

08. april 2020

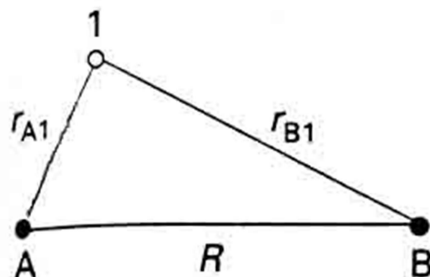
13. Molekulska orbitalna teorija (MO-teorija)

U ovoj teoriji elektroni se ne razmatraju po pripadnosti pojedinim orbitalama, već se tretiraju kao da se rasprostiru kroz ceo molekul.

MO teorija se široko koristi u modernim razmatranjima veza.

Razmatraćemo najpre najprostiji molekul-jon, H_2^+ , kao osnov MO- teorije, a zatim to koristiti kao vodič u strukture složenijih sistema.

1. Vodonikov molekulska jon, H_2^+



Slika 1. Rastojanja između čestica u molekulskom jonu H_2^+ : r_{A1} -rastojanje između jezgra A i elektrona (označenog sa 1), r_{B1} -rastojanje između jezgra B i elektrona, R -rastojanje između jezgara A i B atoma vodonika.

Hamiltonijan za jedan elektron u H_2^+ je

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 + V$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right]$$

Jednoelektronske talasne funkcije koje se dobijaju rešavanjem Šredingerove jednačine

$\hat{H} \Psi = E \Psi$ korišćenjem gornjeg hamiltonijana nazivaju se **molekulske orbitale**.

Molekulska orbitala je slična atomskoj, ali se rasprostire po molekulu.

Šredingerova jednačina **može** da se reši za H_2^+ (u okviru Born-Openhajmerove aproksimacije), ali su talasne funkcije veoma komplikovane. Dobijena rešenja se ne mogu proširiti na višeatomske sisteme. Zato se koristi procedura linearne kombinacije atomskih orbitala, koja je aproksimativnija, ali se može proširiti i na druge molekule.

1.1. Linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO)

Ako se jedan elektron može naći u atomskoj orbitali atoma A, a takođe i u atomskoj orbitali koja pripada atomu B, tada celokupna talasna funkcija može da se predstavi u vidu superpozicije (linearne kombinacije) dveju atomskih orbitala:

$$\Psi_{\pm} = N (A \pm B) \quad \text{LCAO-MO} \quad (1)$$

Za H_2^+ atomska orbitala **A** je Ψ_{H1sA} a **B** označava atomsku orbitalu Ψ_{H1sB} , N je konstanta normiranja.

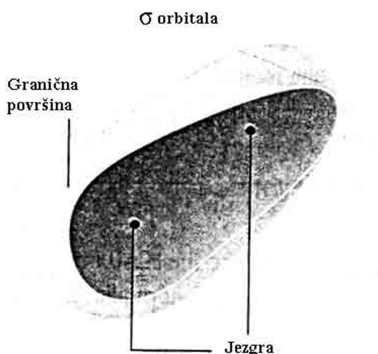
Matematičke izraze za talasne 1s funkcije vodonikovog atoma već smo sreli ranije:

$$\Psi_{H1sA} = A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

$$\Psi_{H1sB} = B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_B}{a_0}} \quad \text{gde je } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

Aproksimativna molekulska orbitala (MO) obrazovana linearnom kombinacijom atomskih orbitala, izraz (1), naziva se LCAO-MO.

Molekulska orbitala koja ima cilindričnu simetriju oko međunuklearne ose naziva se **sigma (σ) orbitala**. Granična površina σ orbitale (Ψ_+) prikazana je na Slici 2.



Slika 2. Granična površina σ orbitale, obuhvata region gde je najverovatnije nalaženje elektrona koji zauzimaju orbitalu.

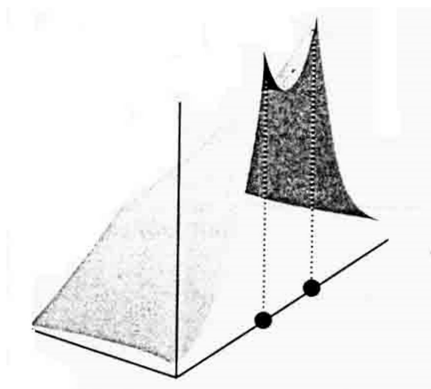
1.2. Vezivne orbitale

Vezivna orbitala je ona koja, kada je zauzeta, pomaže da se dva atoma vežu zajedno. U vezivnoj orbitali, elektroni se akumuliraju u oblasti između jezgara, gde se atomske orbitale preklapaju. Kada se elektroni nalaze u prostoru između jezgara, oni interaguju jako sa oba jezgra (privlačno), tako da je energija molekula niža nego što su energije zasebnih atoma (gde svaki elektron reaguje samo sa jednim jezgrom).

Orbitala $\Psi_+ = N(A + B)$ je **vezivna orbitala**, što se može pokazati kada se napiše izraz za gustinu verovatnoće,

$$|\Psi_+|^2 = N^2 (A^2 + B^2 + 2AB) \quad (2)$$

Gustina verovatnoće $|\Psi_+|^2$ data je na Slici 3.



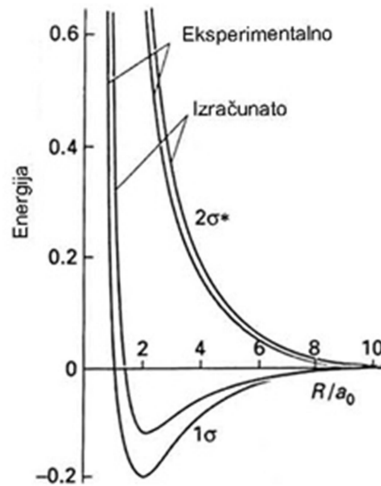
Slika 3. Gustina verovatnoće vezivne σ orbitale. Primećuje se akumulacija elektrona u međujezgarnom regionu

U izrazu (2) A^2 je gustina verovatnoće da elektron bude ograničen na atomsku orbitalu A,

B^2 je gustina verovatnoće da elektron bude ograničen na atomsku orbitalu B

$2AB$ je **gustina preklapanja**, koja predstavlja povećanje verovatnoće nalaženja elektrona u oblasti između jezgara; ovaj porast može se pripisati konstruktivnoj interferenciji dveju atomskih orbitala.

Vezivna σ orbitala **najniže energije** označava se sa 1σ , a ako se u njoj nalazi elektron koji je jedini prisutan u molekulu (kao što je osnovno stanje za H_2^+) konfiguracija molekula označava se sa $1\sigma^1$.



Slika 4. Krive molekulske potencijalne energije (eksperimentalne i izračunate) za vodonikov molekul-jon.

Energija 1σ orbitale opada kada R opada (počev od velikih vrednosti R), Slika 4, jer se elektronska gustina akumulira u oblasti između jezgara. Međutim, na malim rastojanjima R odbijanje jezgro-jezgro postaje veliko, i ima malo prostora između jezgara za značajniju akumulaciju elektronske gustine, tako da energija molekula raste na kratkim rastojanjima. Kao rezultat, kriva molekulske potencijalne energije pokazuje minimum.

1.3. Antivezivne orbitale

Linearna kombinacija $\Psi_- = N(A-B)$ odgovara većoj energiji od energije orbitale Ψ_+ . Orbitala Ψ_- je **antivezivna orbitala** koja se kod molekuskog jona H_2^+ označava sa $2\sigma^*$, Slika 4 (brojevi ispred oznaka orbitala rastu se porastom energija orbitala). **Antivezivna orbitala**, koja, kada je zauzeta, **doprinosi smanjenju kohezije između dva atoma i doprinosi porastu energije molekula u odnosu na razdvojene atome.**

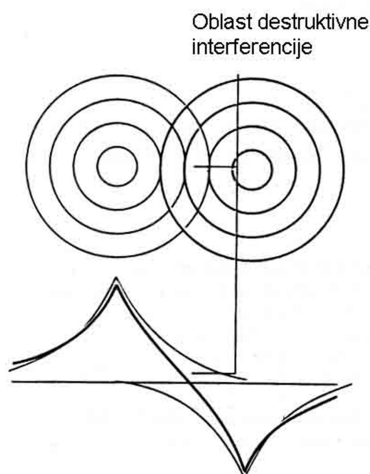
Destabilizujući efekat antivezivne orbitale je delimično usled toga što je ona isključena iz oblasti između jezgara, i distribuirana izvan vezujućeg regiona.

Formiranju ove orbitale odgovara **destruktivna interferencija** dveju $H1s$ orbitala.

Gustina verovatnoće koja odgovara talasnoj funkciji Ψ_- je:

$$|\Psi_-|^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB) \quad (2)$$

Postoji smanjenje gustine verovatnoće između jezgara usled prisustva člana $-2AB$.



Slika 5. Reprezentacija destruktivne interferencije koja se javlja kada se $1s$ orbitale preklapaju i formiraju antivezivnu orbitalu.

Važna razlika između Ψ_+ i Ψ_- jeste da antivezivna orbitala ima **čvornu ravan**, na kojoj se amplitude dveju atomskih orbitala međusobno poništavaju. Fizički značaj ove ravni je da se elektron koji zauzima antivezivnu orbitalu neće naći na ovoj ravni.

2. Struktura dvoatomskih molekula

Kao što se koriste atomske orbitale vodonikovog atoma i njemu sličnih jona da bi se izvele elektronske konfiguracije višeelektronskih atoma, tako se za **višeelektronske dvoatomske molekule koriste molekulske orbitale H_2^+** .

Generalna procedura je da se molekulske orbitale konstruišu kombinujući dostupne atomske orbitale, uz važenje Paulijeovog principa isključenja i Hundovog pravila o zauzimanju različitih degenerisanih orbitala.

2.1. Molekuli H₂ i He₂

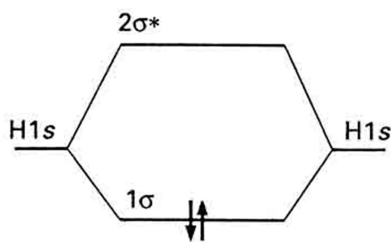
Molekul H₂

Svaki atom H doprinosi 1s orbitalom, iz dve 1s atomske orbitale nastaju dve molekulske orbitale, 1σ i 2σ*, molekula H₂.

Generalno iz N atomskih orbitala nastaje N molekulskih orbitala.

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja H₂ je 1σ².

Molekulsko-orbitalni energijski dijagram za molekul H₂ je :



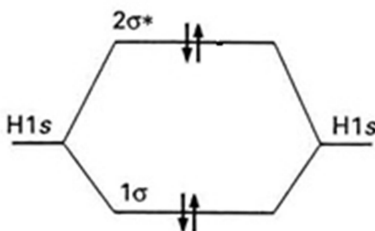
Slika 6. Molekulsko-orbitalni (MO) energijski dijagram za H₂; elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula H₂ je 1σ².

Molekul He₂

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula He₂ je 1σ² 2σ*² (ili, po drugom načinu pisanja koji prikazuje i atomske orbitale od kojih potiču molekulske orbitale, (σ1s)² (σ*1s)²).

Četiri elektrona (po dva iz svakog atoma He) treba smestiti u dve molekulske orbitale. Najpre dva ulaze u 1σ orbitalu, kada je ona popunjena sledeća dva elektrona ulaze u 2σ* orbitalu.

Međutim, napominjemo, molekul He₂ je hipotetički, realno ne postoji.



Slika 6. MO energijski dijagram za He₂; elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula He₂ je 1σ² 2σ*².

2.2. Red veze

Mera neto vezivanja u dvoatomskom molekulu je **red veze**, b , koji se izračunava iz izraza:

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

gde je n broj elektrona u vezivnim orbitalama, a n^* broj elektrona u antivezivnim orbitalama.

Na primer, u slučaju molekula H_2 red $b = 1$, jedna veza

Za molekul He_2 red veze je $b = 0$, što znači da veza ne postoji (molekul He_2 ne postoji, hipotetički je).

Red veze je koristan parametar za diskusiju karakteristika veza, jer je povezan sa dužinom veze i jačinom veze:

1. **Što je veći red veze** između atoma datog para elemenata **veza je kraća**
2. **Što je veći red veze** između atoma datog para elemenata **veza je jača**.

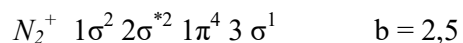
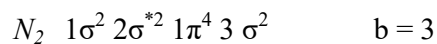
Jačina veze meri se njenom **energijom disocijacije**, tj. energijom koja je potrebna da bi se atomi razdvojili na beskonačno rastojanje.

Primer

Da li očekujete da N_2^+ ima veću ili manju energiju disocijacije od N_2 ?

Rešenje

Molekul koji ima veći red veze ima jaču vezu i veću energiju disocijacije.



Molekul N_2 ima veći red veze i očekujemo da će imati i veću energiju disocijacije od N_2^+ .

2.3. Dvoatomske molekule II Periode

Sada ćemo videti kako se uvedeni koncept primenjuje na homonuklearne dvoatomske molekule generalno. U elementarnim tretmanima, samo se orbitale valentne ljuske koriste za formiranje molekularnih orbitala.

Molekul O_2

σ orbitale

Generalni princip MO teorije je da sve orbitale odgovarajuće simetrije grade molekularnu orbitalu.

Tako, da bi se formirale σ orbitale, prave se **linearne kombinacije svih atomskih orbitala koje imaju cilindričnu simetriju oko međunuklearne ose.**

U II periodu valentne orbitale su 2s i 2p, a **cilindričnu simetriju u odnosu na z osu koja spaja jezgra** imaju s i p_z orbitale, ukupno 4 orbitale (sa dva atoma).

Tako, generalna forma σ orbitala je linearna kombinacija:

$$\Psi = c_{A2s} \Psi_{A2s} + c_{B2s} \Psi_{B2s} + c_{A2pz} \Psi_{A2pz} + c_{B2pz} \Psi_{B2pz}$$

Iz 4 atomske orbitale mogu se formirati 4 molekularne orbitale σ simetrije odgovarajućim izborom koeficijenata c.

Sada pretpostavljamo da se 2s i 2p_z orbitale mogu tretirati zasebno, jer imaju različite energije. Tako, četiri σ orbitale svrstavamo u dva seta, jedan od njih se sastoji od dve molekularne orbitale u formi:

$$\Psi = c_{A2s} \Psi_{A2s} \pm c_{B2s} \Psi_{B2s}$$

a drugi set se sastoji od dve molekularne orbitale u formi:

$$\Psi = c_{A2pz} \Psi_{A2pz} \pm c_{B2pz} \Psi_{B2pz}$$

Pošto su atomi A i B identični, energije njihovih 2s orbitala su iste, pa su koeficijenti c jednaki, isto važi i za p_z orbitale. Otuda, dva seta orbitala dobijaju formu:

$$\Psi = \Psi_{A2s} \pm \Psi_{B2s} \quad \text{i} \quad \Psi = \Psi_{A2pz} \pm \Psi_{B2pz}$$

Dve 2s orbitale sa dva atoma kiseonika preklapaju se i daju vezivnu **1 σ** i antivezivnu **2 σ^*** orbitalu.

Dve 2p_z orbitale usmerene duž međunuklearne ose se jako preklapaju. One mogu interferirati ili konstruktivno ili destruktivno, i dati vezivnu ili antivezivnu orbitalu, respektivno, to su **3 σ** i **4 σ^*** orbitale, respektivno*.

**U alternativnom sistemu notacije, 1 σ i 2 σ^* se koriste za označavanje molekularnih orbitala formiranih iz 1s atomskih orbitala; molekularne orbitale koje smo razmatrali po toj notaciji obeležavale bi se brojevima od 3 do 6. Međutim po notaciji koja je ovde prihvaćena, razmatramo (pišemo) samo orbitale valentne ljuske, pa se u slučaju 2.periode počinje sa 1 σ i 2 σ^* koje su formirane od 2s atomskih orbitala.*

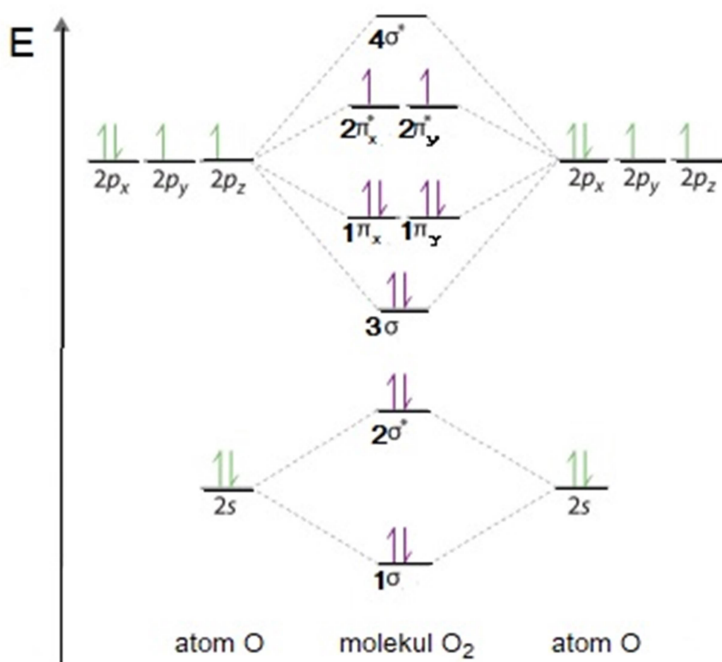
π orbitale

Preostale $2p_x$ i $2p_y$ orbitale na svakom atomu normalne su na međunuklearnu osu i mogu se preklapati **bočno**. Ovo preklapanje može biti konstruktivno i destruktivno, vodeći formiranju vezivnih i antivezivnih, π i π^* orbitala, respektivno (1π i $2\pi^*$).

Dve $2p_x$ orbitale se preklapaju dajući vezivnu π_x i antivezivnu π_x^* orbitalu, a dve $2p_y$ preklapanjem daju π_y i π_y^* orbitalu.

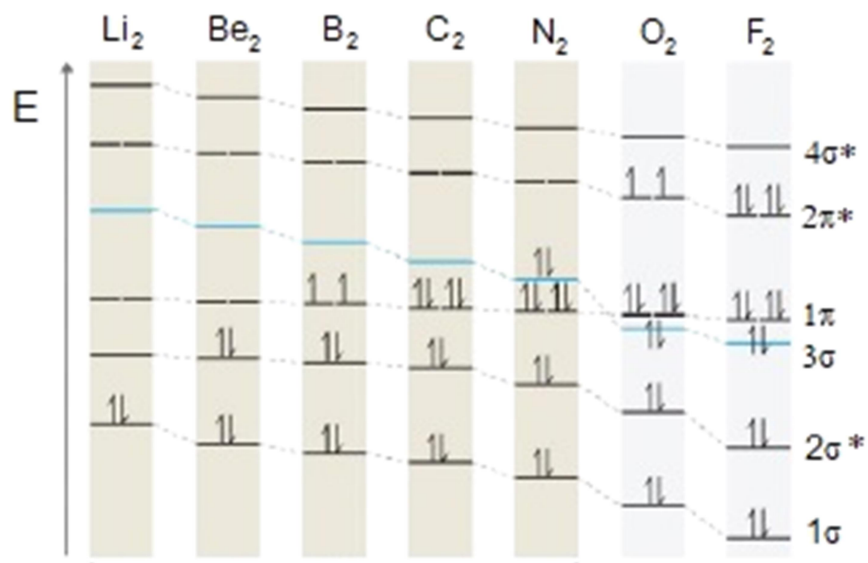
Vezivne π_x i π_y vezivne orbitale su degenerisane, a isto važi i za njima odgovarajuće antivezivne orbitale.

U nekim slučajevima, π orbitale su slabije vezujuće u odnosu na σ orbitale, tako da molekulske orbitalne dijagrame odgovara onome za molekul O_2 (slika 7), gde je 3σ orbitala energetski niža od 1π orbitale.



Slika 7. MO dijagram energijskih nivoa za molekul O_2 . Elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula O_2 je $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$.

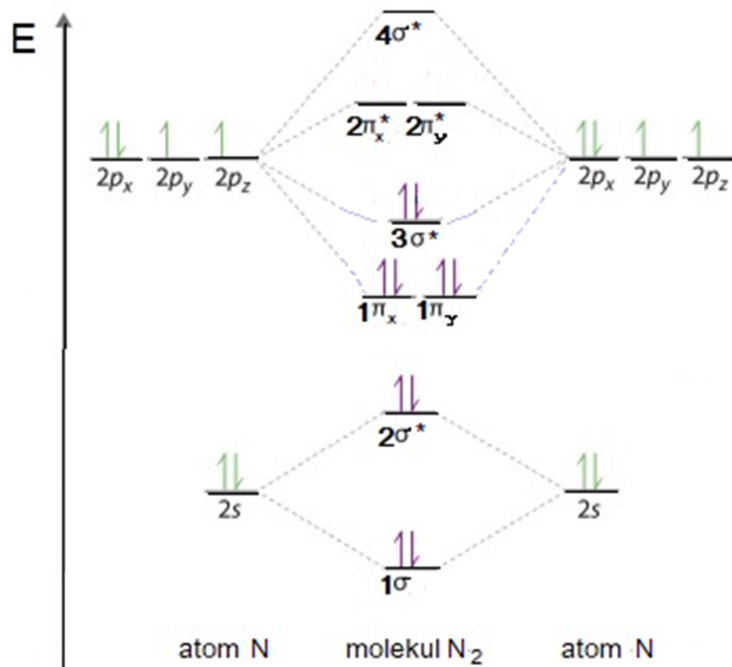
Za homonuklearne dvoatomske molekule II periode pre azota, uključujući i azot (dakle za Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 i N_2) situacija je obrnuta, tj. 1π orbitala je energetski niža od 3σ orbitale, Slike 8 i 9.



Slika 8. Promena energija orbitala homonuklearnih dvoatomskih molekula II Periode.

Na molekulsko-orbitalnom dijagramu generalno, slike 7 i 9, atomske orbitale valentne ljuske prikazuju se na levoj i desnoj strani dijagrama. Linije u sredini prikazuju energije molekulskih orbitala koje mogu da nastanu preklapanjem atomskih orbitala: tako, iz 8 orbitala valentne ljuske (4 sa svakog atoma) možemo formirati osam molekulskih orbitala. Kada su postavljene orbitale, može se izvesti osnovna konfiguraciju molekula dodavanjem odgovarajućeg broja elektrona orbitalama i prateći pravila izgradnje.

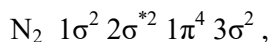
Odredićemo elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja **molekula N₂** i red veze. Koristimo sliku 9.



Slika 9. Molekulsko orbitalni dijagram energijskih nivoa molekula N₂. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja molekula N₂ je $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$

Valentna ljuska atoma N je $2s^2 2p^3$ (ima 5 valentnih elektrona), dakle N₂ ima 10 valentnih elektrona. Dva elektrona popunjavaju najpre 1σ orbitalu, sledeća dva popunjavaju $2\sigma^*$ orbitalu. Ostaje još šest elektrona. Postoje dve 1π orbitale u koje dolaze još 4 elektrona. Dve $2p_z$ orbitale grade σ orbitalu i σ^* orbitalu (3σ i $4\sigma^*$). Preostala dva elektrona idu u 3σ orbitalu.

Konfiguracija osnovnog stanja N₂ je otuda:



a red veze je $(8-2) / 2 = 3$.

Ovaj red veze je saglasan sa Lewis ovom strukturom molekula $:N\equiv N:$ i konzistentan je sa visokom energijom disocijacije molekula N₂ (942 kJ/ mol).

Integral preklapanja

Stepen preklapanja dveju atomskih orbitala sa različitih atoma meri se integralom preklapanja koji se obeležava sa S

$$S = \int \Psi_A^* \Psi_B dV$$

Ako su Ψ_A i Ψ_B istovremeno velike u nekom regionu prostora, tada S može biti veliko.

Ako imamo slučaj da su Ψ_A i Ψ_B dve normalizovane identične orbitale, tada $S = 1$.

Ako je npr. atomska orbitala Ψ_A mala tamo gde je Ψ_B velika (ili obrnuto), onda je proizvod njihovih amplituda svuda mali i integral S – suma ovih proizvoda – je mali.

Za kombinaciju s orbitale jednog atoma i p_x orbitale drugog atoma, integral $S = 0$, nema preklapanja, zbog toga što se integral po oblasti gde je proizvod orbitala pozitivan potpuno poništava sa integralom po oblasti gde je proizvod orbitala negativan, Slika 10 b). Otuda, nema neto preklapanja između s i p orbitala u ovakvom uređenju.

Primer

Normirati 1σ molekulska orbitalu H_2^+ jona

Rešenje

$$\Psi_+ = N(A + B) \quad \text{gde je } A = \Psi_{H1sA} \quad B = \Psi_{H1sB}$$

$$\int |\Psi|^2 dV = 1$$

$$\int N^2 (A + B)^2 dV = N^2 [\int A^2 dV + \int B^2 dV + 2 \int AB dV] = 1$$

$S = \int AB dV =$ integral preklapanja, jer su A i B realne funkcije.

$$\int A^2 dV = \int B^2 dV = 1 \quad (\text{talasne funkcije atoma H su normirane})$$

$$N^2 (1 + 1 + 2S) = 1$$

$$N^2 (2 + 2S) = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

Osobine simetrije molekularskih orbitala

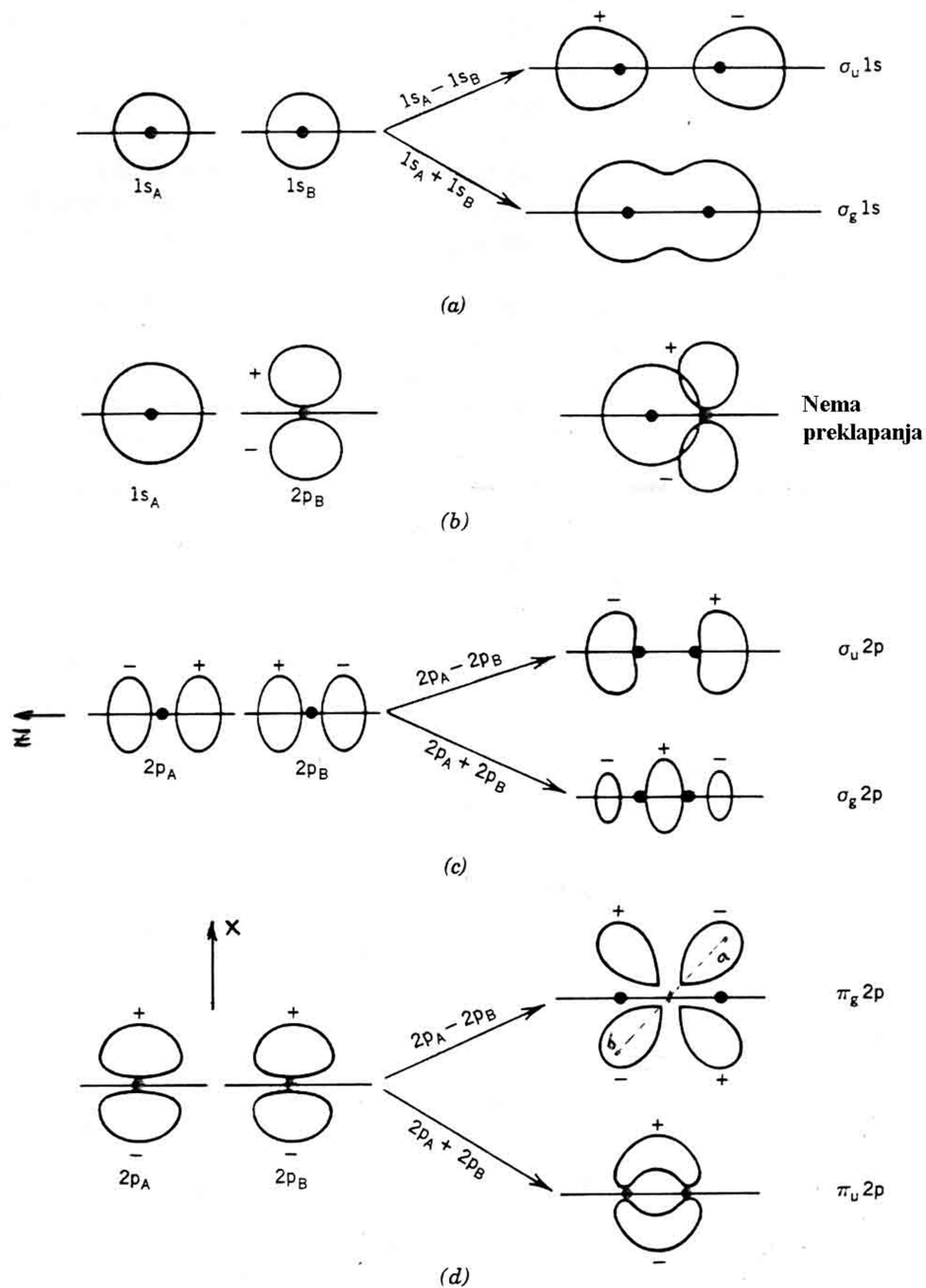
Kada molekul ima **centar simetrije**, talasna funkcija može da menja ili da ne menja znak kada se invertuje kroz centar simetrije. Ako je $\Psi(x, y, z) = \Psi(-x, -y, -z)$ za talasnu funkciju (orbitalu) se kaže da je **parna**, i ona se označava donjim indeksom **g** (od nemačke reči *gerade*).

Ako je ispunjeno $\Psi(x, y, z) = -\Psi(-x, -y, -z)$, talasna funkcija je **neparna** i označava se donjim indeksom **u** (od nemačke reči *ungerade*).

Da bi odredili parnost, uočimo neku tačku (npr. tačku **a** na Slici 10d)) u homonuklearnom dvoatomskom molekulu, i zabeležimo znak orbitale u toj tački. Zatim zamislimo da tu tačku prenesemo duž prave linije koja prolazi kroz centar molekula na isto rastojanje od centra ali sa druge strane od centra (u tačku **b**, na Slici 10 d). To je postupak inverzije. Ako orbitala ima isti znak u toj invertovanoj tački kao u početnoj, funkcija se označava sa **g**, a ako menja znak, funkcija se obeležava sa **u**.

Sa Slike 10. možemo zaključiti da je **vezivna σ orbitala parna**, **g**, ona se označava sa **σ_g** , dok je **antivezivna σ^* orbitala neparna**, **u**, i obeležava se sa **σ_u^*** . Kod π orbitala je obrnut slučaj: **vezivna π orbitala je neparna**, **u**, obeležava se sa **π_u** , a **antivezivna je parna**, **π_g^*** .

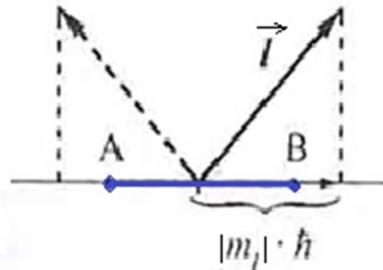
Označavanje parnosti primenjuje se samo na homonuklearne dvoatomske molekule, jer heteronuklearni dvoatomski molekuli nemaju centar inverzije.



Slika 10. Obrazovanje parova molekularskih orbitala iz parova atomskih orbitala. Puni kružići predstavljaju jezgra A i B. Na Slici pod (d) ilustrirano je određivanje parnosti molekularske orbitale, pomoću tačaka a i b, za antivezivnu π orbitalu.

Molekuli, za razliku od atoma, imaju potencijalno polje aksijalne (osne) simetrije (a ne sferne). Ovo polje deluje na orbitalni momenat elektrona i zbog toga vektor orbitalnog momenta \vec{l} precesira oko pravca polja, tj. ose koja spaja jezgra atoma. Ovaj pravac se uzima kao pravac z ose, sa komponentom l_z datom izrazom

$$l_z = |m_l| \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l, \text{ magnetni kvantni broj}$$



Slika 11. Komponenta (projekcija) ugaonog momenta elektrona \vec{l} duž ose koja spaja jezgra atoma A i B.

Energija elektrona u električnom polju ne zavisi od pravca rotacije, i stoga su stanja sa $m_l = l$ i $m_l = -l$ jednakih energija. Zbog toga su od značaja samo apsolutne vrednosti $|m_l|$ koje se označavaju slovom λ

$$|m_l| = \lambda$$

Dakle, **kvantni broj λ** određuje vrednost projekcije (l_z) orbitalnog ugaonog momenta \vec{l} na pravac polja, tj. osu molekula.

Vrednosti kvantnog broja λ mogu biti 0,1,2,... prema kojima se orbitale dvoatomskih i linearnih višeatomskih molekula označavaju grčkim slovima $\sigma, \pi, \delta, \dots$

$$\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

orbitale: σ, π, δ

Termske oznake

Termske oznake **linearnih** molekula se konstruišu na sličan način kao one za atome, ali se sada pažnja mora posvetiti **komponenti ukupnog orbitalnog ugaonog momenta duž međunuklearne ose, $A\hbar$** .

Vrednost $|A|$ označava se simbolima Σ (sigma), Π (pi), Δ (delta),... za $|A| = 0, 1, 2, \dots$

(analogno simbolima S, P, D,... za atome).

Vrednost A je suma vrednosti λ za pojedinačne elektrone u molekulu.

Jedan elektron u σ orbitali ima $\lambda = 0$, i ako je to jedini elektron prisutan (slučaj H_2^+) onda je i $A = 0$, pa je termska oznaka Σ .

Kao i kod atoma, koristi se gornji levi indeks za vrednost $2S + 1$ da bi se označio multiplicitet terma. U slučaju H_2^+ $S = s = 1/2$, pa je termska oznaka

$^2\Sigma$, **dublet**.

Ukupna parnost terma dodaje se kao desni donji indeks, i (ako ima nekoliko elektrona) računa se po pravilima:

$$g \times g = g \quad u \times u = g \quad u \times g = u$$

(kao da **g** odgovara +1, a **u** odgovara -1)

Za H_2^+ , parnost jedine zauzete orbitale je g, pa je i term takođe sa oznakom g, tj. $^2\Sigma_g$.

Termska oznaka za bilo koju **zatvorenu ljusku homonuklearnog dvoatomskog molekula** je $^1\Sigma_g$, jer je spin nula (svi elektroni su sparni), i nema orbitalnog ugaonog momenta.

π elektron u dvoatomskom molekulu ima orbitalni ugaoni moment $\lambda = \pm 1$ (projekcija na međunuklearnu osu) i ako je to jedini elektron izvan zatvorene ljuske onda $A = 1$, tako da je termska oznaka **Π** .

Ako su prisutna **dva π elektrona**, kao kod O_2 , onda term-simbol može biti ili Σ (**ako elektroni zauzimaju različite π orbitale, pa jedan ima $\lambda = +1$ a drugi $\lambda = -1$, kreću se u suprotnim smerovima**) ili Δ (**ako elektroni zauzimaju istu π orbitalu, kreću se u istom smeru, tj. oba imaju npr. $\lambda = +1$**).

Za slučaj O_2 , dva π elektrona zauzimaju dve različite orbitale, sa paralelnim spinovima, tako da je osnovni term $^3\Sigma$. Ukupni paritet molekula O_2 je

$$\text{(zatvorena ljuska)} \times g \times g = g$$

tako da je termska oznaka $^3\Sigma_g$.

Heteronuklearni dvoatomski molekuli. Polarna veza

Heteronuklearni dvoatomski molekuli formiraju se od atoma dva različita elementa (HCl, CO). Elektronska gustina u kovalentnoj vezi između ovih atoma nije podjednako podeljena jer je energetski povoljnije da elektronski par bude bliže jednom od atoma. Ova nejednaka raspodela vodi tzv. **polarnoj vezi, tj. kovalentnoj vezi u kojoj je zajednički elektronski par nejednako podeljen na dva atoma.**

Tako je na primer kod molekula HF elektronski par bliže F atomu. Akumulacija elektronskog para bliže F atomu znači da atom F ima neto negativno naelektrisanje, koje se zove **parcijalno negativno naelektrisanje**, i označava se sa δ^- , dok H atom ima **parcijalno pozitivno naelektrisanje**, δ^+ .

Polarna veza sastoji se od dva elektrona u orbitali koja ima formu:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

gde koeficijenti c_A i c_B **nisu jednaki.**

Udeo atomske orbitale A u vezi je $|c_A|^2$, a udeo orbitale B je $|c_B|^2$. Kod **nepolarne veze** je $|c_A|^2 = |c_B|^2$, a kod čisto **jonske veze** jedan od koeficijenata je nula (npr. kod A^+B^- je $c_A = 0, c_B = 1$).

Elektronegativnost

Linus Pauling je uveo pojam elektronegativnosti χ kao meru snage atoma da privuče sebi elektrone, kada je taj atom deo jedinjenja. Polingova definicija razlike elektronegativnosti je bazirana na energijama disocijacije veza, D i pretpostavio da se razlika u elektronegativnostima može izraziti kao:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \{ D(A-B) - 1/2 [D(A-A) + D(B-B)] \}^{1/2}$$

Elektronegativnosti bazirane na ovoj definiciji se zovu Polingove elektronegativnosti.

	Grupa																	
Perioda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.1																	He 0
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne 0
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar 0
4	K 0.82	Ca 1	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.9	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 0
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2	At 2.2	Rn 0
7	Fr 0.7	Ra 0.89	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
	Lantanidi				Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27
	Aktinidi				Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr

Belo = 0-0.66
nema = .66-1
podataka = 1-1.33
1.33-1.66
1.66-2
2-2.33
2.33-2.66
2.66-

Tabela 1. Tabela elektronegivnosti atoma, po Paulingu.

Mullikan je postavio alternativnu definiciju elektronegivnosti

$$\chi_M = 1/2 (I + E_{ea})$$

gde je:

I = energija jonizacije elementa = minimalna energija koja je potrebna da bi se udaljio elektron iz višeelektronskog atoma

E_{ea} = afinitet prema elektronu = energija koja se oslobodi kada atom u gasnoj fazi primi elektron

Prema Mullikan-ovoj definiciji element ima veliku elektronegativnost ako ima visoku energiju jonizacije (tako da ne otpušta elektron lako) i visok afinitet prema elektronu (tako da je primanje elektrona energetske favorizovano).

Najelektronegativniji elementi su blizu fluora, a oni sa najmanjom elektronegativnošću su blizu cezijuma. Fluor je najelektronegativniji element (4,0 na Pauling-ovoj skali), a cezijum najmanje elektronegativnosti (0,7 na Pauling-ovoj skali).

U jednoj koloni Periodnog sistema (grupi), idući naniže elektronegativnost atoma se smanjuje jer zaklanjanje naelektrisanja jezgra unutrašnjim elektronima postaje sve veće.

Što je veća razlika u elektronegativnostima, veza je polarnija. Dva elementa sa veoma različitim elektronegativnostima (kao halogeni i alkalni metali) formiraju jonsku vezu, jer su elektroni skoro potpuno prenešeni na atom veće elektronegativnosti. Dva elementa sa skoro jednakim elektronegativnostima formiraju kovalentne veze (na primer ugljenik gradi kovalentne veze sa elementima koji su mu u blizini u periodnom sistemu. Ako postoji znatna razlika u elektronegativnostima dva elementa, tada oni grade polarnu vezu (koja poseduje visok stepen jonskog karaktera).