

jako jednowymiarowe. Do drobin dwuwymiarowych zaliczymy drobiny pierścieniowe o pojedynczych pierścieniach lub z układem kilku połączonych pierścieni, wreszcie wyspowe drobiny trójwymiarowe stanowiące struktury klatkowe o małych, np. P_4^0 , lub znaczniejszych rozmiarach jak np. C_{60}^0 .

2.2.1. Drobiny homodwurdzeniowe

Rdzenie bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* tworzą drobiny jednordzeniowe z ośmioma elektronami walencyjnymi, gdy w ich otoczeniu jest dość elektronów do realizacji symetrycznego, ośmioelektronowego wypełnienia orbitali walencyjnych. W przypadku deficytu elektronów natomiast, pojawia się tendencja do uzyskania symetrycznego zrównoważenia dodatnich ładunków rdzeni atomowych w układach bardziej złożonych, a w szczególności dwurdzeniowych.

Drobina dwurdzeniowa może powstać wówczas, gdy między dodatnio naładowanymi rdzeniami pojawi się przeważające prawdopodobieństwo napotkania elektronów, pełniących funkcję wiążącą. Dla sprecyzowania warunków powstawania, jak i charakteru, wiązania w drobinach homodwurdzeniowych istotne będzie więc określenie rozkładu elektronów walencyjnych skwantowanych względem dwóch dodatnich rdzeni. Będą one, podobnie jak elektrony w układzie jednordzeniowym, opisane czterema liczbami kwantowymi: główną *n*, poboczną *l*, magnetyczną, oznaczaną tu jako λ , oraz liczbą spinową *s*.

W zakresie pierwiastków bloku *sp* elektrony walencyjne określonej powłoki (*n* = const) są więc rozróżniane za pomocą trzech liczb kwantowych: *l*, λ i *s*. Pary elektronowe o tych samych wartościach *l* i λ , a o różnych wartościach spinu stanowią orbitale drobinowe (molekularne, cząsteczkowe).

Orbitale drobinowe o $\lambda = 0$, oznaczane literą σ , są rozłożone wzdłuż osi drobin, natomiast orbitale o $\lambda = \pm 1$ znajdują się na zewnątrz osi łączącej dwa rdzenie i są oznaczane literą π

<i>l</i>	λ	<i>s</i>	Σe
0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	σ
1	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	π, σ^*, π

Rozkład elektronów w drobinie dwurdzeniowej jest skutkiem nakładania się atomowych orbitali walencyjnych wokół rdzeni przy zbliżeniu ich na odległość występującą w drobinie dwurdzeniowej. Orbitale walencyjne utworzone przez elektrony skwantowane względem pojedynczych rdzeni można, z chwilą powstawania drobin dwurdzeniowej, nałożyć na siebie amplitudami zgodnymi (+, +) (−, −), powodując wzrost amplitudy funkcji falowej między rdzeniami drobin, a więc i wzrost prawdopodobieństwa napotkania elektronów w tym obszarze. Powstają wówczas orbitale drobinowe o charakterze wiążącym oznaczane sufiksem *b*: σ_b , σ_b^* , π_b . Można też nałożyć na siebie orbitale atomowe amplitudami przeciwnymi (+, −) i (−, +), co powoduje wygaszenie funkcji falowej, a zatem i zmniejszenie prawdopodobieństwa napotkania elektronów między rdzeniami, przy zachowaniu znacznego prawdopodobieństwa napotkania ich na zewnątrz drobin. Powstaje w ten sposób drugi zespół orbitali drobinowych rozluźniających – antywiązących, oznaczanych sufiksem *a*: σ_a , σ_a^* , π_a . Zatem z dwóch czwórek orbitali atomowych sp^3 , istniejących przy dwóch rozdzielonych rdzeniach, powstaje równoważna liczba orbitali drobinowych – cztery wiążące i cztery antywiązące.

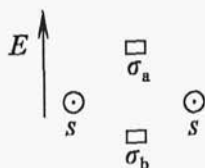
W najprostszych przypadkach nakładają się kuliste orbitale *s*, zgodnymi ($s + s$) i przeciwnymi ($s - s$) amplitudami. Gdy amplitudy nakładających się orbitali są zgodne, w obszarze między łączącymi się rdzeniami następuje wzmocnienie funkcji falowej (wzrost prawdopodobieństwa napotkania elektronów) i utworzony zostaje orbital wiążący σ_b , uboższy energetycznie od wyjściowych orbitali atomowych *s*



Jeżeli zaś orbitale *s* nakładają się przeciwnymi amplitudami, następuje wygaszenie funkcji falowej w obszarze nałożenia, a więc między rdzeniami, przy zachowaniu jej w obszarze, w którym nałożenie nie następuje. Powstaje w tej sytuacji orbital drobinowy antywiązący σ_a , bogatszy energetycznie od wyjściowych orbitali *s*



Układ orbitali drobinowych w stosunku do atomowych dobrze ilustruje schemat klatkowy



Elektrony walencyjne są rozmieszczone zgodnie z energetyczną kolejnością orbitali drobinowych, poczynając od σ_b . Wiążące działanie elektronów na orbitalu σ_b jest eliminowane przez obecność elektronów na orbitalu σ_a , wykazano bowiem, że obecność jednego elektronu na orbitalu antywiązącym znosi z pewnym nadmiarem działanie elektronu na orbitalu wiążącym.

Wiązanie powstaje więc jako skutek nadmiaru elektronów wiążących. Rozpatrzmy to na przykładzie rozkładu elektronów w układzie dwóch rdzeni wodoru, wprowadzając kolejno elektrony w orbitale drobinowe σ_b i σ_a

- 0e – $\sigma_b^0 \sigma_a^0$, 0 elektronów, brak wiązania $2H^+$,
- 1e – $\sigma_b^1 \sigma_a^0$, 1 elektron wiążący, znana nietrwała drobina H_2^+ ,
- 2e – $\sigma_b^2 \sigma_a^0$, 2 elektrony wiążące, trwałe cząsteczki H_2 ,
- 3e – $\sigma_b^2 \sigma_a^1$, 1 elektron wiążący, drobina nieznana H_2^+ ,
- 4e – $\sigma_b^2 \sigma_a^2$, wiązanie nie powstaje, tworzą się 2 aniony H^- .

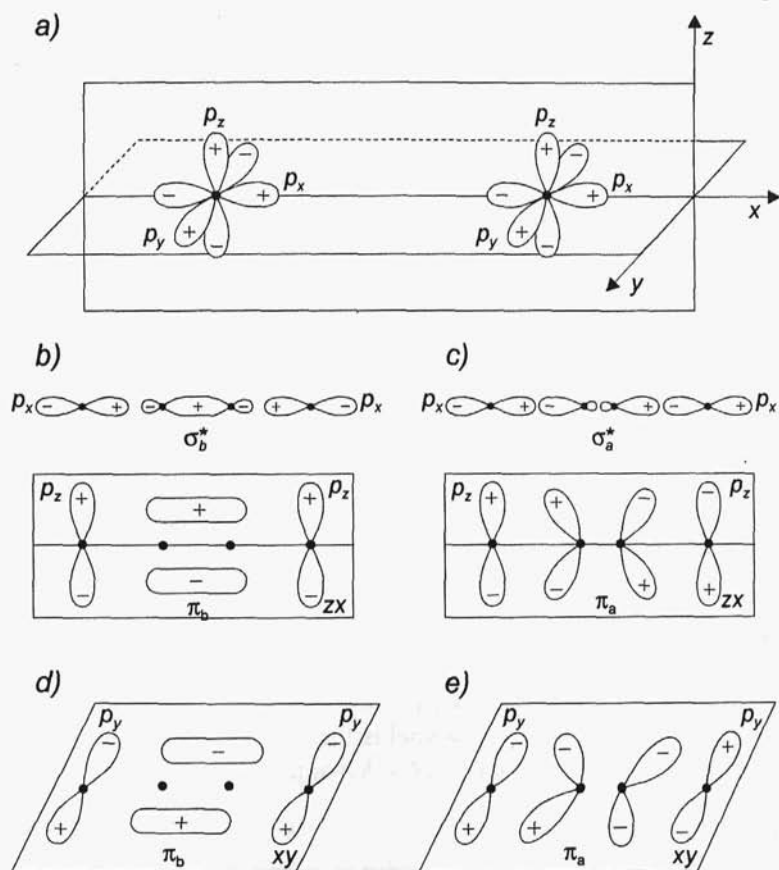
Ze względu na bardzo dużą energię wiązania elektronów, zarówno rdzeń, jak i wszelkie dodatnio naładowane drobiny helu, wiążąc elektrony przechodzą w atomy He^0 (analogi H^-), będące jedynymi stabilnymi drobinami helu.

Oprócz wodoru, jeszcze cynk, kadm i rтęc są zdolne utworzyć drobiny dwurdzeniowe z wykorzystaniem elektronów s . W znanych drobinach dwurdzeniowych, których trwałość wzrasta w szeregu: Zn_2^{2+} , Cd_2^{2+} i Hg_2^{2+} , występują po dwa elektrony w sferze walencyjnej, obsadzające stany drobinowe σ_b . Kationy te, jak np. od dawna znane Hg_2^{2+} , występują w strukturach soli typu Hg_2Cl_2 czy Hg_2SO_4 . Ponadto pierwiastki o jednododatnich rdzeniach mogą w fazie gazowej sporadycznie tworzyć homodwurdzeniowe drobiny z wiązaniem σ_b : Li_2^0 , Na_2^0 z bloku sp oraz ich analogi z bloków dsp i $f dsp$ – K_2^0 , Rb_2^0 , Cs_2^0 i Fr_2^0 . Drobiny te jednak przy przejściu do

fazy skondensowanej, ciekłej lub stałej, zanikają wskutek delokalizacji elektronów walencyjnych i utworzenia faz metalicznych.

Pierwiastki, które mają zdolność do tworzenia jednowarstwowych drobin z ośmioma elektronami walencyjnymi wykazują przy odpowiednim deficycie elektronów również nakładanie się orbitali p . Orbitale atomowe p rozmieszczone są na trzech kartezjańskich osiach współrzędnych – rys. 38a.

Z wzajemnego ich zorientowania względem siebie, wynikają dwie możliwości nakładania się orbitali w drobinie dwurdzeniowej. Orbitale p_x położone w osi drobiny tworzą, przy nałożeniu się zgod-

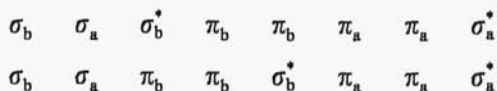


Rys. 38. Wzajemna orientacja orbitali p , tworzących orbitale cząsteczkowe drobin dwurdzeniowej

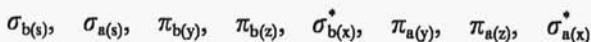
nymi amplitudami, również osiowy orbital wiążący σ_b^* , uboższy energetycznie od orbitali wyjściowych – rys. 38b. Jeżeli orbitale p_x nałożą się przeciwnymi amplitudami, powstaje drobinowy orbital antywiązący σ_a^* – rys. 38c, bogatszy energetycznie od orbitali wyjściowych.

Drugą możliwość tworzą orbitale p_y i p_z , prostopadłe do osi drobiny. Jeżeli nałożą się one amplitudami zgodnymi, powstają orbitale wiążące π_b , uboższe energetycznie od wyjściowych – rys. 38d. Nie leżą one, co prawda, w osi drobiny, wskazują jednak na znaczne prawdopodobieństwo napotkania elektronów w szerzej pomyślanym obszarze międzyrdzeniowym. Nakładanie orbitali atomowych p_z , jak i p_y , przeciwnymi amplitudami doprowadza do wygaszania prawdopodobieństwa napotkania elektronów między rdzeniami drobiny, skutkiem czego powstają orbitale antywiązące π_a , energetycznie bogatsze od wyjściowych – rys. 38e. Orbitale σ^* leżą w osi drobiny, natomiast pozaosiowe orbitale π są tak położone względem siebie, że ich prostopadłe do siebie płaszczyzny symetrii przecinają się w osi drobiny – rys. 38.

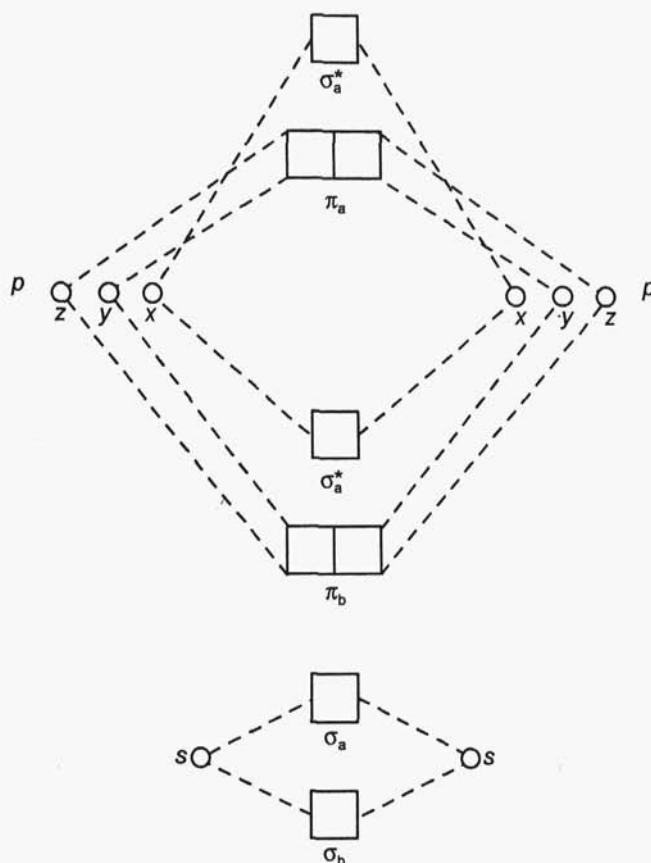
Liczba elektronów wiążących w stosunku do antywiązących decyduje o układzie wiązań drobiny dwurdzeniowej. Wynika ona z obsadzenia poszczególnych orbitali elektronami, uwarunkowanym ich kolejnością energetyczną. Zależy ona od wielu czynników i może zmieniać się w pewnym zakresie, co ujmuje się dwoma schematami ich kolejności energetycznej



Jeżeli ograniczymy się jedynie do wyznaczenia liczby elektronów biorących udział w wiązaniu oraz liczby niesparowanych elektronów w drobinie, warunkującej właściwości magnetyczne, możemy skoryzować z kolejności energetycznej orbitali w elektroobojętnych drobinach pierwiastków o średniej elektroujemności



co prowadzi do schematu klatkowego przedstawionego na rys. 39. Określając liczbę elektronów biorących udział w wiązaniu jako liczbę elektronów wiążących b , których działanie nie zostało zniesione



Rys. 39. Schemat klatkowy kolejności energetycznej orbitali drobinowych

elektronami antywiązącymi a , dochodzimy do wiązań jedno-, dwu-, trójelektronowych itd. (tabl. 8).

Wiązania nieparzystoelektronowe w drobinach homodwurdzeniowych należą do rzadkości. Występują one jedynie w nietrwałych jednoelektronowych H_2^+ oraz jedenastoelektronowych O_2^+ i trzynastoelektronowych O_2^- , Cl_2^+ , Br_2^+ , I_2^+ z odpowiednio pięcio- i trójelektronowymi wiązaniami. Dlatego szczególnie wyróżnia się udział w wiązanach parzystych liczb elektronów, mówiąc o wiązaniu pojedynczym (2e), podwójnym (4e) i potrójnym (6e), które w drobinach dwurdzeniowych odznaczają się niekiedy szczególną trwałością.

Tablica 8
Bezladunkowe drobiny homordzeniowe pierwiastków okresu Li–Ne

Σe_v	Rozkład elektronów na orbitalach drobinowych								Suma elektronów wiążących	Symbol wiązania w drobinie	Przykłady drobin
	σ_b	σ_a	π_b	π_a	σ_b^*	π_a^*	π_b^*	σ_a^*			
1	1								1	A * A ₁	(Li ₂ ⁺)
2	2								2	A – A	Li ₂ ⁰
3	2	1							1	A * A	
4	2	2							0	2 A	2 Be ⁰
5	2	2	1						1	A * A	
6	2	2	1	1					2	A ** A	B ₂ ⁰
7	2	2	2	1					3	A ≡ A	(B ₂ ⁻)
8	2	2	2	2					4	A = A	C ₂ ⁰
9	2	2	2	2	1				5	A ≡ A	C ₂ ⁻ , N ₂ ⁺
10	2	2	2	2	2				6	A ≡ A	C ₂ ²⁻ , N ₂ ⁰
11	2	2	2	2	2	1			5	A ≡ A	N ₂ ⁻ , O ₂ ⁺
12	2	2	2	2	2	1	1		4	A *** A	O ₂ ⁰
13	2	2	2	2	2	2	1		3	A ≡ A	O ₂ ⁻
14	2	2	2	2	2	2	2		2	A – A	F ₂ ⁰ , O ₂ ²⁻
15	2	2	2	2	2	2	2	1	1	A * A	
16	2	2	2	2	2	2	2	2	0	2 A	2 Ne ⁰ , 2 F ⁻

Znaczną rozmaitość stabilnych i różnorodnie powiązanych drobin dwurdzeniowych tworzą pierwiastki o dwuelektronowych rdzeniach z wypełnioną powłoką K. W tablicy 9 zestawiono elektrobojętne parzystoelektronowe drobin dwurdzeniowe pierwiastków bloku *sp* leżących między litem a neonem.

Obok dwurdzeniowych drobin o zerowym bilansie ładunku, istnieje cały szereg ich izoelektronowych analogów anionowych, które współistnieją jako oddzielne elementy strukturalne w układach soli o jonowej więzi z przeciwjonami kationowymi – tabl. 10.

Tablica 9
Bezlądunkowe drobin dwuhordzeniowe pierwiastków okresu Li-Ne

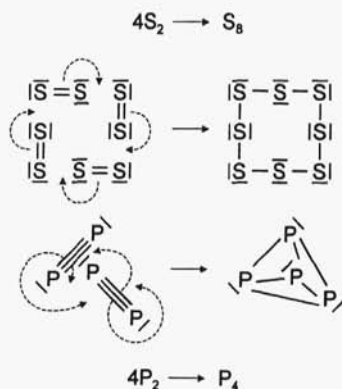
Suma elektronów walencyjnych	Rozkład elektronów na orbitalach drobinowych								Symbole drobin
	σ_b	σ_a	π_b	π_a	σ_b^*	π_b	π_a	σ_a^*	
16	2	2	2	2	2	2	2	2	$2 \overline{\text{Ne}} ^0$
14	2	2	2	2	2	2	2		$ \overline{\text{F}} - \overline{\text{F}} ^0$
12	2	2	2	2	2	1	1		$\overline{\text{O}}^{**} \overline{\text{O}}^0$
10	2	2	2	2	2				$ \text{N} \equiv \text{N} ^0$
8	2	2	2	2					$ \text{C} = \text{C} ^0$
6	2	2	1	1					$ \text{B} \ddot{*} \text{B} ^0$
4	2	2							$2 \text{Be} ^0$
2	2								Li - Li

Tablica 10
Systematyka drobin dwurdzeniowych pierwiastków okresu Li-Ne

Łładunek rdzeni	Liczba elektronów walencyjnych					
	6	8	10	12	14	16
3+	$ \text{B} \ddot{*} \text{B} ^0$	$ \text{B} = \text{B} ^{2-}$				
4+		$ \text{C} = \text{C} ^0$	$ \text{C} \equiv \text{C} ^{2-}$	$\overline{\text{C}}^{**} \overline{\text{C}}^{4-}$	$ \overline{\text{C}} - \overline{\text{C}} ^{6-}$	$2 \overline{\text{C}} ^{4-}$
5+			$ \text{N} \equiv \text{N} ^0$	$\overline{\text{N}}^{**} \overline{\text{N}}^{2-}$	$ \overline{\text{N}} - \overline{\text{N}} ^{4-}$	$2 \overline{\text{N}} ^{3-}$
6+				$\overline{\text{O}}^{**} \overline{\text{O}}^0$	$ \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}} ^{2-}$	$2 \overline{\text{O}} ^{2-}$
7+					$ \overline{\text{F}} - \overline{\text{F}} ^0$	$2 \overline{\text{F}} ^{-}$
8+						$2 \overline{\text{Ne}} ^0$

Silniejsze, niż dwuelektronowe, przesłonięcie rdzeni drobin dwurdzeniowych powoduje niestabilność orbitali π_b łatwo ulegających delokalizacji, która może doprowadzić do łączenia się drobin dwurdze-

niowych w większe elementy strukturalne. Na przykład drobiny siarki S_2 , analogi drobiny tlenu O_2 , trwale w fazie gazowej w wysokich temperaturach, łatwo ulegają w zwykłych warunkach przekształceniu w pierścieniowe drobiny S_8 . Podobnie drobiny P_2 stabilne w fazie gazowej w wysokich temperaturach, będące analogami trwałych drobin azotu z potrójnymi wiązaniami N_2 , łatwo się przekształcają w niższych temperaturach w klatkowe drobiny P_4^0 (rys. 40).



Rys. 40. Przekształcenie drobin S_2^0 i P_2^0 w S_8 i P_4

Z tego względu liczba drobin homodwurdzeniowych jest mniejsza niż by to wynikało z bezpośredniego zastosowania metody orbitali molekularnych w obszarze pierwiastków bloku *sp*. Wśród pierwiastków o kilkupowłokowej strukturze rdzeni trwale w zwykłych warunkach są przede wszystkim drobiny dwurdzeniowe z jedną parą wiążącą σ_b^0 w drobinach czternastoelektronowych i σ_b w drobinach dwuelektronowych. Drobiny z parzystoelektronowymi wiązaniami wielokrotnymi z udziałem wiązania σ są tworzone jedynie przez tlen (O_2^0), azot (N_2^0) i węgiel (C_2^{2-}), wyłącznie więc przez pierwiastki z jednopowłokowymi rdzeniami dwuelektronowymi (stwierdzone spektroskopowo drobiny C_2^0 są powiązane podwójnym wiązaniem π bez udziału σ).

Wśród pierwiastków dalszych okresów bloku *sp*, w zwykłych warunkach, trwale są więc, obok Hg_2^{2+} , Cd_2^{2+} i w mniejszym stopniu Zn_2^{2+} , przede wszystkim drobiny dwurdzeniowe z jedną parą wiążącą σ^* , a więc drobiny czternastoelektronowe (rys. 41).

faza gazowa							
Li ₂	Na ₂		B ₂	C ₂ ⁰	C ₂ ²⁻ N ₂ ⁰	O ₂ ⁰	O ₂ ²⁻ F ₂ ⁰
	Zn ₂ ²⁺					S ₂ ⁰	P ₂ ⁴⁺ S ₂ ²⁺ Cl ₂ ⁰
	Cd ₂ ²⁺						As ₂ ⁴⁺ Se ₂ ²⁺ Br ₂ ⁰
A-A	Hg ₂ ²⁺	IA*·Al	IA=Al	IA≡Al	IA≡Al	$\overline{A}^{\pm}\overline{A}$	$\overline{IA}-\overline{Al}$
1	2	3	4	5	6	7	e _v

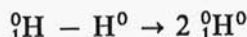
Rys. 41. Drobiny dwuhomordzeniowe w klasyfikacji morfologicznej

2.2.2. Reakcje drobin homodwurdzeniowych

Przekształcenia drobin homodwurdzeniowych są przede wszystkim wynikiem ich rozkładu pod wpływem odpowiedniego wzrostu temperatury i obniżenia ciśnienia lub napromieniowania, jak i wyładowań elektrycznych.

Elektroobojętne drobiny homodwurdzeniowe pod wpływem czynników fizycznych ulegają rozpadowi homolitycznemu na elektrycznie obojętne atomy, które ze względu na swój z reguły rodnikowy charakter, łatwo wchodzi w reakcje następne z innymi drobinami.

Dwuelektronowa drobina wodoru H₂ o bezelektronowych rdzeniach powiązanych wiązaniem σ, rozpada się na atomy dopiero powyżej 2000 K, osiągając w temp. 5000 K 95,5% rozkładu



Czternastoelektronowa drobina I₂ z 46-elektronowymi rdzeniami i wiązaniem σ* ulega rozpadowi termicznemu już w temperaturach niewiele odbiegających od temperatury wrzenia jodu (456 K)



Innym rodzajem przemiany drobin dwurdzeniowych jest ich rozkład heterolityczny, w którym powstają różne naładowane produkty. Drobiny beładunkowe mogą ulegać takiemu rozpadowi w obecności soli, których jony tworzą z jonami powstałymi w dysocjacji heterolitycznej nowe sole

