

Lotura kobalentea (II)



Lan hau Creative Commons-en Nazioarteko 3.0 lizentziaren mendeko Azterketa-Ez komertzial-Partekatu lizentziaren mende dago. Lizentzia horren kopia ikusteko, sartu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/> helbidean.

Aurreko kapituluaren balentzia-loturaren teoria eta BGEBA teoria oso harreman estuan daudela finkatu dugu. Hots, bietan atomo zentralaren inguruko elektroikoteak dira molekularren geometria determinatzen dutenak. BGEBA teorian aipatu ere egiten ez diren orbitalak BL teoriako protagonistak diren arren, eredu hau oso mugatua dela esan beharra dago. Izan ere, π lotura desleketuak primeran azaltzen du hidrokarburoen estereokimika (bentzeno kasu) baina beste zenbait kasutan ez du ematen hain azalpen onik. Esaterako, ozonoaren molekulan muturreko atomoen lau elektroik ez daude zehazki kokatuta orbitaletan.

BL teoriaren huts egiteen gainontzeko adibide bat O_2 molekularren propietate magnetikoetan dugu. Hots, sustantzia diamagnetikoek ez dute ematen erantzunik kanpo-eremu magnetiko baten menpe, elektroik guztiak parekatuta dituzte eta. Beraz, O_2 molekula diamagnetikotzat hartu beharko genuke Lewis-en eta Gillespie-ren ereduaren arabera. O_2 molekula, ordea, paramagnetikoa da eta, beraz, paraketu gabeko elektroik dituela onartu behar dugu. BL teoria hori azaltzeko gauza ez denez, eredu berria aurkitu beharko dugu errealitate hau azaldu ahal izateko. Eredu berri hau **orbital molekularren teoria** da.

Eredu honen arabera, balentzia-elektroien dentsitate elektronikoa molekula osoan zehar desleketzen dira. Horrela, atomo-elkarte guztiak azaltzeko gai denez, orbital molekularren teoria **eredua batua** da. Kapitulu honetan, orbital molekularren teoriaren baliatuko gara molekularren deskribatzeko baina, ondorengo kapituluetan, bestelako atomo-elkarteak aztertzeko ere erabiliko dugu eredu hau.

1. Orbital molekularren eraikuntza

Orbital atomikoek atomoaren elektroik aurkitzeko probabilitate maximoko zonaldeak definitzen dituzten legez, orbital molekularren molekularren elektroik aurkitzeko probabilitate maximoko zonaldeak dira. Orbital molekularren eraikitzeko orbital atomikoen konbinazio linealak egingo ditugu. Gogoan izan orbital hibridoak lortzeko gauza bera egin dugula. Hala ere, orbital hibridoak atomo zentralako orbital atomikoen konbinazioz lortzen diren bitartean, orbital molekularren eraikitzeko molekularren atomo guztien orbital atomikoak erabiltzen dira.

Atomoen konfigurazio elektronikoa determinatzean egin bezala, molekularren determinatzeko ere Schrödinger-en ekuazioa ebatzi behar da. Molekularren kasuan, H operatzaile hamiltondarrak elektroik eta nukleo guztien energia potentziala eta zinetikoa hartu behar ditu kontuan, elektroik bakoitza nukleo guztiek erakarria dagoela onartuz. Hots, orbital molekularren kalkuluen atzetik makina bat hurbilketa eta eragiketa matematiko daudela gaineratu behar da.

Atomo polielektronikoetarako Schrödinger-en ekuazioaren emaitza zehatzak lortzen ez diren bezala, are gutxiago kalkula daitezke molekuletan, n nukleoko eta m elektroiko molekula baterako Ψ uhin-funtzioek $3n+3m$ koordinatuen menpekotasuna adierazten dutelako.

Egin daitekeen lehen hurbilketa bat Born-Oppenheimer-ena da, nukleoaren energia zinetikoa kontuan hartzen ez duena. Izan ere, elektroik baino askoz astunagoak direnez, nukleoaren higidura elektroienaren aurrean mexpreza daiteke. Hurbilketa honen ondorioz, Ψ uhin-funtzioek $3m$ koordinatuen menpekotasun soila adierazten dute. **Born-Oppenheimer-en hurbilketa** erabilita, H_2^+ bezalako elektroik bakarreko molekularren uhin-funtzio zehatzak kalkulatu dira. Gainontzeko molekuletarako, baina, hurbilketa gehiago egin beharra dago.

Orbital molekularren hurbilketa egin beharreko bigarren hurbilketa da eta horren arabera elektro bakoitzeko Ψ_i uhin-funtzio bat kalkulatu da. Ψ_i uhin-funtzio bakoitzak i elektroaren menpekotasun soila adierazten du. Horrela, orotarako Ψ uhin-funtzioa Ψ_i uhin-funtzio guztien biderkadura da. Hots, 1. ekuazioan adierazitako Ψ_i uhin-funtzio bakoitza orbital molekular bat da baina, oraindik, orbital hauek nolakoak diren ez dakigula ohartu behar gara.

$$\Psi = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \cdot \Psi(4) \dots \Psi(m) = \prod_m \Psi_i \quad (1)$$

Ψ_i orbital molekularrak kalkulatu ahal izateko hirugarren hurbilketa egin behar dugu: **orbital atomikoen konbinazio linealena**, hain zuzen, **OAKL metodo** deritzona. OAKL metodoaren arabera, Ψ orbital molekularren uhin-funtzioak molekularen atomo partaideen ψ orbital atomikoen konbinazio lineal aproposaz lor daitezke.

Azkenez, laugarren hurbilketa bat egiten da orbital molekularren teorian. Hain zuzen, atomo partaideen balentzia-orbital atomikoak baino ez dira konbinatzen orbital molekularrak eraikitzeke. Erabiltzen diren balentzia-orbital atomikoei **funsezko talde** deritze.

Demagun n atomo molekula dugula eta atomo bakoitzak balentzia-orbital bakarra duela. OAKL metodoaren arabera, n orbital atomikoen konbinazioz, n orbital molekular lortuko dira, molekularren konfigurazio elektronikoa deskribatuko dutenak.

Zer esanik ez, orbital molekularren eta atomikoen esangura fisikoek antzekotasunak dituzte. Izan ere, Ψ^2 probabilitate-banaketaren funtzioa denez, $\Psi^2 dV$ parametroaren bidez, elektroia aurkitzeko P probabilitatea kalkulatu da. Beraz, Ψ uhin-funtzioa normalizatua baldin badago, espazio osoan integratuz elektroia aurkitzeko ziurtasuna izan behar dugu ($P=1$), 2. ekuazioan adierazita dagoen bezala.

$$\int_{V_{\text{osoa}}} \Psi^2 dV = 1 \quad (2)$$

Molekula gehien orbital molekularrak kalkulatzeko orbital hidrogenoideak erabiltzen dira. Dena den, hau guztia kontuan hartuta, ondorengo galdera egin behar dugu: zeintzu orbital atomiko konbinatu behar dira kasu bakoitzean? Erantzun zehatza ez da erraza eta liburu honetatik kanpo dago. Alabaina, zenbait arrazoibide kualitatibo egin daitezke galdera honi erantzuteke. Hurrengo ataletan arrazoibide horrei helduko diegu hainbat adibideen bidez.

2. H₂ molekularren orbital molekularrak

H₂ molekula azaltzeko z norabidea hartuko dugu lotura norabidetzat eta koordenatu-jatorria nukleo bien arteko erdiko puntuan kokatuko dugu. Molekula honetako funsezko taldean bi 1s orbital besterik ez daudenez, bi konbinazio lineal egin daitezke: 3. ekuazioetan adierazita daudenak, hain zuzen, non N_g eta N_u , σ_g eta σ_u orbital molekularren normalizazio-faktoreak diren, hurrenez hurren.

$$\begin{aligned} \sigma_g &= N_g(\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)) \\ \sigma_u &= N_u(\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)) \end{aligned} \quad (3)$$

2.1. S gainezarketa-integrala

Geroago ikusiko dugunez, erabilitako σ ikurrak eta g eta u azpi-indizeek orbitalen simetriarekin dute

8. Lotura kobalentea (II)

zerikusia. Normalizazio-faktoreak kalkulatzeko normalizazio-baldintza hartu behar dugu kontuan (4. ekuazioak). Hemendik aurrera, adierazpenak sinplifikatzearen, $\Psi_{1s}(A)$ -ren ordeztu s_A idatziko dugu eta $\Psi_{1s}(B)$ -ren ordeztu, s_B .

$$\int_V \sigma_g^2 dV = \int_V N_g^2 (s_A + s_B)^2 dV = N_g^2 \int_V (s_A)^2 dV + N_g^2 \int_V (s_B)^2 dV + 2N_g^2 \int_V (s_A \cdot s_B) dV = 1$$

$$\int_V \sigma_u^2 dV = \int_V N_u^2 (s_A - s_B)^2 dV = N_u^2 \int_V (s_A)^2 dV + N_u^2 \int_V (s_B)^2 dV - 2N_u^2 \int_V (s_A \cdot s_B) dV = 1$$
(4)

Orbital atomiko hidrogenoideak normalizatuak daudenez, 5. ekuazioak betetzen dira.

$$\int_V (s_A)^2 dV = \int_V (s_B)^2 dV = 1 \quad (5)$$

Orduan, normalizazio-faktoreak 6. ekuazioen bidez kalkulatu dira.

$$N_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (6)$$

$$N_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

non S **gainezarketa-integrala** den.

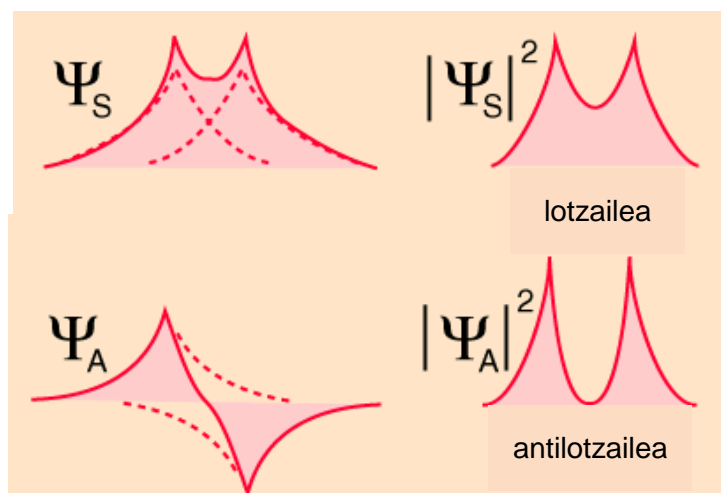
S integrala 7. ekuazioaren bidez definitzen da H_2 molekularako eta $S=0.75$ balioa hartzen du 0.74 Åeko H...H distantzia esperimentalaren erabiliz. Beraz, $N_g=0.54$ eta $N_u=1.41$.

$$S = \int_V s_A s_B dV \quad (7)$$

S balioak bi orbitalen arteko gainezarketa kuantifikatzen du; hau da, S integrala gainezarketaren eraginkortasunaren neurria dugu. Hau dela eta, konbinatzen diren orbitalen izaerarekikoa ez ezik, S integralak nukleo bien arteko distantziarekiko menpekotasuna ere adierazten du. Bestalde, geroago ikusiko dugunez, simetria-alderdiek S-arekin dute zerikusia; izan ere, $S=0$ izan ez dadin, konbinatzen diren orbitalek simetria bera izan behar dute.

2.2. Orbital molekularren izaera

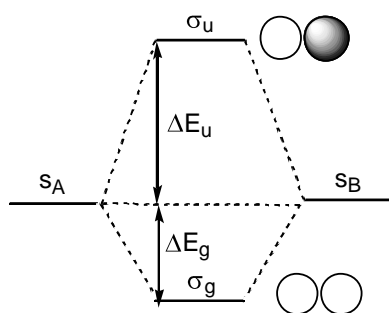
6.1. irudian σ_g eta σ_u orbital molekularren probabilitate-banaketa funtzioaren maila-kurbak irudikatu dira zylindroaren gainean. Orbital biek z ardatzarekiko simetria zilindrikoa dute, σ deritzona: hain zuzen, z ardatzarekiko errotazioak ez du aldatzen orbitalen 'itxura'. Dena dela, σ_g orbitala koordinatu-ardatzen **jatorriarekiko simetrikoa** den bitartean, σ_u orbitala **antisimetrikoa** da: hau da, jatorritik pasatzen den lerro baten gaineko bi puntu hartuz, puntu bietatik jatorrirako distantzia bera baldin bada, σ_g^2 probabilitate-banaketa funtzioak balio bera hartzen du puntu bietan baina σ_u^2 funtzioak kontrako zeinuko balioak hartzen ditu. Hau guztia beste modu batean esan daiteke: hain zuzen, s_A uhin-funtzioaren ordeztu s_B jartzen badugu 6.3. ekuazioetan, σ_g orbitalak ez du aldatzen baina σ_u orbitalak zeinuan aldatzen du.



1. irudia. σ_g (ψ_S) eta σ_u (ψ_A) orbital molekularren probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak.

Ikus daitekeenez, σ_g^2 funtzioak nukleo bien arteko zonaldean hartzen ditu baliorik altuenak. Zonalde honetan, berriz, σ_u^2 funtzioak nodo-plano bat du. Elektroia aurkitzeko probabilitate maximoa nukleoien arteko zonaldean duenez, σ_g orbitala **lotzailea** da. σ_u orbitalak, berriz, probabilitate maximoa nukleoien arteko zonaldetik urrun du eta, beraz, **antilotzailea** da.

Orbitalen informaziorik baliagarriena ematen duten arren, 1. irudian adierazitako maila-kurbak irudikatzea zaila da. Hau dela eta, kimikariok askoz adierazpen grafiko sinpleagoa erabiltzen dugu orbital molekularrak irudikatzeko. Hots, 2. irudian ikus daitekeenez, σ_g eta σ_u orbitalak bi s orbital atomikoen bidez irudikatzen dira: konbinazio linealean s orbitalak zeinu positiboa erabiltzen badu, zuriz uzten da eta zeinu negatiboa erabiltzen badu, beltzez koloratzen da. Aldi berean, orbitala antilotzailea denean * ikurra erabiltzen da askotan (σ_u^* , esaterako), izaera hau argi eta garbi adierazteko asmoz.



6.2. irudia. σ_g eta σ_u orbital molekularren ohizko adierazpen grafikoak

2.3. Orbital molekularren energi mailen diagramak

Orbital molekularren energia determinatzeko, kalkulu mekanokuantiko konplexuak egin behar dira, liburu honetatik kanpo geratzen direnak. Beraz, hemendik aurrera egingo dugun energi analisia kualitatiboa izango dela gaineratu beharra dago. Hots, 2. irudikoa σ_g eta σ_u **orbital molekularren energi mailen diagrama** kualitatiboa da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailearen energia konbinazioan erabilitako orbital atomikoena baino txikiagoa da eta orbital antilotzailearena, orbital atomikoena baino handiagoa. Izan ere, s orbital

atomikoen eta σ_g orbital molekularren mailen artekoari ΔE_g **egonkortze-energia** deritzo eta s eta σ_u orbitalen mailen artekoari, ΔE_u **desegonkortze-energia**. Erabilitako s orbital atomikoen energia bera bada ere, ΔE_g eta ΔE_u ez dira berdinak, baizik eta ΔE_g energia ΔE_u delakoa baino txikiagoa da.

2.4. ΔE_g eta ΔE_u energien eta S gainezarketa-integralaren arteko harremana

Erabilitako s orbital atomikoen arteko gainezarketa zenbat eta eraginkorragoa izan, orbital lotzailea hainbat eta gehiago egonkortzen da eta orbital antilotzailea orduan eta gehiago desegonkortzen da. Izan ere, gainezarketarik ezean orbital lotzailea egonkortzen ez denez eta antilotzailea desegonkortzen ez denez, orbital molekular biek funtsezko taldearen energia bera izango zuten.

2.5. Orbital molekularrak betetzeko arauak

Orbital molekularren energi mailen diagramen bidez, molekulen konfigurazioa elektronikoak determinatzen dira. Funtsezko taldea balentzia-orbitalez soilik osatuta dagoenez, orbital molekularren energi mailen diagrametan balentzia-elektroiak besterik ez dira kokatu behar.

Atomo polielektronikoen oinarritzko konfigurazio elektronikoa determinatzeko egin bezala, molekulena finkatzeko hurrengo arauak jarraitu behar zaie:

1. "Building-Up"-aren printzipioa.

Lehen bete beharreko orbitala energia gutxienekoa da eta, jarraian, energia gutxieneko hurrengoak: alegia, energi mailen diagramak behetik gora betetzen dira.

2. Pauli-ren eskusioaren printzipioa.

Orbital molekular bakoitzean bi elektroi koka daitezke; orbital bereko elektroien espinak antiparaleloak dira.

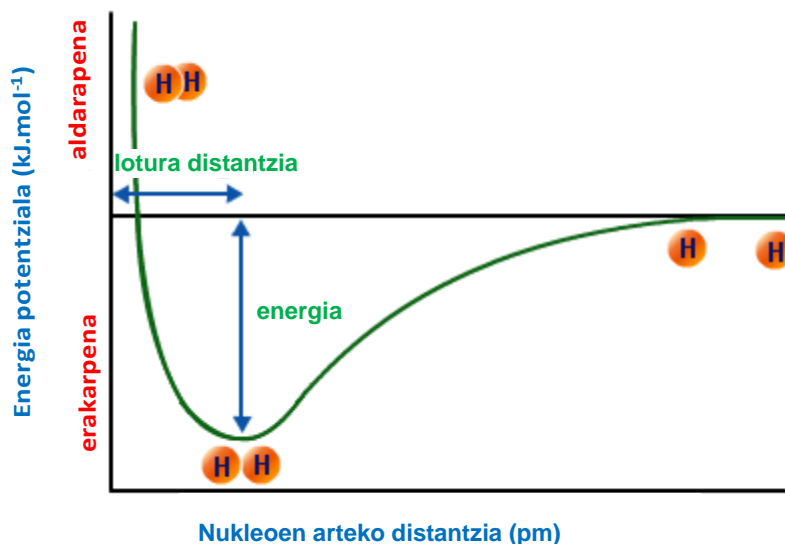
3. Hund-en araua.

Orbital degeneratuak erabilgarri badaude, elektroien kokapenaren bidez ahalik eta parekatu gabeko elektroien kopuru handiena lortu behar da.

H_2 molekularren kasuan, oinarritzko konfigurazio elektronikoa bi elektroi biak orbital lotzailean kokatuta daude eta hau adierazteko konfigurazioa $(\sigma_g)^2$ dela esaten da. Hau dela eta, σ_g orbitaleko elektroiek $2 \cdot \Delta E_g$ balioan egonkortzen dute molekula. Beraz, ΔE_g balioak S gainezarketa-integralaren menpekotasuna adierazten duenez, $H \cdots H$ distantzia laburragoa den heinean ΔE_g balioa gero eta handiagoa izango da. Planteamendu honen arabera, H atomoak gero eta elkarrengandik hurbilago egongo ziren molekula egonkortzeko asmoz. Alabaina, beste aldagai bat hartu behar dugu kontuan: nukleo bien arteko aldarapena, hain zuzen ere.

3. irudian energia potentzialen kurbak irudikatu dira. Zer esanik ez, molekularren energia potentzial osoa elektronikoa eta nuklearraren batuketa izango da. Ikus daitekeenez, $H \cdots H$ distantzia zenbat eta txikiagoa izan energia potentzial elektronikoa (ΔE_g energiari dagokiona) orduan eta balio txikiagoak hartzen ditu. Aldi berean, energia potentzial nuklearra $H \cdots H$ distantziarekin batera gero eta handiagoa da. Horrela, energia potentzial osoak minimo bat du $H \cdots H$ distantzia jakin batean. Distantzia hau, **d lotura-distantzia** da eta energiaren balioa d distantzia honetan, **E_l lotura-energia** da. H_2 molekularako $E_l = 104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ eta $d = 0.74 \text{ \AA}$ (lehenago aipatu bezala).

Energia potentziala ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)



3. irudia. Energia potentzialaren kurbak H₂ molekulan

2.6. H₂ molekularekin harremanetan dauden espezieen orbital molekularrak

H₂ molekularako eraikitako orbital molekularren diagrama kualitatiboa, beste espezie batzutarako ere erabilgarria da: 1s orbitala balentzia-orbitaltzat duten espezieetarako, hain zuzen ere. Espezi hauek ondokoak dira: H₂⁺, He₂⁺, He₂²⁺ eta He₂. Azken hau molekula hipotetikoa dela esan beharra dago.

H₂⁺ espeziearen oinarritzko konfigurazioa $(\sigma_g)^1$ enez, egonkortze-energia $1\cdot\Delta E_g$ da. Hau dela eta, H₂ molekula H₂⁺ espeziea baino egonkorragoa da eta lotura-energia handiagoa du (H₂⁺ espeziearako $d=1.1 \text{ \AA}$ eta $E_I=83 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dira).

He₂ molekularen konfigurazioa $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$ enez, molekula desegonkortuta egongo litzateke. Hots, ΔE_u energia ΔE_g delakoa baino handiagoaenez, ΔE egonkortze-energia negatiboa suertatzen da (8.ekuazioa).

$$\Delta E = -2\cdot\Delta E_g + 2\cdot\Delta E_g = -2(\Delta E_g - \Delta E_g) > 0 \quad (8)$$

Errealitatean He₂ molekula ez da inoiz detektatu, esandakoarekin adostasunean. He₂⁺ ($d=1.08 \text{ \AA}$) eta He₂²⁺ ($d=0.74 \text{ \AA}$) espezieak, ordea, karakterizatu egin dira baina baldintza oso berezietan.

3. Lotura-ordena

Orbital molekularren ereduaren bidez, LO **lotura-ordena** 9. ekuazioaren bidez definitzen da, non E_{K_l} =elektroien kopurua orbital lotzaileetan den, $E_{K_{al}}$ =elektroien kopurua orbital antilotzaileetan den eta KOK=konbinatutako orbital atomikoen kopurua den.

$$LO = \frac{E_{K_l} - E_{K_{al}}}{KOK} \quad (9)$$

Lotura-ordena H₂, H₂⁺, He₂⁺, He₂²⁺ eta He₂ espezieetarako, beraz, 1, 0.5, 0.5, 1 eta 0 dira, hurrenez hurren. Aurreko espezie guztietan konbinatutako orbital atomikoen kopurua bi da, baina geroago ikusiko dugunez, orbital atomiko gehiago erabil daitezke konbinazio lineal batean.

4. Molekula diatomikoen orbital molekularrak

Aurreko kasuetan konbinatutako orbital atomikoak berberak dira. Dena den, AB edozein molekula funtsezko taldearen partaideek ez dute zertan energia berekoak izan behar. Izan ere, A eta B atomoen mota berberako orbital atomikoak (s-s, p-p, d-d eta f-f gainezarketak) ez ezik, mota desberdinetakoak ere konbina daitezke; orduan, **gainezarketa gurutzatu** deritze (s-p direlakoak, esterako). Jarraian, s-s, s-p eta p-p motatako gainezarketak aztertuko ditugu. Hots, d eta f orbitalen gainezarketak ez ditugu aztertuko atal honetan, trantsiziozko eta barne-trantsiziozko elementuetarako soilik garrantzitsuak baitira.

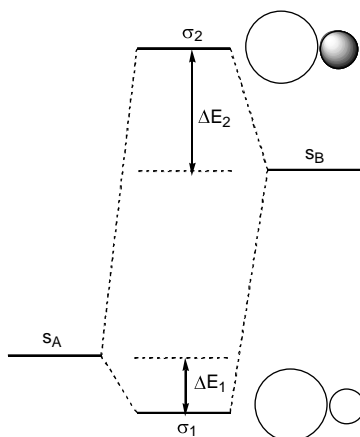
4.1. s-s gainezarketa

Demagun AB molekularen atomo biek s orbital bat balentzia-orbital bakartzat dutela eta A atomoa B delakoa baino elektronegatiboagoa dela. Orduan A atomoaren s orbitalaren energia, B atomoarena baino txikiagoa da: hots, $(E(s_A) < E(s_B))$ da.

Funtsezko taldeko orbital atomiko biek energia bera ez dutenez, 3. ekuazioak erabili beharrean, 10. ekuazioetako konbinazioak egin behar dira: alegia, lau normalizazio-faktore (N_{1A} , N_{1B} , N_{2A} eta N_{2B}) hartu beharko genituzke kontuan.

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= N_{1A} \cdot \psi_{1s}(A) + N_{1B} \cdot \psi_{1s}(B) \\ \Psi_2 &= N_{2A} \cdot \psi_{1s}(A) - N_{2B} \cdot \psi_{1s}(B)\end{aligned}\quad (10)$$

Normalizazio-faktoreen kalkulua izugarri korapilatzen da. Hau dela eta, kalkulu hauetan aritu beharrean, σ_1 eta σ_2 orbital molekularren diagrama analizatuko dugu ikuspuntu kualitatibotik, Terminologia sinplifikatzearen lehen egin bezala, Ψ_1 eta Ψ_2 ikurren ordez, σ_1 eta σ_2 erabiliko ditugu eta $\psi_{1s}(A)$ eta $\psi_{1s}(B)$ ikurren ordez, s_A eta s_B . Hots, 4. irudian ikus daitekeenez, σ_1 orbital lotzaileak s_A orbital atomikoa baino energia baxuagoa du eta σ_2 orbital antilotzaileak, s_B orbital atomikoa baino energia altuagoa du. Halaber, σ_1 orbitala egonkortzen dena σ_2 orbitala desegonkortzen dena baino txikiagoa dela ikus daiteke: alegia, $\Delta E_1 < \Delta E_2$ da. Simetriari dagokionean, bai σ_1 eta bai σ_2 orbitalek z lotura-norabidearekiko simetria zilindrikoa adierazten dute baina simetria-zentruarik ez dagoenez, g eta u azpi-indizeak ezin dira erabili.

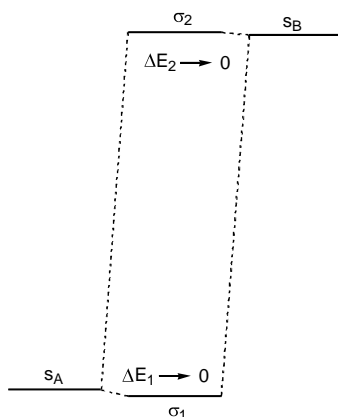


4. irudia. AB espezie baten orbital molekularren diagrama (A atomoa B atomoa baino elektronegatiboagoa da)

ΔE_1 egonkortze-energia eta ΔE_2 desegonkortze-energia funtsezko taldearen S gainezarketa-integralaren karratuarekiko proportzionalak dira. Beraz, gainezarketa zenbat eta eraginkorragoa izan, orbital lotzailea orduan eta egonkorragoa da eta orbital antilotzailea, hainbat eta desengokorragoa da.

Bestalde, ΔE_1 eta ΔE_2 energiak eta s_A eta s_B orbital atomikoen arteko energi diferentzia alderantziz proportzionalak dira. Horren ondorioz, s_A eta s_B orbital atomikoen arteko energi diferentzia zenbat eta txikiagoa izan, orbital lotzailea orduan eta egonkorragoa da eta orbital antilotzailea hainbat eta desengokorragoa da.

Mugako egoeran, s_A eta s_B orbital atomikoen arteko energi diferentzia ikaragarri handia denean, σ_1 orbital lotzailearen energiak s_A orbital atomikoaren energiarentz jotzen du eta σ_2 orbital antilotzailearen energiak, s_B orbital atomikoaren energiarentz. Hau gerta dadin A eta B atomoen arteko elektronegaitate-diferentziak izugarri handia izan behar du; atomo elektropositibo baten eta elektronegatibo baten artean dagoena bezalakoa, hain zuzen. Baldintza horren menpe, A eta B atomoen arteko lotura kobalenteaz mintzatzeak ez du inolako zentzurik. Hots, 5. irudian ikus daitekeenez, s_B orbital atomikoaren kontribuzioa σ_1 orbitalean oso txikia izango zen; beraz, σ_1 orbitalean bi elektroi baldin badaude, B atomoaren balentzia-elektroia A atomoak bereganatu duela esan daiteke. Atomo bien arteko elkarte honen izaera, ionikotzat jotzen dugu.

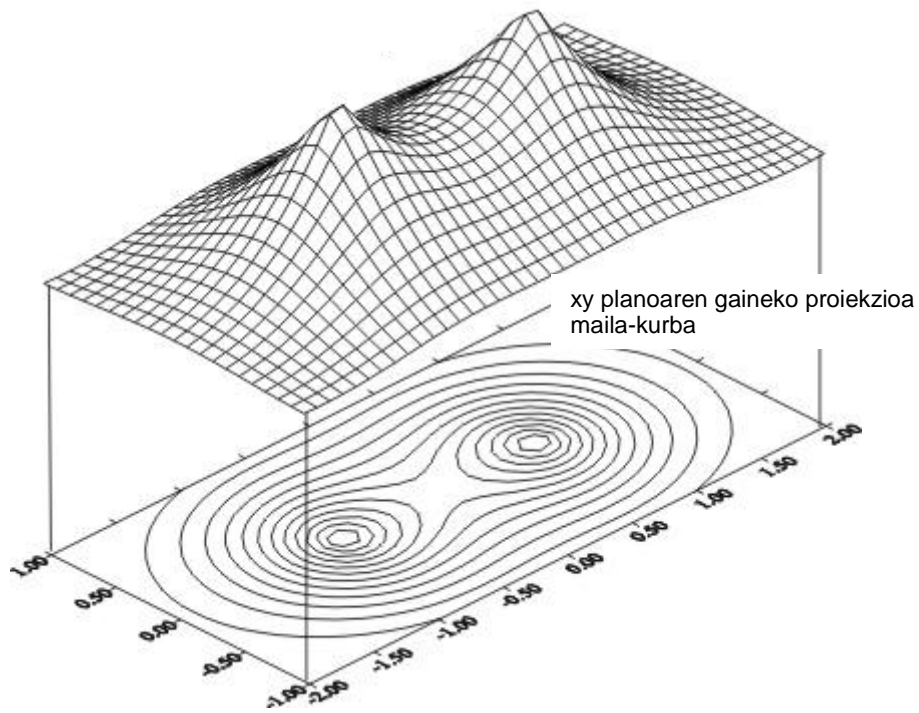


5. irudia. AB espezieen orbital molekularren diagrama A atomoa B atomoa baino askoz elektronegatiboagoa denean

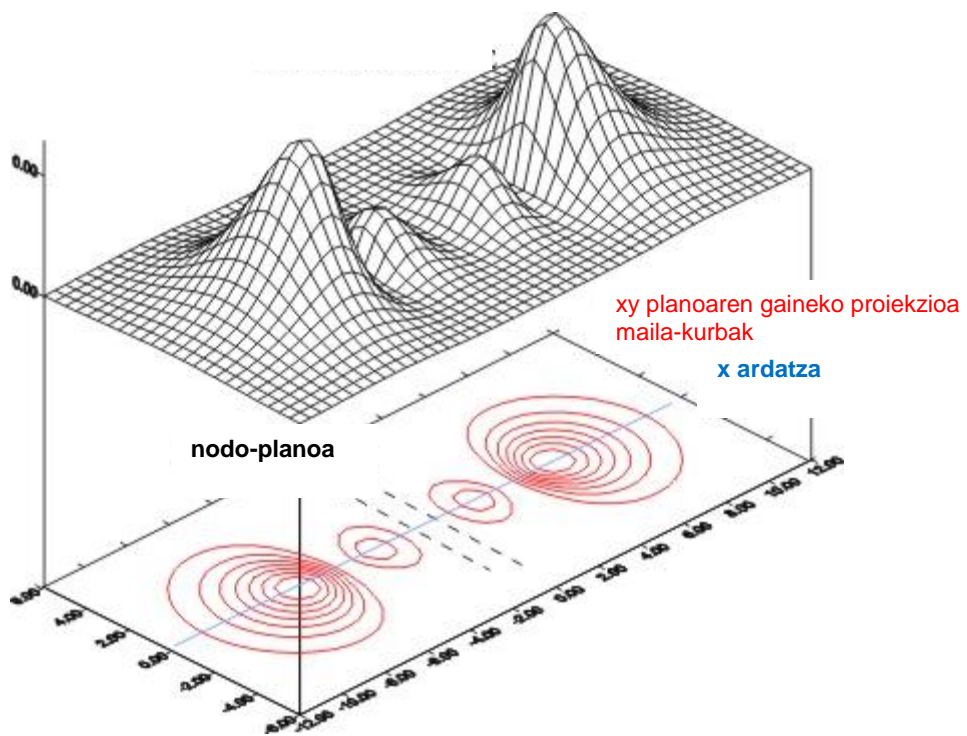
A eta B atomoen arteko lotura kobalentera itzuliz, azaldutakoa honela laburbil daiteke:

- 1) Funtsezko taldeko orbital egonkorrena orbital molekular lotzailearen partaide nagusia da. Normalizazio-faktoreen bidez, hauxe dugu: $N_{1A} > 0$, $N_{1B} > 0$ eta $N_{1A}^2 > N_{1B}^2$.
- 2) Funtsezko taldeko orbital desegonkorrena orbital molekular antilotzailearen partaide nagusia da. Normalizazio-faktoreen bidez, hauxe dugu: $N_{2A} < 0$, $N_{2B} > 0$ eta $N_{2A}^2 < N_{2B}^2$.

Funtsezko taldeko orbital atomikoen partaidetza berbera ez denez, orbital lotzailearen probabilitate maximoa (6. irudia) elektronegatiboagoa den A atomoaren inguruan kokatzen da eta orbital antilotzailearen probabilitate maximoa (7. irudia), B atomoaren inguruan.



6. irudia. σ_1 orbital lotzailearen probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak xy planoan



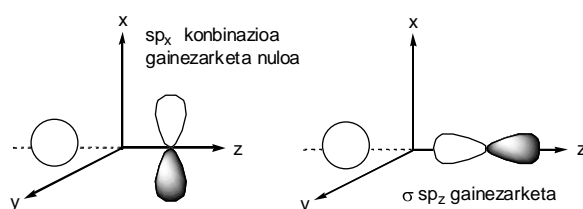
7. irudia. σ_2 orbital antilotzailearen probabilitate-banaketaren funtzioaren maila-kurbak xy planoan

8. Lotura kobalentea (II)

Orbitalen izaera lotzailea edo antilotzailea den erabakitzeke, energiari ez ezik, maila-kurbeeire begiratu behar diegu. Izan ere, σ_1 orbital lotzailean gertatzen den ez bezala, σ_2 orbital antilotzailean A eta B atomoen arteko zonaldean nodo-azala bat dago.

4.2. s-p gainezarketa

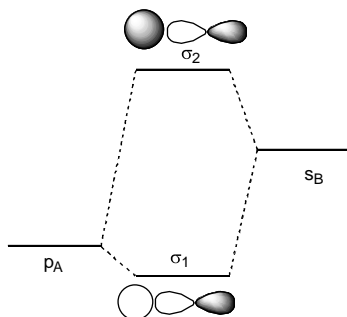
Funtsezko taldeko partaideak s orbital bat eta p orbital bat direnean, euren arteko gainezarketak elkarrekiko orientazioarekiko menpekotasuna du. 8. irudian gerta daitezkeen posibilitate biak irudikatu dira z lotura-norabidetzat onartuz.



8. irudia. s-p gainezarketa

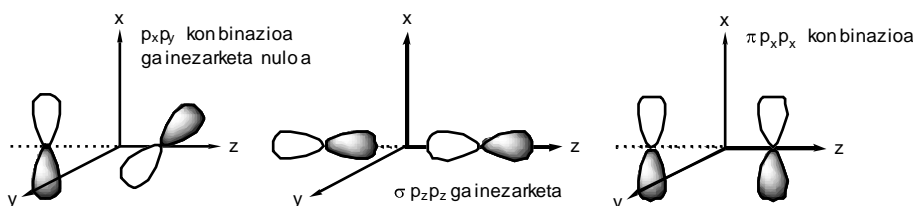
Ezkerraldeko orientazioan zy nodo-planoaren ondorioz, p_x orbitalaren dentsitate-elektronikoa espazioko bi zonaldeetan banatuta dago. Zonalde horrei **lobulo** deritze eta uhin-funtzioak zeinu kontrako balioak hartzen ditu (positiboak lobulo zurian eta negatiboak, ilunean), ardatzaren norantzekin adostasunean. Hau dela eta, $s \cdot p_x$ biderkadura zy planoarekiko antisimetrikoa da eta beraz, S gainezarketa-integrala nuloa da. Modu berean, sp_y konbinazioa ere gainezarketa nuloa sortarazten du z lotura-norabidea bada. Eskumaldeko orientazioan, ostera, p_z orbitala z norabidearekiko simetria zilindrikoa du eta bai $s \cdot p_x$ biderkadurak ere. Beraz, S gainezarketa-integrala ez da nuloa. Simetria zilindrikoa duenez, gainezarketa hau σ motakoa da.

9. irudian, sp_z gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailea 6.8. irudian adierazi den s eta p_z orbitalen elkarrekiko orientazioari dagokio eta orbital antilotzailea, aurkakoari.

9. irudia. σsp_z gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama

4.3. p-p gainezarketa

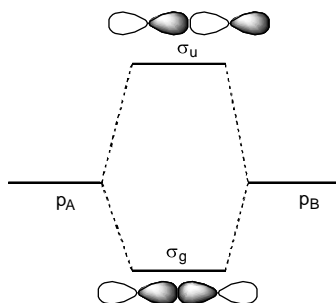
Gainezarketan parte hartzen duten orbital biak p motakoak baldin badira, 10. irudiko hiru posibilitateak suertatzen dira.



10. irudia. p-p gainezarketa

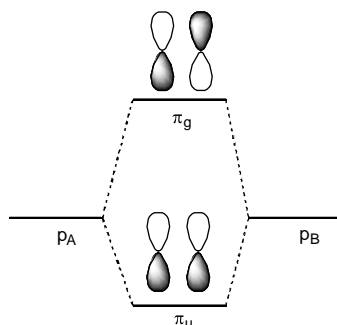
Ezkerraldekoan, $p_x p_y$ konbinazioa adierazi da, gainezarketa nuloa sorrarazten duena. Izan ere, orbital bien nodo-planoak perpendikularrak direnez, S integrala balio nuloak hartzen ditu espazio osoan. Hain zuzen, nodo-plano biek zortzi ataletan banatzen dute espazioa eta $p_x \cdot p_y$ biderkadurak elkarren segidan balio positiboak eta negatiboak hartzen ditu espazioko zortzi atal hauetan. Modu berean, $p_x p_z$ eta $p_y p_z$ konbinazioen bidez, gainezarketa eza suertatzen da.

Zentruko posibilitatean, orbital biek z lotura-norabideko simetria zilindrikoa dute eta, beraz, σ gainezarketa suertatzen da. Hots, p_z orbital biek lobulo positiboa dute z koordenatu positiboetan eta, horregatik, horrela gertatutako gainezarketa antilotzailea da. 11. irudian σ gainezarketa honen orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbital lotzailea koordenatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa da eta orbital antilotzailea, antisimetrikoa. Hau dela eta, σ_g eta σ_u ikurriak erabiltzen ditugu.



11. irudia. $\sigma p_z p_z$ gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama

Azkenez, $p_x p_x$ posibilitatea dugu eskumaldean, non konbinatutako p orbitalen nodo-planoak planokideak diren eta z lotura-norabidea plano horretan dagoen. Hau dela eta, $p_x \cdot p_x$ biderkadura yz planoarekiko simetrikoa eta, beraz, ez nuloa. Zer esanik ez, gauza bera esan daiteke $p_y p_y$ gainezarketari buruz xz planoari dagokionez. Mota honetakoari π gainezarketa deritzo. 12. irudiko orbital molekularren diagraman ikus daitekeenez, orbital lotzailea (π_u) koordenatu-ardatzaren jatorriarekiko antisimetrikoa da eta orbital antilotzailea (π_g), simetrikoa.

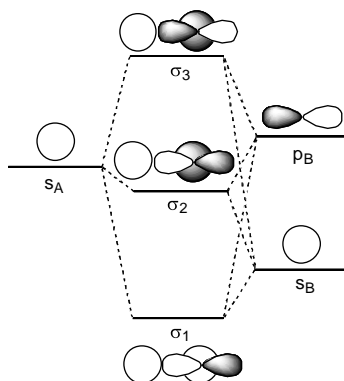


12. irudia. π $p_x p_x$ gainezarketari dagokion orbital molekularren diagrama (π $p_y p_y$ diagrama baliokidea da)

4.4. Hiru orbital atomikoen gainezarketa

Orain arte aztertutako gainezarketetan orbital molekularrak eraikitzeko orbital atomiko bat hartu dugu kontuan atomo bakoitzeko. Alabaina, zenbait kasuetan bi orbital atomiko baino gehiago erabil daitezke konbinazio berean. Atal honetan, hauetako kasurik sinpleena ikusiko dugu: alegia, hiru orbital atomikoen gainezarketa bi nukleoaren artean.

AB molekula hipotetikoa hartuta, A atomoak s orbital atomiko bat konbinatzen duela onartuko dugu eta B atomoak, s orbital bat eta p orbital bat. 13. irudian, kasu honi dagokion energi mailen diagrama kualitatiboa irudikatu da. Ikus daitekeenez, σ_1 orbitaleko s_A-p_B eta s_A-s_B gainezarketak lotzaileak dira eta σ_3 orbitalekoak, antilotzaileak; σ_2 orbitalean, berriz, s_A-p_B gainezarketa lotzailea da eta s_A-s_B delakoa, antilotzaileak. Hau dela eta, σ_2 orbitalaren izaera determinatzeko, gainezarketa bien artean sendoena zein den jakin behar da. 6.13. irudiko σ_2 orbitala lotzaile ahula modura irudikatu da p_B orbital atomikoa baino egonkorragoa baita.



13. irudia. Hiru orbital atomikoz eraikitako orbital molekularrak

σ_1 orbital lotzailea funtsezko taldeko orbital egonkorrena baino egonkorragoa da. Modu berean, σ_3 orbital antilotzailea funtsezko taldeko orbital desegonkorrena baino desegonkorragoa da. Esa bezala, σ_2 orbitala lotzaile ahula modura irudikatu arren, ondorio orokorrik atera ezin daitekeela azpimarratu beharra dago. Hots, σ_2 orbitala antilotzailea edo ez-lotzailea suerta daiteke. Izan ere, p_B delakoa baino desegonkorragoa izango balitz, σ_2 orbitala antilotzailatzat joko genuke. Orbitalen izaera ez-lotzailea kontseptu berria dugu. Hain zuzen, σ_2 orbital molekularren energia eta p_B orbital atomikoena berberak baldin badira, σ_2 **orbitalari ez-lotzaile** deritzo.

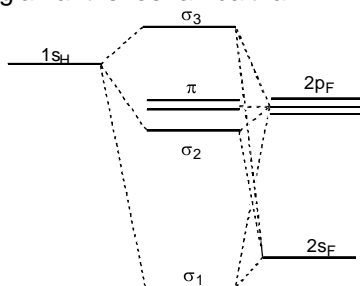
Hainbatetan, aipatutakoaz gain beste terminologia erabiltzen da orbital atomikoen arteko konbinazioetaz mintzatzeko. Hain zuzen, zeinu bereko lobuloak konbinatzen direnean orbital atomikak **fasean** daudela esaten da eta kontrako zeinukoak konbinatzen direla adierazteko, orbitalak **oposizioan** daudela esaten da.

4.5. Hidruro diatomikoak

Aurreko ataletan ikusitakoa adibide errealetan aplikatu nahian, jarraian zenbait hidruro diatomiko aztertuko ditugu: hidrogeno fluoruroa (HF) eta litio hidruroa (LiH), besteak beste. Formula kimikoak idaztearekin batera, molekula hauen berezitasunak aditzera ematen ari gara. Hain zuzen, F atomoa H delakoa baino elektronegatiboagoa da eta azken hau, Li atomoa baino elektronegatiboagoa.

8. Lotura kobalentea (II)

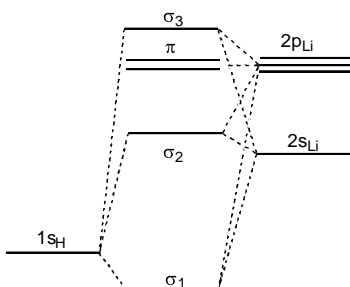
14. irudian HF hidruroaren orbital molekularren diagrama irudikatu da. Lehen baino lehen, adierazitako hiru 2p orbital atomikoak degeneratuak direla azpimarratu beharra dago. Elektronegativitate-diferentziaren ondorioz, H atomoaren 1s orbitalaren energia F atomoaren 2s eta 2p orbitalen energia baino altuagoa da. H atomoaren 1s orbitalarekin konbina daitezkeen orbitalak F atomoaren 2s eta $2p_z$ direla oroitu behar da. Beraz, π simetriako $2p_x$ eta $2p_y$ orbital atomikoek ez dute H...F loturan parte hartzen eta orbital ez-lotzaile modura geratzen dira energi mailen diagraman. Zer esanik ez, π orbital biak degeneratuak dira. $1s_H$, $2s_F$ eta $2p_F$ orbital atomikoen konbinazioz eraikitzen diren orbital molekularrak σ_1 , σ_2 eta σ_3 dira, besteak beste. σ_1 orbital lotzailearen partaide nagusia $2s_F$ orbital atomikoa da eta, horren ondorioz, orbital molekular honen dentsitate elektronikoa F atomo elektronegatiboaren inguruan finkatuta dago batipat. σ_3 orbital antilotzaileko partaide nagusia $1s_H$ enez, orbital honen dentsitate elektronikoa H atomoaren inguruan dago kokatua, batez ere. Energia ertaina duen orbital molekularra σ_2 da non $1s_H$ eta $2s_F$ orbitalak oposizioan eta $1s_H$ eta $2p_F$ orbitalak fasean dauden. Orbital honen izaera lotzaile ahula da eta bere dentsitate elektroniko gehiena F atomoaren ingurua dago σ_2 eta $2p_F$ orbitalen energiak antzekoenak baitira.



14. irudia. HF hidruroaren orbital molekularren diagrama

HF molekulan zortzi balentzia-elektroi daudenez, $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\pi)^2(\pi)^2$ oinarritzko konfigurazio elektronikoa dugu. Lewis-en eta Gillespie-en esanetan, molekula honetan lotura bakuna dago bikote bakarra partekatzen baita. Hots, $(\sigma_2)^2$ bikotea lotzaile oso ahulaenez, $(\sigma_1)^2$ delakoa lotura bakunaren bikotetzat onar dezakegu, teoria biak bat etorrarazi nahian. Dena dela, orbital molekularren deskribapenaren arabera, HF molekularren dentsitate elektroniko gehiena atomo elektronegatiboaren inguruan kokatuta dago.

Giro-baldintzetan solido ionikoa bada ere, LiH molekularak tenperatura altuetan esistitzen direla esan beharra dago. Hots, 15. irudian LiH molekularren orbital molekularren diagrama ikus daiteke. Esan bezala, Li atomoa H delakoa baino elektropositiboagoa da eta, horregatik, orbital atomiko egonkorrena H-aren 1s da. Hau dela eta, σ_1 orbital lotzailearen partaide nagusia $1s_H$ da. σ_3 orbitala antilotzailea da eta σ_2 orbitala, lotzaile ahula. Aurreko kasuan bezala, bi π simetriako orbital ez-lotzaile ere badaude diagraman. LiH molekularren oinarritzko konfigurazioa $(\sigma_1)^2$ enez, hidruro honen dentsitate elektroniko gehienak H atomoaren inguruan egon behar du, atomoen elektronegativitatearekin adostasunean.



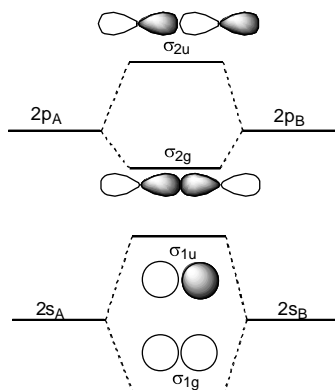
15. irudia. LiH hidruroaren orbital molekularren diagrama

4.6. Molekula diatomiko homonuklearrak

Atmosferako gas partaide nagusiak nitrogenoa eta oxigenoa dira, N_2 eta O_2 molekula modura daudenak. Atal honetan molekula diatomiko hauek ez ezik, bigarren periodoko gainontzekoak ere deskribatzeari helduko diogu orbital molekularren teoriaren arabera.

Hitzek aditzera ematen duten legez, molekula diatomiko homonuklearretan atomo biak elementu berekoak dira. Hala ere, deskribapena sinplifikatzearen, jarraian egingo dugun azterketan A eta B ikurren bidez izendatuko ditugu atomoak. Horrela, funtsezko taldea hurrengo zortzi orbital atomikoz osatuta dago: $2s_A$, $2p_{xA}$, $2p_{yA}$, $2p_{zA}$, $2s_B$, $2p_{xB}$, $2p_{yB}$ eta $2p_{zB}$. Lotura-norabidea z izanda, σ gainezarketa sorrarazteko gai diren orbitalak $2s_A$, $2p_{zA}$, $2s_B$, eta $2p_{zB}$ dira eta π gainezarketa ematen dutenak, $2p_{xA}$, $2p_{yA}$, $2p_{xB}$ eta $2p_{yB}$. Hots, σ eta π gainezarketak aztertzeo lau orbital atomikoen bidez eraikitako orbital molekularretan aritu beharko ginateke. Egoera hau zeharo sinplifikatzen da π orbitalen kasuan, suertatuko guztiak p-p gainezarketak baitira. σ orbitaletan, ordea, s-s, s-p eta p-p gainezarketak hartu beharko genituzke kontuan.

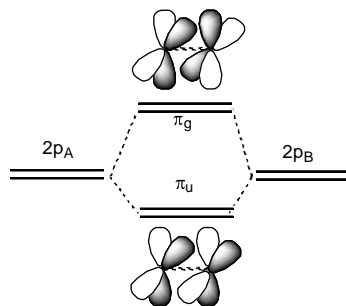
Arazo horri konponbidea emateko, σ gainezarketa bi pausutan aztertzen da. Lehenean, 16. irudiko diagrama lortzen da non s-p gainezarketa gurutzatuak kontuan hartu ez diren. Hain zuzen, bi orbital atomikoen arteko energi diferentzia zenbat eta txikiagoa izan, euren arteko gainezarketa orduan eta eraginkorragoa dela oroitu behar da. Beraz, s eta p orbitalak degeneratuak ez direnez, s_A-s_B eta p_A-p_B gainezarketak s_A-p_B eta s_B-p_A direlakoak baino sendoagoak izango dira. Hau dela eta, lehen pausu honetan, s_A-p_B eta s_B-p_A gainezarketa gurutzatuak mexprezatu dira.



16. irudia. σ gainezarketak molekula diatomiko homonuklearretan (gainezarketa gurutzatuak ez dira kontuan hartu)

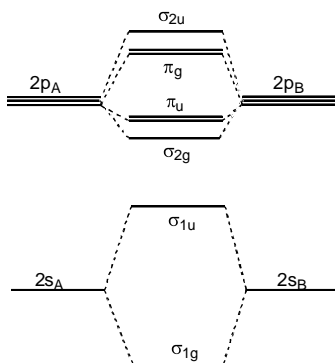
σ_{1u} eta σ_{2g} orbitalen elkarrekiko kokapena finkatzeko s-s gainezarketa p-p delakoa baino eraginkorragoa dela hartu da kontuan. Hau dela σ_{1g} orbital lotzailearen egonkortze-energia σ_{2g} orbitalarena baino handiagoa da eta σ_{1u} orbital antilotzailearen desegonkortze-energia, σ_{2u} orbitalarena baino handiagoa. Beraz, $\Delta E(\sigma_{1u}-\sigma_{1g}) > \Delta E(\sigma_{2u}-\sigma_{2g})$ denez, σ_{1u} orbital antilotzailea σ_{2g} orbital lotzailea baino egonkorragoa izaten da.

Molekula diatomiko homonuklearretan π gainezarketari dagokion diagrama 17. irudikoa da. Ikus daitekeenez, lau orbital molekular lortzen dira: π_u orbital lotzaile degeneratu biak eta π_g orbital antilotzaile degeneratu biak. Betiko legez, orbital antilotzaileen desegonkortze-energia lotzaileen egonkortzekoa baino handiagoa da.



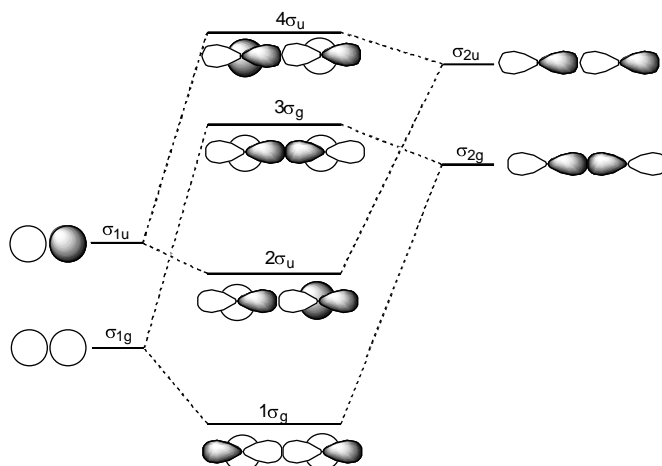
17. irudia. π gainezarketak molekula diatomiko homonuklearretan

Behin σ eta π gainezarketak finkatuz gero, ondorengo arazoa elkarrekiko kokapena finkatzea da. Hots, σ p-p gainezarketa π p-p delakoa baino eraginkorragoa izaten dela onartuz, $\Delta E(\sigma_{2u}-\sigma_{2g}) > \Delta E(\pi_g-\pi_u)$ da eta, beraz, 18. irudiko diagrama kualitatiboa lortzen dugu.



18. irudia. Molekula diatomiko homonuklearretarako orbital molekularren diagrama (σ gainezarketa gurutzatuak ez dira kontuan hartu)

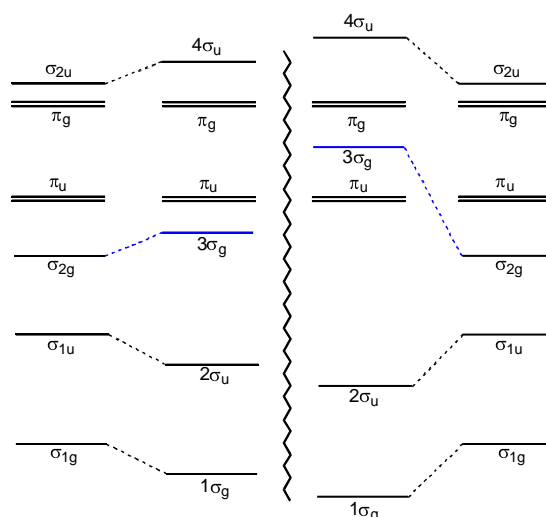
Behin lehen pausua emanez gero, bigarren hurbilketa bat egingo dugu σ gainezarketa gurutzatuak kontuan hartzeko asmoz eta, horretarako, 16. irudiko diagrama abiapuntutzat hartuko dugu. Hots, orbital molekular berriak eraikitzeko funtsezko taldeko orbital atomikoak baino σ orbital molekularrak konbinatuko ditugu. Konbinagaiak simetria bereko orbitalak direnez, alde batetik, σ_g orbital lotzaileen arteko konbinazioa egingo dugu eta, bestetik, σ_u orbital antilotzaileen artekoa. Horrela lortutako orbital molekularren diagrama berria 19. irudian ikus daiteke.



19. irudia. Molekula diatomiko homonuklearretarako σ gainezarketarako orbital molekularren diagrama (gainezarketa gurutzatuak kontuan hartuta).

Ikus daitekeenez, σ_{1g} eta σ_{2g} orbital molekularrak konbinatuz, $1\sigma_g$ eta $3\sigma_g$ orbital berriak eraiki dira. $1\sigma_g$ orbital lotzailea σ_{1g} delakoa baino egonkorragoa da s eta p orbital atomikoak fasean baitaude. Bestalde, $3\sigma_g$ orbital antilotzailean s eta p orbital atomikoak oposizioan daudenez, $3\sigma_g$ orbitala σ_{2g} delakoa baino desegonkorragoa da. σ_{1u} eta σ_{2u} orbital molekularrak konbinatzean, $2\sigma_u$ eta $4\sigma_u$ orbital berriak lortu direla ikusten da. $2\sigma_u$ orbitalean bai s_A eta p_B orbital atomikoak eta bai s_B eta p_A direlakoak fasean daude eta, horregatik, $2\sigma_u$ orbitalaren energia σ_{1u} orbitalarena baino baxuagoa da. Modu berean, bai s_A eta p_B orbital atomikoak eta s_B eta p_A direlakoak oposizioan daudenez, $4\sigma_u$ orbitala σ_{2u} orbitala baino desegonkorragoa da.

Orbital molekularren diagrama osoa irudikatzeko, σ eta π gainezarketak aldi berean hartu behar ditugu kontuan eta, horretarako, beste zera bat finkatu beharra dago. Esan bezala, σ gainezarketa gurutzatuak kontuan hartzean, $3\sigma_g$ orbitalak σ_{2g} delakoa baino energia altuagoa du. Beraz, $3\sigma_g$ orbitalaren energi maila π_u orbitalarena baino baxuagoa edo altuagoa den jakin behar da. Arazo horri, **$3\sigma_g$ eta π_u orbitalen inbertsio** deritzen. 20. irudian posibilitate biak irudikatu dira.



20. irudia. Molekula diatomiko homonuklearretarako orbital molekularren diagramak:

(ezk) $3\sigma_g$ orbitala π_u baino egonkorragoa denean (O_2 eta F_2) eta

(esk) $3\sigma_g$ orbitala π_u baino desegonkorragoa denean (Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 eta N_2)

$3\sigma_g$ eta π_u orbitalen inbertsioaren arazoa kualitatiboki burutu ezin daitekeela azpimarratu behar da. Hau dela eta, $3\sigma_g$ eta π_u orbitalen inbertsioa gertatzen den ala ez molekula bakoitzeko determinatu behar da. Izan ere, Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 eta N_2 molekuletarako eskumaldeko diagrama erabili behar da inbertsioa gertatzen baita. Gainontzeko bigarren periodoko molekula diatomiko homonuklearretarako (O_2 eta F_2), berriz, ezkerrekoa da diagrama kualitatibo aproposa. Hots, gerta dadin gainezarketa oso sendoa izan behar da eta, bigarren periodoan ezkerrealdetik eskumaldera goazela 2s eta 2p balentzia-orbitalen arteko energi diferentzia gero eta handiagoa denez, gainezarketa gurutzatuak gero eta ahulagoak izango dira. Jarraian, molekula hauek deskribatuko ditugu orbital molekularren teoriaren arabera.

Li₂ molekula: bi balentzia-elektroi

Li₂ molekulak gas egoeran detekta daitezke. Molekula honek bi balentzia-elektroi dituenez, $(1\sigma_g)^2$ oinarrizko konfigurazioa elektronikoa du eta, beraz, bateko lotura-ordena (LO=1). Lewis-Gillespie-ren ereduari Li₂ espezieak lotura bakuna duenez, teoria biak bat datoz molekula honetan.

Be₂ molekula: lau balentzia-elektroi

Espezie hau inoiz detektatu ez dela azpimarratu behar da. Izan ere, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$ oinarrizko konfigurazioa elektronikoa izango zuenez, LO=0 lortzen da. Beraz, orbital molekularren teoriak molekula honen egonkortasun eza azaltzen du.

B₂ molekula: sei balentzia-elektroi

B₂ molekula oso baldintza berezien menpe detektatu da. Bestalde, paramagnetikoa dela gaineratu beharra dago: hau da, parekatu gabeko elektroiak izan behar ditu. Orbital molekularren teoriaren arabera $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$ dugu molekula honen oinarrizko konfigurazioa elektronikoa. Horrela, molekularren paramagnetismoa azaltzen da. Beraz, molekula honetan σ gainezarketa gurutzatuak kontuan hartu beharrekoak direla frogatzen da. Izan ere, $3\sigma_g$ eta π_u orbitalen inbertsioa gertatuko ez balitz, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2$ konfigurazioa proposatu beharko genuke eta horrela, molekularren paramagnetismoa ezingo genuke azaldu. Bestalde, bateko lotura-ordena (LO=1) egokitzen diogu B₂ molekulari (σ_g eta π_u orbitalak lotzaileak dira eta $2\sigma_u$ orbitala, antilotzailea). Lewis-Gillespie-ren ereduari, sei balentzia-elektroiak horrela kokatzen dira: B...B lotura bakuna bat eta B atomo bakoitzaren inguruan, bikote-bakarti bat. Lotura-ordenean koinziditzen badute ere, beste konparazioak egitean teoria bien artean zerikusirik ez dagoela somatzen da. Izan ere, $(1\pi_u)^1$ eta $(1\pi_u)^1$ lotura-elektroiek ez dute osatzen bikote bat parekatu gabe baitaude. Gainera, Lewis-Gillespie-ren ereduari, lotura bakunak σ motakoak dira. Bestalde, $(1\sigma_g)^2$ eta $(2\sigma_u)^2$ bikoteek ez dute energia bera eta Lewis-en eta Gillespie-ren esanetan, bikote-bakartiak baliokideak dira.

C₂ molekula: zortzi balentzia-elektroi

C₂ espezie diamagnetikoa grafitoaren lurrinean identifikatu da. Molekula honen oinarrizko konfigurazioa elektronikoa $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$ denez, orbital molekularren teoriak biko lotura-ordena (LO=2) egokitzen dio molekula honi. Lewis-en eta Gillespie-ren ustez, molekula honetan C...C lotura bikoitza dago eta C atomo bakoitzaren inguruan bikote-bakarti bat kokatua dago. Beraz, ostera ere, teoria biak bat datoz zenbait alderdietan. Bestalde, $3\sigma_g$ eta π_u orbitalen inbertsioaren beste froga esperimentalak dugu haxe. Hots, inbertsioa ezean, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$ konfigurazioa izango genuke eta molekulak paramagnetikoa izan beharko zuen. Kasu honetan ere, $(1\pi_u)^2$ bikote biak lotura bikoitzakotzat onartuz, lotura nagusia σ gainezarketa ez dela onartu behar dugu. Gainera, $(1\sigma_g)^2$ eta $(2\sigma_u)^2$ bikoteak ez dira baliokideak.

N₂ molekula: hamar balentzia-elektroi

Giro-baldintzetan esistitzen den bigarren periodoko lehen molekula diatomiko homonuklearra dugu N₂ espeziea. Orbital molekularren teoriaren arabera $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$ konfigurazioa oinarrizkoa denez, hiruko lotura-ordena lortzen da. Lewis-ek eta Gillespie-k lotura hirukoitza proposatzen dutenez, teoria biak bat datoz berriro. Gainera, molekula honetan lotura hirukoitza σ bikote batean $((1\sigma_g)^2)$ eta bi π bikoteetan datza $((1\pi_u)^2)$. Hala ere, aurreko kasuetan bezala, $(2\sigma_u)^2$ eta $(3\sigma_g)^2$ bikoteak bakartitzat onartuz, euren baliokidetasun eza hartu behar dugu kontuan.

O₂ molekula: hamabi balentzia-elektroi

N₂ espeziea ez ezik, O₂ molekula ere giro-baldintzetan esistitzen da. Esan bezala, molekula honetarako $3\sigma_g$

8. Lotura kobalentea (II)

eta π_u orbitalen inbertsiorik ez da gertatzen eta, beraz, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^1(2\pi_g)^1$ oinarritzko konfigurazioa dugu. Horrela, Lewis-Gillespie-ren ereduaren arabera azalezina zen paramagnetismoa orbital molekularren ereduaren bidez azal badaiteke. Biko lotura-ordenaren eta lotura bikoitzaren arteko konparaketa oso zaila da kasu honetan. Izan ere, $(1\sigma_g)^2$ bikotea σ loturazkotzat hartuta eta $(1\pi_u)^2$ bikote biak baliokideak izanda, zein da π loturari egokitzen diogun bikotea $(1\pi_u)^2$ bikote biak baliokideak izanik? Egia esan, adibide honen bidez, Lewis-Gillespie-ren ereduaren eta orbital molekularren teoriaren arteko desadostasunak gaineratu nahi dugu.

F₂ molekula: hamalau balentzia-elektroi

F₂ molekula izugarri errektiboa da; izan ere, silizea eta beira erasotzeko gai diren espezie gutxienetako bat da. Orbital molekularren teoriaren arabera, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2$ da oinarritzko konfigurazioa eta, beraz, bateko lotura-ordena du molekula honek (Lewis-ekin eta Gillespie-rekin adostasunean). Molekula honetan π lotura-ordena zero denez, lotura bakuna $(1\sigma_g)^2$ bikote lotzaileari egokitzen zaio.

Ne₂ molekula: hamasei balentzia-elektroi

Ne₂ molekularako $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2(4\sigma_u)^2$ oinarritzko konfigurazioa proposatzen denez, lotura-ordena zero da. Izan ere, molekula hau ez da inolako baldintzen-menpe detektatu. Berriro ere, orbital molekularren teoria molekula honen egonkortasun eza azaltzeko gai da.

1. taulan molekula hauen zenbait lotura-parametro bildu dira. Ikus daitekeenez, lotura-ordena zenbat eta handiagoa izan, lotura-energia hainbat eta handiagoa da eta lotura-distantzia, orduan eta txikiagoa.

1. Taula. Bigarren periodoko molekula diatomikoen lotura parametroak

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
Lewis-Gillespie	Li-Li		$\cdot\text{B}-\text{B}\cdot$	$\cdot\text{C}=\text{C}\cdot$	$\cdot\text{N}\equiv\text{N}\cdot$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}=\text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$	F-F	
rotarako lotura-ordena	1	0	1	2	3	2	1	0
σ lotura-ordena	1	0	0	0	1	1	1	0
π lotura-ordena	0	0	1	2	2	1	0	0
lotura-distantzia (Å)	2.67	-	1.59	1.24	1.09	1.21	1.44	-
lotura-energia (kcal·mol ⁻¹)	24	-	69	140	226	118	37	-

Li₂ molekularren lotura-distantzia azpimarratzekoa da, oso distantzia luzea baita B₂ eta F₂ molekulenarekin konparatuz (hiruretan bateko lotura-ordena dago). Izan ere, hau azaltzeko Li₂ molekulan zehar oso dentsitate elektroniko gutxi hedatzen dela hartu behar da kontuan. Izan ere, π gainezarketarik ez dagoenez, molekularren orbital bete bakarra $1\sigma_g$ dela oroitu behar da.

Eraikitako orbital molekularren diagrama aprobeztatuz, O₂ molekularekin harremanetan daude beste espezie batzuk azter daitezke: hala nola, O₂⁺, O₂⁻ eta O₂²⁻ ioiak. O₂⁺ dioxigenilo katioia baldintza oxidatzaile sendoetan eratzten da. Hamaika elektroiko espezie paramagnetiko honen konfigurazio elektronikoa $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^1$ da. Bestalde, O₂⁻ superoxido ioia O₂ molekularak elektroik bat onartzean eratzten da. Anioi paramagnetiko honen konfigurazioa, beraz, $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^1$ da.

Espezie hauetan elektroien kopurua bakoitia denez, ioi hauek deskribatzeko daukagun erraminta teoriko bakarria orbital molekularren teoria dela azpimarratu behar da. Azkenez, O_2^{2-} peroxido ioia ioia dugu, O_2 molekula bi elektroioi onartzean eratu dena. Beraz, ioi diamagnetiko honen konfigurazio elektronikoa $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^2(2\pi_g)^2$ da.

Laburbiluz, espezie hauen konfigurazio elektronikoa $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(2\pi_g)^n$ da non $1 \leq n \leq 4$ den. 2. taulan espezie hauen lotura-ordenak eta lotura-distantziak O_2 molekularenekin konpara daitezke. Ikus daitekeenez, π elektroioi antilotzaileen kopurua handitzen den heinean, O...O lotura-distantzia gero eta handiagoa da.

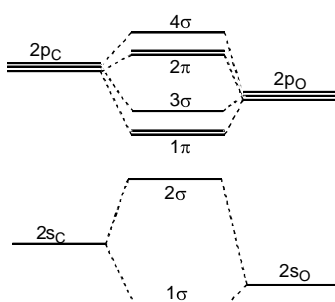
2. Taula. Dioxigeno espezieen lotura parametroak

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
n	1	2	3	4
orotarako lotura-ordena	2.5	2	1.5	1
σ lotura-ordena	1	1	1	1
π lotura-ordena	1.5	1	0.5	0
lotura-distantzia (Å)	1.12	1.21	1.33	1.49

4.7. Molekula diatomiko heteronuklearrak

Makina bat espezie diatomiko heteronuklear ezagutzen badira ere, atal honetan CO, CN^- eta NO^+ espezieak besterik ez ditugu aztertu behar. Kasu hauetan orbital molekularrak eraikitzeko, atomoen elektronegativitate-diferentzia hartu behar da kontuan.

21. irudian CO molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, O atomoa C baino elektronegatiboagoa denez, bere balentzia-orbital atomikoak C-arenak baino egonkorragoak dira. Bestalde, CO molekula koordinatu-ardatzaren jatorriarekiko simetriarik adierazten ez duenez, orbitalak izendatzeko g eta u azpi-indizeak erabili ezin daitezkeela gogoan izan behar da.



21. irudia. CO molekularren orbital molekularren diagrama

Kualitatiboki CO-aren diagrama eta Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 eta N_2 molekuletarako eraikitakoa berberak dira. Dena den, C eta O atomoen partaidetza orbital molekularretan desberdina dela azpimarratu behar da. Hau dela eta, 1σ eta 2σ orbitalen dentsitate elektronikoa O atomoaren inguruan kokatua dago batipat: 1σ orbital lotzaileko nukleoaren arteko lotura-zonaldean eta 2σ orbital antilotzailean, lotura-zonaldeetik urrunduta. Modu berean, 2σ eta 3σ orbitalen dentsitate elektronikoa gehiena C atomoari dagokio: 3σ orbital lotzailekoa lotura-zonaldean kokatua eta 4σ orbital antilotzailekoa, zonalde honetatik kanpo.

Eraikitako diagrama hau CO molekularako ez ezik, CN^- eta NO^+ ioietarako ere baliogarria da. Beraz, espezie isoelektroniko hauen konfigurazioa $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^2(1\pi)^2(3\sigma)^2$ da.

5. Molekula triatomikoen orbital molekularrak

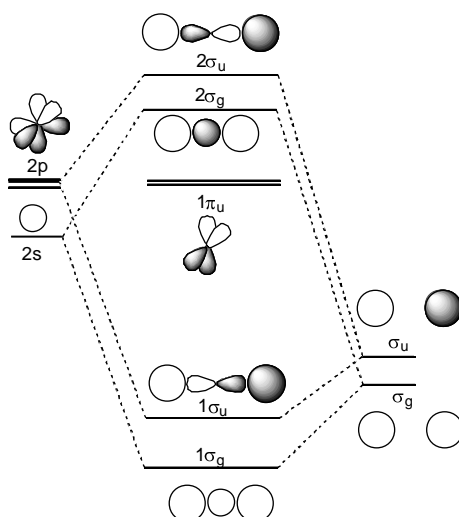
Molekularen atomoen kopurua handitzen den heinean, orbital molekularren kalkulu zehatza gero eta zailagoa da. Betiko legez, arazoari konponbidea emateko kalkulu-metodo ez-zuzenak erabil daitezke molekula polinuklearren orbital molekularren diagramak eraikitzerakoan. **Molekula-pusken metodoa** dugu metodo ez-zuzen horietakoa. Izan ere, molekula zenbait pusketan zatitzen da zeinetarako orbital molekularrak jakinak diren. Ondoren, molekula-pusken orbital molekularrak elkarrekin konbinatzen dira molekula osoarenak lortzeko asmoz. Atal honetan, metodo honetaz baliatuko gara zenbait molekulen orbital molekularren diagramak eraikitzeko.

5.1. Hidruro triatomikoak

Molekula-pusken metodoari heltzeko, molekula triatomiko simple bat aukeratu dugu: **BeH_2 hidruroa**, hain zuzen ere. Lineala denez, molekula hau koordinatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa dela izan behar da gogoan. BeH_2 hidruroa bi puska hipotetikoetan zatituko dugu: alde batera, $\text{H}\cdots\text{H}$ puska eta, bestera, Be puska.

$\text{H}\cdots\text{H}$ pusken orbital molekularren diagrama eta H_2 molekularena antzekoak dira. Izan ere, 2.2.1. atalean esan bezala, S gainezarketa-integralak $\text{H}\cdots\text{H}$ distantziarekiko menpekotasun soila adierazten du. Hots, $\text{H}\cdots\text{H}$ puskan H_2 molekulan baino nukleoaren arteko distantzia luzeagoa denez, σ_g eta σ_u orbitalen energi diferentzia $\text{H}\cdots\text{H}$ puskan H_2 molekulan baino txikiagoa izango da. Hala ere, σ_g orbital lotzaileak σ_u orbital antilotzaileak baino egonkorragoa izan behar du. Bestalde, Be puskarako 2s eta 2p orbital atomikoak hartuko dira kontuan.

22. irudian bi puska hauen konbinazioaren bidez eraikitako orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, $\text{H}\cdots\text{H}$ pusken σ_g eta σ_u orbitalak Be atomoaren 2s eta 2p orbital atomikoak baino egonkorragoak dira. Bestalde, σ_g orbitalarekin konbina daitezkeen orbital atomiko bakarra 2s da, koordinatu-ardatzaren jatorriarekiko simetrikoa den bakarra baita. Halaber, z ardatzarekiko simetria zilindrikoa duenez, σ_u orbitala $2p_z$ orbital atomikoarekin konbina daiteke baina ez p_x eta p_y direlakoekin, azken hauek z ardatzarekiko π simetria adierazten baitute.

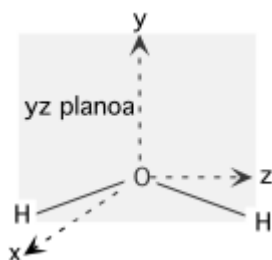


22. irudia. BeH_2 molekularren orbital molekularren diagrama

Gehienetan, nodo-azalen kopurua handituz doan heinean, orbitala gero eta desegonkorragoa da (nodo-azalatan probabilitate-banaketa funtzioa balioa zero da). Hots, $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ eta $2\sigma_u$ orbitalen nodo-azalak 0, 1, 2 eta 3 dira, hurrunez hurren. Izan ere, $1\sigma_g$ orbitala $1\sigma_u$ baino egonkorragoa izateak s-s gainezarketak s-p direlakoak baino eraginkorragoak direla adierazten du. H eta Be atomoen arteko zonaldean nodo-azalik ez dutenez, $1\sigma_g$ eta $1\sigma_u$ orbitalak lotzaileak dira ($1\sigma_u$ orbitalaren nodo-azala Be atomoaren zentrutik pasatzen da). Bestalde, $1\sigma_g$ eta $1\sigma_u$ orbital lotzaileetan H atomoen orbitalek dute partaidetza nagusia eta $2\sigma_g$ eta $2\sigma_u$ orbital antilotzaileetan, Be atomoaren orbitalek. Azkenez, p_x eta p_y orbitalak ez-lotzaile modura jokatzen dutela esan beharra dago, z norabide-ardatza orbital hauen nodo-planoetan baitago.

Orbital molekularren diagrama honen arabera, BeH_2 molekularren konfigurazio elektronikoa $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ da eta, beraz, biko lotura-ordena dagokio ($\text{LO}=2$). Lewis-en eta Gillespie-ren deskribapenean, BeH_2 molekulan bi $\text{Be}\cdots\text{H}$ lotura bakuna baliokideak daude. Orbital molekularren teoriaren arabera, berriz, lotura-bikoteak baliokideak ez izateaz gain, biak hedatzen dira molekula osoan zehar eta bien dentsitate elektronikoa gehiena H atomoen inguruan kokatua dago.

Jarraian beste hidruro triatomiko bat aztertuko dugu: hain zuzen, **H_2O molekula**. Hidruro hau angeluarra denez, molekularren koordenatu-ardatzekiko orientazioa finkatzea dugu premiazko (23. irudia). Aukeratutako orientazioan, molekularren plano yz da. Molekula honek simetria-ardatz bat du, O atomotik pasatzen dena eta molekula bi zatitan moztu duena; hain zuzen, simetria-ardatz honen inguruan 180° ko errotazioa emanda, molekula ez du bere abiapuntuko itxura aldatzen. Hots, $180^\circ=360^\circ/n$ da non $n=2$ denez; beraz, simetria-ardatza biko ordenakoa da eta C_2 ikurraren bidez izendatzen da.



23. irudia. H_2O molekularren koordenatu-ardatzekiko orientazioa

Halaber, H_2O molekulan beste bi simetria-elementu daude: hain zuzen, bi erreflexio-plano. Plano hauek ispilu modura jokatzen dute: hau da, planoaren bi aldeetan dagoena bera da. H_2O molekulan, plano hauek yz eta xy dira. C_2 simetria-ardatza plano bi hauetan dagoenez, planoak σ_v ikurraren bidez izendatzen dira. Hiru hauetaz gain, E identitate-eragiketa hartu behar da kontuan. Eragiketa honen bidez, molekulak ez du aldatzen posizioz ez eta orientazioz. Zer esanik ez, molekula guztiak E simetria-eragiketa daukate gutxienez. Molekula baten simetria-eragiketen taldeari, **talde puntual** deritzen. H_2O molekularena, C_{2v} ikurraren bidez adierazten da. Simetria-motak sailkatzeko **simetria-talde puntualen teoria** matematikoa dago, liburu honetan eztabaidatuko ez duguna (baina konposatuaren kontzeptu aurreratuagoak azaltzeko ezinbestekoa dena).

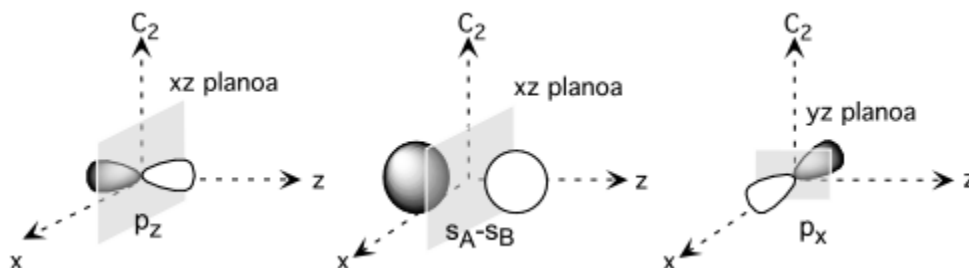
Aztertu ditugun simetria-elementu hauek nahitaezkoak dira orbital molekularren eraikitzeo, S gainezarketa-integrala nuloa izan ez dadin konbinatzen diren orbitalek simetria-elementuekiko jokabide bera izan behar baitute. Orbitalen jokabidea aztertzeo, honela arituko gara. Lehenbizi, molekula-puskak identifikatuko ditugu eta, ondoren, talde puntualari dagozkion simetria-elementuak bilduko ditugu taula batean, konbinatuko diren

orbitalekin batera. Zutabetan antolatuta, orbitalen jokabidea adierazten da simetria-elementu bakoitzarekiko. Hain zuzen, orbitala simetrikoa baldin bada, 1 ikurra idazten da eta antisimetrikoa baldin bada, -1 ikurra. 3. taulan, H₂O molekularen orbitalen jokabidea adierazi da.

3. Taula. H₂O molekularen orbitalen simetria-jokabidea

	C _{2v}	E	C ₂	σ _{v(xz)}	σ _{v(yz)}	
O puska	s	1	1	1	1	A ₁
	p _x	1	-1	1	-1	B ₁
	p _y	1	1	1	1	A ₁
	p _z	1	-1	-1	1	B ₂
H...H puska	s _A +s _B	1	1	1	1	A ₁
	s _A -s _B	1	-1	-1	1	B ₂

Ikus daitekeenez, molekula bi pusketan zatitu dugu: H...H puska, alde batetik eta, bestetik, O puska. Bestalde, taularen eskumaldeko ikurrak orbitalen jokabidea izendatzeko erabiltzen direla jakitea aski da oraingoz. Hots, simetria-eragiketa guztien ondorioz aldatzen ez duten orbitalei (s, p_y eta s_A+s_B) A₁ ikurra dagokie. B₂ ikurraren bidez, C₂ eta σ_{v(xz)} eragiketeriko antisimetrikoak diren orbitalak izendatu dira: hala nola, p_z eta s_A-s_B. Azkenez, p_x orbitalari B₁ ikurra egokitu zaio C₂ eta σ_{v(yz)} eragiketeriko antisimetrikoa baita (24. irudia).

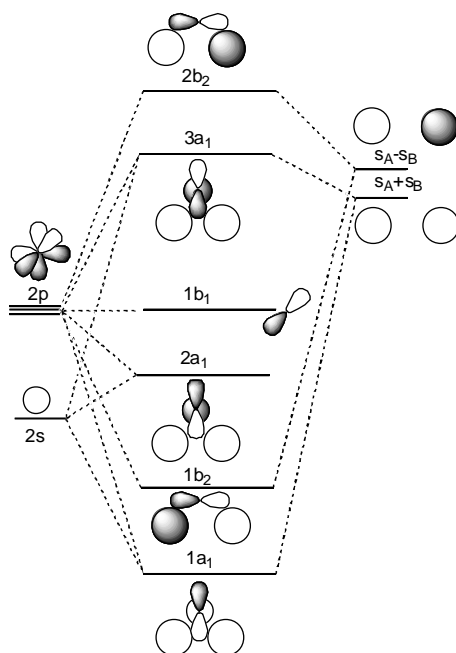


24. irudia. p_z eta s_A-s_B orbitalen C₂ eta σ_{v(xz)} eragiketeriko jokabide antisimetrikoa eta p_x orbitalaren C₂ eta σ_{v(yz)} eragiketeriko jokabide antisimetrikoa

Behin orbitalen simetria-jokabidea finkatuz gero, H₂O molekularen funtsezko taldea hiru azpitaldeetan antolatuta geratzen zaigu: s, p_y eta s_A+s_B orbitalez osatutako A₁ azpitaldea, p_z eta s_A-s_B orbitalez osatutako B₂ azpitaldea eta p_x orbitalaz osatutako B₁ azpitaldea.

25. irudian, H...H eta O pusken konbinazioz eraikitako orbital molekularren diagrama irudikatu da. Ikus daitekeenez, orbitalen ikurtzat azpitaldeenak erabiltzen dira. Halaber, BeH₂ molekularenarekin konparatzen badugu, pusken orbitalen energi mailen kokapena desberdina dela somatzen da. Hain zuzen, O atomoa elektronegatiboena denez, bere orbital atomikoak egonkorrenak dira funtsezko taldean.

Hots, a₁ simetriako orbitaletako egonkorrena 1a₁ da konbinatutako hiru orbitalak fasean baitaude. Hurrengoan, 2a₁ orbitalean, p_y eta s_A+s_B orbitalak fasean daude eta s eta s_A+s_B, oposizioan. Azkenez, bai p_y eta s_A+s_B eta bai s eta s_A+s_B oposizioan daudenez, 3a₁ orbitala hiruetatik desegonkorrena da. Aldi berean, 1b₂ orbitalean p_z eta s_A-s_B orbitalak fasean daude eta 2b₂ orbitalean, oposizioan. Bestalde, 1b₁ orbitalak ez-lotzaile modura jokatzen du.



25. irudia. H₂O molekularen orbital molekularren diagrama

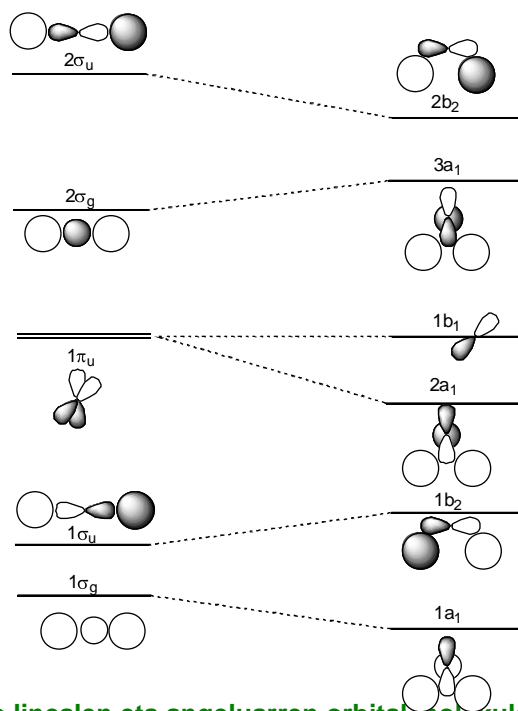
Hau dela eta, zortzi elektroiko H₂O molekularen oinarrizko konfigurazioa $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$ da. $1a_1$ eta $1b_2$ orbitalak lotzaileak dira. Hiru atomoen s orbitalek $1a_1$ orbitalean parte hartzen duten bitartean, $1b_2$ orbitala osatzen duen O atomoaren orbital atomiko bakarra p_y da. Bi bikote hauek eta Lewis-Gillespie-ren ereduan O...H lotura bakuna bietakoak berberetzat onar daitezke. $2a_1$ orbitalaren izaera nagusia ez-lotzailea da, O atomoaren inguruan (y norabidean) baitago (dentsitate elektronikoa gehiena nukleoaren arteko zonaldeetan egon beharrean). Hau dela eta, $2a_1$ eta $1b_1$ bikoteak eta Lewis-Gillespie-ren ereduko bikote-bakarti biak baliokidetzat har daitezke.

5.2. Walsh-en diagramak

Orain arte orbital molekularren diagramak eraikitzeke, molekularren geometria aldeztatik jakina zen. Beraz, oraingoz orbital molekularren teoria ez dugu erabili molekularren esteorekimika aurreratzeko. Jarraian horretan arituko gara.

Molekulen geometria aurreratzeko geometria hipotetiko guztien orbital molekularren diagramak eraiki beharko ziren. Diagrama bakoitzeko molekularren konfigurazio elektronikoa bat lortuko genuenez, molekularren konfiguraziotzat energia gutxienekoa joko genuen. Prozedura hau zehatzena bada ere, metodo ez-zuzenak egon badaude molekularren geometria aurreratzeko. **Walsh-en diagramak** eraikitzea dugu metodo hauetako bat.

Jarraian, edozein AH₂ hidruro triatomikoren geometria aurreratu saiatuko gara, BeH₂ molekula linealaren eta H₂O molekula angeluarraren diagramak konparatuz (26. irudia). Horretarako, ondoko planteamendua egingo dugu. Demagun AH₂ hidruro hipotetiko lineala dugula eta angeluar bilakatzen dela. Zer nolako harreman daude orbital molekularren artean geometria batetik bestera aldatzean?



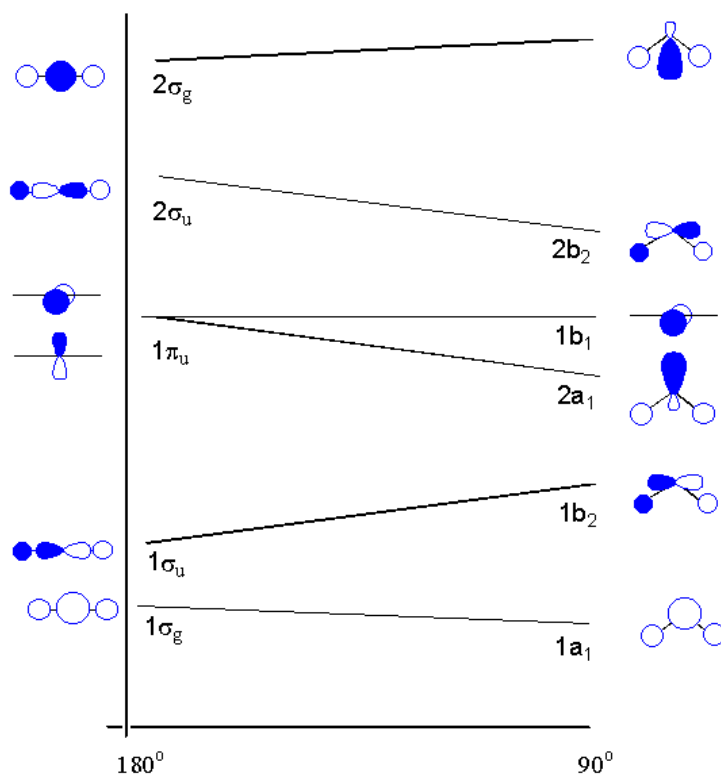
26. irudia. AH₂ hidruro linealen eta angeluarren orbital molekularren arteko harremanak

Harreman hauek finkatzeko, orbital partaideak hartu behar ditugu kontuan. Hots, $1\sigma_u$ eta $1b_2$ orbitalen arteko harremana eta $2\sigma_u$ eta $2b_2$ orbitalen artekoa argi daude. Gainera, molekula linealean gainezarketa eraginkorragoa denez, $1\sigma_u$ orbitala $1b_2$ baino egonkorragoa da eta $2\sigma_u$ orbitala $2b_2$ baino desegonkorragoa da. Halaber, $1b_1$ orbitala eta $1\pi_u$ orbital bat, A atomoaren p_x orbital atomikotik datozela somatzen da erraz. Beraz, gainontzeko harremanak determinatu behar ditugu.

Molekula linealean p_y orbitalak ez du loturan parte hartzen eta $1\pi_u$ orbitala ez-lotzaile modura geratzen da. Molekula y norabiderantz bihurtzean, berriz, p_y orbitala A eta H atomoen s orbitalekin konbinatzen da. Orbital honen gainezarketaren ondorioz lortzen den $1a_1$ orbitala $1\sigma_g$ orbitala baino egonkorragoa da p_y eta s_A+s_B orbitalak fasean baitaude. Arrazoi beragatik, $2a_1$ orbitala $1\pi_u$ orbitala baino egonkorragoa da. Azkenez, $3a_1$ orbitala $2\sigma_g$ orbitala baino desegonkorragoa da p_y eta s_A+s_B orbitalak oposizioan daude eta.

Behin Walsh-en diagramak eraikiz gero, alderdi kualitatiboetaz baliatuko gara AH₂ hidruoen geometria azaltzeko. Hain zuzen, BeH₂ molekula angeluarra izan dadin, $(1a_1)^2$ bikotea egonkortzen dena, $(1b_2)^2$ bikotea desegonkortzen dena baino handiagoa izango beharko zen. Hau gertatzen ez denez, molekula lineala da. Bestalde, lineala izango balitz, H₂O molekula $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$ konfigurazioa izango luke. Walsh-en diagramari begiratuz, argi dago konfigurazio honek $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$ delakoak baino desegonkorragoa dela. Izan ere, molekula bihurtzean $1\sigma_g$ orbitala egonkortzen den neurrian, $1\sigma_u$ orbitala gero eta desegonkorragoa da ($1b_1$ eta $1\pi_u$ orbitalek energi maila bera dute). Beraz, $(2a_1)^2$ bikotearen energian datza H₂O molekularren geometria, $(1\pi_u)^2$ bikotea baino egonkorragoa baita.

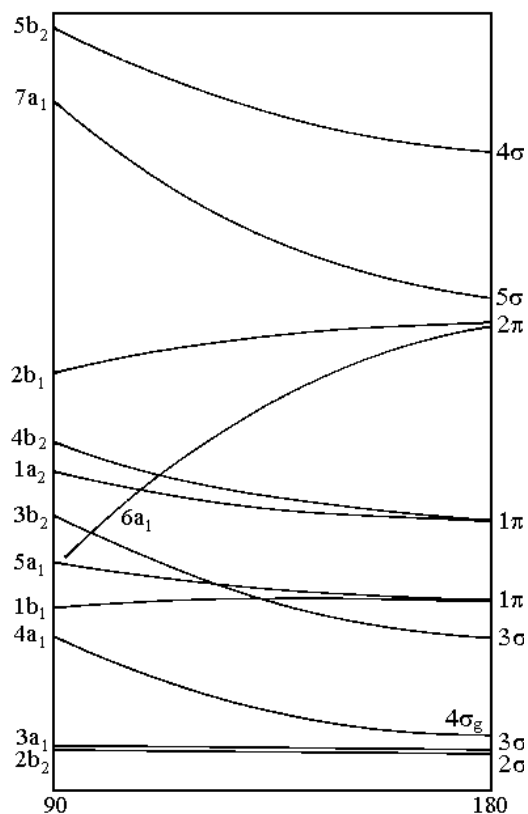
Kalkulu zehatzen bidez, energi maila bakoitzaren H...A...H angeluarekiko aldaketa determina daiteke. 6.28. irudian, horrela eraikitako AH₂ hidruoen diagrama adierazi da. Berez, mota honetakoei deritze Walsh-en diagramak. Zer esanik ez, konfiguraziorik egonkorrena balentzia-elektroien kopuruaren arabera izango da. 27. irudiko Walsh-en diagramaren bidez BeH₂ eta BH₂⁺ bezalako lau elektroiko AH₂ hidruoak ezik, beste guztiak (H₂O eta NH₂⁻, esaterako) angeluarrak direla ondorioztatzen da, datu esperimentalekin adostasunean.



27. irudia. H...A...H angeluarekiko orbitalen energi aldaketa adierazten duen AH_2 hidruoetarako Walsh-en diagrama

5.3. AX_2 molekula triatomikoak

AX_2 molekula triatomikoen funtsezko taldean hamabi orbital daude (atomo bakoitzeko s bat eta hiru p orbitalak, hain zuzen). Hau dela eta, orbital molekularren diagrama eraikitzea askoz zailagoa da. Atal honetan detailetan aritu beharrean, 28. irudiko Walsh-en diagrama komentatu besterik ez dugu egin behar.



28. irudia. X...A...X angeluarekiko orbitalen energi aldaketa adierazten duen AX_2 espezieetarako Walsh-en diagrama

Ikus daitekeenez, AX_2 molekula diagraman hamabi orbital molekularren energi mailen aldaketa adierazi da aurrean. Sakonean ez sartzearren, Walsh-en diagrama honetatik ondorioztatzen dena 4. taulan bilduta dago.

Hots, kalkulu zehatzak egin ondoren, ondokoa determinatzen du orbital molekularren teoriak: hamasei elektroio edo gutxiagoko AX_2 molekulak linealak dira, hamatzortzitik hogeira artekoak, angeluarrak eta hogeitabi edo gehiagokoak, linealak. Ikus daitekeenez, Lewis-Gillespie-ren ereduaren bidez, ondorio berberara ailegatzen da.

4. Taula. H_2O molekularren orbitalen jokabidea

Orbital molekularren teoria			Lewis-Gillespie
BEK	estereokimika	adibidea	Molekula-mota
16	lineala	$BeCl_2, CO_2, NO_2^+$	AX_2
18	angeluarra	NO_2^-	AX_2E
20	angeluarra	OF_2	AX_2E_2
22	lineala	XeF_2, I_3^-	AX_2E_3

BEK=balentzia-elektroien kopurua

6. Beste molekula poliatomikoen orbital molekularrak

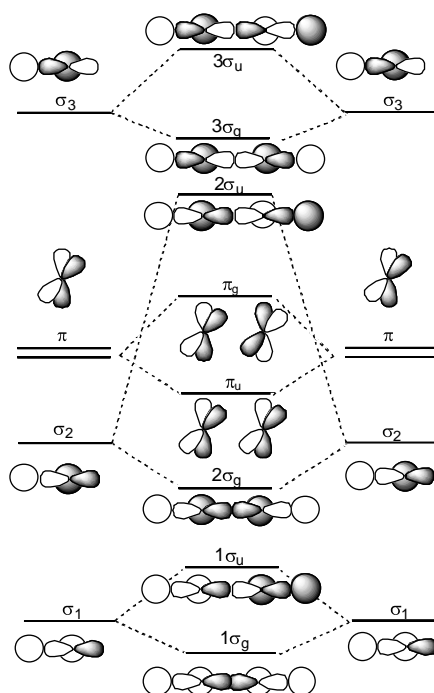
Esan bezala, pusken bidez molekula konplexuagoen orbital molekularren diagramak ere lor daitezke. Adibide gisa, etinoaren (edo azetilenaren, $H-C\equiv C-H$) eta etenoaren (edo etilenoaren, $H_2C=C-H_2$) diagramak eraikiko ditugu atal honetan. Horretarako, molekulak bi puska baliokideetan zatituko ditugu: HC puskak azetilenaren kasuan eta H_2C puskak, etilenoaren kasuan.

6.1. Azetilenaren orbital molekularren diagrama

Azetilenoa molekula lineala da, bi $C\cdots H$ puska baliokideetan zati daitekeena. Pusken diagrama eraikitzeke HF eta LiH hidruoetarako adierazitakoa hartu behar da kontuan. Alabaina, kasu honetan C eta H atomoen elektronegatibitatea parekoa dela oroituz beharra dago. Dena den, kualitatiboki HF eta LiH hidruoen diagramak antzekoak dira. Energi maila behetik gora aipatuz, ondoko orbital molekularrak ditugu: σ_1, σ_2, π (bi) eta σ_3 , besteak beste. Hots, orbital huek konbinatuz 29. irudiko diagrama lortzen da.

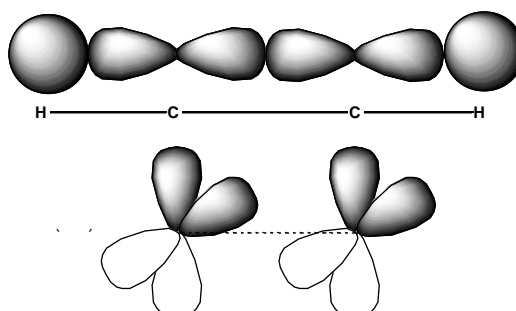
Diagraman hamar orbital molekular eraiki dira, bi σ_1 , bi σ_2 , lau π eta bi σ_3 orbital konbinatuz. Puska bietarako orbital berberak ditugunez, konbinatu beharreko orbitalak bikoteetan hartu dira. Horrela, σ_1 orbital biak erabiliz, $1\sigma_g$ eta $1\sigma_u$ orbitalak lortu dira; σ_2 orbitalen bidez, $2\sigma_g$ eta $2\sigma_u$; eta σ_3 orbitalak konbinatuz, $3\sigma_g$ eta $3\sigma_u$. Aldi berean, π orbital ez lotzaileen bidez, bi π_u orbital lotzaile eta bi π_g orbital antilotzaile eraiki dira.

Ikus daitekeenez, diagrama hau eraikitzerakoan gainezarketa gurutzatuak ez dira kontuan hartu. Gainezarketa gurutzatuak premiazkoak ziren molekula diatomiko batzuetan, s eta p orbitalen arteko energi diferentzia txikia zen eta. Kasu honetan, berriz, kontuan hartu beharreko gainezarketa gurutzatuak σ_1, σ_2 eta σ_3 orbitalen artekoak izango ziren baina orbital hauen arteko energi diferentzia handia da. Hau dela eta, lehen hurbiketa honen bidez lortutako diagrama ontzat hartuko dugu.



29. irudia. H-C≡C-H azetilenaren orbital molekularren diagrama

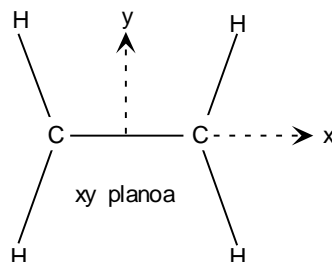
Diagrama honen arabera, azetilenaren oinarrizko konfigurazio elektronikoa $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2$ da. C...H pusketan σ_1 orbitala oso lotzaile sendoa izan arren, $1\sigma_g$ eta $1\sigma_u$ orbitalak lotzaile eta antilotzaile ahulak dira hurrenez hurren. Beraz, $(1\sigma_g)^2$ eta $(1\sigma_u)^2$ bikoteak C...H lotura bakunen elektro-bikotetzat onar ditzakegu. Izan ere, orbital hauen dentsitate elektroniko gehiena C eta H atomoen arteko zonaldeetan kokatzen dela somatzen da. Bestalde, σ_2 orbitala lotzaile oso ahula den bitartean, $2\sigma_g$ orbitala lotzaile sendoa da. Hots, σ_2 orbitalek pusken C...H loturetan partaidetza txikia izan arren, euren konbinazioz lortutako $2\sigma_g$ orbitalak dentsitate elektroniko altua jartzen du C atomo bien arteko zonaldean. Hau dela eta, $(2\sigma_g)^2$ bikotea C...C lotura bakuneko bikotetzat onar daiteke. Azkenez, $(1\pi_u)^2$ bikote biek lotura hirukoitza osatzen dute. Lewis-Gillespie-ren erudian molekula hau azaltzeko (30. irudia), C atomoek s eta p_z orbitalek erabiltzen dituzte sp_z orbital hibridoak sortzeko. Horrela, C...H lotura biak H atomoaren σ orbitalaren eta sp_z orbitalen arteko gainezarketen bidez suertatzen dira, C...C σ lotura, sp_z - sp_z gainezarketa da eta π lotura biak, C atomoen p_x eta p_y orbitalen bidez lortzen dira. Beraz, deskribapen biak oso antzekoak dira.



30. irudia. H-C≡C-H azetilenaren lotura eta estereokimika orbital hibridoaren arabera

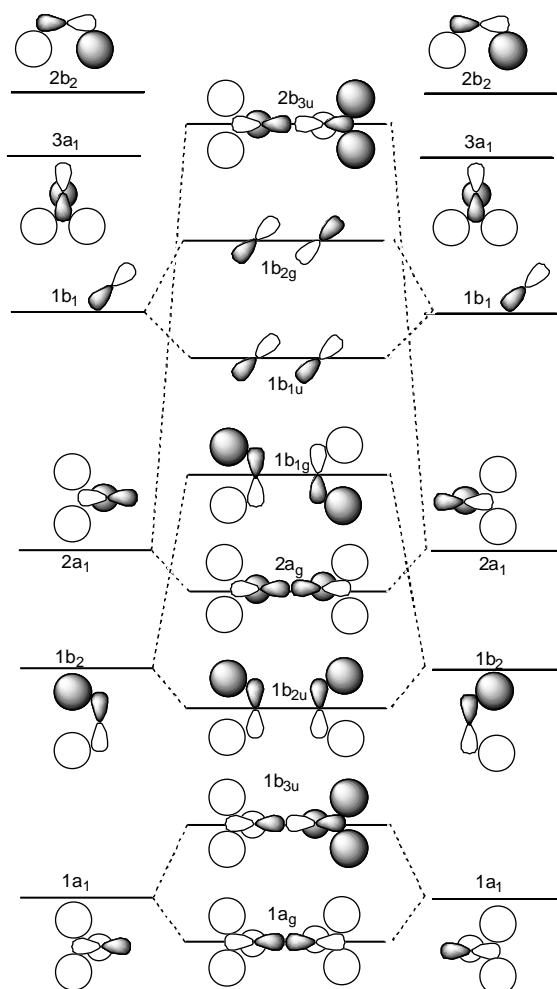
6.2. Etilenoaren orbital molekularren diagrama

Etileno molekula launa da eta H_2C puskek angeluarrak dira. Beraz, etilenoaren diagrama eraikitzeko, H_2C puska angeluarren orbital molekularrak konbinatu behar dira plano berean. Zer esanik ez, H_2C pusken orbitalak H_2O molekula angeluarraren diagrama bezalakoak izango dira, $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$, $1b_1$, $3a_1$ eta $2b_2$ orbitalez osatutakoa (energi maila behetik gora aipatuz). Koordenatu-ardatzekiko orientazioa aldatuko dugunez (31. irudia), erabilitako p orbitalen izaeran aldaketa dagoela hartu behar da kontuan.



31. irudia. $\text{H}_2\text{-C=C-H}_2$ etilenoaren orientazioa

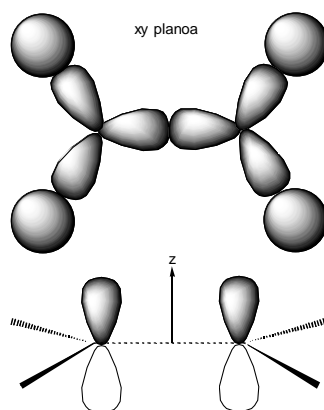
Lortutako diagrama 32. irudian ikus daiteke. Kasu honetan ere ez dira $1a_1$ - $2a_1$ - $3a_1$ eta $1b_2$ - $2b_2$ gainezarketa gurutzatuak kontuan hartu. Diagrama gehiegi ez konplikatzearren, $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$ eta $1b_1$ orbitalen konbinazioz lortzen diren lehen zortzi orbital molekularrak soilik adierazi dira diagramak eta ez $3a_1$ eta $2b_2$ orbitalen bidez lortutakoak.



32. irudia. $\text{H}_2\text{-C=C-H}_2$ etilenoaren lotura eta estereokimika orbital hibridoaren arabera

Diagrama honen arabera, etileno molekularen oinarrizko konfigurazioa $(1a_g)^2(1b_{3u})^2(1b_{2u})^2(2a_g)^2(1b_{1g})^2(1b_{1u})^2$ da (simetria-alderdiak geroago eztaibaidatuko ditugu). $1a_1$ orbitalak H_2C pusketan lotzaile sendoak dira eta euren konbinazioz lortutako $1a_g$ eta $1b_{3u}$ orbitalak lotzaile eta antilotzaile ahulak dira, hurrenez hurren. Beraz, orbitalak biek $C\cdots C$ loturan ere hartzen dute parte. Halaber, $1b_2$ orbitalen bidez π motako gainezarketa ahulak lortzen dira: $1b_{2u}$ eta $1b_{1g}$ orbitalak, hain zuzen ere. Biek bai $C\cdots H$ loturetan eta bai $C\cdots C$ loturan hartzen dute parte. Bestalde, $C\cdots H$ loturetarako lotzaile oso ahulak diren $2a_1$ orbitalen konbinazioz, $2a_g$ orbital lotzailea lortzen da, $C\cdots C$ loturan partaide nagusia dena. Azkenez, puska bien arteko gainezarketaren ondorioz ez lotzaileak ziren $1b_1$ orbitalen konbinazioz, $1b_{1u}$ orbital lotzailea lortzen da, π motakoa dena. Beraz, σ bikoteak $(1a_g)^2$, $(1b_{3u})^2$ eta $(2a_g)^2$ direnez eta π bikoteak $(1b_{2u})^2$, $(1b_{1g})^2$ eta $(1b_{1u})^2$ direnez, bai σ eta bai π lotura-ordenak batekoak dira, $1b_{3u}$ orbitala eta $1b_{1g}$ orbitalak antilotzaileak baitira.

Lewis-Gillespie-ren deskripzioan (33. irudia), C atomoek sp^2 orbital hibridoen bidez eratzen dituzte σ loturak: lau $C\cdots H$ eta $C\cdots C$ bat (hamar elektro). Gainontzeko elektro-bikoteak C atomoaren p_z orbitalen arteko π loturan kokatua dago. Hots, p orbitalak ohiko eran aipatu beharrean, 6.31. irudiko orientazioaren arabera izandetu dira. Deskripzio hau eta orbital molekularren teoriaren arabera konparatuz, $(2a_g)^2$ eta $(1b_{1u})^2$ bikoteak $C\cdots C$ σ eta π loturetakotzat har daitezke, dentsitate gehiena C atomoen arteko zonaldean kokatua baitute. Horrela, gainontzeko bikoteak $C\cdots H$ loturetakoak izango ziren. Beraz, Lewis-Gillespie-ren ereduan guztiz baliokideak diren lau bikote hauek energi maila desberdina dute orbital molekularren teorian. Gainera, $(1a_g)^2$ eta $(1b_{3u})^2$ bikoteak σ motakoak dira eta $(1b_{2u})^2$ eta $(1b_{1g})^2$ bikoteak, π motakoak.



33. irudia. $H_2C=C-H_2$ etilenoaren lotura eta estereokimika orbital hibridoaren arabera

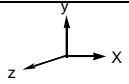
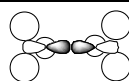
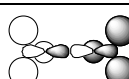
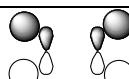
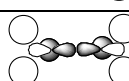
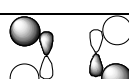
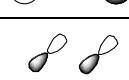
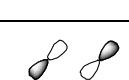
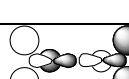
Ikusi bezala, etileno molekularren diagraman simetria-mota berriak sortu dira. Izan ere, etilenoaren molekular H_2C puskek baino simetria-elementu gehiago dituela gaineratu behar da: identitatea (E), hiru biko ordenako simetria-ardatz ($C_2(z)$, $C_2(y)$ eta $C_2(x)$), hiru erreflexio-plano ($\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$ eta $\sigma(yz)$) eta simetria-zentrua bat (i ikurrak izendatzen dena), besteak beste. 5. taulan orbitalen simetria-jokabidea adierazi da elementu hauen arabera.

Simetria-talde puntualen teoriak jokabide-motei ikurrak (A_g , B_{3u} , etabar) egokitzen dizkio. Esan bezala liburu honetan teoria hau eztaibaidatuko ez dugun arren, ondorengo alderdiak besterik ez ditugu azpimarratu behar. Hots, orbitalak izendatzeko σ eta π ikurrak molekular linealak direnean soilik erabili ditugu. Bestalde, g eta u azpi-indizeak molekula simetria-zentrua dutenean erabil daitezke. Hau dela eta, HF, LiH eta CO molekula eta CH puska diatomiko heteronuklearren orbitaletan azpi-indize hauek ez dute inolako zentzurik eta ez H_2O molekula eta H_2C puska angeluarretan ere. Hots, bi H_2C pusken konbinazioz lortzen den etilenoak simetria-

zentrua baduenez, molekula honetan g eta u azpi-indizeak erabiltzen dira.

Simetria-talde puntualen teoriak jokabide-motei ikurrak (A_g , B_{3u} , etabar) egokitzen dizkio. Esan bezala liburu honetan teoria hau eztabaidatuko ez dugun arren, ondorengo alderdiak besterik ez ditugu azpimarratu behar. Hots, orbitalak izendatzeko σ eta π ikurrak molekulak linealak direnean soilik erabili ditugu. Bestalde, g eta u azpi-indizeak molekula simetria-zentrua dutenean erabil daitezke. Hau dela eta, HF, LiH eta CO molekula eta CH puska diatomiko heteronuklearren orbitaletan azpi-indize hauek ez dute inolako zentzurik eta ez H_2O molekula eta H_2C puska angeluarretan ere. Hots, bi H_2C pusken konbinazioz lortzen den etilenoak simetria-zentrua baduenez, molekula honetan g eta u azpi-indizeak erabiltzen dira.

5. Taula. Etileno molekularen orbitalen simetria-jokabidea

	D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(zy)$	
	$1a_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
	$1b_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B_{3u}
	$1b_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}
	$2a_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
	$1b_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}
	$1b_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}
	$1b_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
	$2b_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B_{3u}