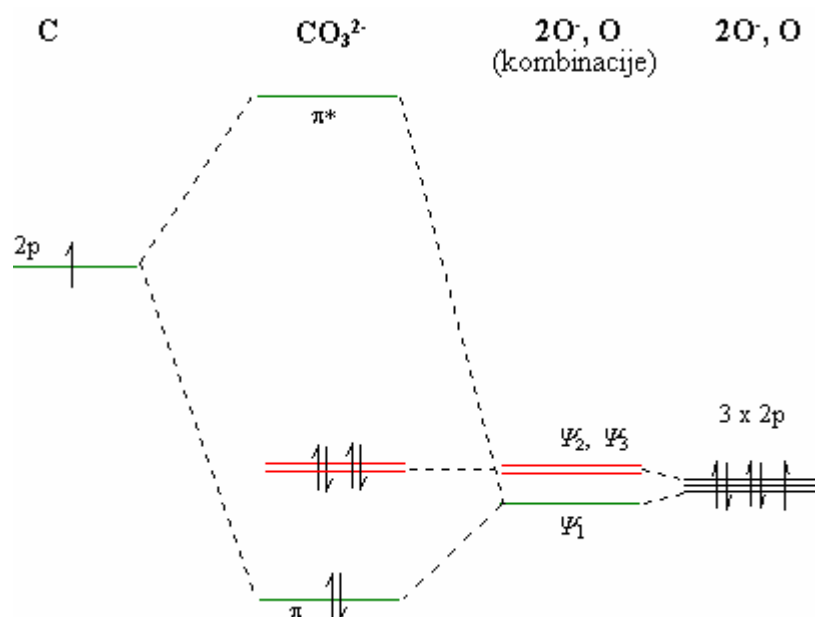
Energijske razine nastalih orbitalnih kombinacija pokazane su u MO-dijagramu ispod 2O^- , O „(kombinacije)“.

Ugljikova $2p_z$ orbitala je ispravne simetrije za kombiniranje s ψ_1 , te nakon njenoga centriranja nastaju dvije orbitale; π vezna i protuvezna MO.

$$\pi = 1/\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_{2p_zC}) \quad \text{i} \quad \pi^* = 1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_{2p_zC})$$



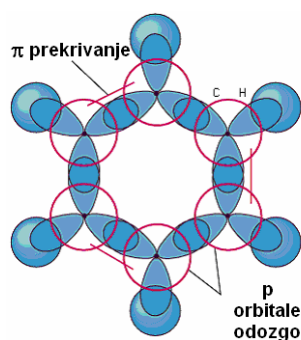
To je jedina kombinacija koja uključuje ugljik pa ψ_2 i ψ_3 ostaju nevezne (naznačene crvenom bojom u MO dijagramu). Sve molekulske orbitale su pokazane u MO-dijagramu ispod CO_3^{2-} .



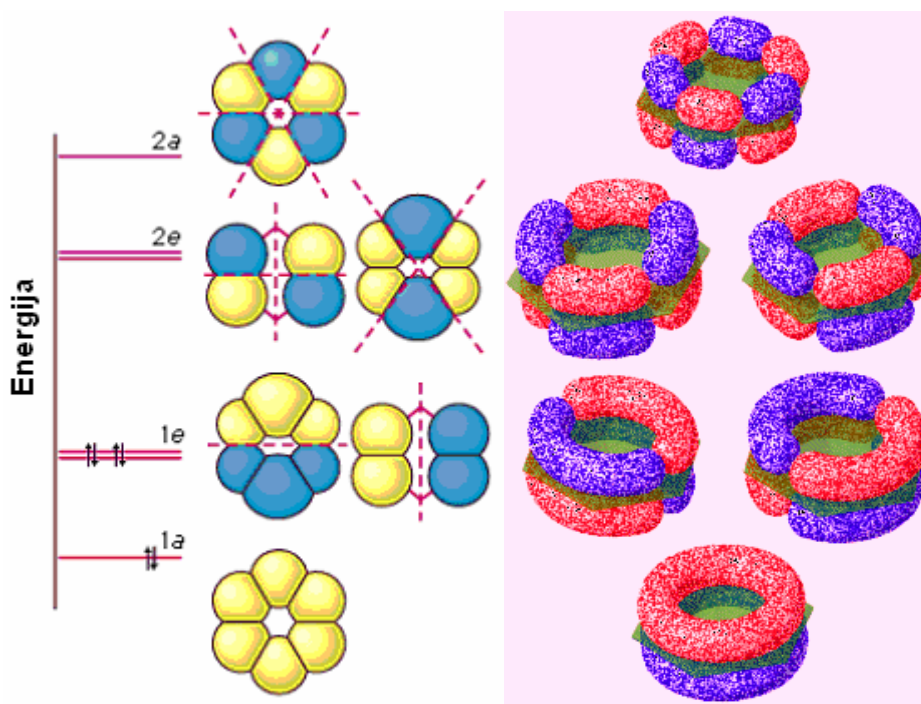
Šest elektrona popunjava π , ψ_2 i ψ_3 orbitale, a jedina vezna π orbitala sadrži 2 elektrona delokalizirana preko sve 4 atomske jezgre koje su uključene u 3 C-O veze. Nevezne ψ_2 i ψ_3 orbitale ne sudjeluju u stvaranju veza pa je vezni red svake od tri C-O veza $1/3$ (za ukupni vezni red ne smijemo zaboraviti σ -veze koje nisu uključene u dijagram).

Molekulne orbitale u molekuli benzena

Na sljedećim slikama pokazane su molekularne orbitale koje nastaju prekrivanjem p orbitala ugljikovih atoma u ravnini molekule benzena. σ -vezni kostur uključuje hibridizaciju ugljikovih $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ orbitala (sp^2). S njima se povezuju vodikovi atomi preklapajem svojih $1s$ orbitala. σ -vezni kostur uključuje 12 valentnih elektrona.



π -vezujuće molekularne orbitale nastaju iz $2p_z$ orbitala (z-os je okomita na ravninu molekule) ugljikovih atoma i bit će popunjene s još 6 valentnih elektrona. Zbog složenosti funkcija na MO-dijagramu pokazani su samo njihovi crteži bez matematičkog dijela.



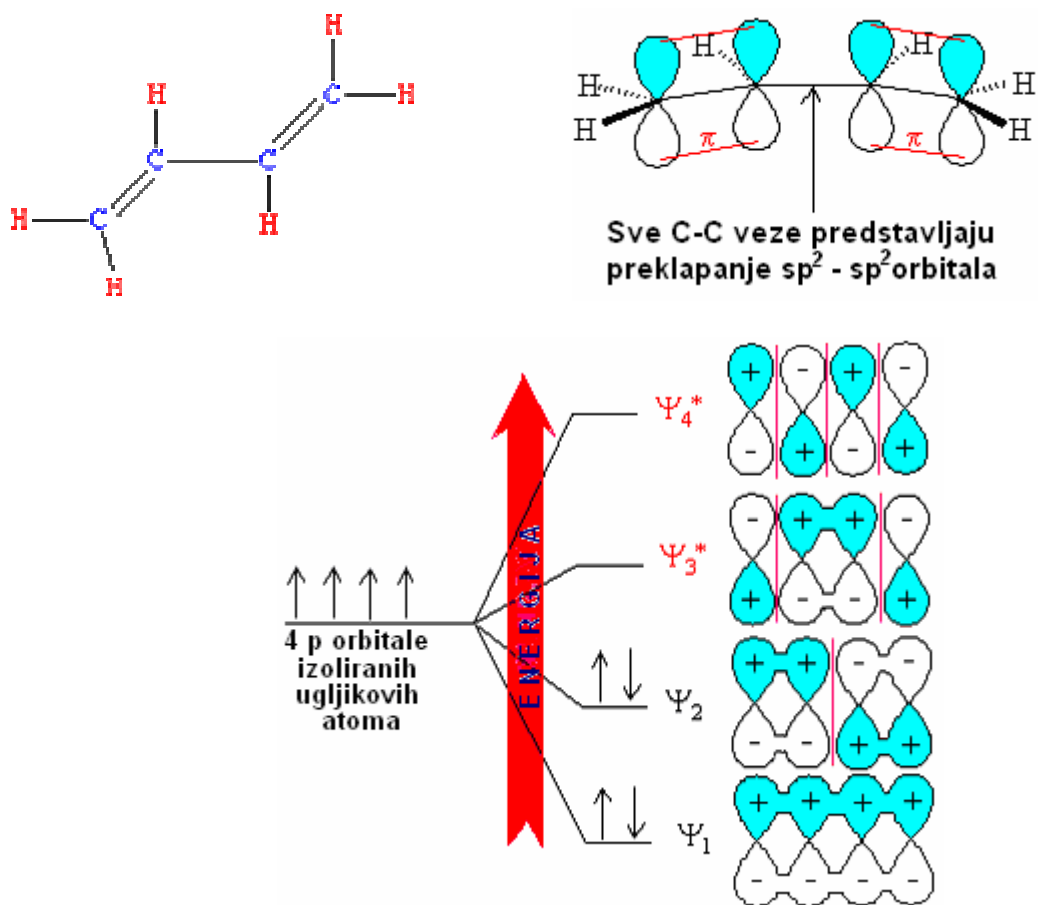
Žuta (desno crvena) i plava boja orbitalnih lobova označavaju pozitivni i negativni predznak molekulne elektronske funkcije Ψ_{MO} , čijim kvadriranjem su izračunane elektronske gustoće u orbitalama. Važno je primjetiti da molekulne orbitale s **više čvorišnih ploha** imaju **veću energiju**.

Elektronska gustoća u veznim orbitalama pokazana je na sljedećoj slici:



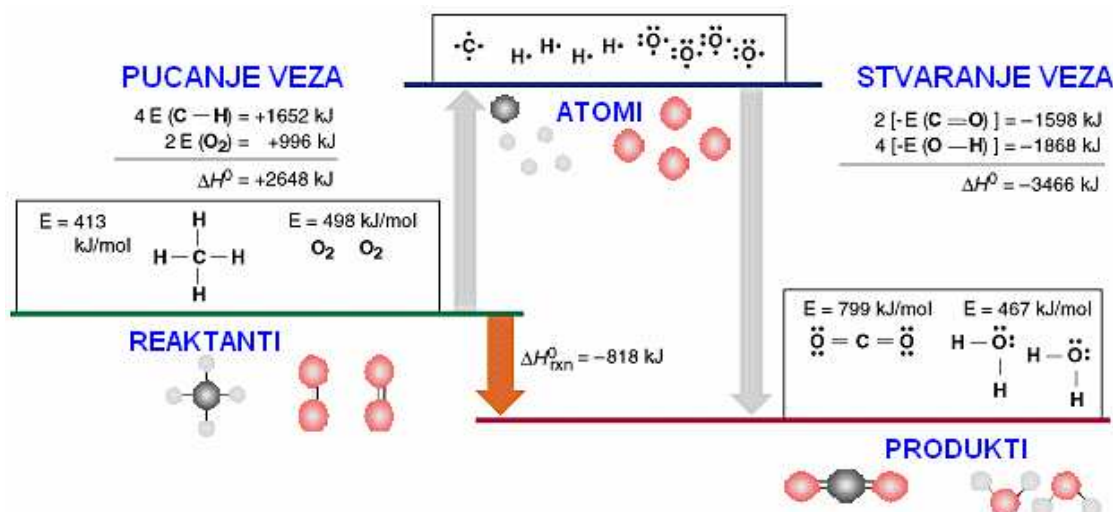
Molekulne orbitale u molekuli butadiena

Sličan prikaz molekulnih orbitala koje nastaju prekrivanjem p_z -orbitala ugljikovih atoma butadiena pokazan je na nekoliko sljedećih crteža.

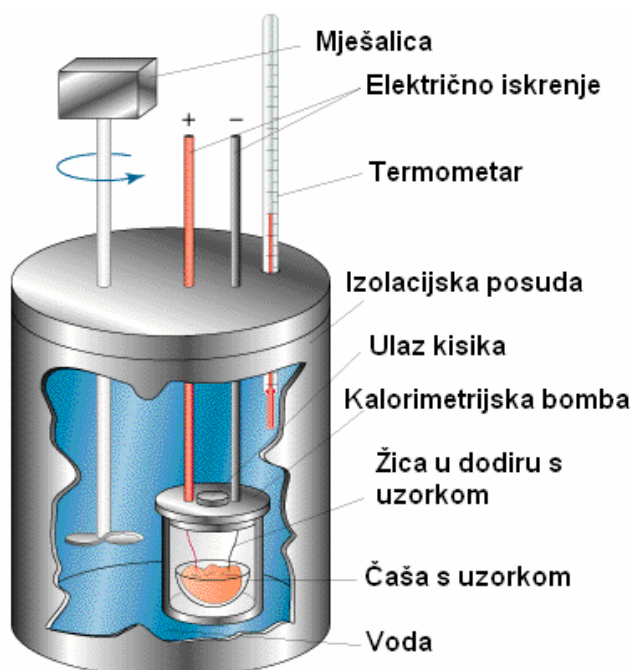


Važno je primjetiti da molekulne orbitale s **više čvorišnih ploha** imaju **veću energiju**.

ⁱ Primjer izračunavanja reakcijske entalpije korištenjem prosječnih energija veze na primjeru spaljivanja metana.



Dakle, toplinu stvaranja nove molekule ili toplinu reakcije neke pretvorbe moguće procijeniti korištenjem prosječnih veznih energija ali su procjene samo približne dok stvarnu vrijednost možemo dobiti primjenom kalorimetrijskih mjerenja u kalorimetrijskoj bombi pokazanoj na sljedećoj slici.



Izračunatu vrijednost reakcijske entalpije spaljivanja metana $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -818 \text{ kJ mol}^{-1}$ možemo usporediti s eksperimentalno određenom vrijednosti: $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$ iz čega je vidljiva približnost rezultata dobivenog iz prosječnih veznih energija. Eksperimentalna vrijednost je egzotermnija za 72 kJ mol^{-1} . To se djelomično može objasniti korištenjem prosječnih a ne stvarnih energija veza i time da su svi sudionici u računu zamišljeni u plinovitom stanju (prelaskom vode iz plinovitog u tekuće stanje osloboditi će se toplina, tj. kondenzacija je egzoterman process)