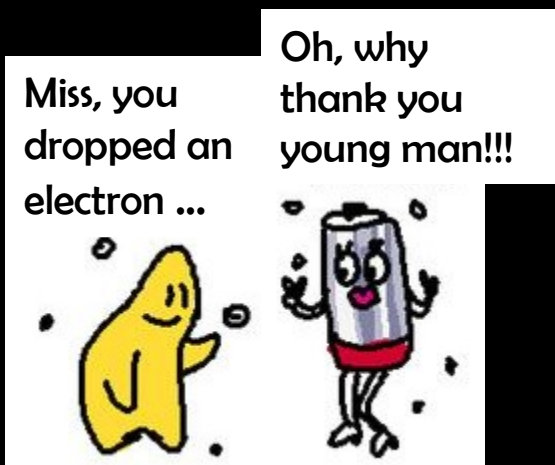


2. Molekulové orbitály

Interakce dvou identických AO na různých centrech

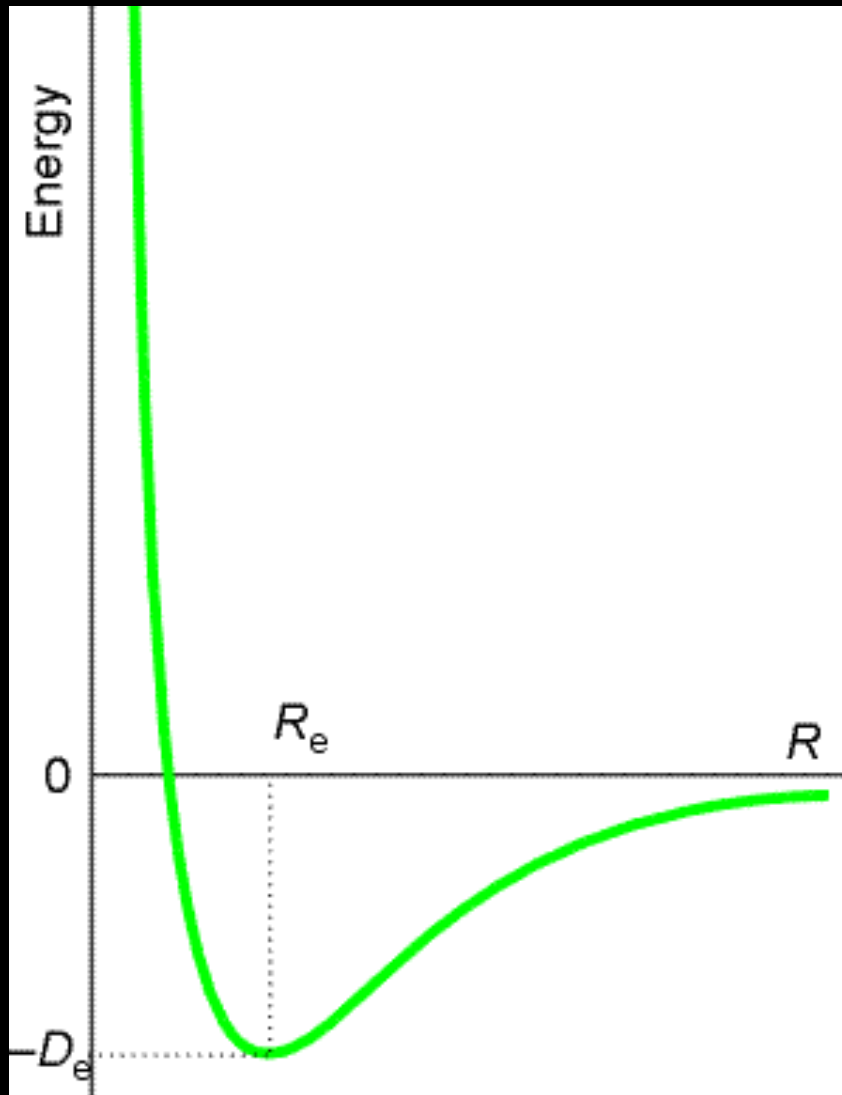


And he'd be happy, because he'd have filled his octet ...

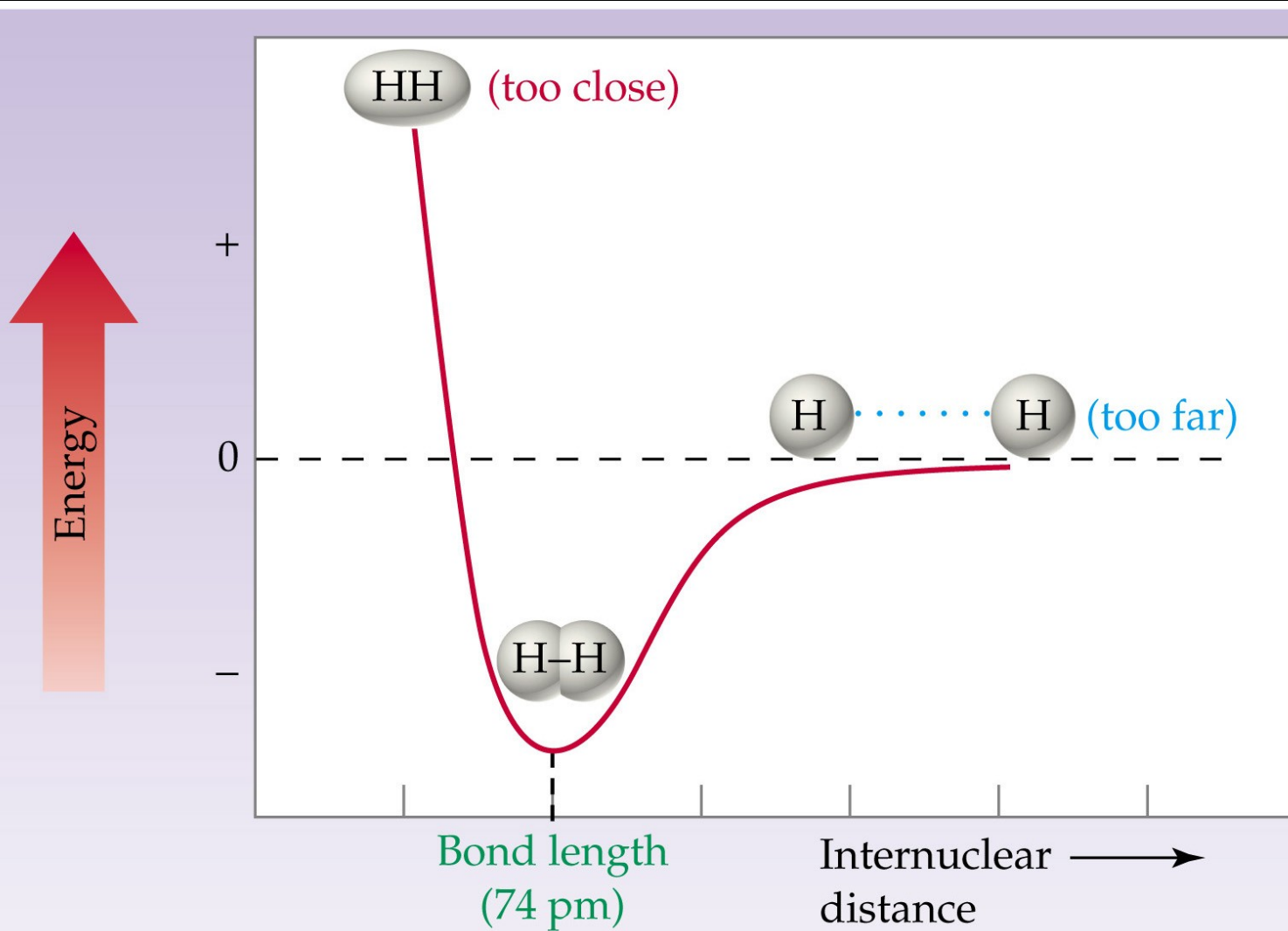
Literatura:

- Atkins + de Paula: Structure → Molecular structure → MO Theory
- Jean + Volatron: Introduction to Molecular Orbitals
(IS → Studijní materiály C4660 → Jean-Volatron → pdf 5-6,11-12)

2.1 Oddělení pohybu e^- a pohybu Nu^+



Jakou závislost znázorňuje tato křivka?



Vertikální osa:

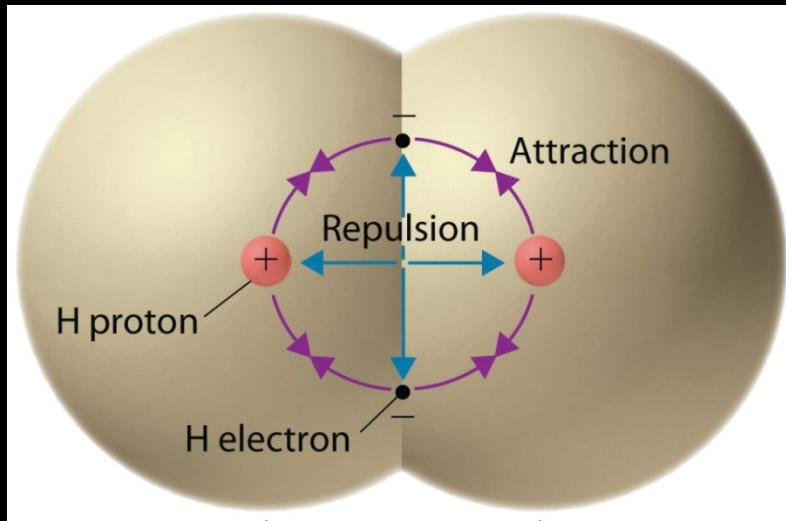
celková energie e^- + potenciální energie Nu^+

Princip tzv. Born-Oppenheimerovy aproximace

= Oddělení pohybu e^- od pohybu Nu^+

1. Najdu orbitaly elektronů pro různé, fixní polohy jader
2. Vzniklou křivku použiji jako potenciální energii pro řešení pohybů jader

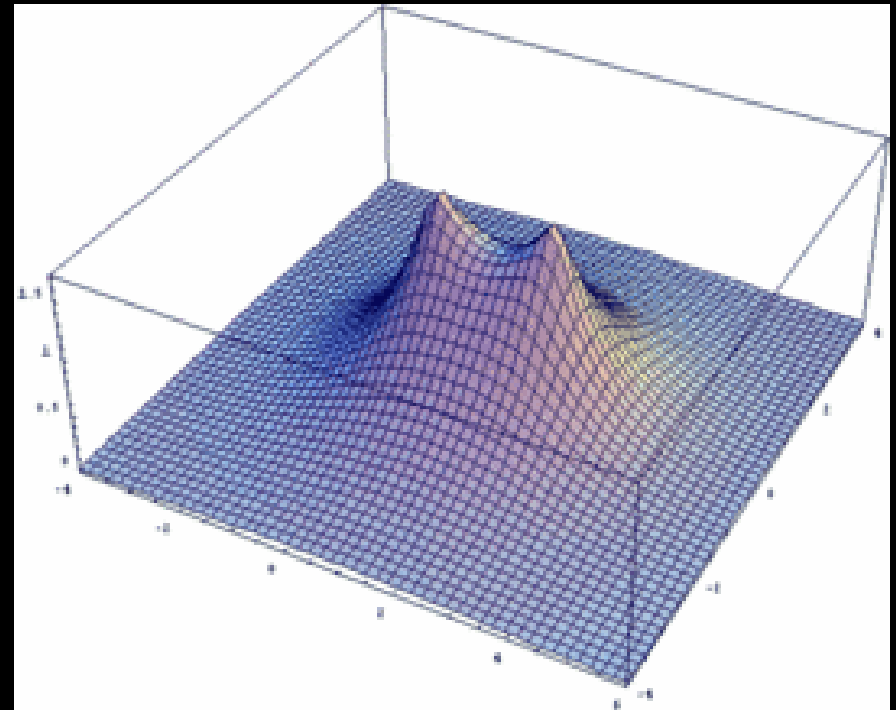
2.2 Přiblížení **nezávislých elektronů**



Hledáme Ψ pro jednotlivé e^- (tzv. molekulové orbitaly, MO), které repulze e^- započítávají z hlediska časového průměru

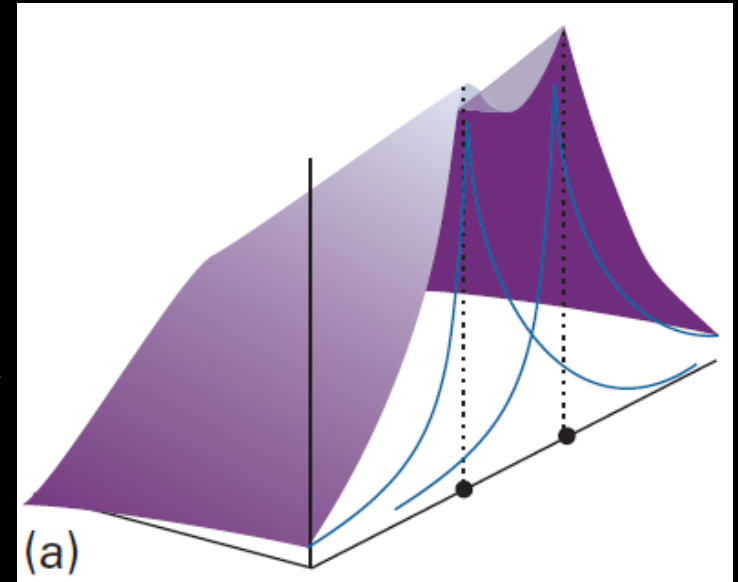
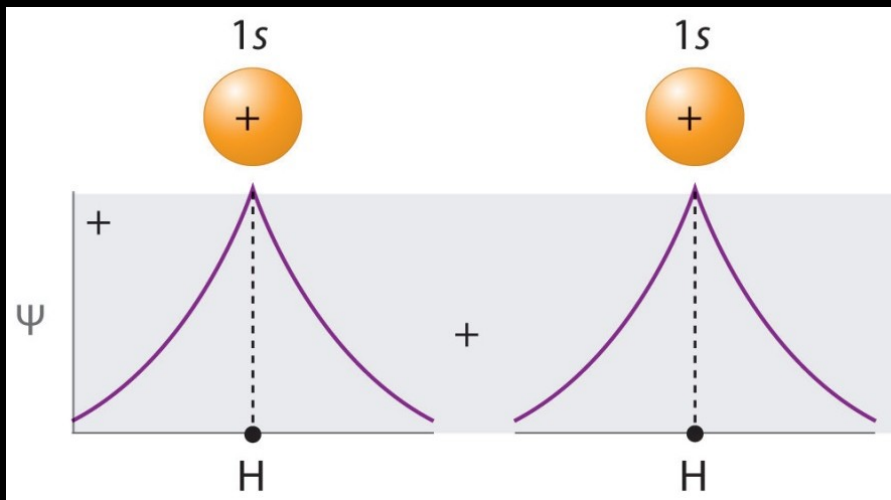
Příklad: MO molekuly H_2 ?

- Ψ iontu H_2^+ s nejnižší E
- Tutéž Ψ použijeme pro oba elektrony H_2
- Opravíme Ψ na průměrné repulze (difúznější)



2.3 MO = Lineární kombinace AO (MO-LCAO)

Pro H_2^+ :



Obecně:

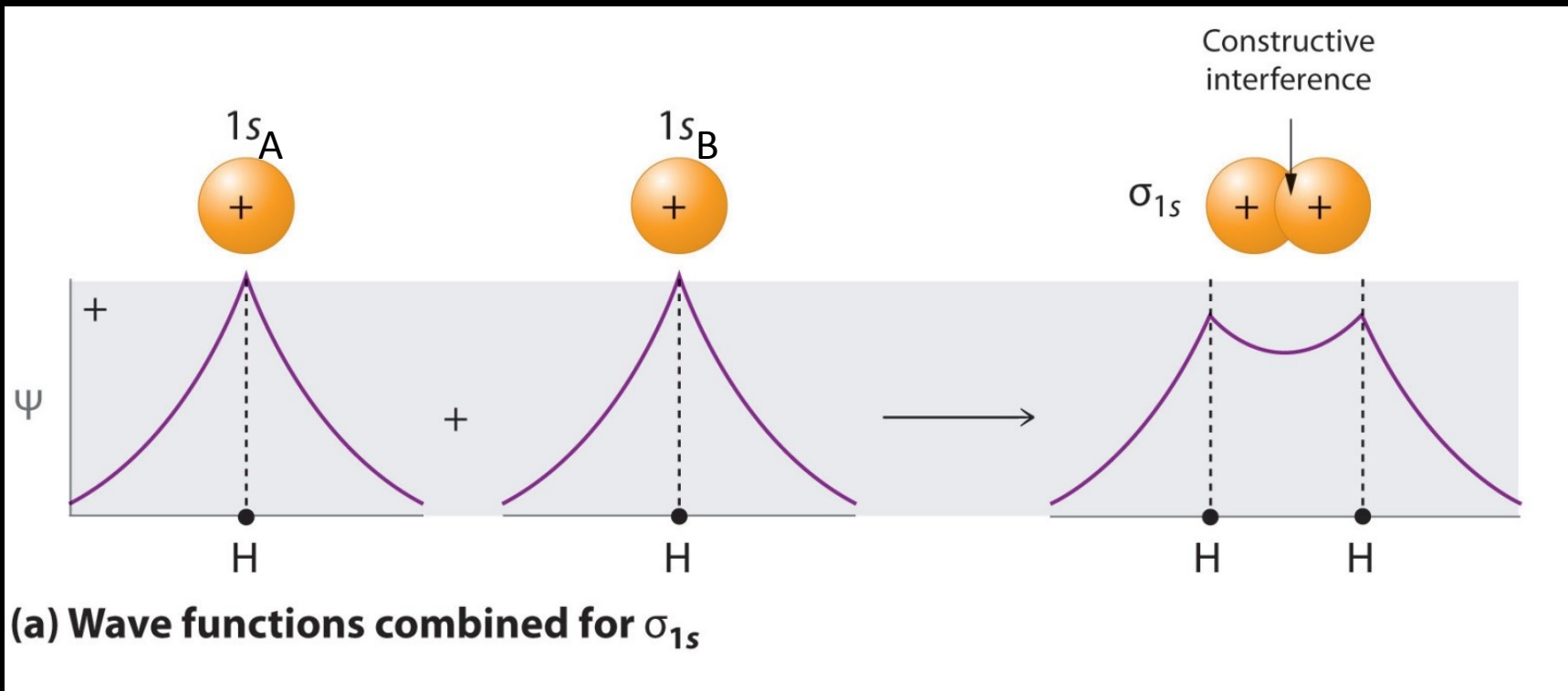
$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

Pro nekonečně velké sady AO lze každý MO vyjádřit libovolně přesně.
(QM postulát o úplnosti systému vlastních funkcí).

Pro konečně velké sady AO (tzv. báze) získáme přibližné vyjádření MO.

2.4 Konstrukce MO interakcí dvou identických AO

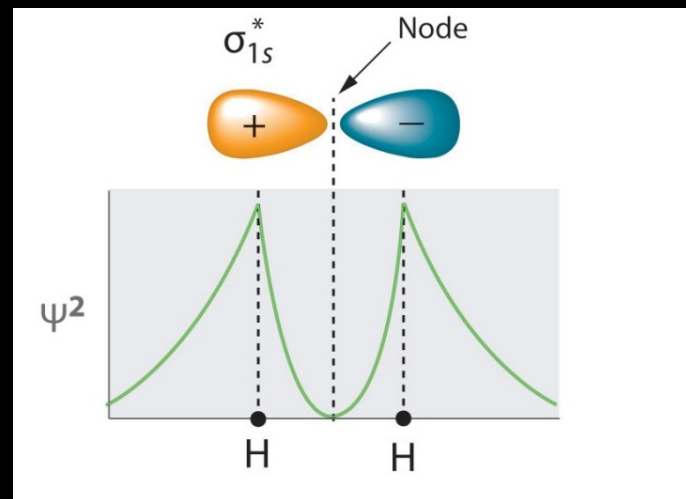
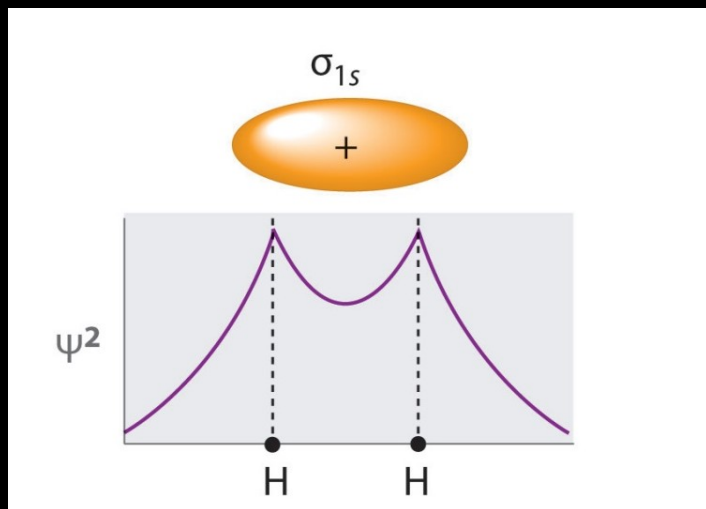
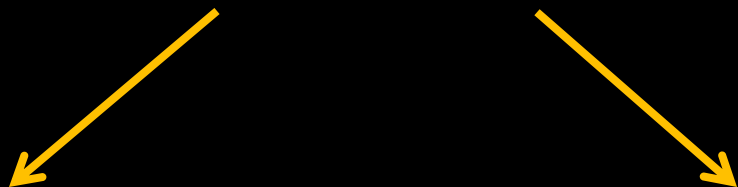
MO1 (vazebný):



Jak to?

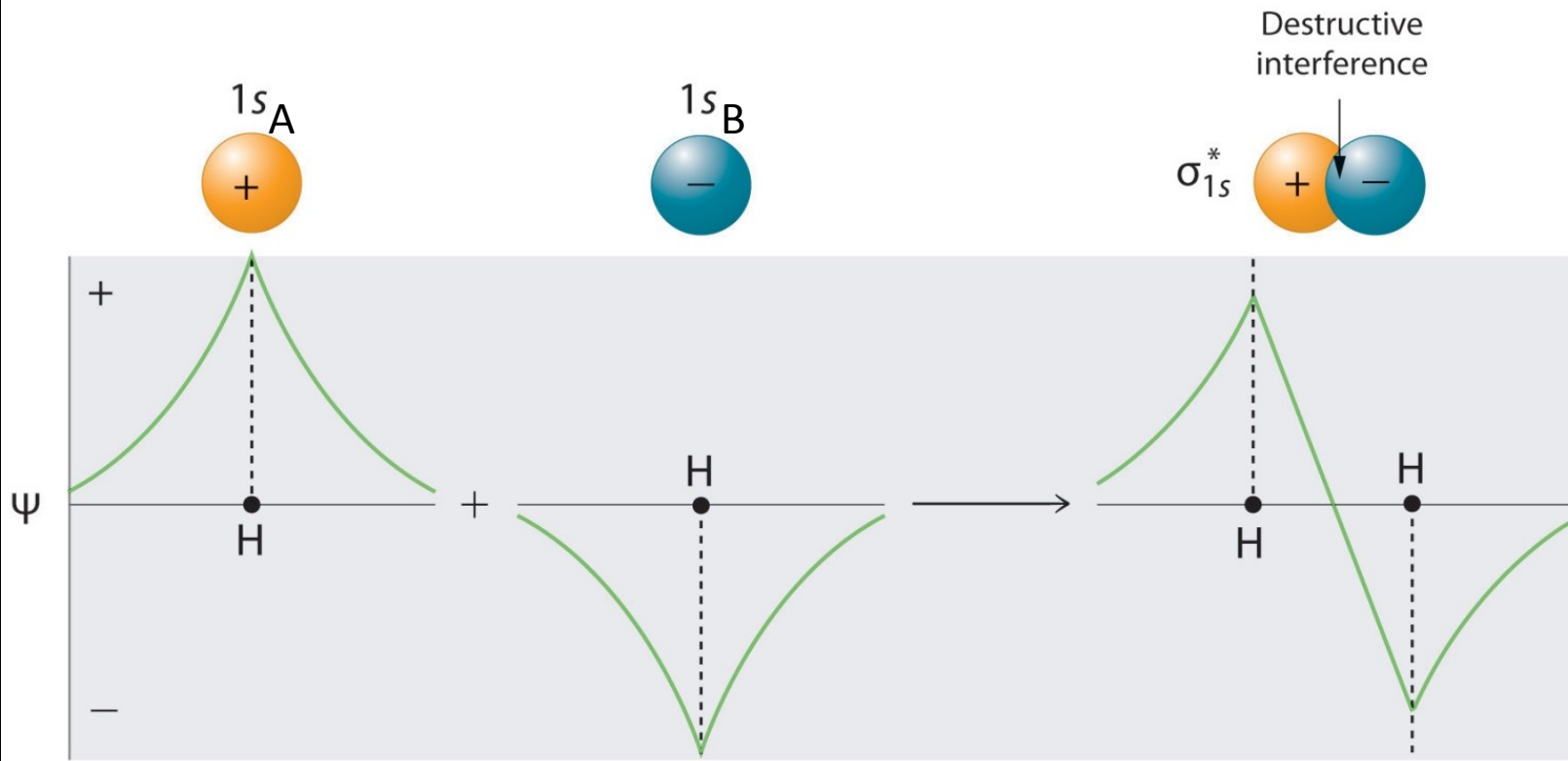
Lze to získat z výpočtu, ale stejně tak i z úvahy o symetrii elektronové hustoty.

() musí být symetrická
vůči středu souměrnosti molekuly
(jakož i všem dalším prvkům symetrie).



Ψ symetrická (S) nebo antisymetrická (AS)
vůči středu souměrnosti molekuly.

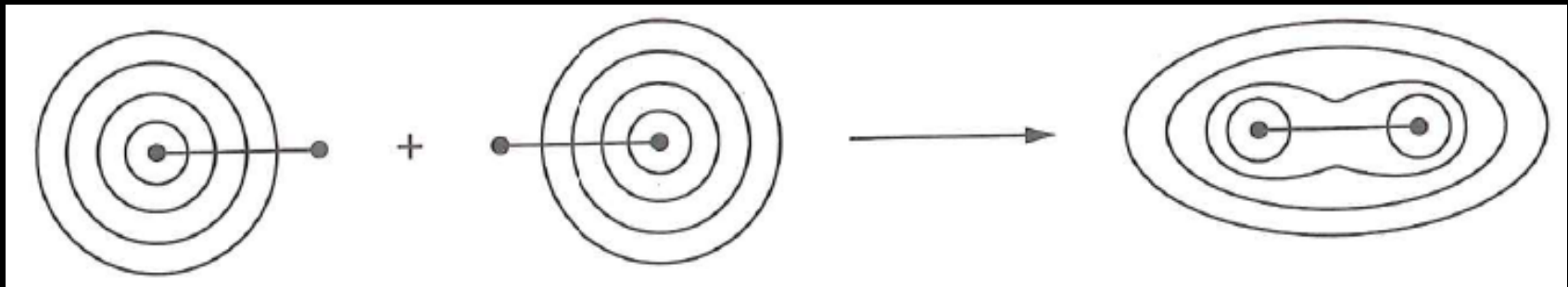
MO2 (protivazebný):



(c) Wave functions combined for σ_{1s}^*

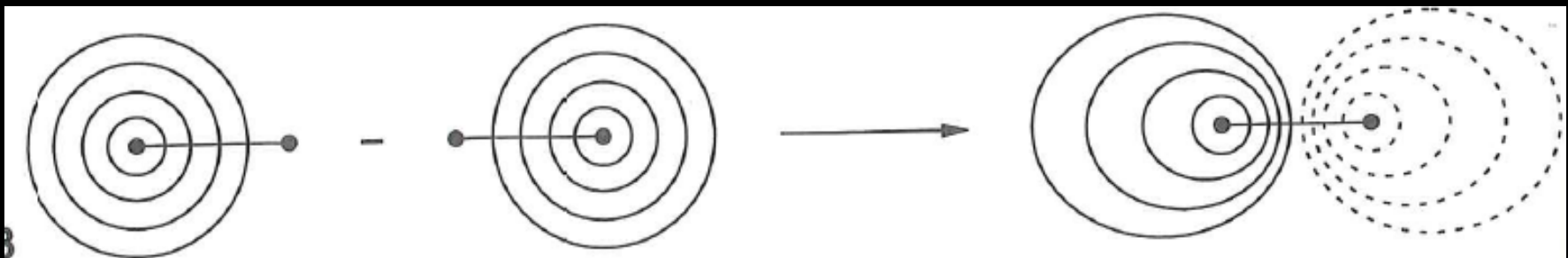
2.5 Izoplochy a symetrické nálepky MO

Orbital σ_g , z německého „gerade“:



Velká amplituda v mezijaderné oblasti.

Orbital σ_u , z německého „ungerade“:



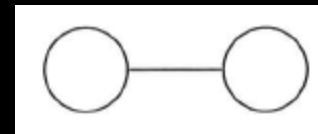
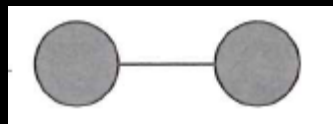
Uzlová rovina v mezijaderné oblasti.

2.6 Schematické znázornění MO

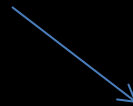
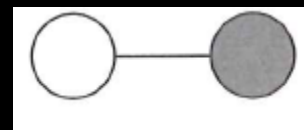
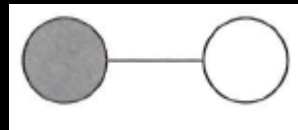
Vyjadřuje **relativní znaménka** a **relativní velikosti** koeficientů AO v MO.

Stínovaný orbital značí znaménko +, prázdný orbital značí znaménko -.

Orbital

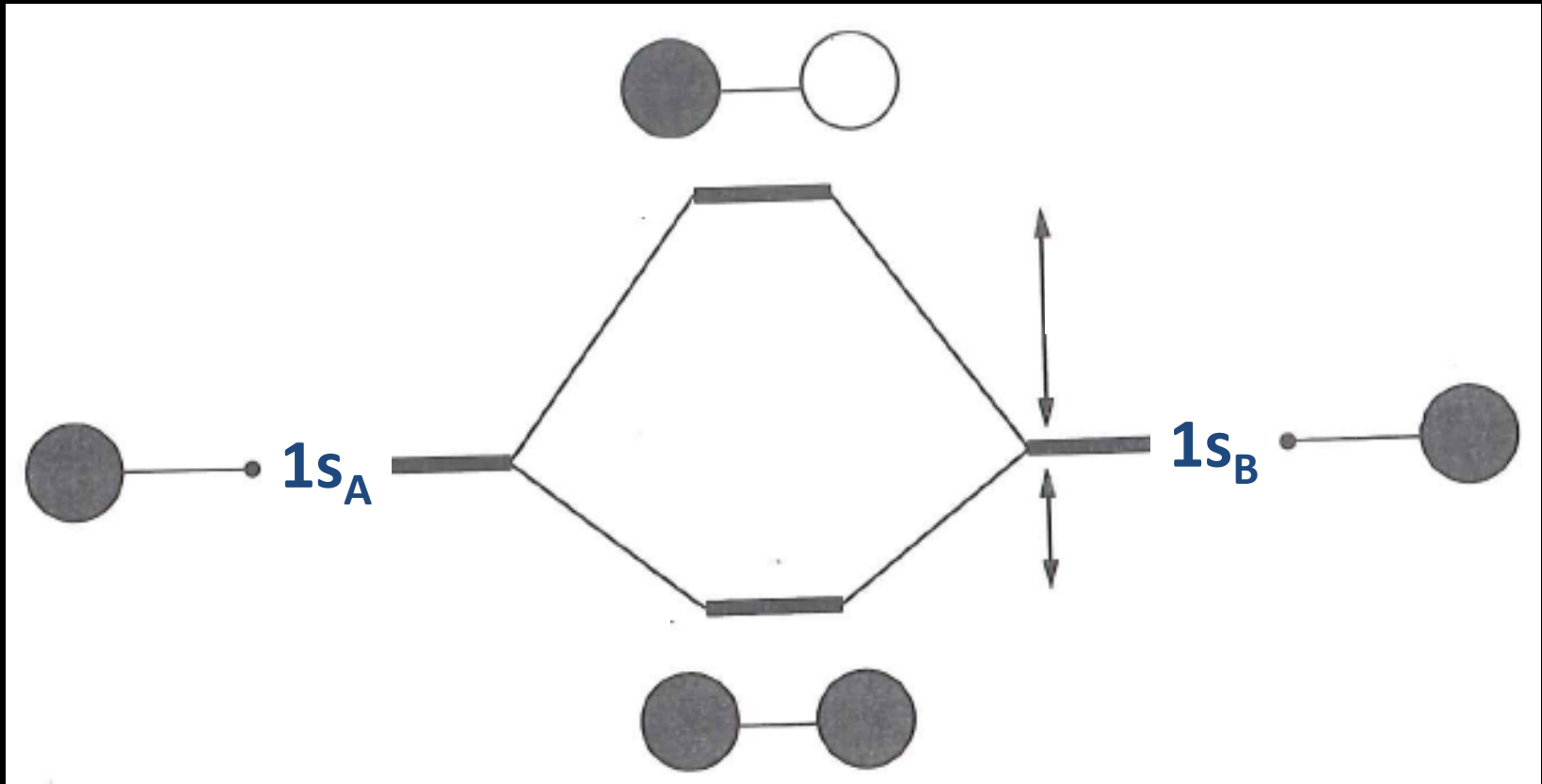


Orbital



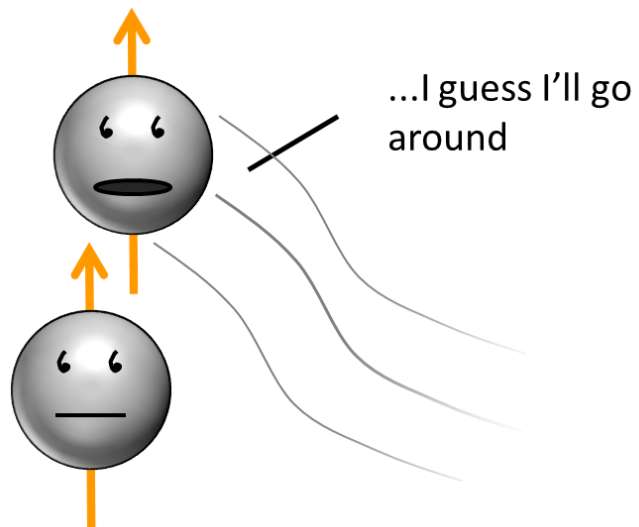
Identický fyzikální význam

2.7 Energie MO: Interakční diagramy

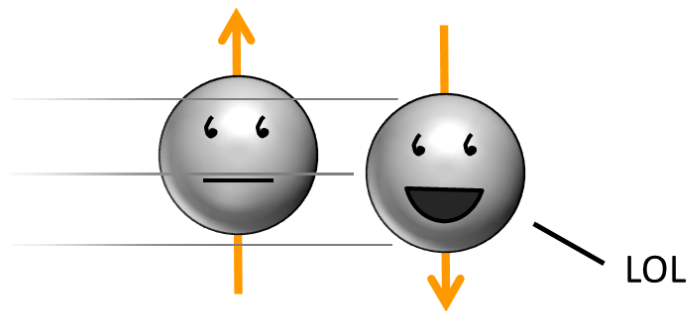


je menší než

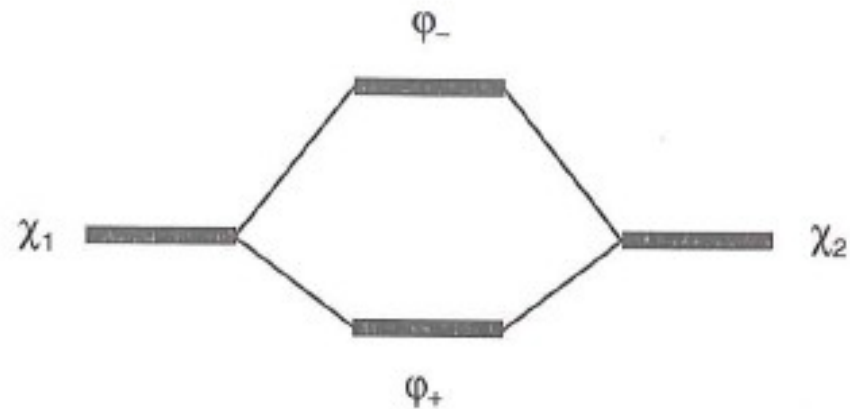
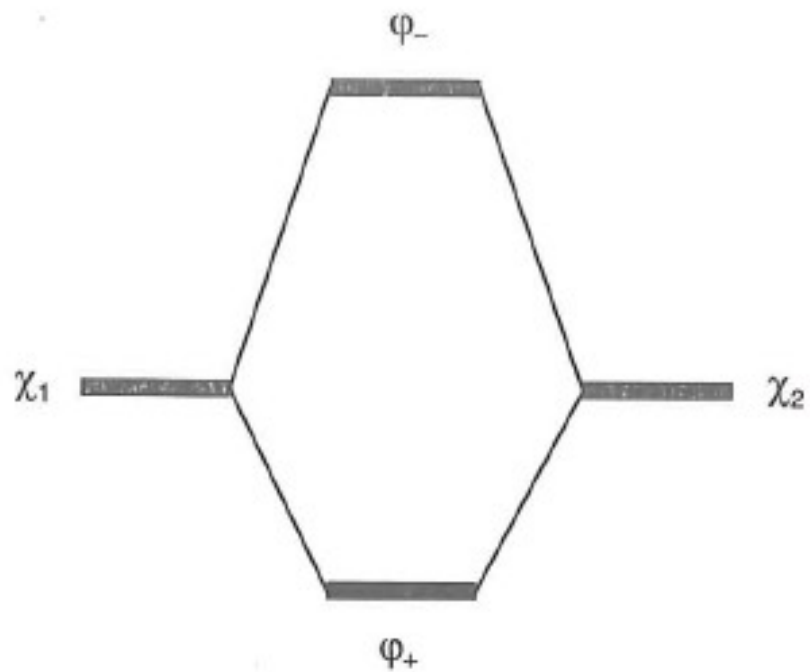
Same spin:



Opposite spin:

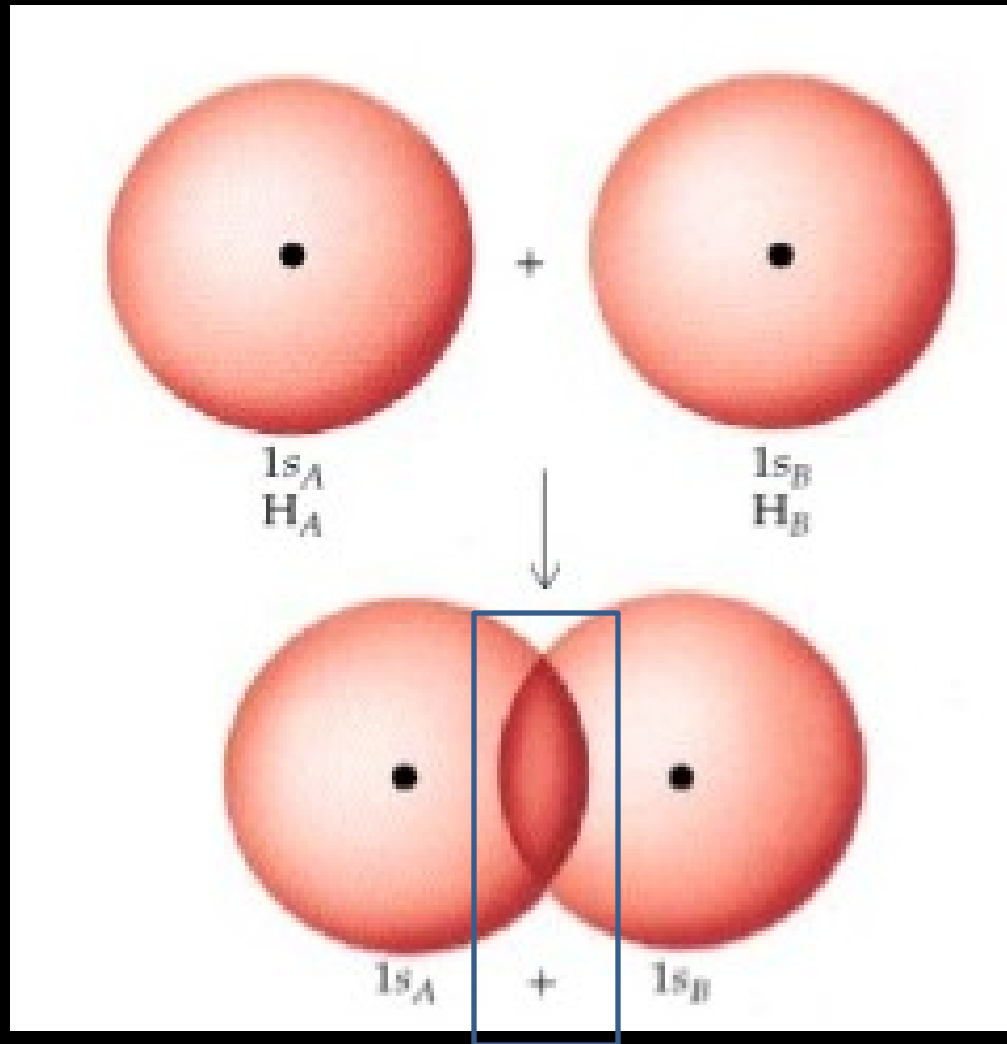


(proto se jev nazývá Pauliho repulze)



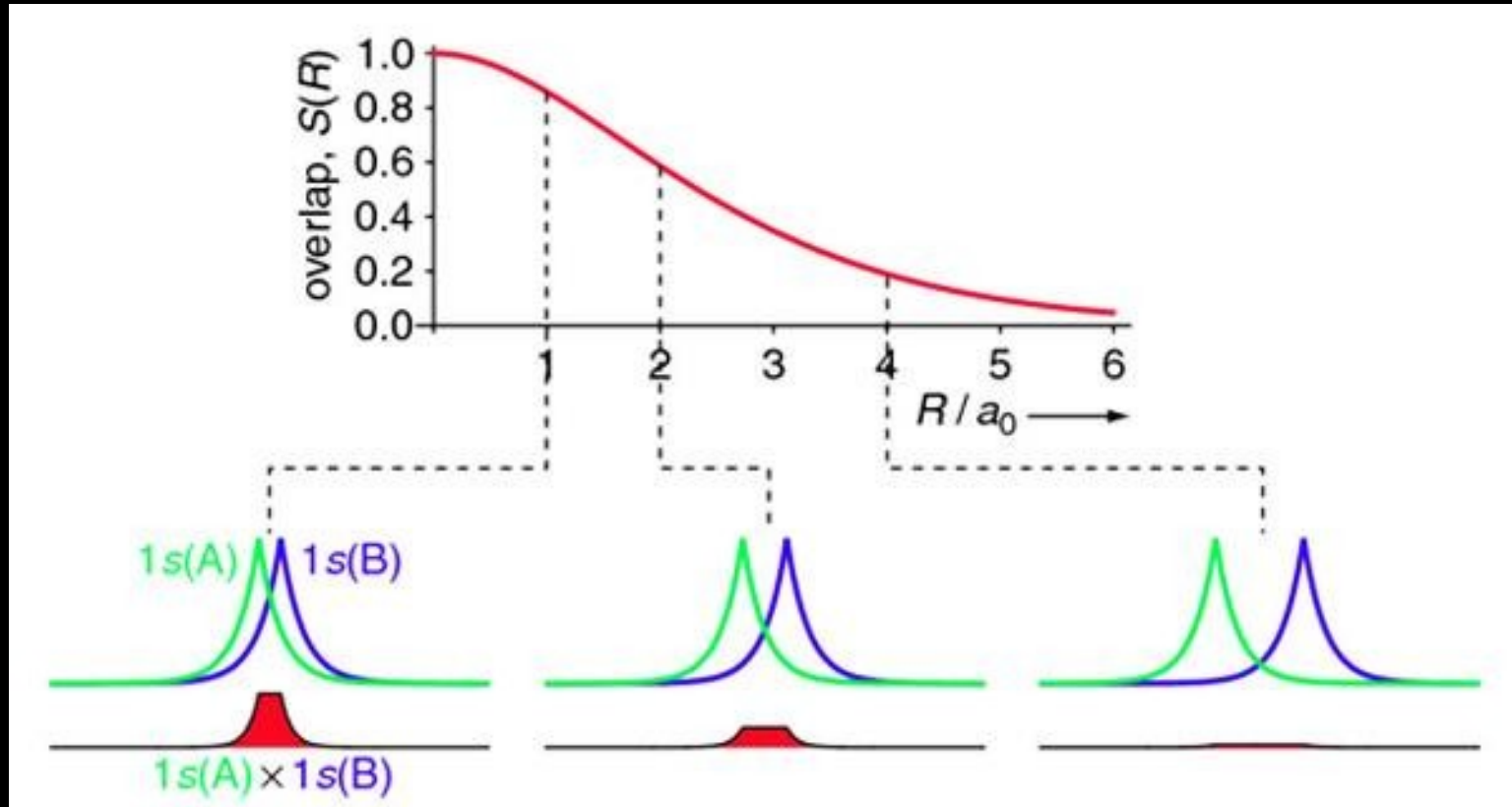
a související míru
sdílení elektronů v kovalentní vazbě?

2.8 Překryv AO : klasický pohled



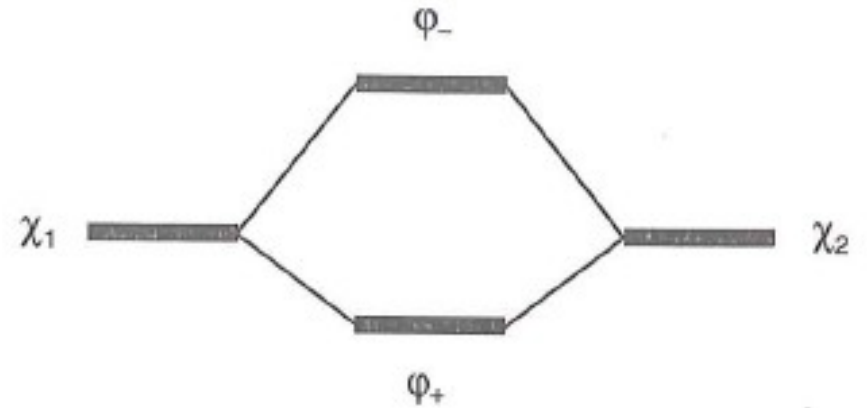
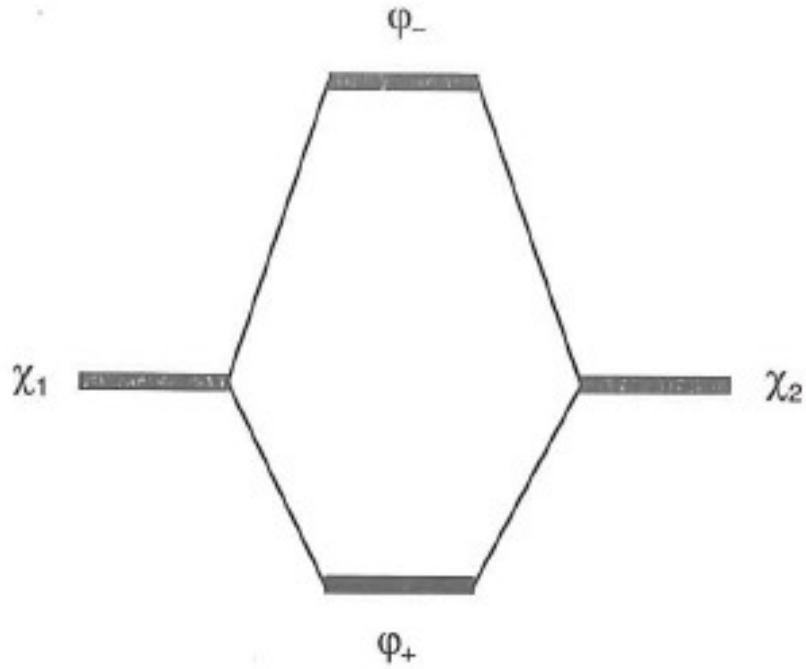
Oblast překryvu

2.9 Pojem překryvového integrálu S



Obecně:

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int_{\text{space}} \Psi_i \Psi_j d\tau$$



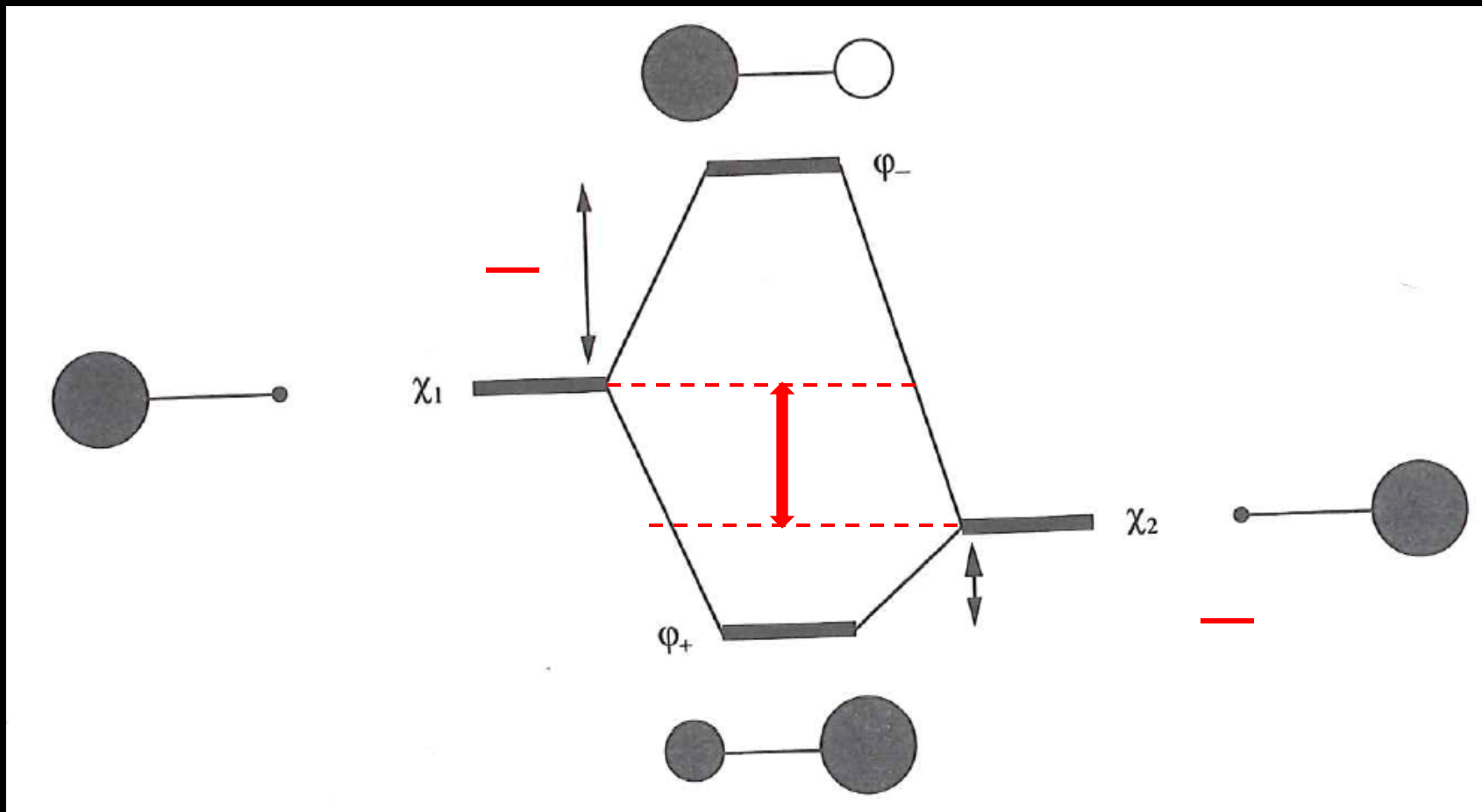
je přímo úměrná jejich překryvu

S

S

?

2.11 Interakce dvou různých AO:



Nejjednodušší příklad: $\text{He (g)} + \text{H}^+ \text{ (g)} \rightarrow \text{HeH}^+ \text{ (g)}$ (lab. 1925)

2.12 Zaplňování hladin, systémy se 2 e⁻



Analogicky k výstavbovému principu pro atomy

1. V pořadí rostoucí energie

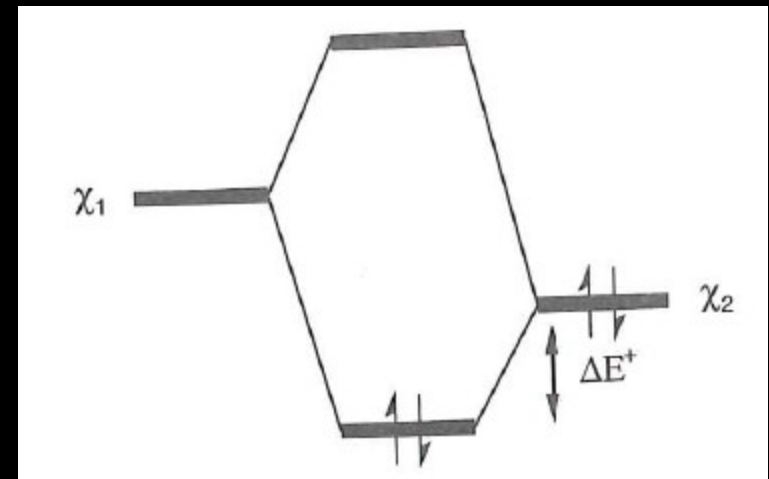
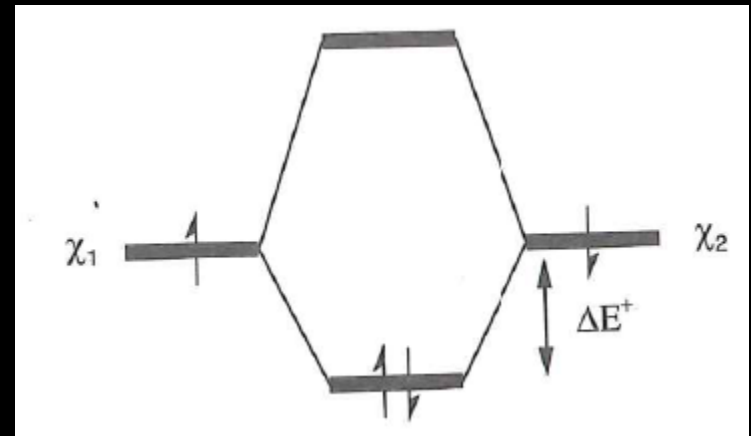
(potřebuji výpočet, pouze u některých dvojic MO je pořadí v energii zřejmé)

2. Pauliho princip

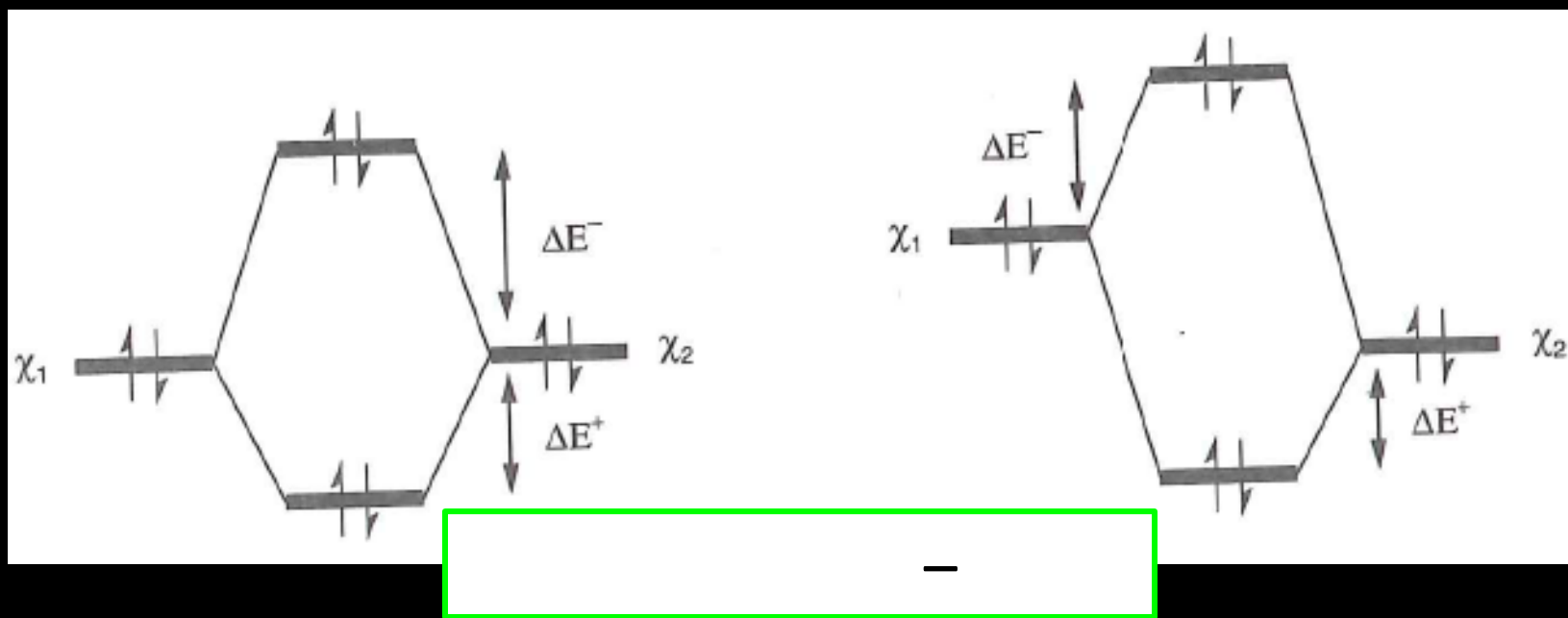
(maximálně 2 e⁻ s opačným spinem / 1 MO)

3. Hundovo pravidlo

(u MO se stejnou energií, maximální počet paralelních spinů dává nejnižší energii)



2.13 Systémy se 4mi, 3mi a 1 elektronem



1 elektron:

3 elektrony:

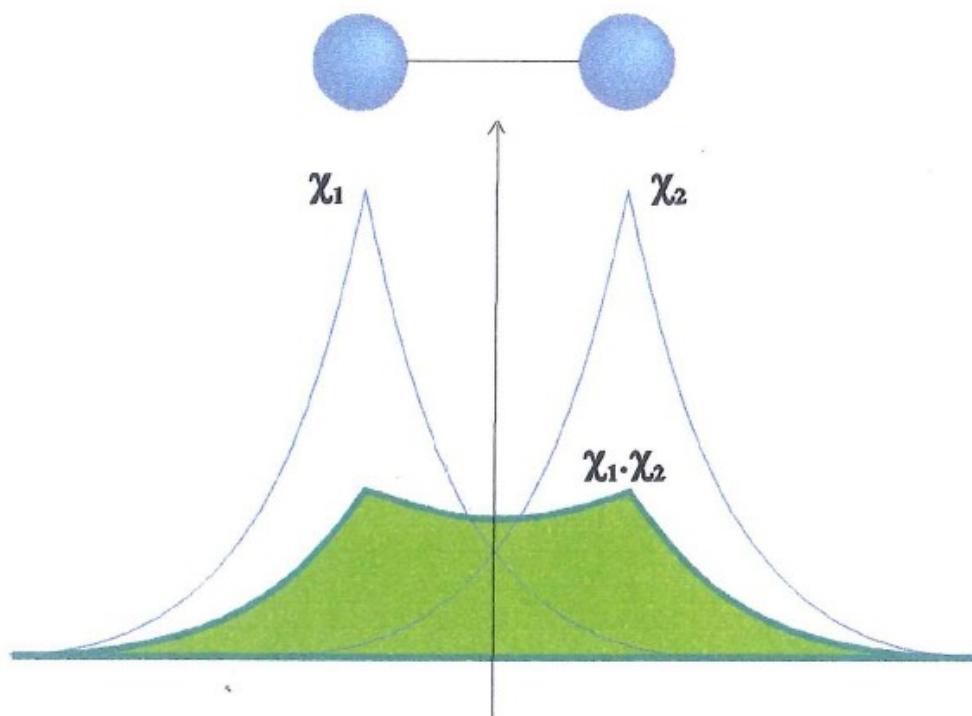
Celková (de)stabilizace závisí případ od případu.

H_2 si může dovolit 2, 1 i 3 elektrony. He_2 pouze 2 elektrony.

Pro jeden e^- a různá jádra často vítězí mezijaderná repulze (HeH^{2+}).

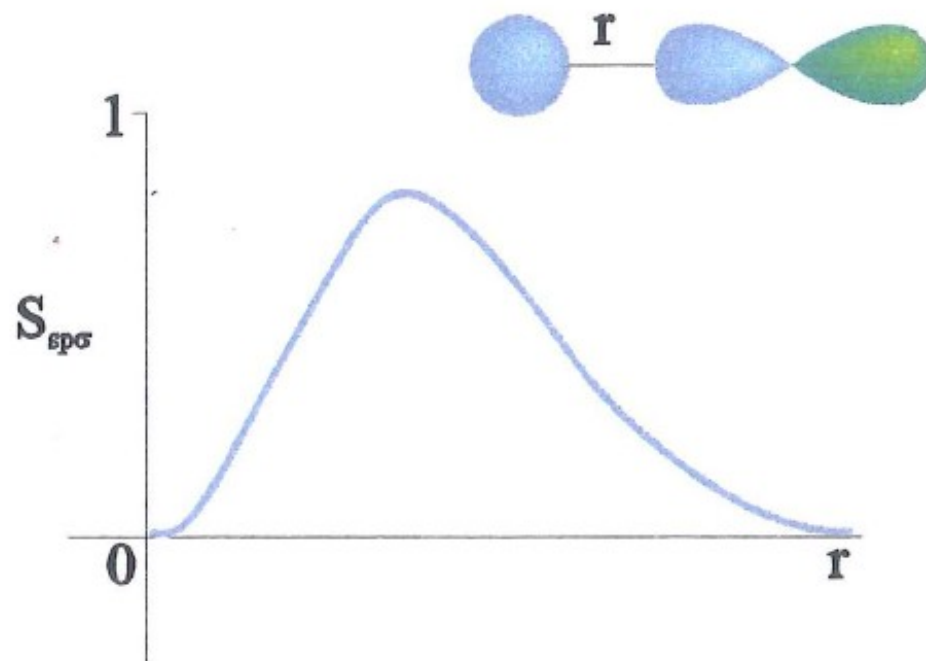
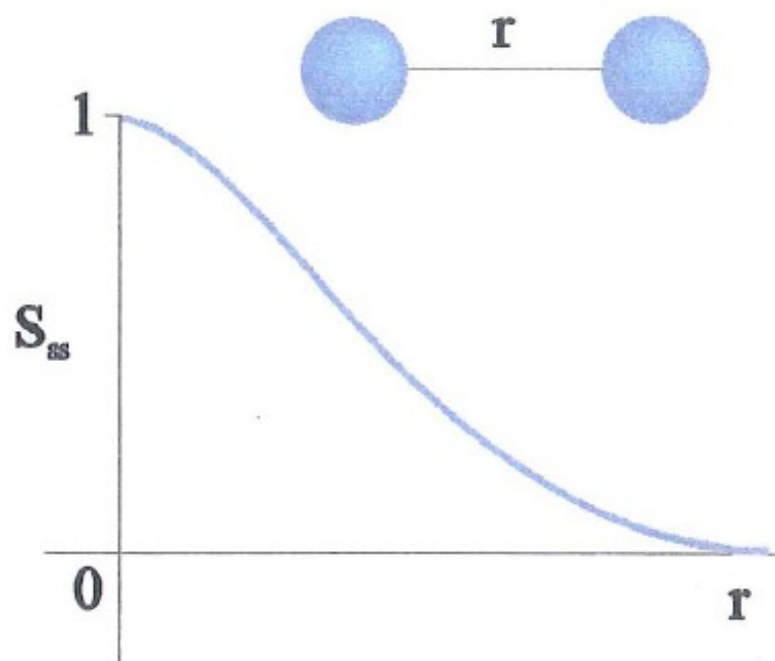
2.14 Překryv dvou orbitalů 1s

Obrázek 3.3 Překryv dvou atomových 1s orbitalů

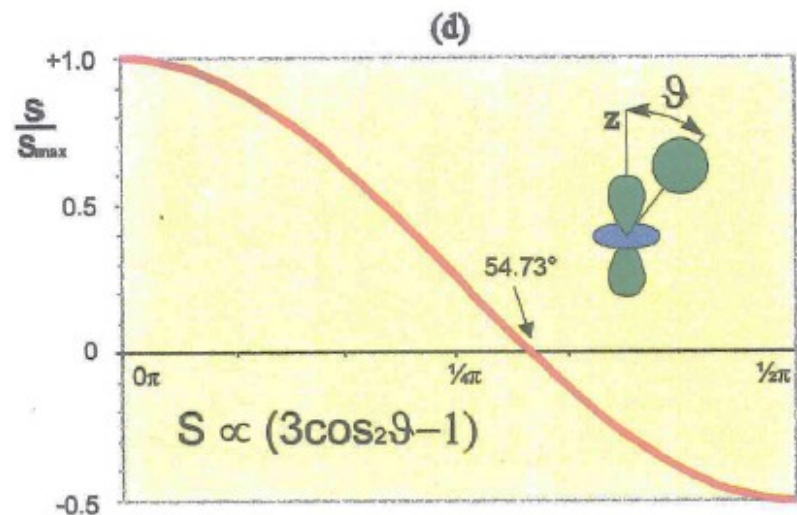
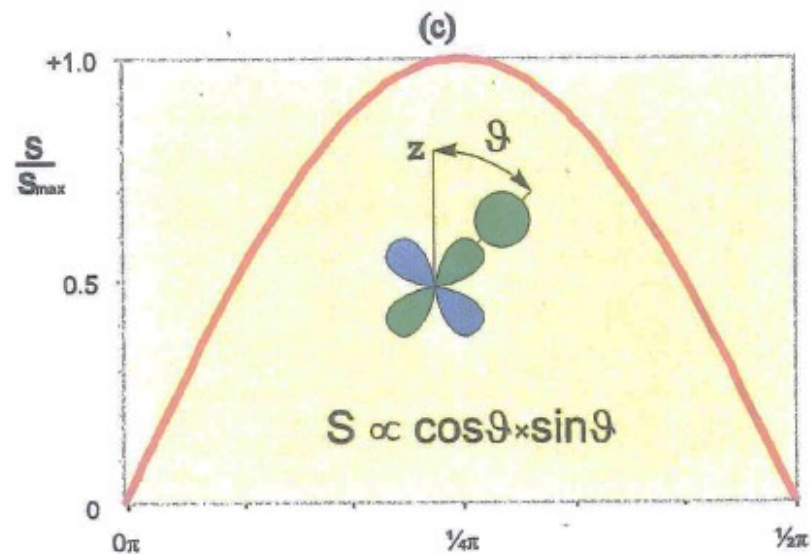
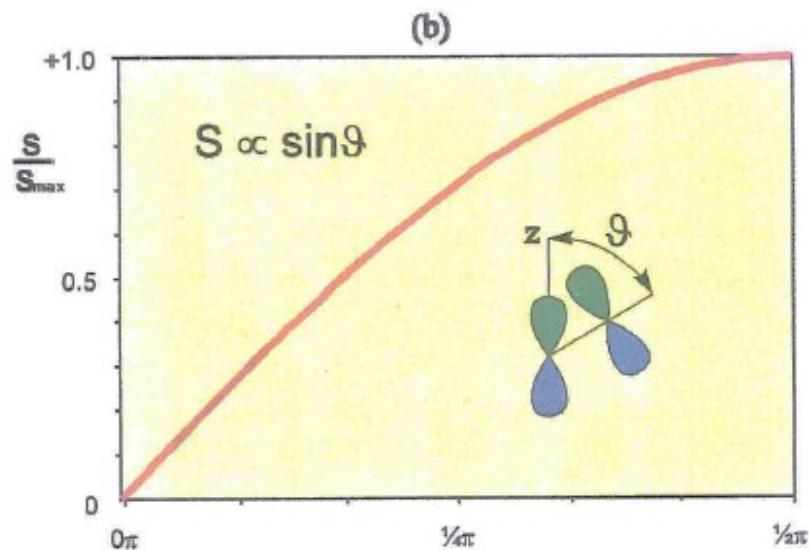
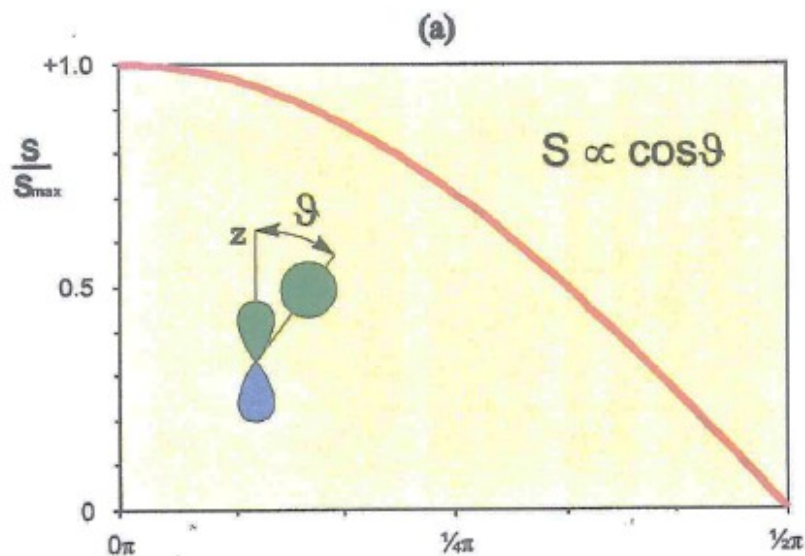


V obrázku jsou modře znázorněny závislosti 1s orbitalů (χ_1, χ_2) na jedné z prostorových souřadnic, zeleně je znázorněn graf součinu $\chi_1 \cdot \chi_2$. Funkce χ_1, χ_2 nabývá hodnot podstatně větších než nula pouze v oblasti, ve které se od nuly podstatně liší obě funkce χ_1, χ_2 . Obsah vybarvené plochy pod grafem funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ je číselně roven integrálu z této funkce v mezích od $-\infty$ do $+\infty$.

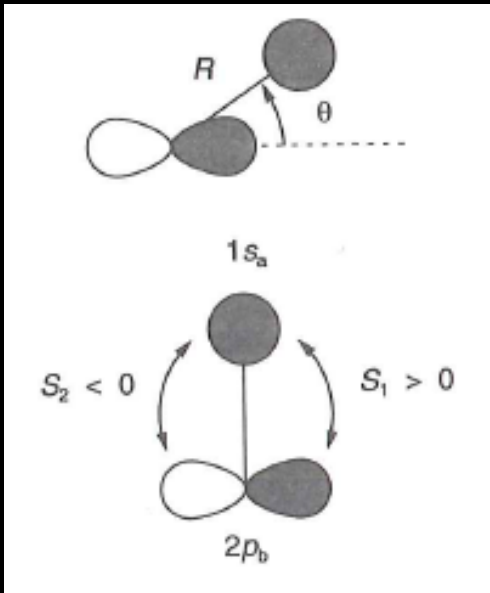
2.15 Závislost překryvu na mezijaderné vzdálenosti



2.16 Úhlová závislost S



2.17 Úhlová závislost S podruhé



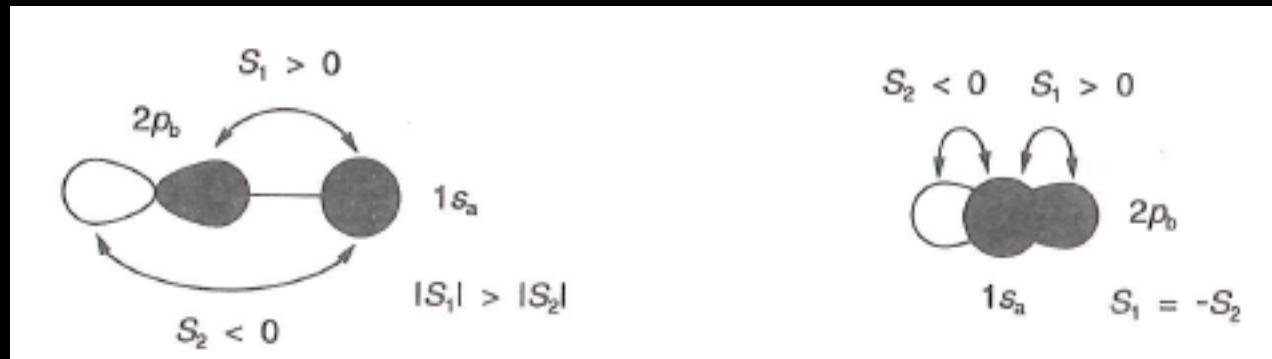
$S = 0$ pro

$S = 0$ pro

$S=0$

$S > 0$

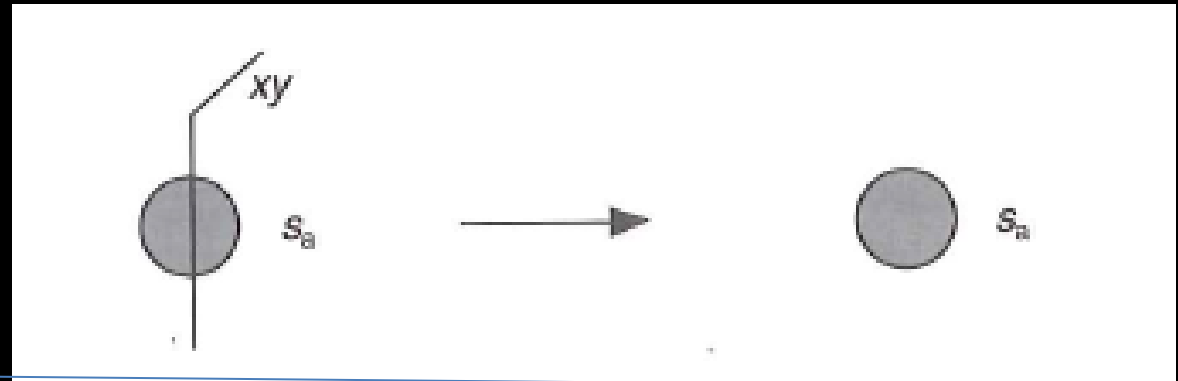
$S=0$



2.18 Překryvové integrály nulové díky symetrii

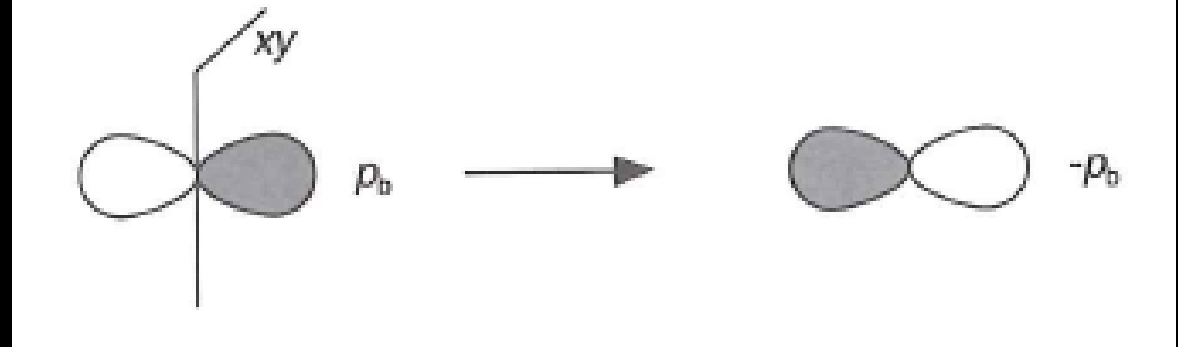
VF

Symetrická
(S) vůči
zrcadelní v xy



VF

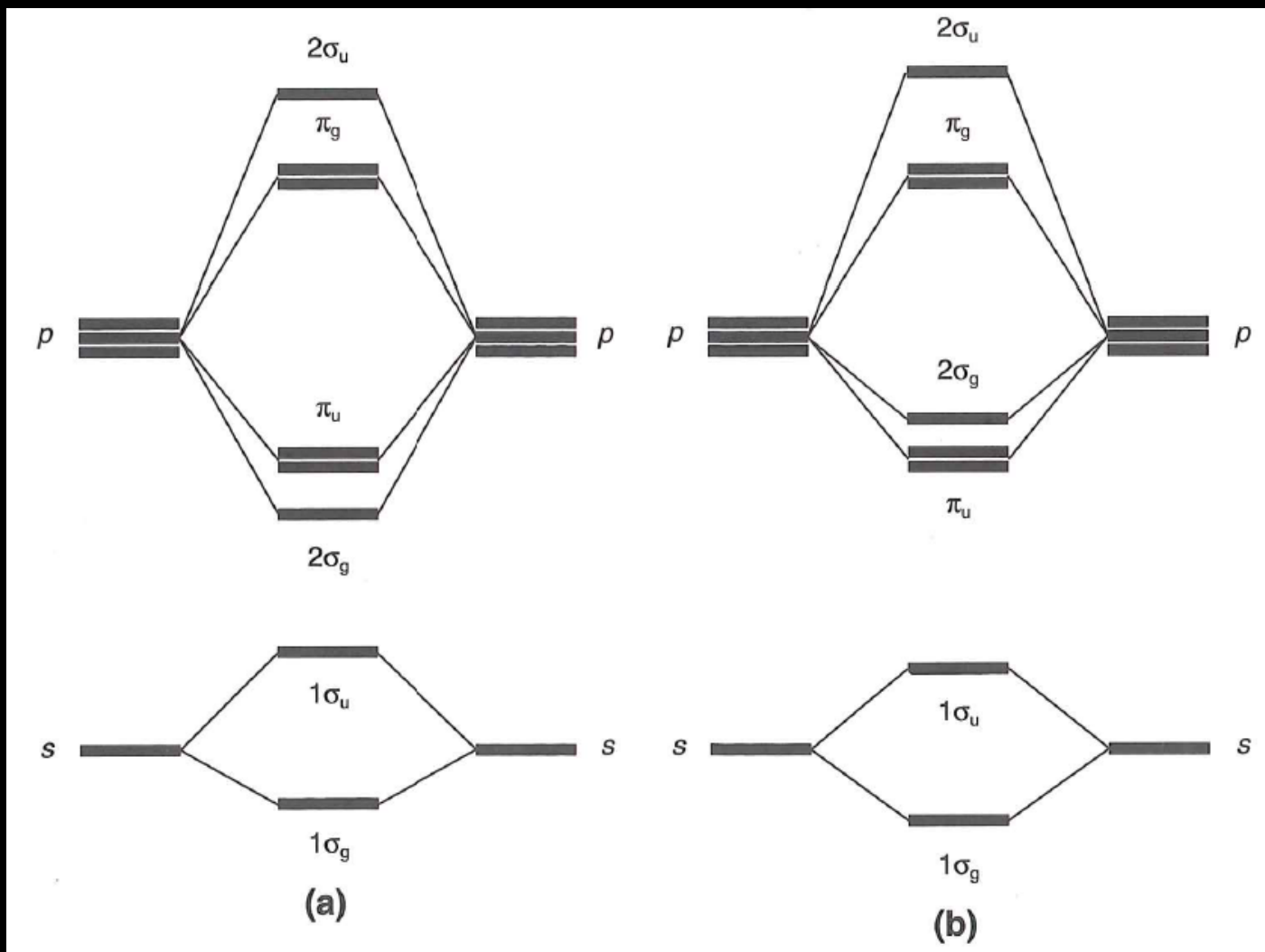
AntiSymetrická
(AS) vůči
zrcadelní v xy



2.19 Molekuly A_2 : rozbor problému

- Viz tabule

2.20 Molekuly A_2 : úplný MO diagram



Které molekuly 2. periody jsou popsány obrázkem (a) resp. (b)?

2.21 Rozsah s-p interakce (úvaha o **valenčních AO**)

Vliv 1: Separace orbitalů typu s a typ p v energii. Energie val. AO v eV:

| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
|----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2s | -5.4 | -9.4 | -14.7 | -19.4 | -25.6 | -32.4 | -40.1 | -48.4 |
| 2p | — | — | -5.7 | -10.7 | -12.9 | -15.9 | -18.6 | -21.6 |

Vliv 2: Kontrahovanost AO: roste v periodách zleva doprava.

Vliv 3:
Vazebná
délka:

Table 7.1: Internuclear separations in the A_2 diatomics

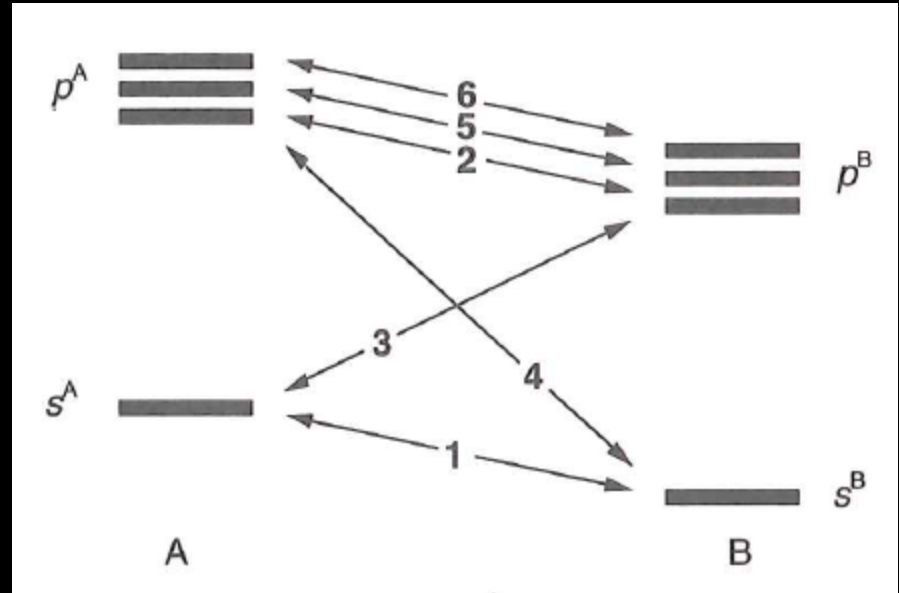
| A_2 | Li_2 | Be_2 | B_2 | C_2 | N_2 | O_2 | F_2 | Ne_2 |
|------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| R_e (pm) | 267 | — | 159 | 124 | 110 | 121 | 142 | — |

Ne_2^+ , F_2 , O_2 + odpovídající ionty: vítězí separovanost + kontrakce.
Zbytek: vítězí blízká energie/difúznost AO/krátká vazba

2.22 Heterojaderné molekuly AB

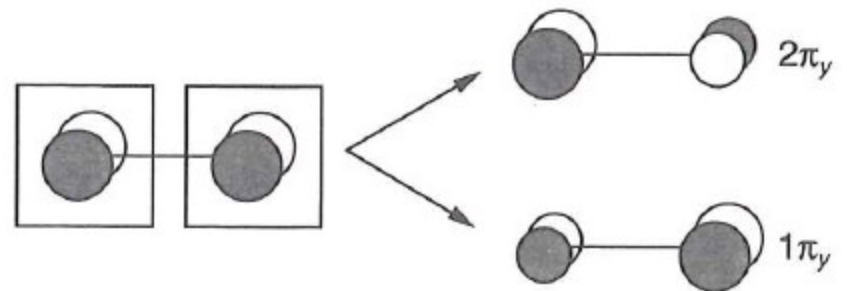
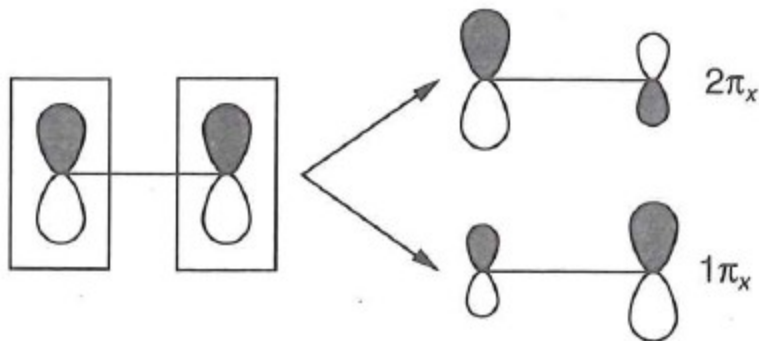
Symetricky dovolené interakce:

(Který z prvků A, B je elektronegativnější?)

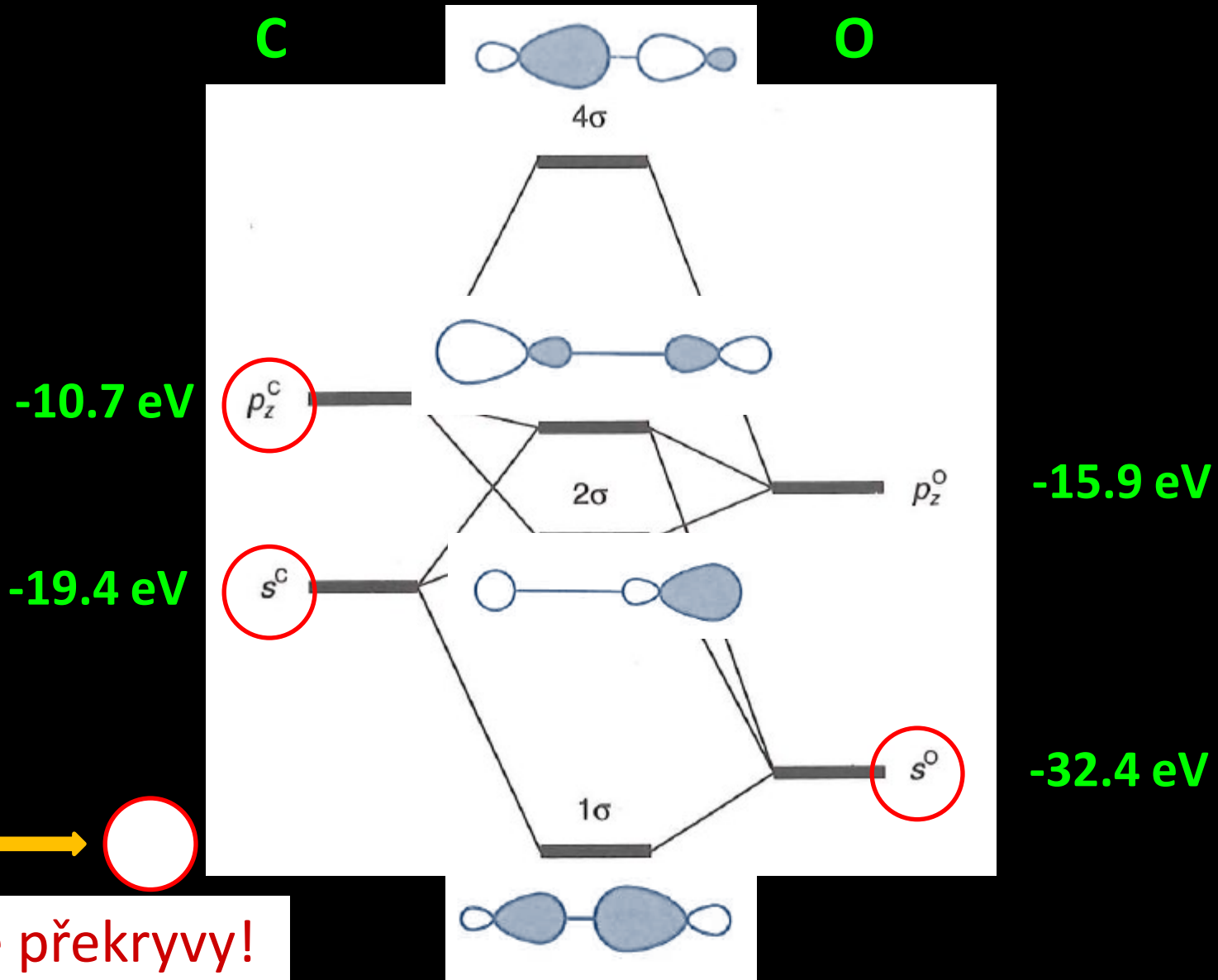


Konstrukce MO typu π :

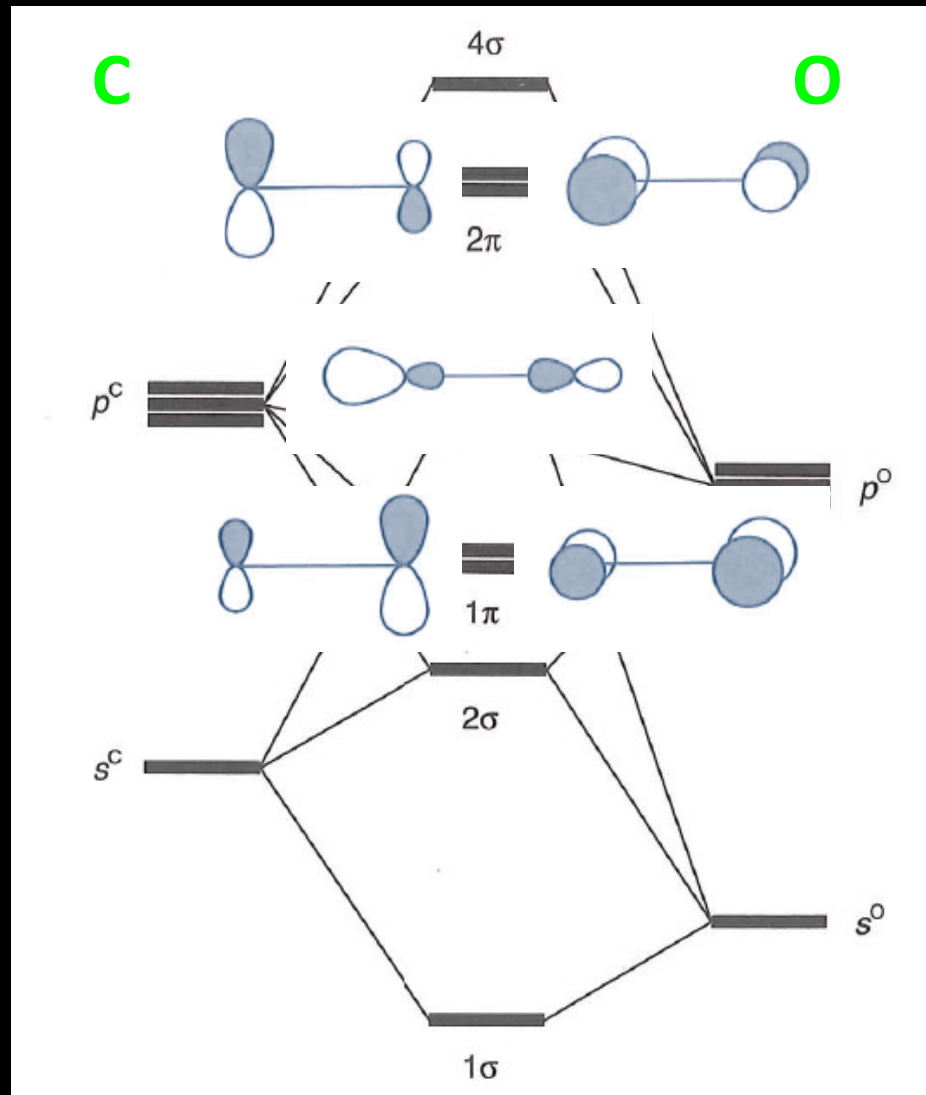
(Proč je řešíme napřed?)



2.23 σ orbitaly molekuly CO



2.24 Elektronová struktura CO



10 valenčních elektronů → obsazeno je spodních 5 MO