

## Born-Oppenheimerova aproximace

Oddělení elektronického a jaderného pohybu

Jádra jsou 2000 x těžší než elektrony

**Elektrony** – kvantová chemie, popis systému (do 100 atomů) na základě vlastností elektronů (jádra nepohyblivá), *Ab initio* výpočty

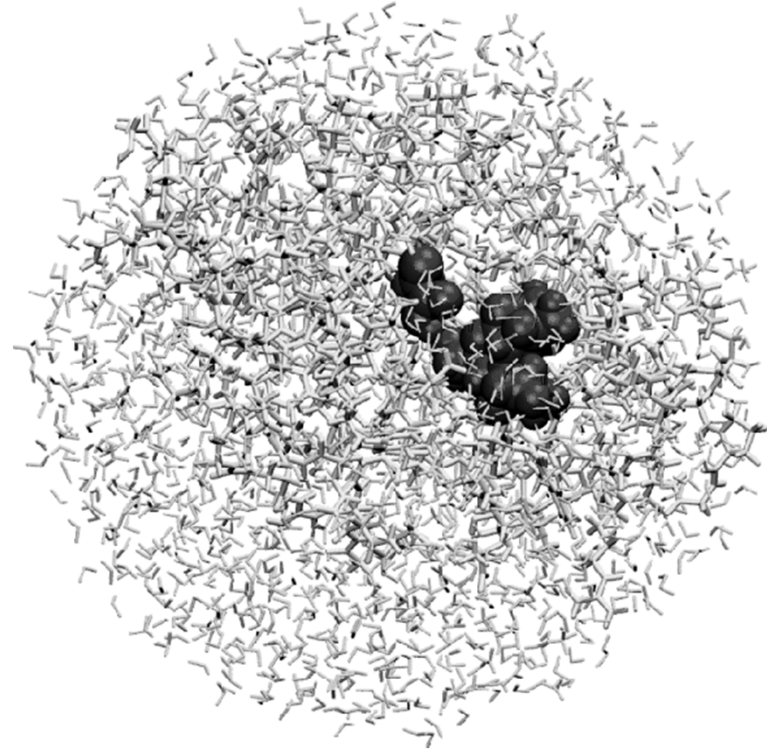
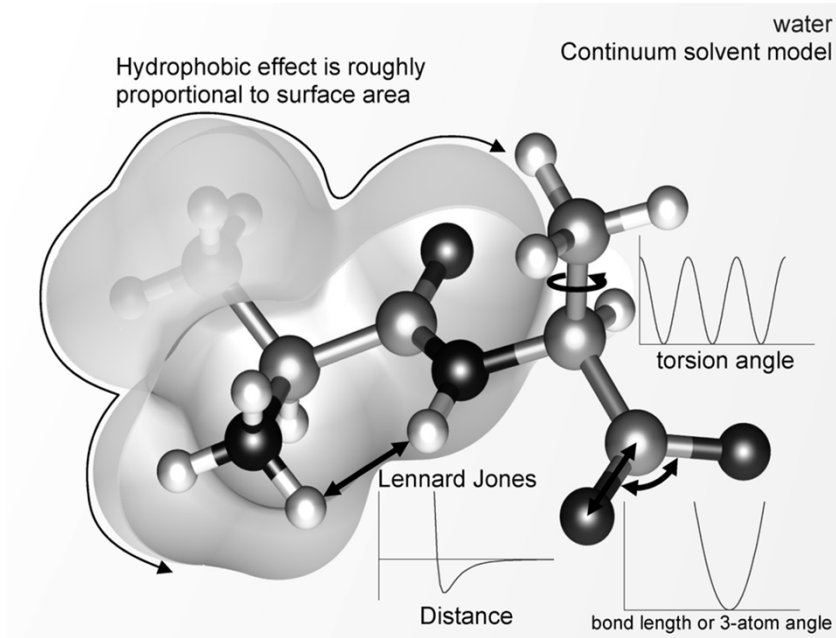
**Jádra** – klasická Newtonova mechanika, popis celkové energie systému (10 000 atomů) jen na základě polohy jader, chování elektronů nepopisuje (chemická vazba = pružina), Molekulová mechanika – silové pole, Molekulová dynamika

$$E = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

T = kinetická energie

V = potenciální energie

# Molekulová mechanika

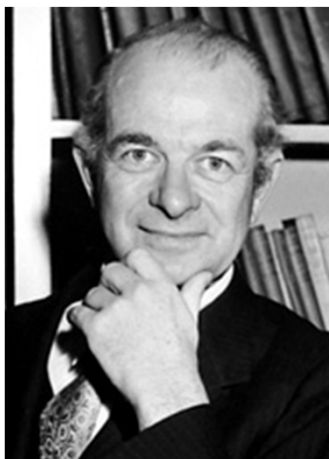


$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i < j} \sum 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i < j} \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\
 & + \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{torsions}} k_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)]
 \end{aligned}$$

## VB versus MO

Teorie valenčních vazeb (VB)

Teorie molekulových orbitalů (MO)

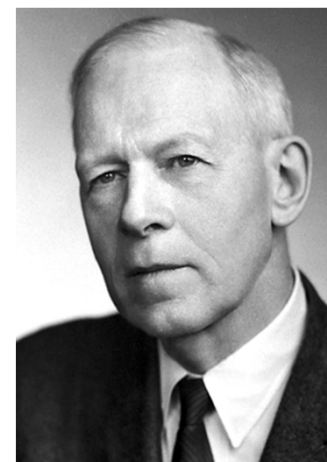


Linus Pauling

(1901 - 1994)

NP za chemii 1954, za mír 1963

**Lokalizované vazby**



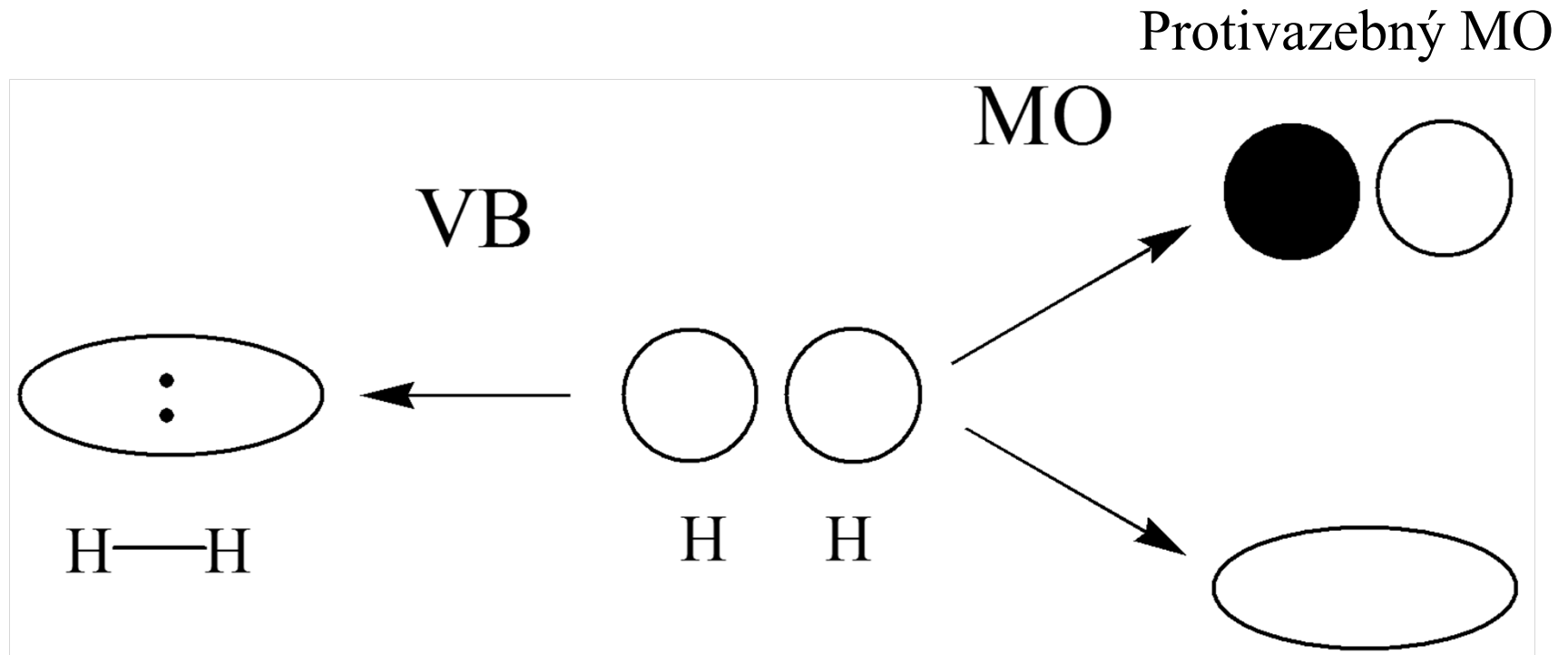
Robert S. Mulliken

(1896 - 1986)

NP za chemii 1966

**Delokalizované vazby** <sup>3</sup>

# Rozdíl mezi VB a MO



# Teorie Molekulových Orbitalů (MO)

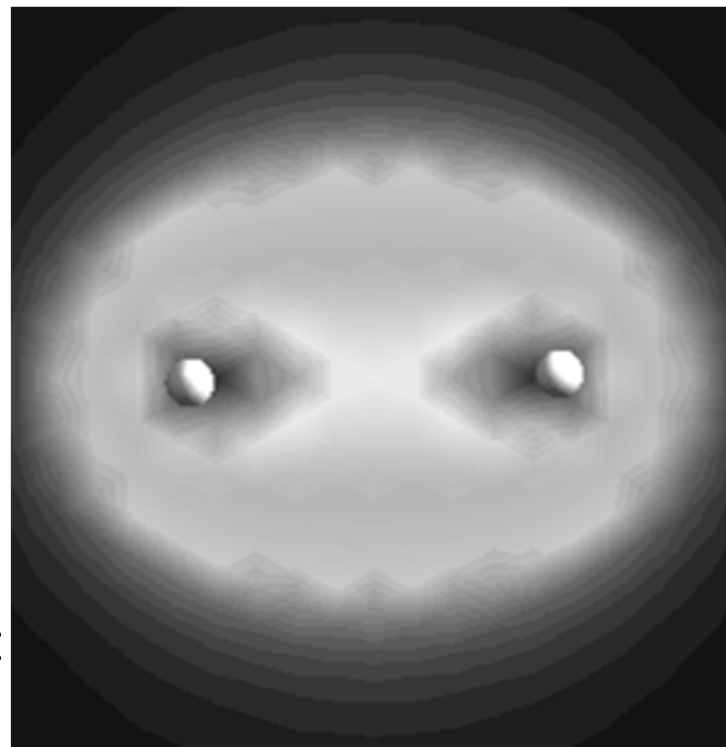
Kombinace **atomových** orbitalů na **všech atomech** v molekule

- Vhodná symetrie
- Vhodná (podobná) energie

Z  $n$  AO vytvoříme  $n$  MO

Pro začátek dvouatomové molekuly:  
 $H_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,....

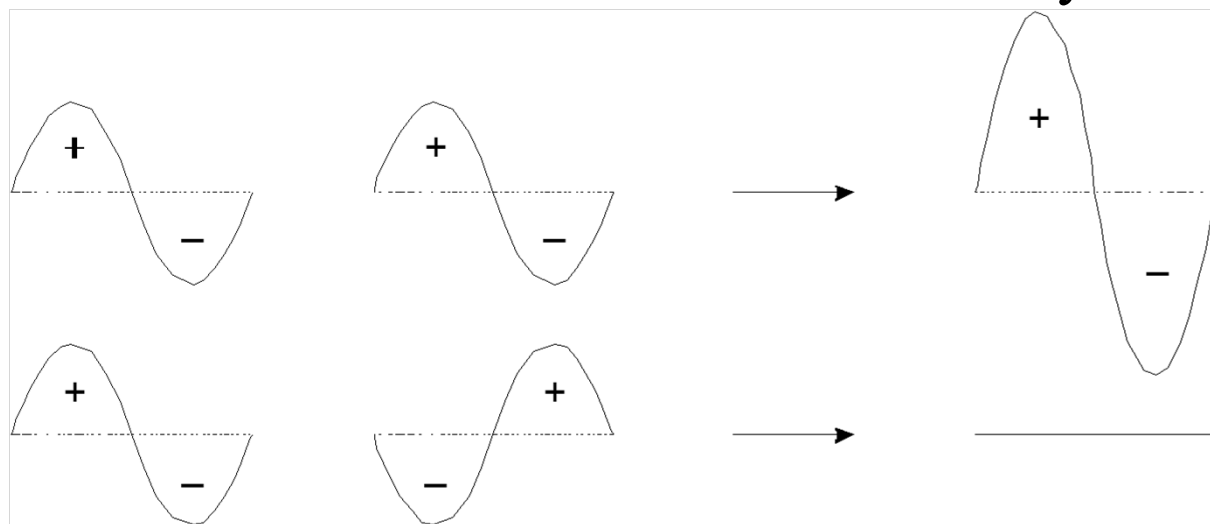
Stejně i pro víceatomové:  $BF_3$ ,  $CH_4$ ,....



Vazebný MO v molekule  $H_2$

# Interference vlnových funkcí

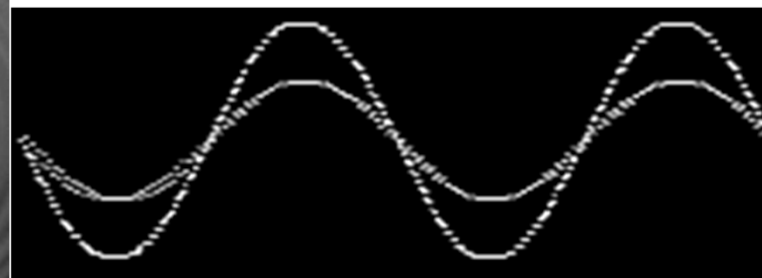
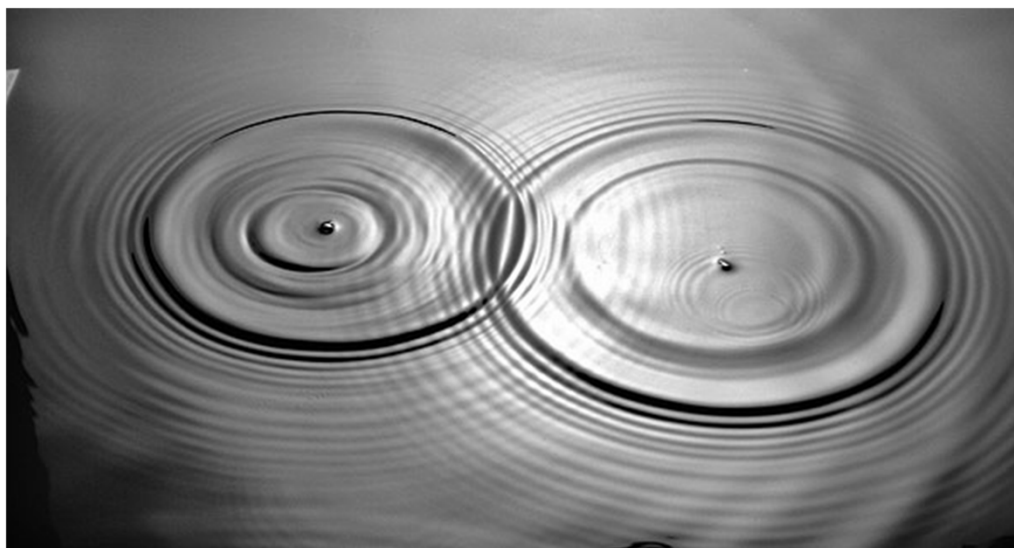
Konstruktivní



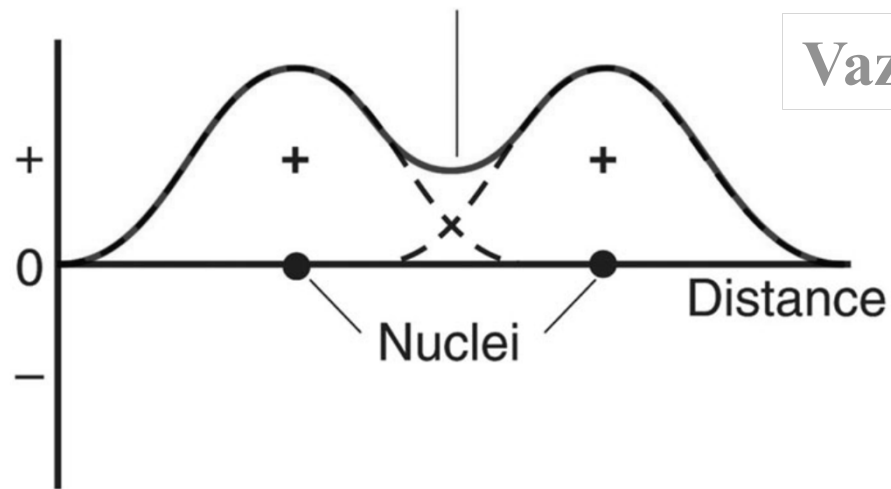
Vazebný MO

Destruktivní

Protivazebný MO



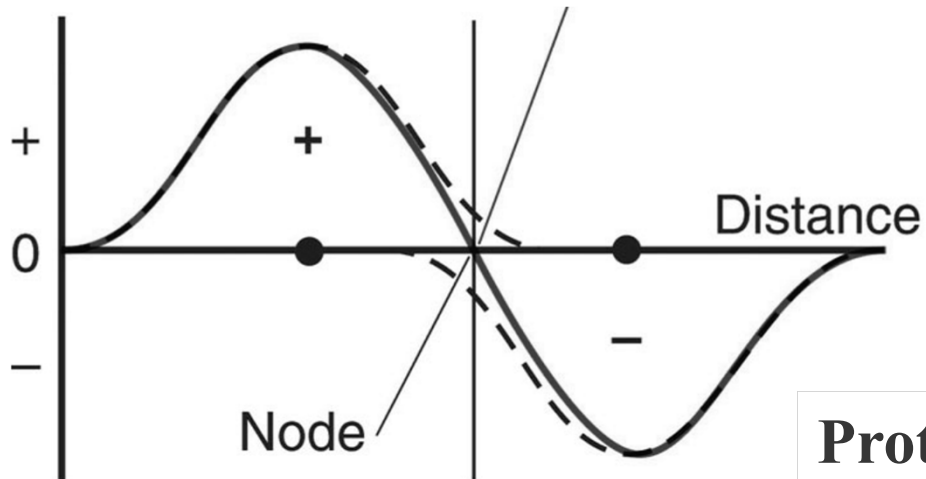
# LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů



Vazebný MO

Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) se stejným znaménkem

$$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$
$$\Psi^* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$



Protivazebný MO

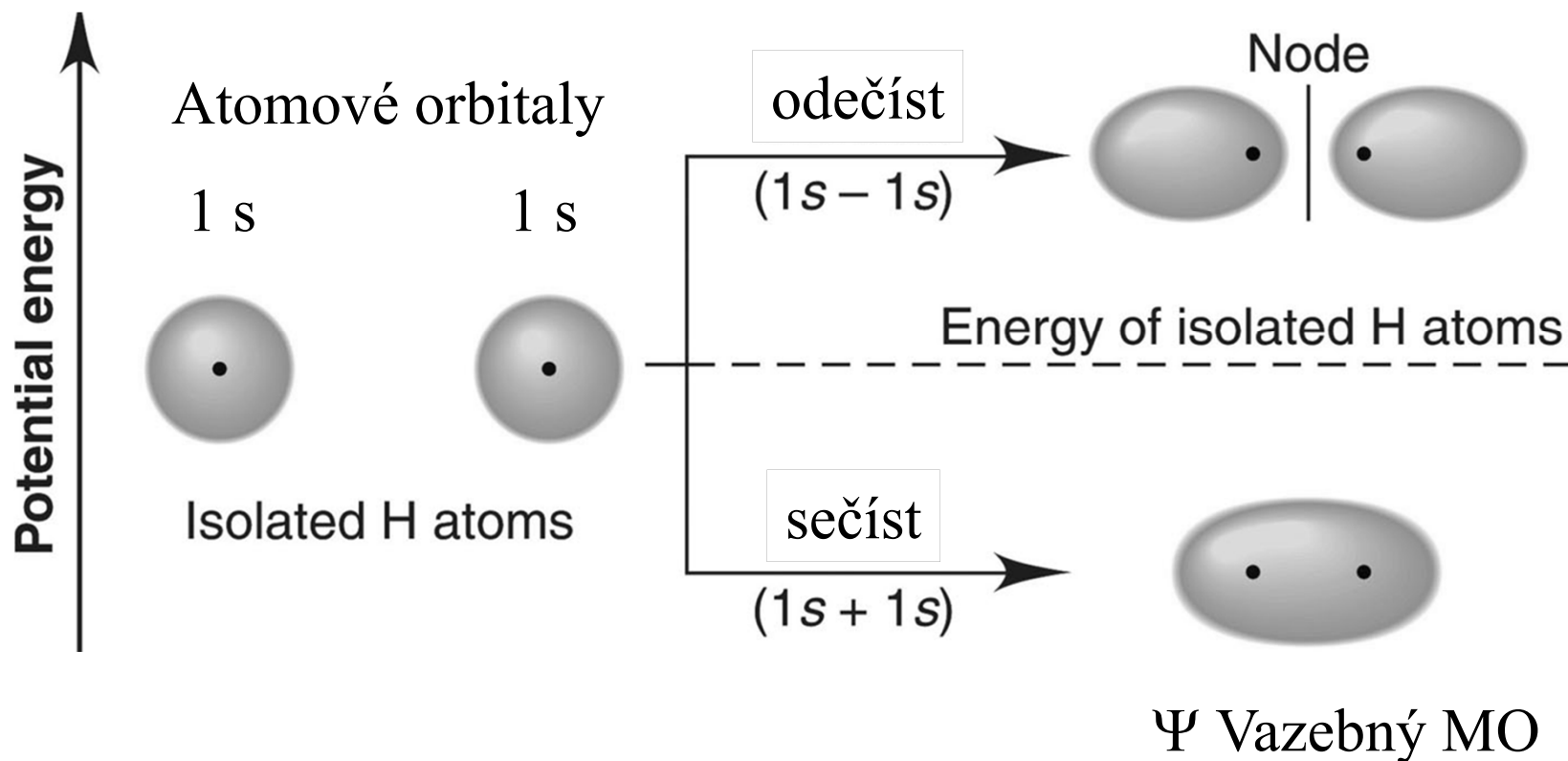
Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) s opačným znaménkem

# LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů

$$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$

$$\Psi^* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$

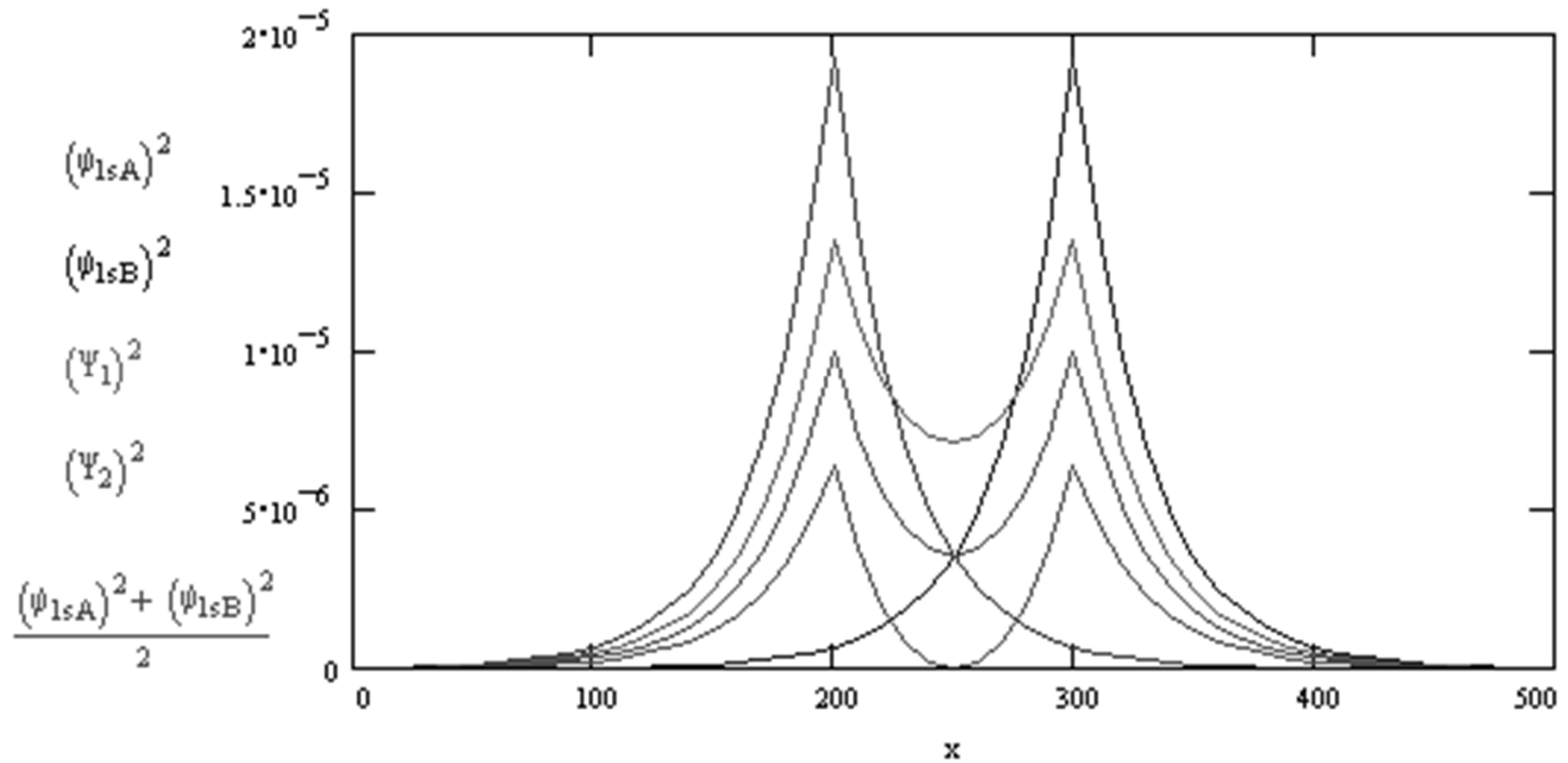
$\Psi^*$  Protivazebný MO

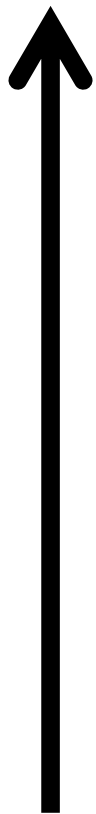


Počet MO = počet AO



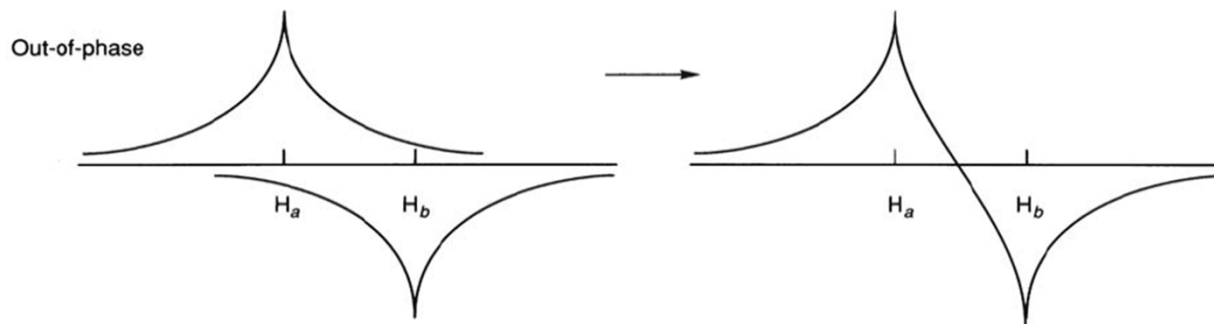
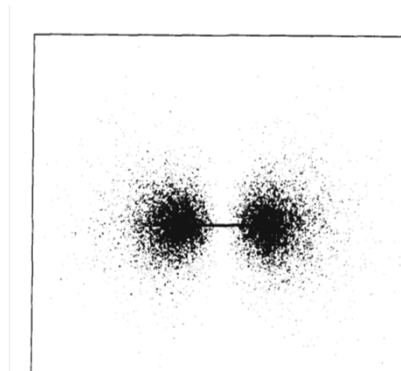
# LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů





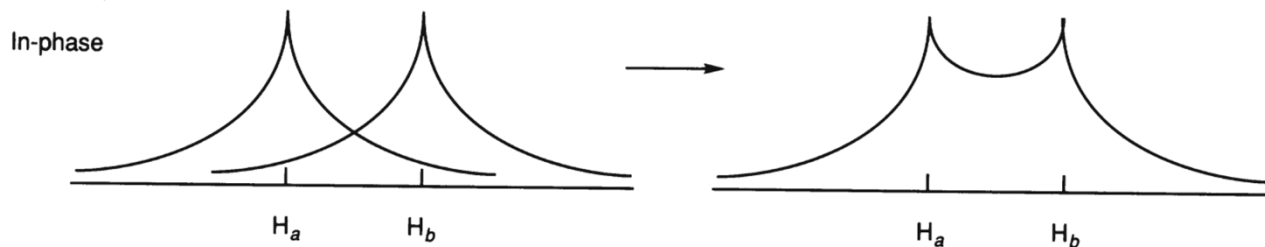
Energie

$\Psi^*$  Protivazebný MO



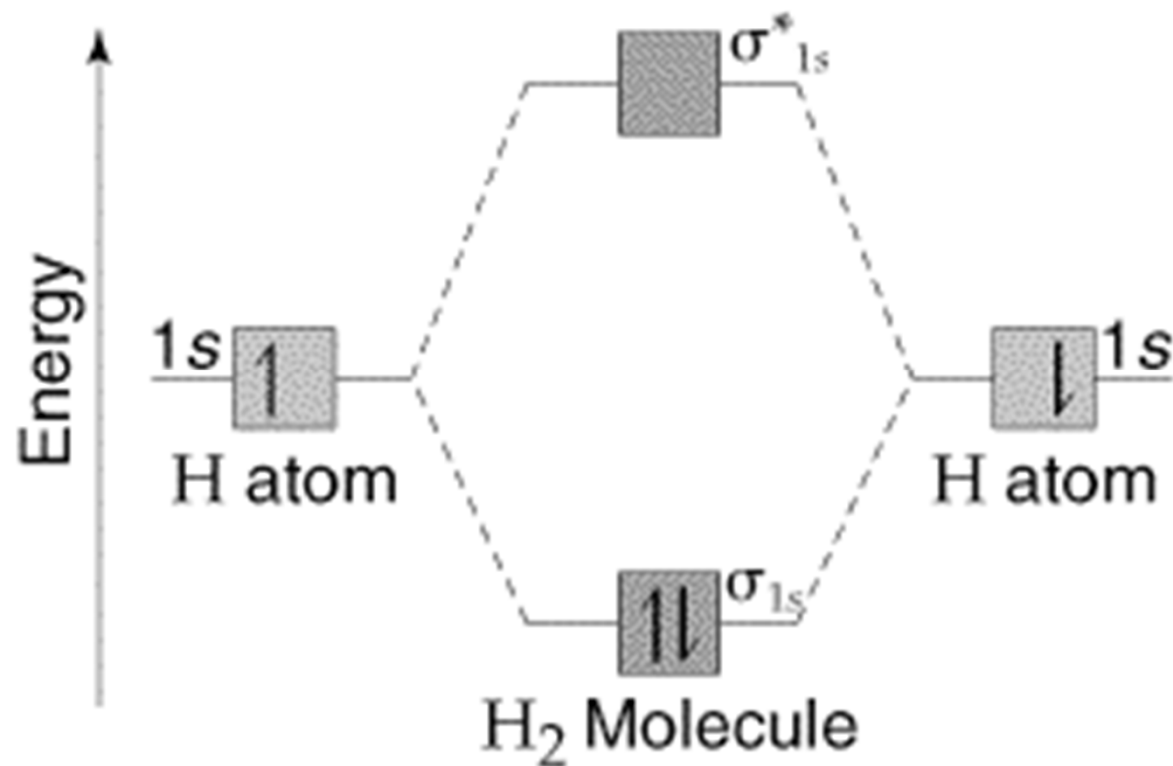
Destructive interference of the waves from two hydrogen 1s orbitals on adjacent atoms (the 'out-of-phase' combination).

$\Psi$  Vazebný MO

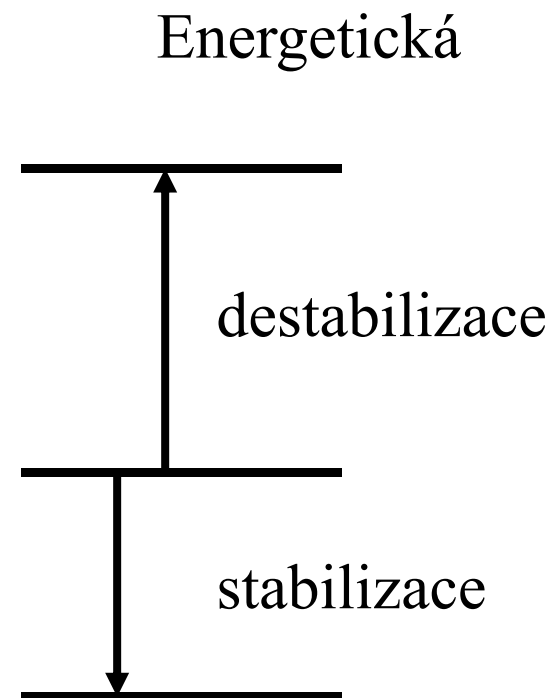


Reinforcement of the waves from two hydrogen 1s orbitals on adjacent atoms (the 'in-phase' combination).

$\Psi^*$  Protivazebný MO ● ○

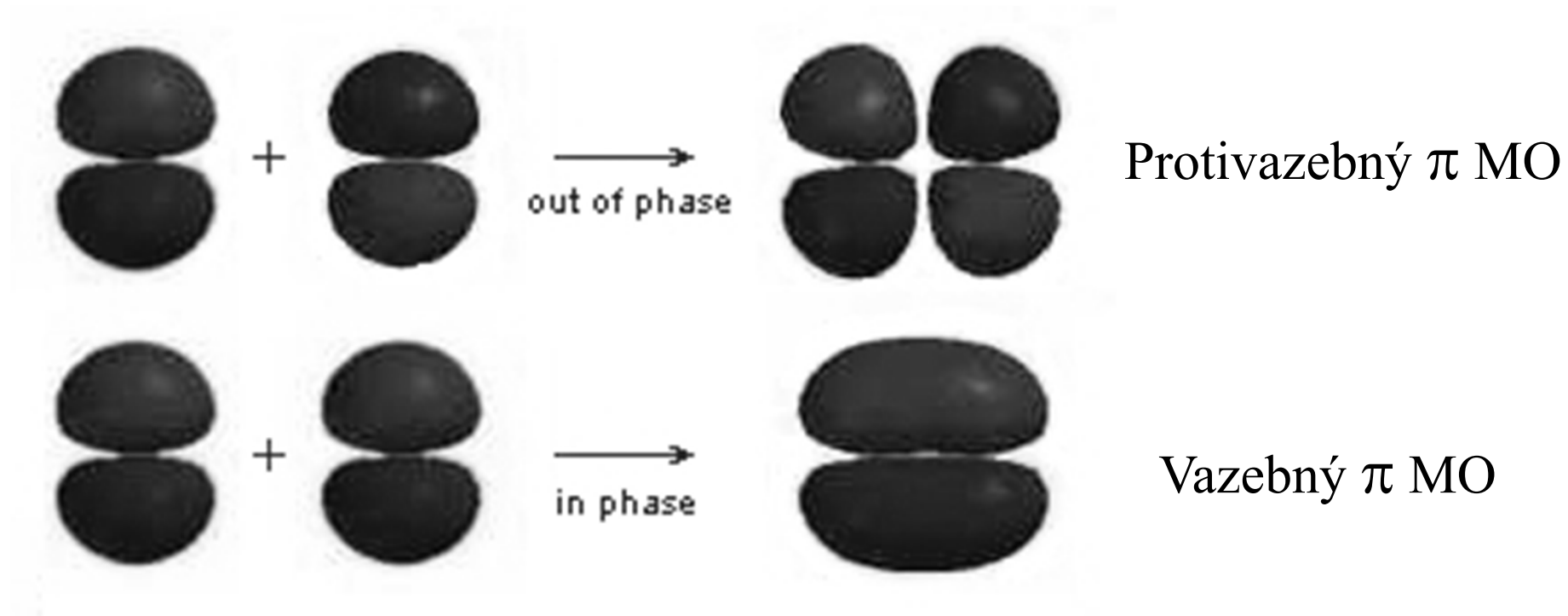


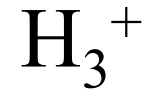
$\Psi$  Vazebný MO ○



ve srovnání s  
volnými atomy

## $\pi$ MO vzniklé kombinací p AO

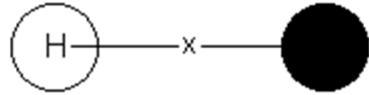




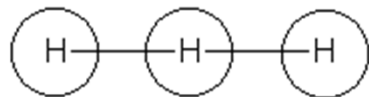
Vzrůstá energie, klesá stabilita



Protivazebný MO

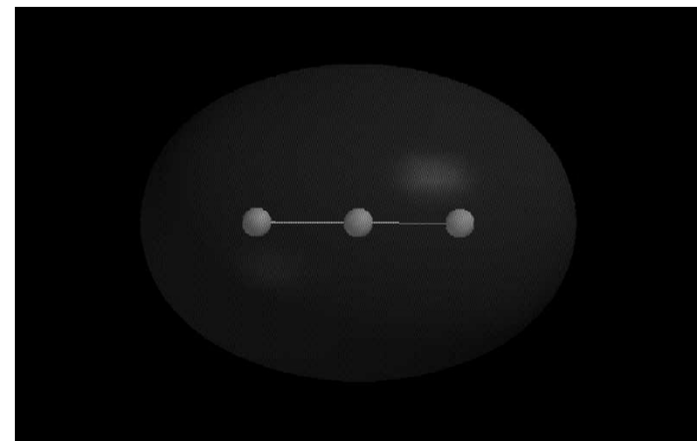
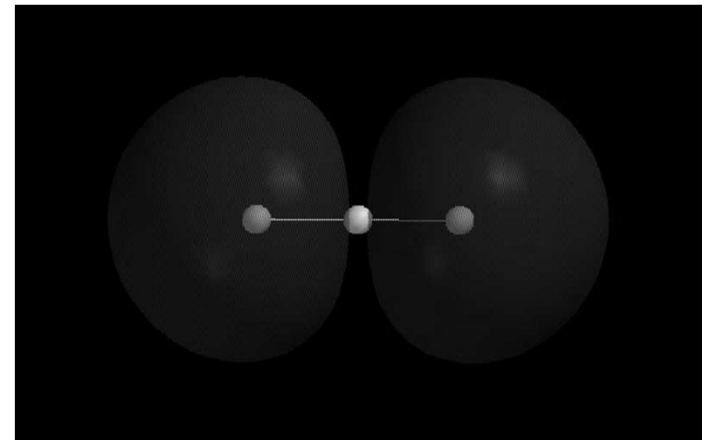
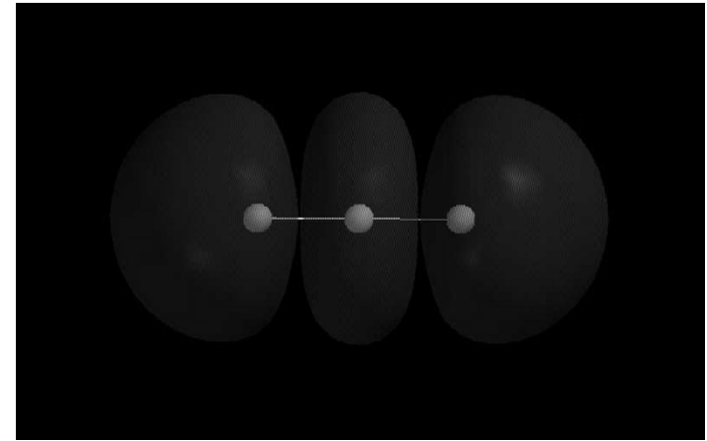


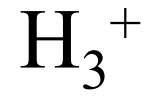
Nevazebný MO



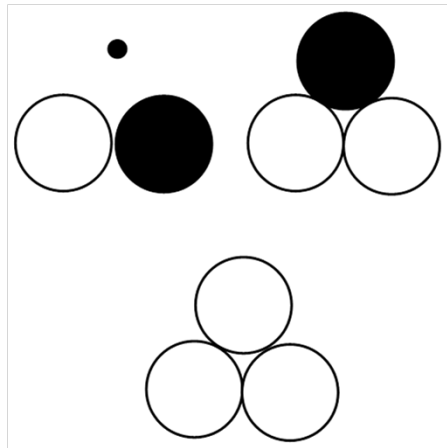
Vazebný MO

Vzrůstá počet uzlových rovin

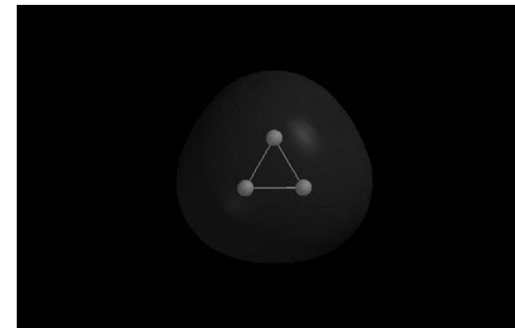




Vzrůstá energie,  
klesá stabilita



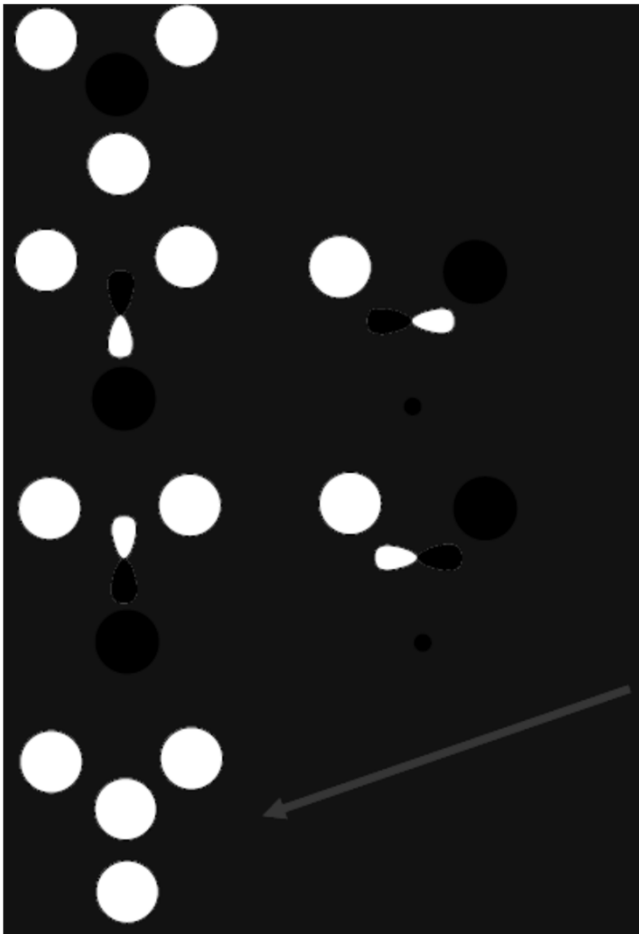
Protivazebné MO



Vazebný MO

Vzrůstá počet uzlových rovin

# LCAO = Lineární kombinace AO



LCAO

obecně pro  $n$  atomů a  $m$  orbitalů

$$\Psi_i = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + \dots + c_n \Psi_n$$

Ze 6 AO ( $s+2p+3s$ ) vznikne 6 MO

MO s nejnižší energií, nemá žádnou uzlovou rovinu, nejvíce vazebný, kombinace po jednom AO z každého atomu, všechny se stejným znaménkem

# Zaplňování MO elektrony

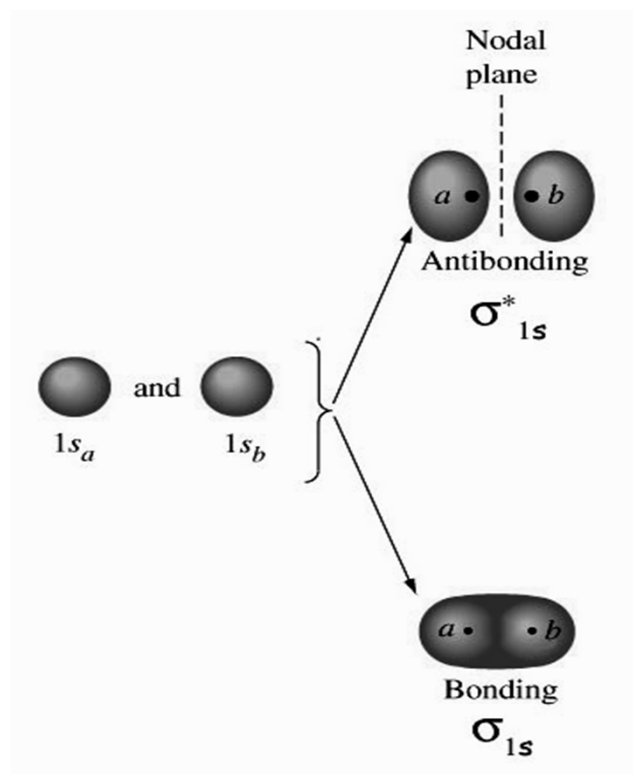
Aufbau

Hund

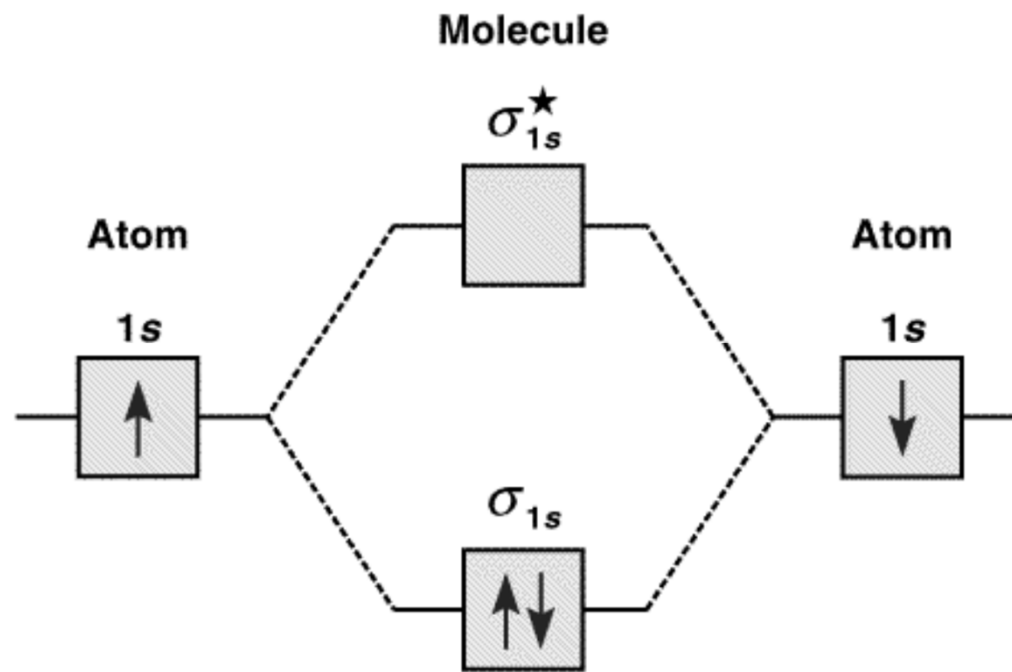
Pauli

Pravidla pro zaplňování MO elektrony

Protivazebný MO



Energy ↑

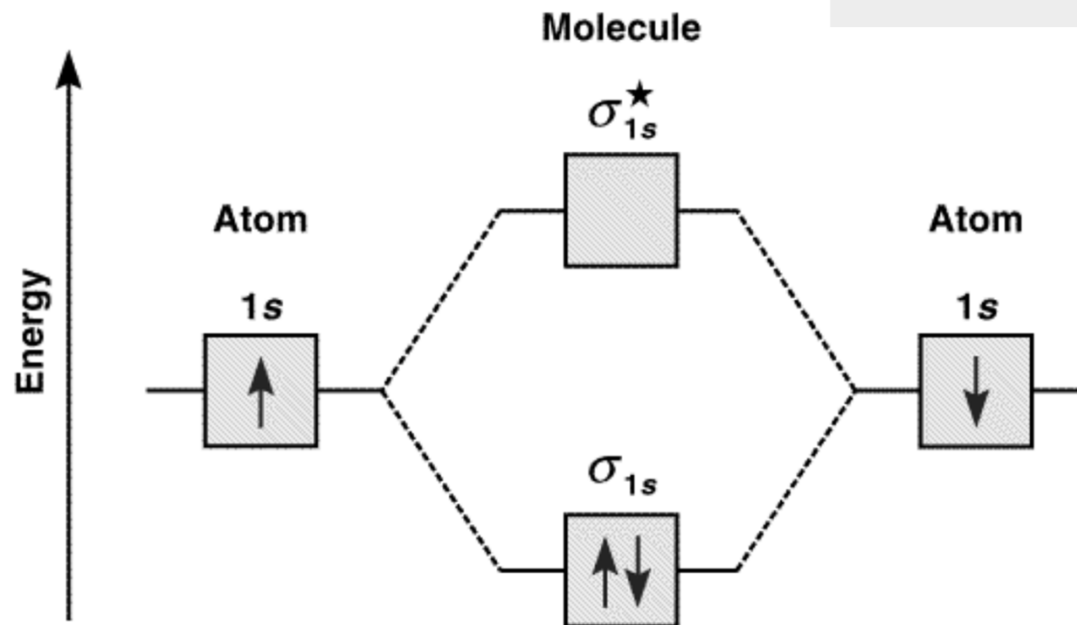


Vazebný MO



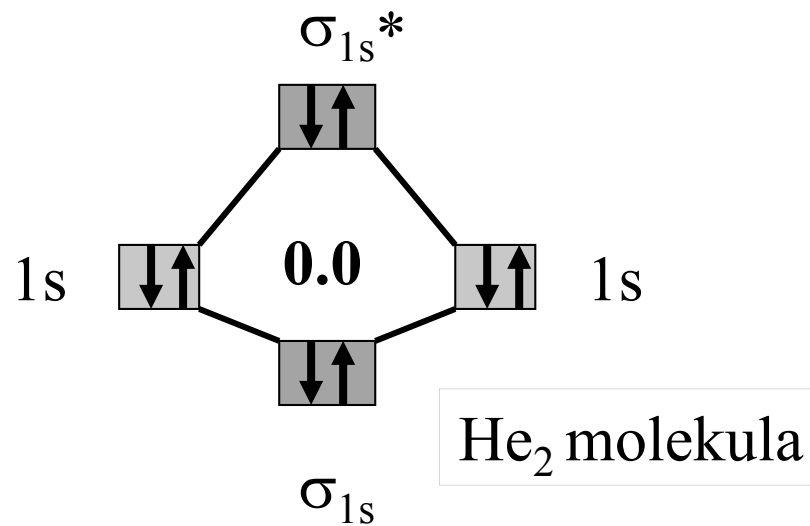
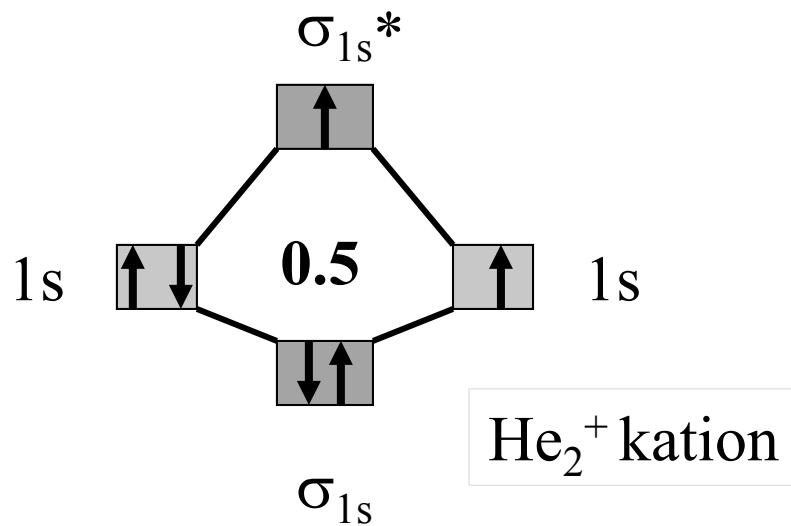
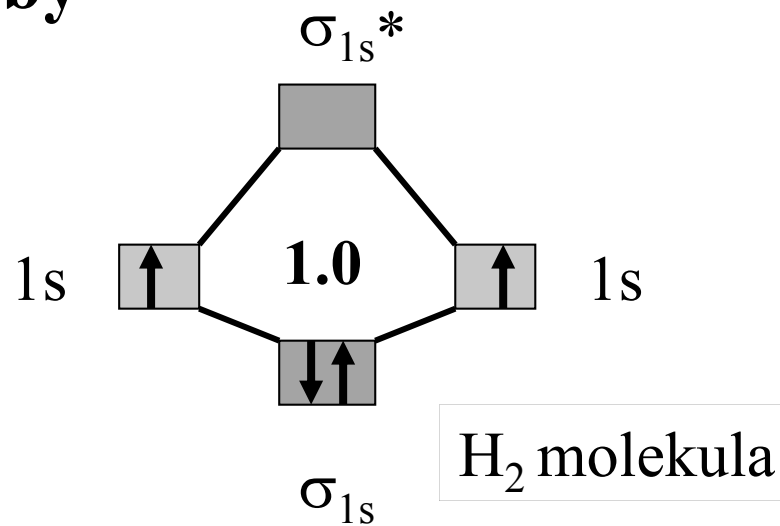
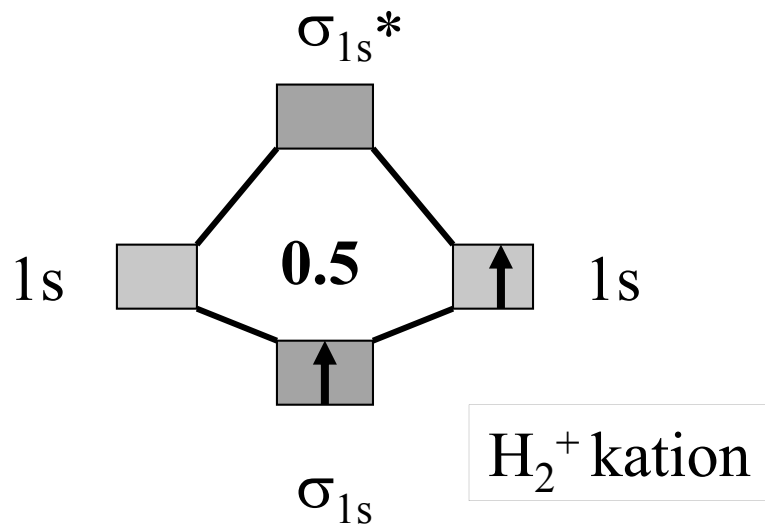
# Řád vazby

$$\text{Řád} = \frac{eMO - eMO^*}{2}$$



Řád vazby =  $\frac{1}{2}$  (počet vazebných e – počet protivazebných e)

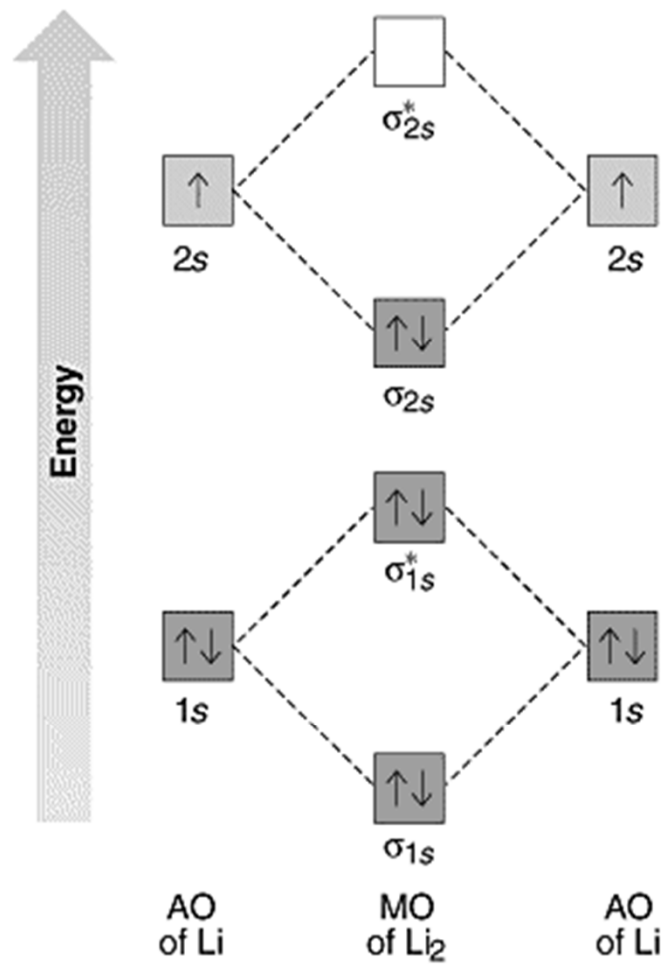
# Řád vazby



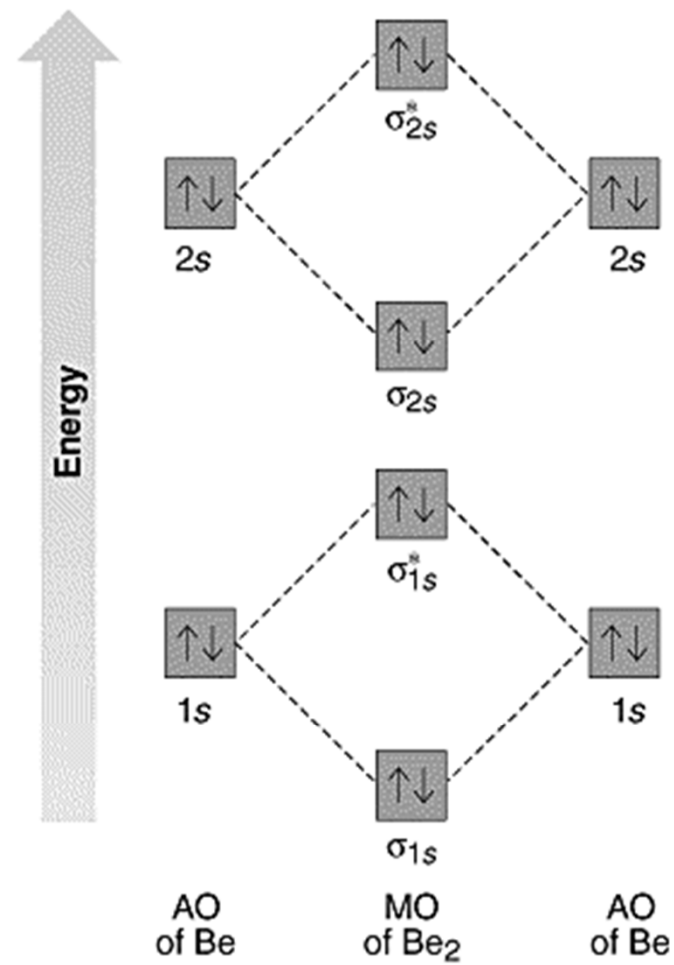
## Řád vazby

Molekula	Vazebné elektrony	Protivaz. elektrony	Řád vazby	Délka vazby, Å	Vazebná energie, kJ mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.06</b>	<b>255</b>
H <sub>2</sub>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0.74</b>	<b>432</b>
H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0.5</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0.5</b>	<b>1.08</b>	<b>230</b>
He <sub>2</sub>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>---</b>	<b>0</b>

1 elektronová vazba: 1 vazebný e<sup>-</sup> tvoří silnější vazbu než 2 vazebné a 1 protivazebný e<sup>-</sup>

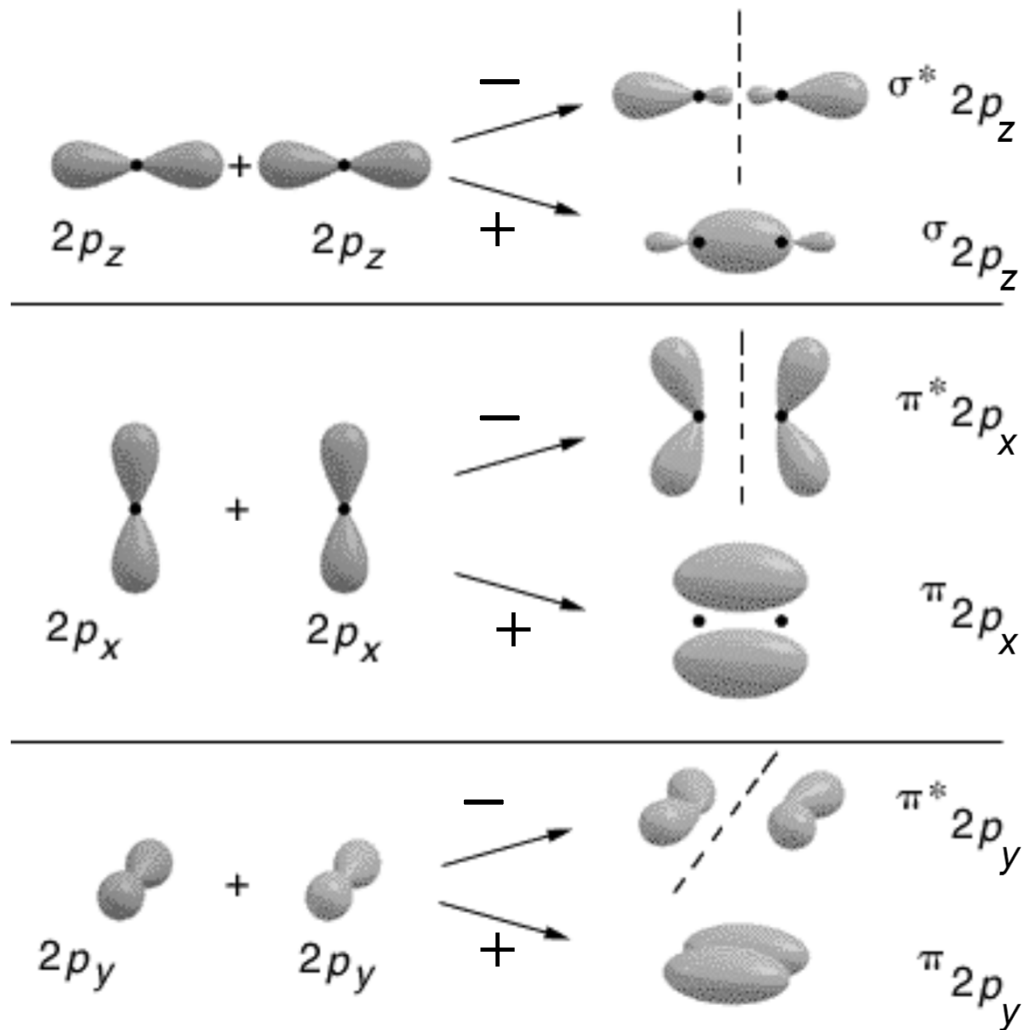


**A**  $\text{Li}_2$  bond order = 1



**B**  $\text{Be}_2$  bond order = 0

# MO vzniklé kombinací p AO



# MO vzniklé kombinací p AO

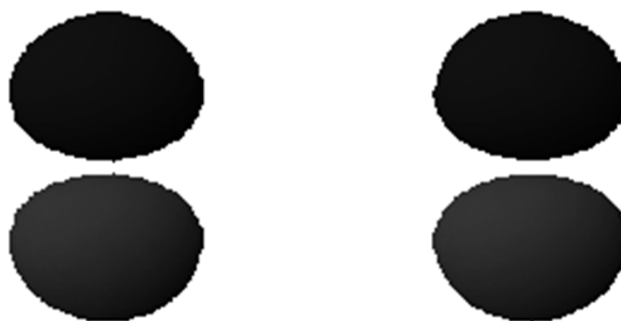
Protivazebný MO  $\sigma_{2pz}^*$



Vazebný MO  $\sigma_{2pz}$

# MO vzniklé kombinací p AO

Protivazebný MO  $\pi_{2px}^*$

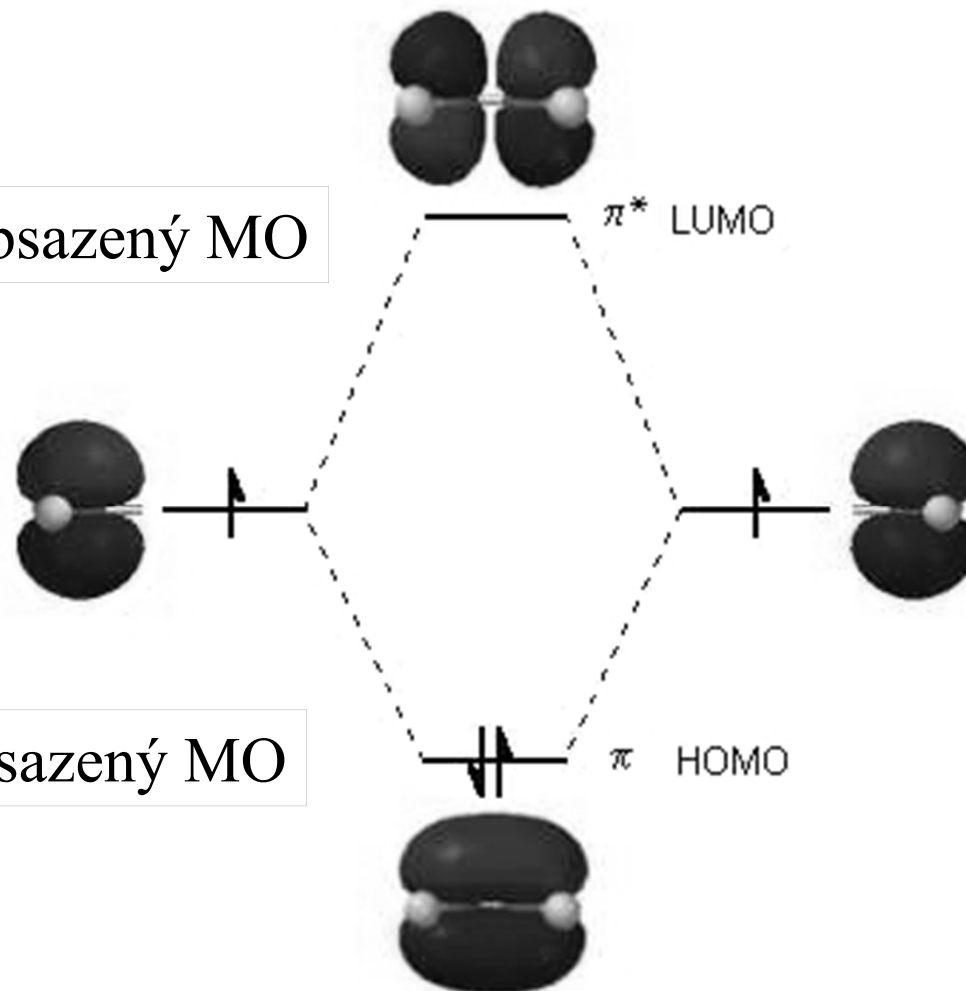


Vazebný MO  $\pi_{2px}$

## Pi vazba v ethenu pomocí MO

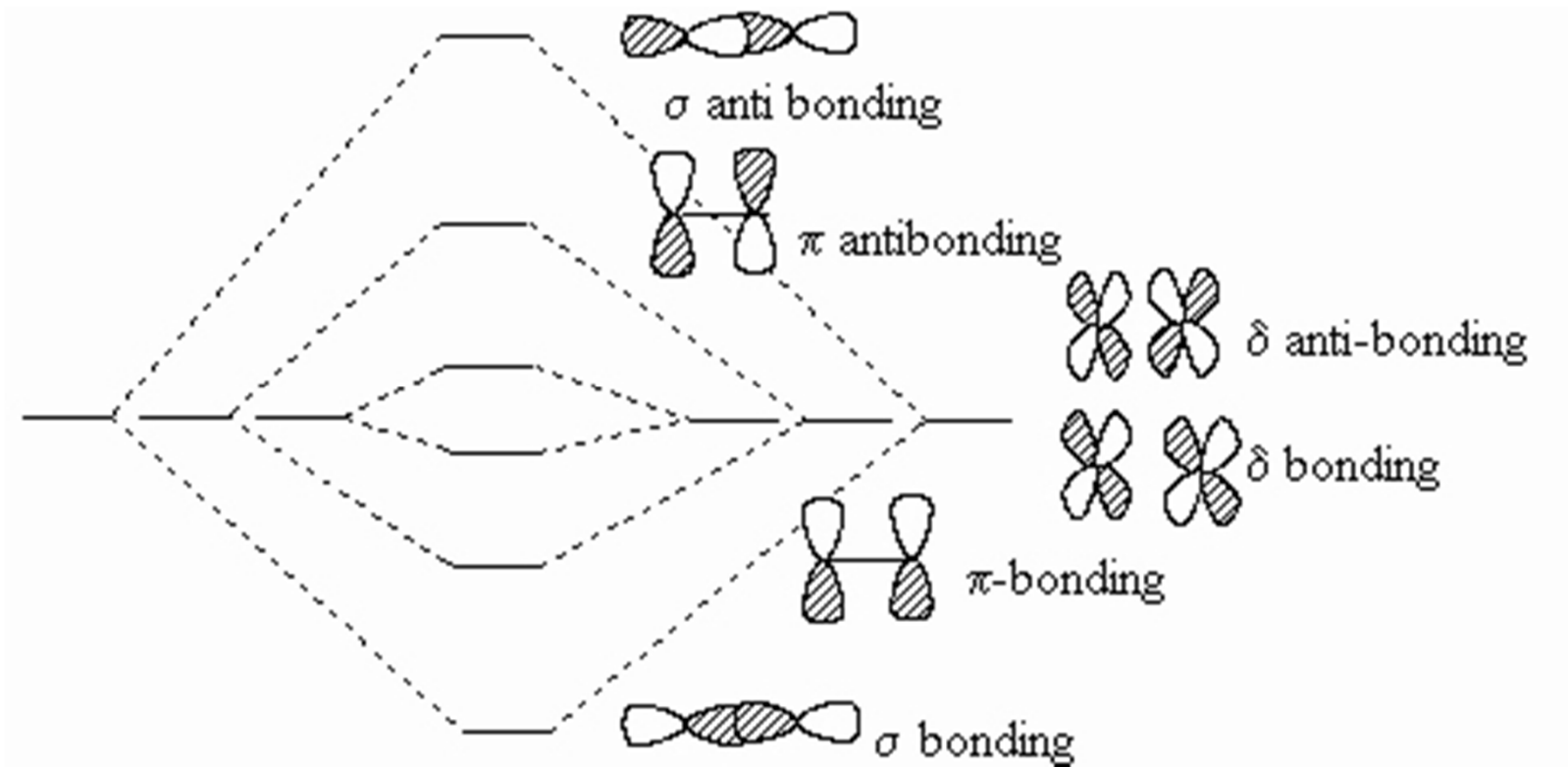
LUMO = nejnižší neobsazený MO

HOMO = nejvyšší obsazený MO



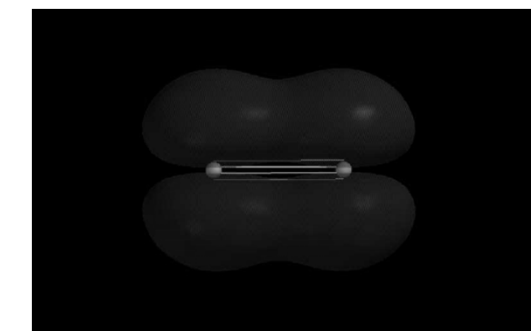
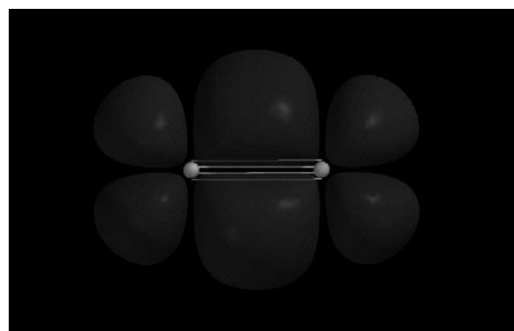
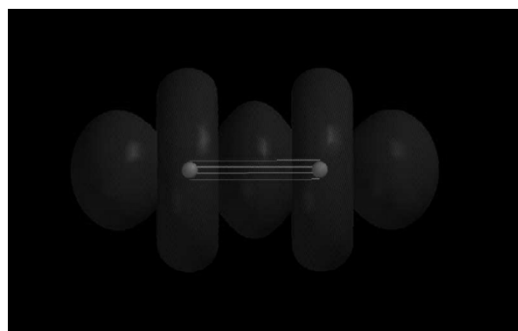
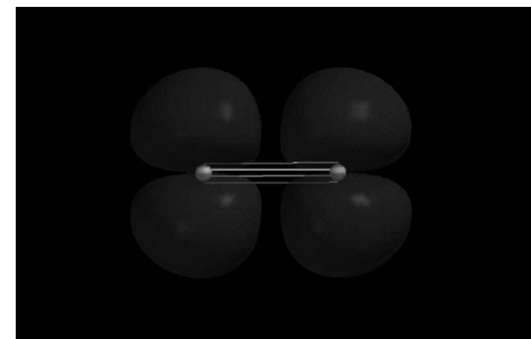
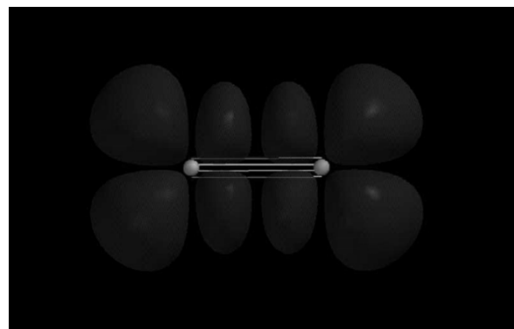
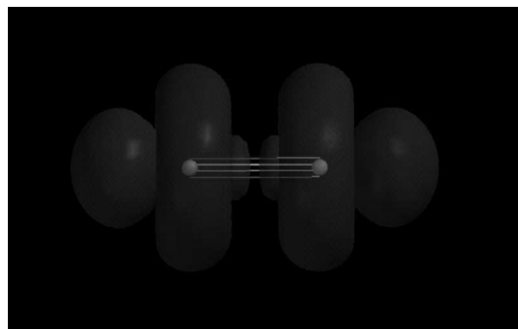
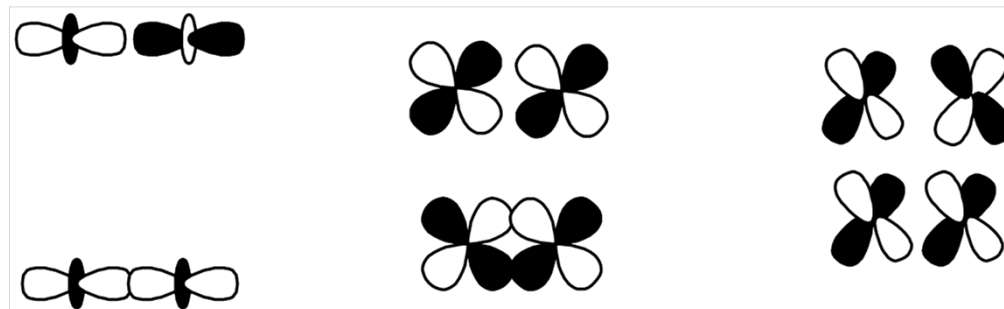


# Typy molekulových orbitalů



Lepší překryv snižuje energii vazebného MO a zvyšuje energii protivazebného MO:  $\sigma > \pi > \delta$

# Tvorba MO z d orbitalů



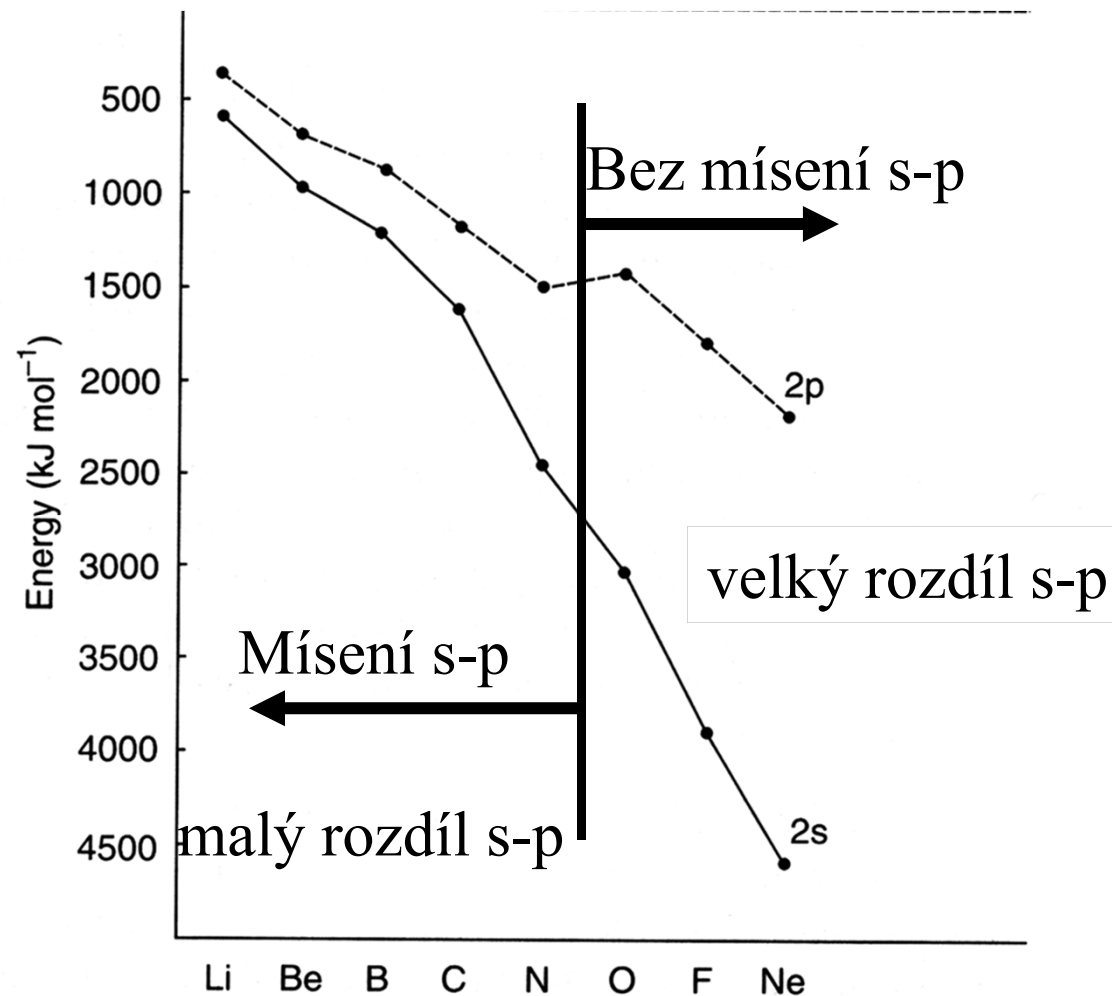
$d(z^2) d(z^2)$

$d(xz) d(xz)$   
 $d(yz) d(yz)$

$d(x^2-y^2) d(x^2-y^2)$   
 $d(xy) d(xy)$

# Mísení s-p orbitalů

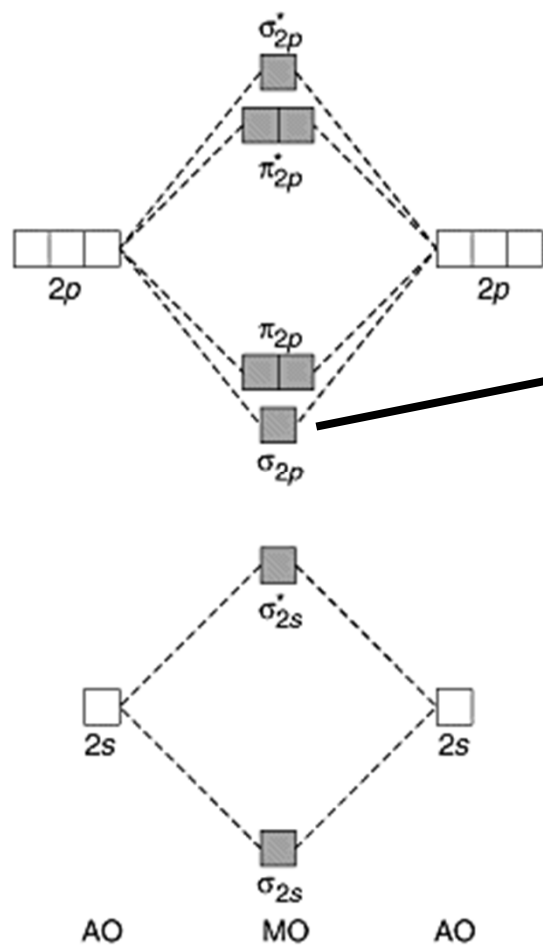
Energeticky blízké orbitaly na stejném atomu se mohou smíchat



Energie



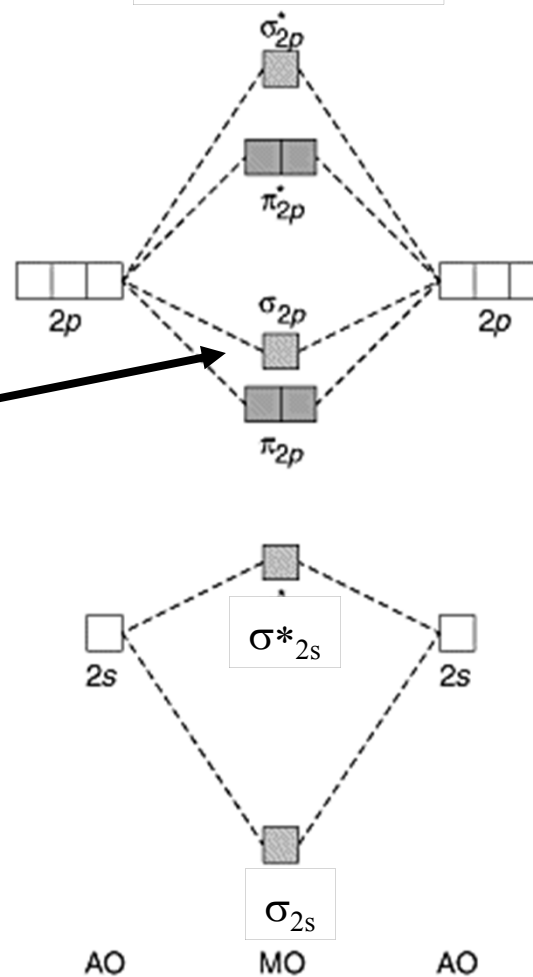
Bez mísení s-p



A MO energy levels for O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, and Ne<sub>2</sub>

Pro O<sub>2</sub> až Ne<sub>2</sub>

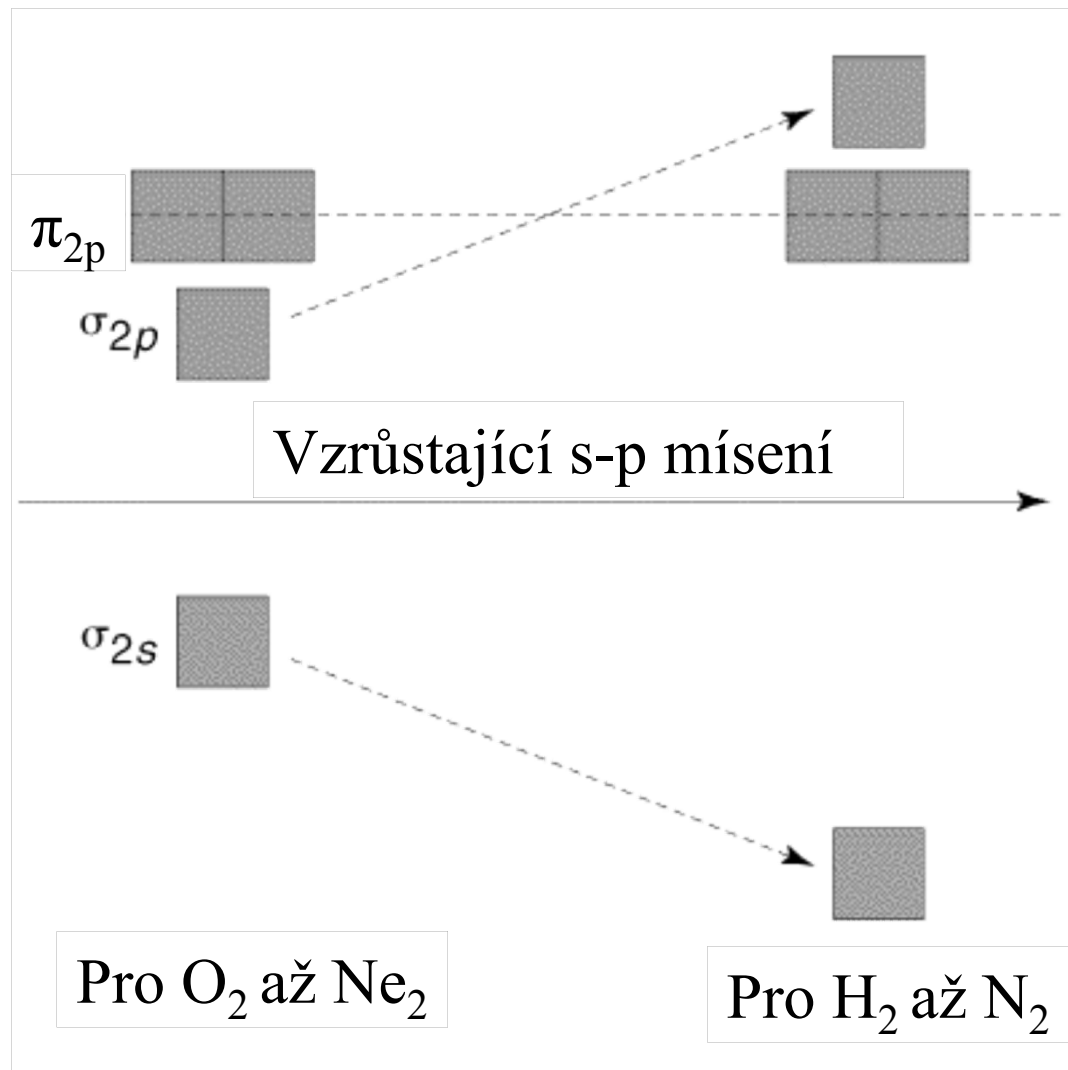
Mísení s-p

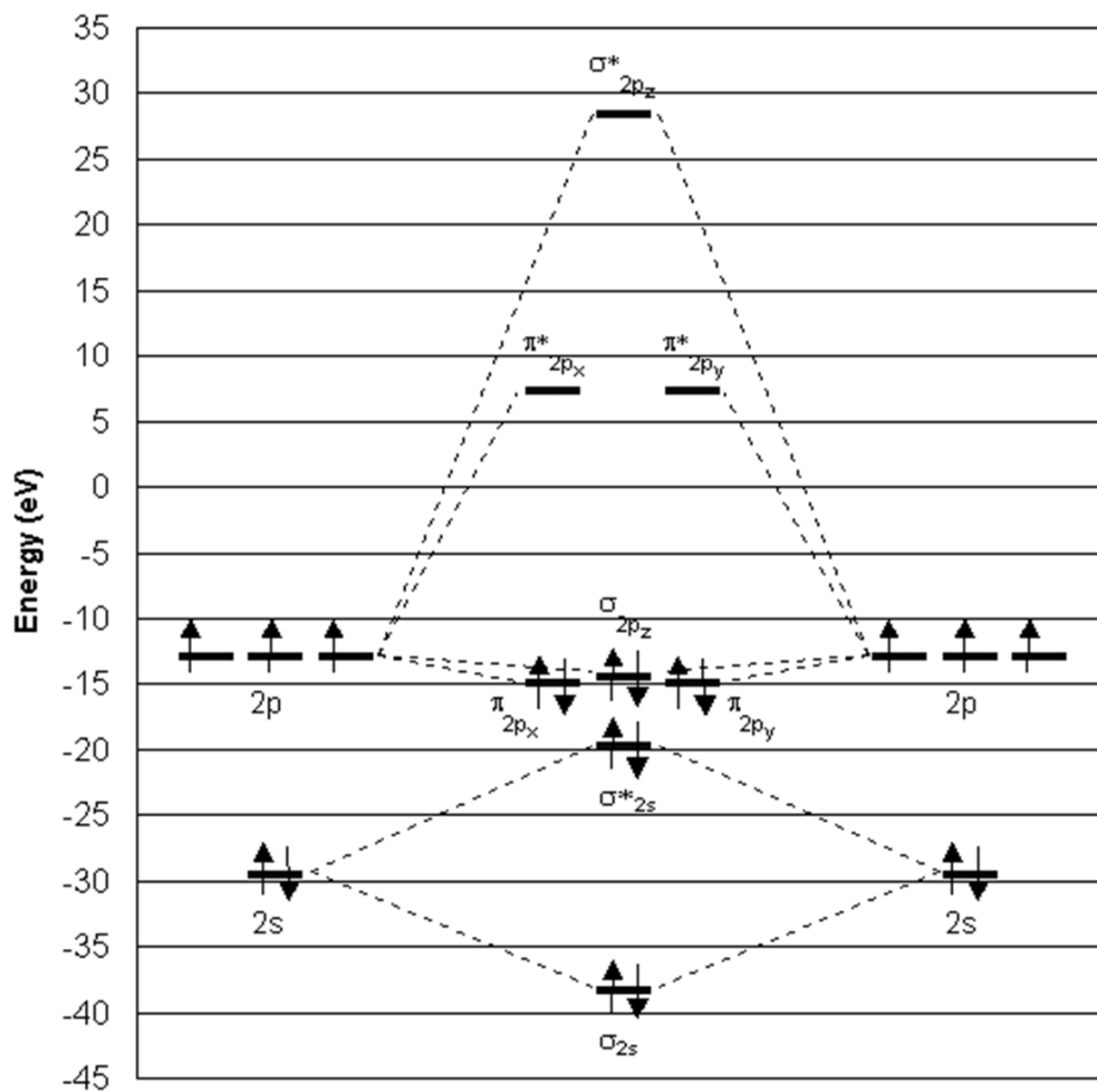


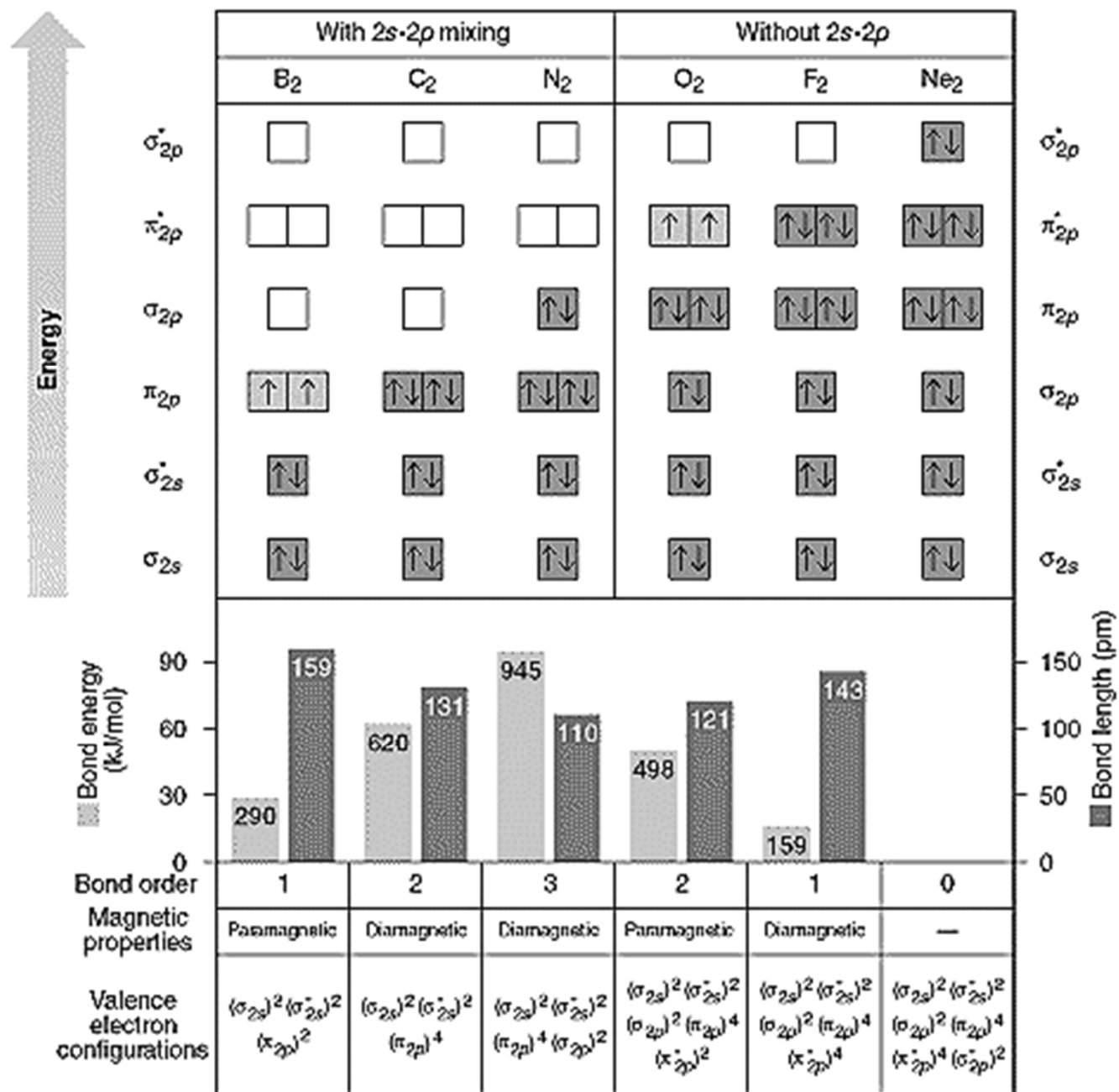
B MO energy levels for B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>

Pro H<sub>2</sub> až N<sub>2</sub>

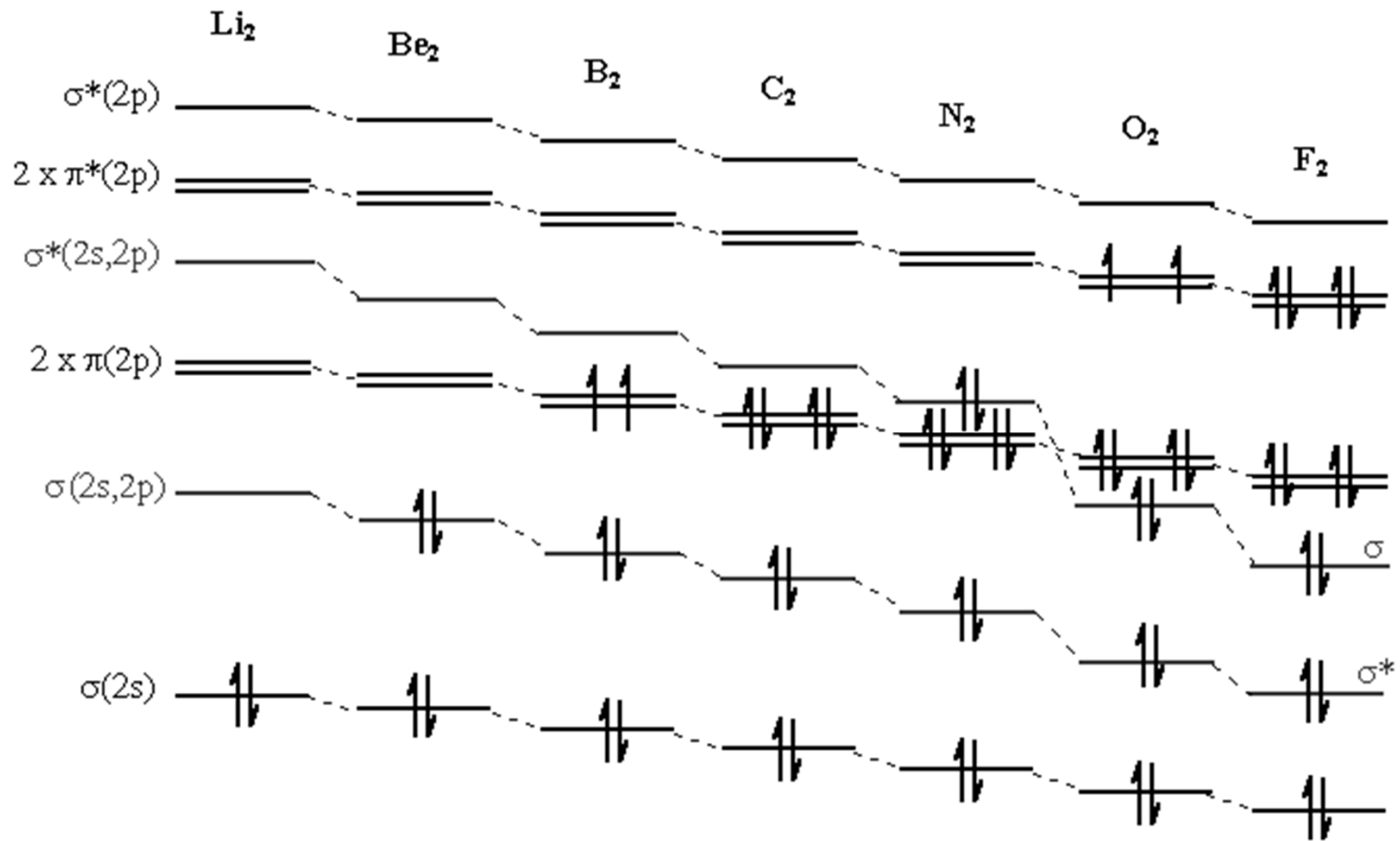
# Diatomické molekuly







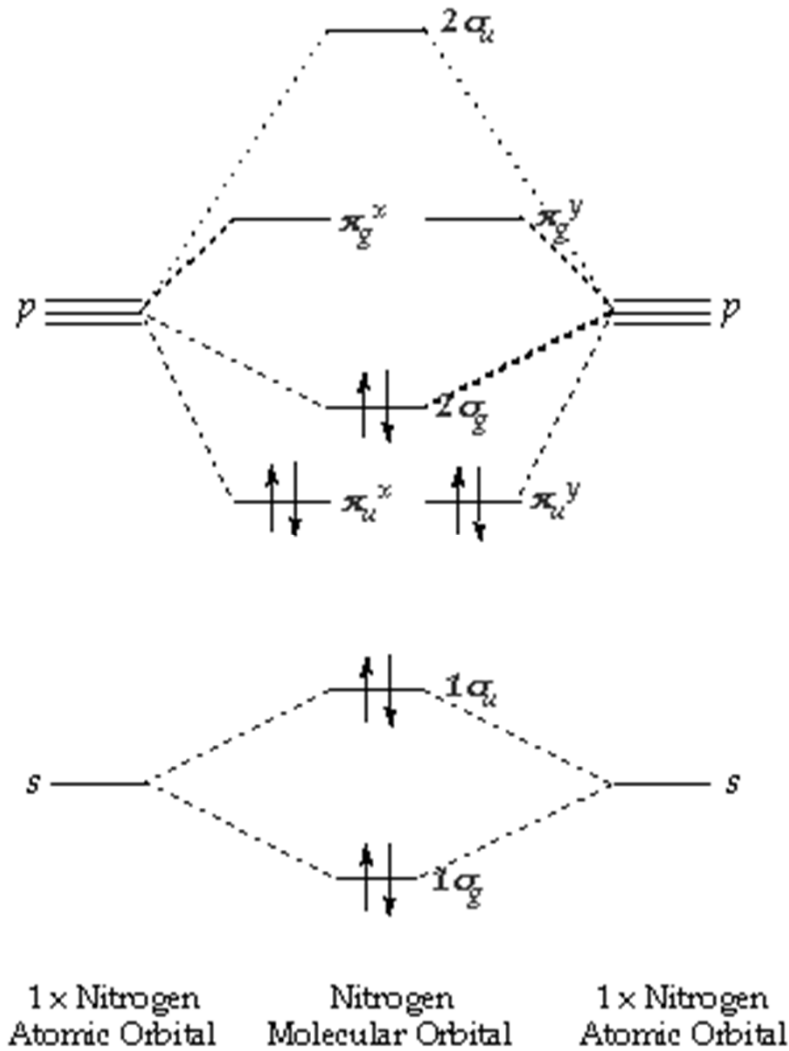
# Diatomické molekuly



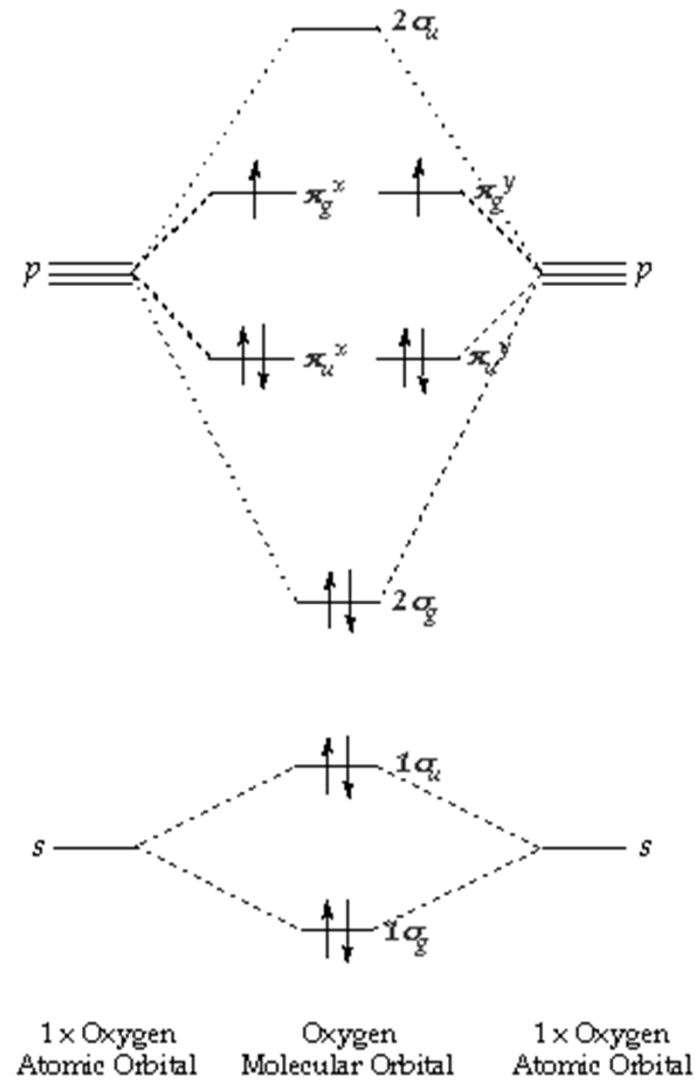


## Diatomické molekuly v plynné fázi

		Délka (pm)	$E_{\text{vaz}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Li-Li</b>	$\sigma_{2s}^2$	267	110
<b>Be...Be</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$	?	?
<b>B-B</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2$	159	290
<b>C=C</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$	124	602
<b>N≡N</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$	110	942
<b>O=O</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}$	121	494
<b>F-F</b>	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4}$	142	155

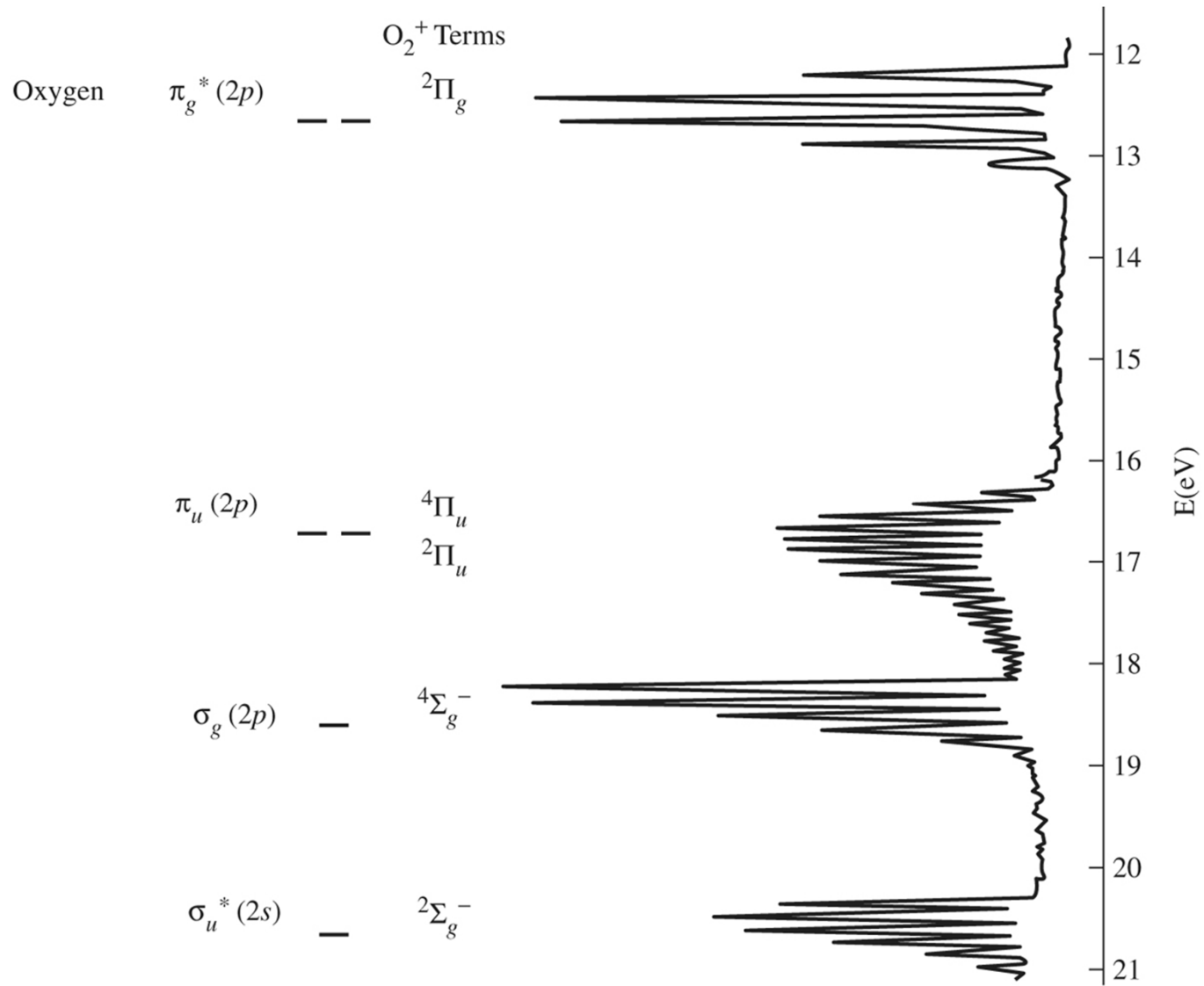


$\text{N}_2$  trojná vazba



$\text{O}_2$  paramagnetická molekula

# PES spektrum molekuly O<sub>2</sub>



## Kyslík a jeho molekulové ionty

	$\text{O}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_2^{2-}$
<b>Počet valenčních elektronů</b>	11	12	13	14
Obsazení HOMO $\pi_x^*$ a $\pi_y^*$	↑	↑   ↑	↑↓   ↑	↑↓   ↑↓
Řád vazby	2.5	2.0	1.5	1.0
Délka vazby, pm	112	121	126	149
Vazebná energie, kJ/mol	643	494	395	126
Magnet. vlastnosti	param	param	param	diam

# Multiplicita

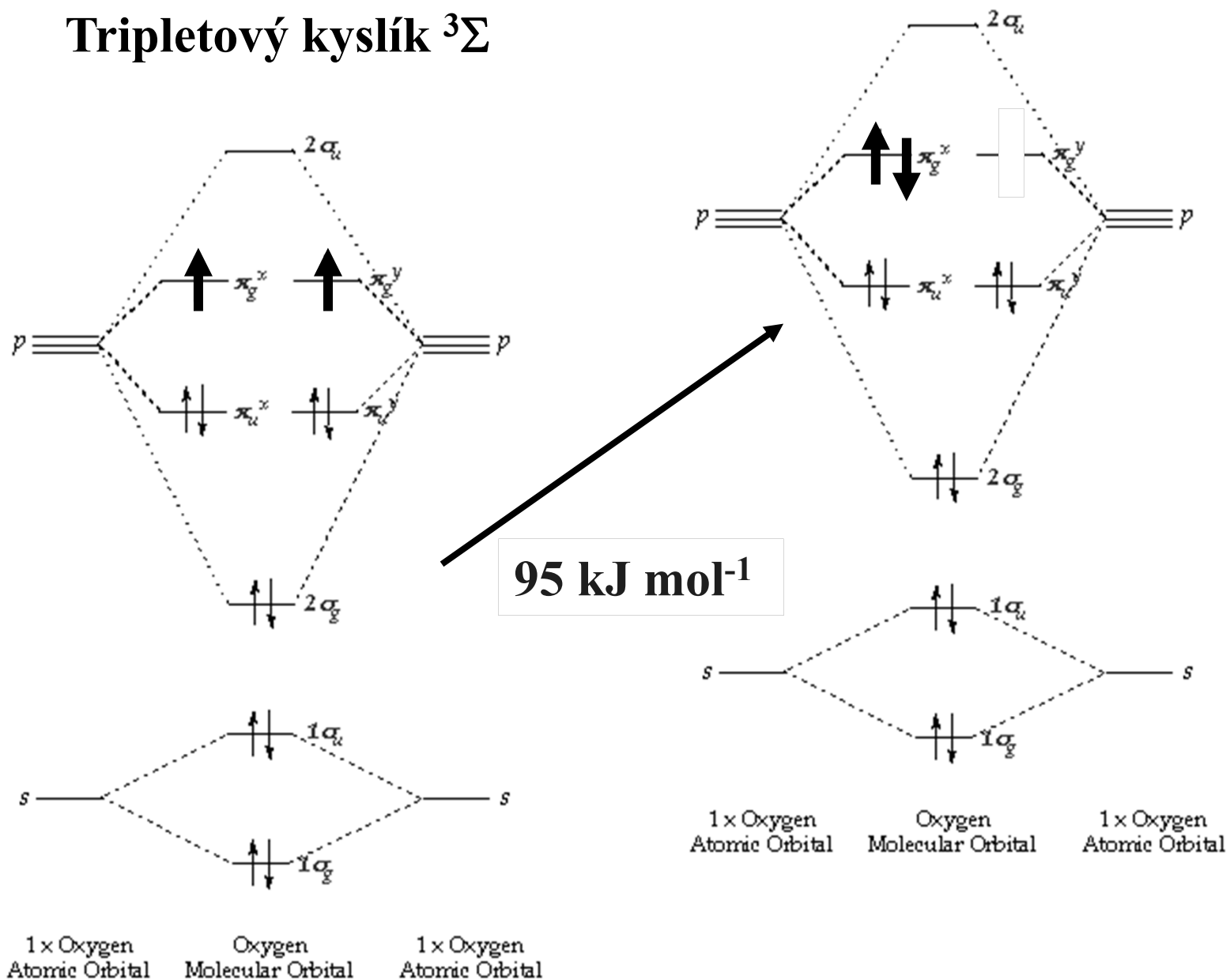
$$M = 2S + 1$$

**S** = součet nepárových spinů ( $\frac{1}{2}$ ) v atomu nebo molekule

<b>M</b>	<b>název</b>	<b>S</b>	
1	singlet	0	↑↓
2	dublet	$\frac{1}{2}$	↑
3	triplet	1	↑↑
4	kvartet	$1\frac{1}{2}$	↑↑↑
5	kvintet	2	↑↑↑↑
6	sextet	$2\frac{1}{2}$	↑↑↑↑↑

# Singletový kyslík $^1\Delta$

## Tripletový kyslík $^3\Sigma$

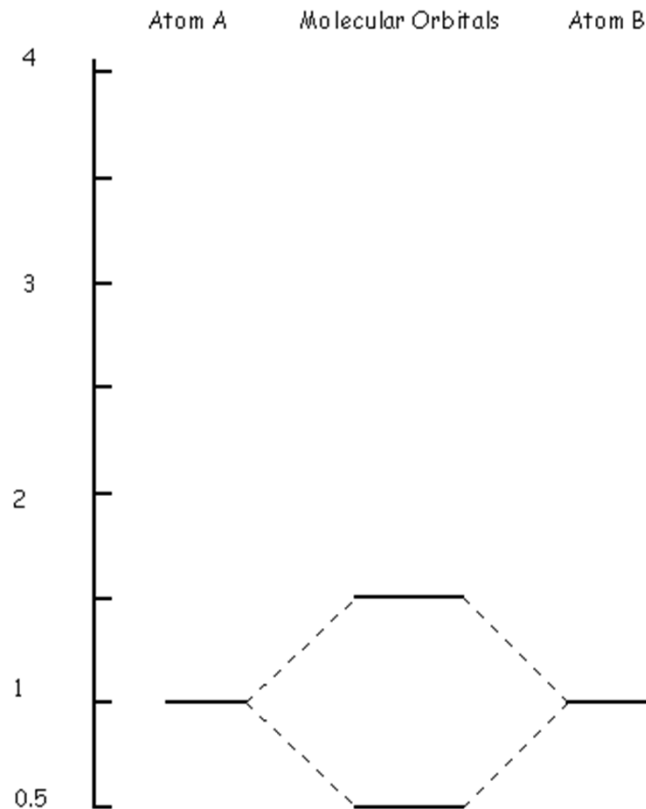


## Izoelektronové molekuly

Počet val. elektr.	Příklady diatomických částic
9	BO, CN, CP, CO <sup>+</sup>
10	N <sub>2</sub> , CO, CN <sup>-</sup> , BF, NO <sup>+</sup> , TiO, SiO
11	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ·NO, SO <sup>+</sup>
12	O <sub>2</sub> , SO
13	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ·ClO
14	F <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sup>-</sup>

## MO v polárních molekulách

$$\Psi^* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$



$$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$

$\chi(A) \ll \chi(B)$  iontová vazba

$c_1 \rightarrow 0$  vazebný MO =  $\Psi_B$

$c_4 \rightarrow 0$  protivazebný MO =  $\Psi_A$

$\chi(A) < \chi(B)$  polární vazba

$c_1 < c_2$  vazebný MO má větší

příspěvek od B

$c_3 > c_4$  protivazebný MO má větší

příspěvek od A

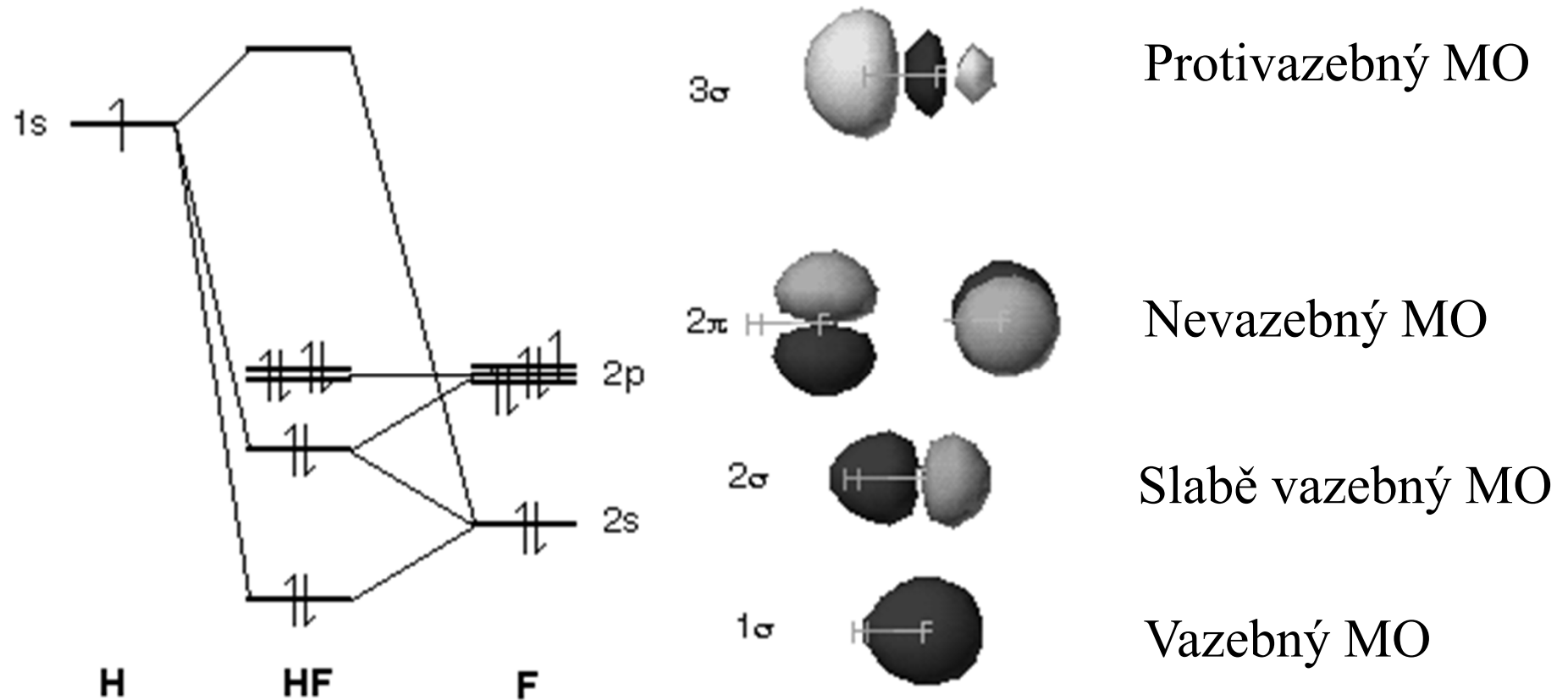
$\chi(A) = \chi(B)$  nepolární vazba

$c_1 = c_2$   $c_3 = c_4$

stejný příspěvek od obou atomů 40



## MO v polárních molekulách, HF



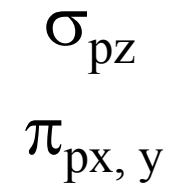
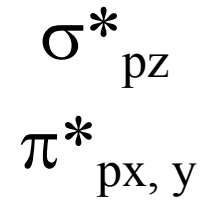
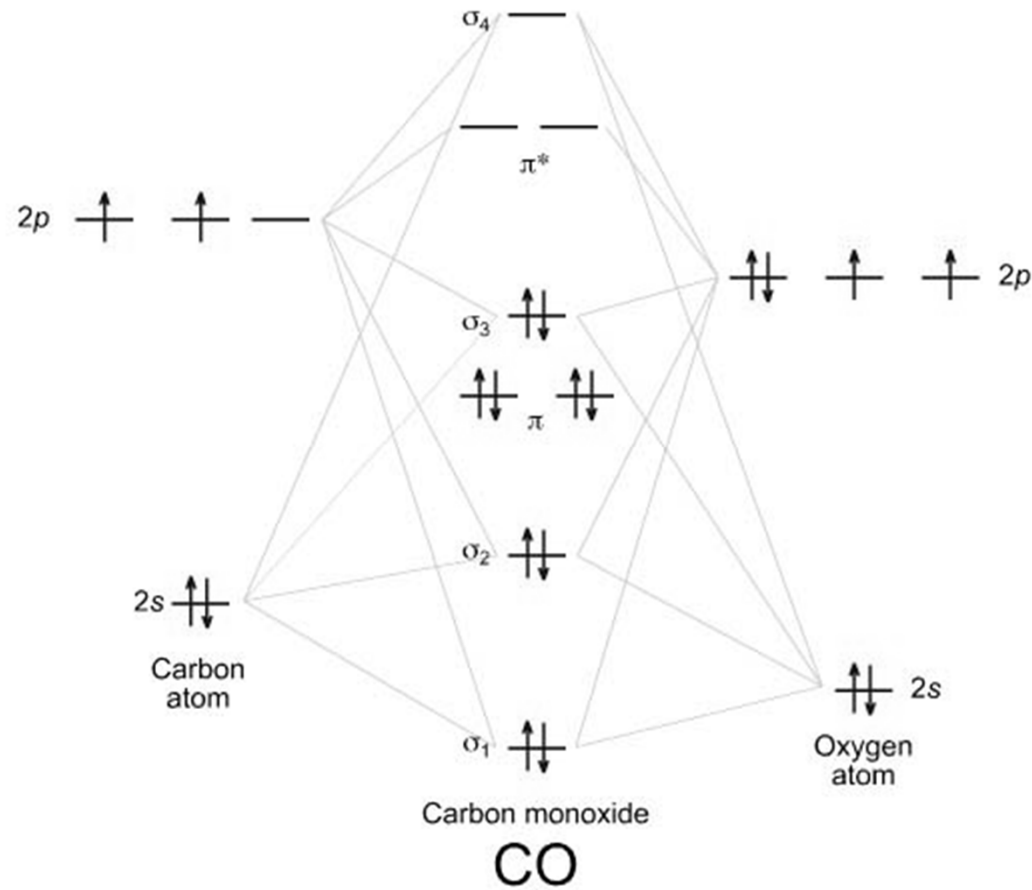
Vazebný MO koncentrován na atomu s vyšší elektronegativitou - F

Protivazebný MO koncentrován na atomu s nižší elektronegativitou - H

# MO v CO

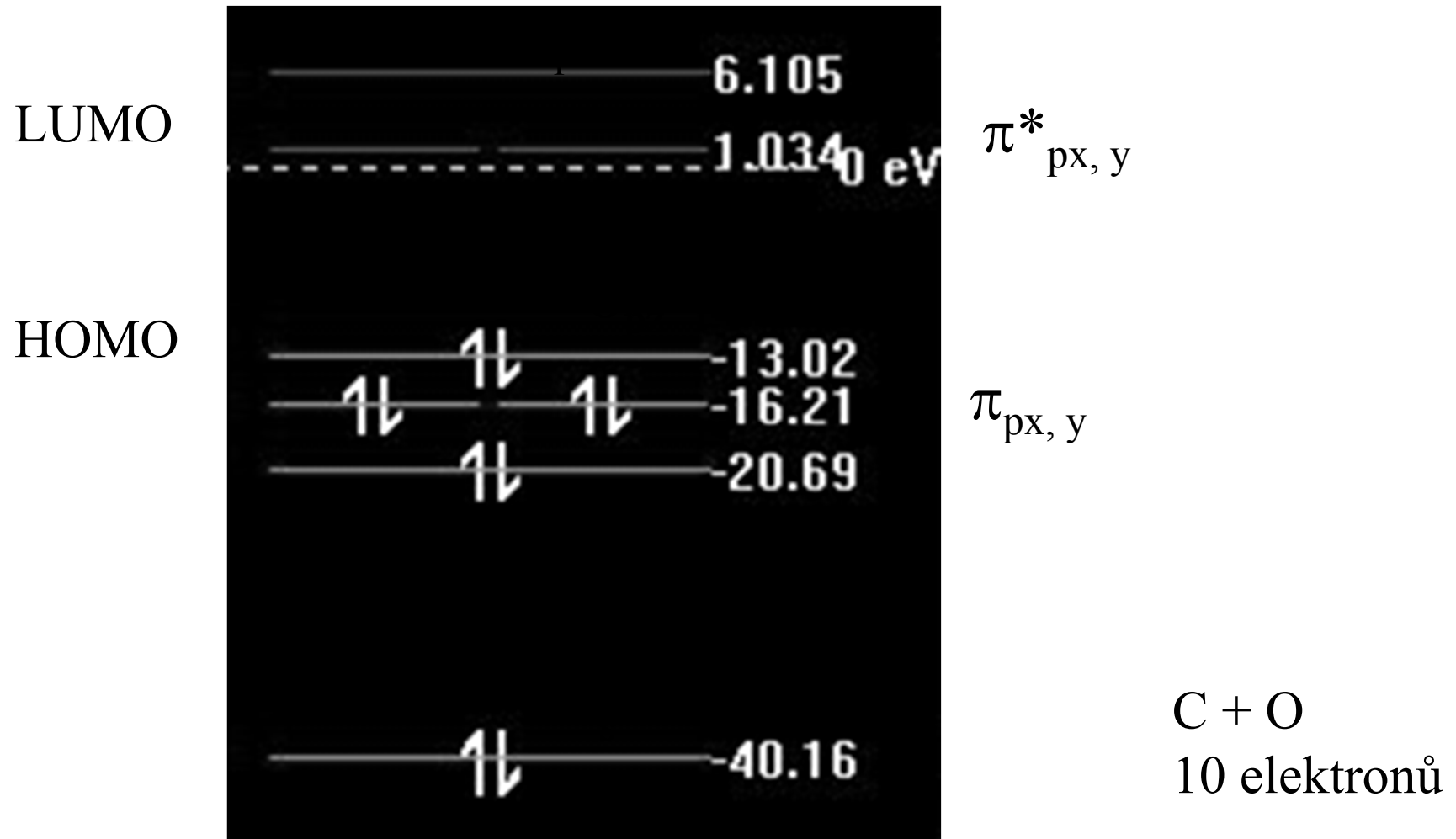
LUMO

HOMO

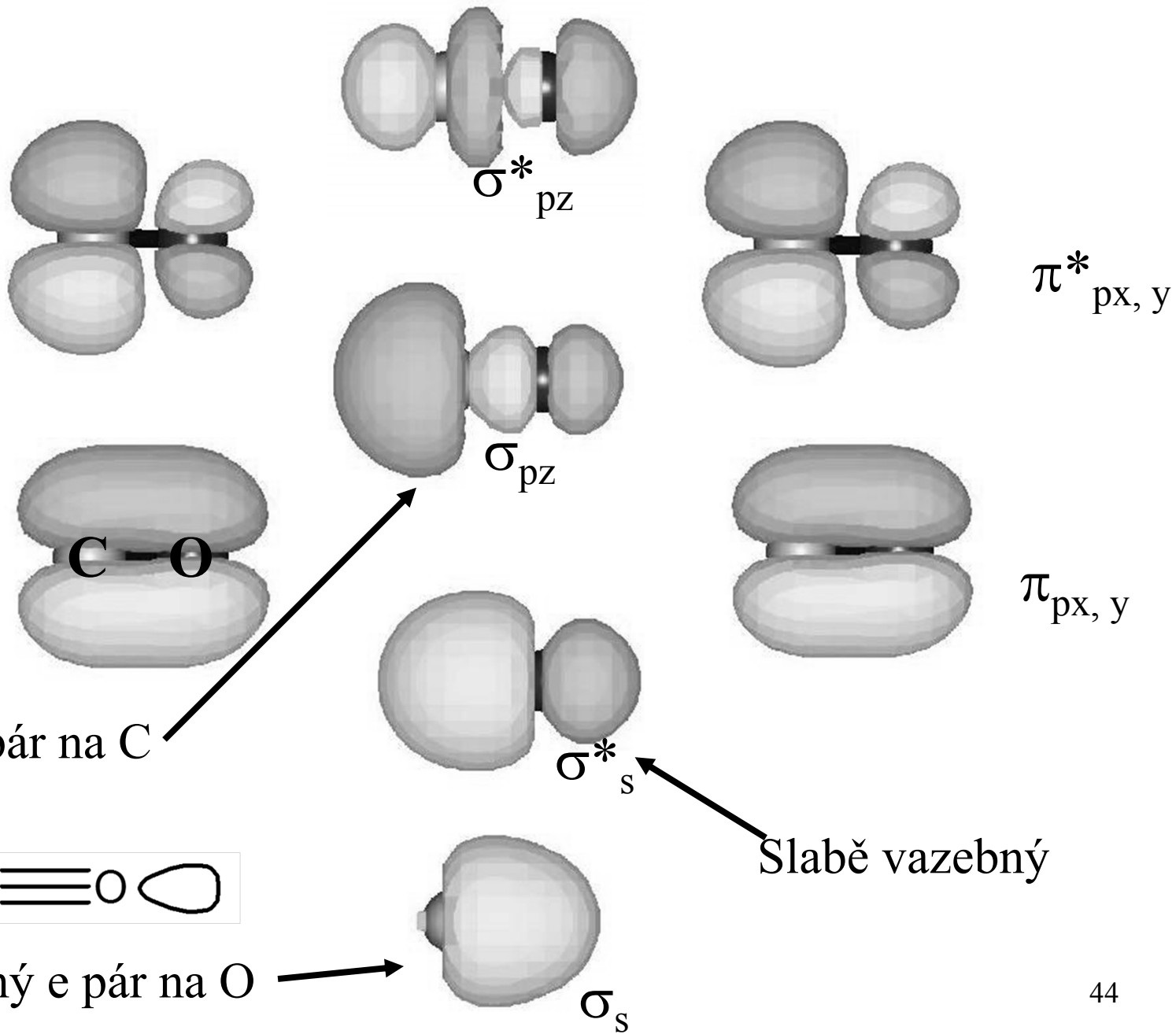


$C + O = 10$  elektronů

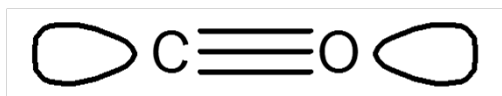
# MO v CO



LUMO

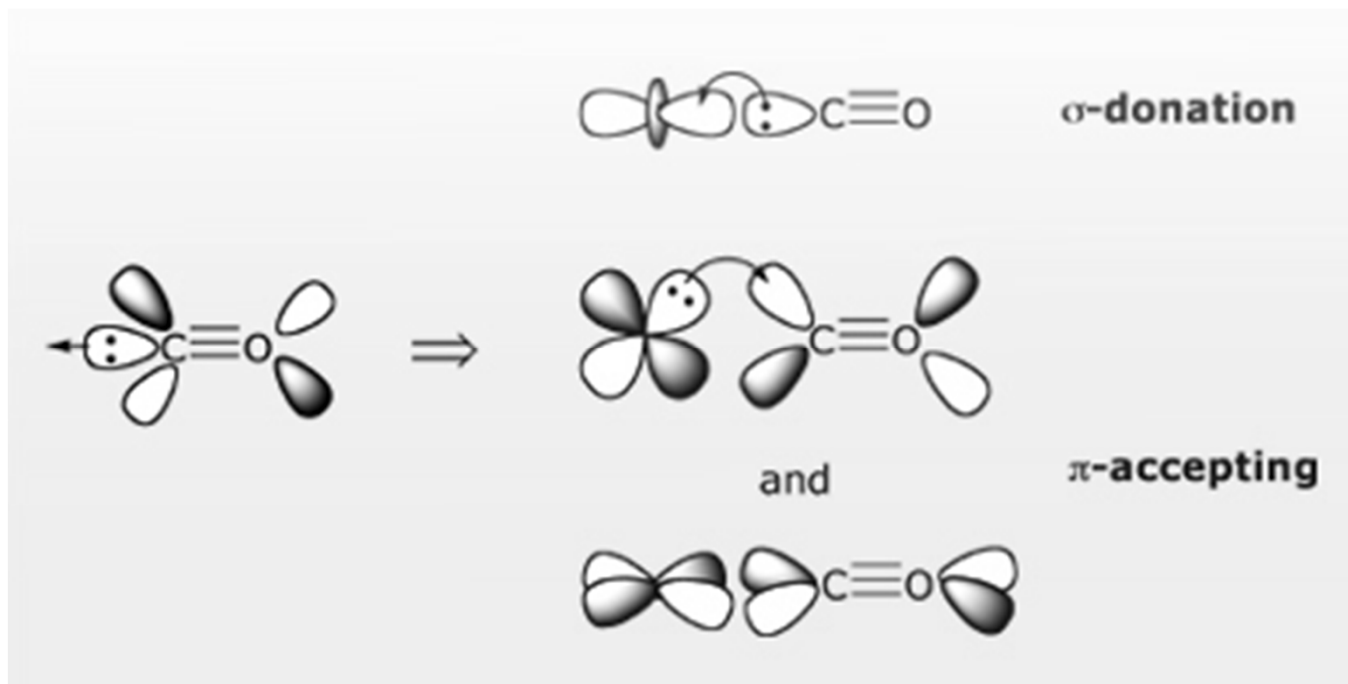


Volný e pár na C  
HOMO



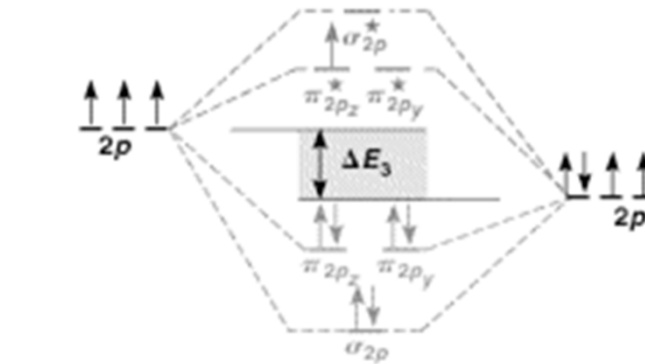
Volný e pár na O

# Vazba CO v karbonylech přechodných kovů

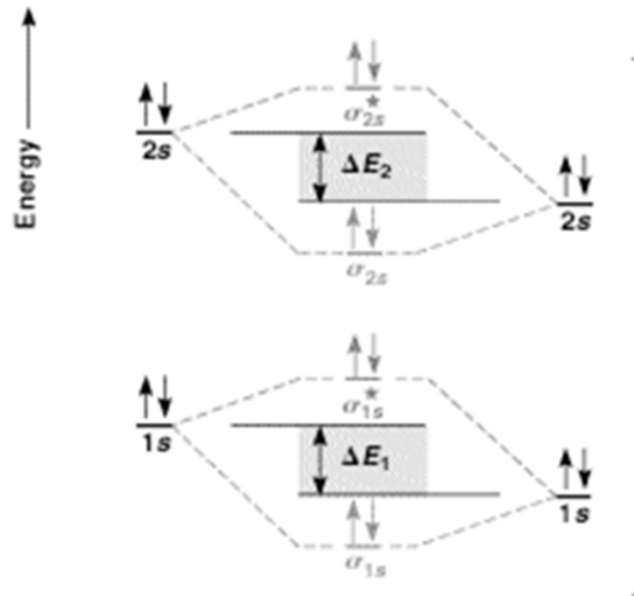


# Molekulové orbitály v NO

Atomové orbitály N



Atomové orbitály O



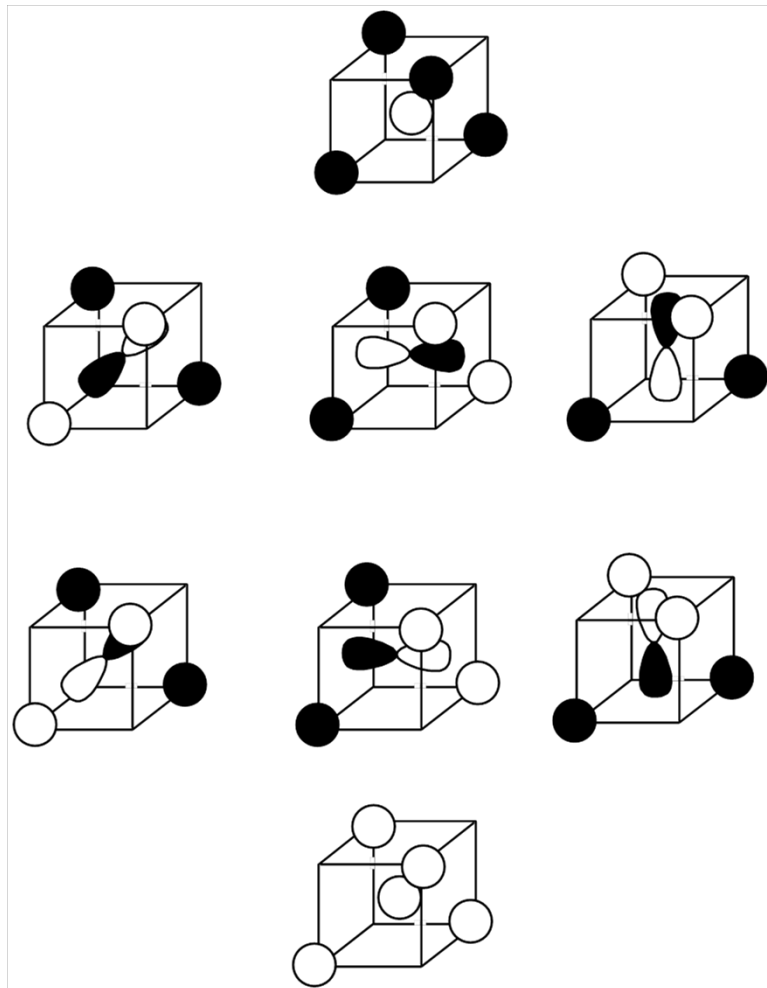
Multiplicita ?

Řád vazby ?

A co NO<sup>+</sup> ?

N Atomic orbitals      NO Molecular orbitals      O Atomic orbitals

# Molekulové orbitály CH<sub>4</sub>



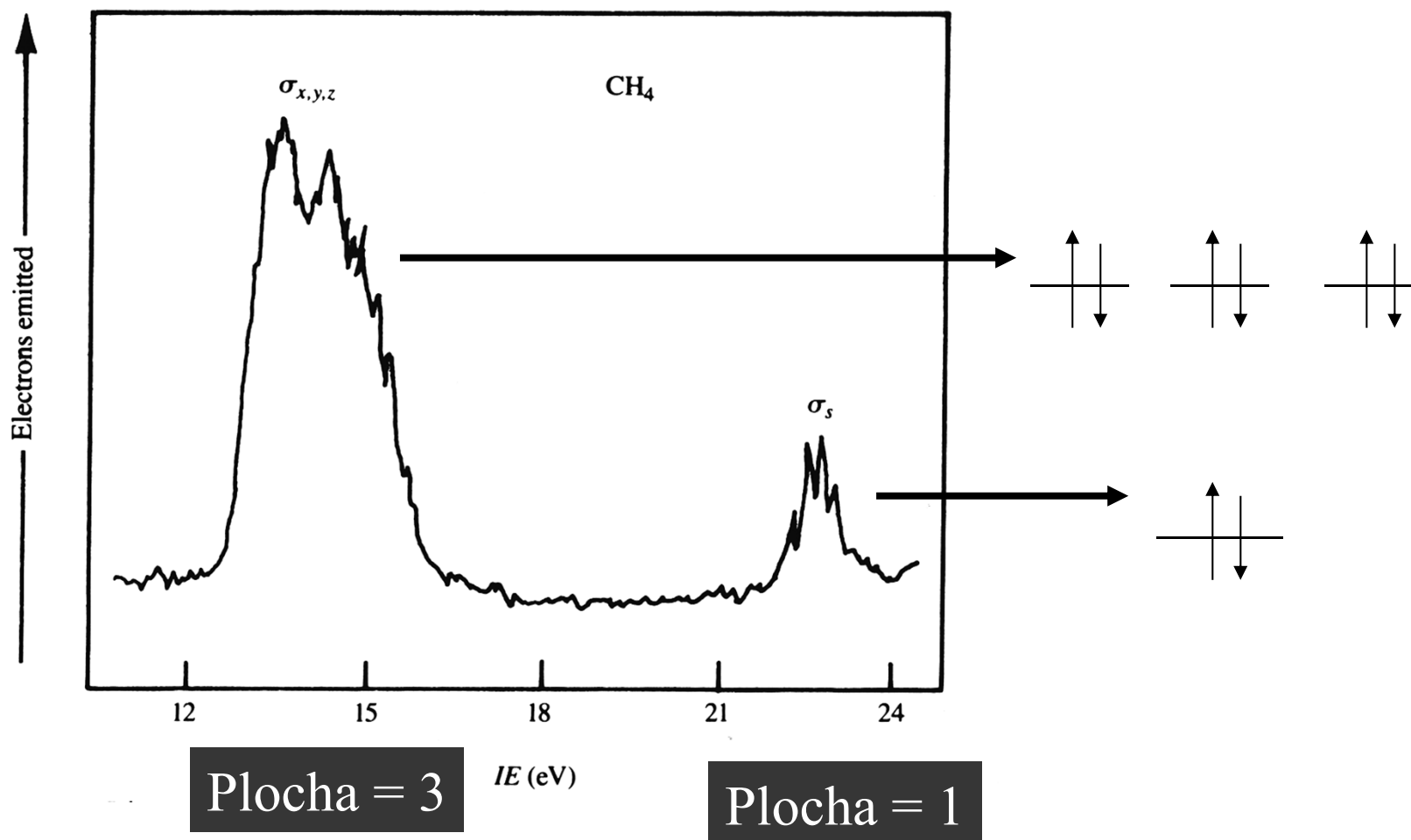
Použité  
atomové orbitály

C  $s + 3 \times p$   
4H  $4 \times s$

8 atom. orbitalů

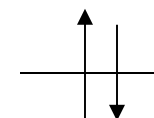
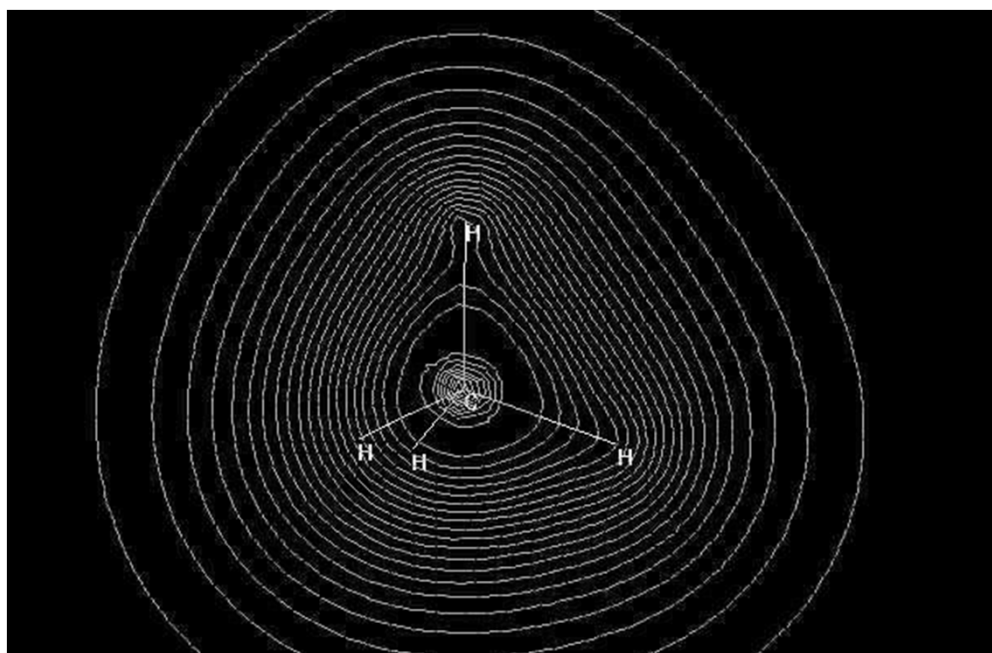
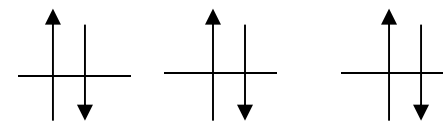
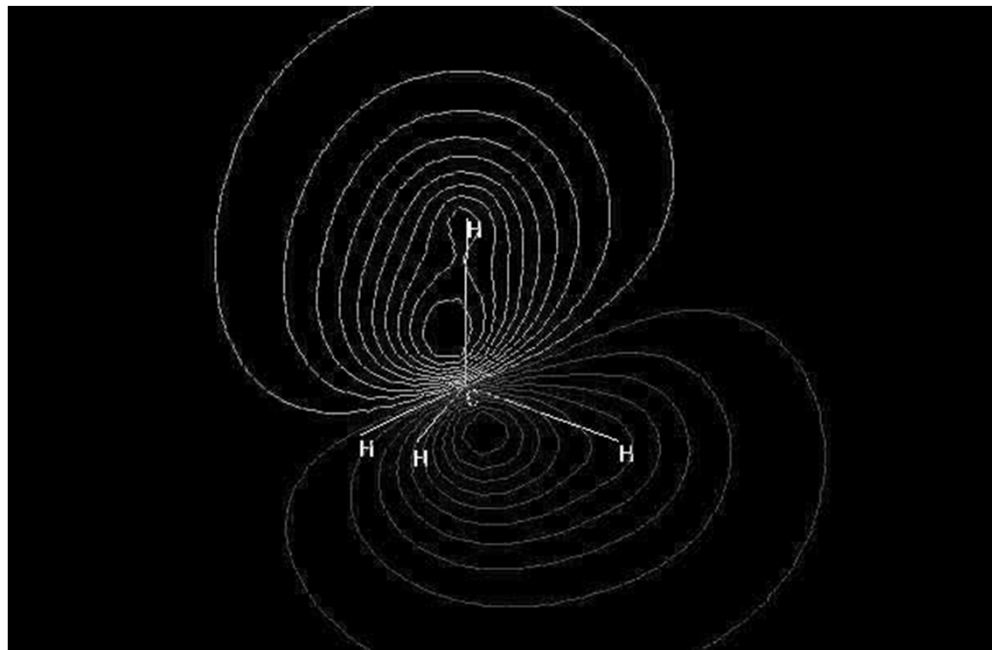
C + 4H  
8 elektronů

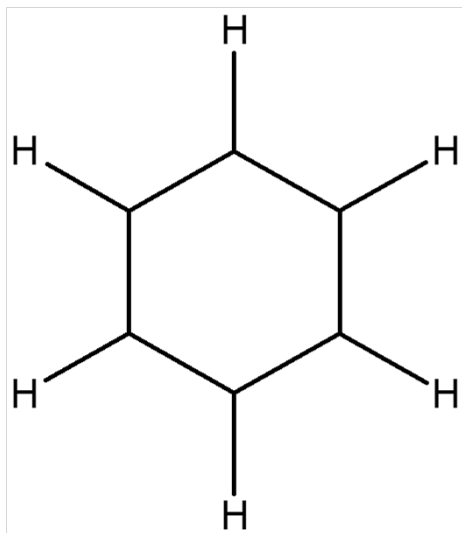
# PES methanu souhlasí s modelem MO



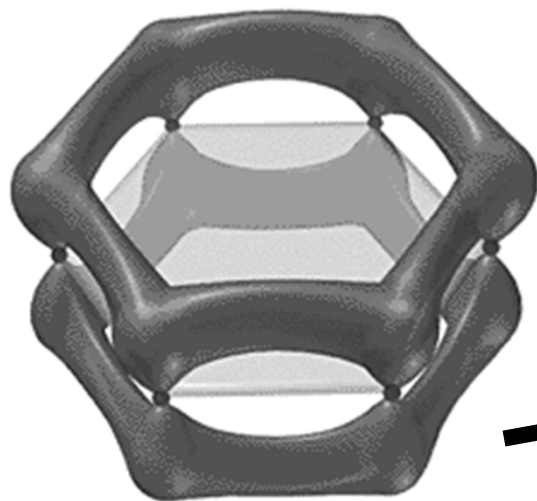
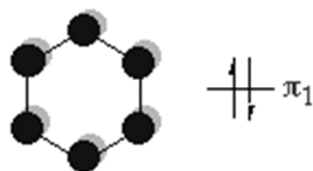
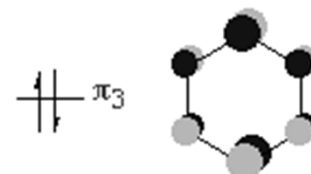
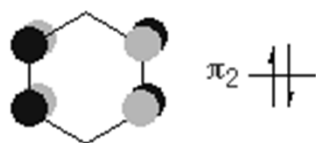
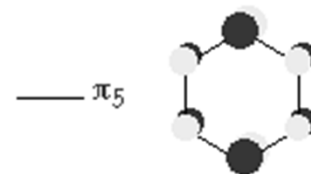
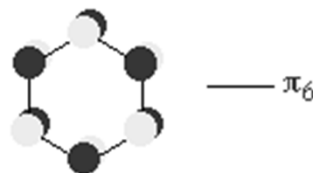
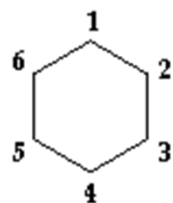


# Orbitály CH<sub>4</sub>





# Benzen

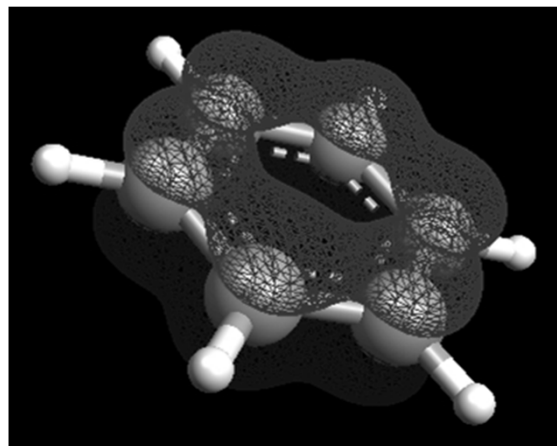
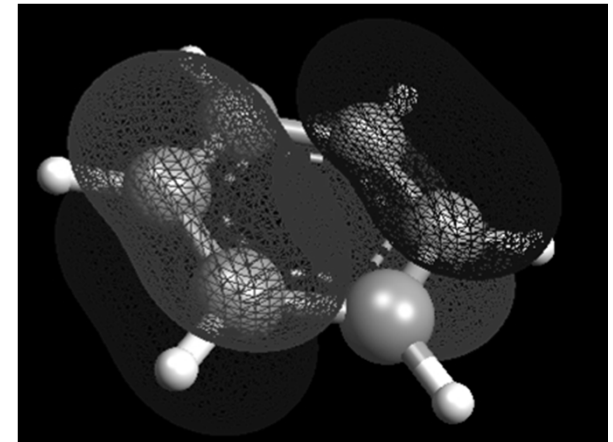
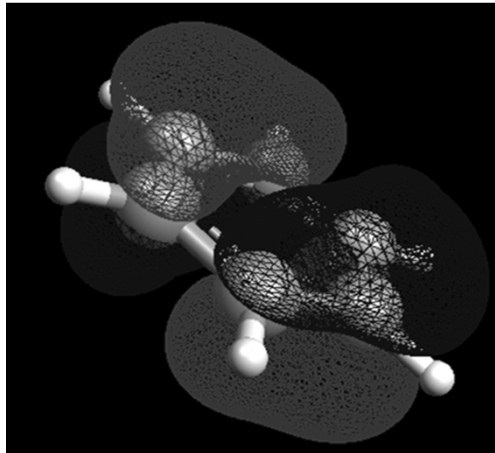
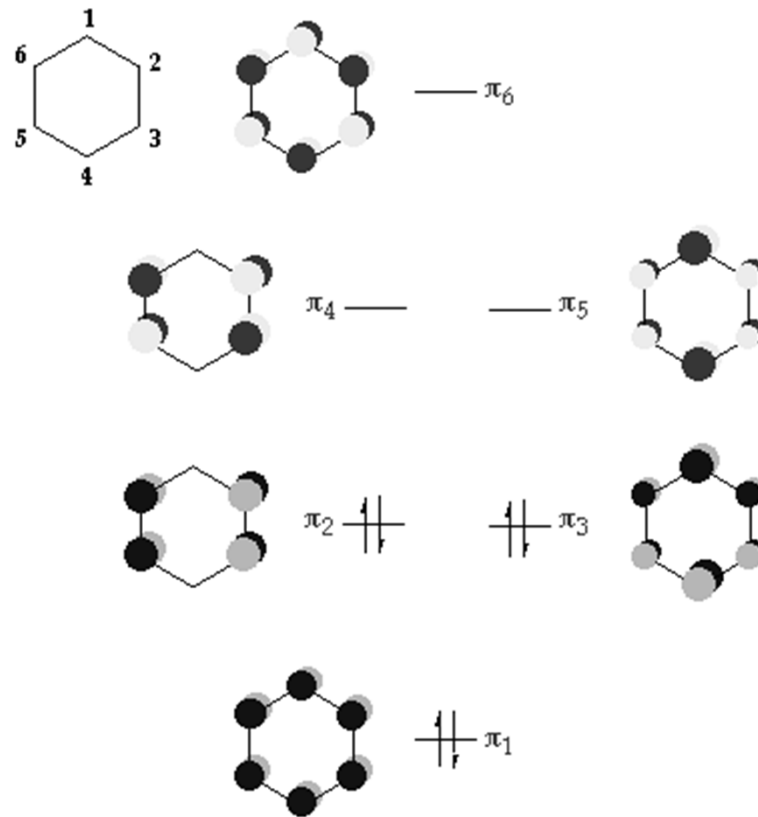


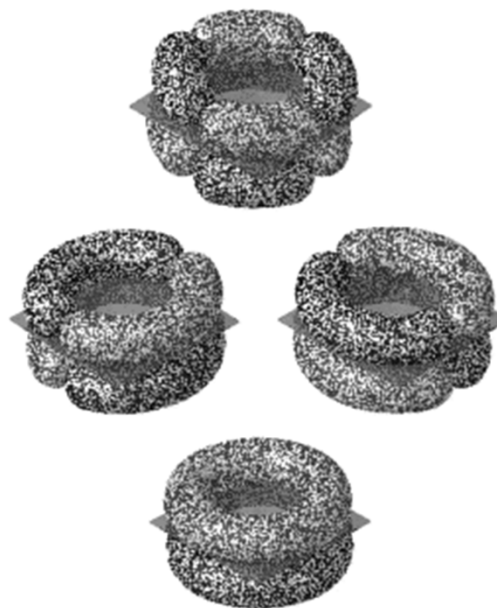
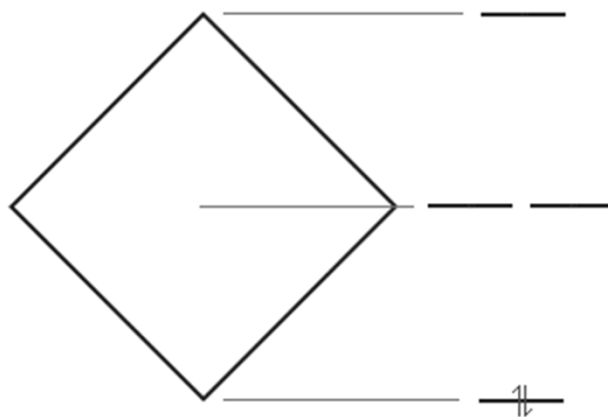
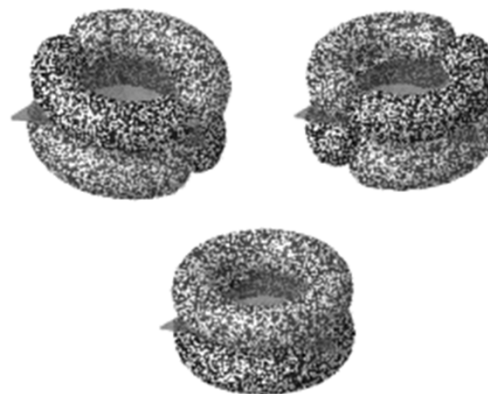
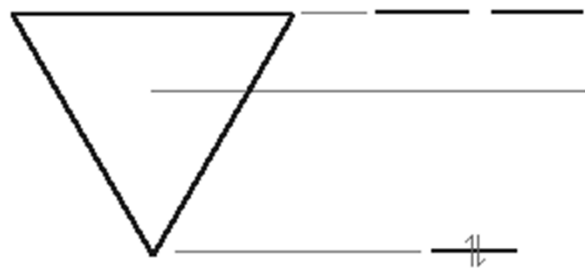
A Benzene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

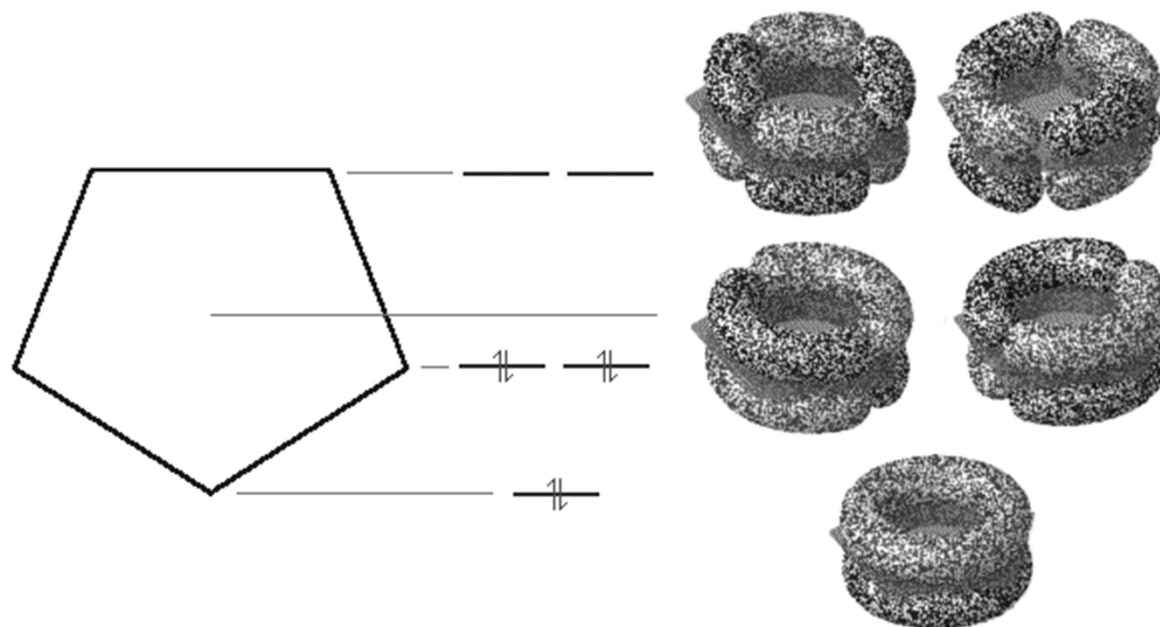
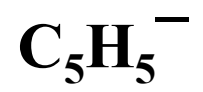


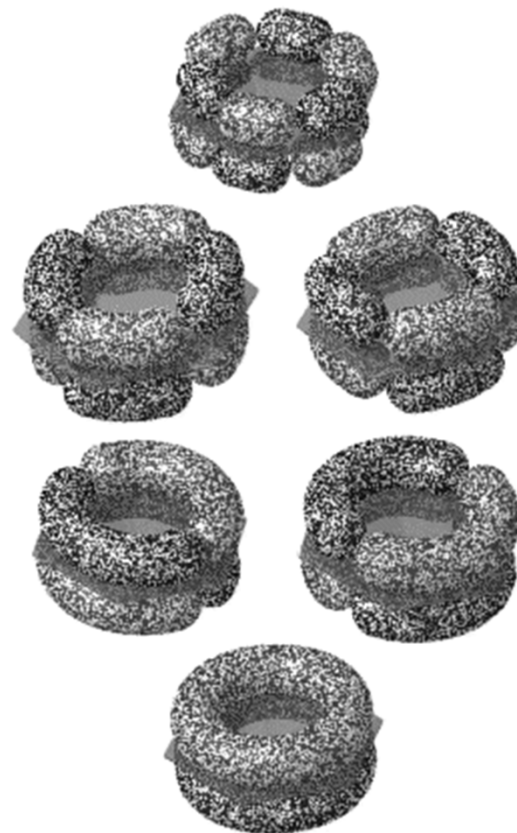
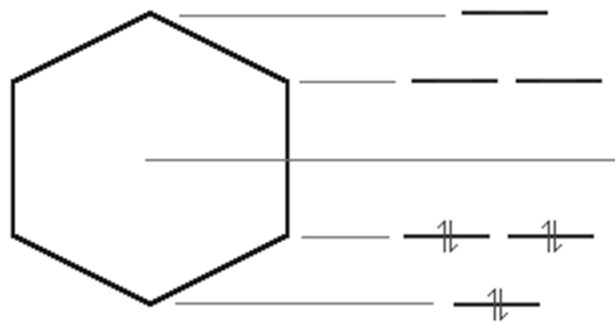
Oddělený pohled na sigma a pi systém

# Vazebné MO v benzenu

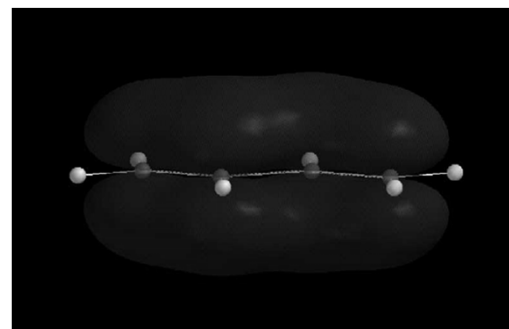
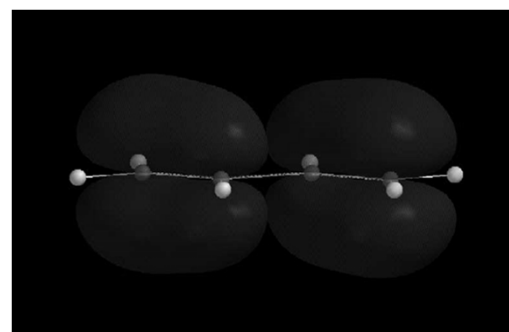
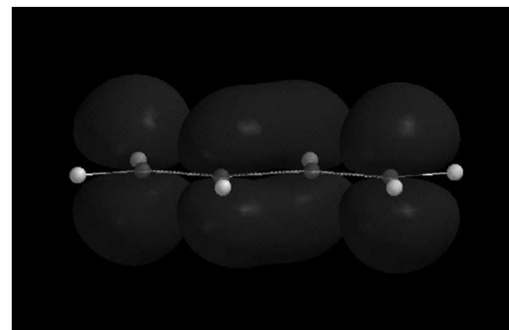
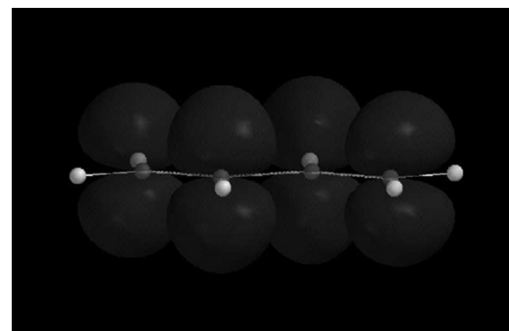
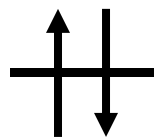
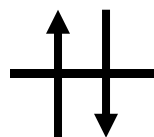
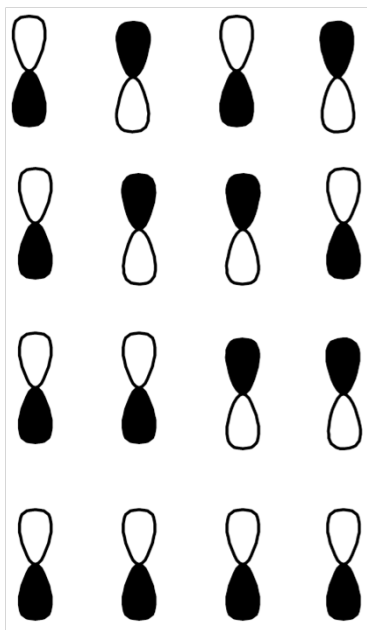
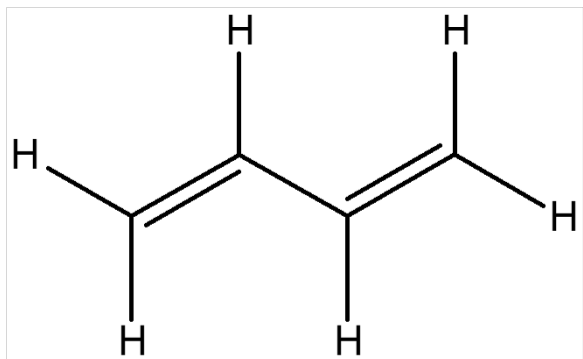








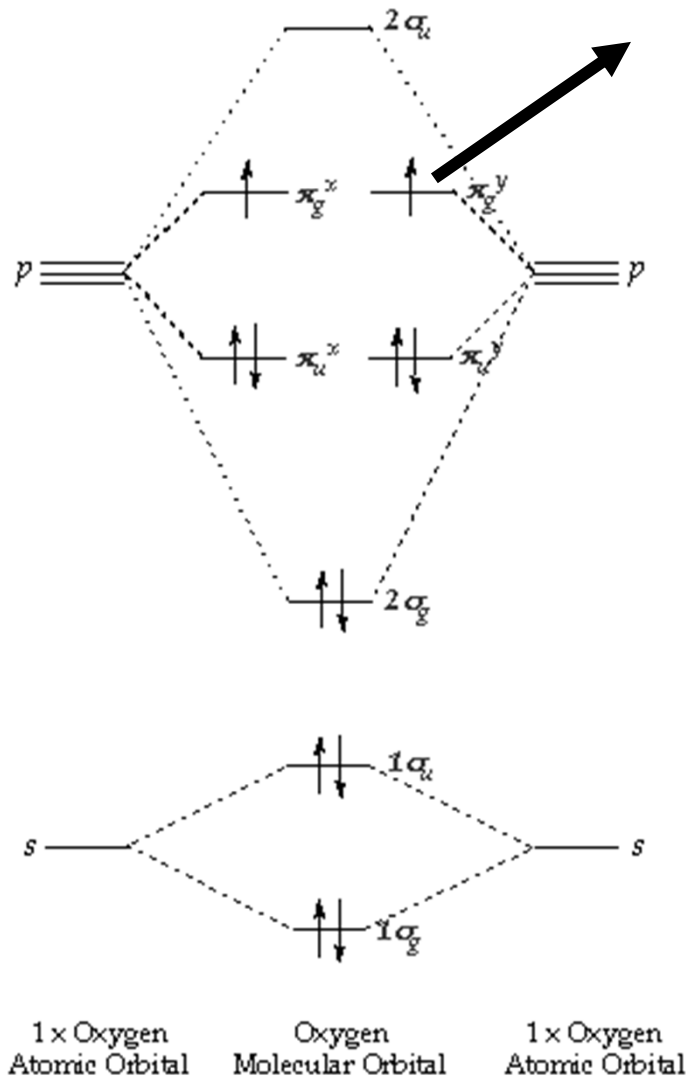
# 1,3-butadien



LUMO

HOMO

# Molekulové ionty



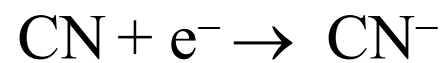
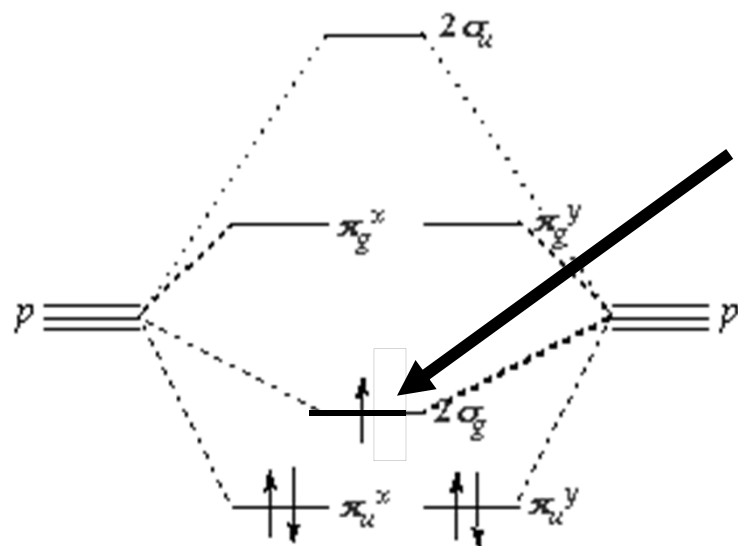
IE



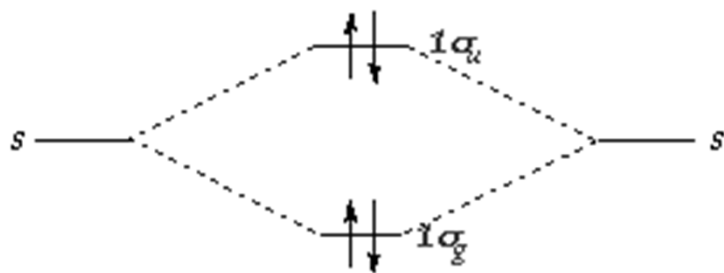
Odtržení nejslaběji vázaného e  
v HOMO



# Molekulové ionty



Přidání e do HOMO



## Excitace molekul

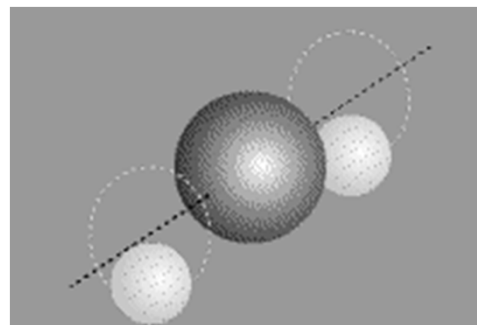
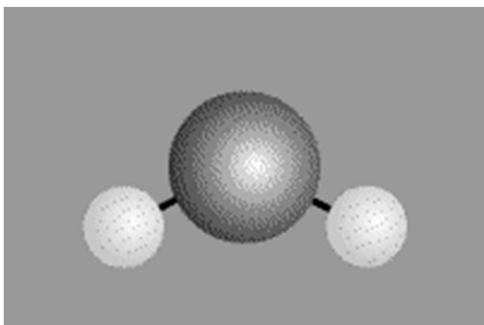
$$E_{\text{celk}} = E(\text{elektronová}) + E(\text{vibrační}) + E(\text{rotační}) + E_{\text{ost}}$$

Jednotlivé složky  $E_{\text{celk}}$  jsou nezávislé – velmi rozdílné velikosti (Bornova-Oppenheimerova aproximace)

$E(\text{elektron})$      $100 \text{ kJ mol}^{-1}$     UV a viditelná

$E(\text{vibrační})$      $1.5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$     Infračervená

$E(\text{rotační})$      $0.1 - 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$     Mikrovlnná a daleká IČ



# Rotační energie

Kvantování rotační energie

$$E(\text{rotační}) = (\hbar^2/2I) J(J + 1)$$

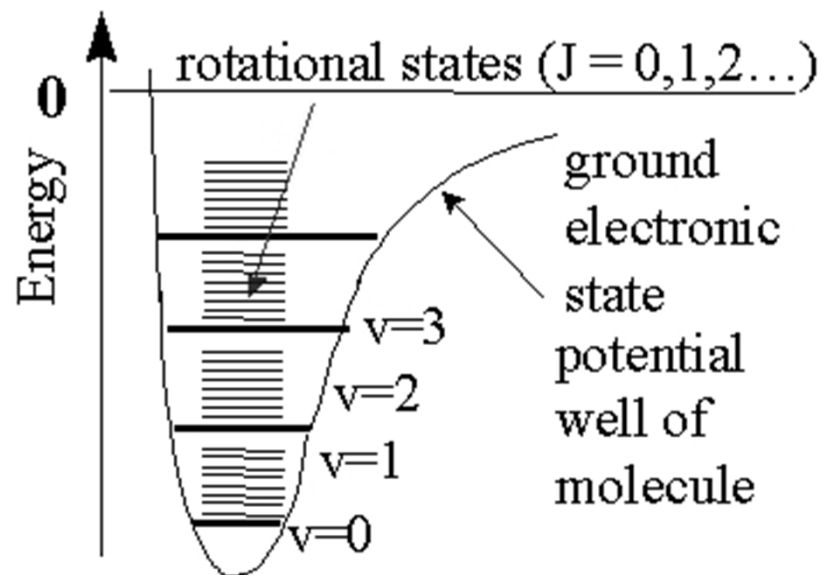
$J$  = rotační kvantové číslo

$I$  = moment setrvačnosti ( $\mu r^2$ )

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

Výběrové pravidlo  $\Delta J = \pm 1$

Za normální teploty jsou molekuly v mnoha excitovaných rotačních stavech, rotační energie srovnatelná s tepelnou energií pohybu molekul



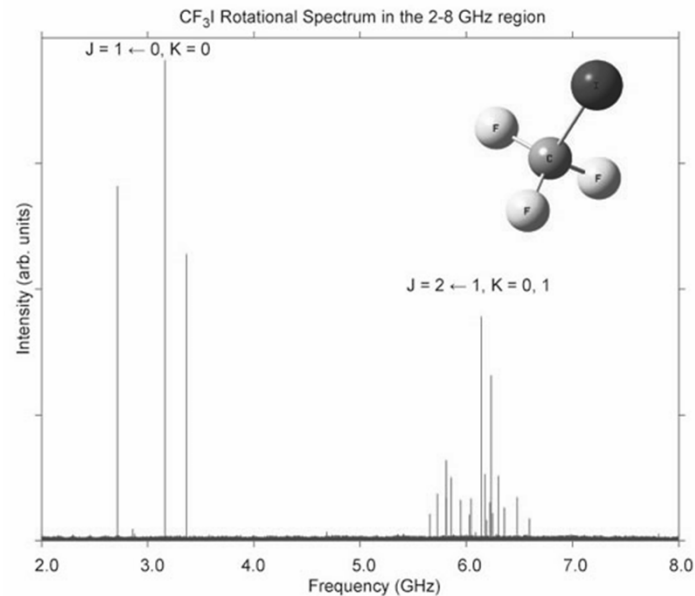
# Mikrovlnná spektroskopie

Rotační spektra jen pro látky v plynné fázi

Lze získat velmi přesná data o vazebných délkách a úhlech

$I = \text{moment setrvačnosti} = \mu r^2$

Vazebná délka v  $\text{H}_2$  0.74116 Å



# Vibrační energie

Kvantování vibrační energie

$$E(\text{vibrační}) = k \hbar^2 (v + \frac{1}{2})$$

$v$  = vibrační kvantové číslo

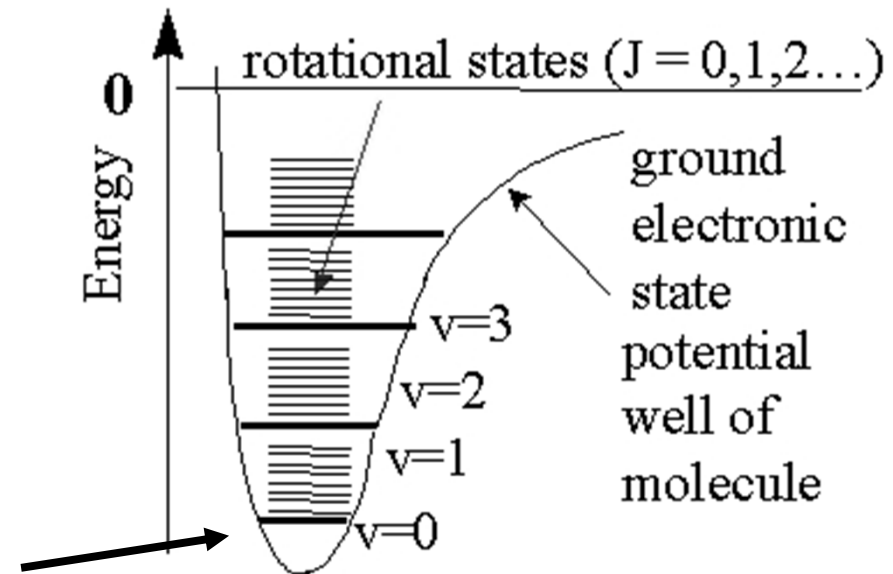
Výběrové pravidlo  $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

$$\text{Pro } v = 0 \quad E(\text{vibrační}) = \frac{1}{2} k \hbar^2$$

$$\text{H}_2 \quad E(\text{disoc}) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

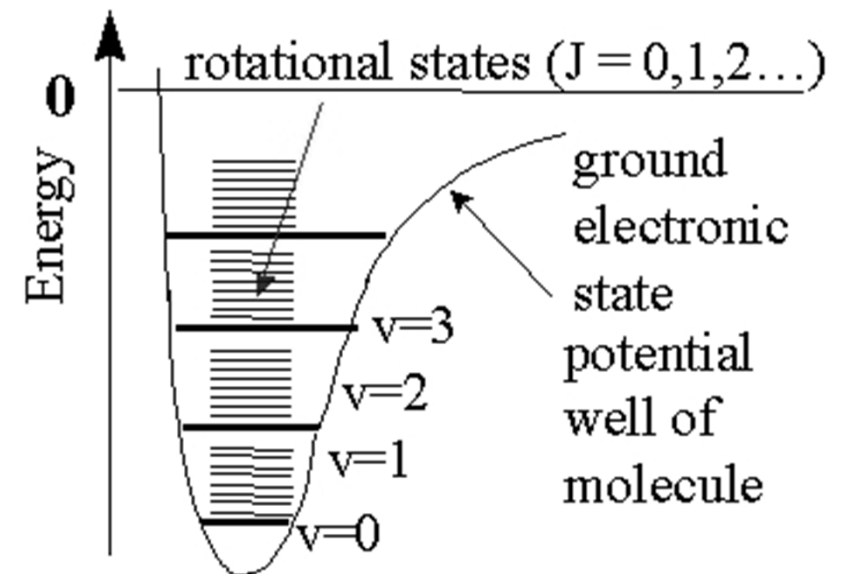
$$E(v = 0) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Za normální teploty jsou molekuly v základním vibračním stavu  $v = 0$

# Vibrační energie

Molekula	Vibrační energie, $\text{cm}^{-1}$
$\text{H}_2$	4159.2
$\text{D}_2$	2990.3
$\text{H}_2^+$	2173



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{k}{m}}$$

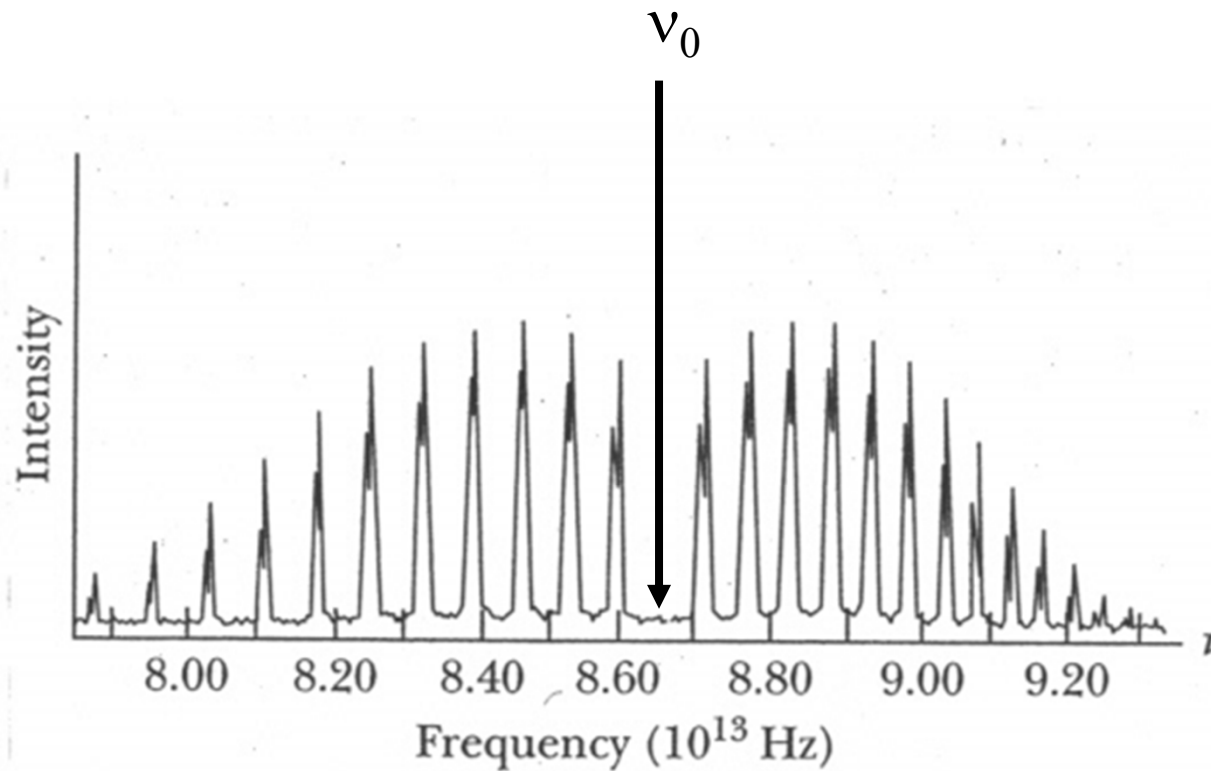
## Rotačně – vibrační spektrum $\text{HCl}_{(g)}$

IČ oblast

$$\nu_0 = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta v = \pm 1$$

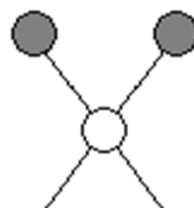
$$\Delta J = \pm 1$$



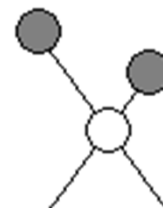
# Typy vibrací

Valenční vibrace  
Změna vazebné délky

## Stretching vibrations



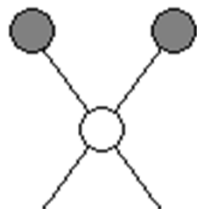
Symmetric



Asymmetric

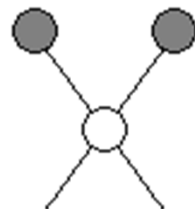
Deformační vibrace  
Změna úhlu

## Bending vibrations



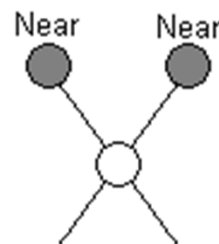
In-plane rocking

kyvadlová



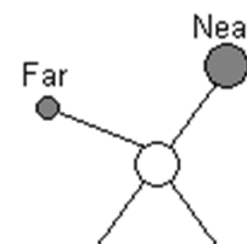
In-plane scissoring

nůžková



Out-of-plane wagging

vějířová



Out-of-plane twisting

kroutivá



## Vibrační spektroskopie

Oblast	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )
Blízká IČ	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Střední IČ	2.5 - 50	4000 - 200
Daleká IČ	50 - 1000	200 - 10

Nejužitečnější oblast 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  obsahuje vibrace většiny molekul

# Infračervená a Ramanova spektroskopie

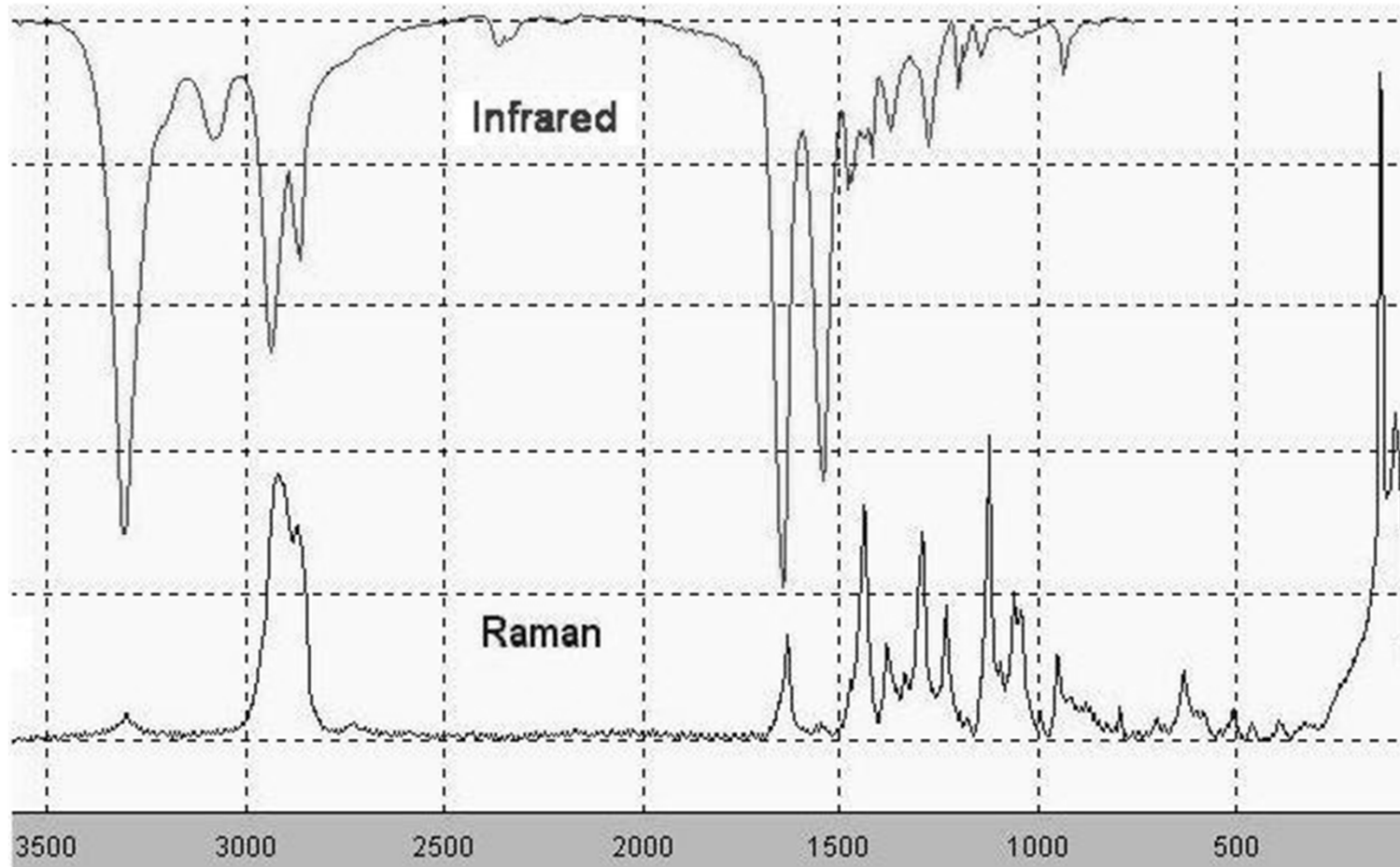
## Infračervená spektroskopie

- Vibrace musí měnit **dipolový moment** molekuly (HCl, H<sub>2</sub>O)
- Průchod IČ záření přes vzorek, měříme **absorbované množství**

## Ramanova spektroskopie

- Vibrace musí měnit **polarizaci** molekuly (H<sub>2</sub>)
- Průchod viditelného záření (laser) přes vzorek, měříme **rozptýlené množství**

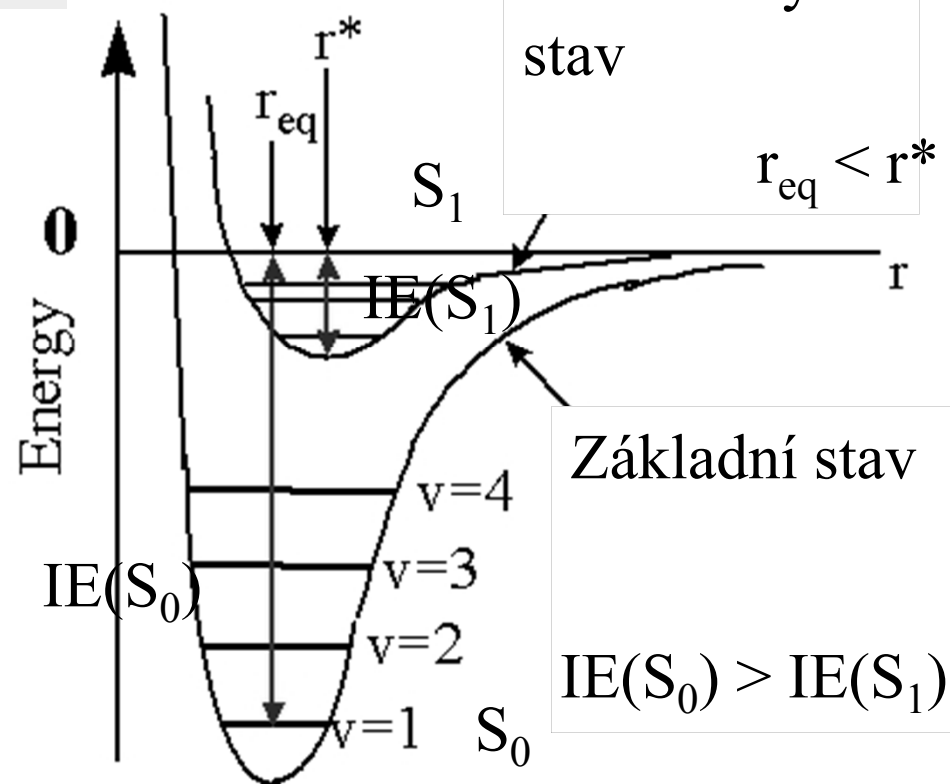
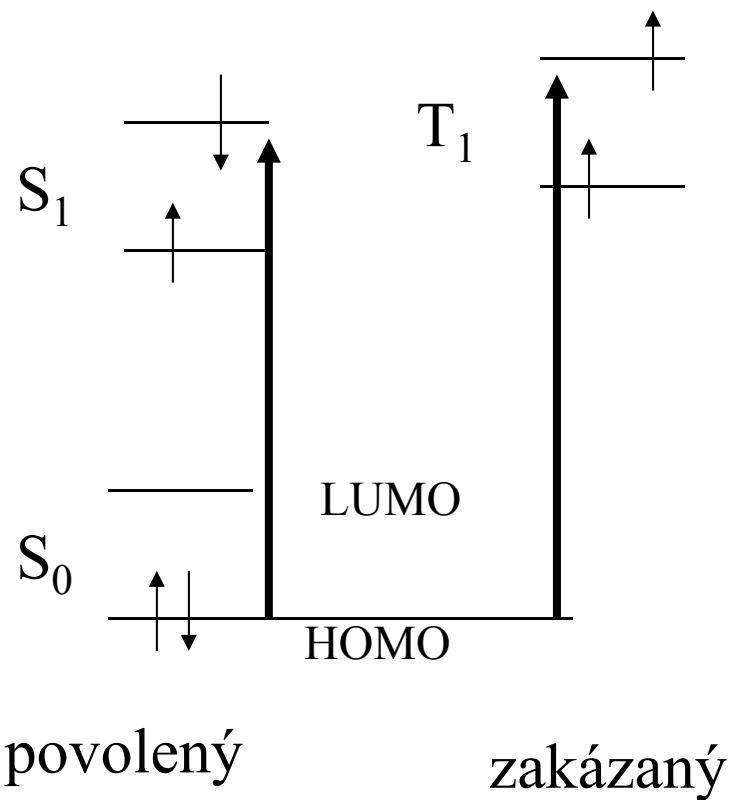
## Infrared and Raman Spectra of Polyamide (Nylon 66)



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{k}{m}}$$

# Elektronová energie

Výběrové pravidlo  $\Delta S = 0$



# Molekula $\text{H}_2$



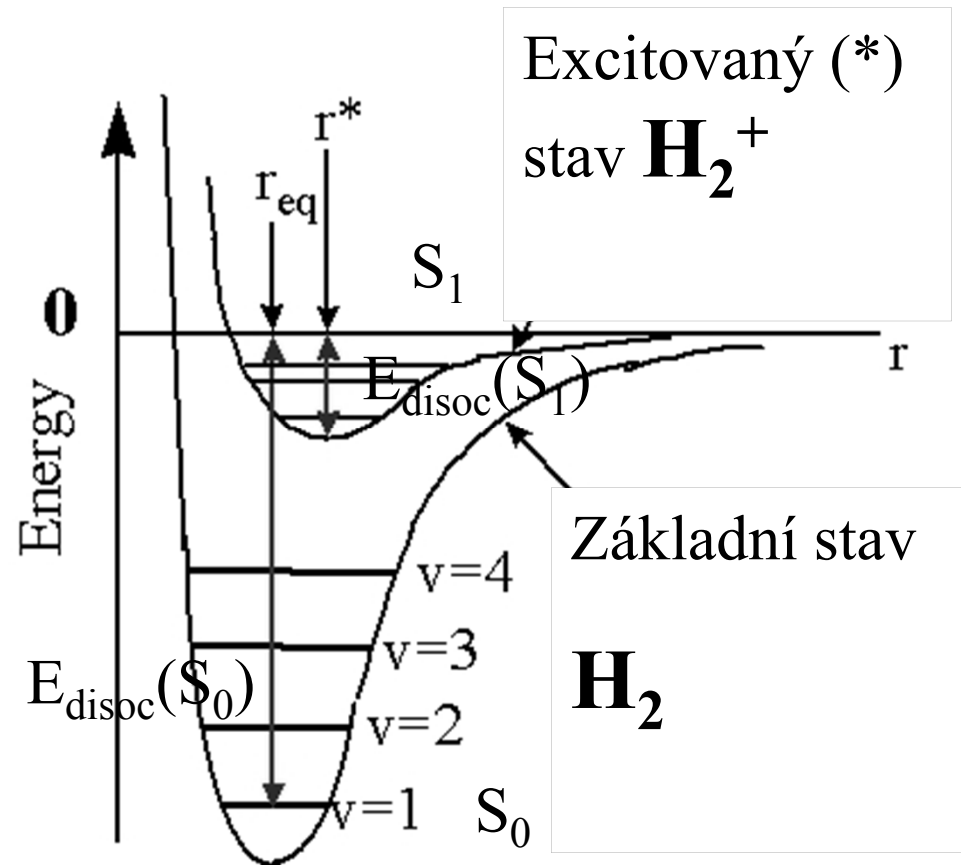
$$r_{\text{eq}}(\text{H}_2) = 0.74 \text{ \AA}$$

$$r^*(\text{H}_2^+) = 1.06 \text{ \AA}$$

$$E_{\text{disoc}}(\text{S}_0) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{disoc}}(\text{S}_1) = 255 \text{ kJ mol}^{-1}$$

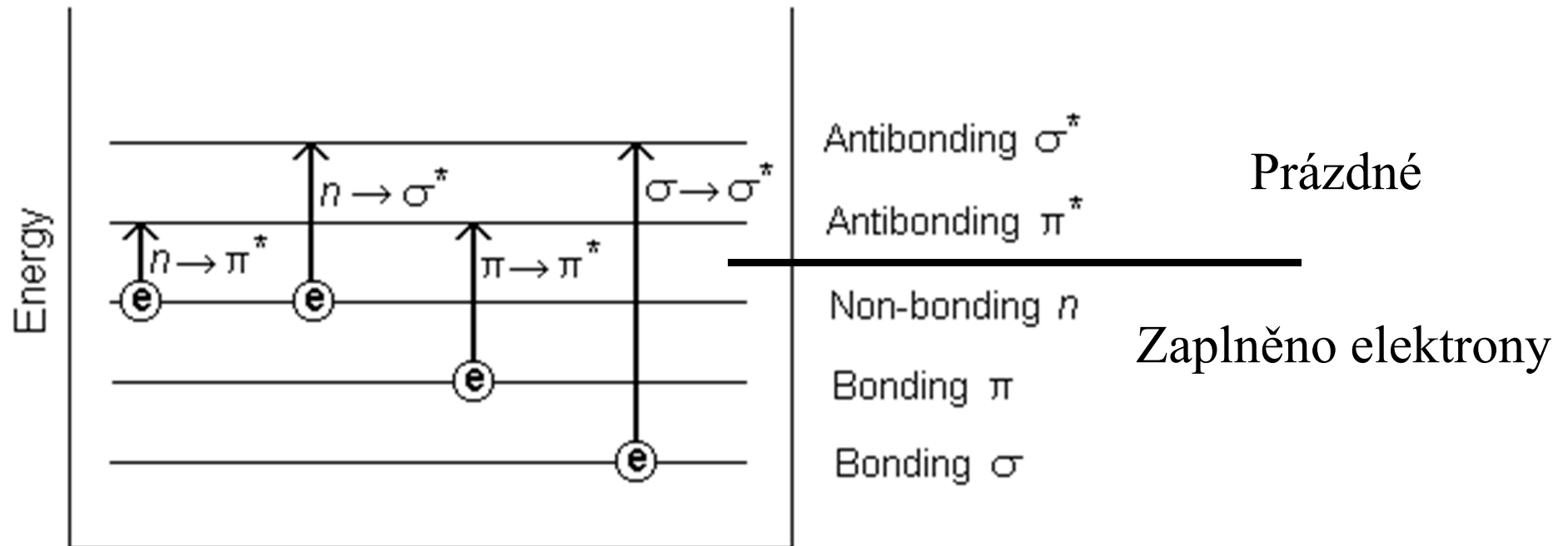
$$\text{IE}(\text{H}_2) = 1490 \text{ kJ mol}^{-1}$$



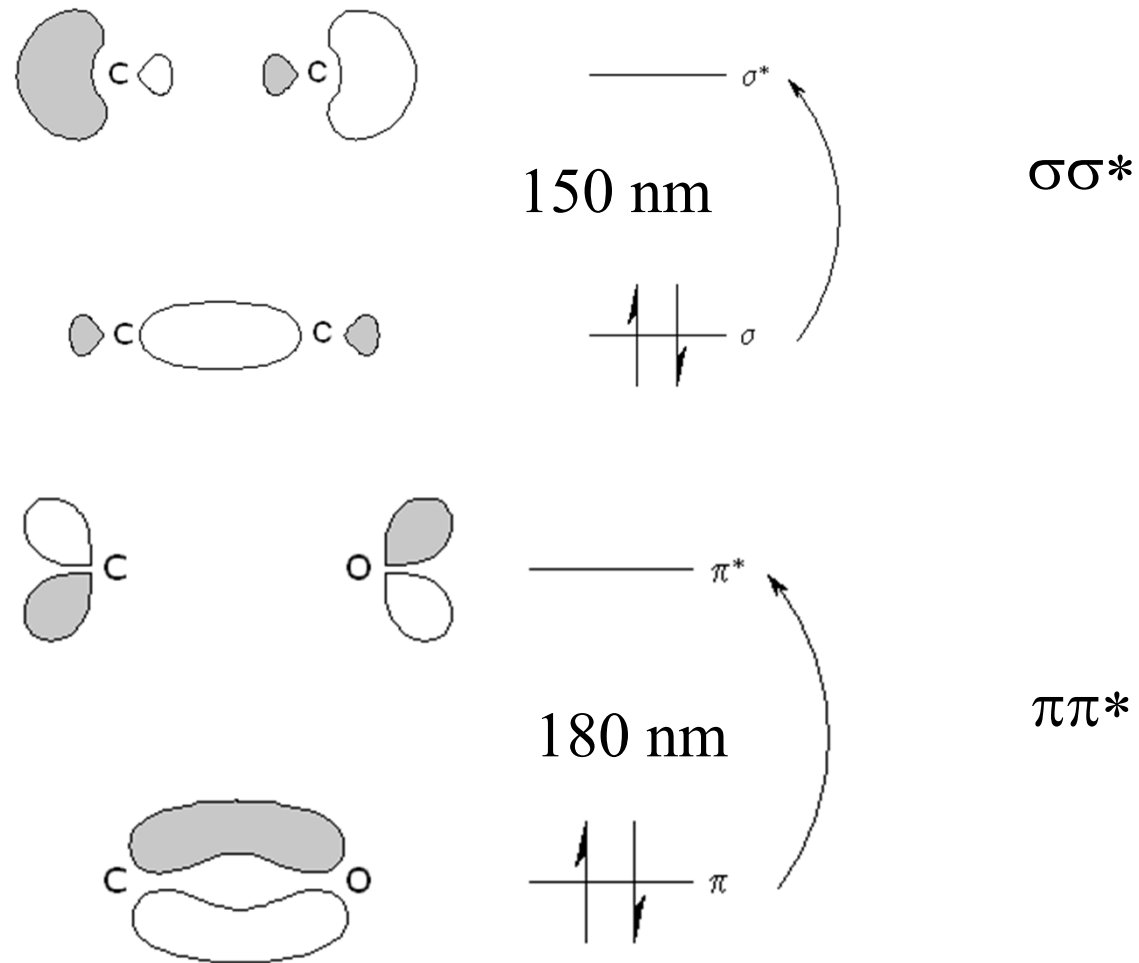
$$r_{\text{eq}} < r^*$$

$$E_{\text{disoc}}(\text{S}_0) > E_{\text{disoc}}(\text{S}_1) \quad 69$$

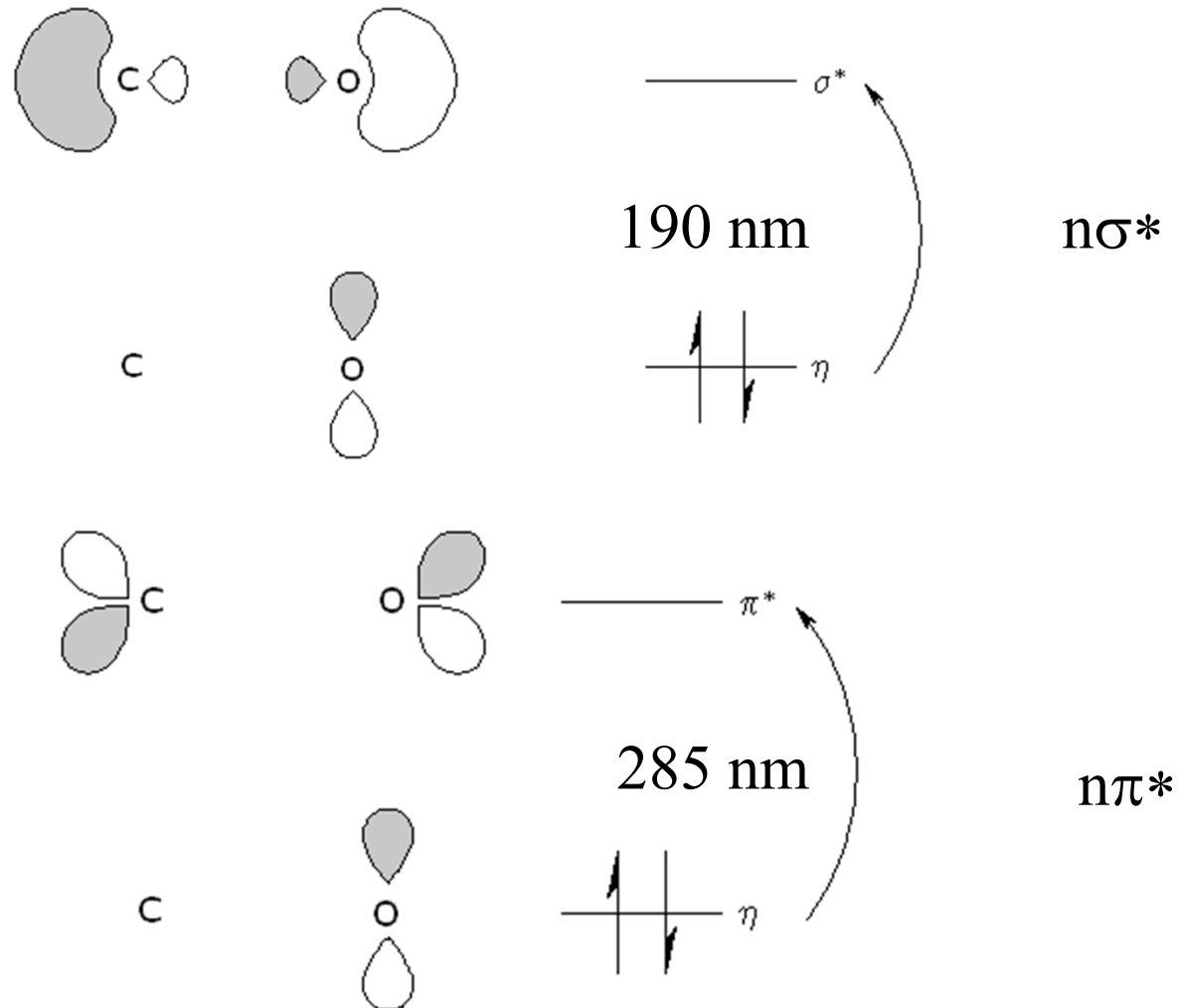
# Elektronové přechody



# Elektronové přechody

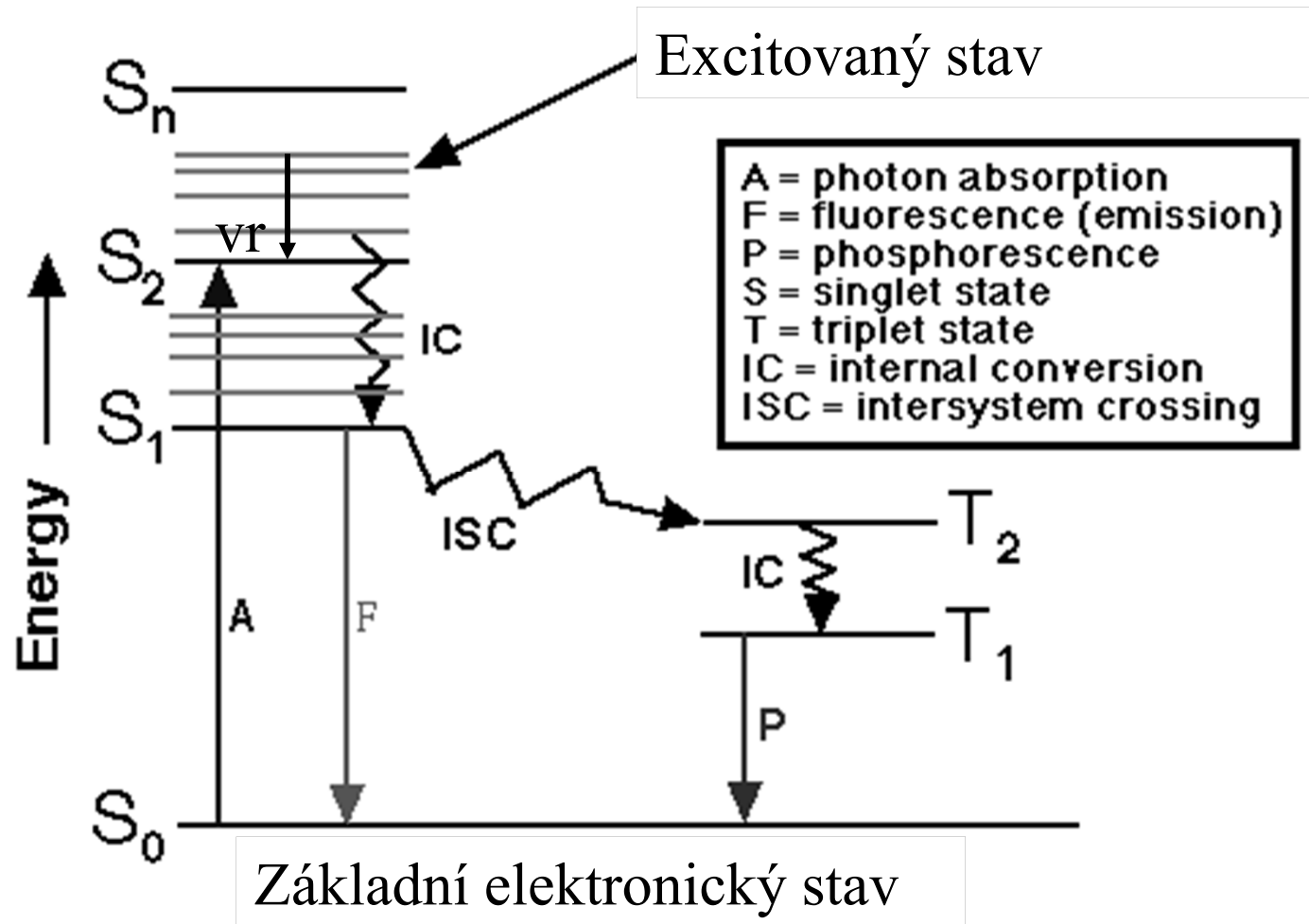


# Elektronové přechody





# Excitace - deexcitace



## Excitace - deexcitace

A = absorpce fotonu

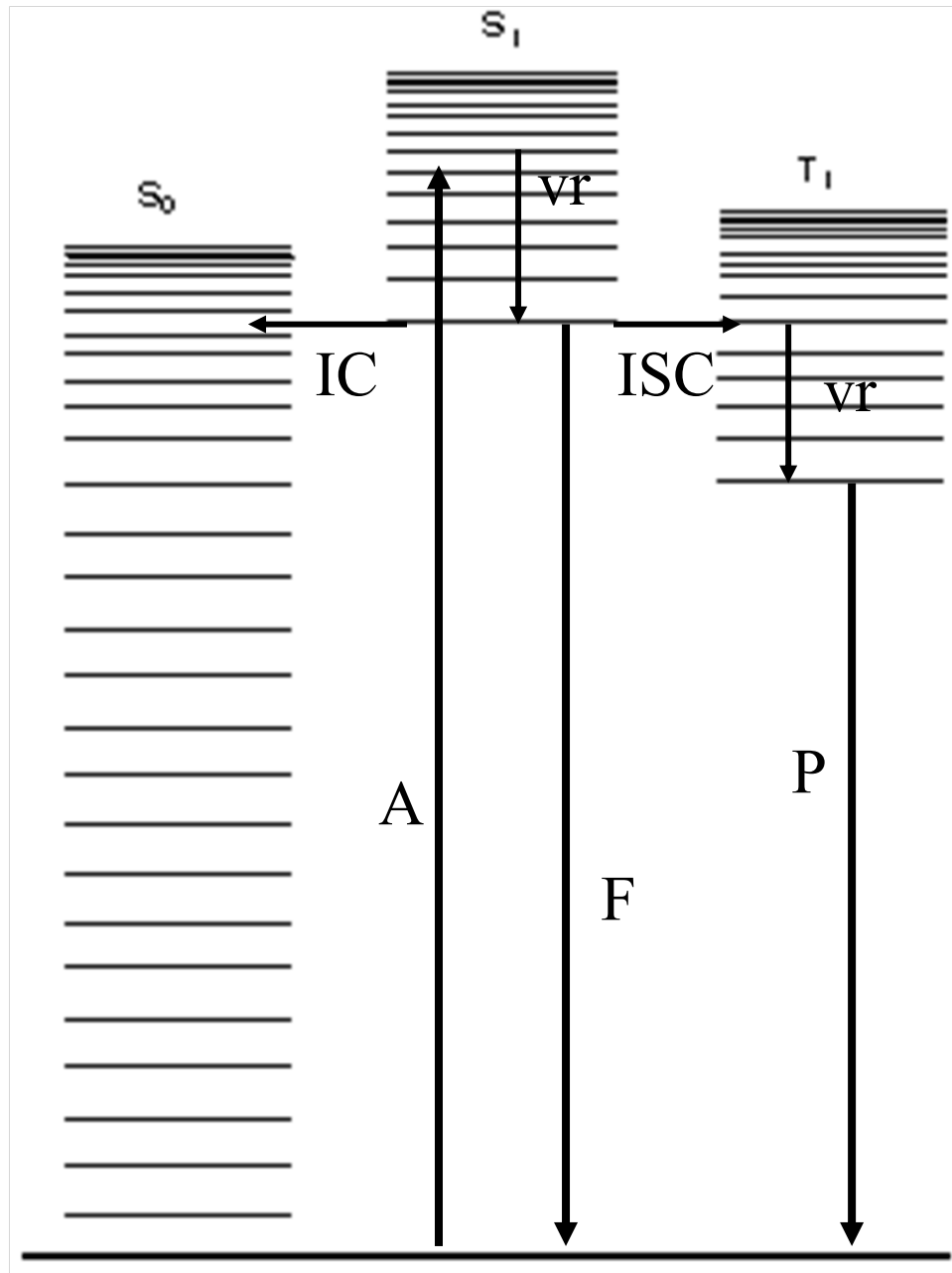
vr = vibrační relaxace, uvolnění tepla

IC = vnitřní přeměna, nezářivá, mezi stavy se stejnou multiplicitou, spinově povolená

ISC = mezisystémový přechod, nezářivá, mezi stavy se různou multiplicitou, spinově zakázaný

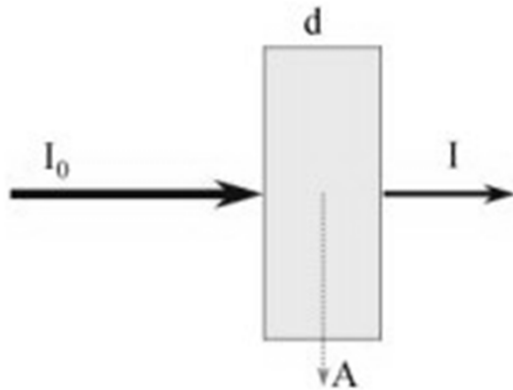
F = fluorescence, spinově povolená emise  $S_1 \rightarrow S_0$ , rychlá, vyzáření fotonu

P = fosforescence, spinově zakázaná emise  $T_1 \rightarrow S_0$ , pomalá, vyzáření fotonu



# Lambert-Beerův zákon

$$I = I_0 \exp[-\epsilon(\lambda) c d]$$



$\epsilon(\lambda)$  = molární extinkční koeficient  
 $c$  = molární koncentrace (M)  
 $d$  = délka kyvety

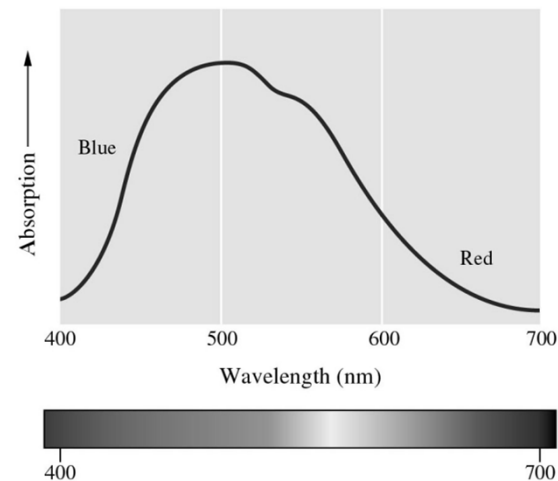
Platí pro určitou  $\lambda$

Johann H. Lambert (1728-1777)

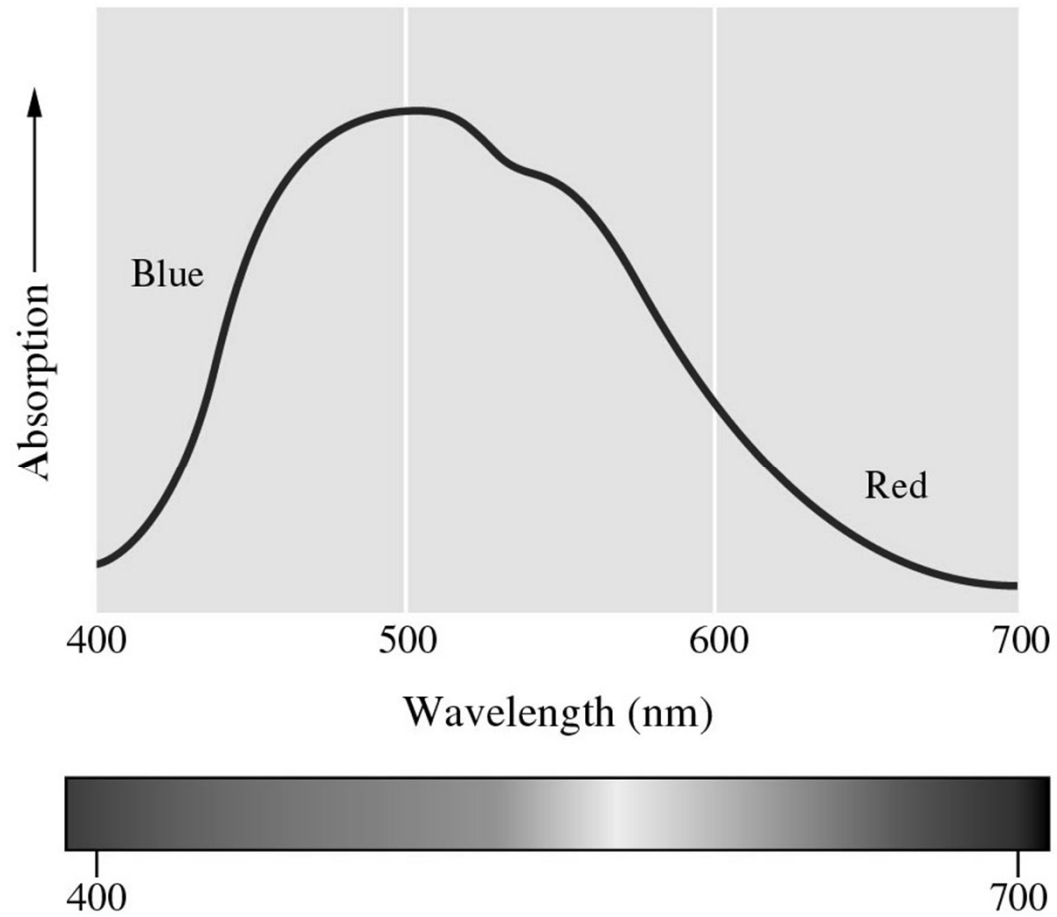
August Beer (1825-1863)

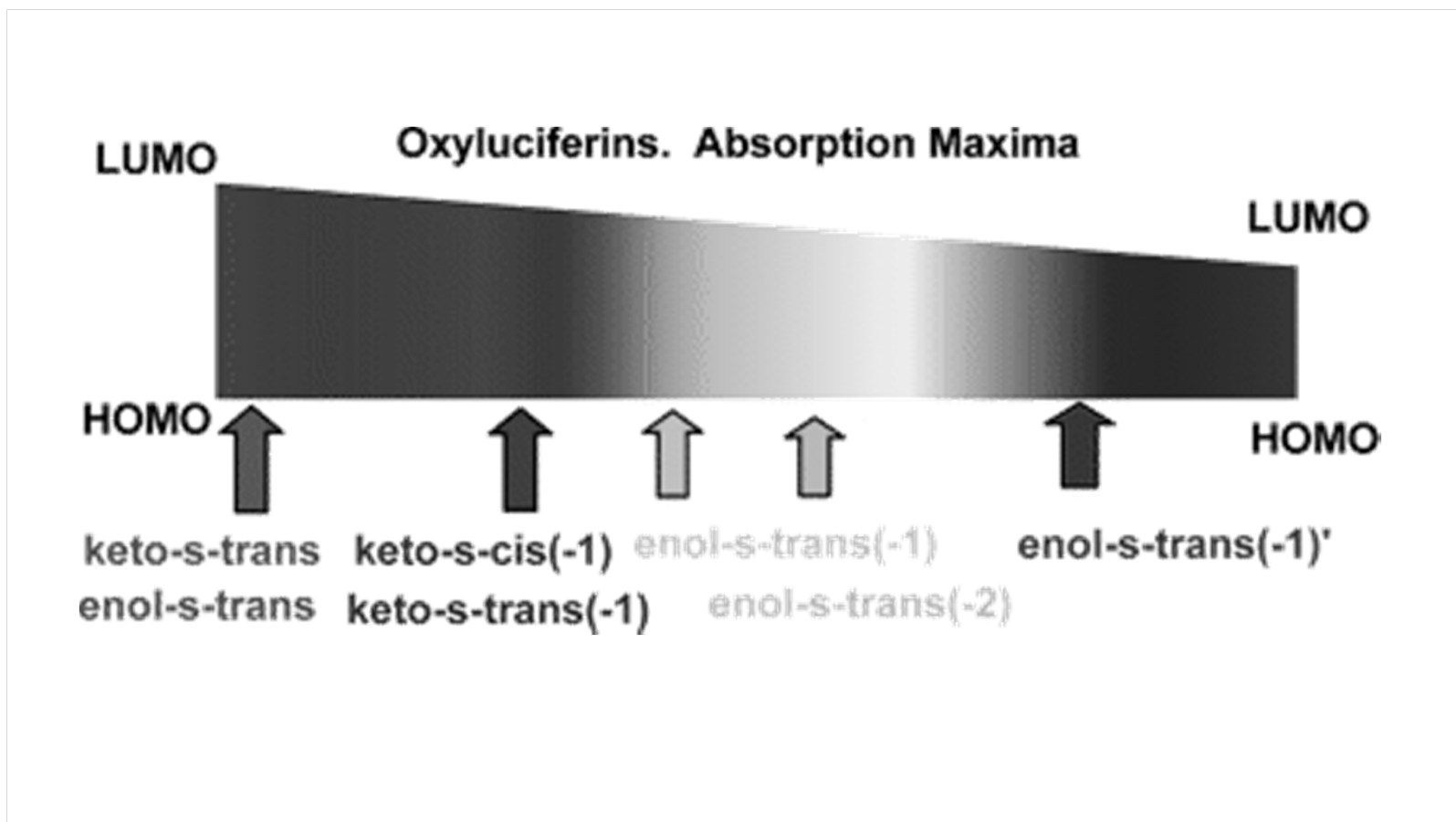
$$\% \text{ Transmittance} = (I / I_0) 100$$

$$\text{Absorbance} = -\log(I / I_0) = \epsilon(\lambda) c d$$



# Absorpční spektrum





# Mechanismy přetržení chemické vazby

## Termální excitace

dodaná tepelná energie je napumpována do vibračních modů (valenčních vibrací), vazba se prodlužuje, zeslabuje, až se přeruší  
relativně pomalé,  $10^{-12}$  s

## Elektronická excitace

energie dopadajícího záření (fotony, elektrony) je použita na excitaci vazebného elektronu do protivazebného orbitalu  
okamžité,  $10^{-15}$  s

# **Mechanismy přetržení chemické vazby**

## **Smíšená vibračně elektronická excitace**

energie (tepelná) několika vibrací (fononů) je spojena a napumpována do elektronického přechodu valenčního elektronu do protivazebného orbitalu