

## 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

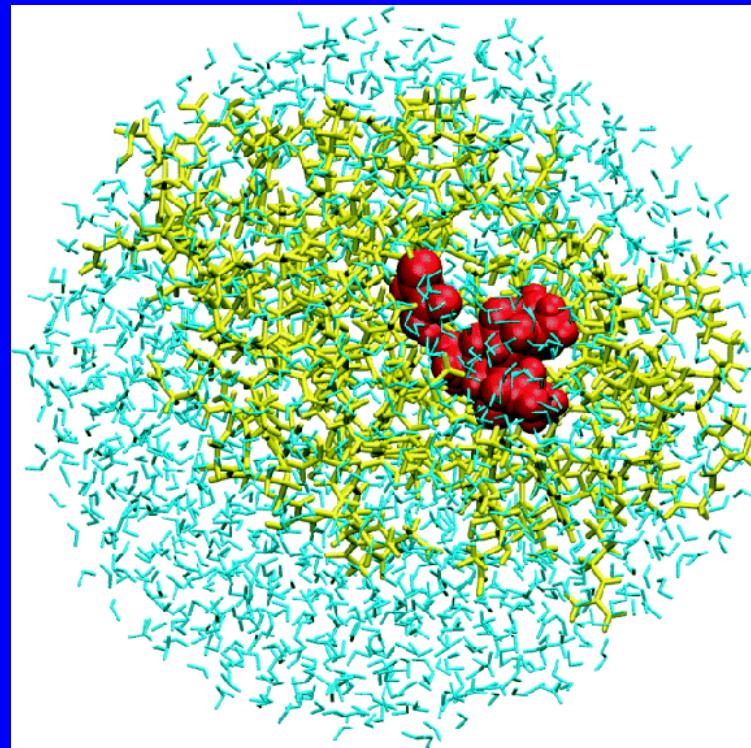
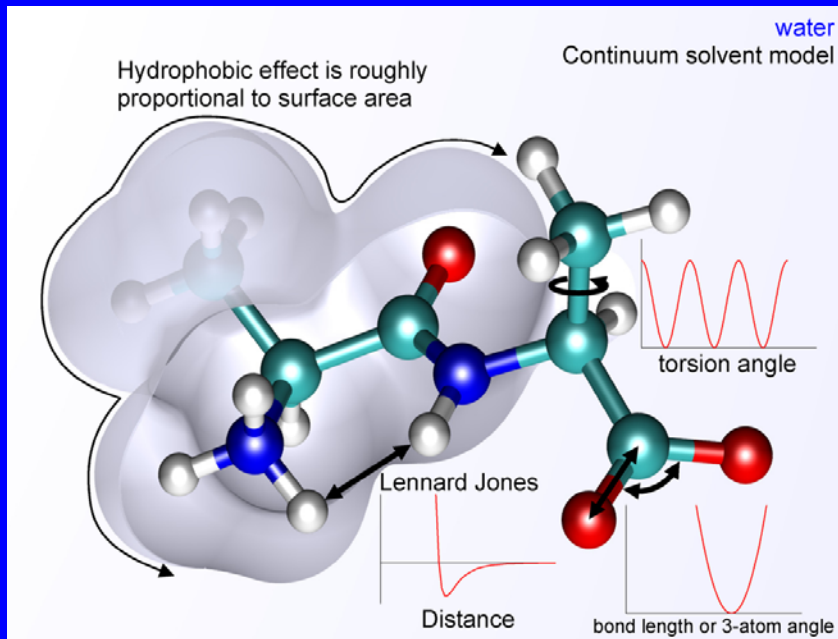
**Jádra** – **klasická** Newtonova mechanika, popis celkové energie systému (10 000 atomů) jen na základě polohy jader, chování elektronů nepopisuje (chemická vazba = pružina), Molekulová mechanika – silové pole, Molekulová dynamika

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

T = kinetická energie

V = potenciální energie

# Molekulová mechanika

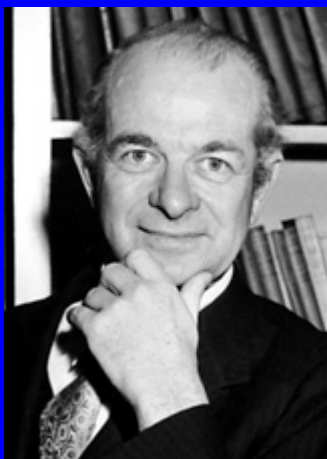


$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i < j} \sum 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i < j} \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\
 & + \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{angles}}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

## VB versus MO

Teorie valenčních vazeb (VB)

Teorie molekulových orbitalů (MO)



Linus Pauling

(1901 - 1994)

NP za chemii 1954, za mír 1963

**Lokalizované vazby**



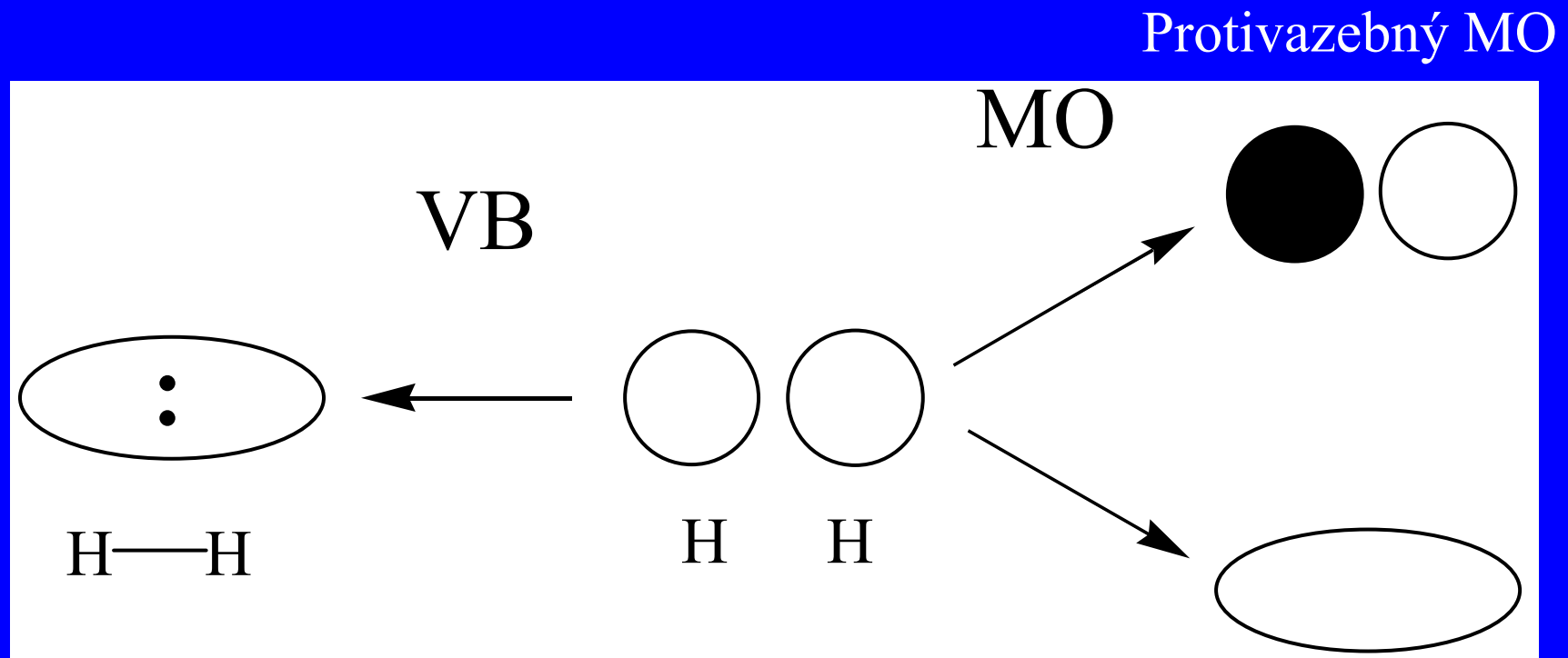
Robert S. Mulliken

(1896 - 1986)

NP za chemii 1966

**Delokalizované vazby** <sup>3</sup>

# Rozdíl mezi VB a MO



Lokalizované vazby

Vazebný MO

Delokalizované vazby

# Teorie Molekulových Orbitalů (MO)

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

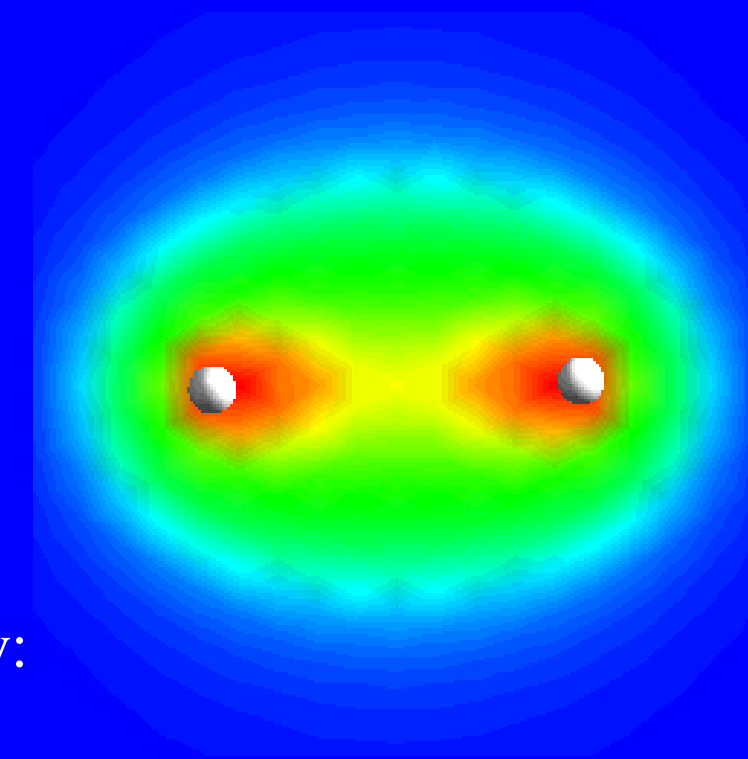
- Vhodná symetrie
- Vhodná (podobná) energie

Z  $n$  AO vytvoříme  $n$  MO

Pro začátek dvouatomové molekuly:

$H_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,....

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

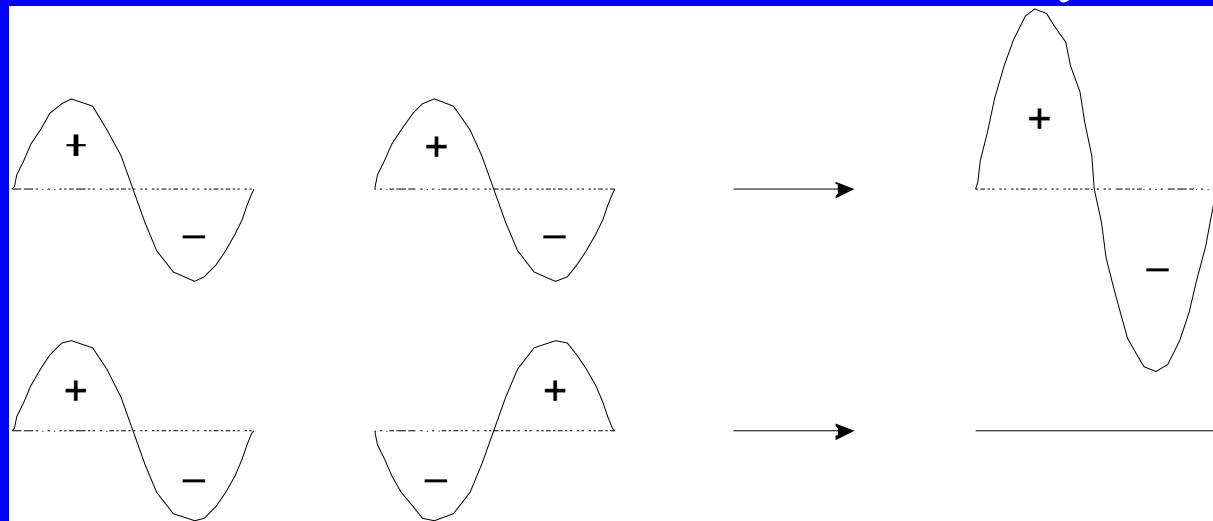


Vazebný MO v molekule  $H_2$

# Interference vlnových funkcí

Vazebný MO

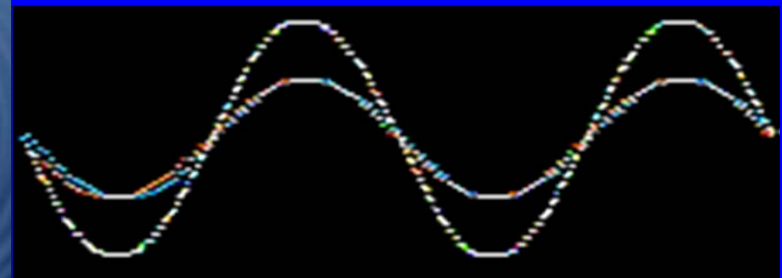
Konstruktivní



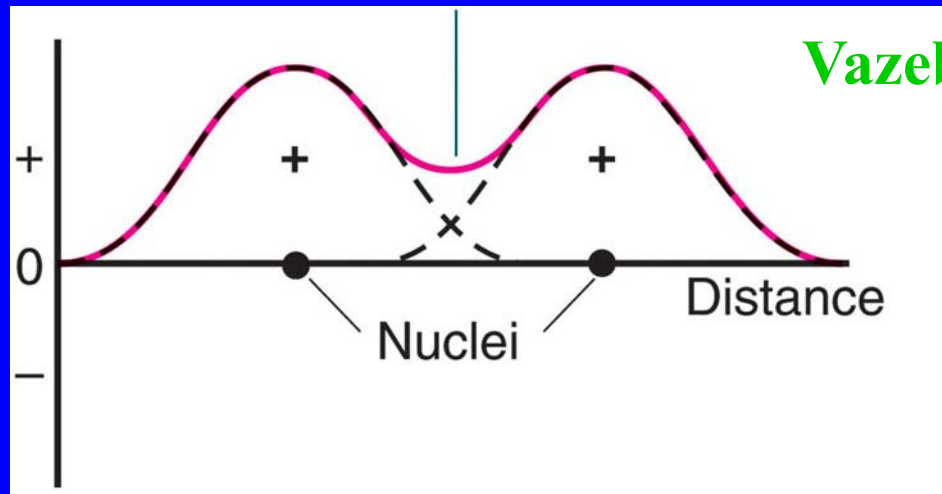
Destruktivní



Protivazebný MO



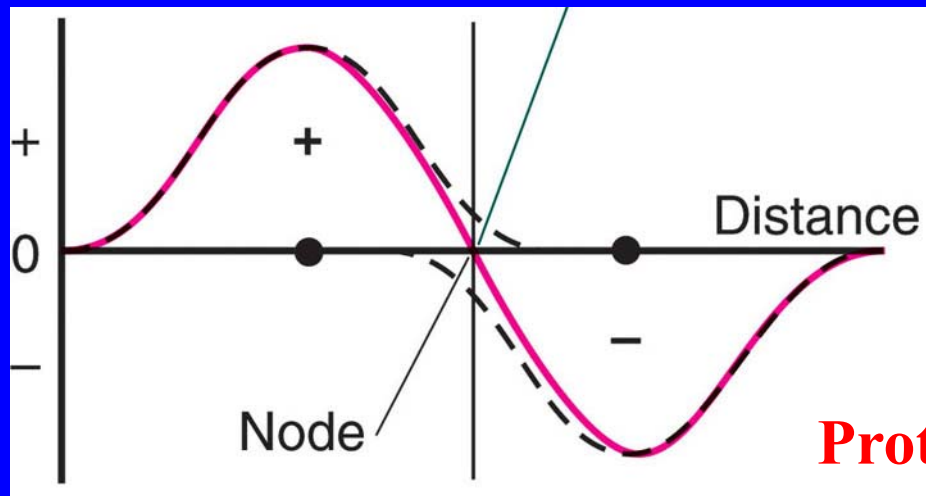
# LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů



**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**

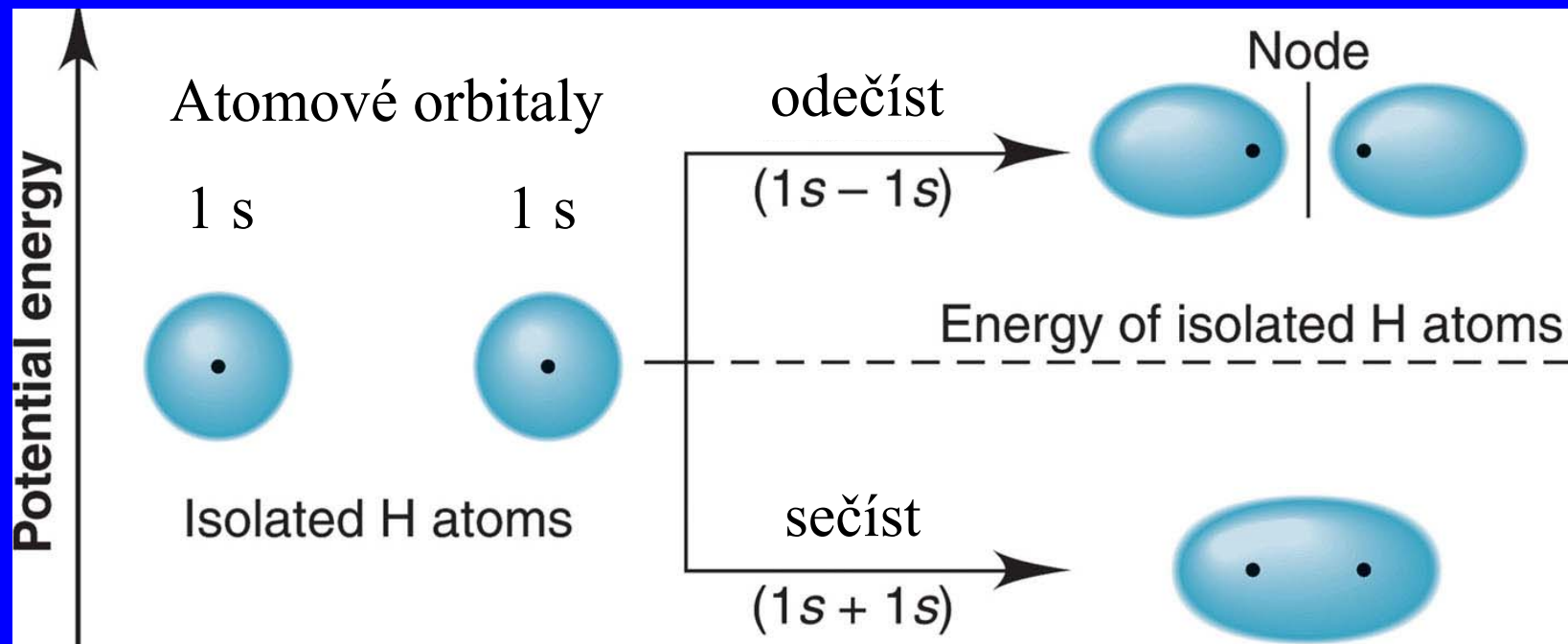
Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) s opačným znaménkem

# 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

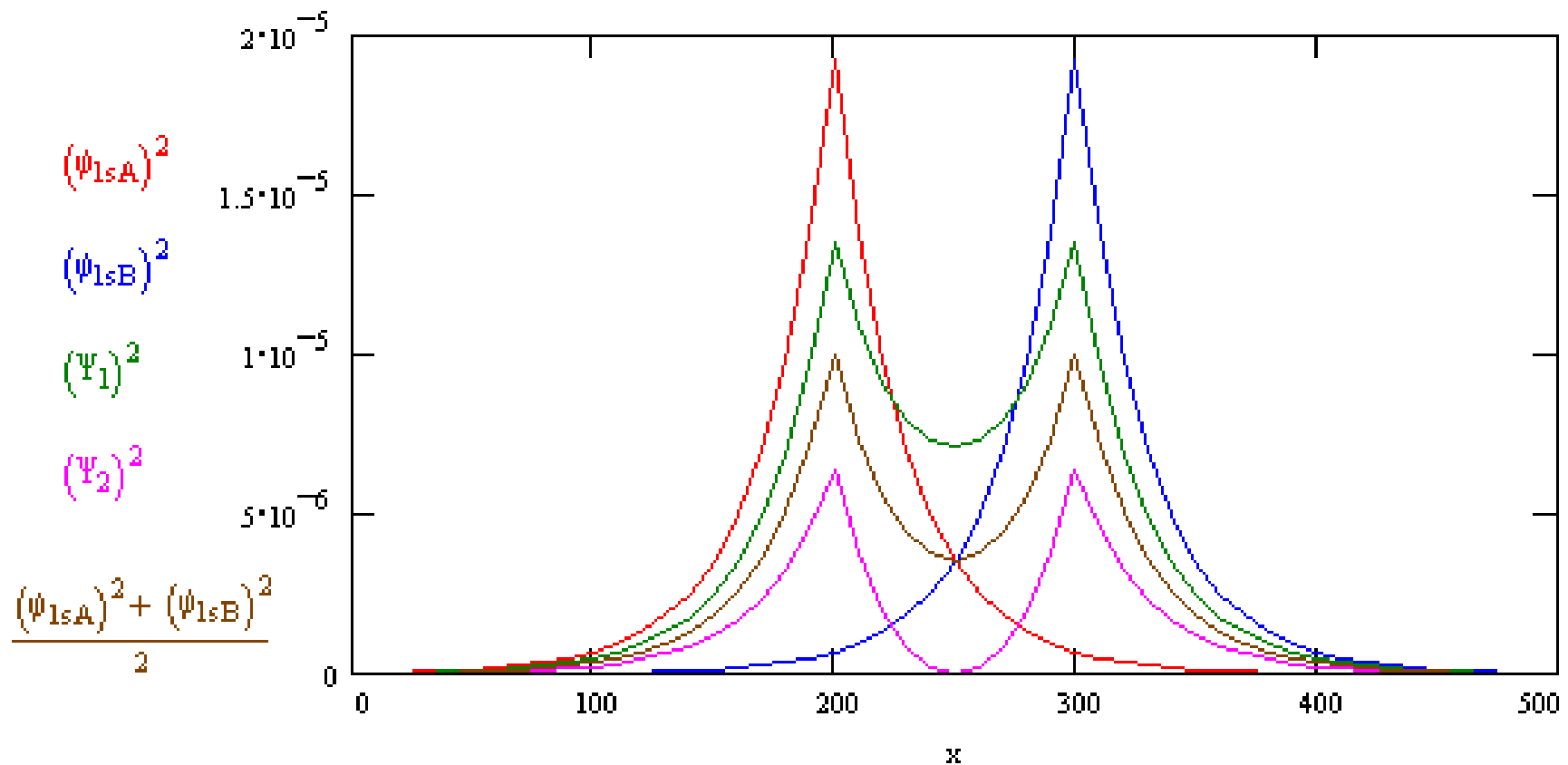


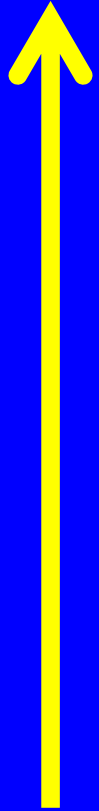
$\Psi$  Vazebný MO

Počet MO = počet AO



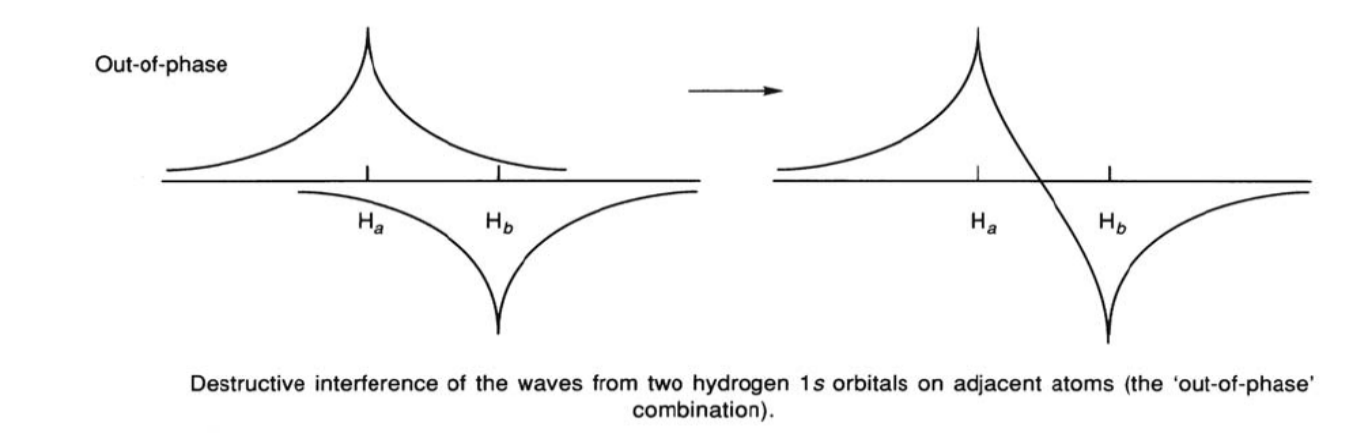
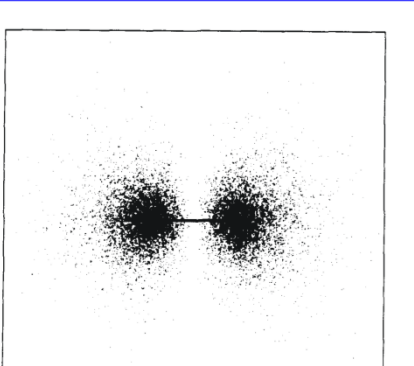
# LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů



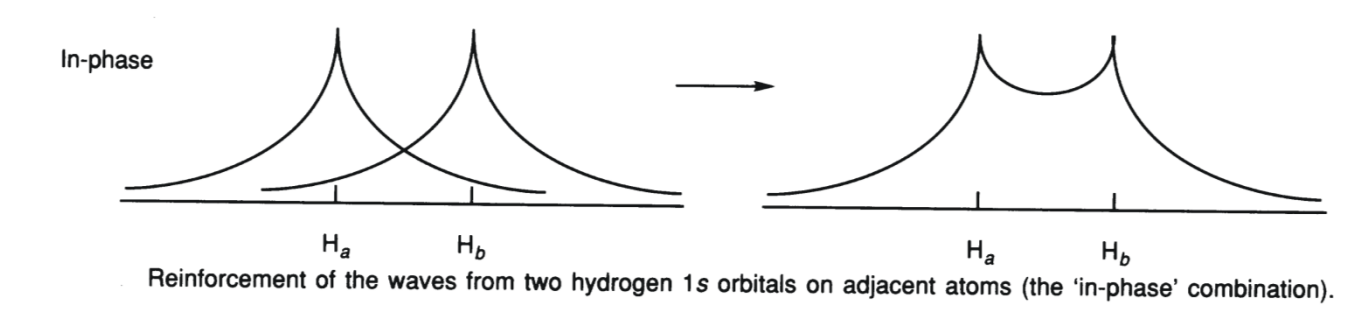
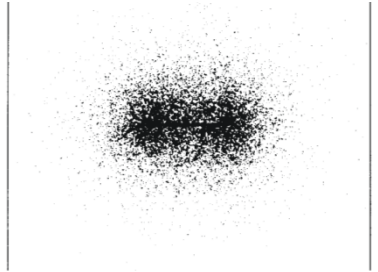


Energie

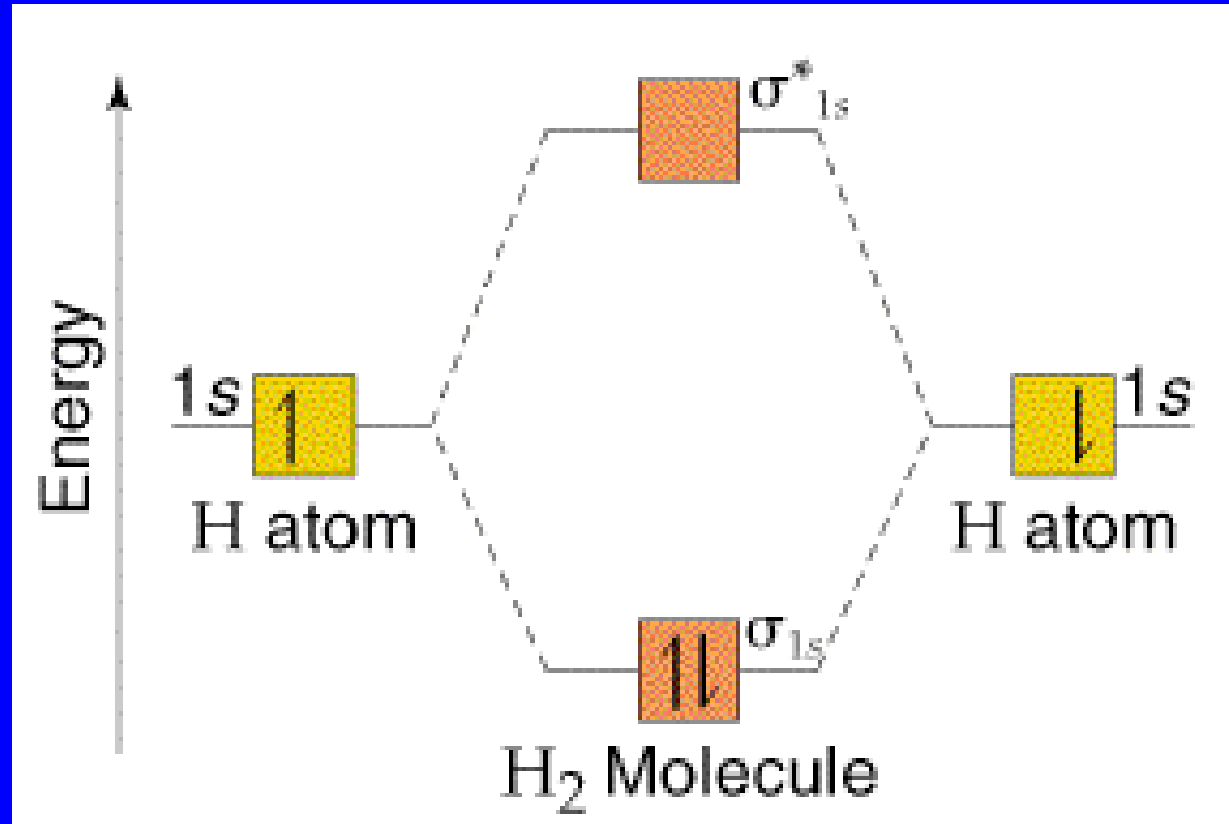
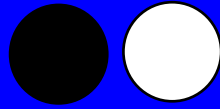
$\Psi^*$  Protivazebný MO



$\Psi$  Vazebný MO



$\Psi^*$  Protivazebný MO



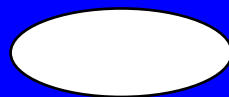
Energetická

destabilizace

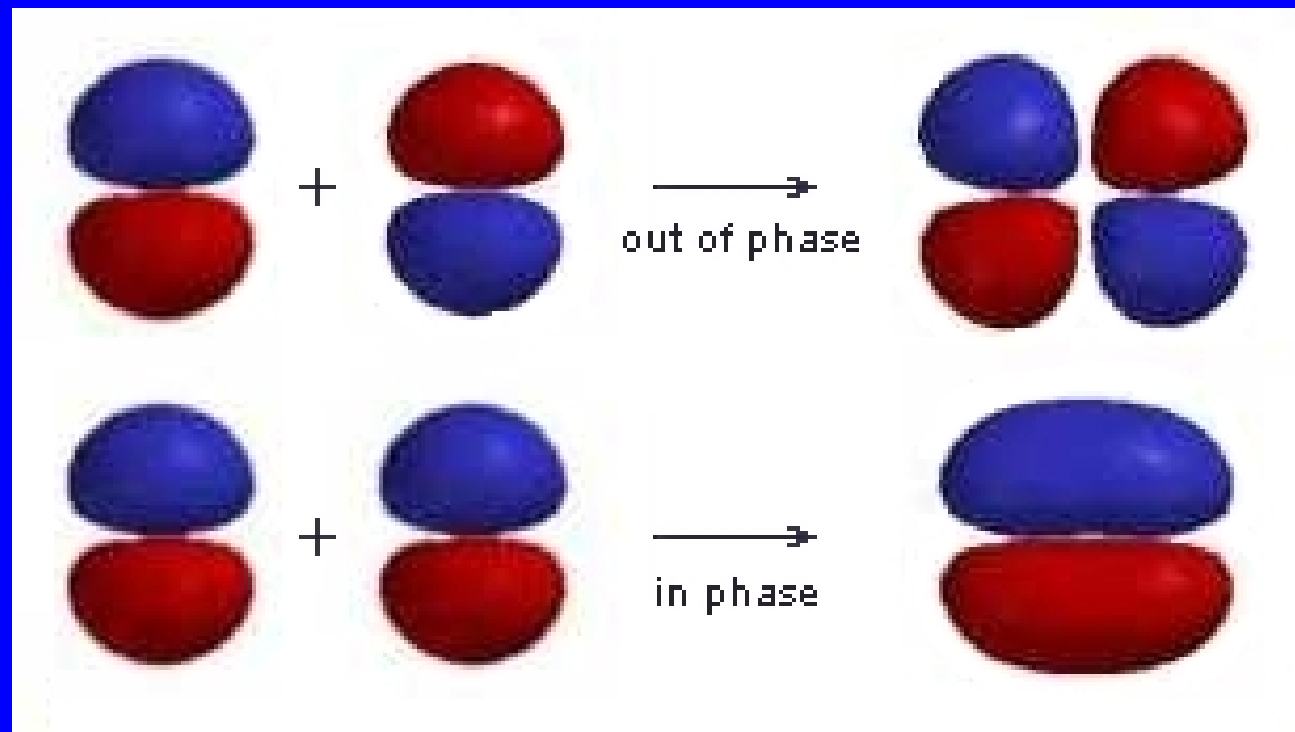
stabilizace

ve srovnání s  
volnými atomy

$\Psi$  Vazebný MO



# $\pi$ MO vzniklé kombinací p AO

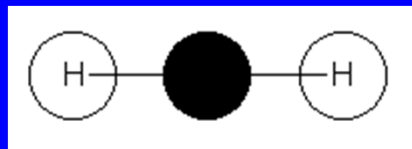


Protivazebný  $\pi$  MO

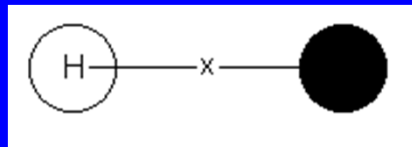
Vazebný  $\pi$  MO



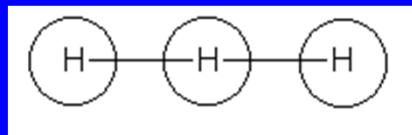
Vzrůstá energie, klesá stabilita



Protivazebný MO

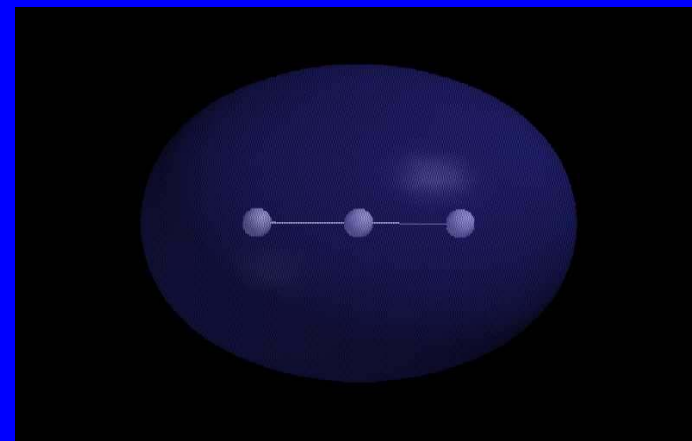
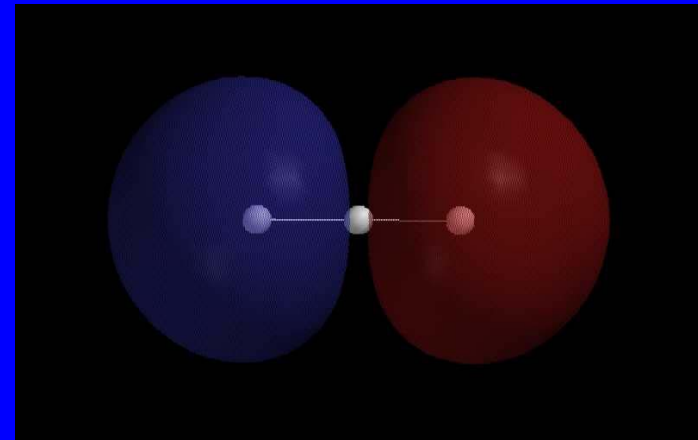
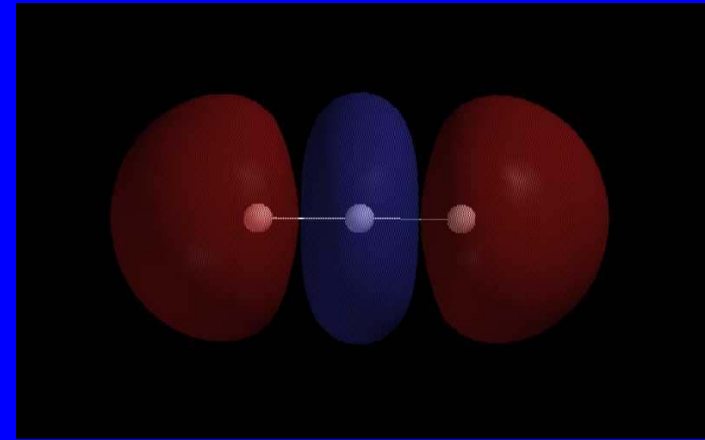


Nevazebný MO



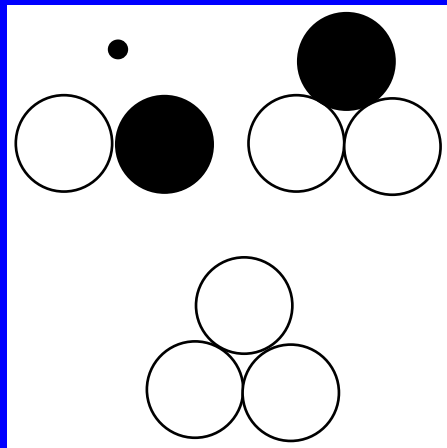
Vazebný MO

Vzrůstá počet uzlových rovin

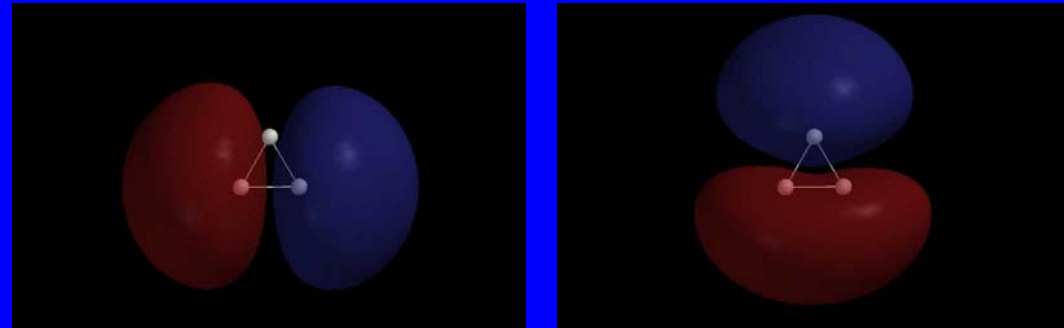




Vzrůstá energie,  
klesá stabilita



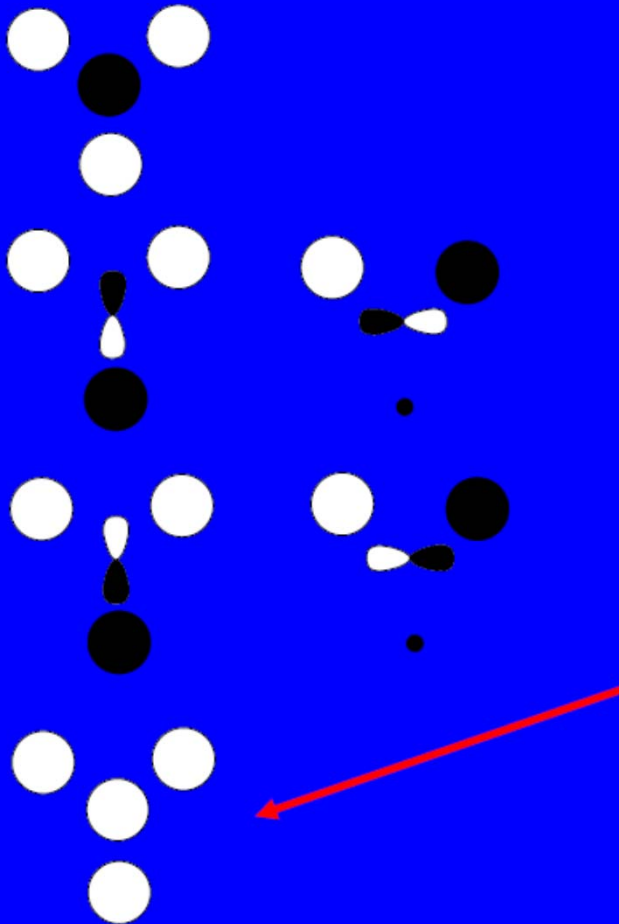
Protivazebné MO



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

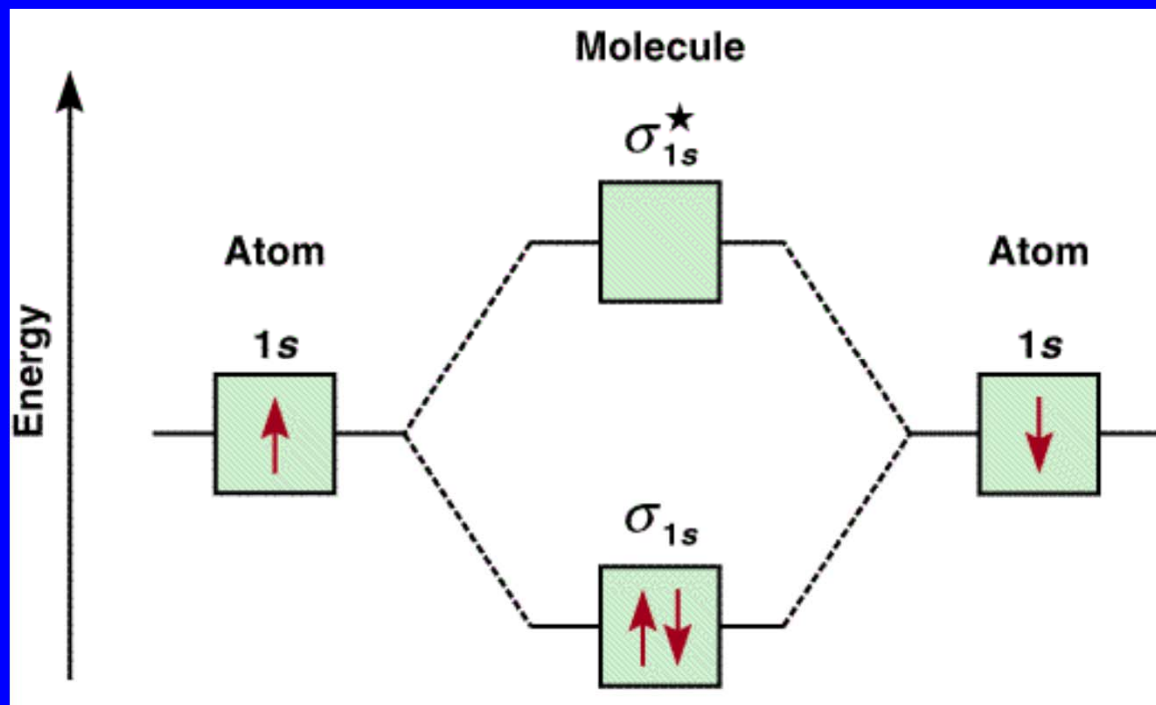
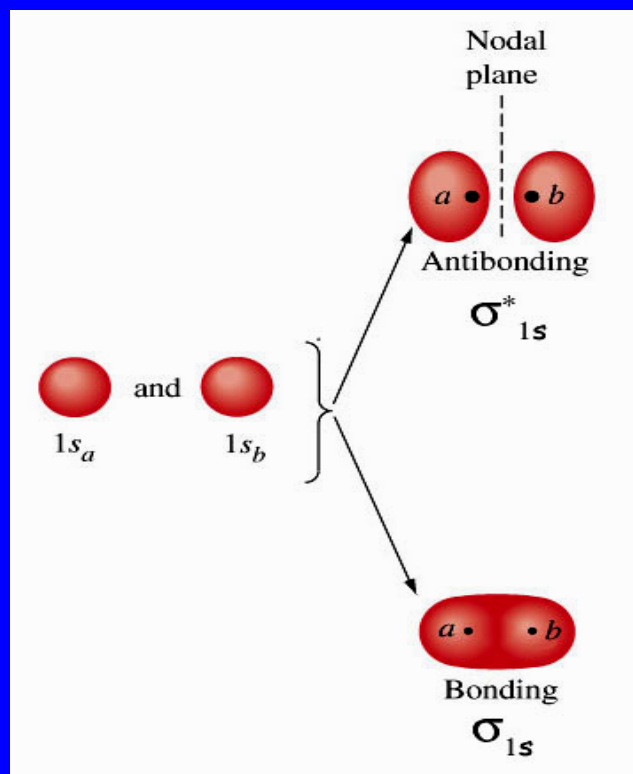
Aufbau

Hund

Pauli

Pravidla pro zaplňování MO elektrony

Protivazebný MO

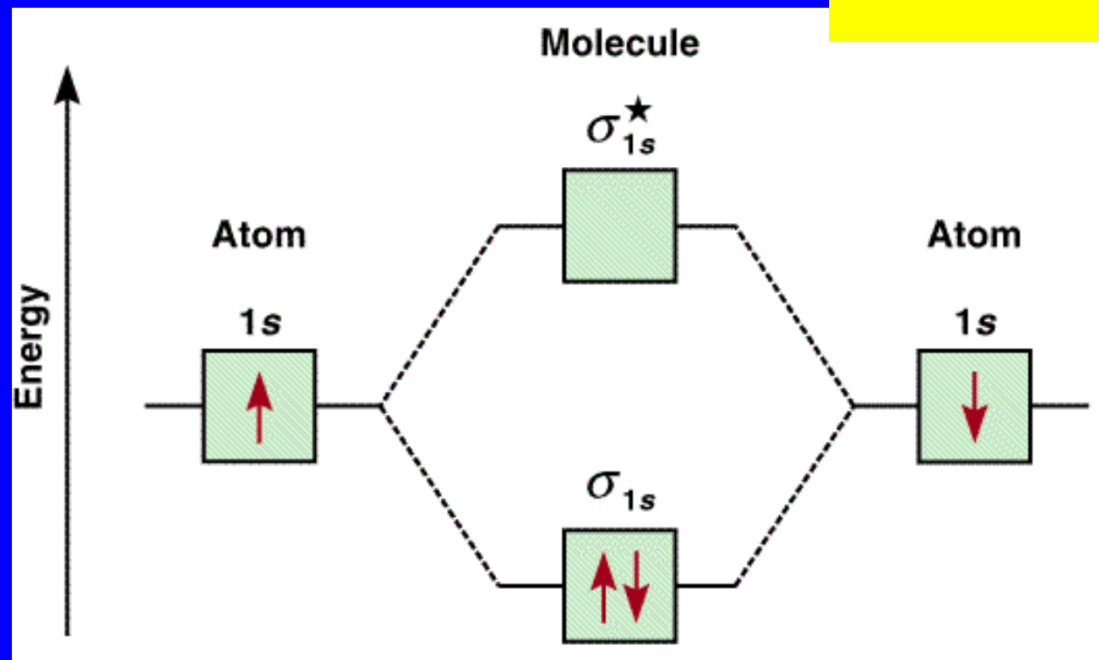


Vazebný MO



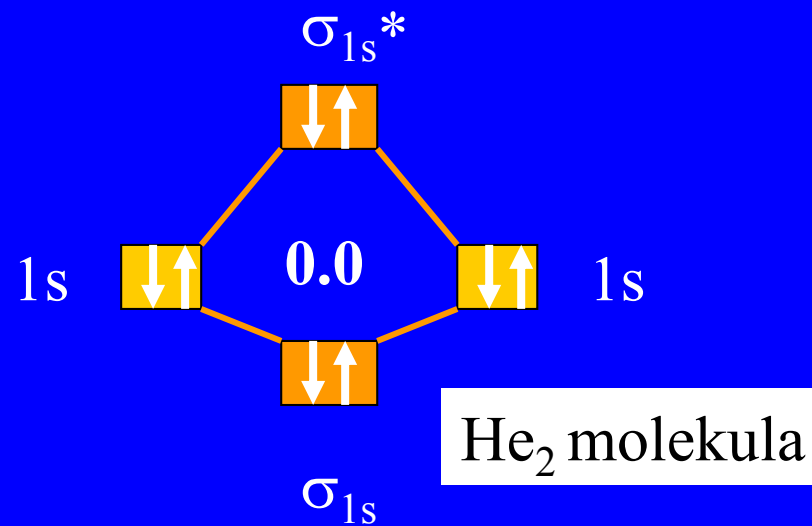
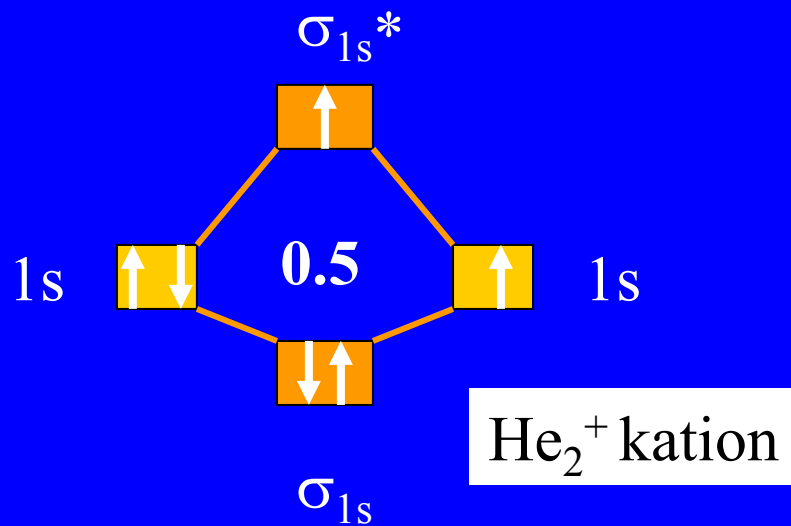
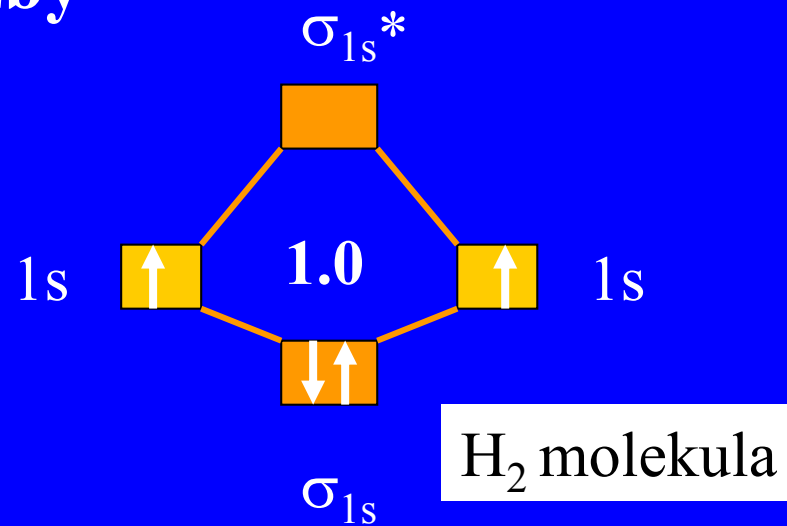
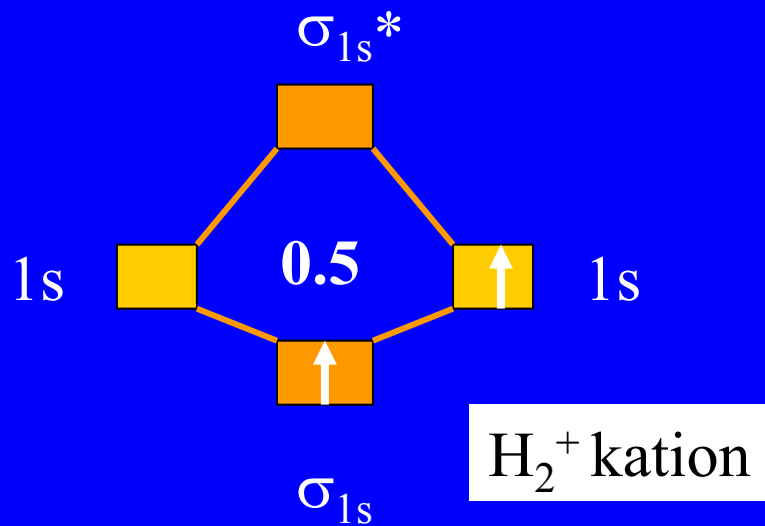
# Řád vazby

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



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

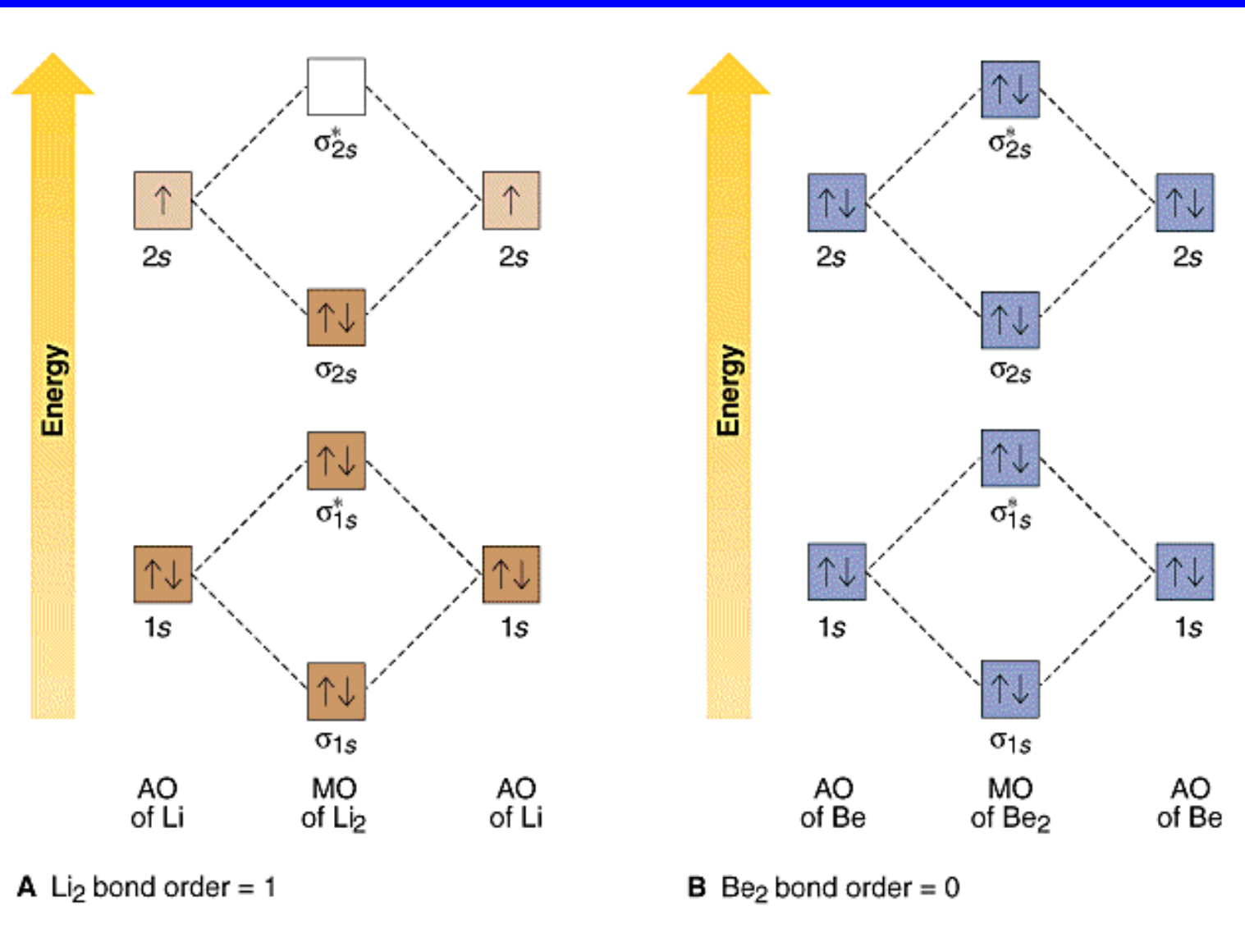
# Řád vazby



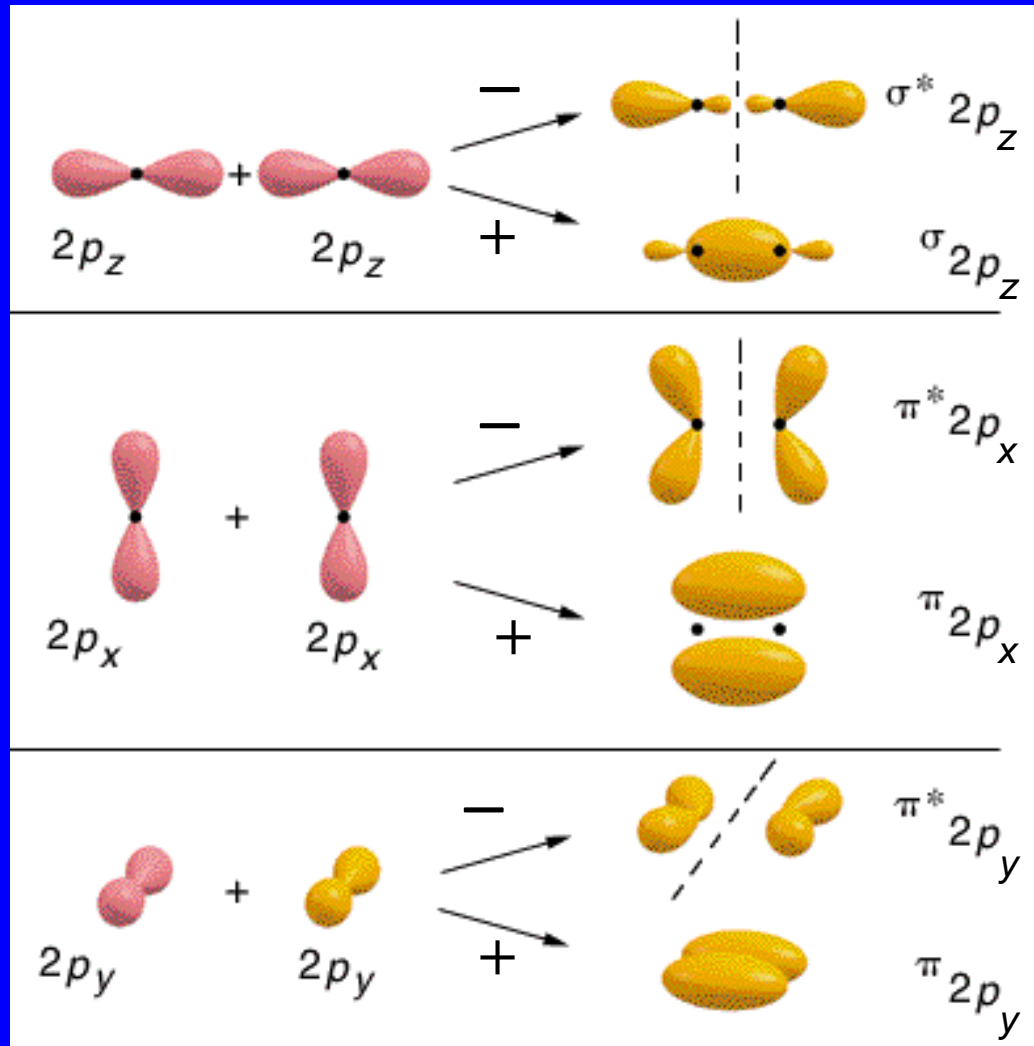
## Řád vazby

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

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



# MO vzniklé kombinací p AO



# MO vzniklé kombinací p AO

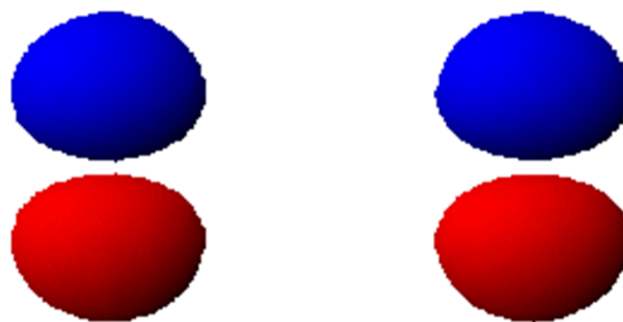
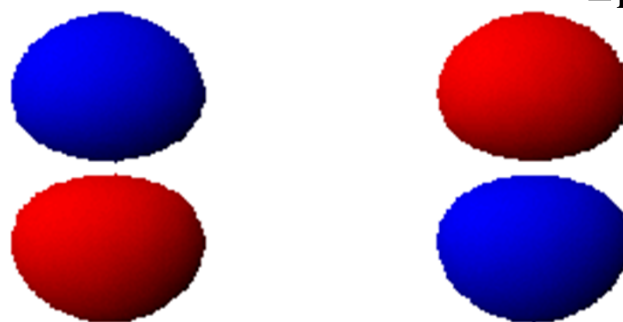
Protivazebný MO  $\sigma_{2pz}^*$



Vazebný MO  $\sigma_{2pz}$

# MO vzniklé kombinací p AO

Protivazebný MO  $\pi_{2px}^*$

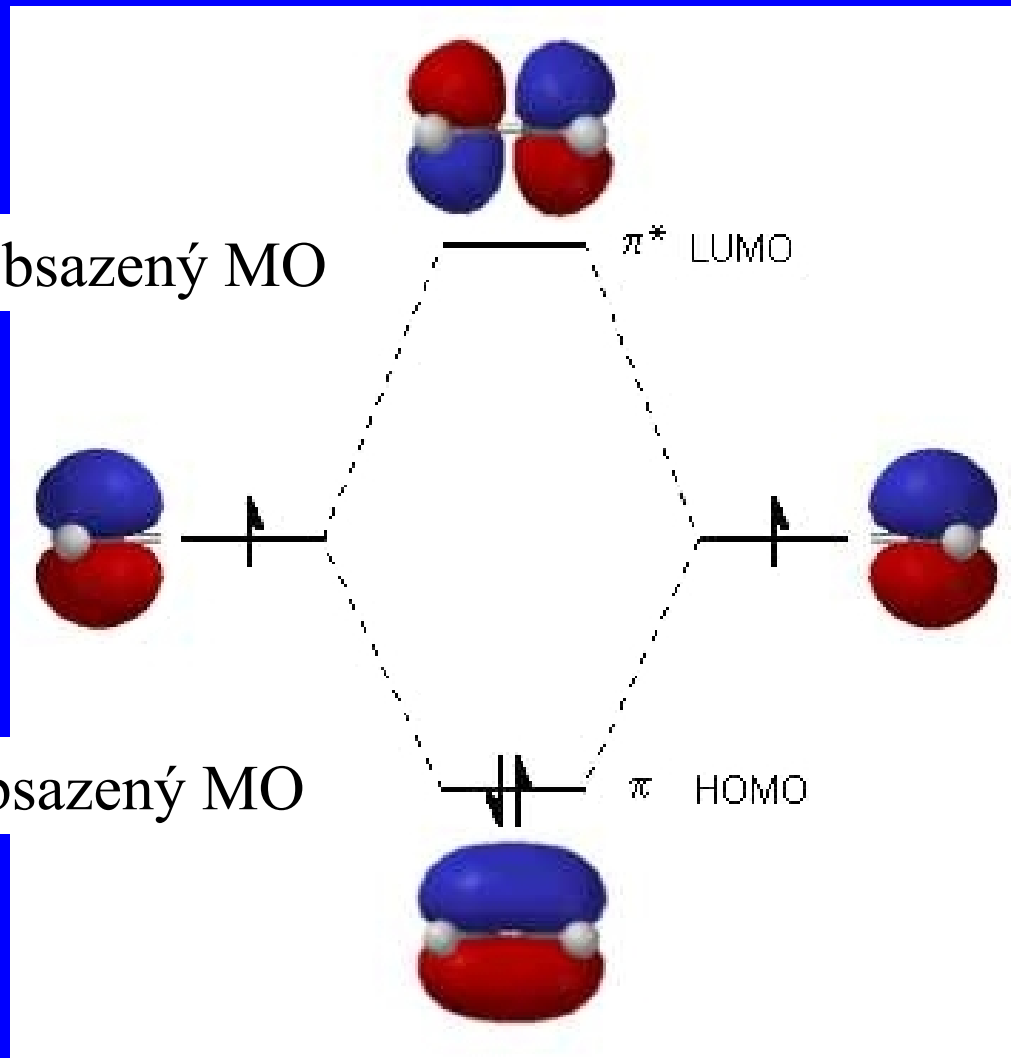


Vazebný MO  $\pi_{2px}$

## Pi vazba v ethenu pomocí MO

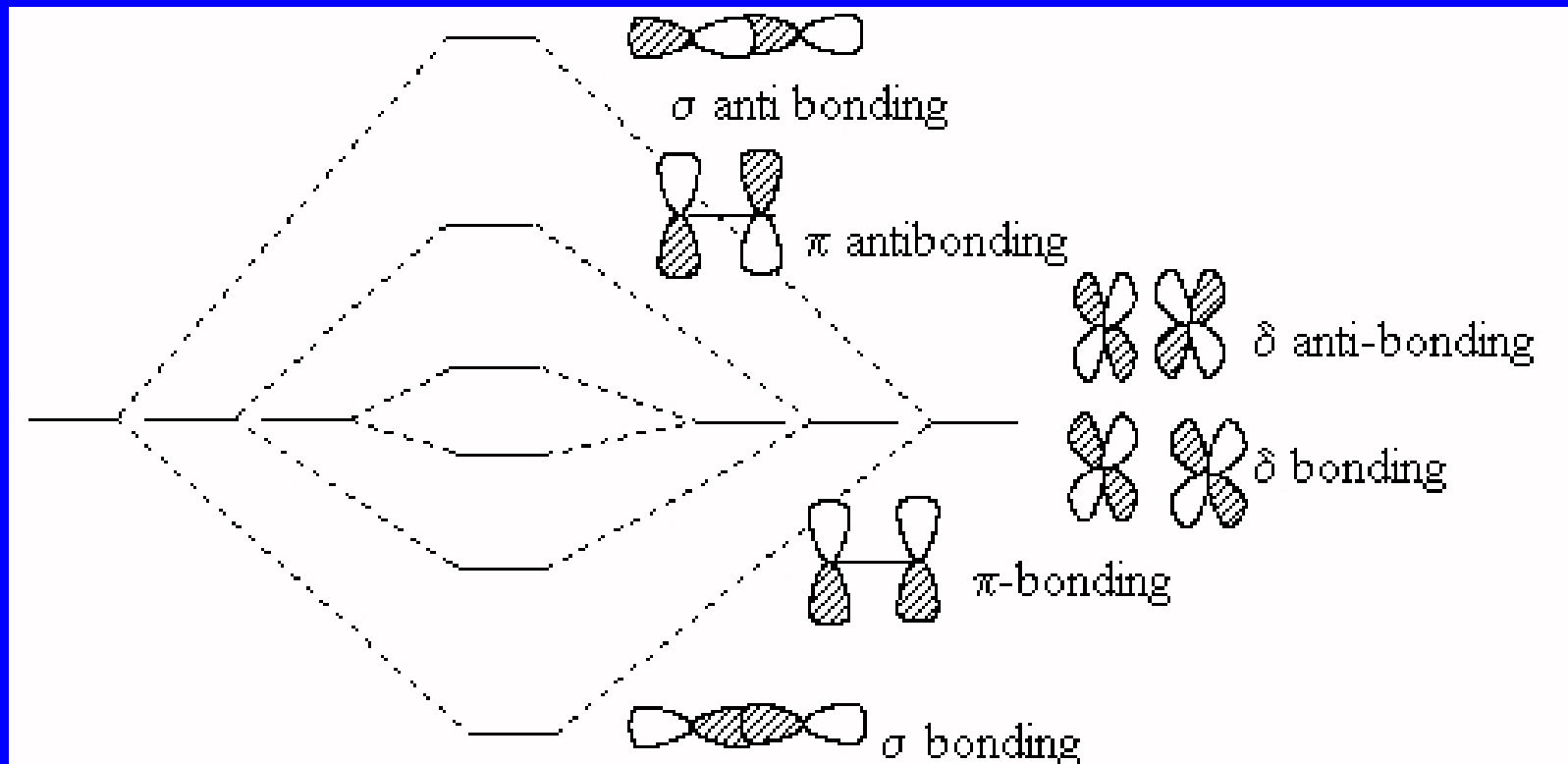
LUMO = nejnižší neobsazený MO

HOMO = nejvyšší obsazený MO



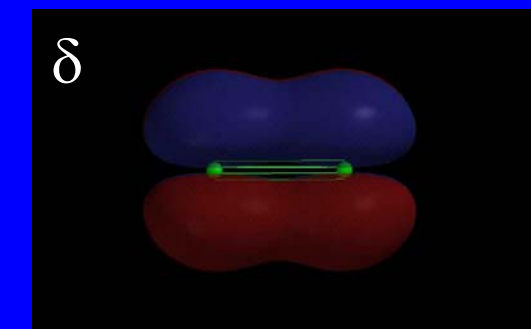
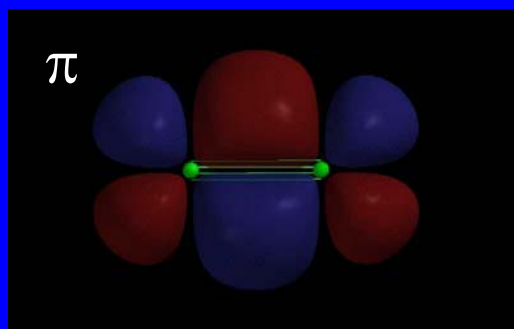
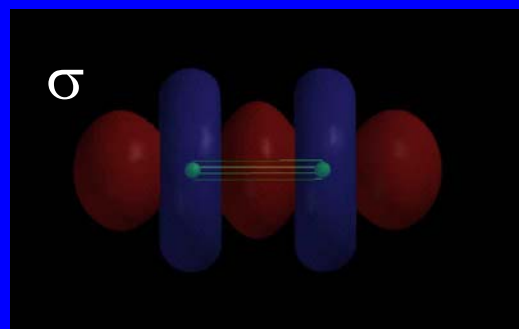
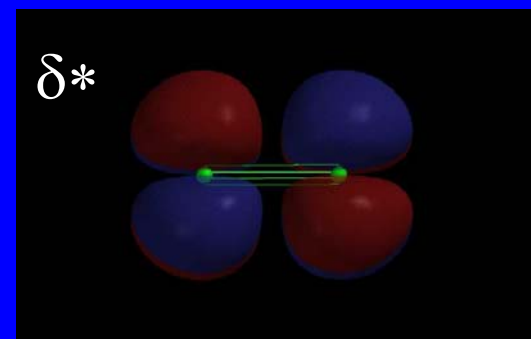
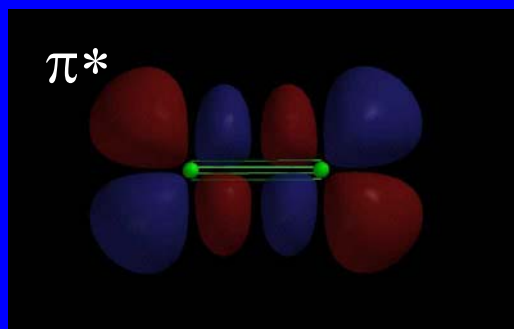
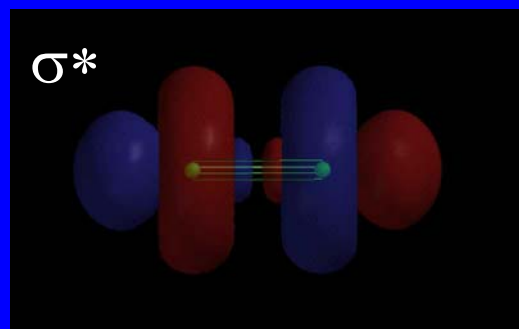
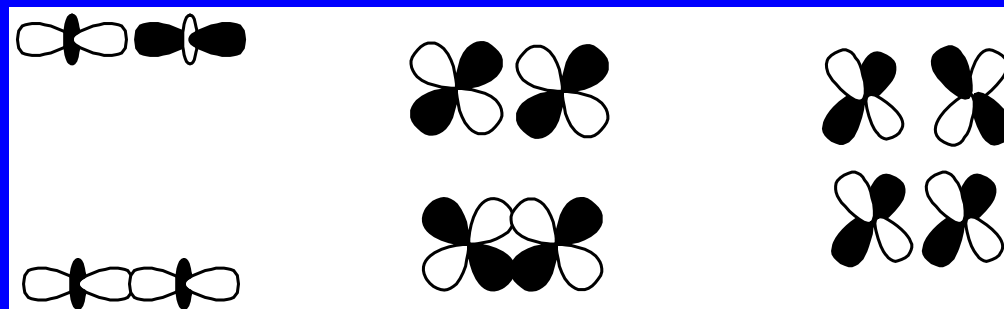


# Typy molekulových orbitalů



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

# Tvorba MO z d orbitalů



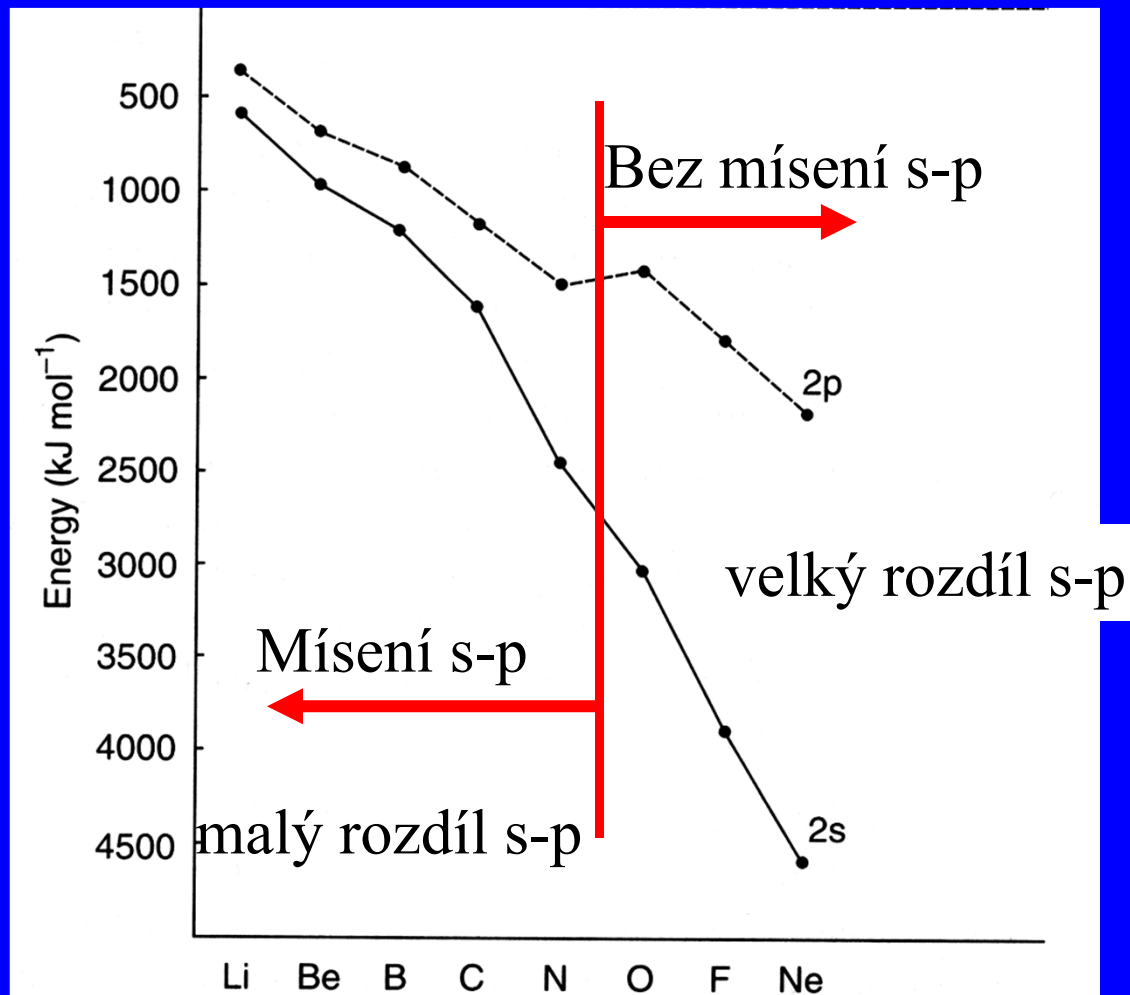
$d(z^2) d(z^2)$

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

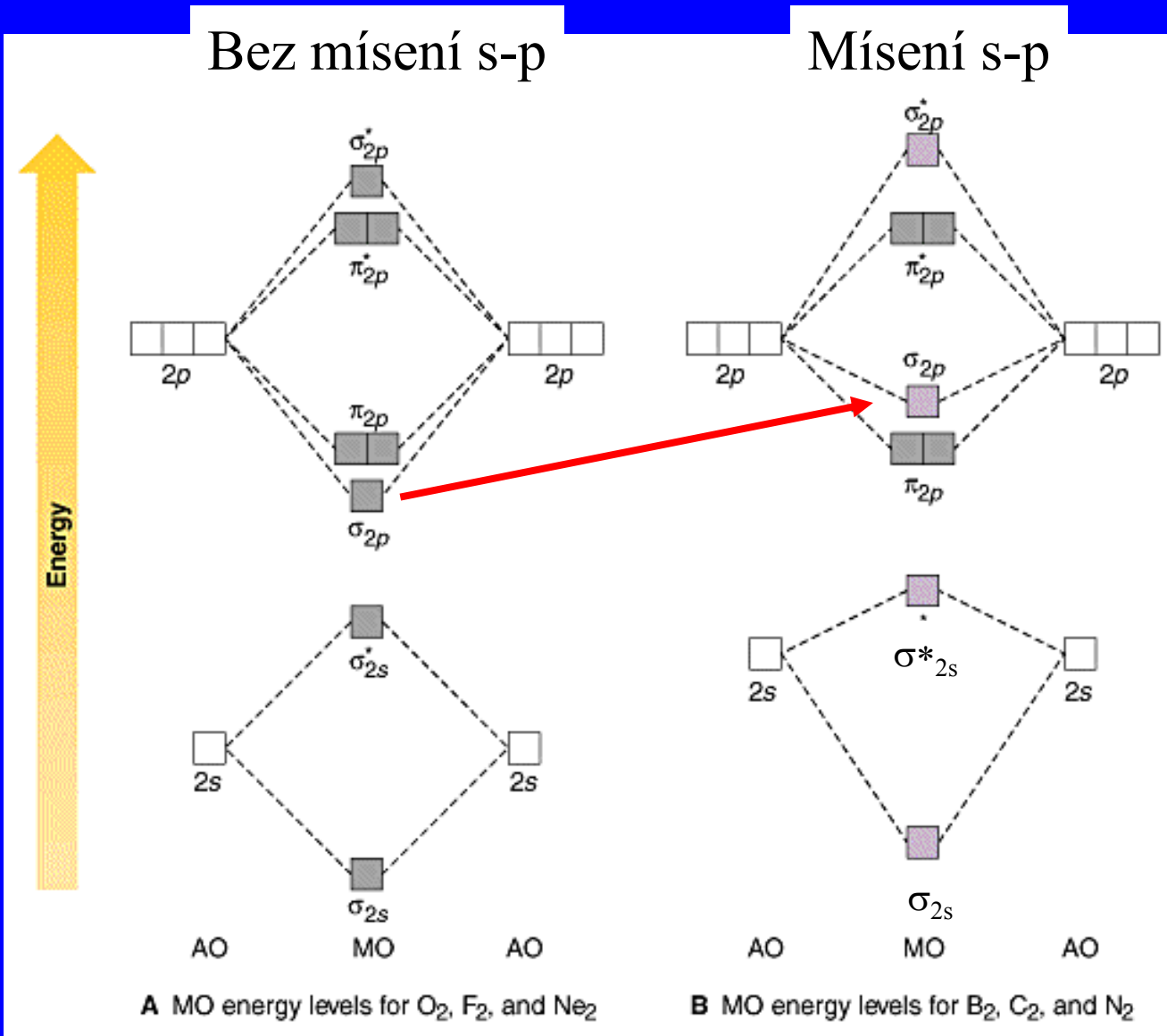
$d(x^2-y^2) d(x^2-y^2)$   
 $d(xy) d(xy)$

# Mísení s-p orbitalů

Energeticky blízké orbitaly na stejném atomu se mohou smíchat



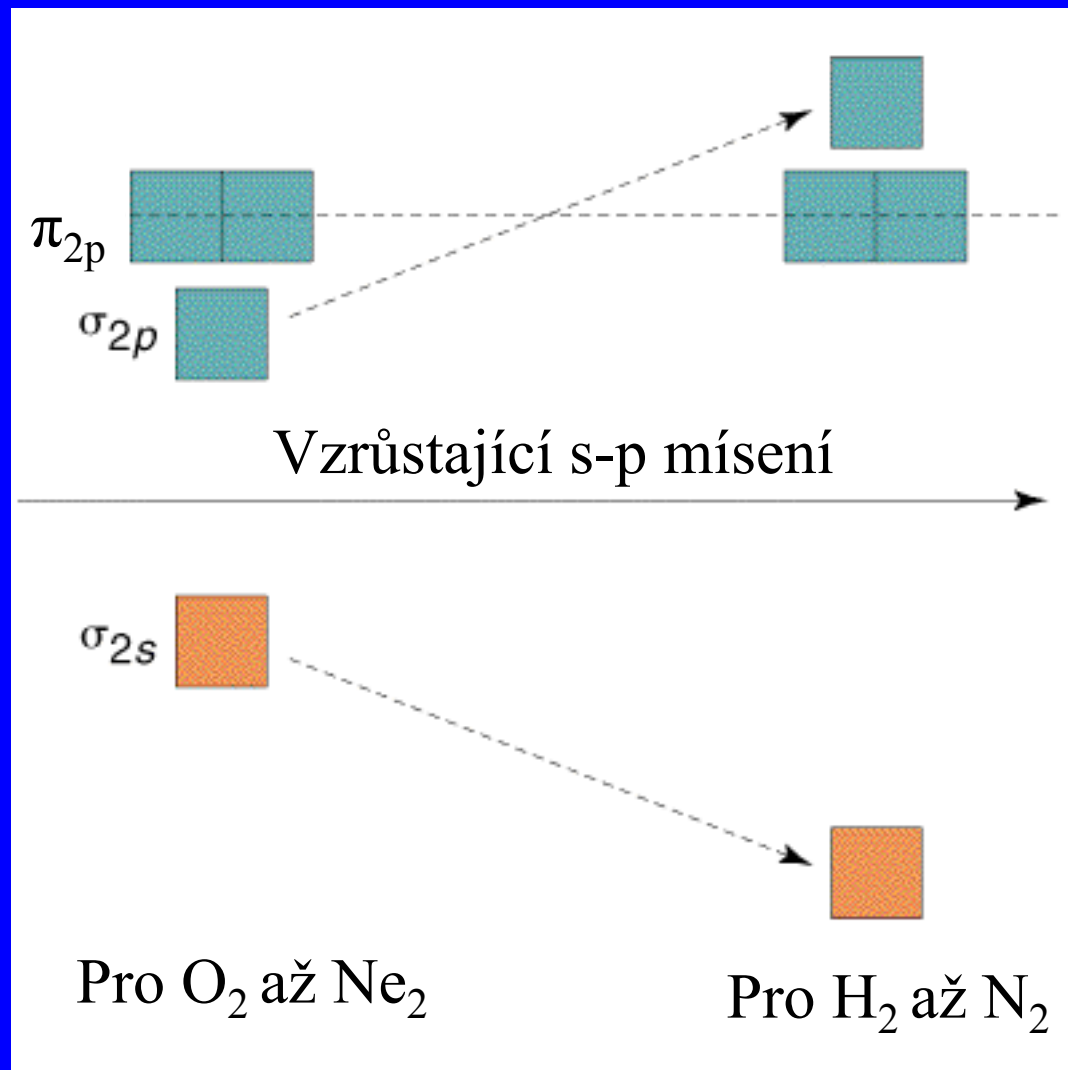
Energie

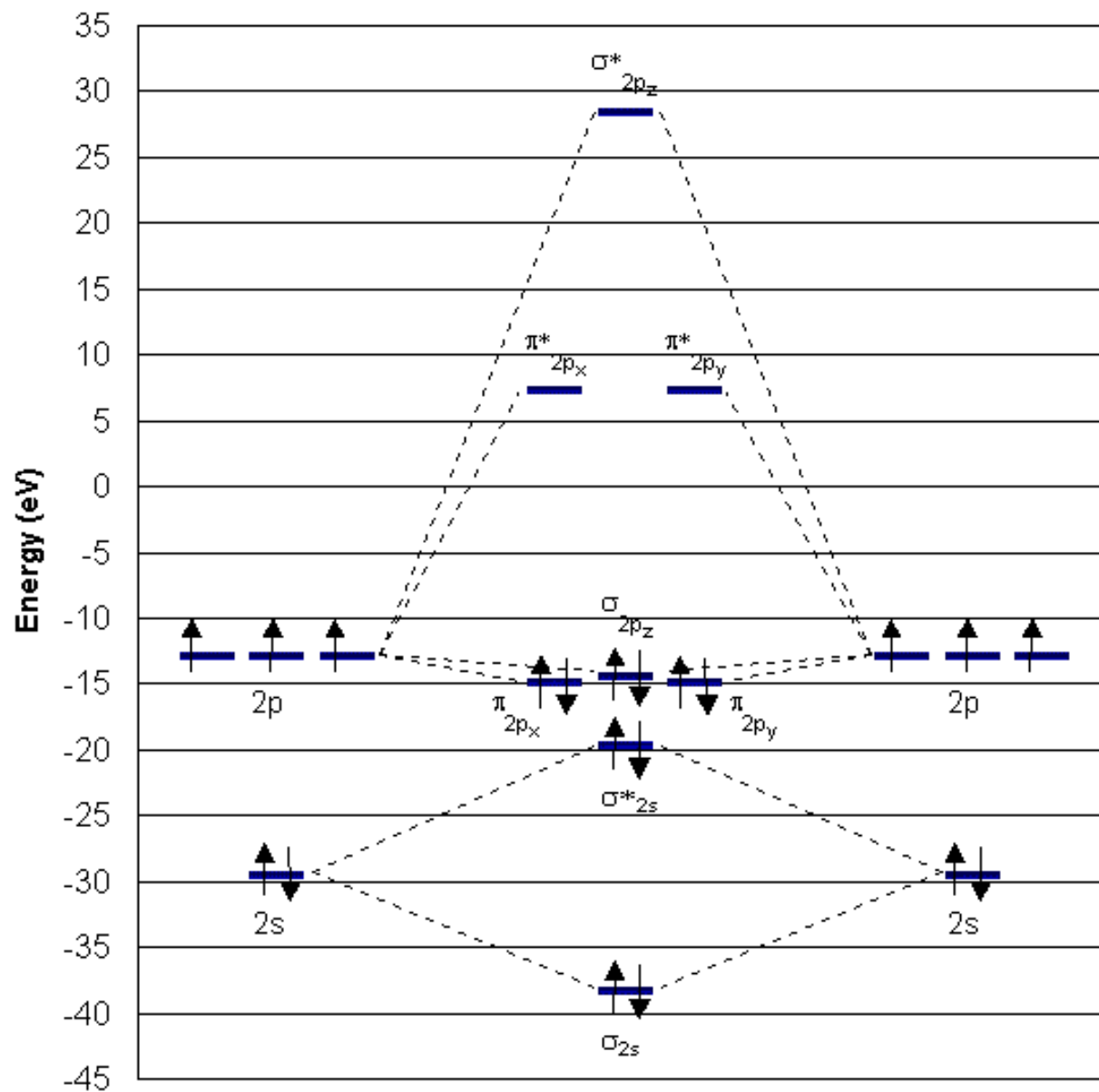


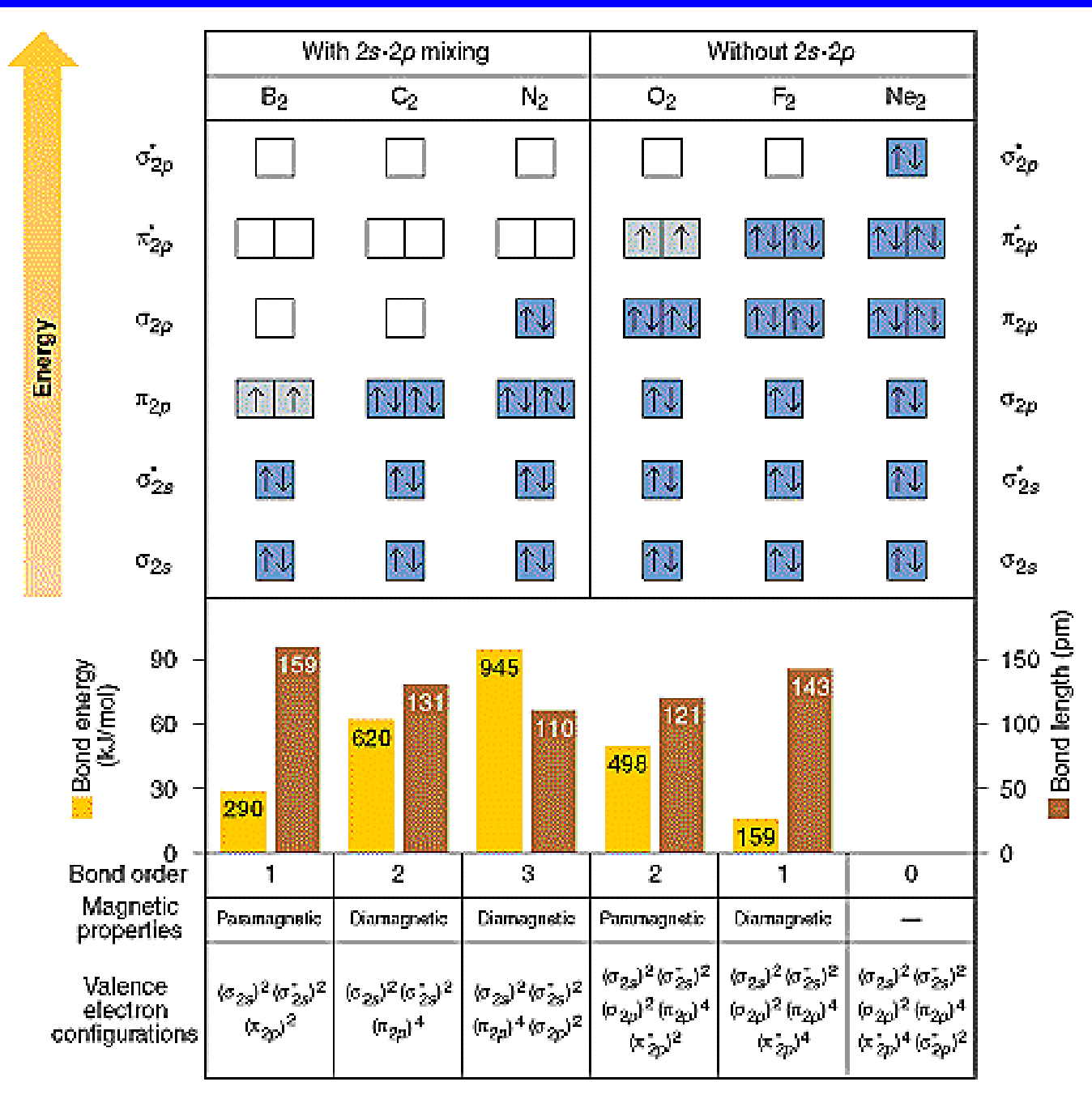
Pro O<sub>2</sub> až Ne<sub>2</sub>

Pro H<sub>2</sub> až N<sub>2</sub>

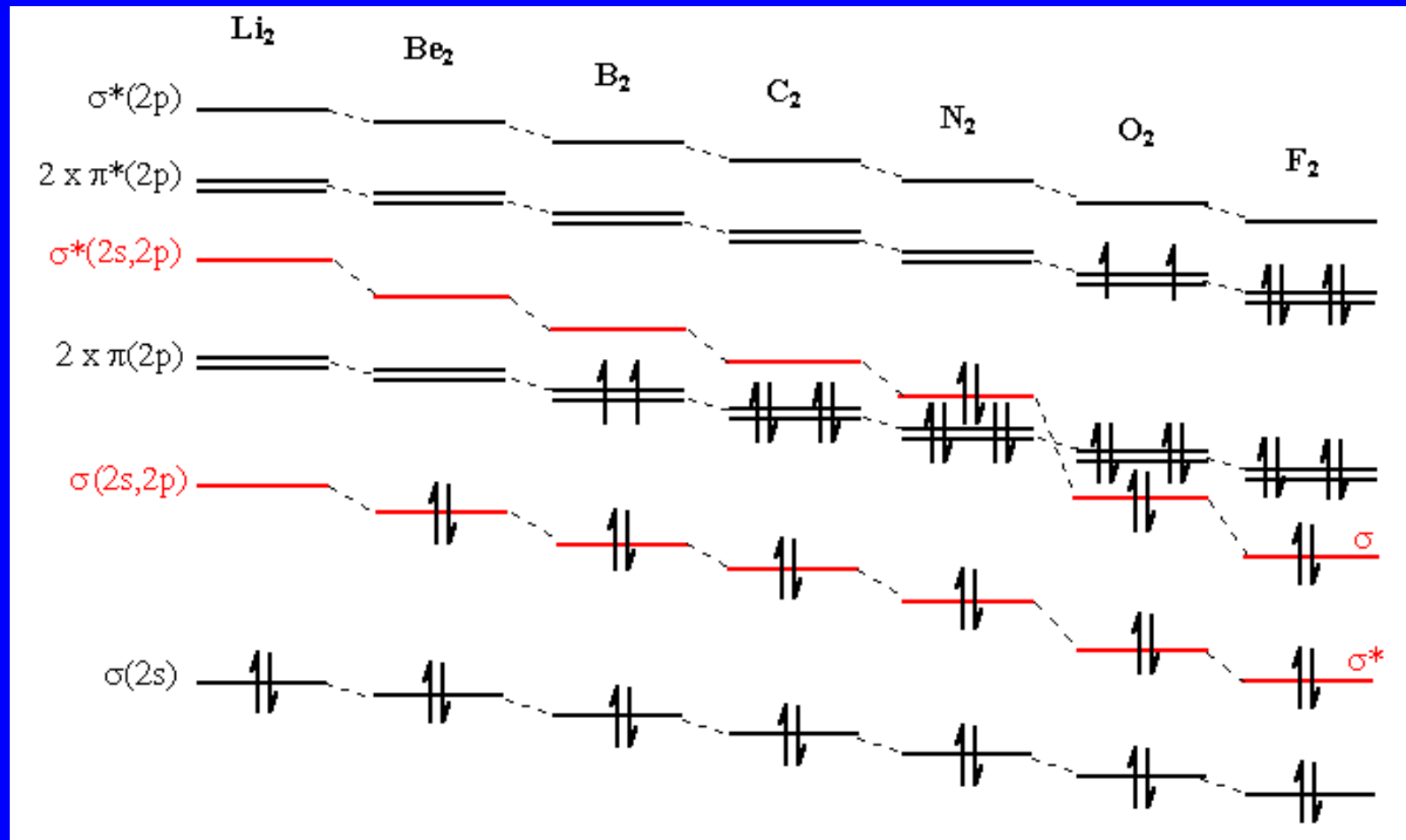
# Diatomické molekuly







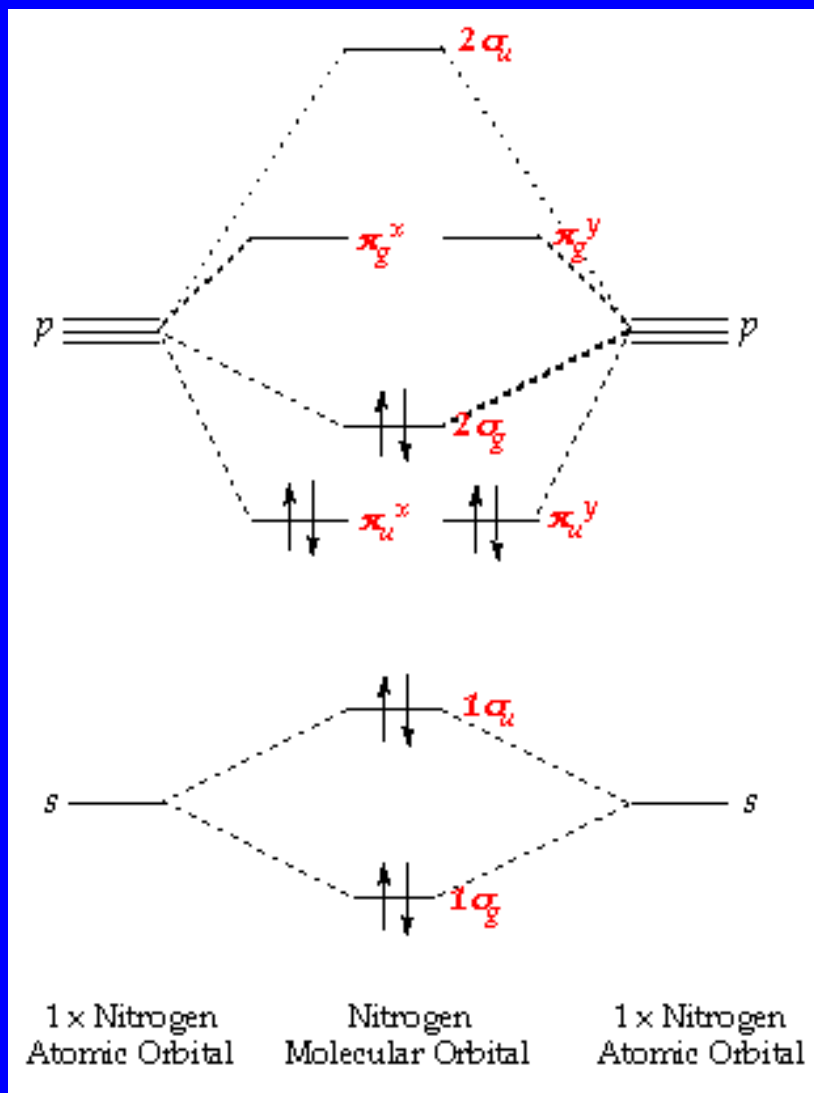
# Diatomické molekuly



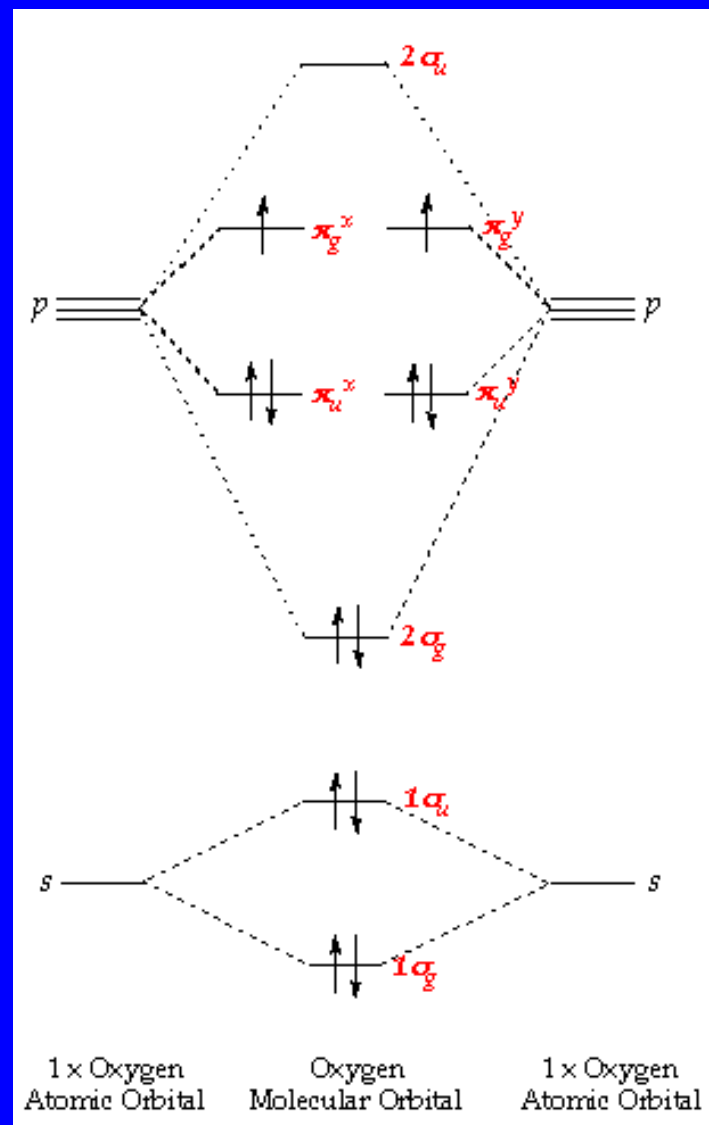


## Diatomické molekuly v plynné fázi

|                |   | 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                                      |

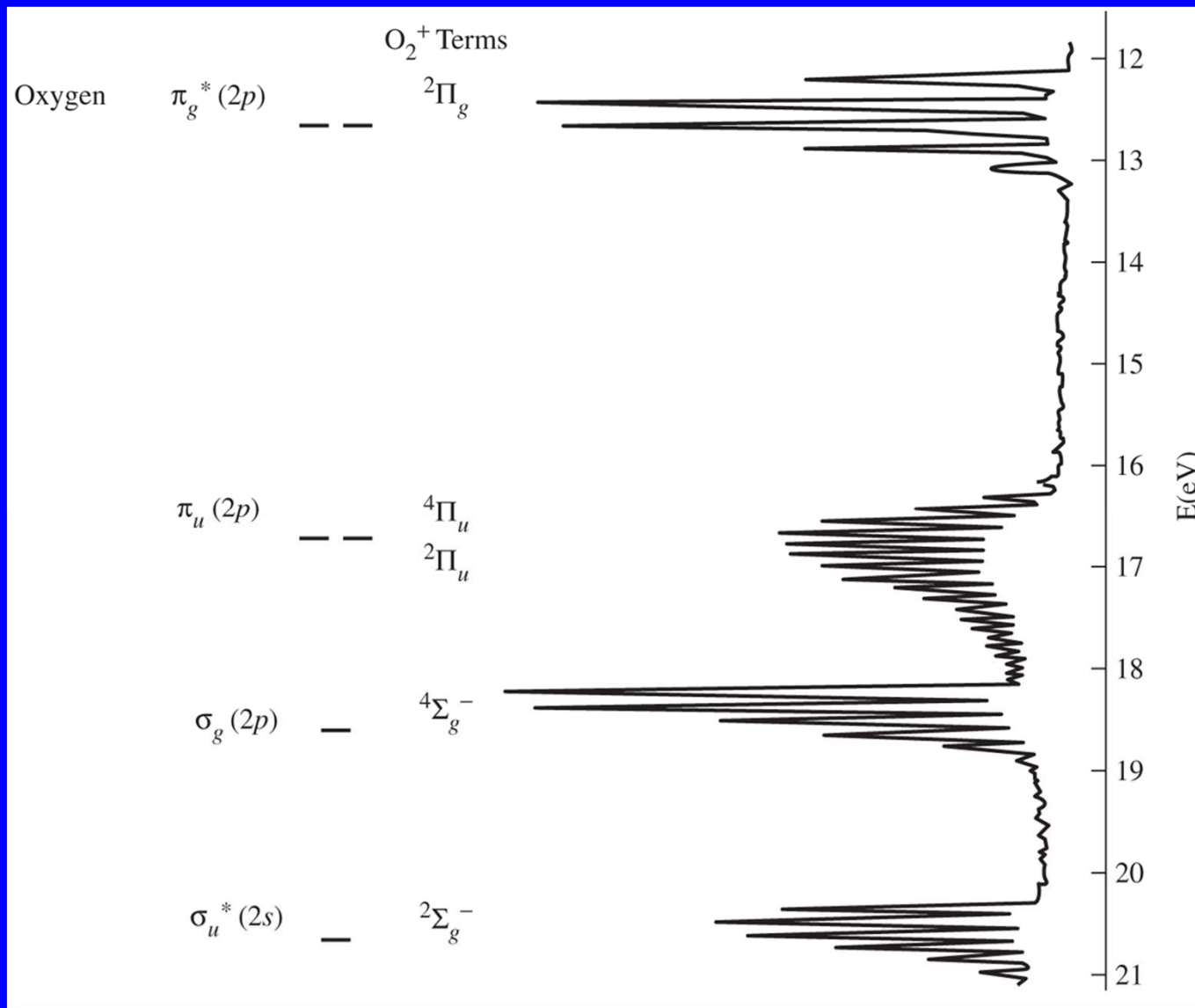


$N_2$  trojná vazba



$O_2$  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<br>$\pi_x^*$ a $\pi_y^*$ | ↑              | ↑ ↑          | ↑↓ ↑           | ↑↓ ↑↓             |
| Řád vazby                              | 2.5            | 2.0          | 1.5            | 1.0               |
| Délka vazby, pm                        | 112            | 121          | 126            | 149               |
| Vazebná energie,<br>kJ/mol             | 643            | 494          | 395            | 126               |
| Magnet. vlastnosti                     | param          | param        | param          | diam              |

# Multiplicita

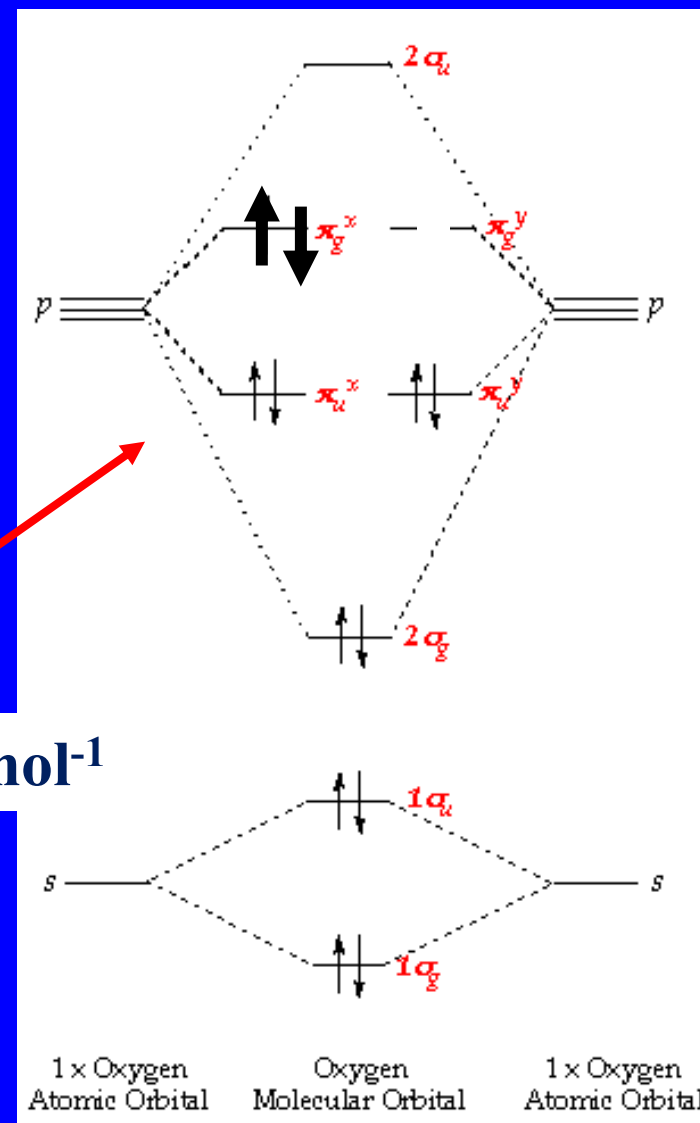
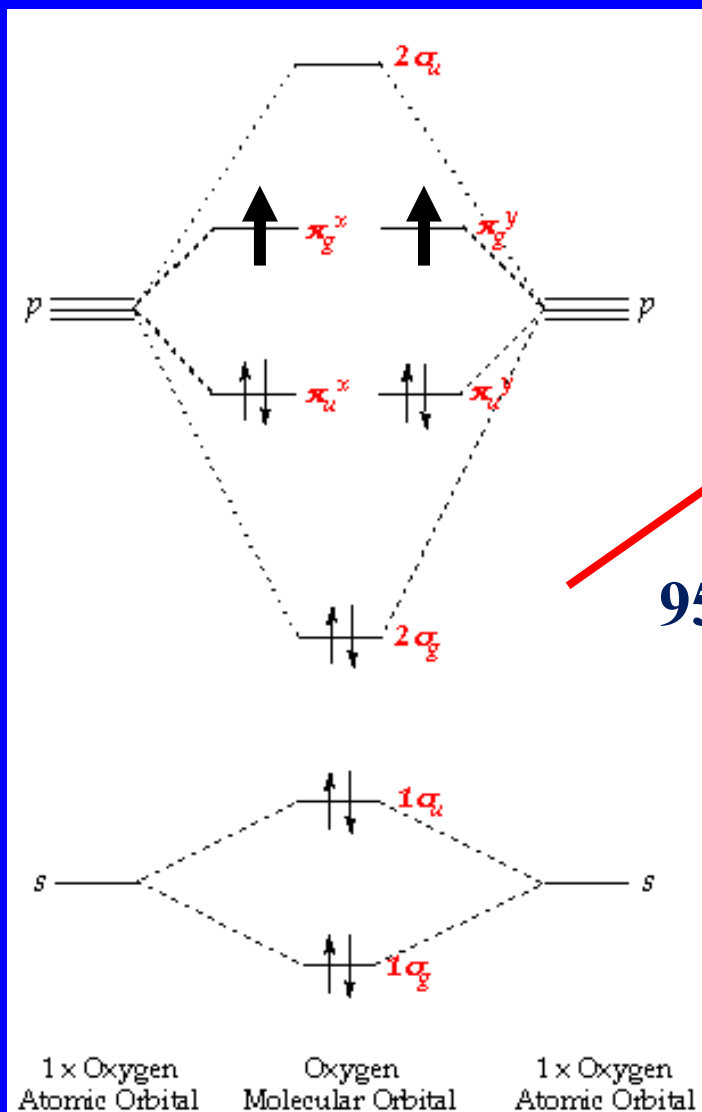
$$M = 2S + 1$$

$S$  = 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 $^3\Sigma$



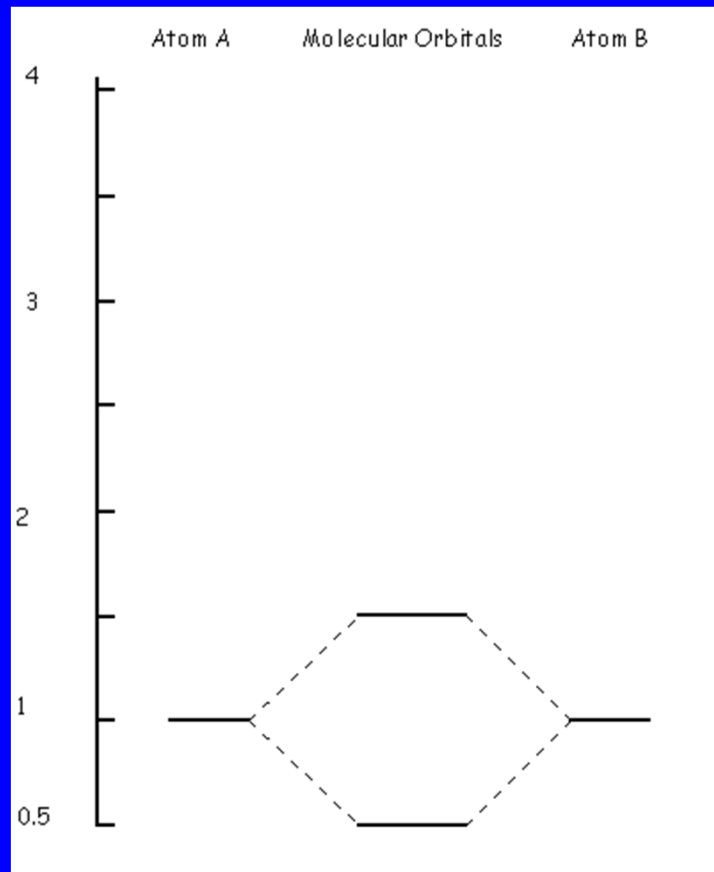
95 kJ mol<sup>-1</sup>

## 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

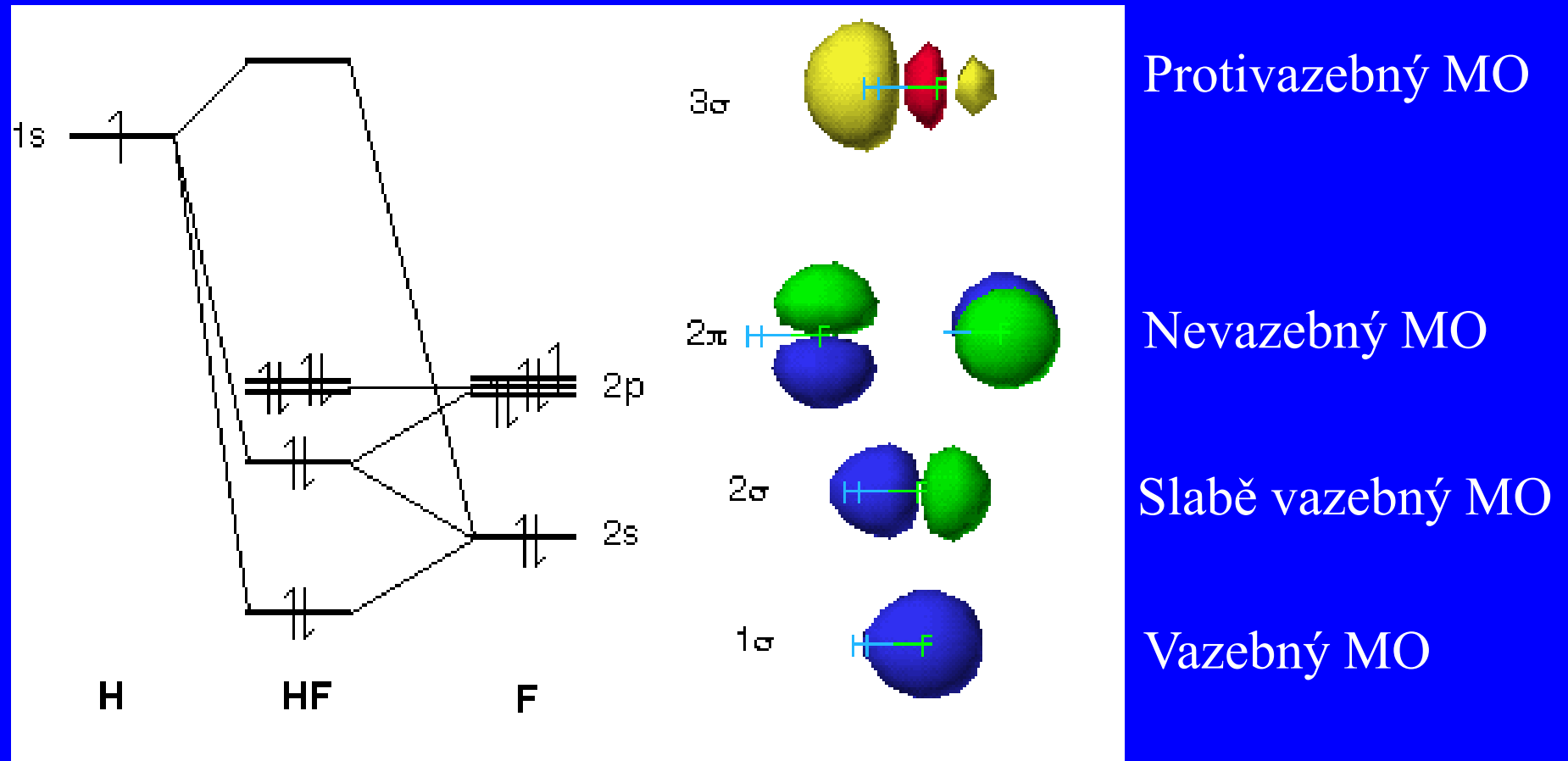
$\chi(A) = \chi(B)$  nepolární vazba

$c_1 = c_2$   $c_3 = c_4$

stejný příspěvek od obou atomů 40



## MO v polárních molekulách, HF

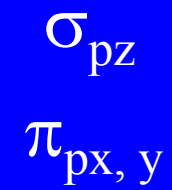
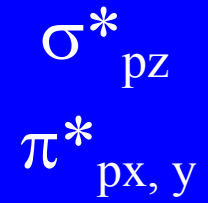
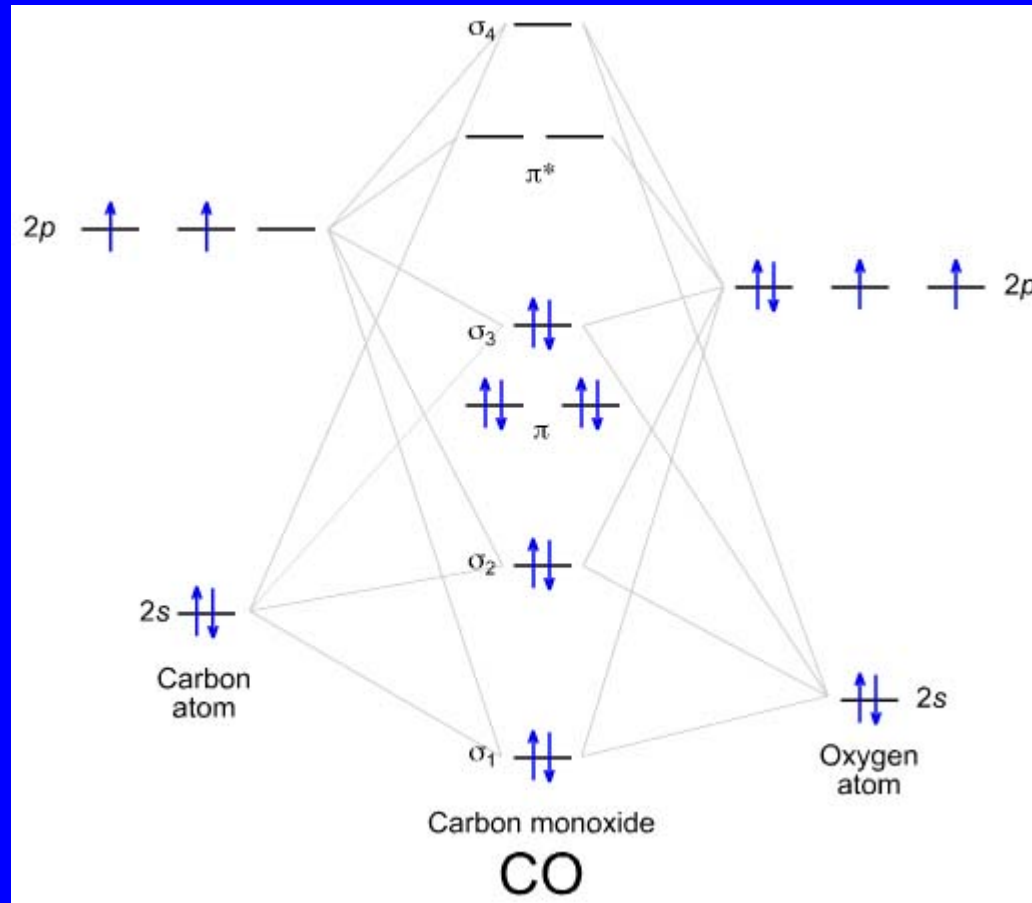


Vazebný MO koncentrován na atomu s vyšší elektronegativitou - F  
Protivazebný MO koncentrován na atomu s nižší elektronegativitou - H

# MO v CO

LUMO

HOMO

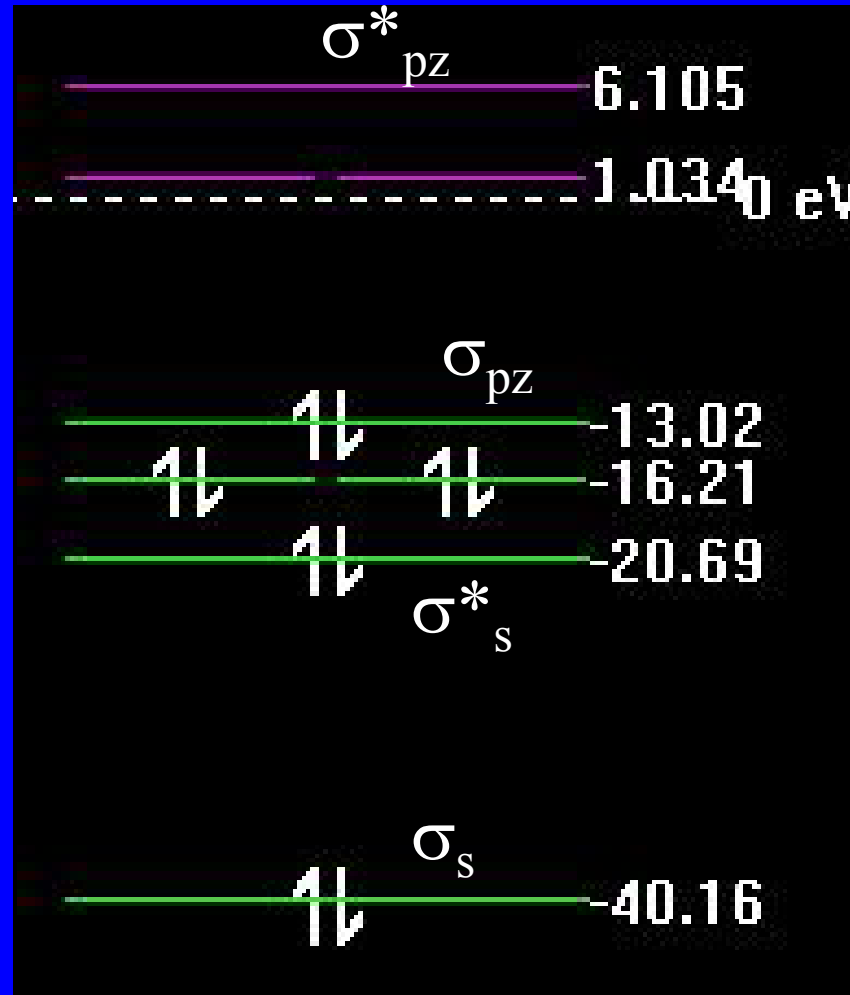


C + O = 10 elektronů

# MO v CO

LUMO

HOMO

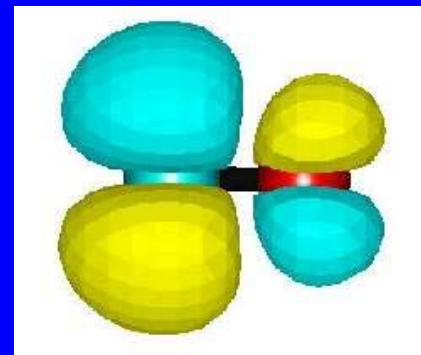
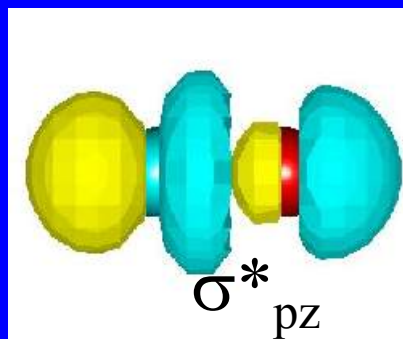
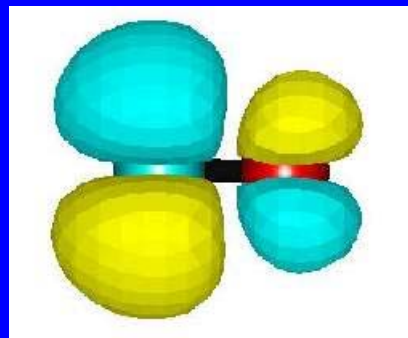


$\pi^*_{px, y}$

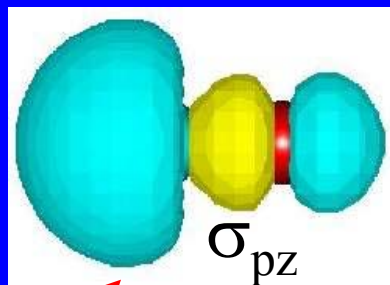
$\pi_{px, y}$

C + O  
10 elektronů

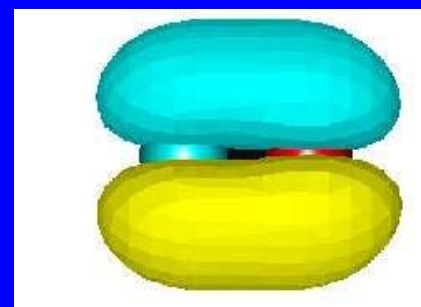
LUMO



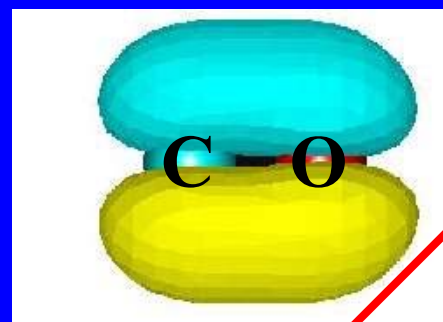
$\pi^*_{px, y}$



$\sigma_{pz}$

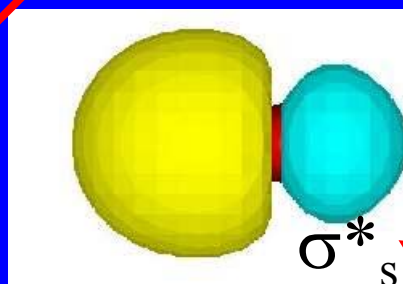


$\pi_{px, y}$



C O

Volný e pár na C  
HOMO

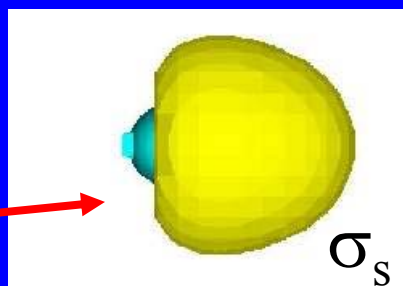


$\sigma^*_s$

Slabě vazebný

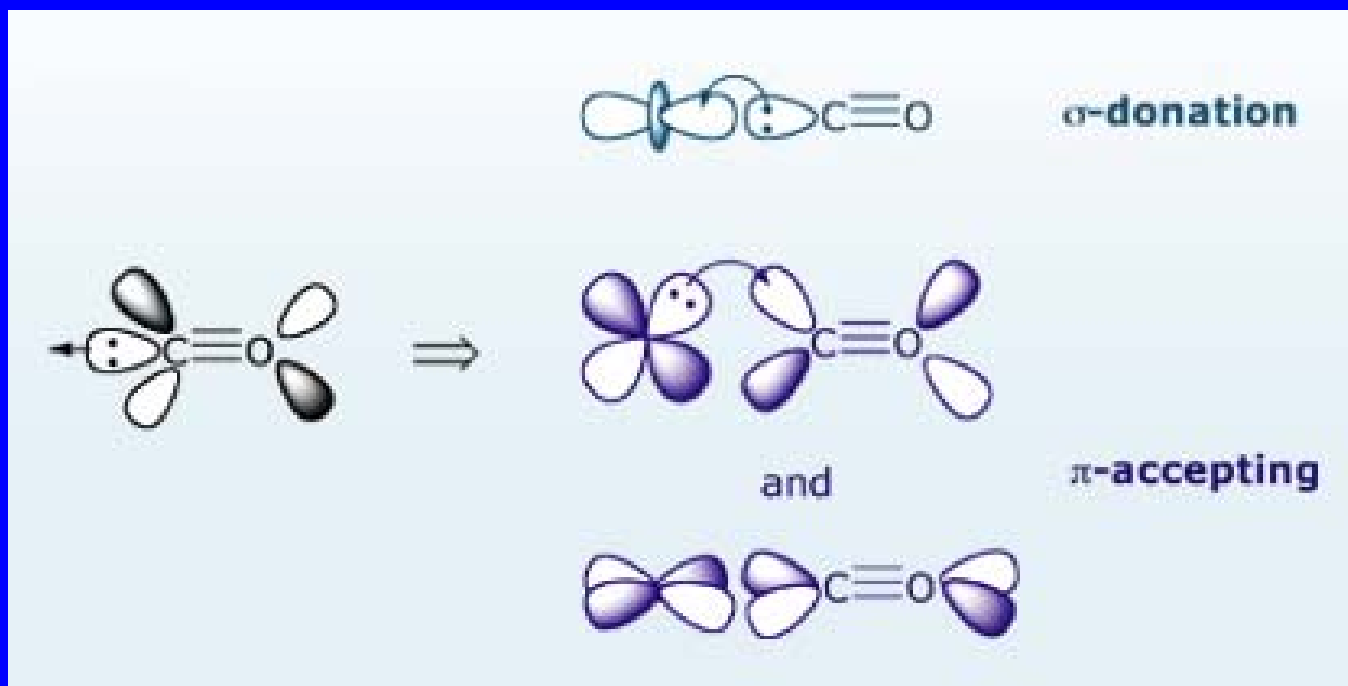


Volný e pár na O



$\sigma_s$

# Vazba CO v karbonylech přechodných kovů



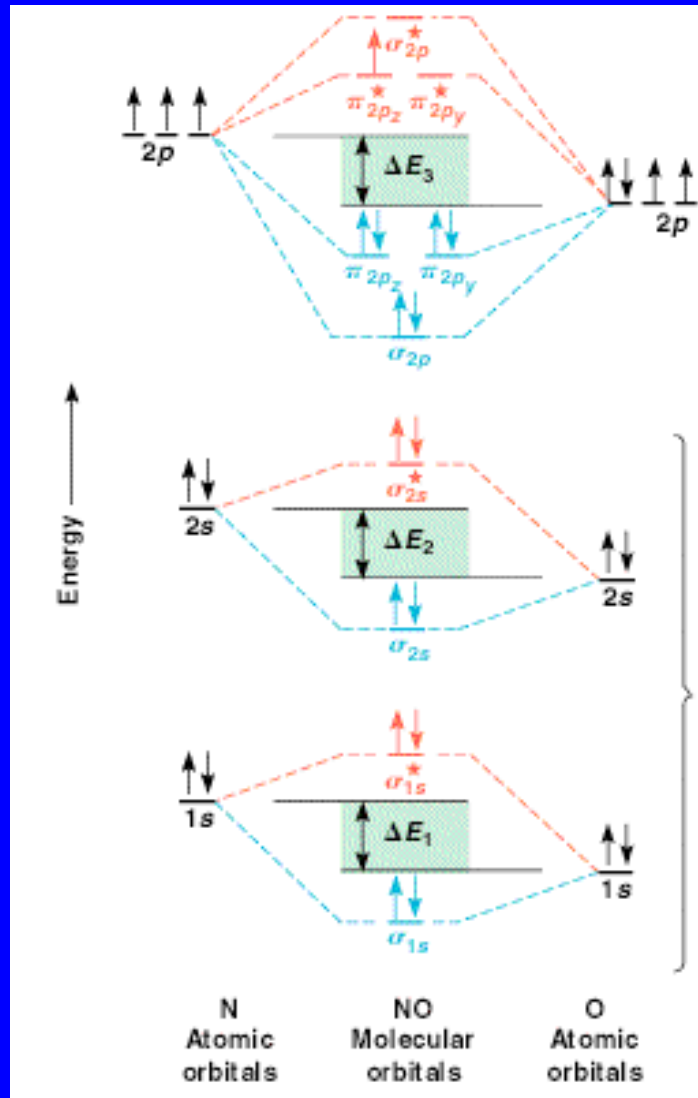
# Molekulové orbitály v NO

Atomové orbitály N

Multiplicita ?

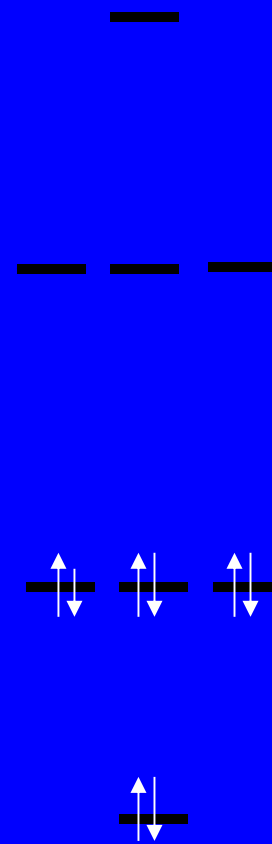
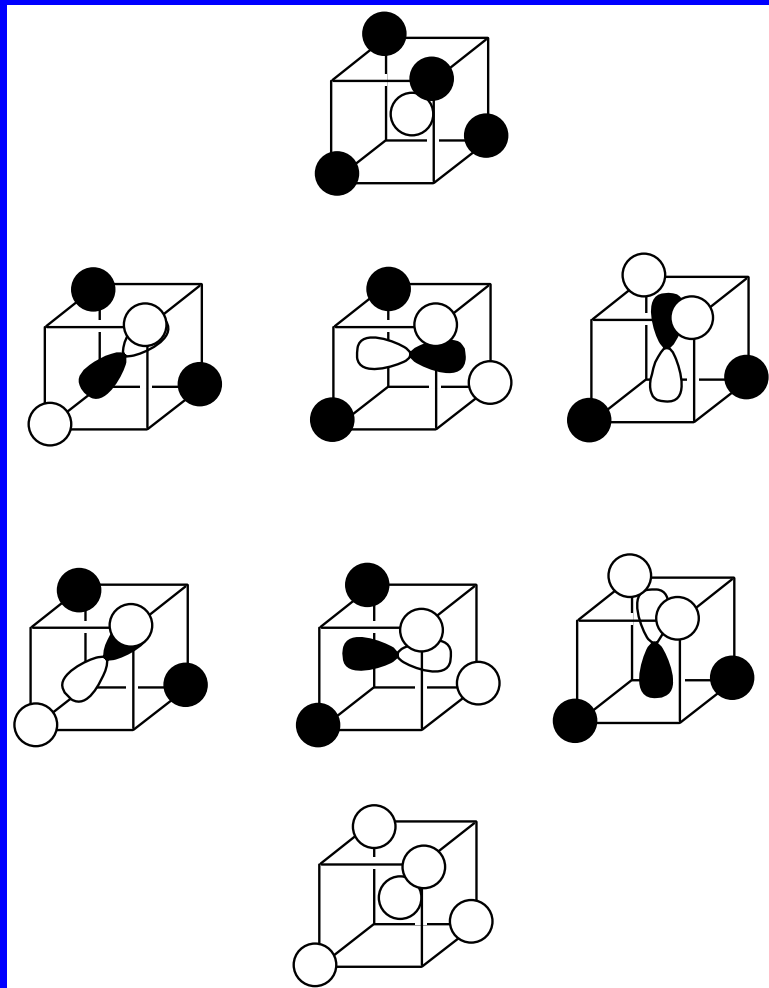
Řád vazby ?

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



Atomové orbitály O

# Molekulové orbitály CH<sub>4</sub>



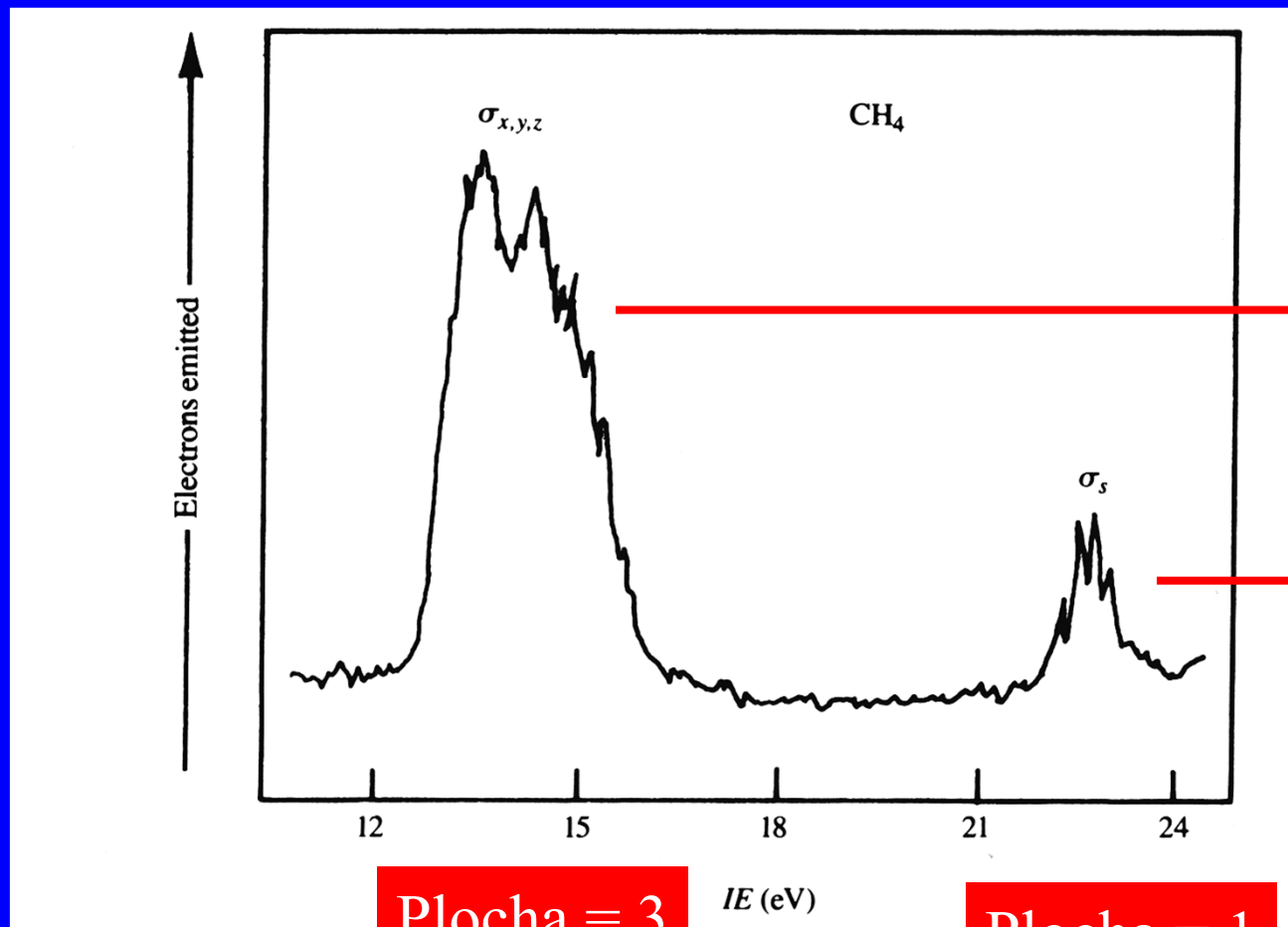
Použité  
atomové orbitály

C s + 3×p  
4H 4×s

8 atom. orbitalů

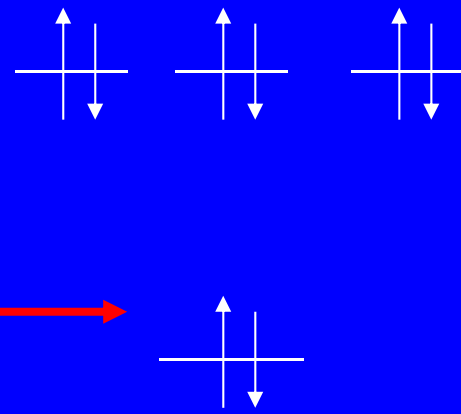
C + 4H  
8 elektronů

# PES methanu souhlasí s modelem MO



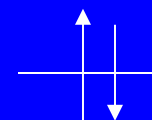
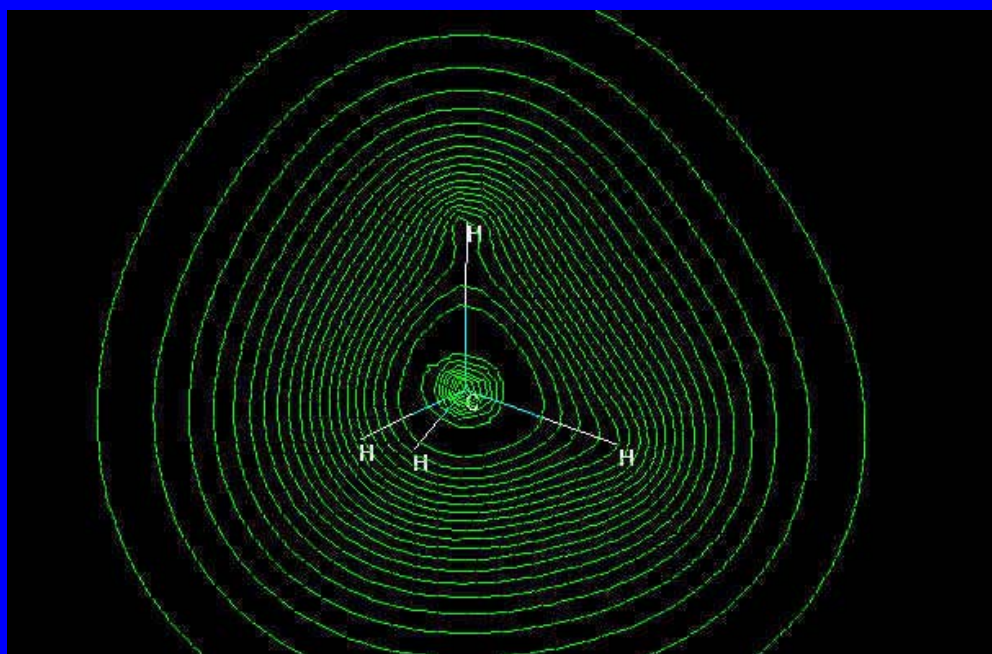
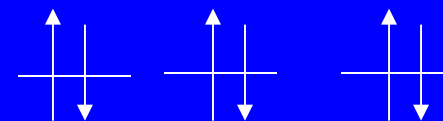
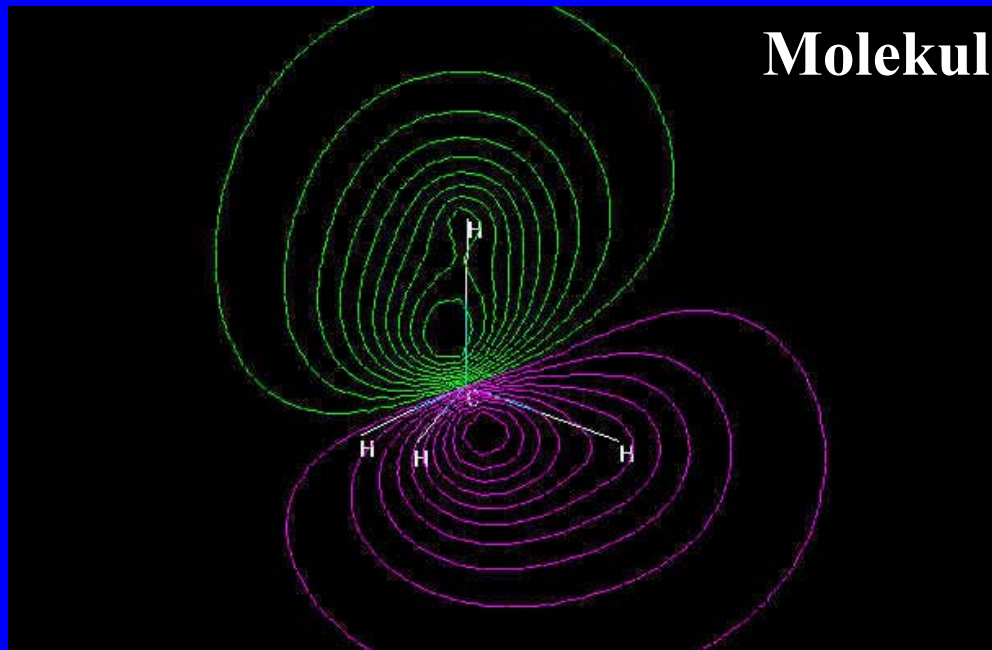
Plocha = 3

Plocha = 1

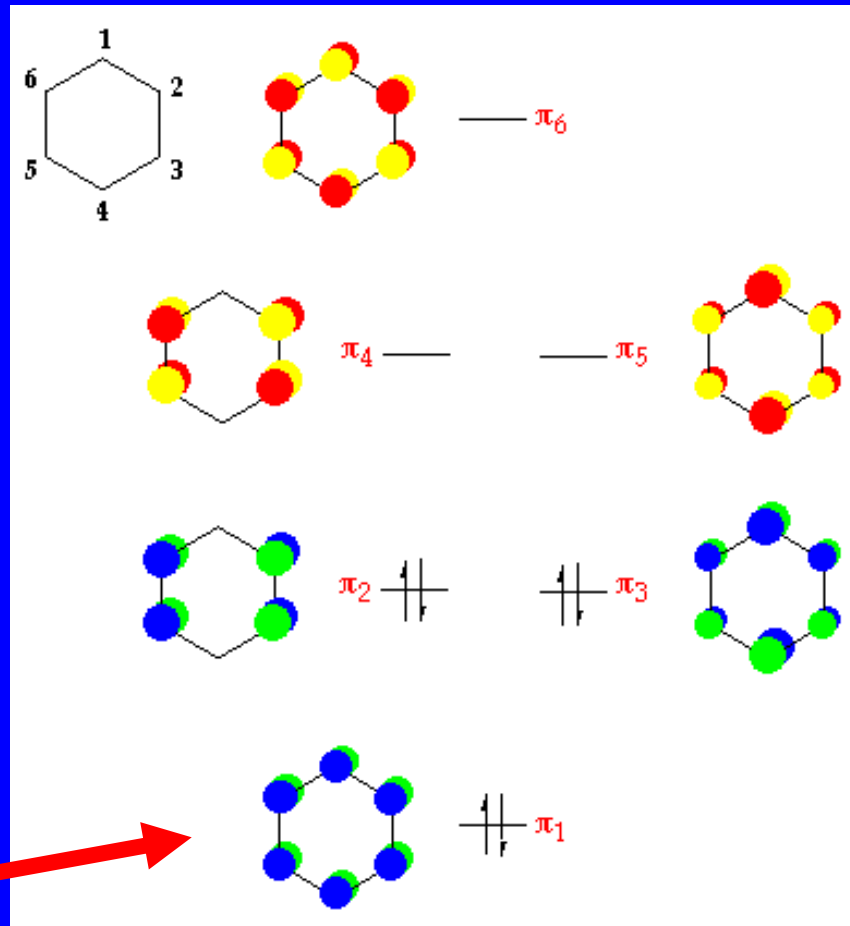
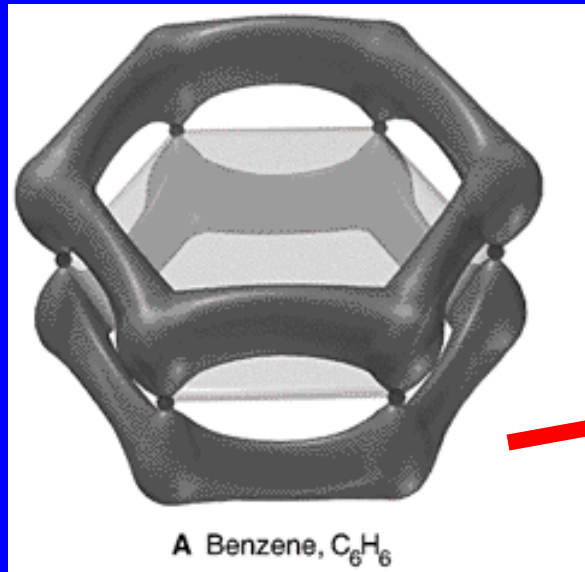
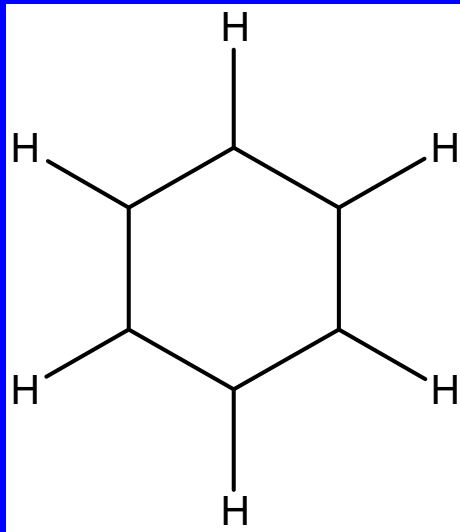




# Molekulové orbitály CH<sub>4</sub>

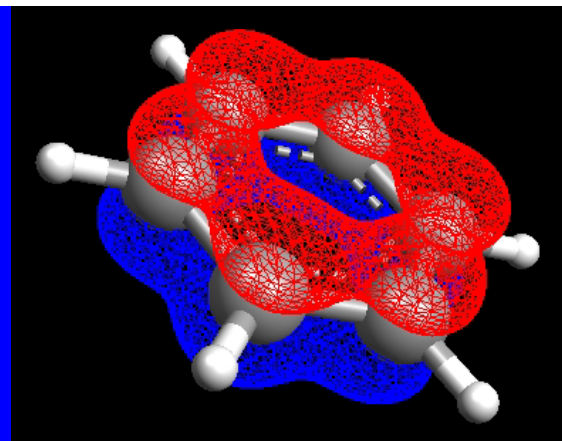
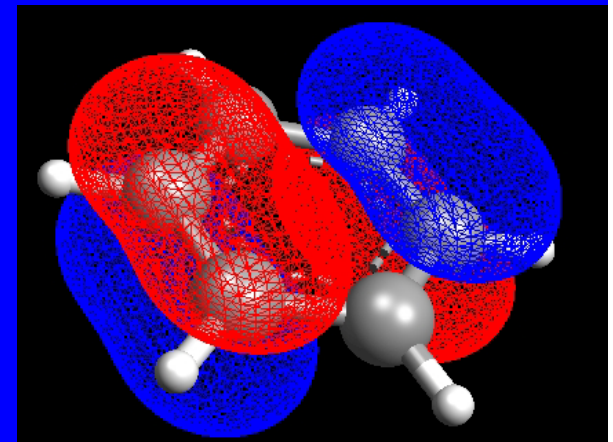
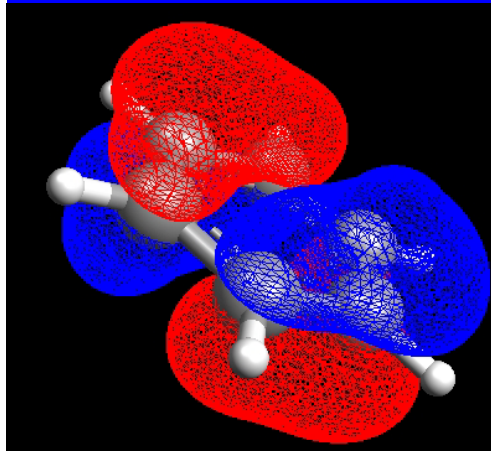
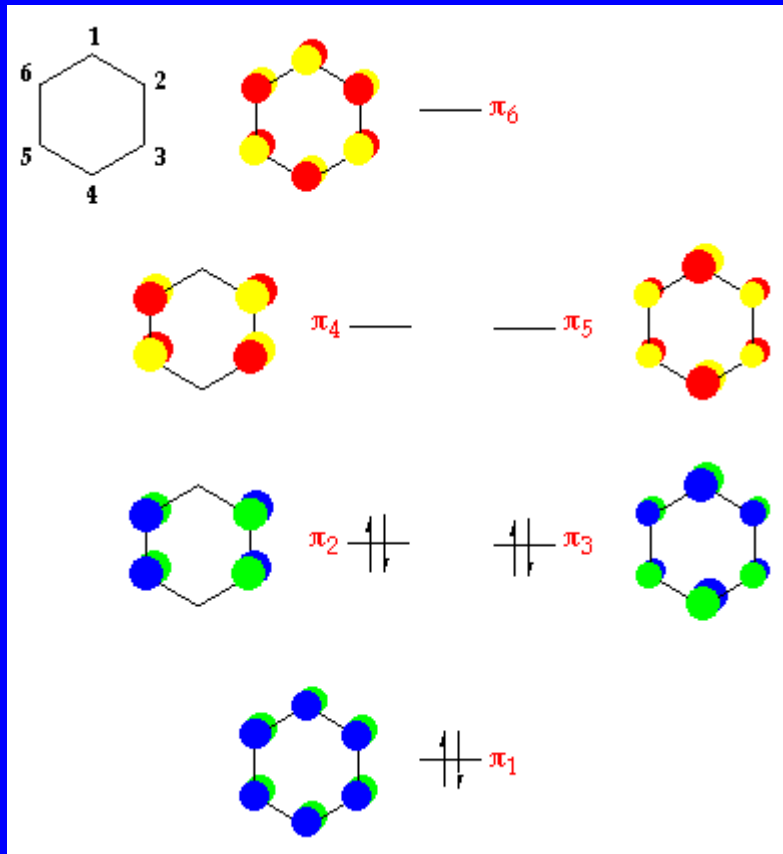


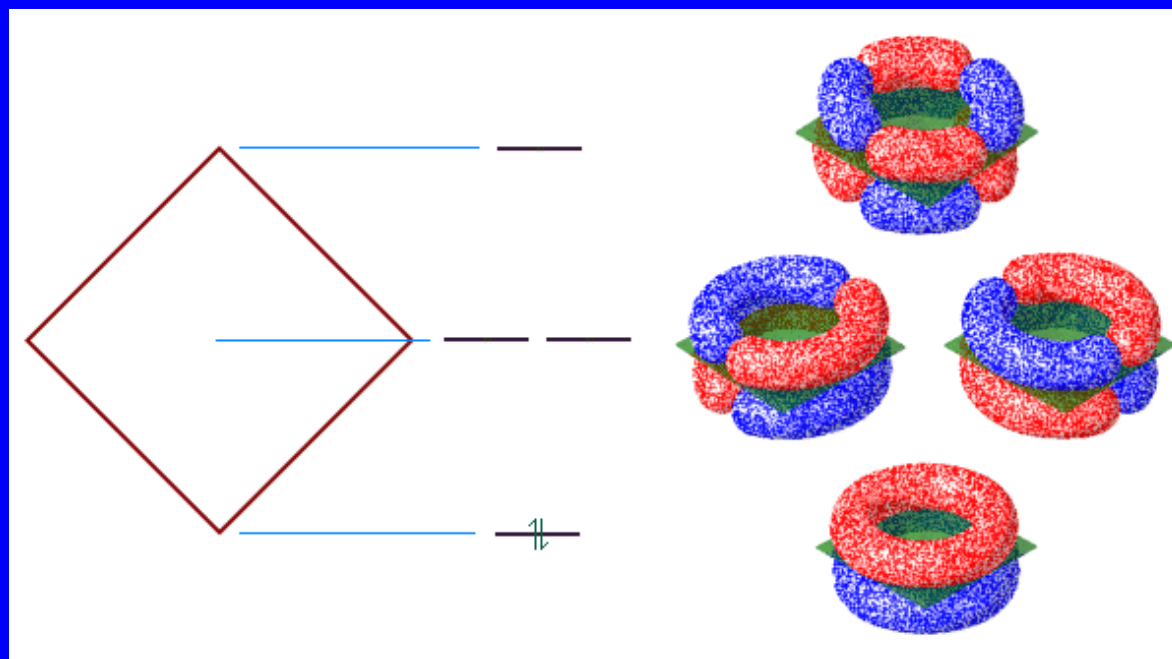
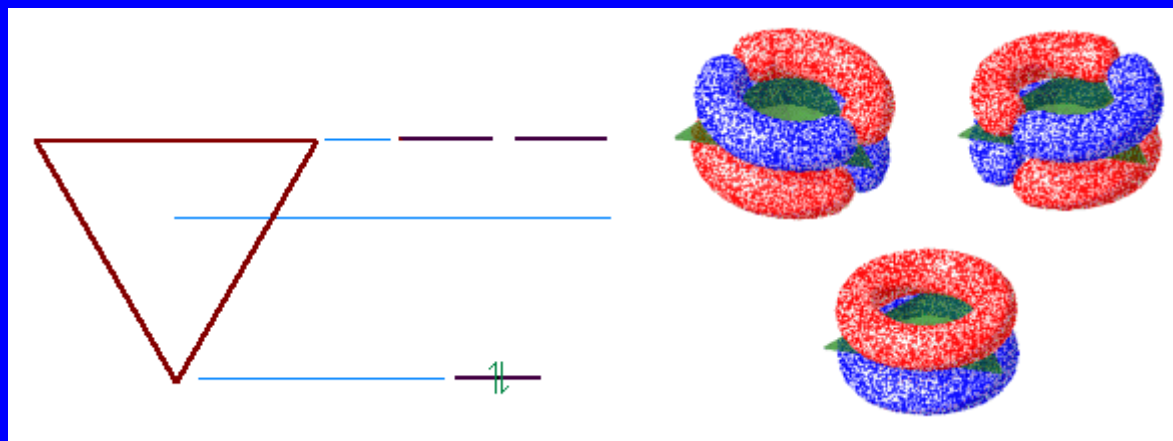
# Benzen

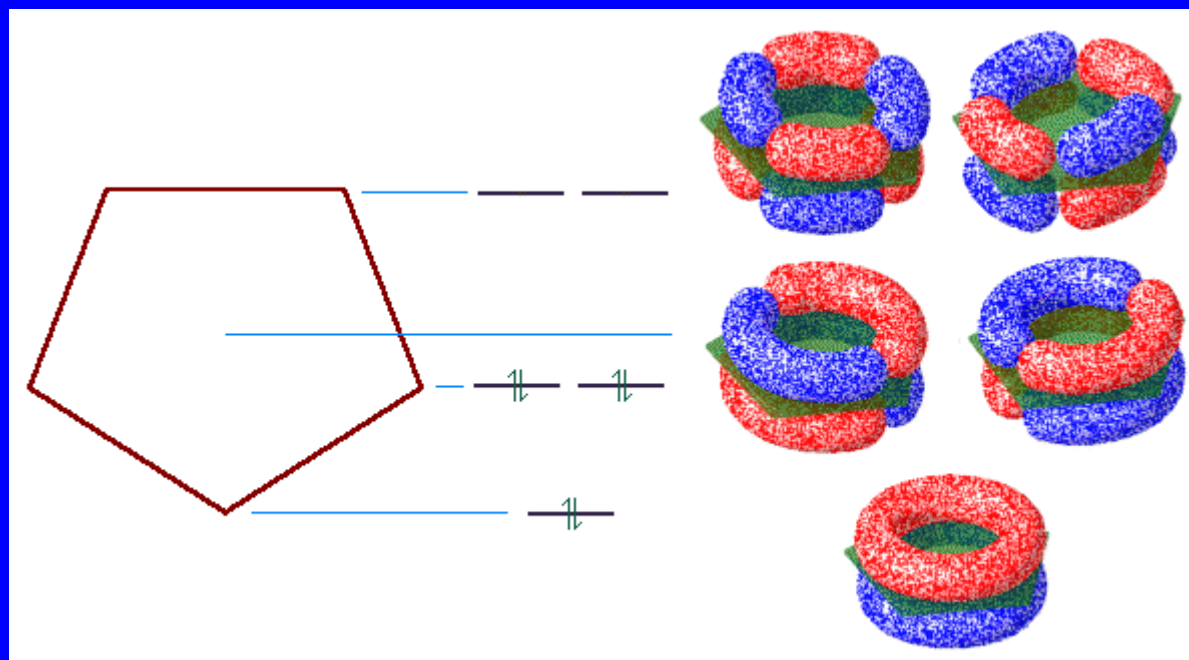


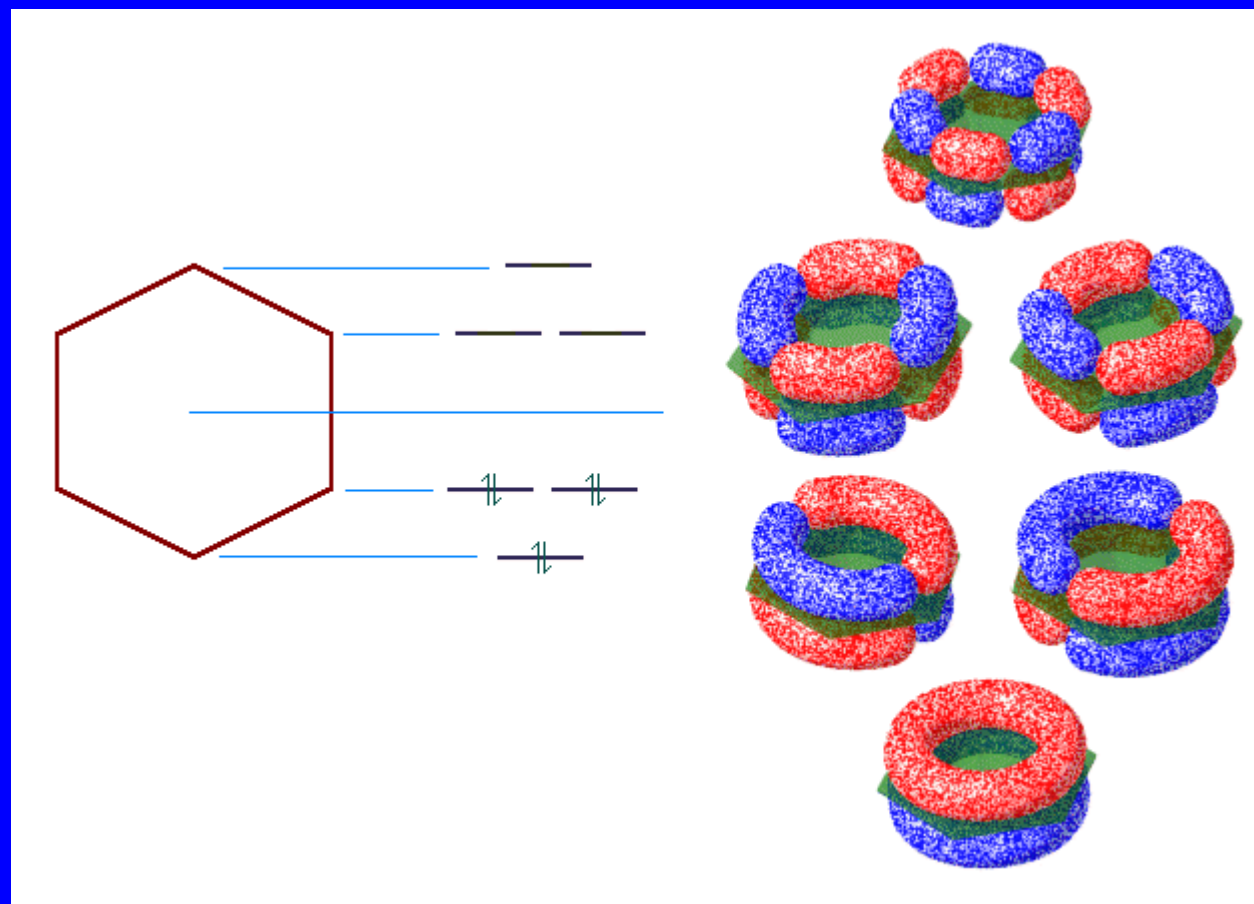
Oddělený pohled na sigma a pi systém

# Vazebné MO v benzenu

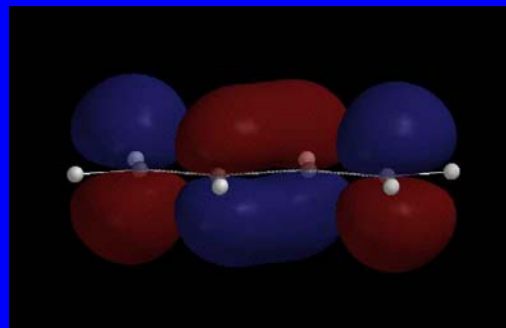
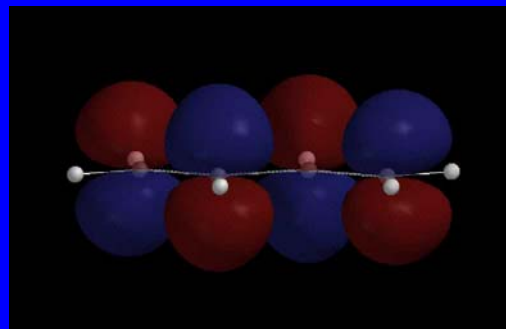
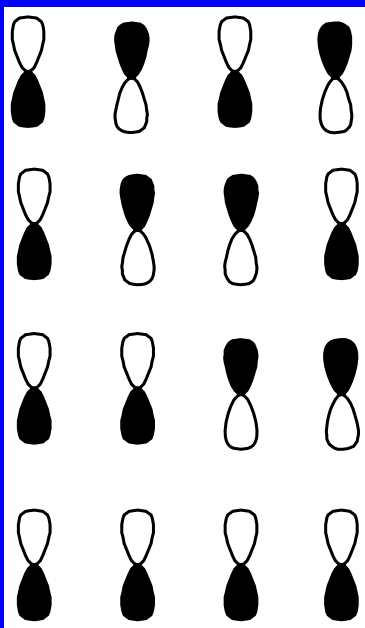
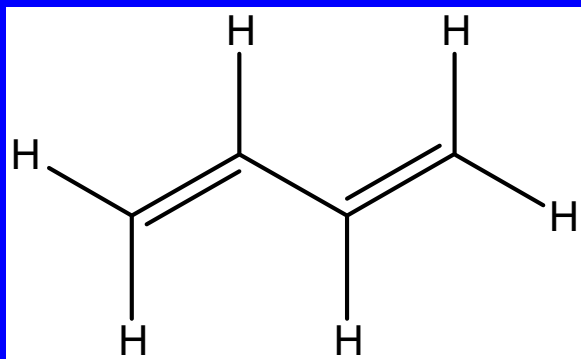




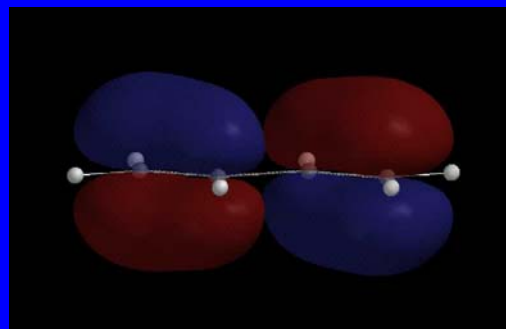
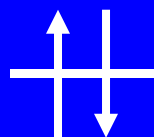




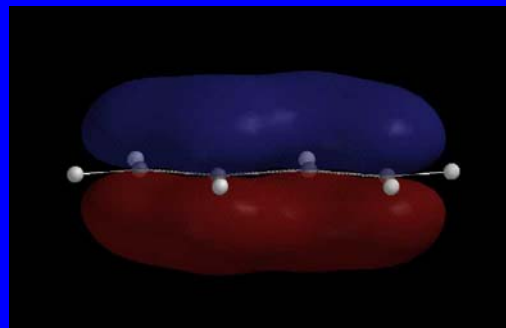
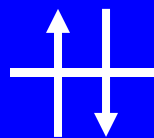
# 1,3-butadien



LUMO

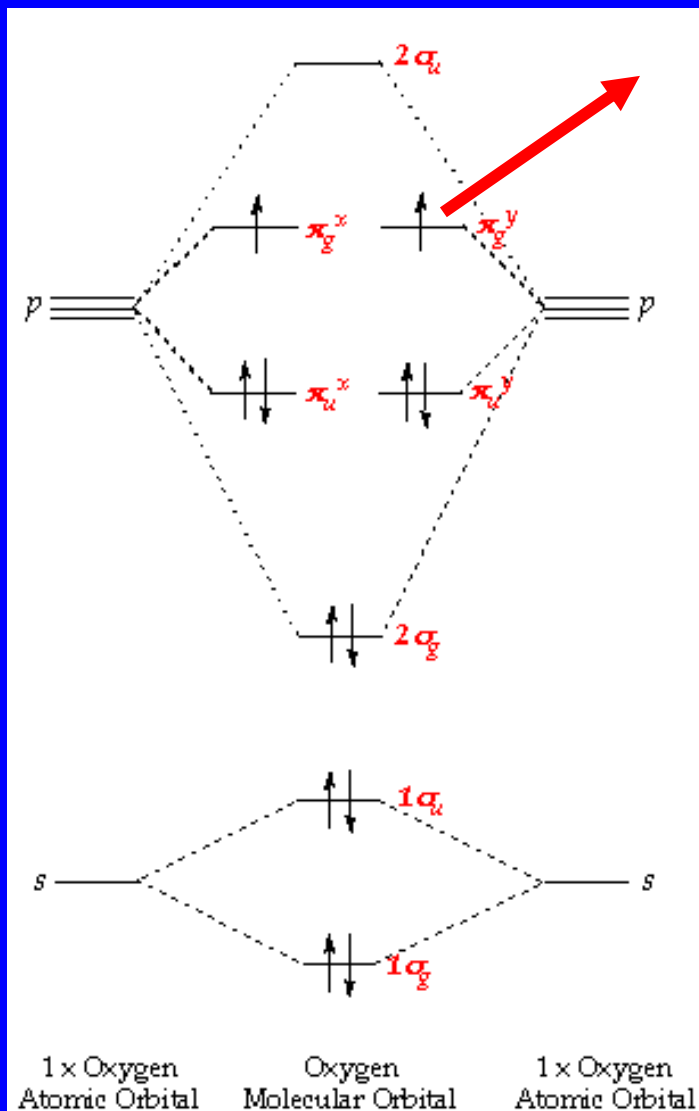


HOMO





# Molekulové ionty



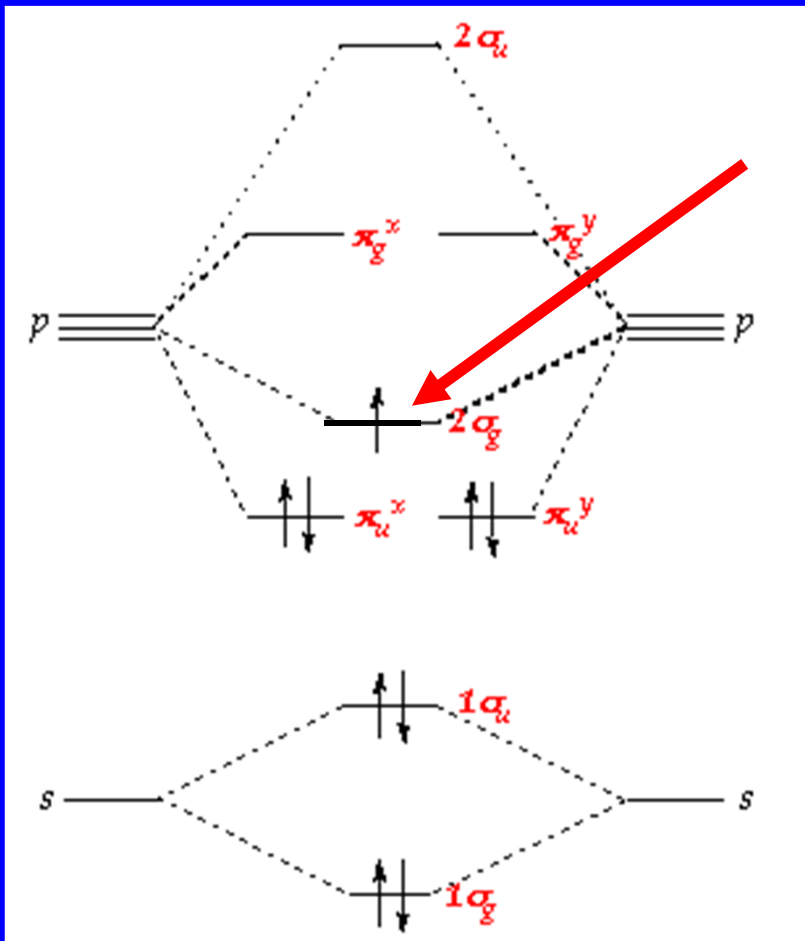
IE



Odtržení nejslaběji vázaného e  
v HOMO



# Molekulové ionty



Přidání  $e^-$  do HOMO

## Excitace molekul

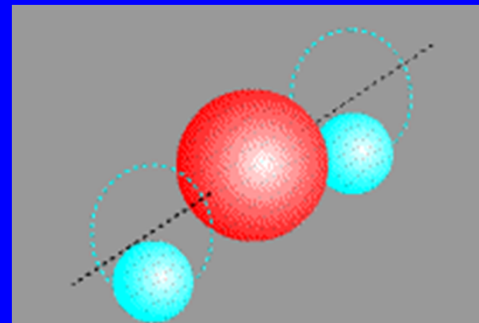
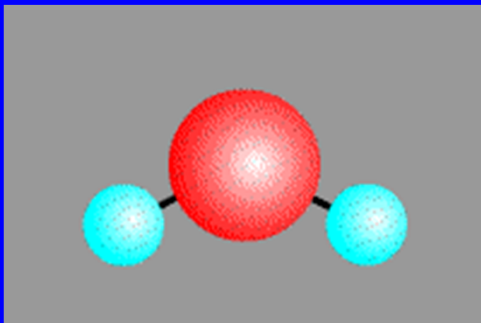
$$E_{\text{celk}} = E(\text{elektronová}) + E(\text{vibrační}) + E(\text{rotační}) + E_{\text{ost}}$$

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

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

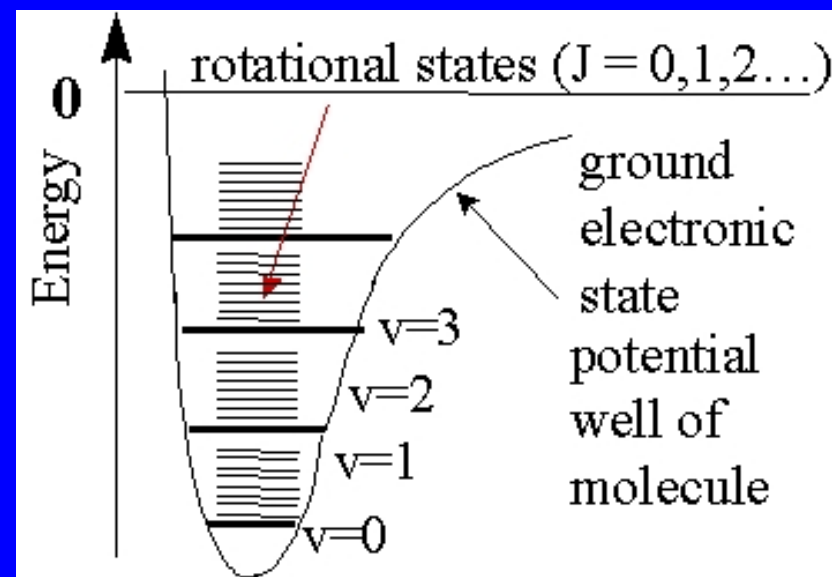
$J$  = rotační kvantové číslo

$I$  = 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



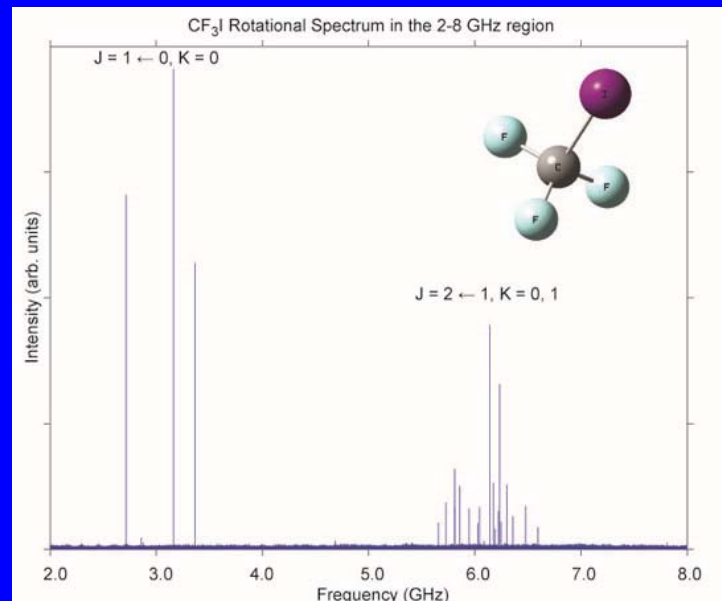
# Mikrovlnná spektroskopie

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

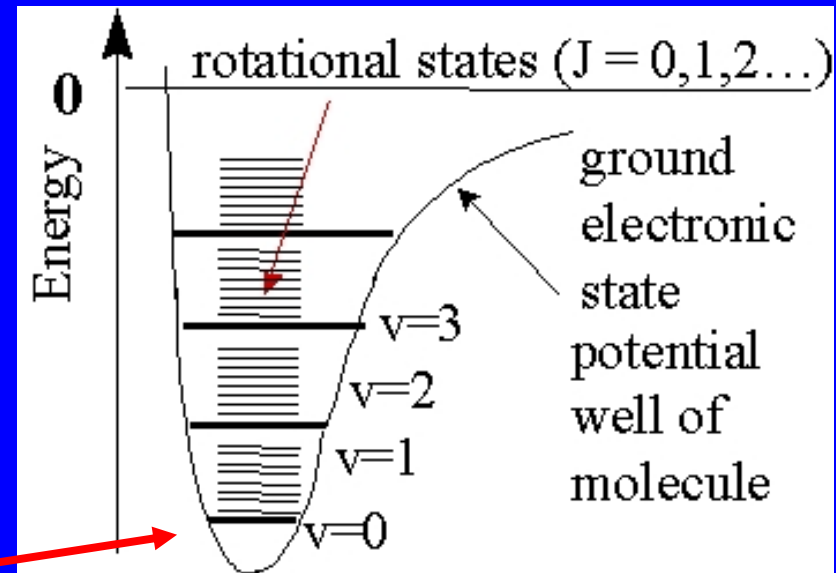
Výběrové pravidlo  $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

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

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

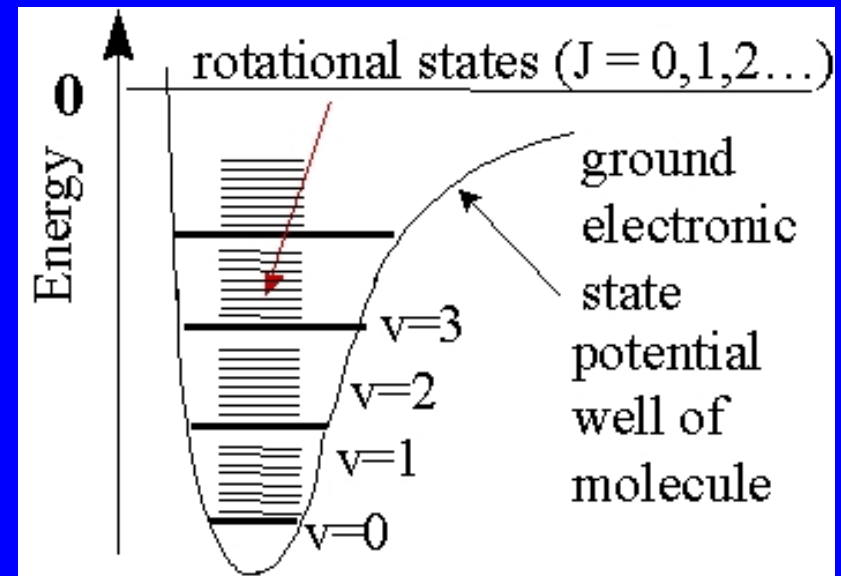
$E(v = 0) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$



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                               |



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

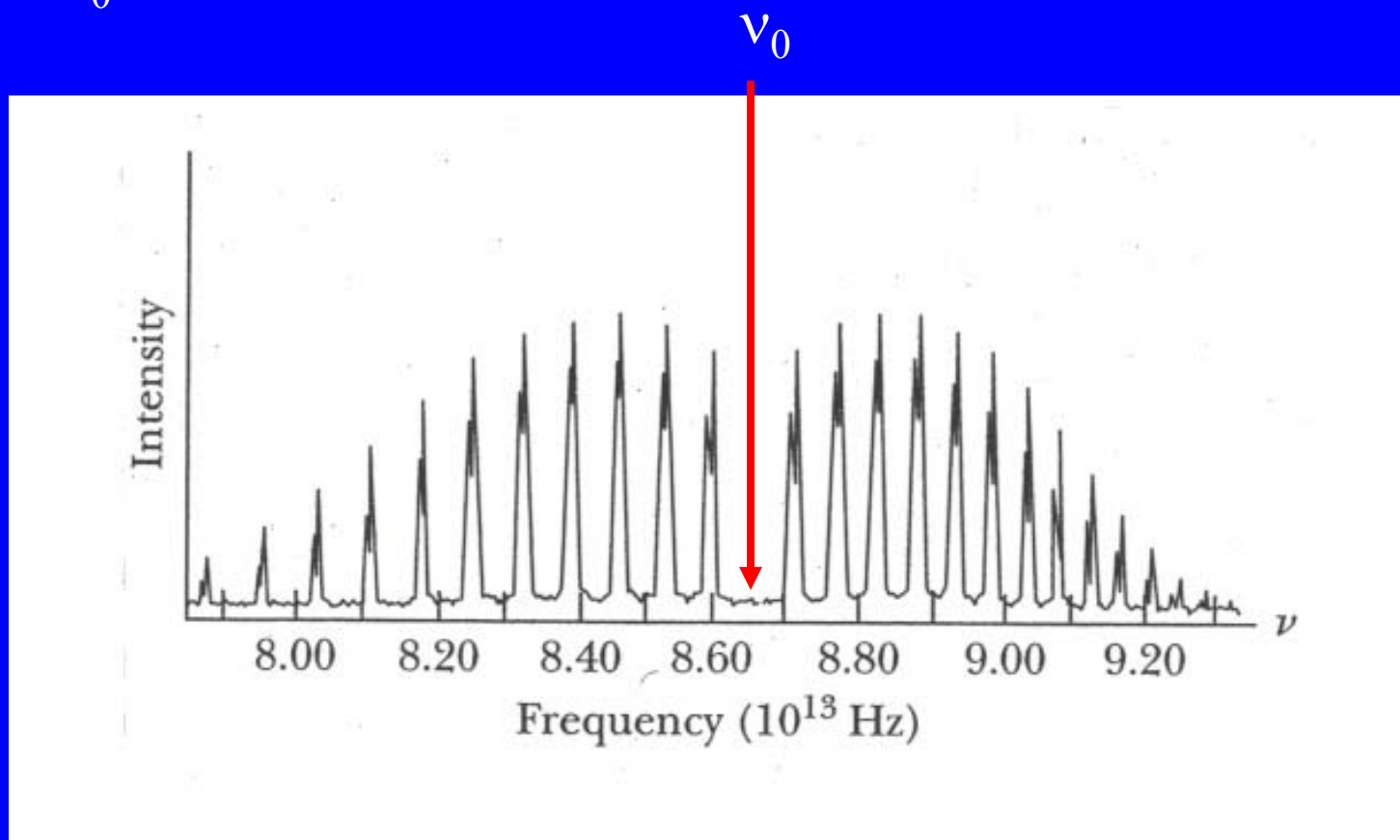
## Rotačně – vibrační spektrum $\text{HCl}_{(g)}$

IČ oblast

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

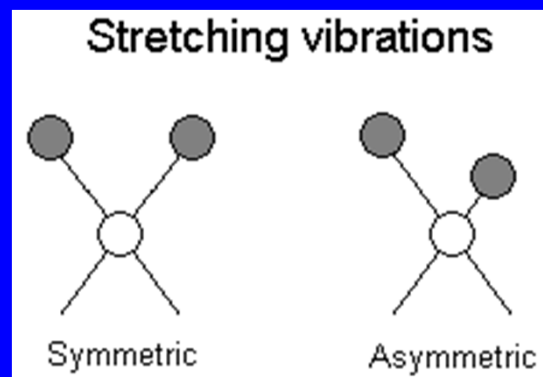
$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

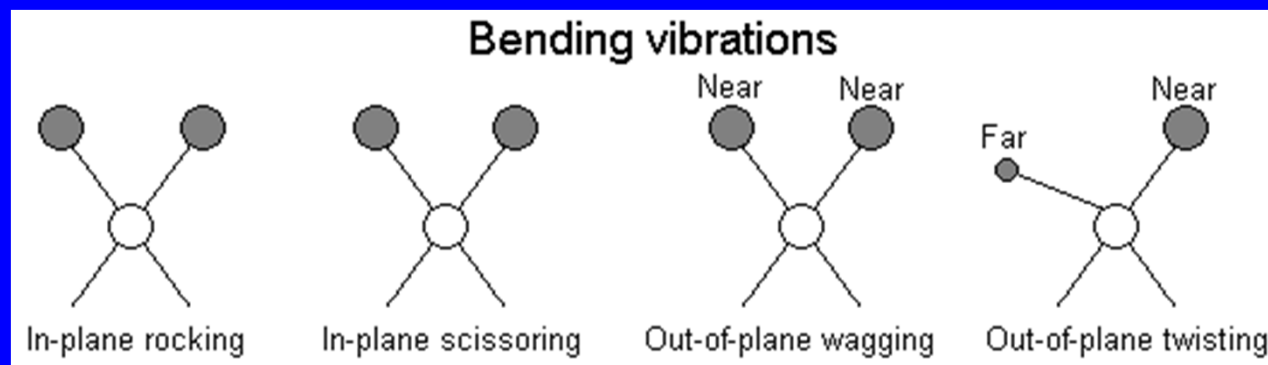


# Typy vibrací

Valenční vibrace  
Změna vazebné délky



Deformační vibrace  
Změna úhlu



kyvadlová

nůžková

vějířová

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

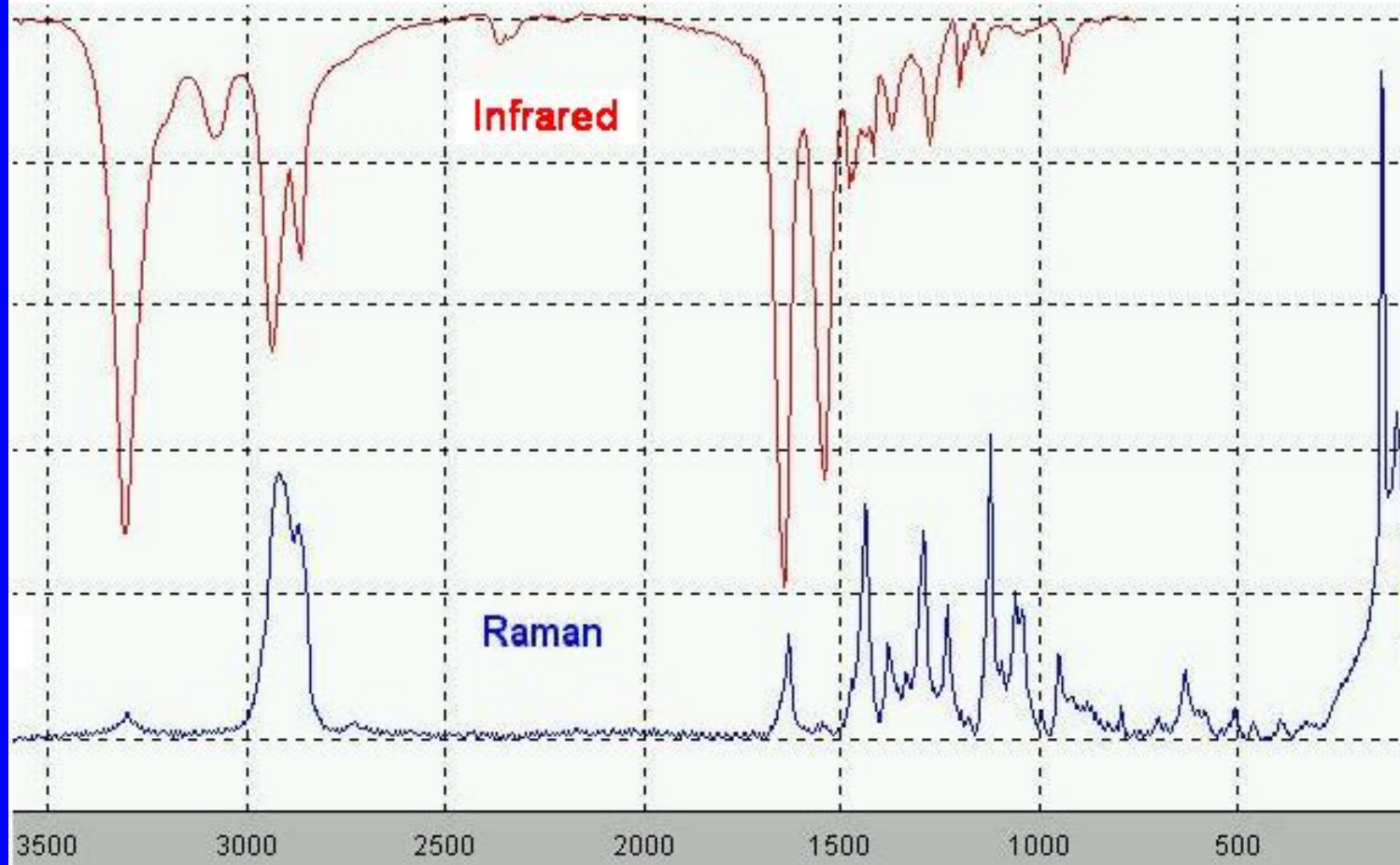
## Infračervená spektroskopie

- 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**

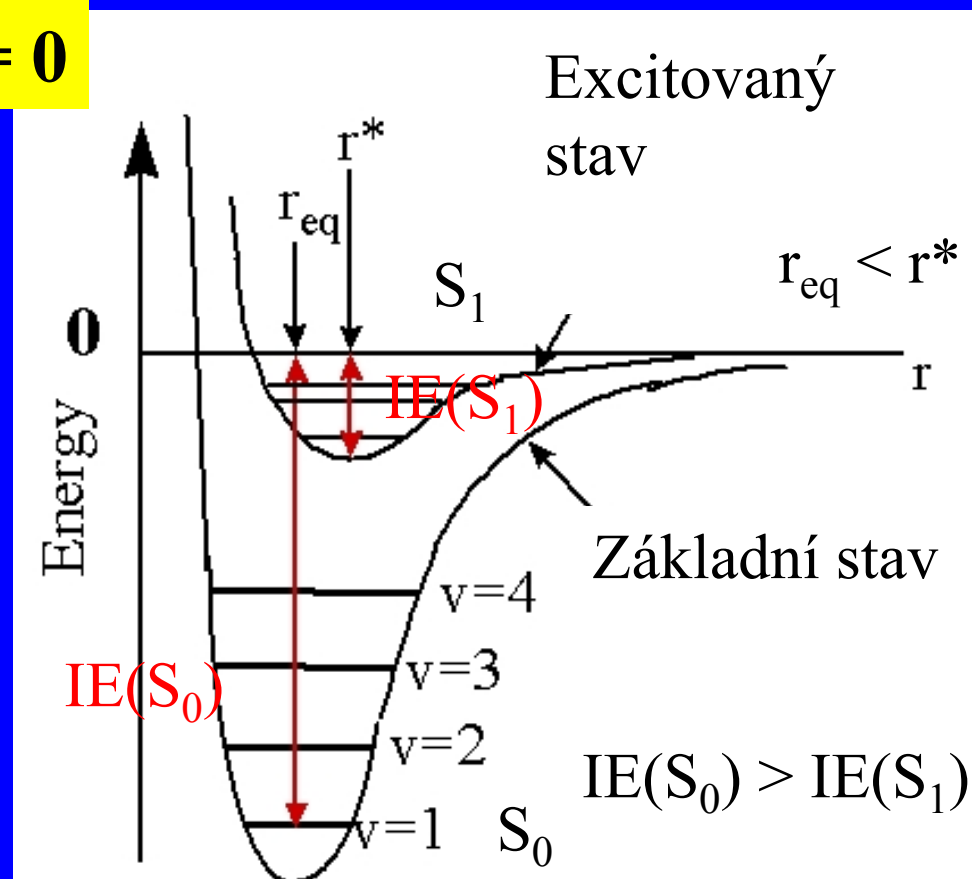
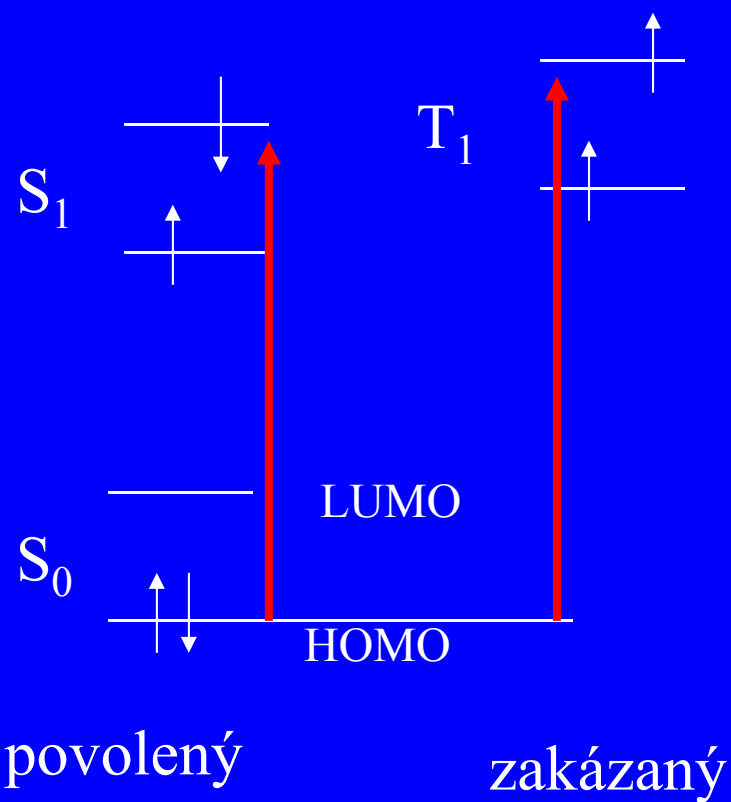
## Infrared and Raman Spectra of Polyamide (Nylon 66)



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

# Elektronová energie

Výběrové pravidlo  $\Delta S = 0$



# Molekula H<sub>2</sub>



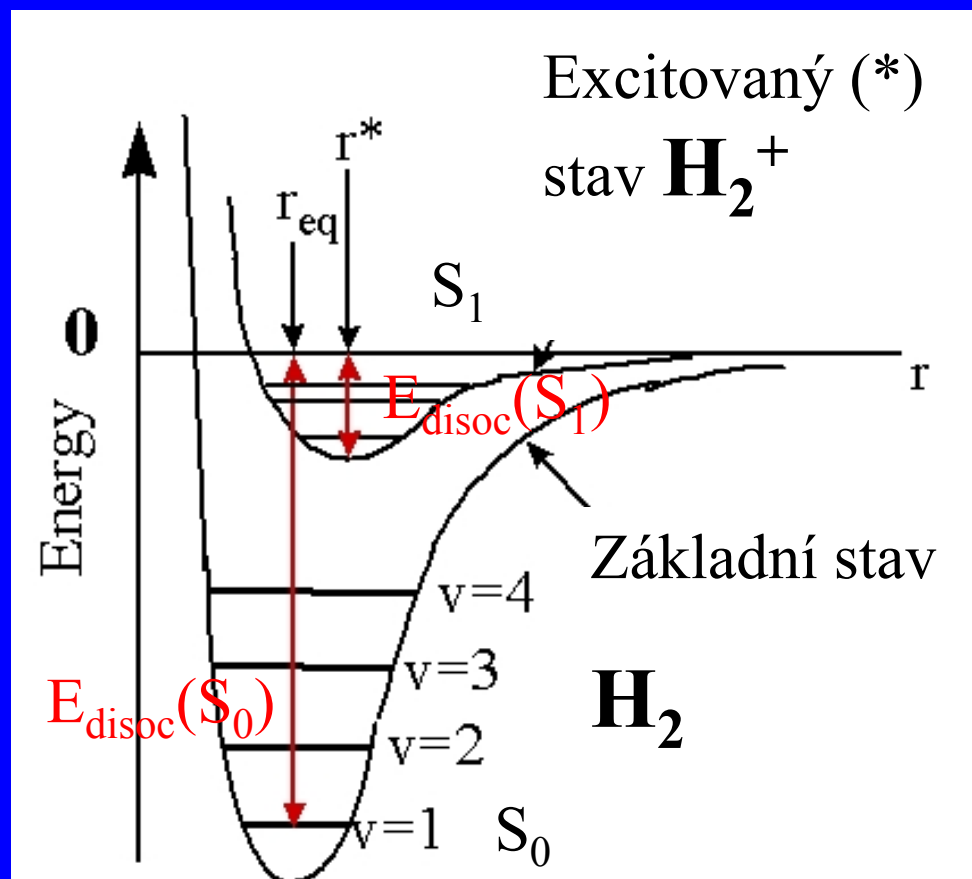
$$r_{\text{eq}}(\text{H}_2) = 0.74 \text{ \AA}$$

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

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

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

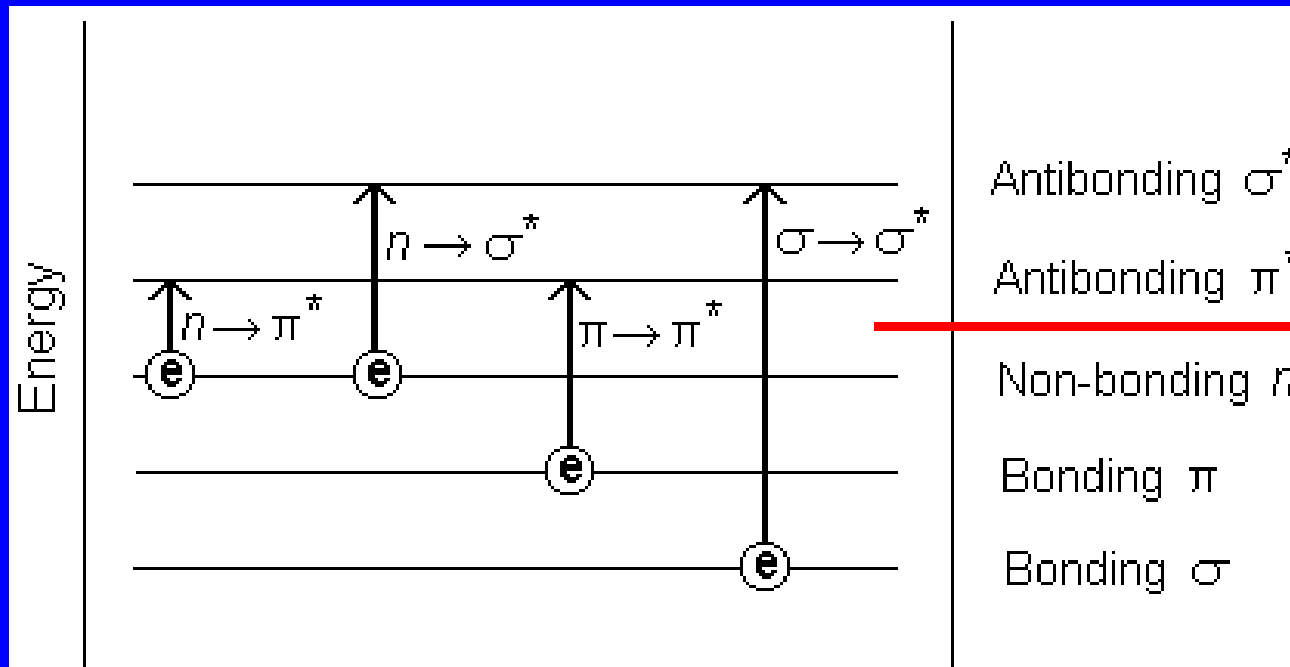
$$\text{IE}(\text{H}_2) = 1490 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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

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

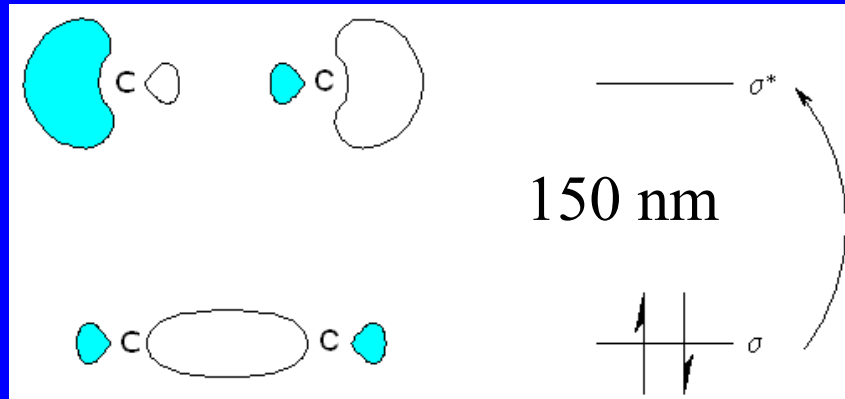
# Elektronové přechody



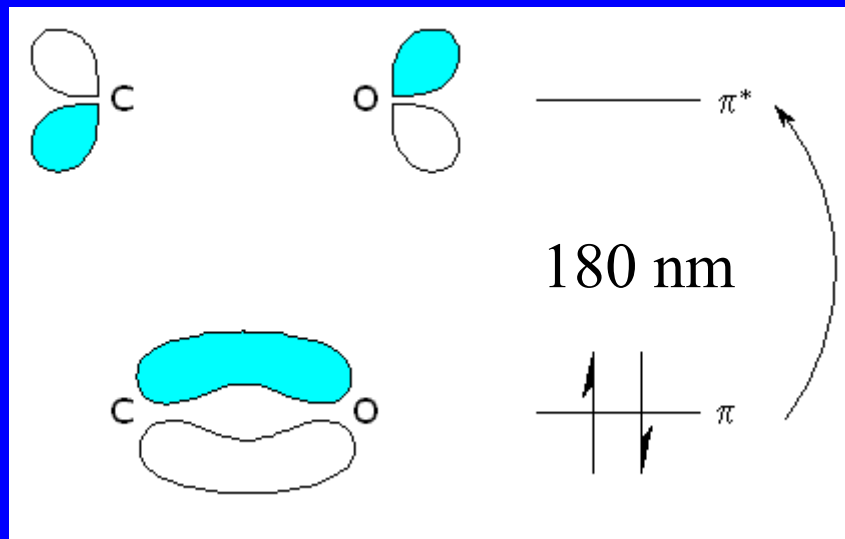
Prázdné

Zaplněno elektrony

# Elektronové přechody

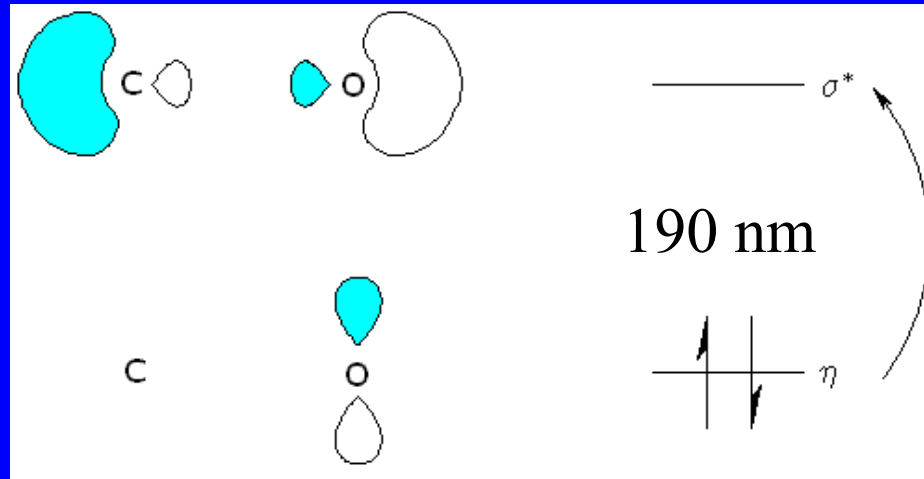


$\sigma\sigma^*$

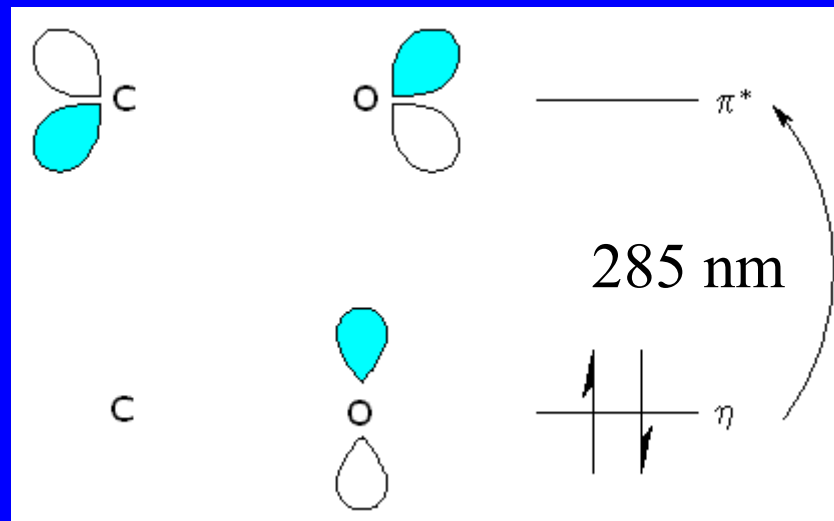


$\pi\pi^*$

# Elektronové přechody



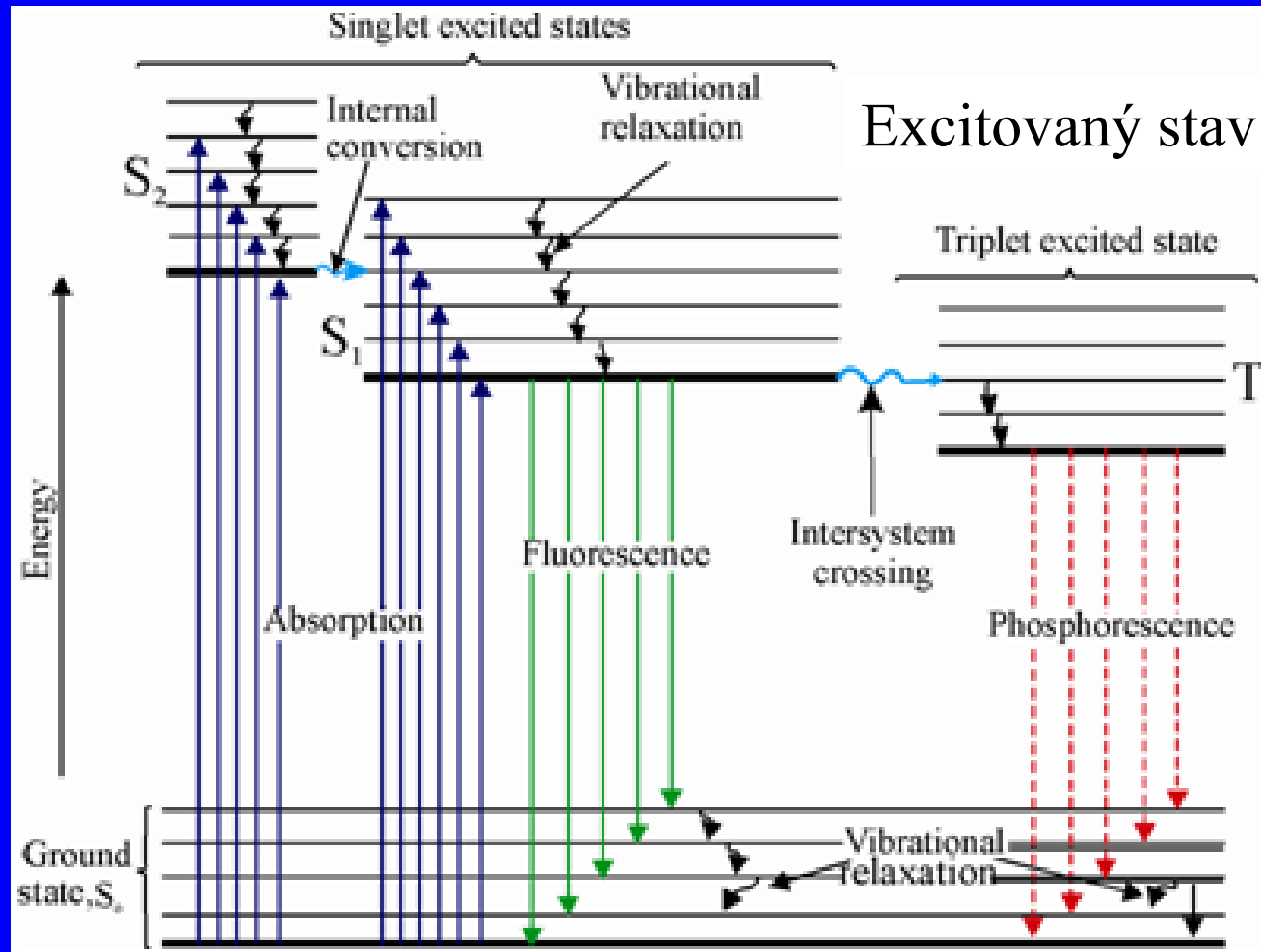
$n\sigma^*$



$n\pi^*$



# Excitace - deexcitace



Excitovaný stav

Základní elektronický stav

## Excitace - deexcitace

A = absorpce fotonu

vr = vibrační relaxace, uvolnění tepla

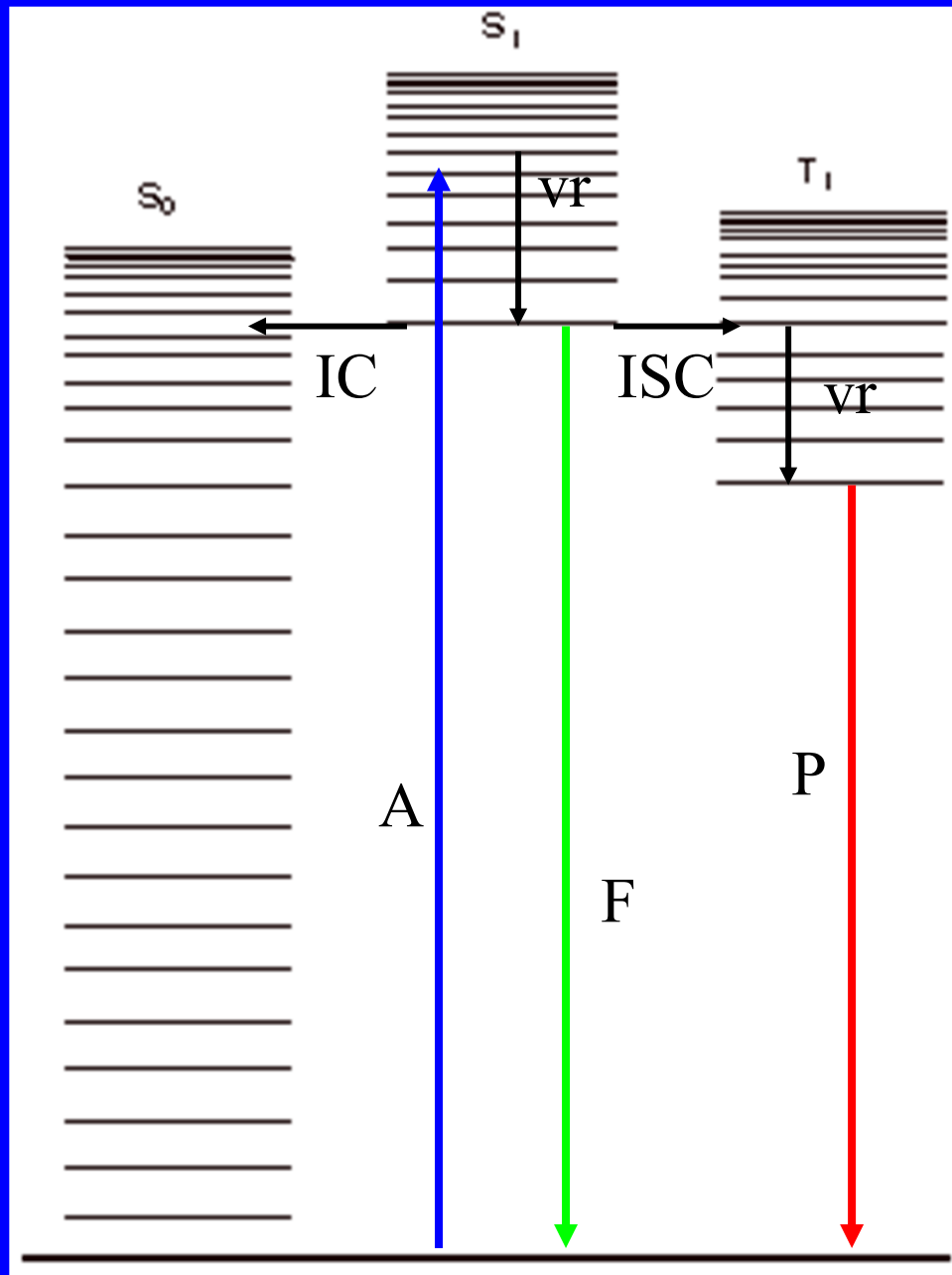
IC = vnitřní přeměna, nežářivá, mezi stavy se stejnou multiplicitou, spinově povolená, isoenergetická

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

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

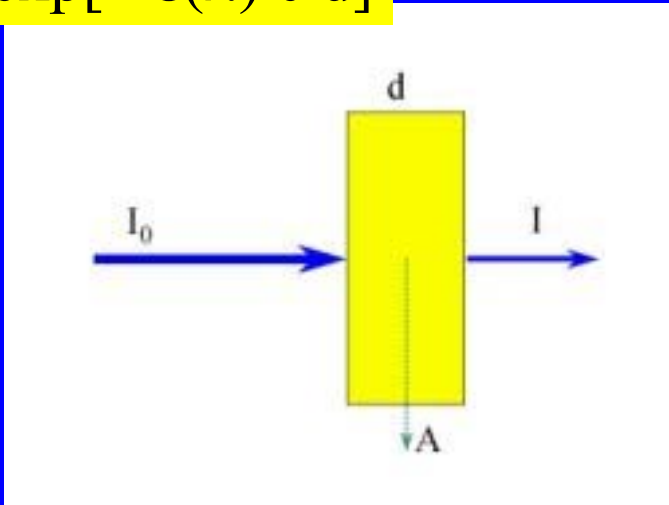
P = fosforescence, spinově zakázaná emise  $T_1 \rightarrow S_0$ , pomalá, vyzáření fotonu

S = singlet, T = triplet



# Lambert-Beerův zákon

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



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

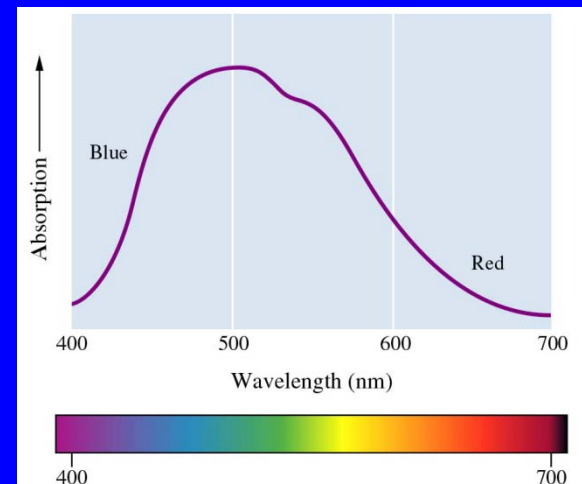
Platí pro určitou  $\lambda$

Johann H. Lambert (1728-1777)

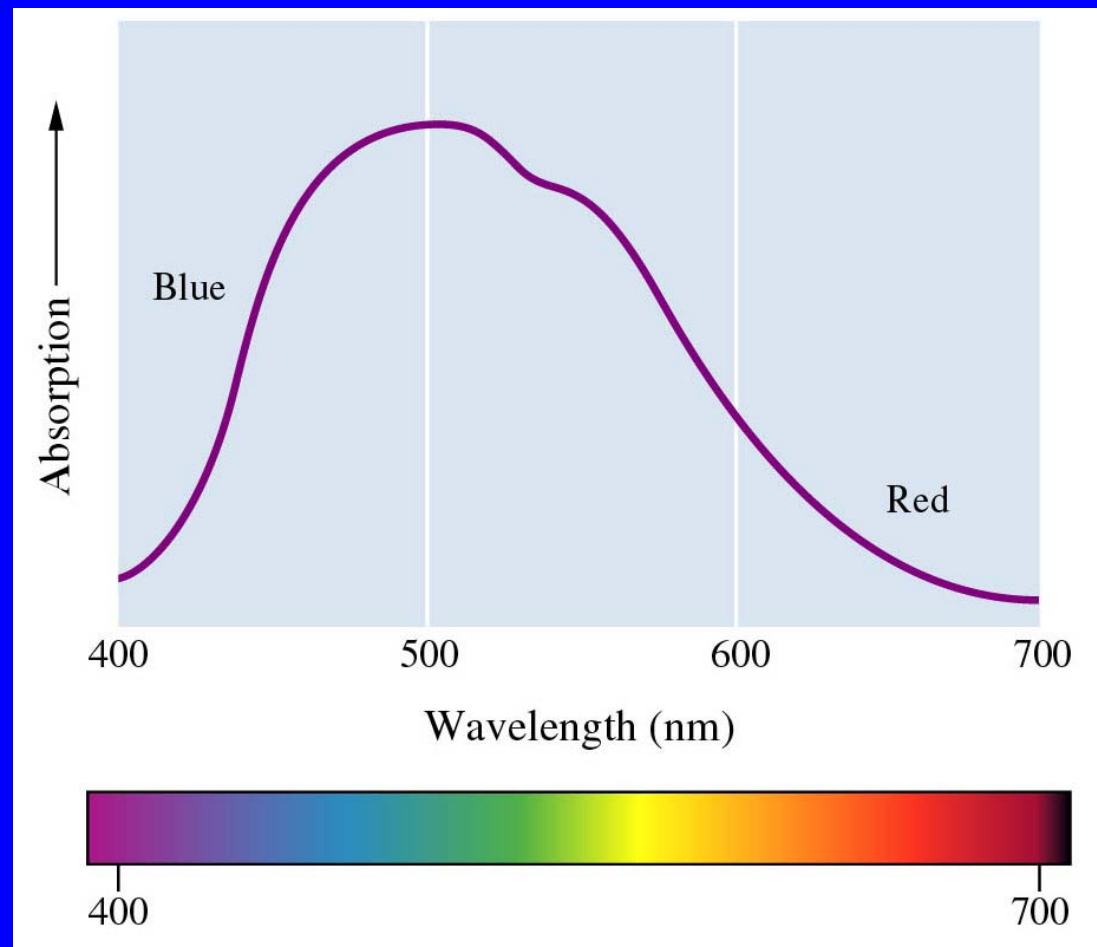
August Beer (1825-1863)

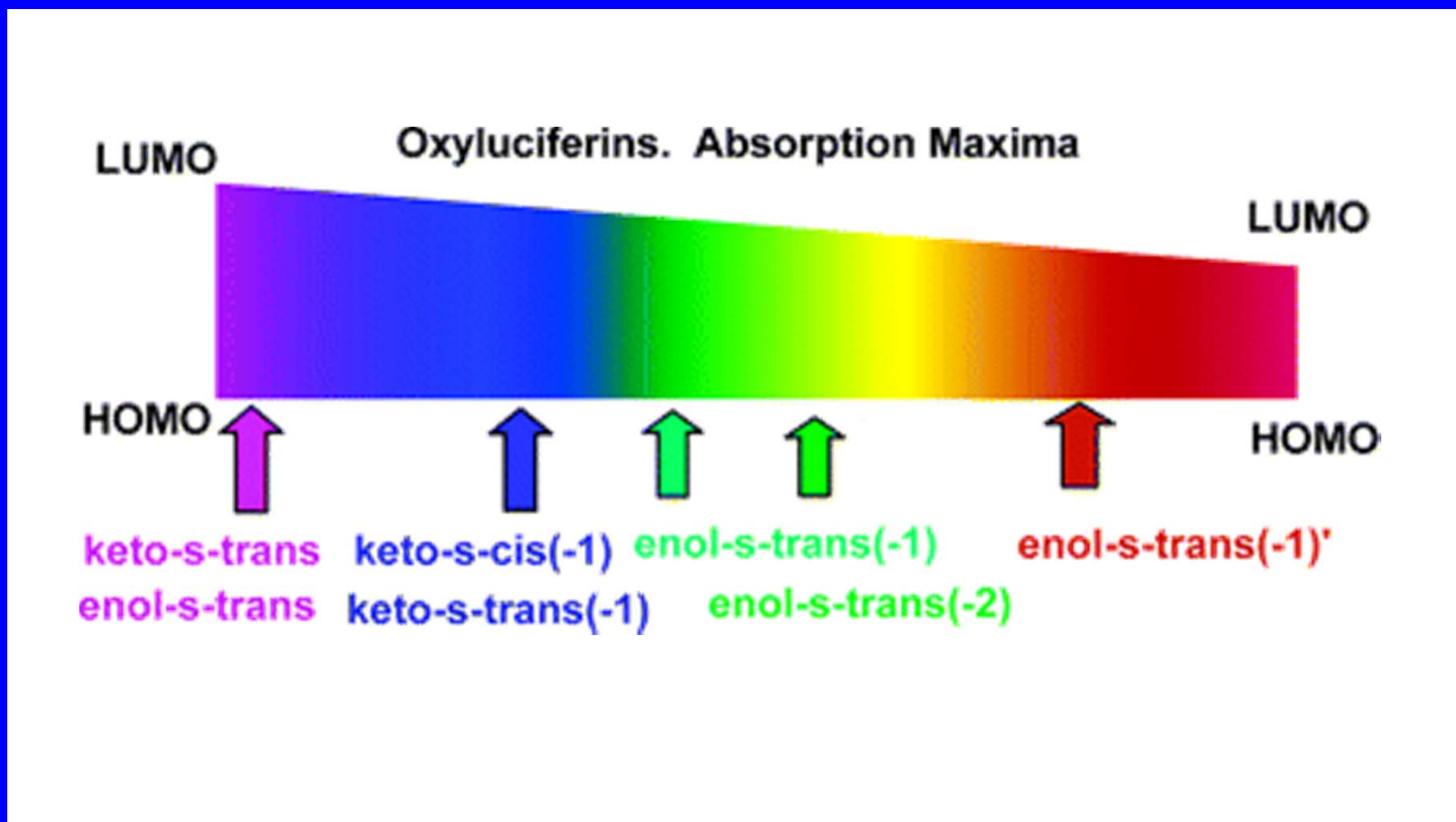
$$\% \text{ Transmittance} = (I / I_0) 100$$

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



# 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