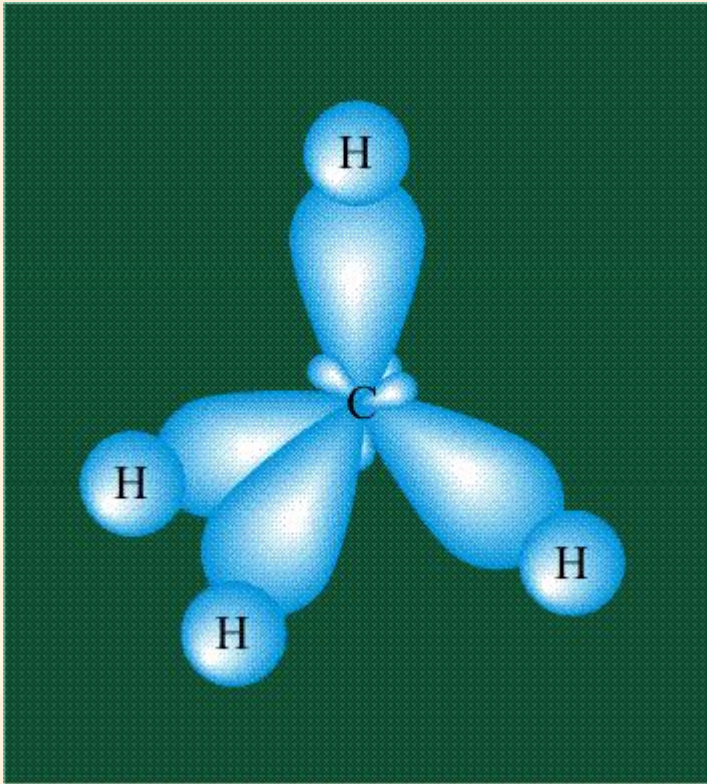


Чи існують АО та МО



Виконав: Косячкін Є.М.
Викладач: Ніколаєнко Т.Ю.

J.Chem.Educ 1990 V.67 p.280 J.F.Ogilvie “There
Are No Such *Things* as Orbitals”

- Міллікен визначив *орбіталь* як математичну функцію, частково, як розв'язок рівняння Шредінгера для одноелектронної системи, таких як атом Н або молекула H_2^+ . (розв'язок є точним);
- Рівняння для молекули не мають аналітичного розв'язку. (електрон не може мати динамічно незалежних станів);
- Опис молекулярної хвильовою функції як лінійна комбінація атомних – лише наближення. (немає врахування міжелектронної взаємодії);
- Незалежно від гібридизації у методі ХФ отримуються однакові структурні та енергетичні значення. (залежність форми та типу гібридизації);
- Розраховані зв'язки молекули НСІ методом ХФ (з базисом атомних хвильових функцій) не співпадають з теорією.

$$1.277 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1.274603 \pm 0.000003$$

J.Chem.Educ 1992 V.69 p.519

Linus Pauling

Автор не погоджується з попередніми тезисами, зокрема приводить свою роботу, де показано, що за sp^3 гібридизації тетраєдна форма є найбільш енергетично вигідною для 4-х валентного карбону.

Letters to nature 1999 V.401 p.49

J.M.Zuo

- Перша стаття, що декламує візуалізацію орбіталей. (з неї починається суперечка про визначення “орбіталей” та можливість їх існування);
- Робота присвячена вивченню зв'язків в Cu_2O за допомогою оцінки електронної густини по даним з рентгенівської та електронної дифракції.
- Використовується метод мультипольного наближення, де щільність заряду встановлюється сумою несферичних псевдо-атомних щільностей.

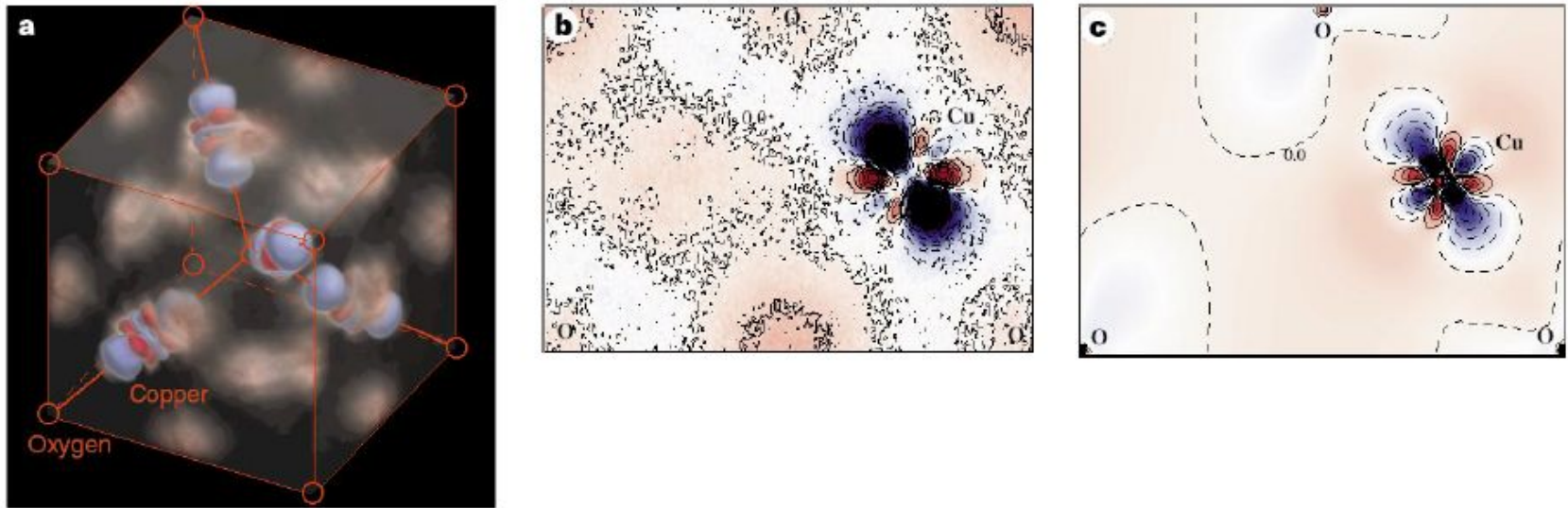


Figure 3 The experimental and theoretical difference maps between the static crystal charge density and superimposed spherical O^{2-} and Cu^+ ions. **a**, A three-dimensional rendering of the experimental difference map from the multipole model fitting with anharmonic temperature factors. The map was made using the T3D program (Fortner Research, USA) using a colour scheme of blue ($\Delta\rho < 0$), white ($\Delta\rho = 0$) and red

($\Delta\rho > 0$). A translucency factor was used to remove the mostly white background.

b, Contour map of the difference charge density in a (110) plane with a contour increment of 0.2 electrons per \AA^2 and coloured using the same colour scheme as in **a**. The dashed line is for contours with $\Delta\rho \leq 0$. **c**, The difference charge density map obtained from the FLAPW (LDA) calculations, plotted in the same way as **b**.

Всі карти різниці щільності заряду показують характерне несферичне зміщення навколо атома міді з явно вираженою формою d-орбіталі. А збільшення щільності заряду знаходиться в місцях між атомами міді. Це пояснюється дірками в d оболонці – електрони займають більш високі s чи p рівні.

Що ж таке орбіталі?

- Принципове існування чи не існування орбіталей можливо тоді, коли точно визначено саме поняття “орбіталь”.
- В тому випадку, якщо визначати орбіталь як розв'язок хвильового рівняння для електрона, тобто, хвильову функцію, тобто, щільність ймовірності, то що можна говорити про існування комплексної функції?
- Якщо ж визначати орбіталь чисто в хімічному значенні, тобто, таку характеристику форми молекули, що пояснюється в термінах просторового зв'язку між компонентами та форм орбіталей молекули, то термін “орбіталь” повинен мати просторову частину

PRL 2005 V.94 p. 026803-1

Jascha Repp and Gerhard Meyer

- Метод СТМ дозволяє отримувати зображення “рідних” молекулярних орбіталей.

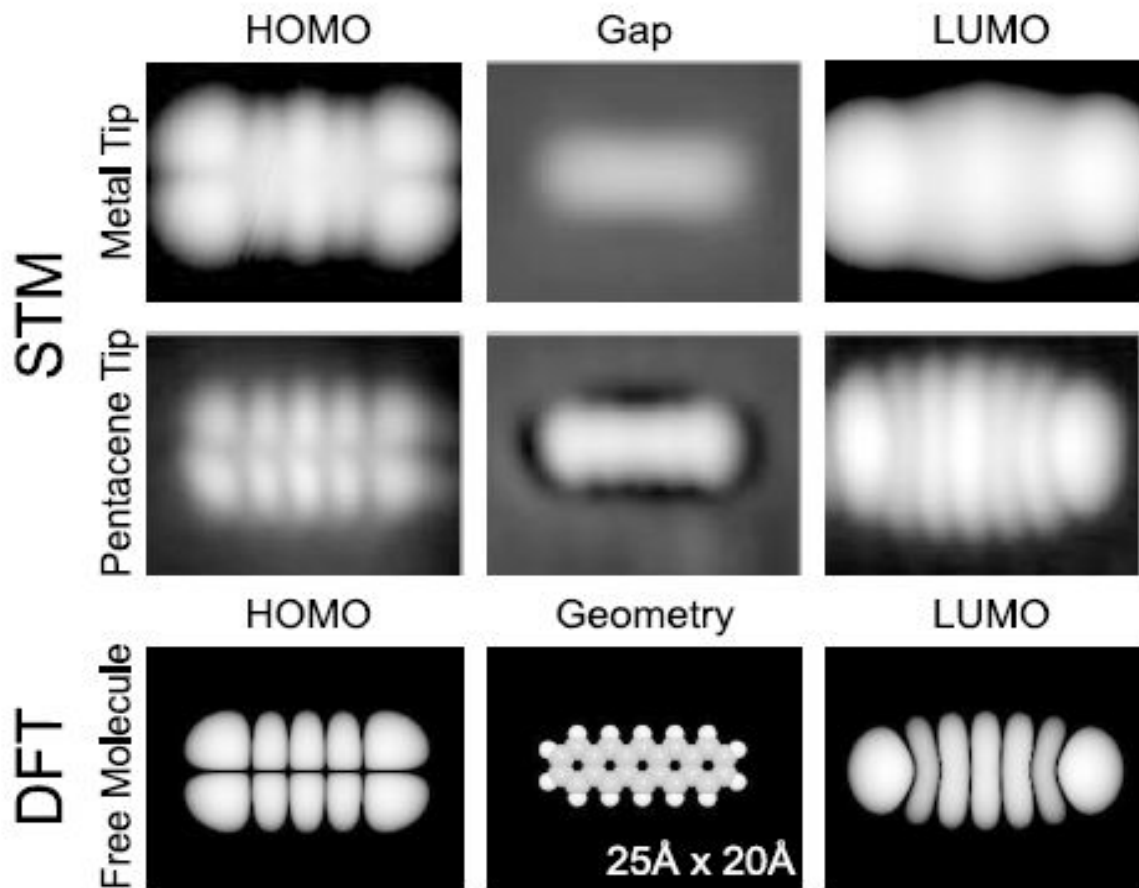


FIG. 3. From top to bottom, the images are STM images acquired with a metal and a pentacene tip, and contours of constant orbital probability distribution ($|\Psi|^2 = 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$) of the free molecule. Whereas the STM images for bias voltages in the HOMO-LUMO band gap are relatively featureless (center), the images at bias voltages exceeding the HOMO (left) or LUMO (right) exhibit very pronounced features, resembling the electron density of the HOMO (left) and LUMO (right) of the free molecule [32]. The geometry of the free pentacene molecule is displayed in the lower center image.

DFT – теоретичні
 МО для вільної
 молекули, що
 розраховані при
 використанні
 принципів
 плоскохвильової
 щільнісно-
 функціональної
 теорії.

PRL 2009 V.102 p. 176102-1 W.-H.

Soe

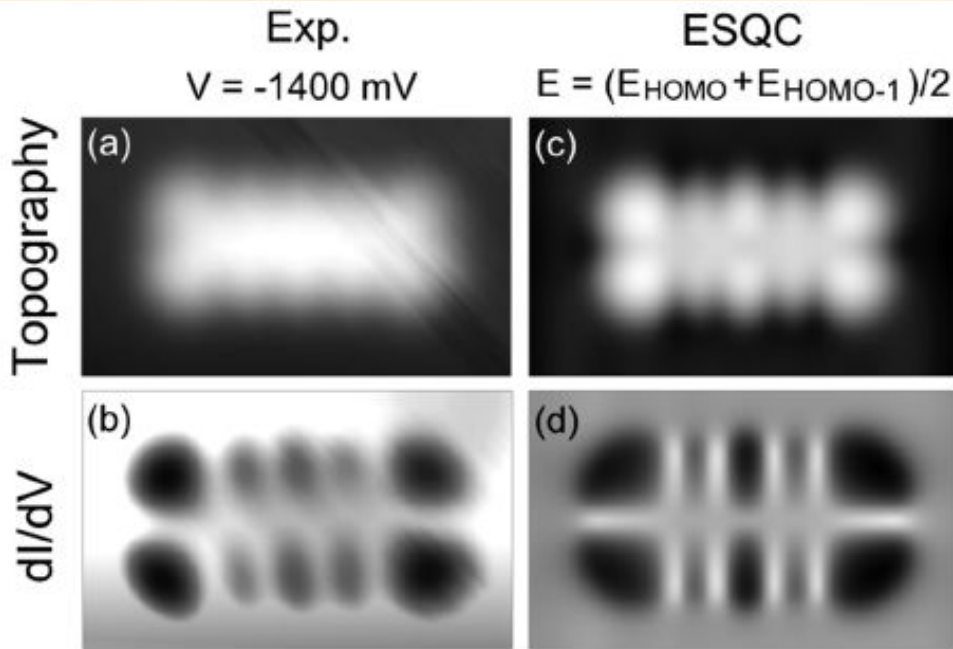


FIG. 3. (a) Topographic and (b) dI/dV images taken in the gap between the HOMO and HOMO-1 resonances ($V = -1400$ mV and $I = 4$ nA). (c) Constant-current ESQC-computed z map, at 1 nA. Here the integration performs from the Fermi energy to an energy lying exactly midway between the HOMO and HOMO-1. (d) ESQC-computed conductance map at $E = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{HOMO-1}})/2$ using the z map shown in (c). All images are $2.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$.

- Elastic scattering quantum chemistry (ESQC) calculation technique ³
одноелектронним Гамільтоніаном.

Висновки

- Питання існування АО та МО є філософським питанням, що залежить від визначення терміну “орбіталь”.
- Використання АО для побудови МО є лише наближенням.
- Існують експерименти, що дозволяють “візуалізувати” МО.

Дякую за увагу!

