

Fizyka Materii Skondensowanej

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>



Wiązania chemiczne i cząsteczki

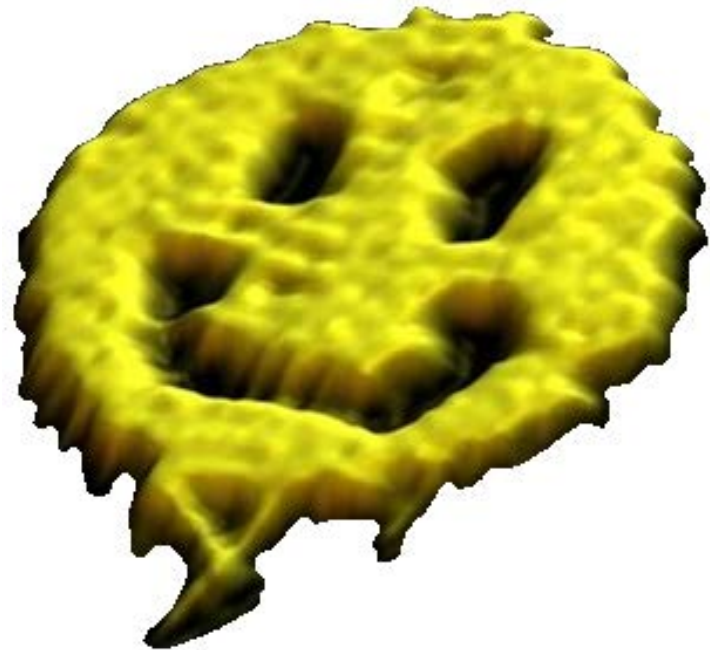
- Orbitale atomowe
 - n – energia
 - l – moment pędu
 - s – spin
- Rydberg: 13,6 eV



"What do you expect, since 90% of all the scientists who ever lived are alive today?"

Optyka - powtórzenie

- Propagacja fali elektromagnetycznej.
- Natężenie fali.
- Oddziaływanie fali e-m z ośrodkiem,
- Odbicie plazmowe,
- klasyczny współczynnik załamania,
- kształt linii widmowych, poszerzenia.



Optyka - powtórzenie

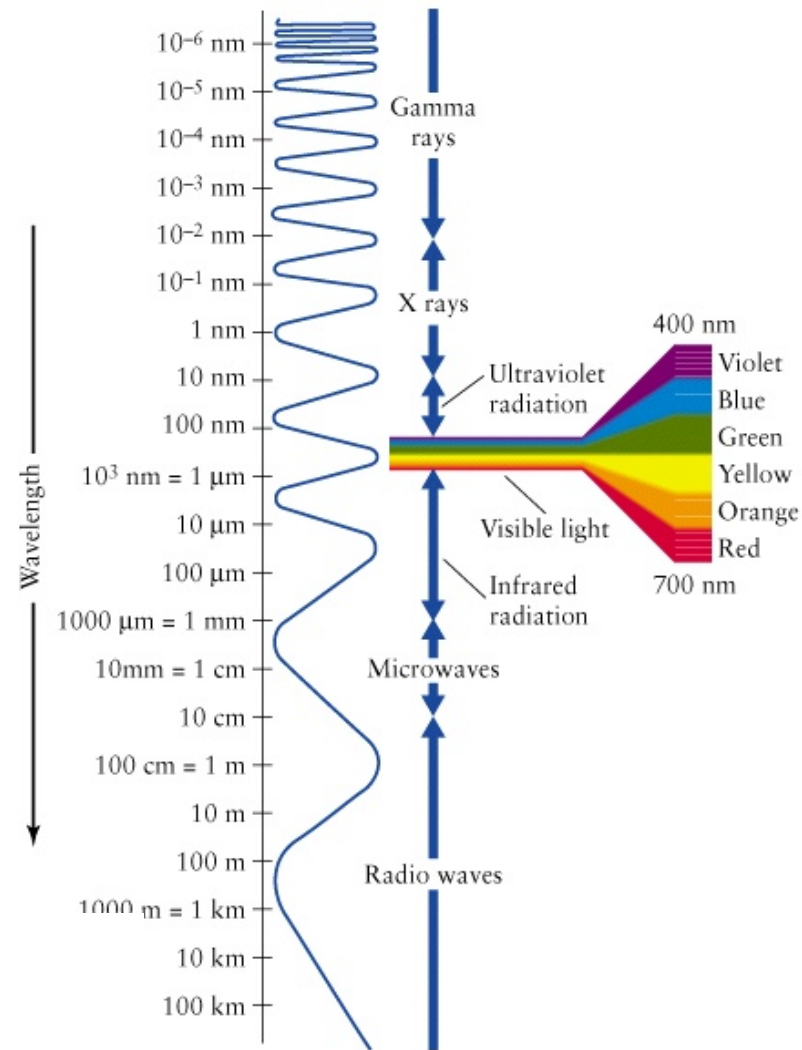
Równania Maxwella:

$$\varepsilon_0 \operatorname{div} \vec{E} = \rho$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j}$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0$$



Optyka - powtórzenie

Fala elektromagnetyczna w próżni	Fala elektromagnetyczna w dielektryku
Równania Maxwella: $\nabla \times \vec{E} = \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ $\nabla \times \vec{B} = \text{rot} \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ Równania falowe: $\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ $\Delta \vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}$ Prędkość fali elektromagnetycznej: $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad c \approx 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ Współczynnik załamania: $n = 1$ $k = \frac{\omega}{c}$	Równania Maxwella: $\nabla \times \vec{E} = \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ $\nabla \times \vec{B} = \text{rot} \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ Równania falowe: $\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ $\Delta \vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}$ Prędkość fali elektromagnetycznej: $v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon}} = \frac{c}{n}$ Współczynnik załamania: $n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu \varepsilon}$ $k = \frac{n \omega}{c}$

Optyka - powtórzenie

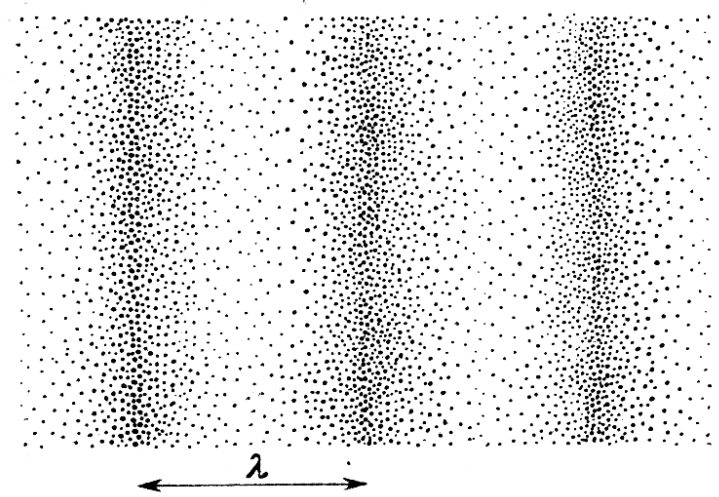
Fala elektromagnetyczna w próżni	Fala elektromagnetyczna w dielektryku
Równania Maxwella: $\nabla \times \vec{E} = \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	Równania Maxwella: $\nabla \times \vec{E} = \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$
Ale w jaki sposób ośrodek oddziałuje z falą elektromagnetyczną? Czy ϵ (a więc n) jest stałe?	
Równanie Laplasa dla $\vec{E}$: $\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ Równanie Laplasa dla $\vec{B}$: $\Delta \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}$ Prędkość fali elektromagnetycznej: $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad c \approx 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ Współczynnik załamania: $n = 1$ $k = \frac{\omega}{c}$	Równanie Laplasa dla $\vec{E}$: $\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ Równanie Laplasa dla $\vec{B}$: $\Delta \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}$ Prędkość fali elektromagnetycznej: $v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \mu \epsilon}} = \frac{c}{n}$ Współczynnik załamania: $n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu \epsilon}$ $k = \frac{n \omega}{c}$

Klasyczny model współczynnika załamania

Np. propagacja fali w plazmie:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + 0 + 0 = \frac{q\vec{E}}{m} e^{i\omega t}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{swobodne ładunki}$$



- zjonizowane gazy, (np. w lampach gazowych, w atmosferach gwiazd i jonosferach planet),
- plazma,
- plazma w ciele stałym - czyli gaz swobodnych nośników znajdujący się w metalach lub półprzewodnikach,
- ciecze - jak elektrolity czy roztopione przewodniki.

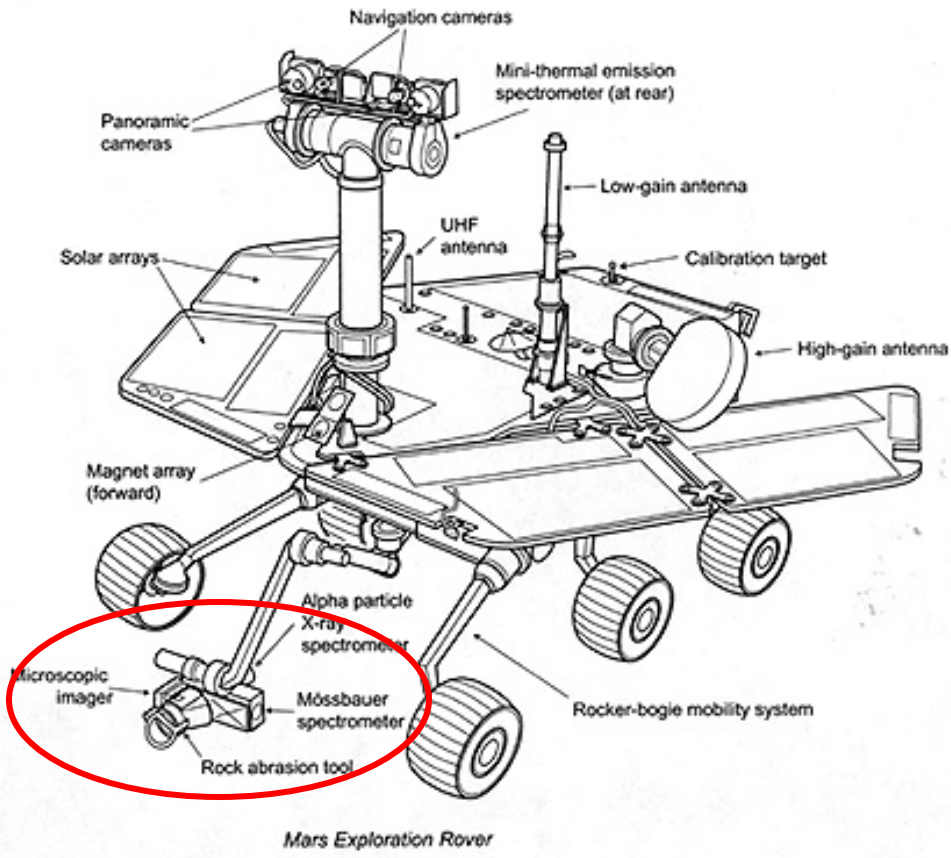
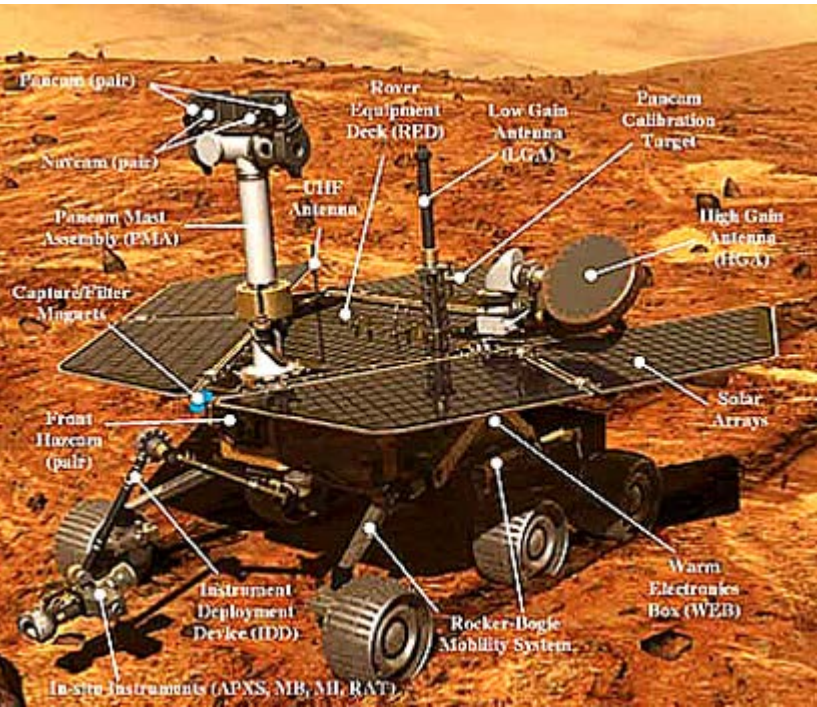
Rozwiązanie dla stanu ustalonego:

$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

Klasyczny model współczynnika załamania

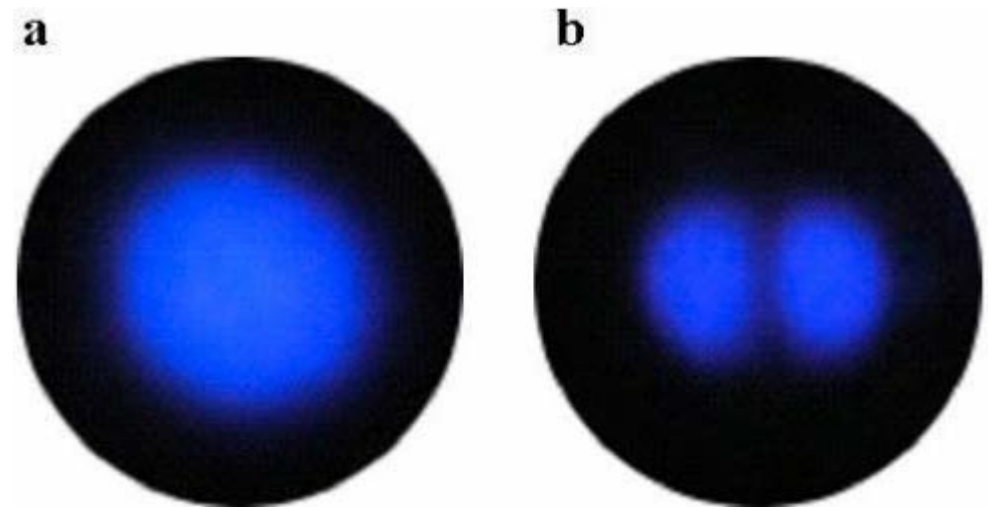
Zjawisko Mossbauera

Spitit i Opportunity



Atom - powtórzenie

- Orbitale atomowe
 - n – energia
 - l – moment pędu
 - s – spin
- Rydberg: 13,6 eV



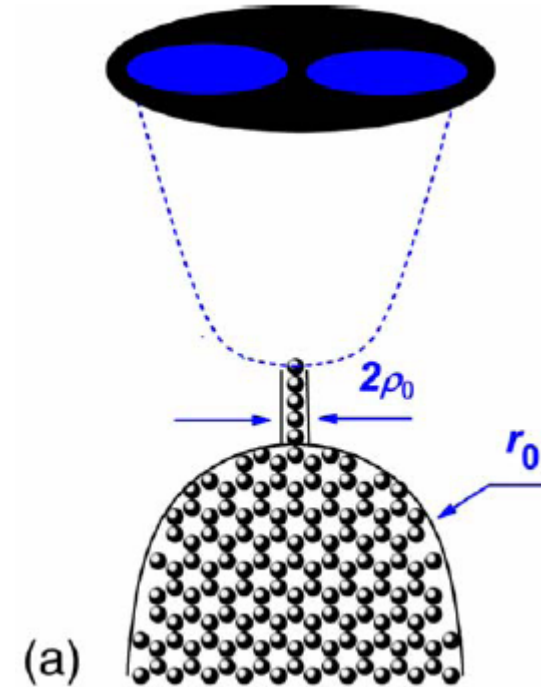
The first detailed images of atoms show various arrangements of the clouds of electrons surrounding a carbon atom. A and B depict two different arrangements of the electron clouds.

Image Credit: Kharkov Institute for Physics and Technology

Igor Mikhailovskij, PRB 2010

Atom - powtórzenie

- Orbitale atomowe
 - n – energia
 - l – moment pędu
 - s – spin
- Rydberg: 13,6 eV



Igor Mikhailovskij, PRB 2010

Cząsteczki

Hamiltonian wieloelektronowy

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 -$$

i, j – elektrony
 N, K – atomy

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Cząsteczki

Hamiltonian wieloelektronowy

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R})$$

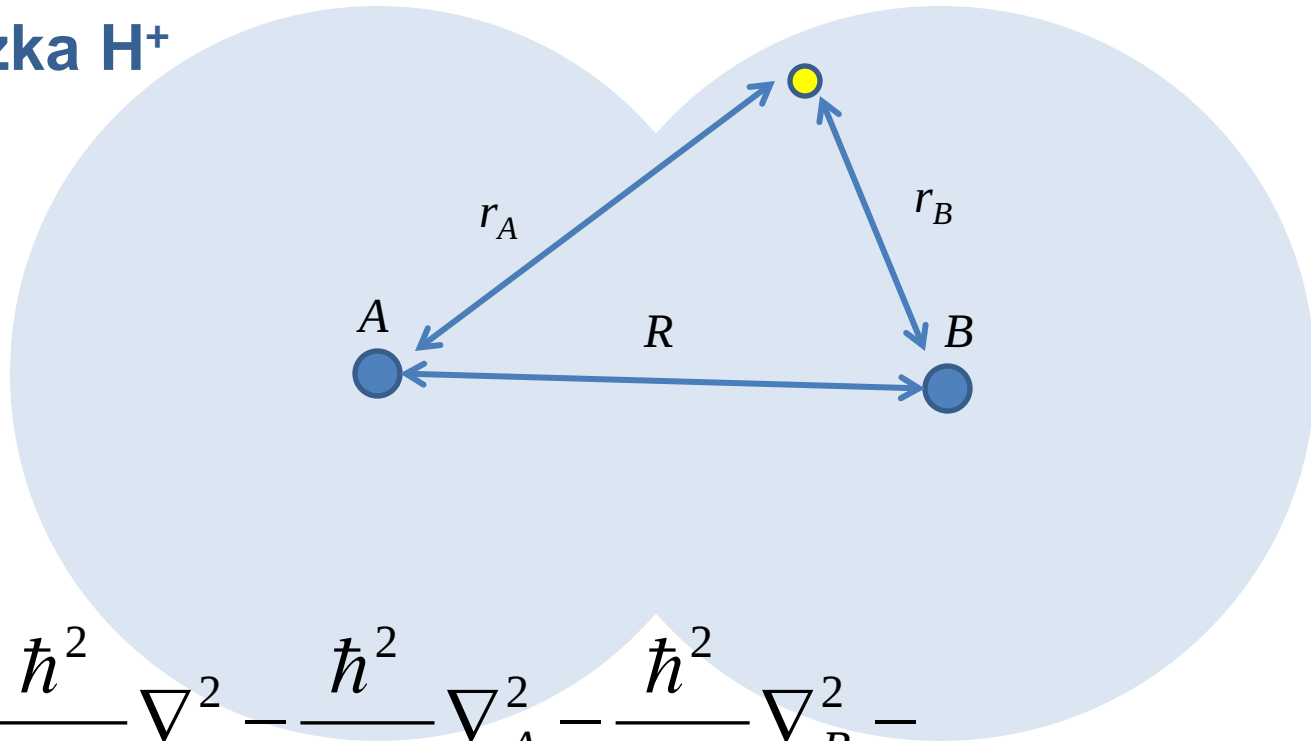
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|}$$



Cząsteczki

Przykład: cząsteczka H^+

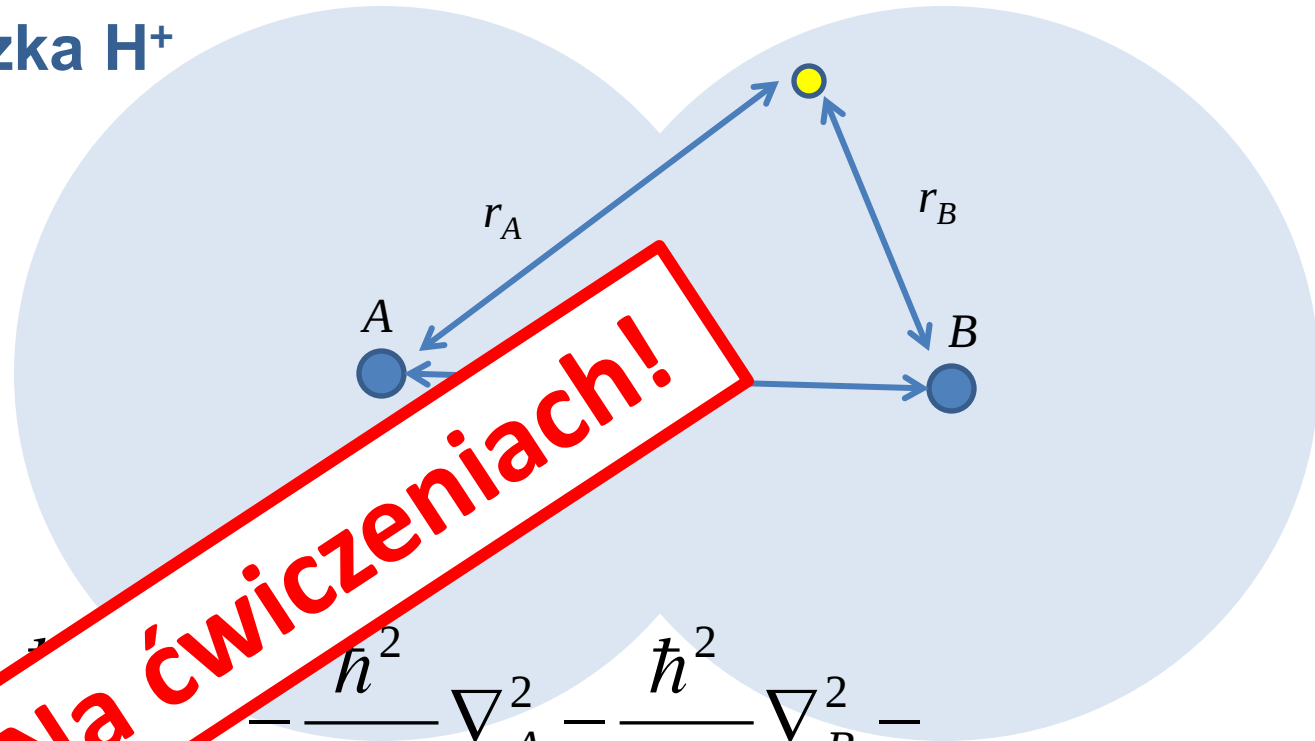


$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_B^2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Cząsteczki

Przykład: cząsteczka H^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_B^2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Cząsteczki

Hamiltonian wieloelektronowy

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 -$$

i, j – elektrony
 N, K – atomy

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Cząsteczki

Hamiltonian wieloelektronowy

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

Najpierw szukamy rozwiązanie hamiltonianu dla danej konfiguracji atomów (gdy jądra się nie poruszają). Jest to tzw. hamiltonian elektronowy.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \cancel{\hat{T}_N} + V(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \cancel{\sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2}$$

Dalej budujemy nasze szukane funkcje z tak otrzymanych funkcji elektronowych zawierających oddziaływania elektron-jądro, elektron-elektron i energię kinetyczną T_e .

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Cząsteczki

Przybliżenia

Jądra atomowe są dziesiątki czy nawet setki tysięcy cięższe od elektronów, więc jądra poruszają się znacznie wolniej niż elektrony.

Jądra nieskończenie ciężkie – pomijamy energię kinetyczną jąder

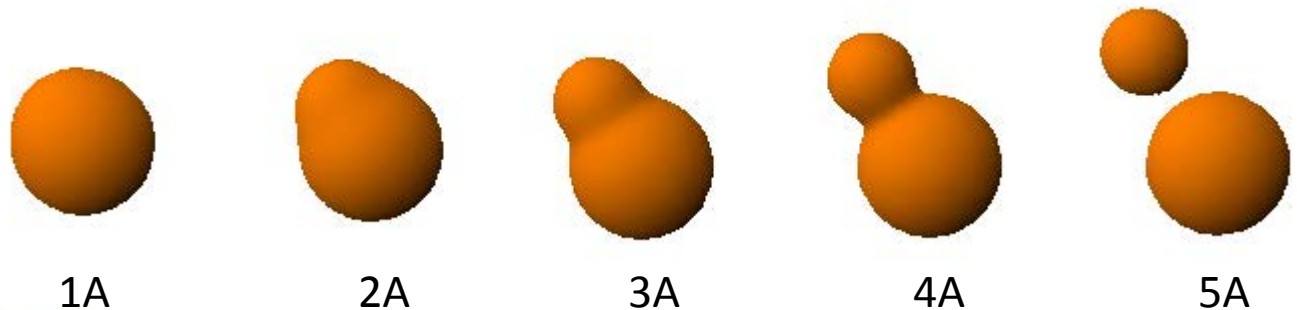
$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$\vec{R}$ - traktujemy jako ustalony parametr

k – zbiór liczb kwantowych charakteryzujących dany stan elektronowy

$E_{el}^k(\vec{R})$ – energie elektronowe różnych stanów k jako funkcje położenia jąder

$T_N = 0$



Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + \\ \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$

Stany elektronowe są przemieszane. Ze względu na ruch jąder nie można cząsteczce przypisać określonego stanu elektronowego.

Ruch elektronów w ustalonej konfiguracji jąder.

Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 1: adiabatyczne.

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu Ψ_{el}^n pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator T_N działając na Ψ_{el}^n nie przeprowadza jej w inną funkcję Ψ_{el}^n , $n \neq k$

Cząsteczki

Przybliżenia

Rozwijamy funkcję falową na szereg: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} +$$

~~$$\sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$~~

Przybliżenie 1: adiabatyczne.

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu Ψ_{el}^n pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator T_N działając na Ψ_{el}^n nie przeprowadza jej w inną funkcję Ψ_{el}^n , $n \neq k$

Cząsteczki

Przybliżenia

i, j – elektrony

N, K - atomy

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Cząsteczki

Przybliżenia

i, j – elektrony

N, K - atomy

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Przybliżenie 2:

Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

Cząsteczki

Przybliżenia

i, j – elektrony

N, K - atomy

~~$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) + \chi^n(\vec{R}) \int \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_N \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = E \chi^n(\vec{R})$$~~

Każdemu stanowi elektronów odpowiada określony stan jąder.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Przybliżenie 2:

Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Jądrowe funkcje falowe

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R})\Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Przybliżenie 2:

Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronowej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

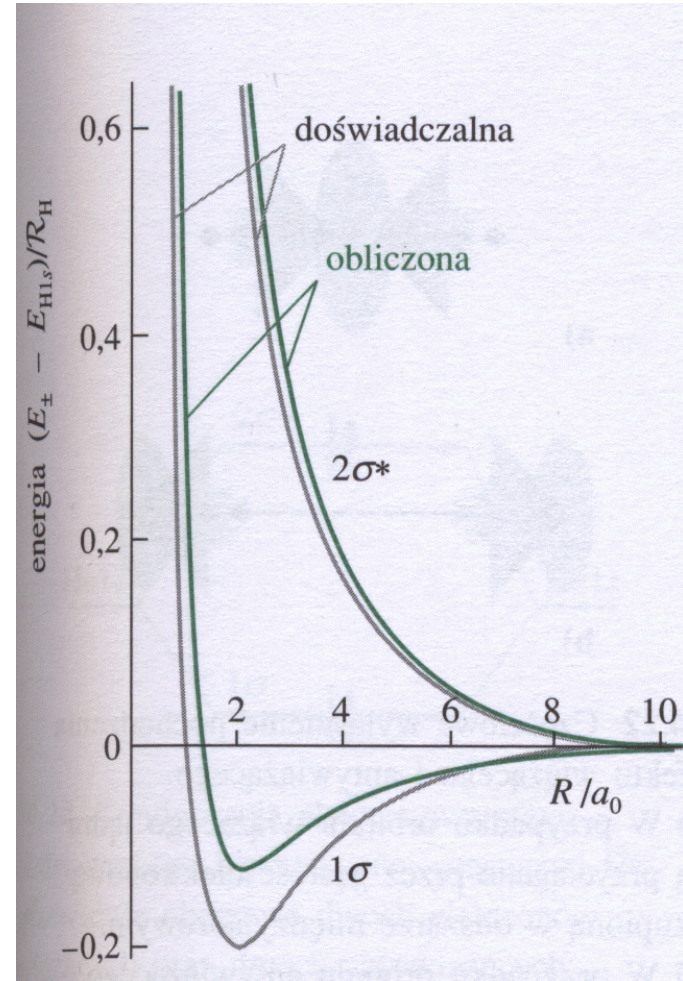
Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Ostatecznie więc ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię stanu elektronowego i dlatego mówi się zwykle, że zależność $E_{el}^n(R)$ wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie jest spełnione gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zbliżają się.



Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

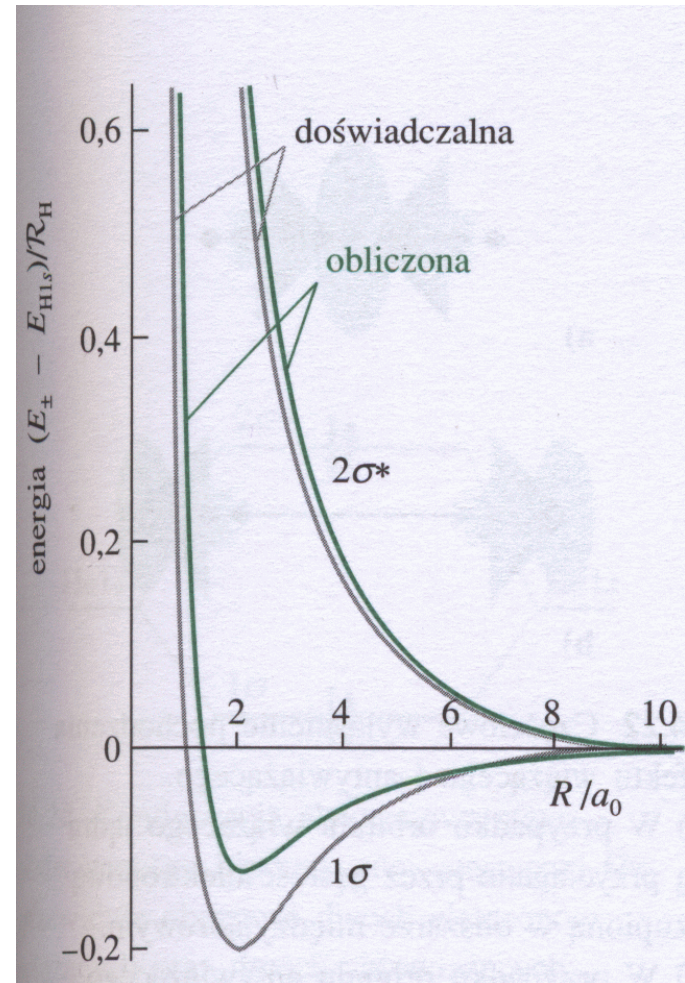
Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi(\vec{R}) = \chi_{osc}(R)\chi_{rot}(\theta, \varphi)$$

$$E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el} \chi_{osc} \chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$



Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]$$

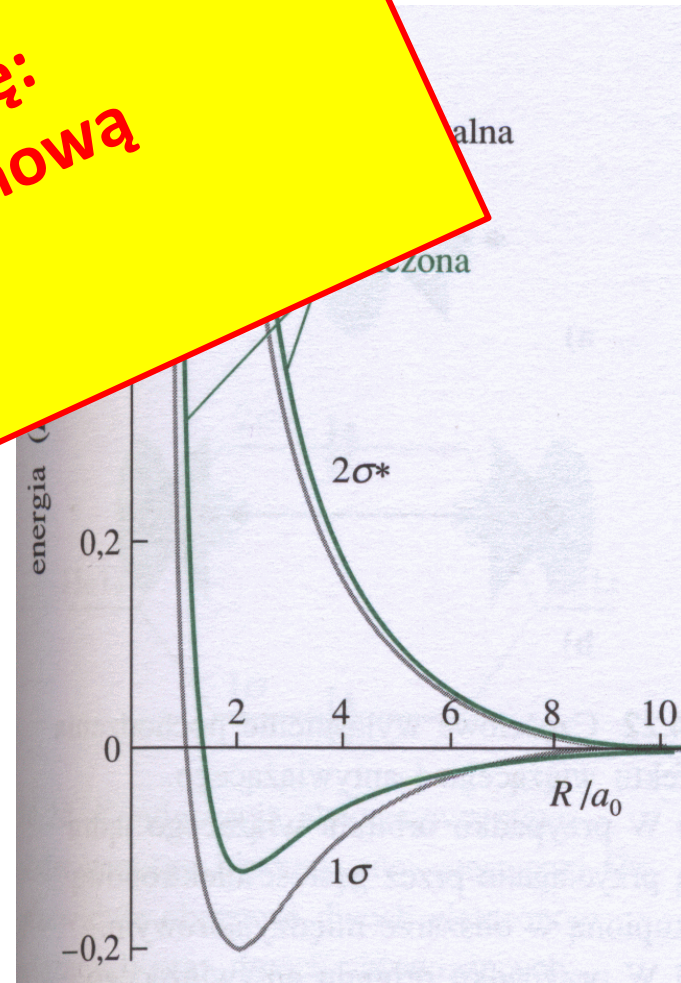
Operatory działają na
możemy rozdzielić

Po kolei zajmujemy się:

- Strukturą elektronową
- Rotacjami
- Oscylacjami

$$\Psi = \chi_{el} \chi_{osc} \chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$



Struktura elektronowa

Struktura elektronowa cząsteczek $E_{el}^n(R)$

Elektronowe równanie Schrödingera uwzględnia ruch wszystkich elektronów zawartych w cząsteczce, oddziaływujących wzajemnie ze sobą i z nieruchomymi jądrami.

Najważniejsze jest oddziaływanie elektrostatyczne i tylko to uwzględniamy. Pozostałe oddziaływania możemy uwzględnić rachunkiem zaburzeń.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{T}_i + \sum_i V_i + \sum_{i < j} V_{ij}$$

Energia kinetyczna

Oddziaływanie z jądrami

Oddziaływanie elektronów ze sobą

Metoda pola samouzgodnionego

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Energia potencjalna i -tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

Funkcje własne: iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych

Energie własne: suma energii poszczególnych elektronów

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

Energie własne: suma energii poszczególnych elektronów

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

Energia potencjalna i -tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Funkcje własne: iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych

Jednoelektronowa funkcja falowa nazywana orbitalem molekularnym

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

• Najpierw postulujemy U_i^0 i znajdujemy orbitale molekularne. Mając orbitale molekularne obliczamy nową postać potencjału U_i^1 , następnie nowe orbitale molekularne U_i^2 itd.

• Mimo uproszczeń problem bardzo trudny i możliwy do rozwiązania tylko na drodze numerycznej.

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r}_i)$$

Orbital molekularny da się w przybliżeniu przedstawić w postaci kombinacji liniowej atomowych funkcji, czyli orbitali atomowych φ_A , z których każdy opisuje inny stan tego samego i -tego elektronu, gdy znajduje się on w pobliżu jądra atomu A.

$$|c_A^i|^2$$

prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu A-tego atomu.

Metoda pola samouzgodnionego

Metoda orbitali molekularnych (MO)

Dla każdego orbitalu atomowego φ_A początek układu współrzędnych jest w innym punkcie (orbitale są centrowane na różnych jądrach atomowych). Metodę tę nazywa się **LCAO-MO** (**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbital).

„Teoretycznie” można brać dowolne kombinacje orbitali atomowych, ale w rzeczywistości bierzemy pewne „właściwe” (wynikające z symetrii układu – teoria grup).

Elektronowa funkcja falowa w postaci iloczynu orbitali molekularnych nie jest ścisłą funkcją własną hamiltonianu, ponieważ nie uwzględnia korelacji ruchów elektronów.

Można tę funkcję poprawić przez dodanie wyrazów odpowiadających kombinacjom innych orbitali atomowych (innym konfiguracjom atomowym). Metoda ta nosi nazwę oddziaływania konfiguracji – **CI** (**C**onfiguration **I**nteraction)

W najdokładniejszych obliczeniach elektronowa funkcja falowa dla stanu podstawowego cząsteczki wodoru H₂ uwzględnia 100 konfiguracji atomowych (W. Kołos).

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r}_i)$$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Skoro jądra są jednakowe: $|c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$

$$\Psi_+ = N_+ (\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\Psi_- = N_- (\varphi_A - \varphi_B)$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r}$$

Całka przekrycia

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

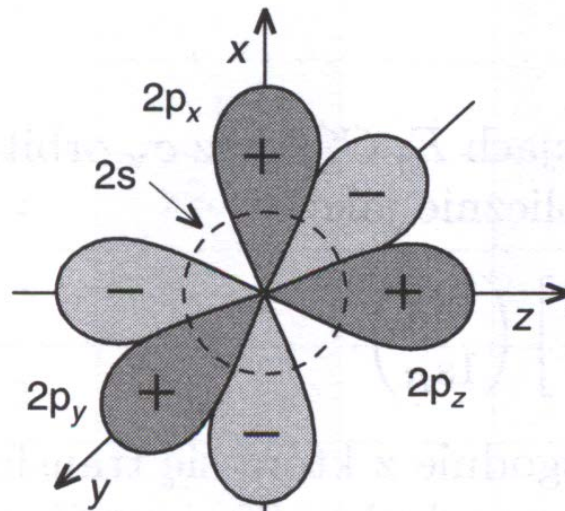
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

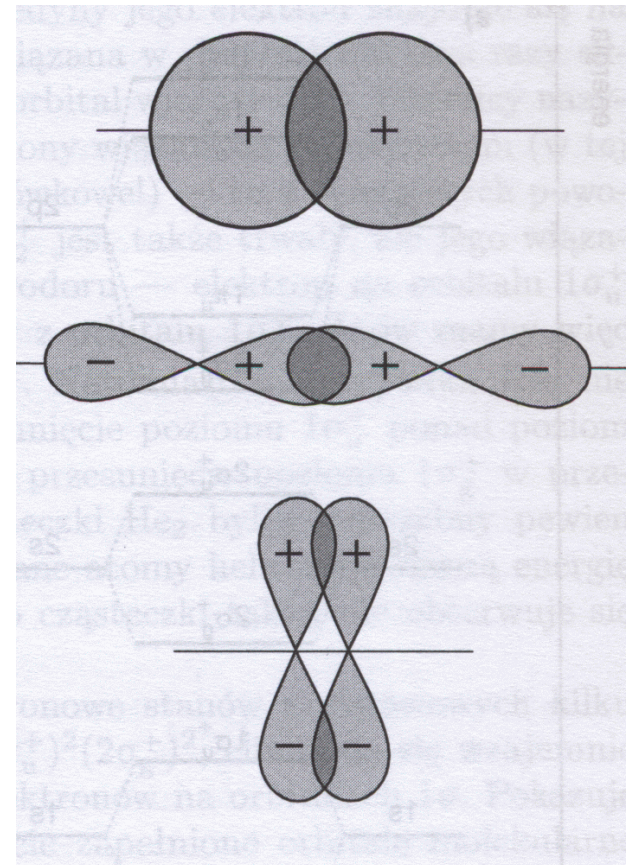
Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{Całka przekrycia}$$



P. Kowalczyk



Cząsteczki

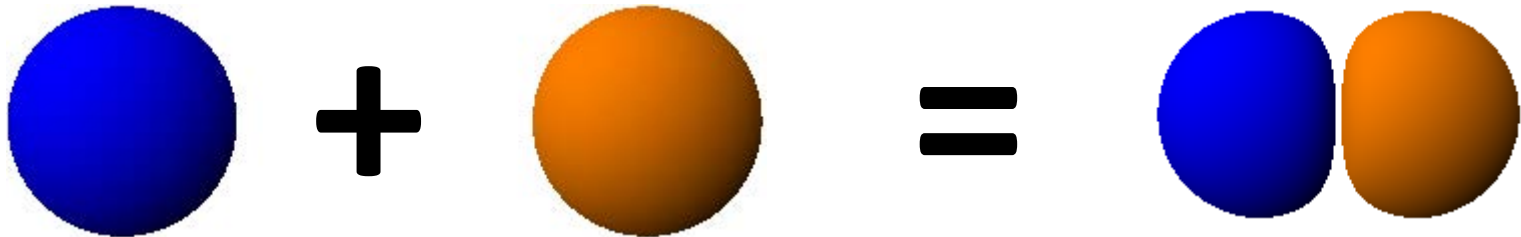
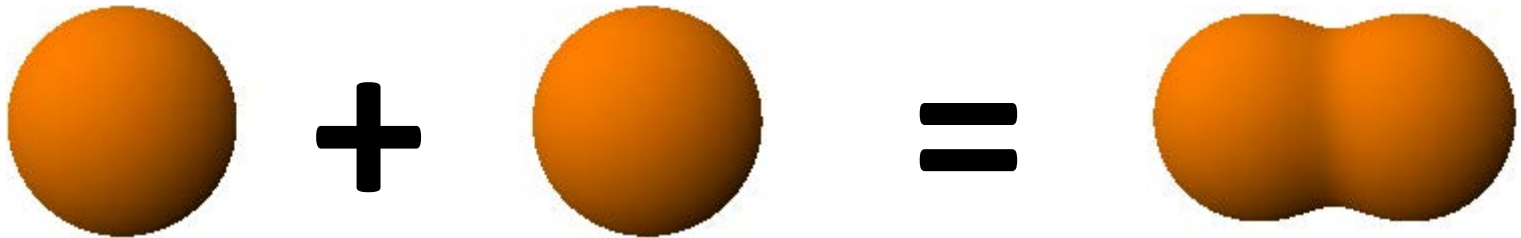
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{Całka przekrycia}$$

Orbital ☐



12 A

3 A

Cząsteczki

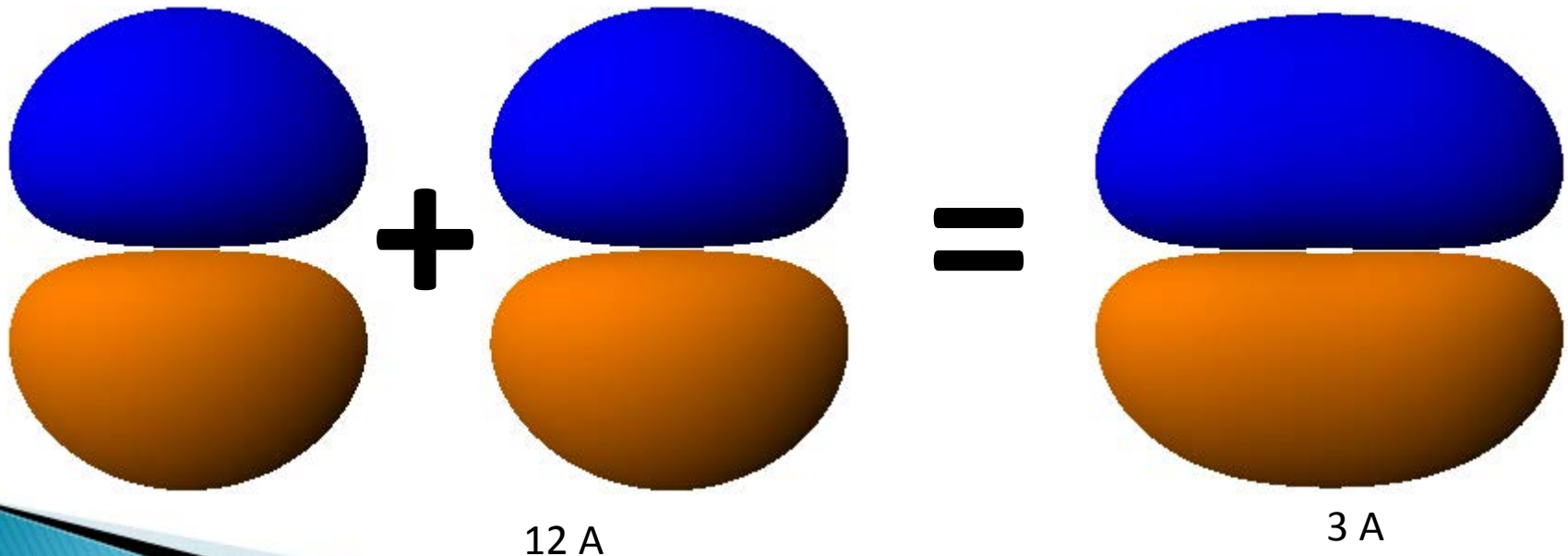
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{Całka przekrycia}$$

Orbital ☐



Cząsteczki

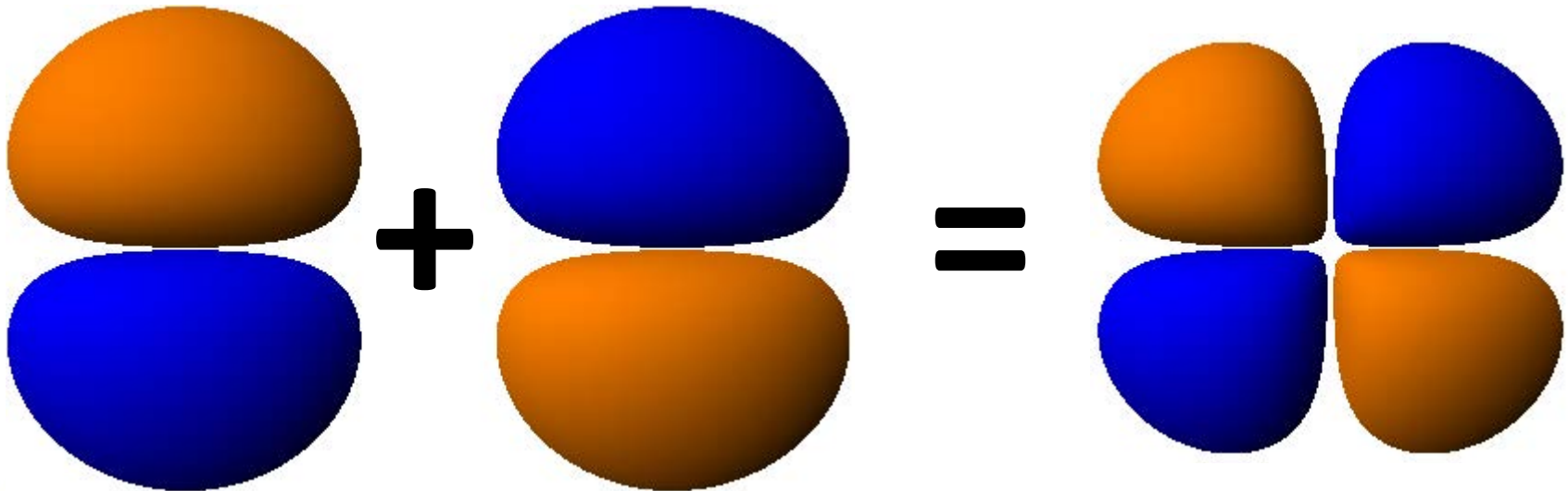
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

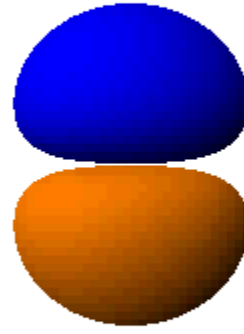
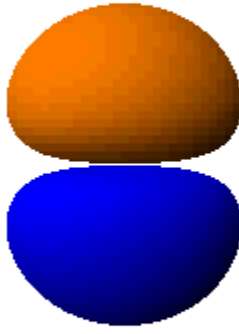
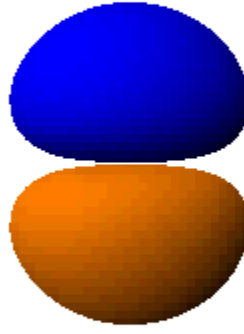
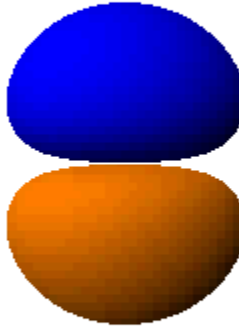
$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{Całka przekrycia}$$

Orbital ☐



12 A

3 A



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia



$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm} \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_{+} = \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{2(1+S)}$$

$$\varepsilon_{-} = \frac{H_{AA} - H_{AB} - H_{BA} + H_{BB}}{2(1-S)}$$

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

Cząsteczki

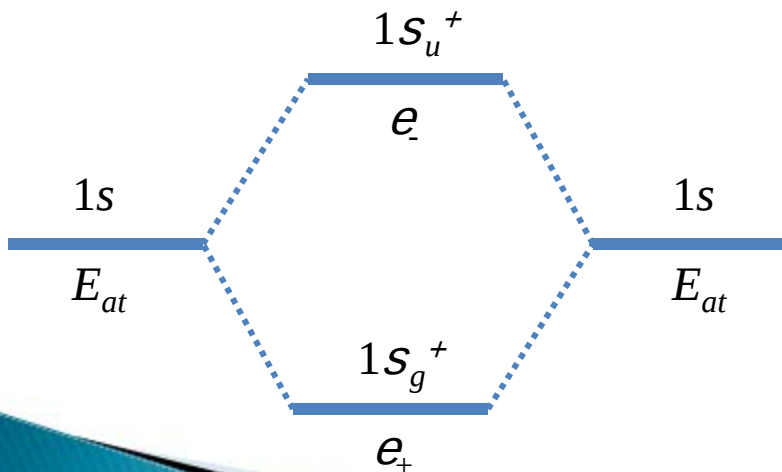
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia



$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm} \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1 + S}$$

Orbital wiążący

$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1 - S}$$

Orbital antywiążący

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

Cząsteczki

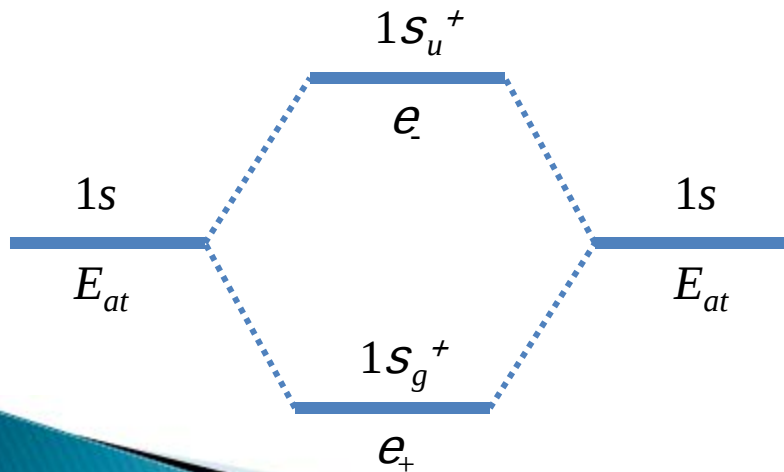
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0$$

Całka przekrycia



Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$
- $\lambda = 0$ – tzw. orbitale σ . Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – tzw. orbitale π . Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- g – gerade parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- u – ungerade nieparzyste.
- $\pm$ - symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

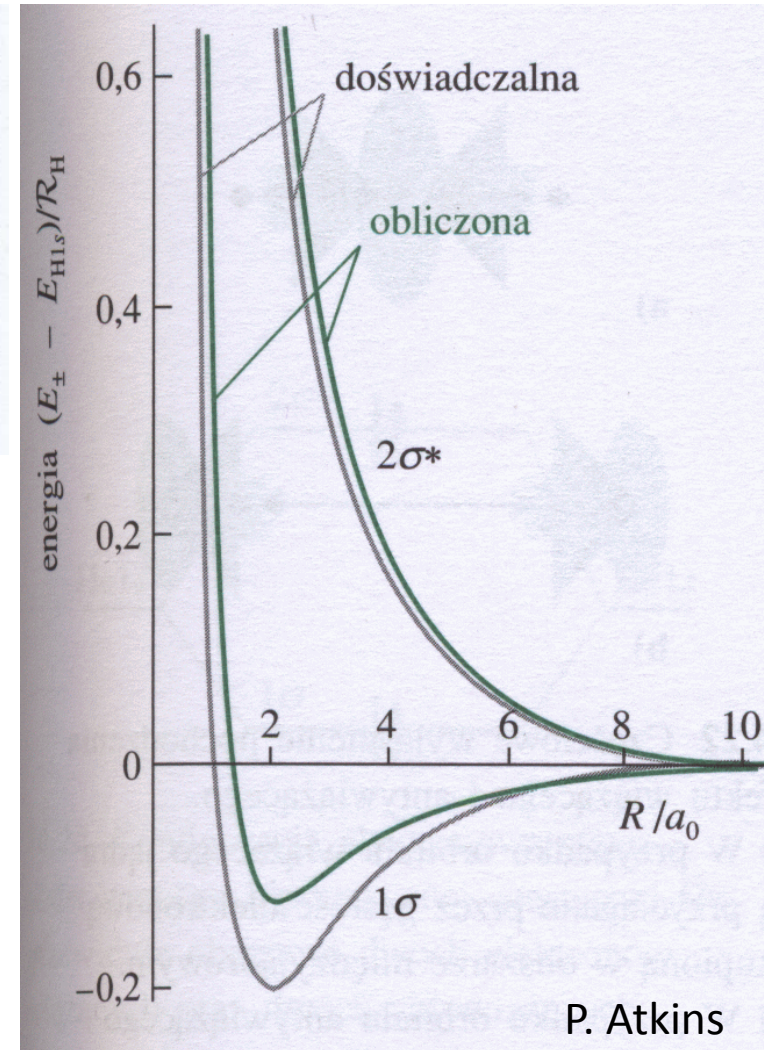
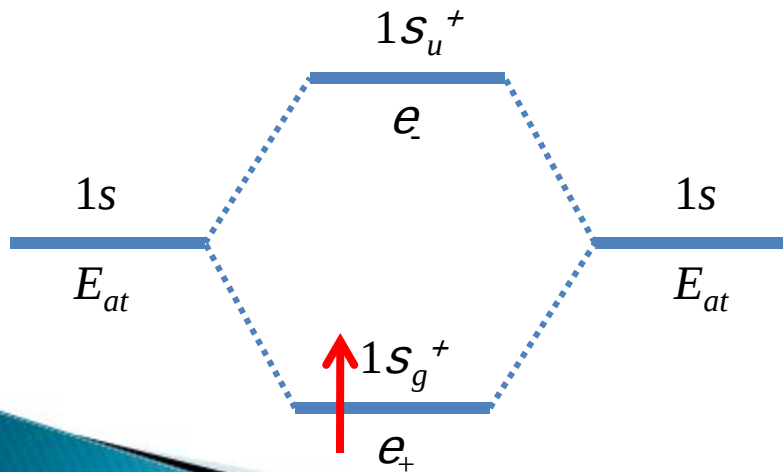
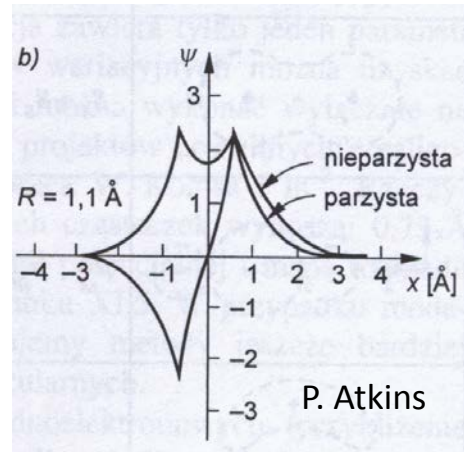
Cząsteczki

Jon H_2^+

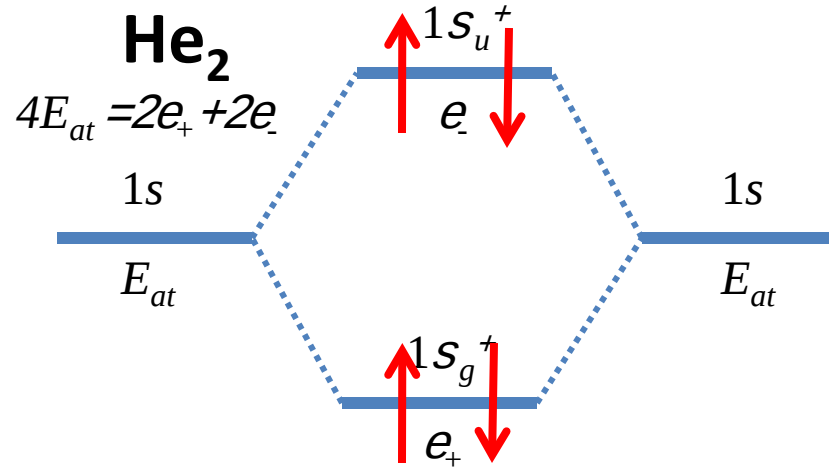
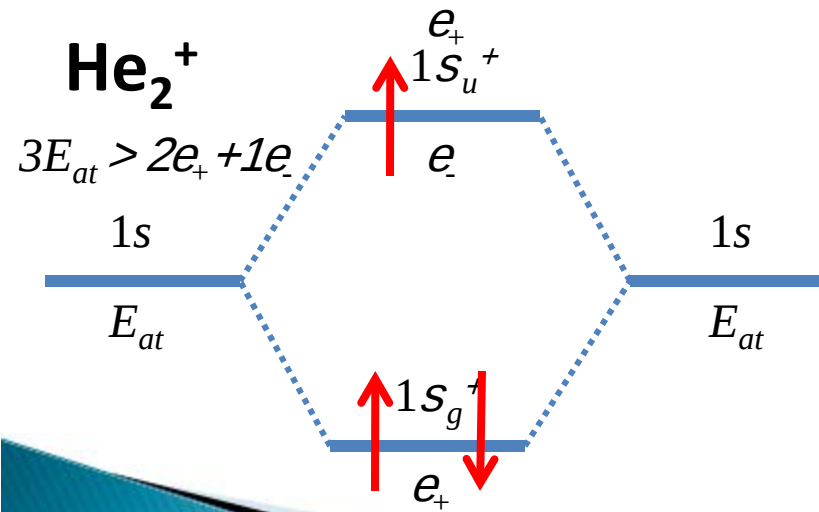
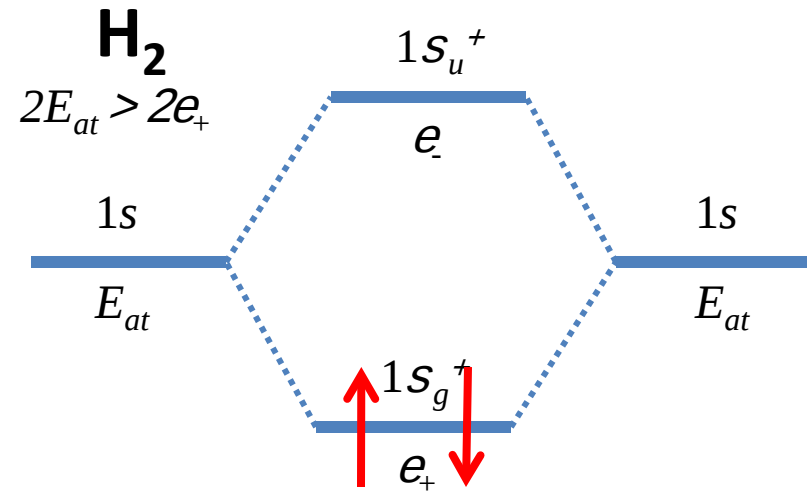
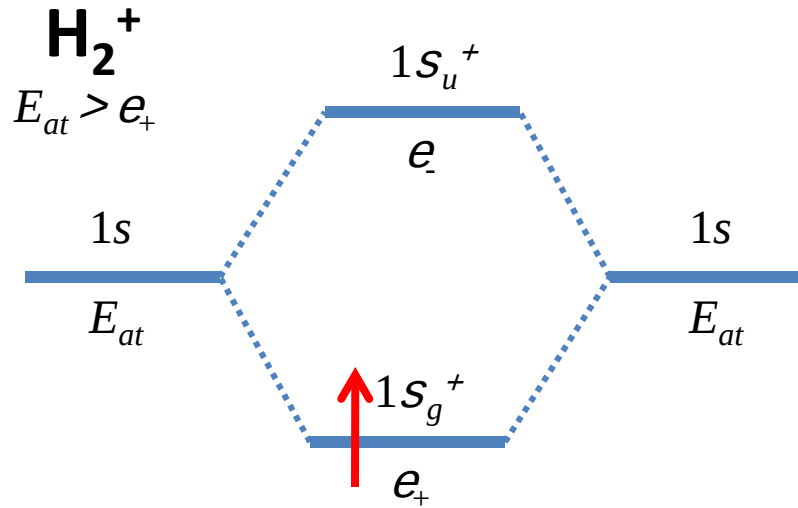
Funkcje próbne atomu wodoru

$$\Psi_+ = N_+ (1s_A + 1s_B)$$

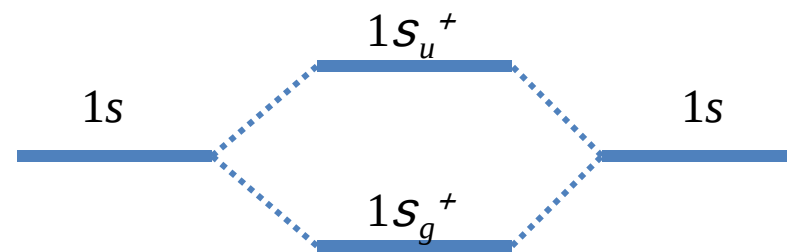
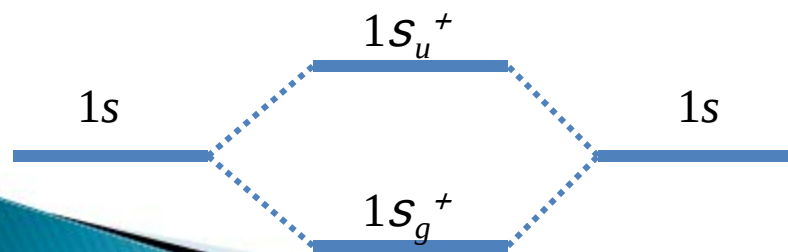
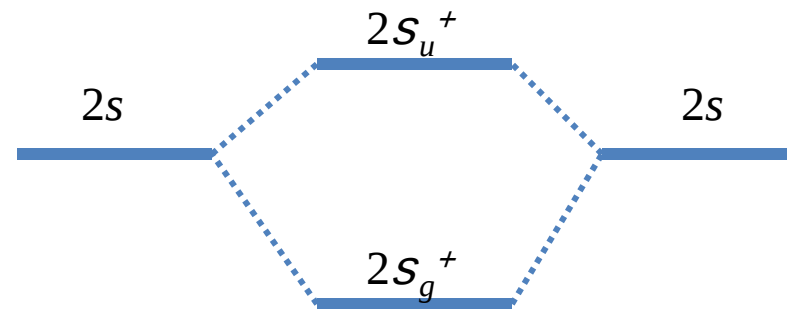
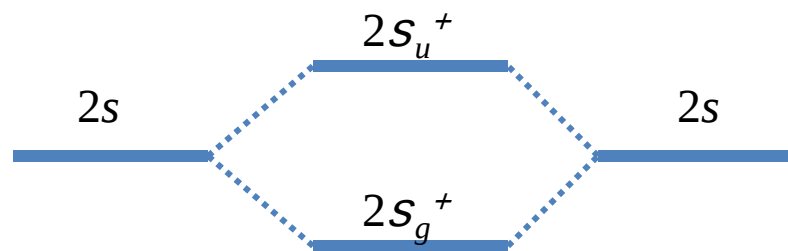
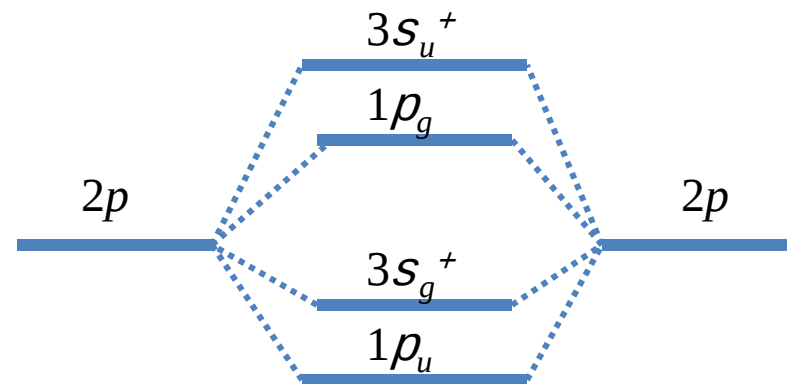
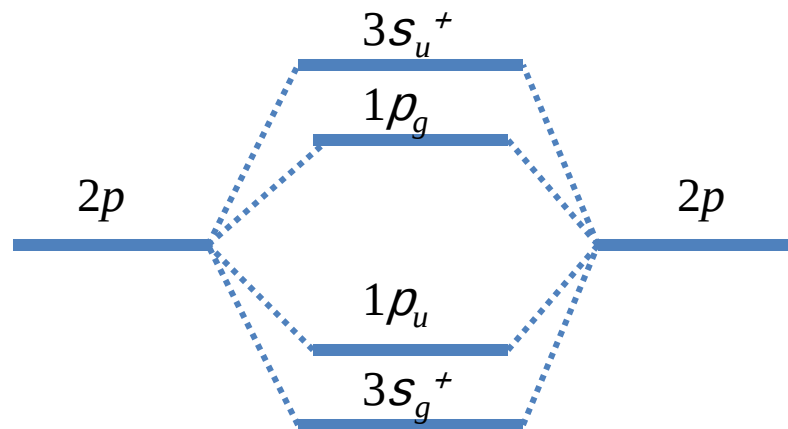
$$\Psi_- = N_- (1s_A - 1s_B)$$



Cząsteczki



Schemat energii orbitali molekularnych homojądrowych cząsteczek dwuatomowych



Większość cząsteczek

Cząsteczki lekkie (do N_2 włącznie)

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

$$\Psi_i^{sp} = \Psi_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \Psi_i^{sp} = \Psi_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \Psi_1^{sp}(1) \Psi_2^{sp}(2) \dots \Psi_n^{sp}(n)$$

To NIE jest dobra funkcja (dlaczego?)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{sp}(1) & \Psi_1^{sp}(2) & \dots & \Psi_1^{sp}(n) \\ \Psi_2^{sp}(1) & \Psi_2^{sp}(2) & \dots & \Psi_2^{sp}(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n^{sp}(1) & \Psi_n^{sp}(2) & \dots & \Psi_n^{sp}(n) \end{vmatrix}$$

To JEST dobra funkcja (dlaczego?)

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

- Oznaczenia stanów: $^{2s+1}|\Lambda|$
- $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$ $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$
- np. H_2^+ $s=1/2$ stan podstawowy: $^2\Sigma_g^+$
- H_2 stan podstawowy: $^1\Sigma_g^+$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \Psi_1^{sp}(1) & \Psi_1^{sp}(2) & \dots & \Psi_1^{sp}(n) \\ \Psi_2^{sp}(1) & \Psi_2^{sp}(2) & \dots & \Psi_2^{sp}(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n^{sp}(1) & \Psi_n^{sp}(2) & \dots & \Psi_n^{sp}(n) \end{vmatrix}$$

Stany elektronowe

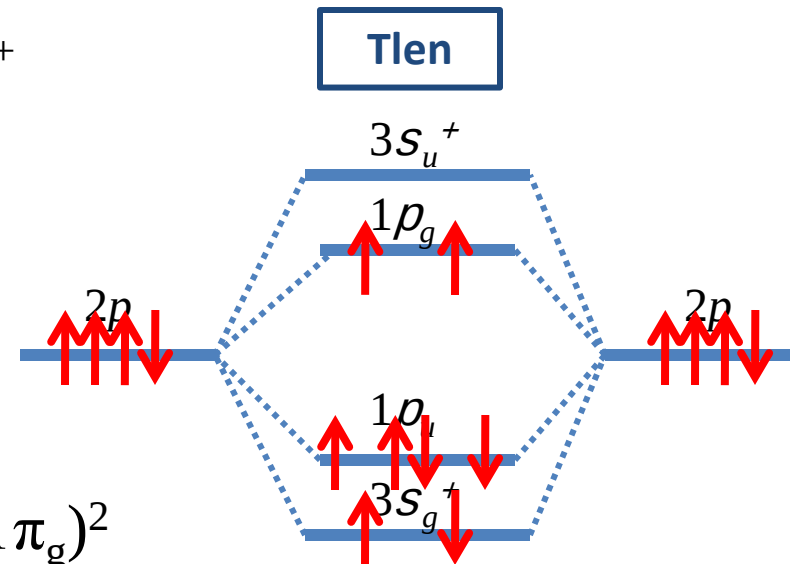
Opis stanów elektronowych

Funkcja falowa wszystkich fermionów musi być antysymetryczna (z uwzględnieniem spinu).

- Oznaczenia stanów: $^{2s+1}|\Lambda|$
- $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$
- np. H_2^+ $s=1/2$ stan podstawowy: $^2\Sigma_g^+$
- H_2 stan podstawowy: $^1\Sigma_g^+$

$$2 \times [(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$$

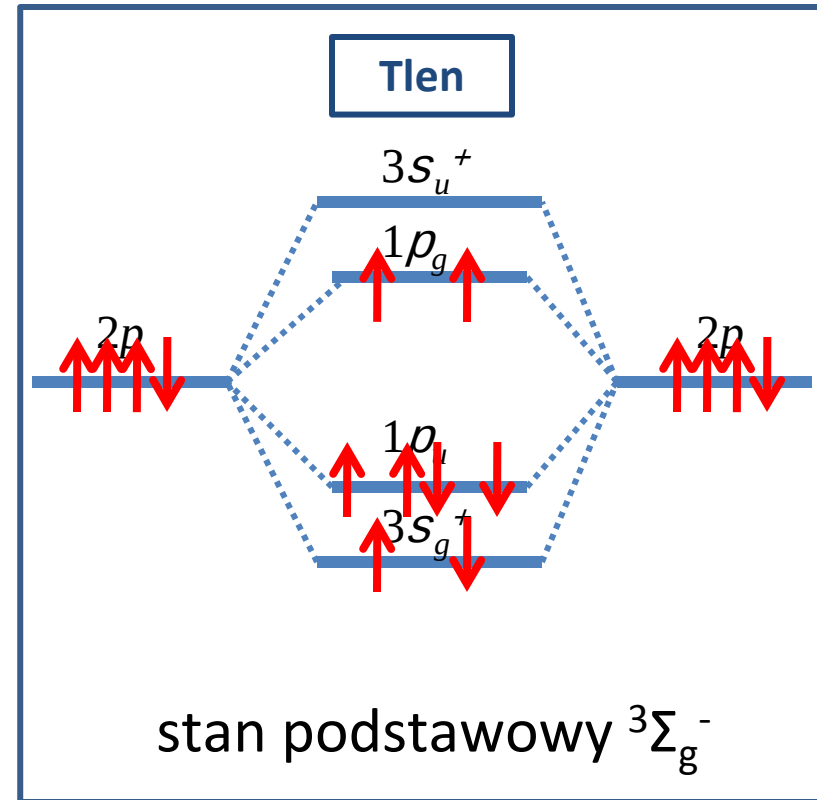
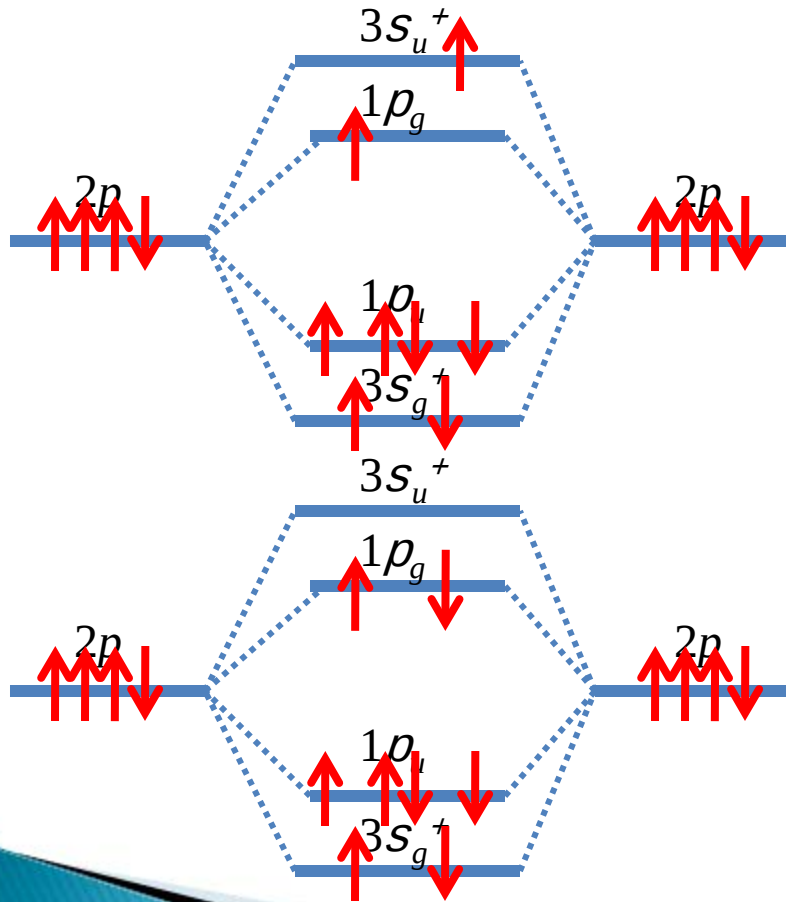
$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

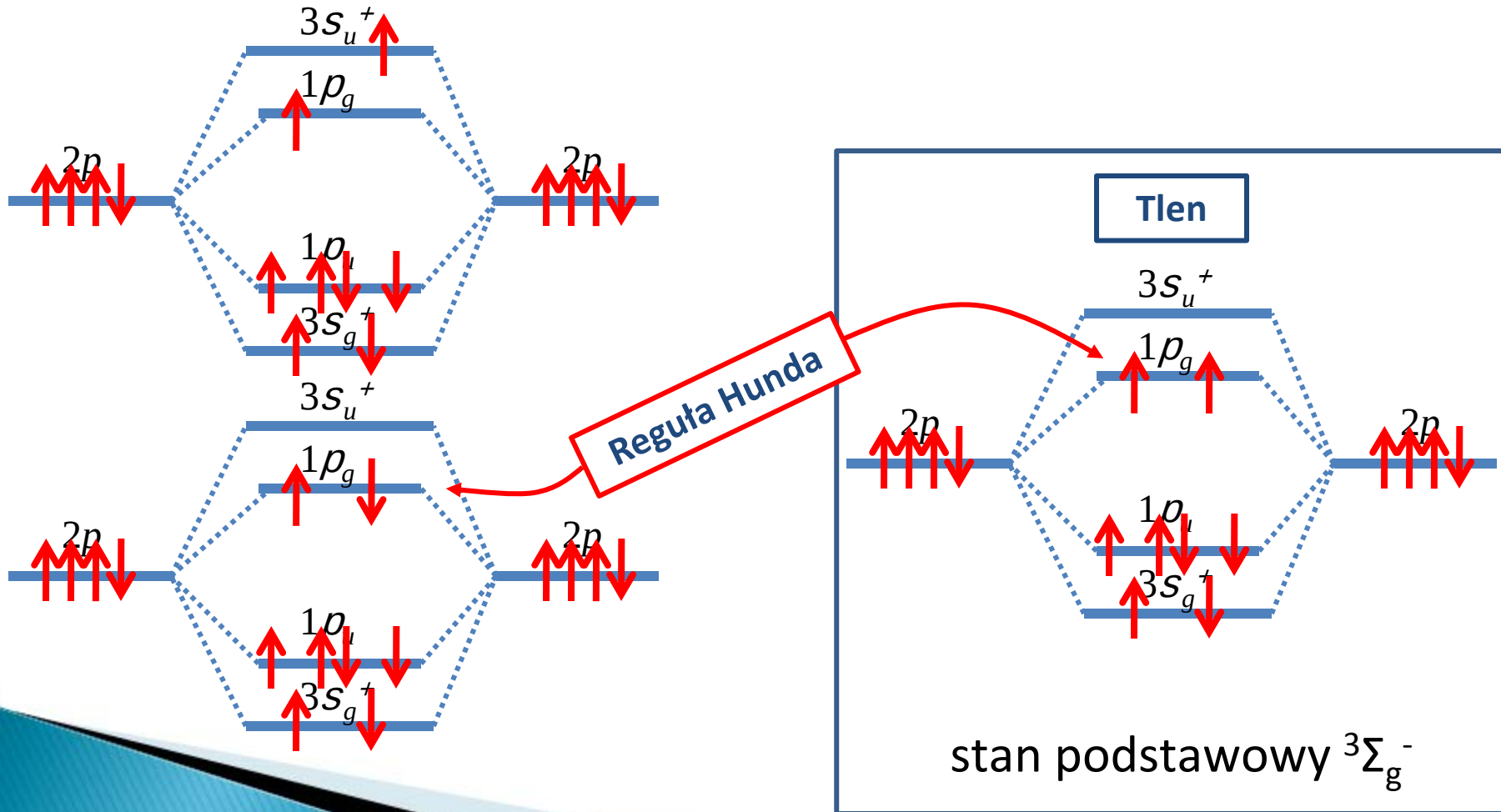
Tlen – stany wzbudzone:



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Tlen – stany wzbudzone:



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

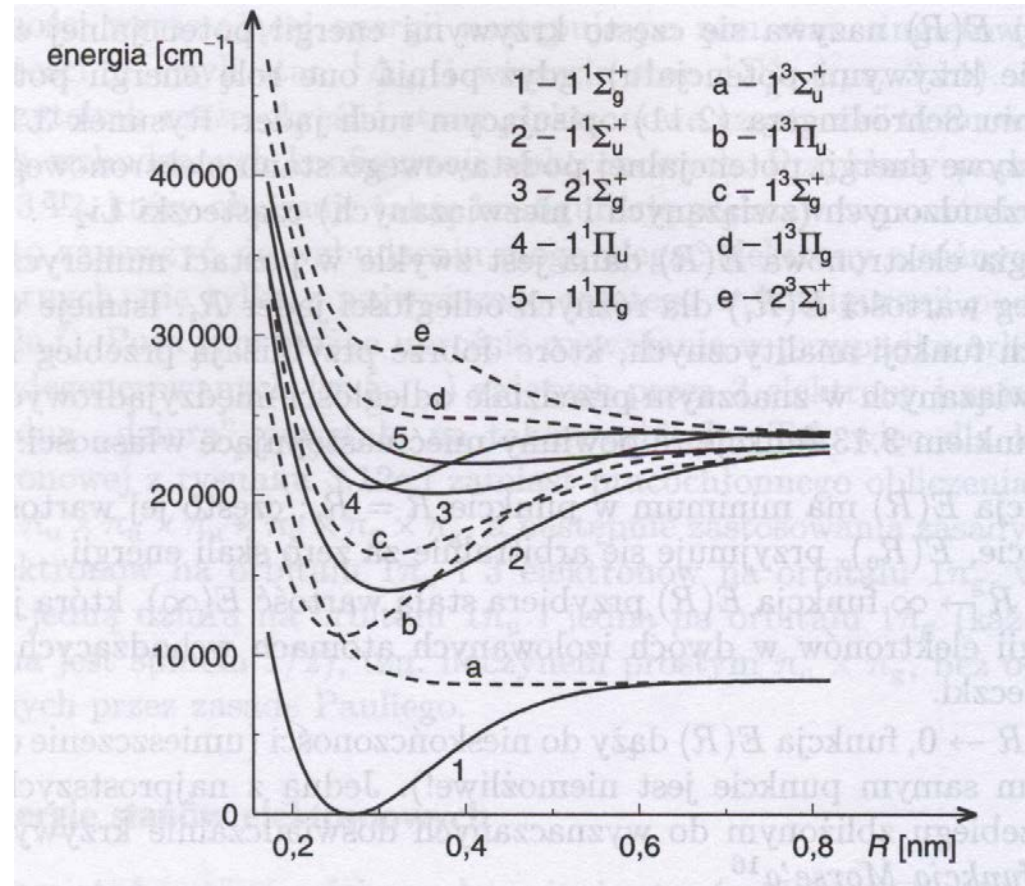
Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

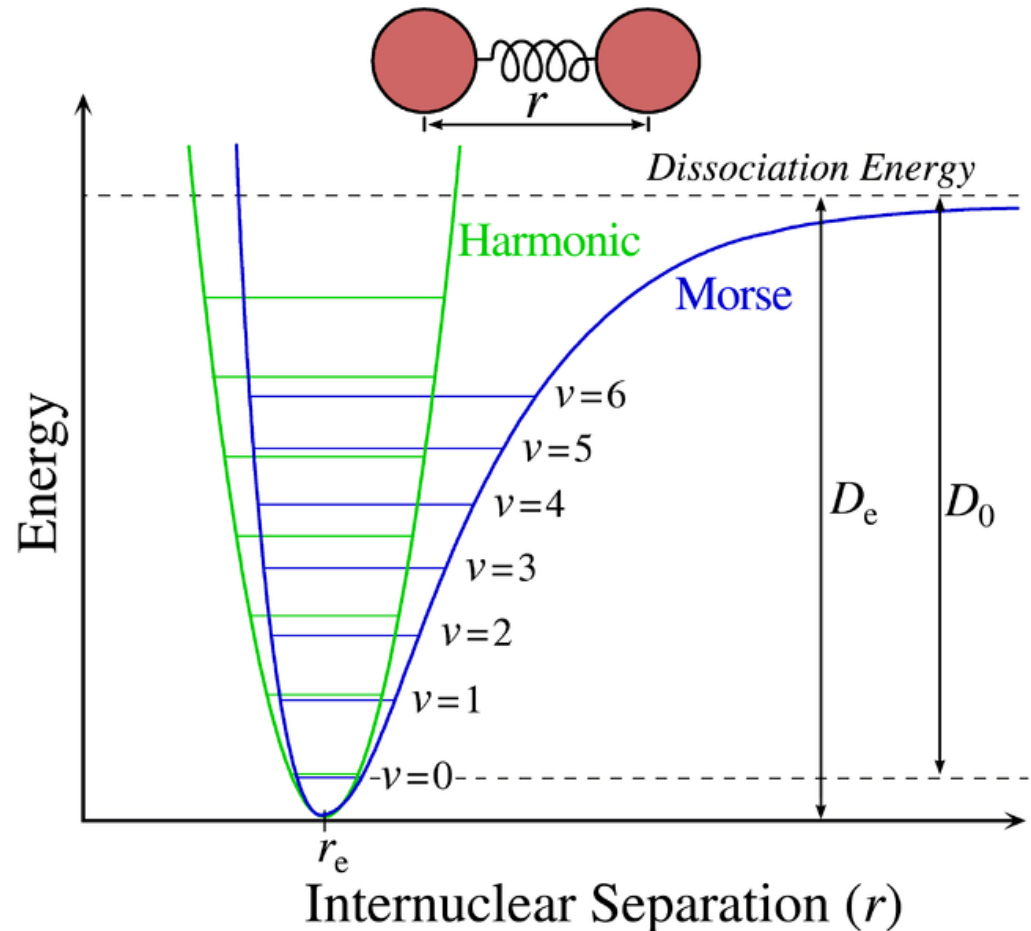
Przybliżenia – **potencjał Morse'a**

Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

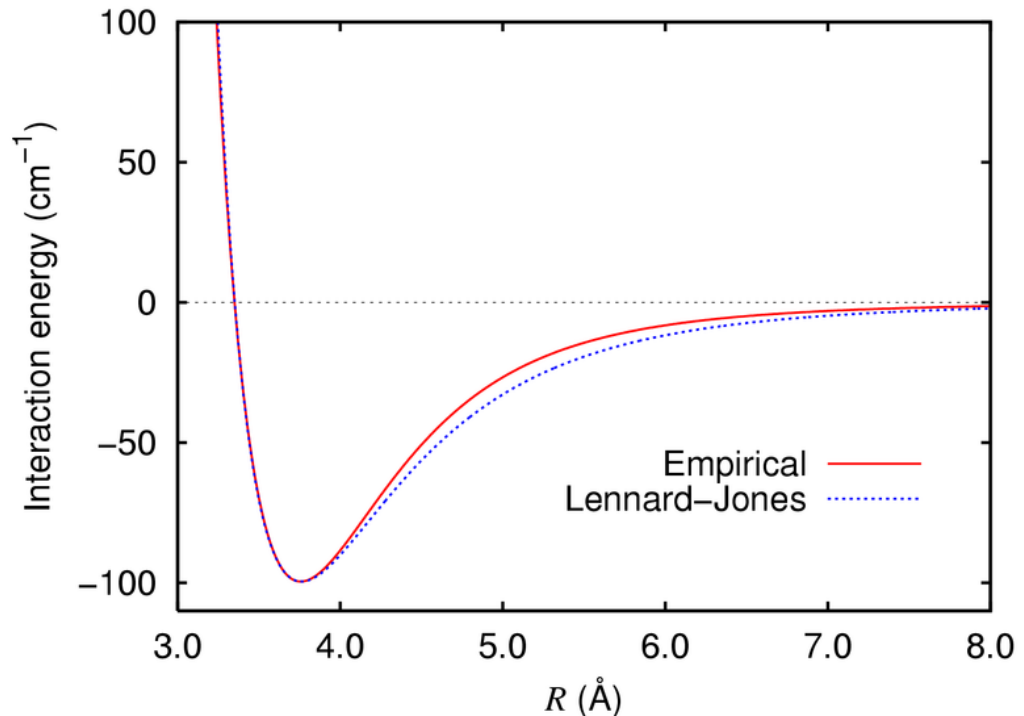
$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

Przybliżenia – potencjał Morse'a
Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – **potencjał Lenarda-Jonesa**

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$



Przejścia optyczne w cząsteczkach

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>

inżynieria
nanostruktur



EINSTEIN SIMPLIFIED



<http://www.sciencecartoonsplus.com/>

Podziękowania za pomoc w przygotowaniu zajęć:

Prof. dr hab. Paweł Kowalczyk

Prof. dr hab. Dariusz Wasik

To Były

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$|c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$$

$$\Psi_+ = N_+(\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\Psi_- = N_-(\varphi_A - \varphi_B)$$

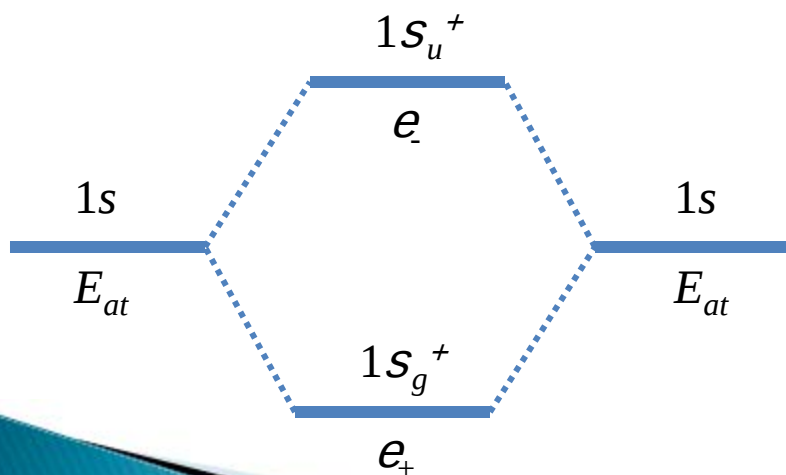
$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r}$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm} \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1+S}$$

$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1-S}$$



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$|c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

Metoda wariacyjna

$$E < \frac{\int \Psi \hat{H}_0 \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^2 d\vec{r}} = \varepsilon$$

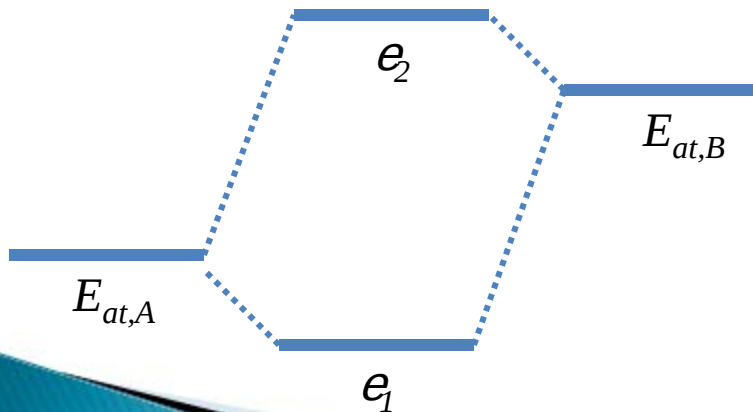
$$\varepsilon(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S \\ H_{AB} - \varepsilon S & H_{BB} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$$H_{AA} \approx E_{at,A} \quad H_{BB} \approx E_{at,B}$$

$$\text{Założmy, że } E_{at,A} < E_{at,B}$$



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

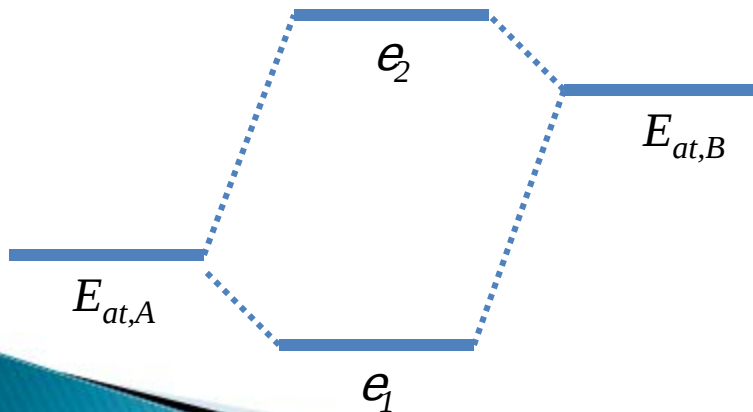
Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali.

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$|c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

Metoda wariacyjna

$$E < \frac{\int \Psi \hat{H}_0 \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^2 d\vec{r}} = \varepsilon$$



$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$H_{AA} \approx E_{at,A} \quad H_{BB} \approx E_{at,B}$$

Założmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

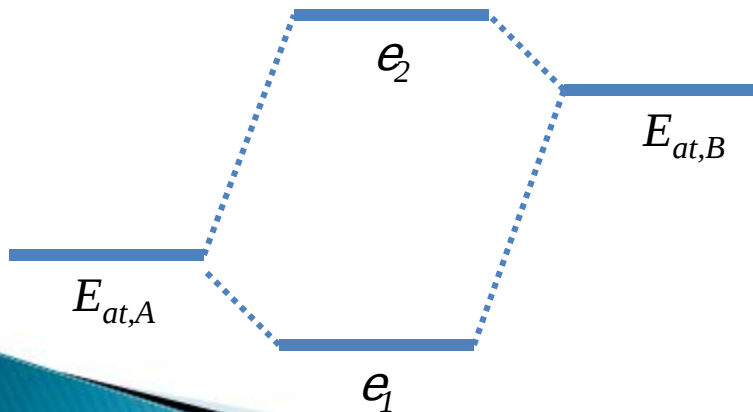
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Wiązanie jest silne gdy:

- Duża wartość całki nakrywania S i proporcjonalnej do niej całki H_{AB} .
- Niewielka różnica energii orbitali atomowych $E_{at,A}$, $E_{at,B}$

Orbitale molekularne nie muszą być zbudowane z orbitali atomowych tego samego typu (s-s lub p-p).



$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$H_{AA} \approx E_{at,A} \quad H_{BB} \approx E_{at,B}$$

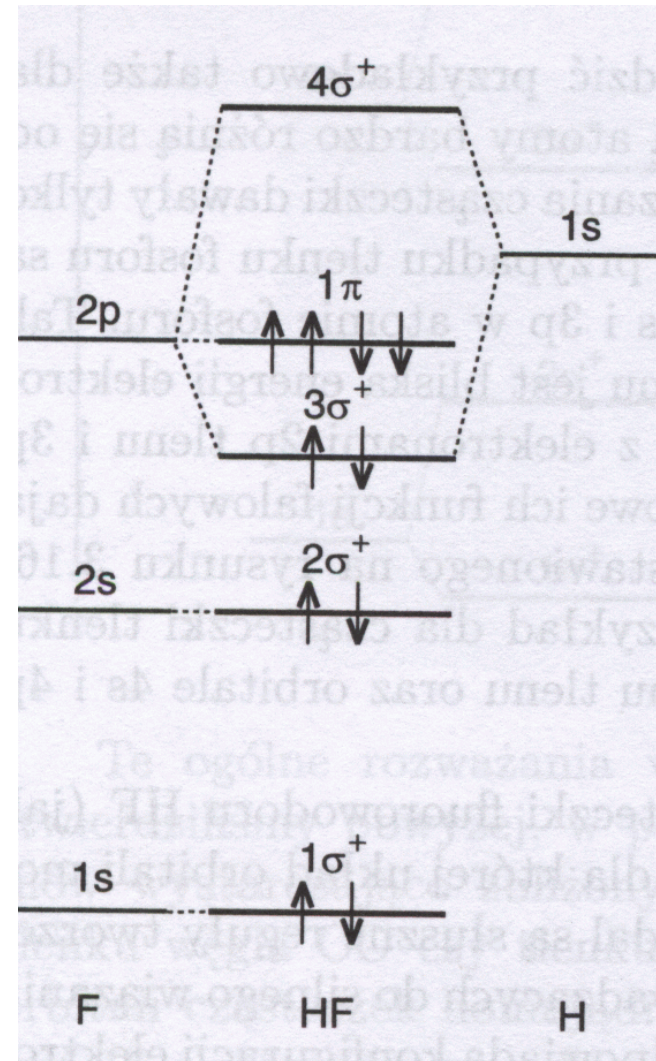
Założmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

Cząsteczki

Przykład: cząsteczka HF

F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

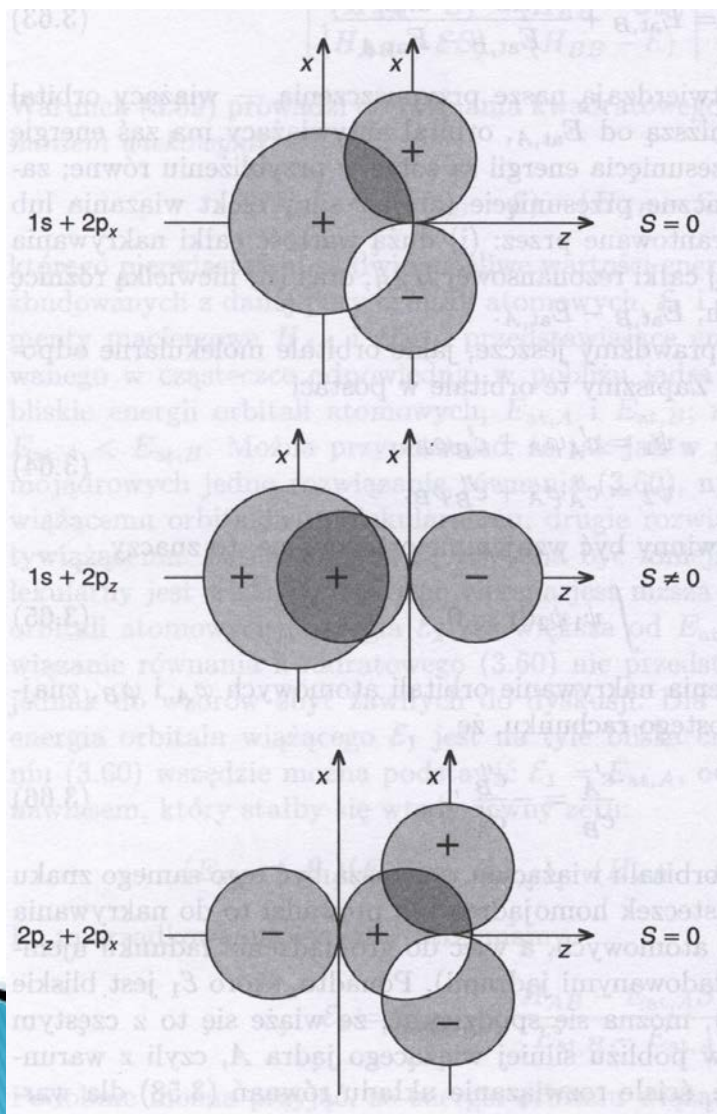
1. Zbliżone wartości energii mają orbital $2p$ dla fluoru oraz $1s$ dla wodoru.
2. Tylko orbital $2p_z$ daje różną całkę nakrywania z orbitalem $1s$ (orbital wiążący σ).
3. 2 elektrony fluoru z orbitalu $2p_x$ i 2 elektrony z orbitalu $2p_y$ nie uczestniczą w wiązaniu cząsteczki HF i są nazywane **wolnymi parami elektronowymi**.
4. Podobnie $1s$ i $2s$ fluoru nie tworzą wiązania z elektronem $1s$ wodoru ze względu na dużą różnicę energii.
5. Stan podstawowy: $^1\Sigma^+$



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

P. Kowalczyk



<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

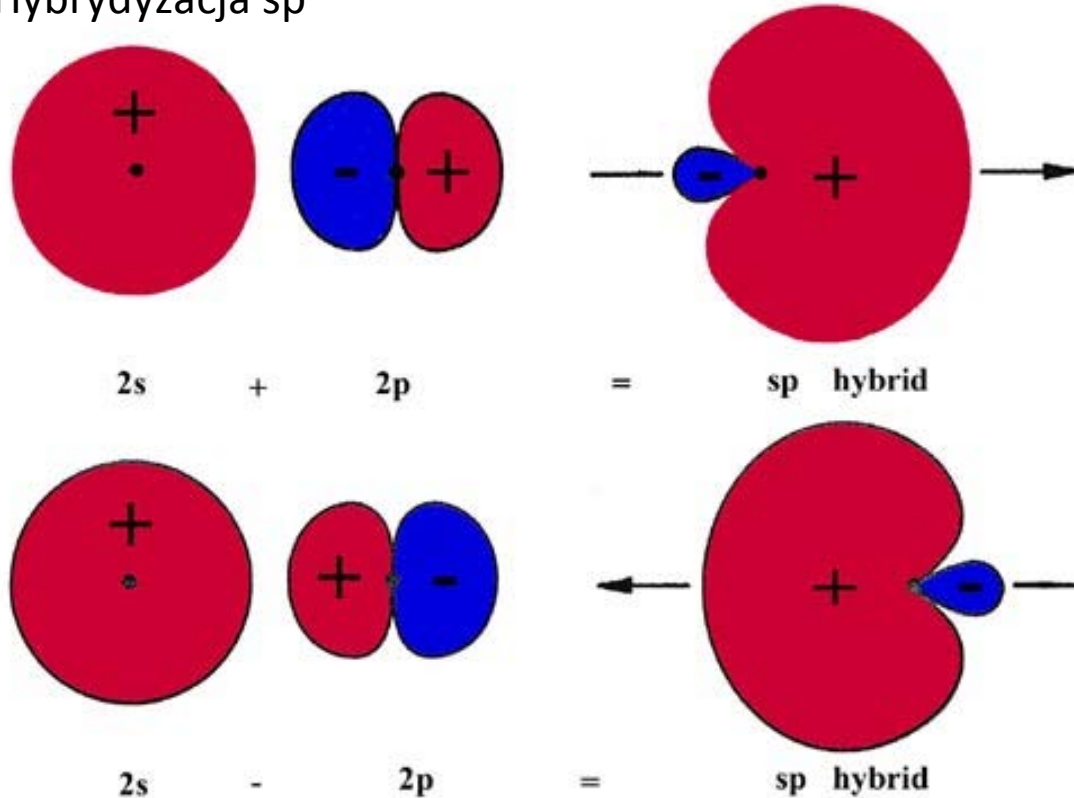
Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	octahedral

Cząsteczki

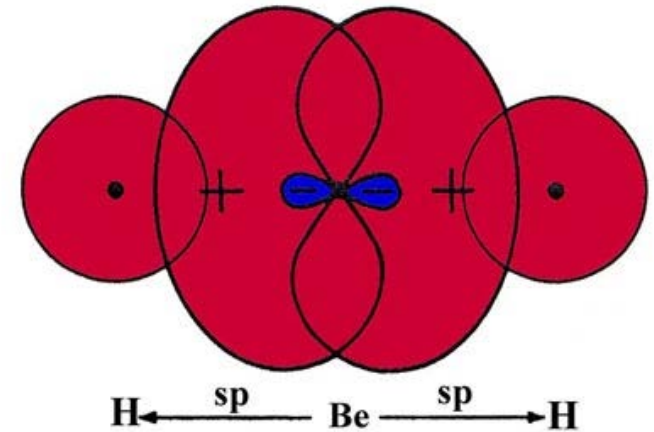
Hybrydyzacja sp i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 180°.

Hybrydyzacja sp



Wodorek Berylu BeH_2



$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$
$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^2 i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 120° .

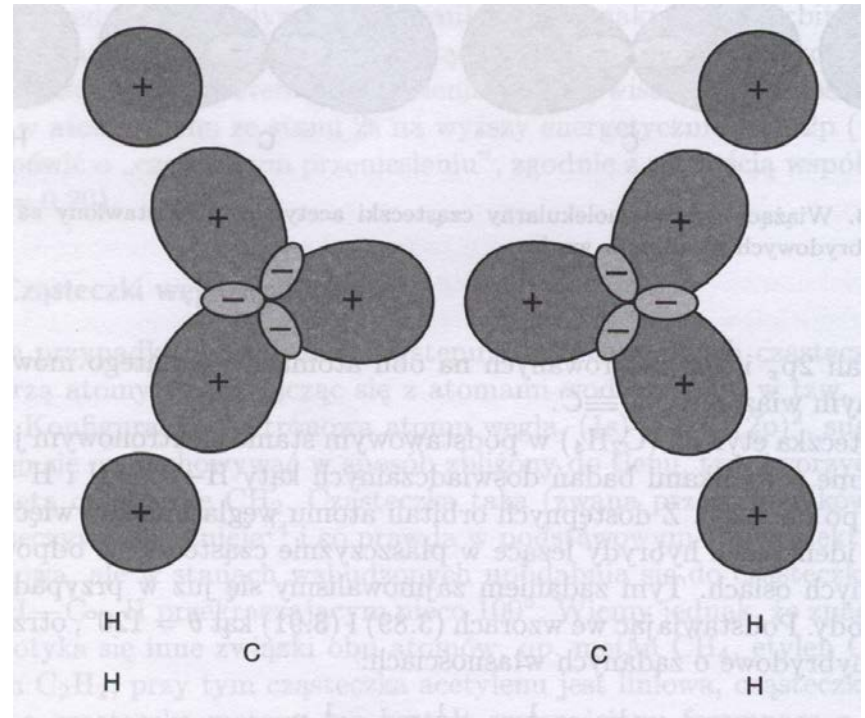
Hybrydyzacja sp^2

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{2}{\sqrt{6}} p_z$$

Etylen C_2H_4



Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^3 i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

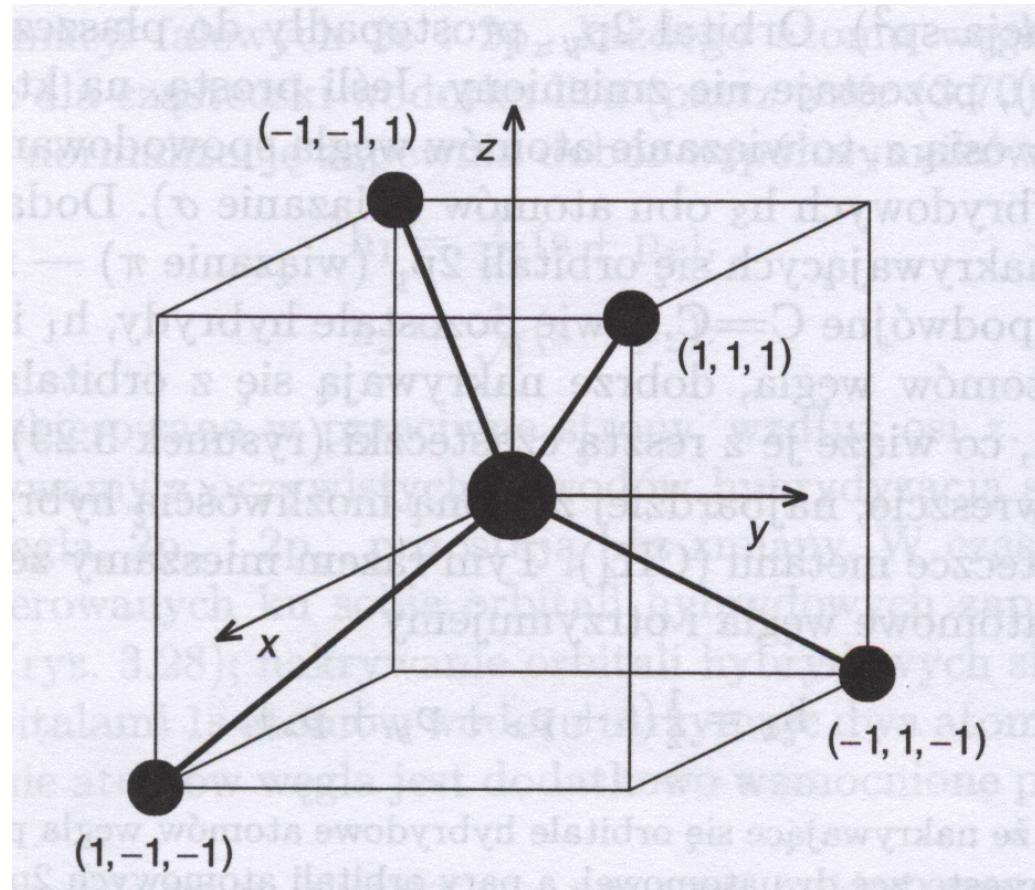
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Metan CH_4



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

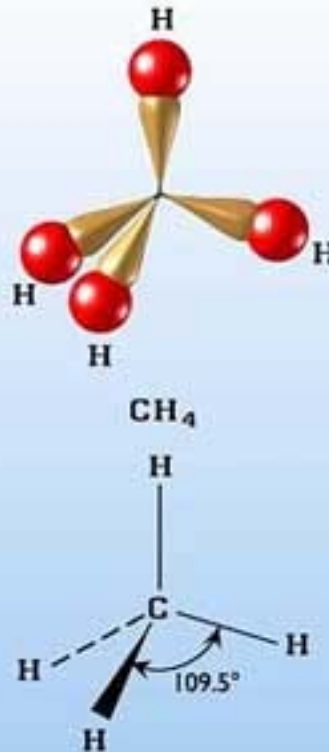
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

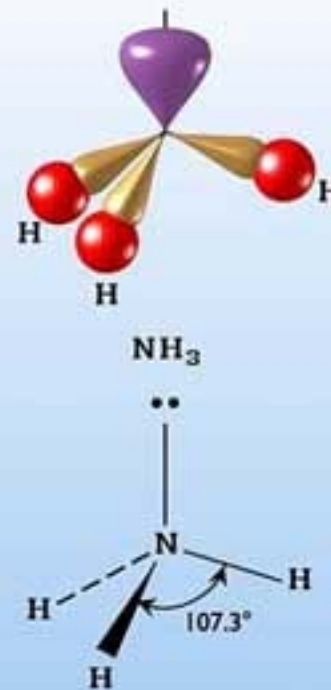
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

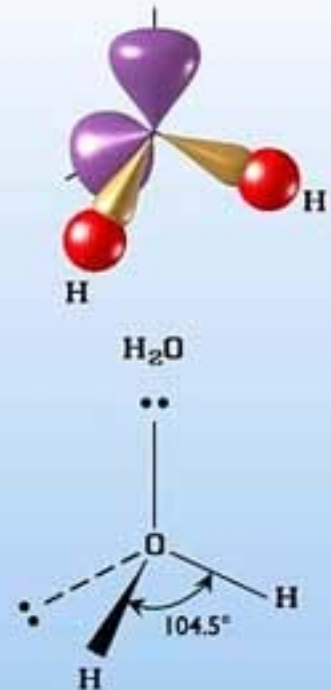
Metan CH_4



Amoniak NH_3



Woda H_2O



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

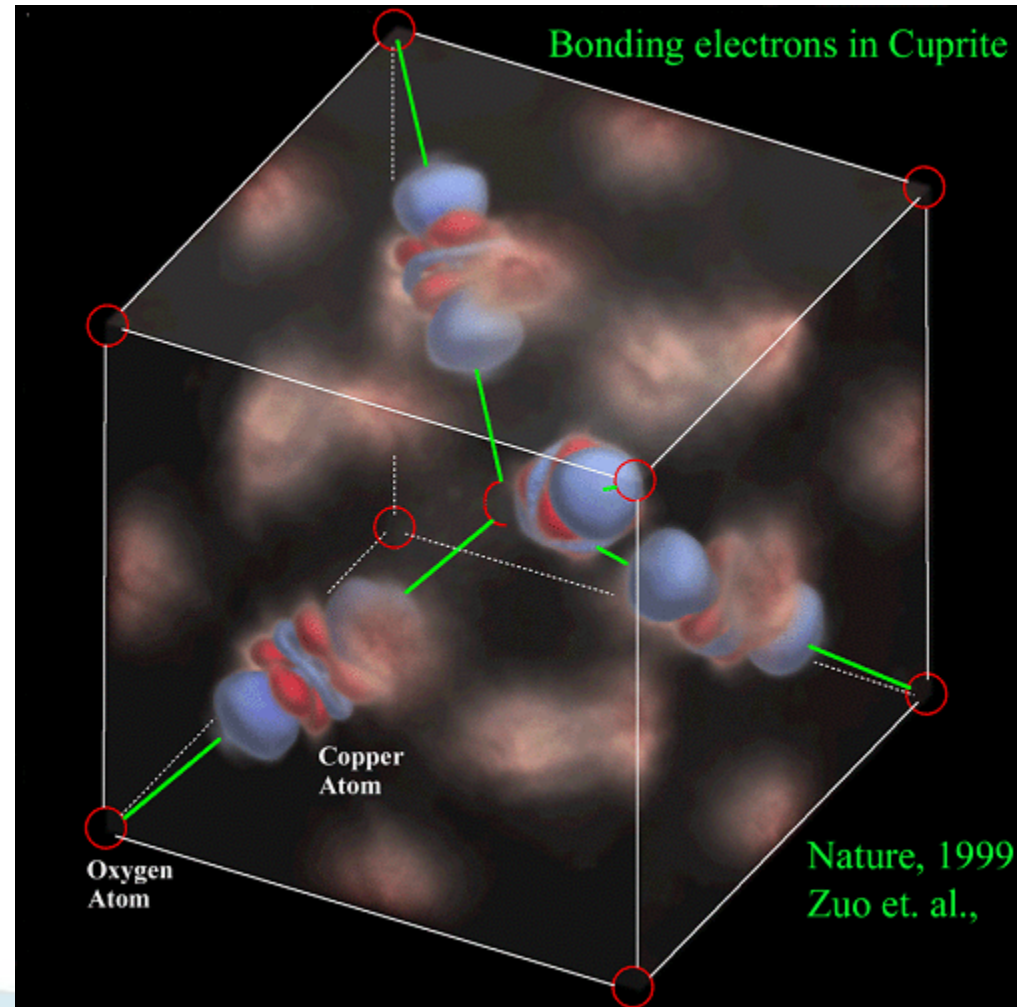
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

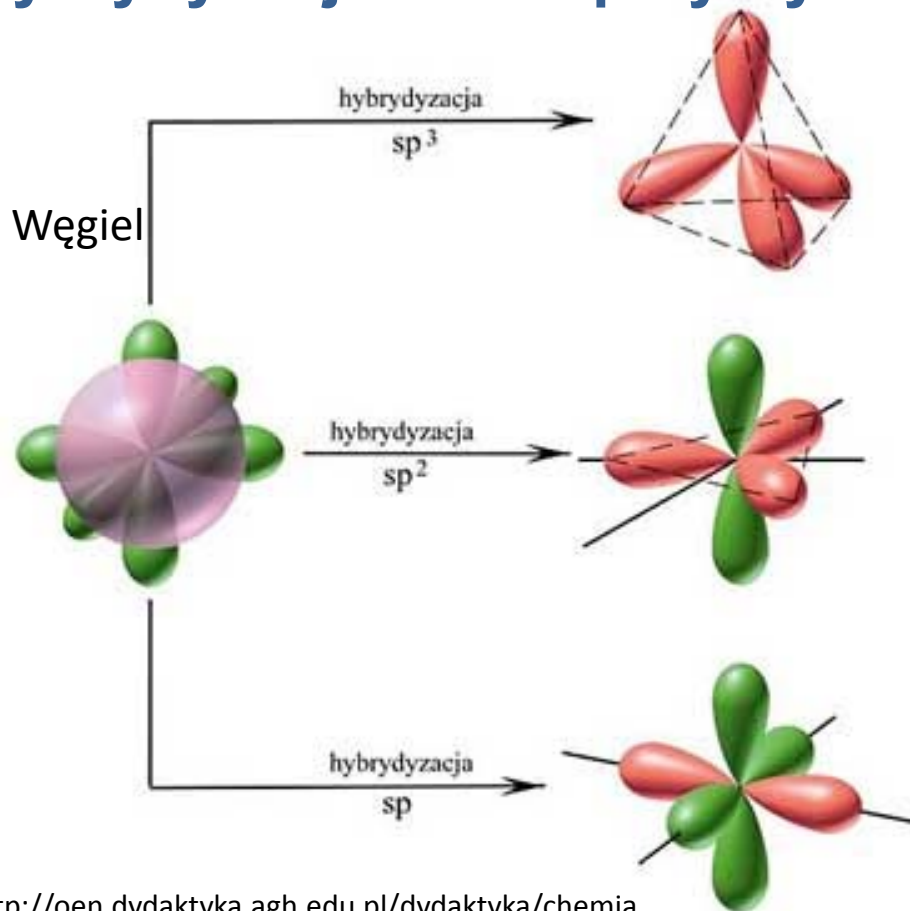
$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

CuO



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia



<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp^2 hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp^3 hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp^3 hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d^2sp^3 hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

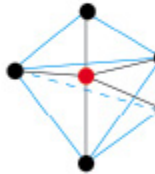
A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH_2	BH_3	CH_4	PF_5	SF_6
BeF_2	BF_3	CF_4	PCl_5	IOF_5
CO_2	CH_2O	CCl_4	$PFCl_4$	PF_6^-
HCN	$(>C=O)$	CH_3Cl	$:SF_4$	SiF_6^{2-}
$HC^{\circ}CH$	$>C=C<$	NH_4^+	$:TeF_4$	$:BrF_5$
	CO_3^{2-}	$:NH_3$	$::ClF_3$	$:IF_5$
	benzene	$:PF_3$	$::BrF_3$	$::XeF_4$
	graphite	$:SOF_2$	$::XeF_2$	
	fullerenes	$::OH_2$	$::I_3^-$	
	$\bullet NO_2$	$::SF_2$	$(::I I_2^-)$	
	N_3^-		$::ICl_2^-$	
	$:OO_2 (O_3)$	SiO_4^{4-}		
	$:SO_2$	PO_4^{3-}		
	SO_3	SO_4^{2-}		
		ClO_4^-		

• a lone odd electron

: a lone electron pair

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral