

Hetero nuclear diatomic molecules

בבואנו לטפל במולקולות דו-אטומיות הטרונוקלאריות כגון מולקולת ה- CO או נבנה אורביטלים מולקולאריים (ψ) כקומבינציה לינארית של אורביטלים אטומיים (ϕ_A, ϕ_B) בעלי אנרגיה שונה באופן הבא $\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$. וריאציה לינארית תניב, כמו במקרה ההומו-נוקלארי, משוואה סקולרית אשר על-מנת שתניב פתרון לא טריוויאלי יש לאפס את הדטרמיננטה הסקולרית המתקבלת:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

ההבדל מן המקרה ההומו-נוקלארי הוא הופעת האיבר $H_{BB} \neq H_{AA}$. כאשר נפתח משוואה זו נקבל:

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)(H_{AB} - ES) = 0$$

או:

$$(1 - S^2)E^2 - (H_{AA} + H_{BB} - 2SH_{AB})E + (H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2) = 0$$

פתרון המשוואה ניתן על-ידי:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{(H_{AA} + H_{BB} - 2SH_{AB}) \pm \sqrt{(H_{AA} + H_{BB} - 2SH_{AB})^2 - 4(1 - S^2)(H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2)}}{2(1 - S^2)} \\ &= \frac{(H_{AA} + H_{BB} - 2SH_{AB})}{2(1 - S^2)} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{AA} + H_{BB} - 2SH_{AB}}{2(1 - S^2)}\right)^2 - \frac{(H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2)}{(1 - S^2)}} \end{aligned}$$

בכדי לפשט את הדיון נניח כי ניתן להזניח את אינטגרל החפיפה $S \approx 0$ ונקבל

$$E_{1,2} \approx \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}\right)^2 - (H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2)} = \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{BB} - H_{AA}}{2}\right)^2 + H_{AB}^2}$$

בתוך השורש השתמשנו בעובדה כי:

$$\left(\frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}\right)^2 - H_{AA}H_{BB} = \frac{H_{AA}^2 + H_{BB}^2 + 2H_{AA}H_{BB} - 4H_{AA}H_{BB}}{4} = \frac{H_{AA}^2 + H_{BB}^2 - 2H_{AA}H_{BB}}{4} = \left(\frac{H_{AA} - H_{BB}}{2}\right)^2$$

ניזכר כי מתקיים

$$\begin{cases} H_{AA} = E_A + J_A \approx E_A \\ H_{BB} = E_B + J_B \approx E_B \end{cases}$$

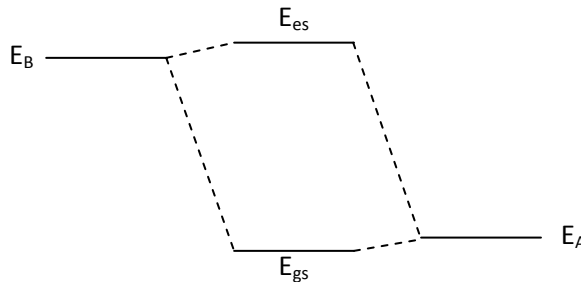
$$\begin{cases} \bar{E} \equiv \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \approx \frac{E_A + E_B}{2} \\ \Delta \equiv \frac{H_{BB} - H_{AA}}{2} \approx \frac{E_B - E_A}{2} \end{cases}$$

כאשר \bar{E} הינה בקירוב האנרגיה הממוצעת בין הרמות. ו- Δ מתכונתי להפרש הרמות בקירוב. ונקבל כי

$$\begin{aligned} E_{gs} &\approx \bar{E} - \sqrt{\Delta^2 + H_{AB}^2} \\ E_{es} &\approx \bar{E} + \sqrt{\Delta^2 + H_{AB}^2} \end{aligned}$$

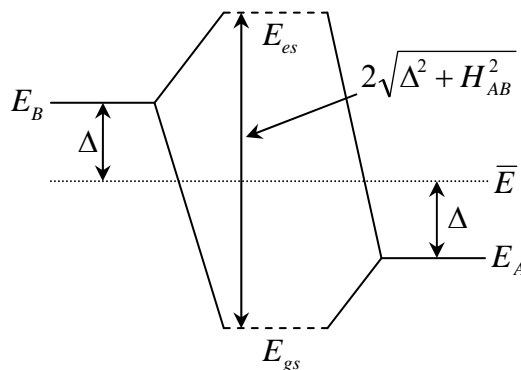
כאשר $H_{AB} = 0$ נקבל כי אין ייצוב כתוצאה מקישור קוולנטי (בקישור יוני נקבל תרומה קולומבית ובנוסף לכך קיימת משיכת ון-דר-וואלס):

$$\begin{cases} E_{gs} \approx \bar{E} - \Delta = H_{AA} \approx E_A \\ E_{es} \approx \bar{E} + \Delta = H_{BB} \approx E_B \end{cases}$$



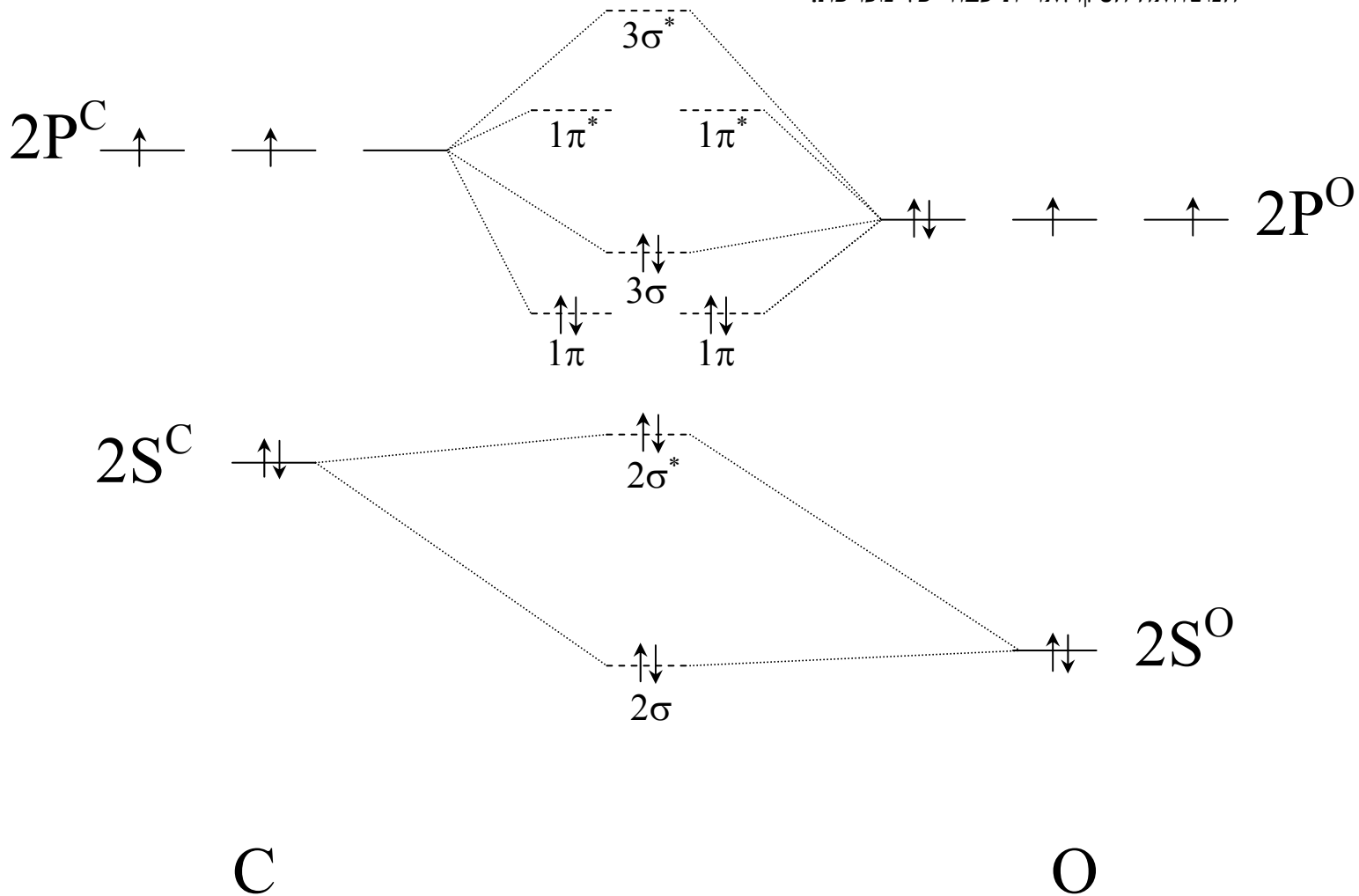
ובאופן כללי כאשר $\left| \frac{H_{AB}}{\Delta} \right|^2 \ll 1$ מידת הייצוב היא קטנה ביותר. לכן שתי רמות בעלות הפרש אנרגיה גדול מאוד לא תנבנה ייצוב אנרגטי והאורביטלים המולקולאריים שיווצרו מהן יהיו דומים מאוד באופיים לאורביטלים האטומיים המתאימים.

כאשר $\left| \frac{H_{AB}}{\Delta} \right|^2 \sim 1$ נקבל ייצוב משמעותי במקרה זה דיאגרמת הרמות תיראה באופן הבא:



מולקולת ה-CO

הקונפיגורציה האלקטרונית של אטום הפחמן הינה $1S^2 2S^2 2P^2$ וזו של אטום החמצן הנה $1S^2 2S^2 2P^4$. אורביטלי ה- $1S$ בשני האטומים הינם נמוכים מאוד באנרגיה וקרובים לגרעין. כיוון שאורך הקשר במולקולת CO ארוך מזה שבמולקולת H_2 החפיפה בין אורביטלי $1S$ היא נמוכה ולכן האורביטלים המולקולאריים שיווצרו מהם יהיו דומים באופיים לאורביטלי $1S$ האטומיים המקוריים והייצוב שנקבל מהחפיפה שלהם יהיה זניח. כיוון שאטום החמצן בעל מטען גרעיני גדול יותר, האורביטלים האטומיים שלו נמוכים יותר באנרגיה (משיכה קולומבית חזקה יותר של האלקטרונים לגרעין). על כן, נוכל לצייר את דיאגרמת הרמות הבאה עבור הרמות העליונות. סדר הרמות אינו טריוויאלי ומתקבל מתוך פתרון המשוואה הסקולארית עבור כל מערכת.

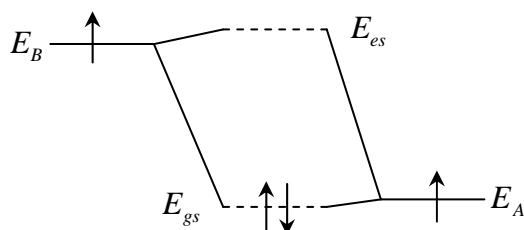


מוותרים על הסימונים u ו- g כיוון שהמערכת אינה הומו-נוקלארית ועל-כן הסימטריה תחת אינברסיה לא קיימת. מספור הרמות נעשה על-פי סדר הופעתן מלמטה. האורביטל 3σ (בעל סימטריה גלילית סביב ציר הקשר) הינו אורביטל ה- $HOMO$ והאורביטלים $1\pi^*$ הינם אורביטלי ה- $LUMO$. כפי שניתן לראות, סדר הקשר הינו 3 - זהו הקשר הכימי החזק ביותר הידוע עם חוזק קשר של 258 kcal/mol . הקונפיגורציה האלקטרונית המולקולארית הינה $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$.

קשר יוני

כפי שנאמר מעלה, כאשר $\left| \frac{H_{AB}}{\Delta} \right|^2 \ll 1$ נקבל מידת ייצוב קטנה ביותר ודיאגרמת הרמות תיראה באופן

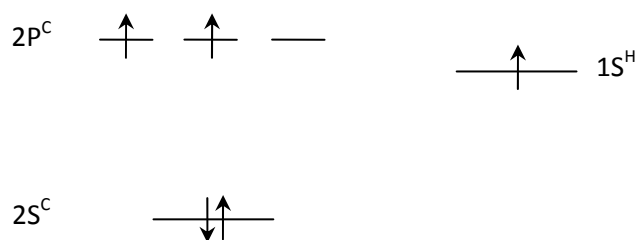
הבא:



אם כל אחד מן האורביטלים האטומיים מכיל אלקטרון בודד אזי בעת יצירת הקשר שני האלקטרונים ישבו ב- $\psi_{gs} \approx \phi_A$ (בעת חישוב המקדמים של ה- $\psi_{gs} = c_A \phi_A + c_B \phi_B$ MO נקבל כי $c_A \approx 1$ ו- $c_B \approx 0$) כלומר האלקטרון יעבור מהאורביטל האטומי הממוקם סביב אטום B לאורביטל האטומי הממוקם סביב אטום A. דוגמא לכך ניתן לראות ב- Na^+Cl^- כאשר אנרגיית היינון של ה- Cl הנה $E_A \sim -13.8$ eV וזו של ה- Na הנה $E_B \sim -5$ eV. הקשר היוני מתייצב עקב המשיכה הקולומבית בין שני היונים שנוצרים – אפקט זה נלקח בחשבון רק באופן מקורב במודל ה- MO בו אנו עוסקים (קיימת תרומה מן האיברים הקוולנטיים המופיעים בפונקציית הגל).

כשלון ה- MO

אם ננסה בצורה נאיבית להשתמש בעקרונות שפיתחנו בכדי לתאר את מולקולת המתאן – CH_4 נאמר כי אורביטל 2S של אטום הפחמן המרכזי הינו נמוך באנרגיה ועל כן אטומי המימן יעברו אינטראקציה עם אורביטלי ה- P של הפחמן. אולם באורביטלי ה- P מאוכלסים רק שני אלקטרונים ועל-כן נצפה למולקולה CH_2 ולא למולקולה CH_4 . קיבלנו, אם כן, כי התיאור הנאיבי של MO נשבר לעיתים.



כמוכן, כפי שכבר ראינו, השיטה אינה טובה לתיאור שבירת קשרים קוולנטיים – האיברים היוניים בפונקציית הגל נלקחים באותו המשקל כמו האיברים הקוולנטיים ועל כן מעוותים את שבירת הקשר. למרות זאת שיטת ה- LCAO-MO הינה הנפוצה ביותר לביצוע חישובים קוונטיים. נתאר כעת שיטה נוספת לתיאור הקשר הכימי.