

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně

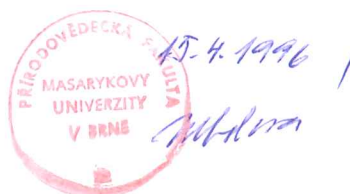
katedra teoretické a fyzikální chemie

Didaktika kvalitativní teorie MO & pojem hypervalence

diplomová práce

duben 1996

Markéta Bauchnerová



3 Orbitální interakce

Tato kapitola je věnována základům popisu elektronové struktury molekul v rámci kvalitativní teorie molekulových orbitalů. V úvodu se zaměříme na pojem *orbital (jednoelektronová vlnová funkce)*. Čtenář si přitom může zvolit jednu ze dvou úrovní výkladu:

- Odstavec 3.1 shrnuje převážně středoškolské znalosti, nutné pro pochopení dalšího textu na jeho základní úrovni.

- Pro čtenáře, kterého kromě chemických aplikací zajímá i fyzikální podstata vlnové funkce, je veden výklad v dodatku 5.1. Nejdříve jsou stručně formulovány postuláty kvantové mechaniky a s jejich pomocí se potom zavádí popis elektronového obalu atomů a molekul.

3.1 Vlnová funkce

Podle kvantové mechaniky je stav elektronu v atomu nebo molekule v daném čase určen *vlnovou funkcí* Ψ . To znamená, že veškerou informaci o elektronu je třeba hledat ve vlnové funkci elektronu. Ψ je (obecně komplexní) funkcí tří souřadnic v prostoru.

Vlnová funkce elektronu v atomu se nazývá *atomový orbital (AO)*, vlnová funkce elektronu v molekule se nazývá *molekulový orbital (MO)*. Každý

atomový orbital je popsán čtveřicí *kvantových čísel*. *Molekulové orbitaly* se později naučíme popisovat podle jejich *symetrie*.

V atomech a molekulách se většinou vyskytuje více elektronů, které vzájemně interagují. Popis elektronového obalu pomocí několika vzájemně nezávislých (jednoelektronových) vlnových funkcí tuto skutečnost nevystihuje a je nutně přibližný. Nicméně se často používá a také v tomto textu z něj budeme vycházet.

Vlnovou funkci popisující stav elektronu lze stanovit řešením tzv. Schrödingerovy rovnice, ve které vystupuje potenciálové pole působící na elektron (elektrické pole tvořené náboji jádra a náboji všech ostatních elektronů).

Mnohem podstatnější než způsob stanovení vlnové funkce je pro nás její *interpretace*. Samotná vlnová funkce přímý fyzikální význam nemá - nedá se pozorovat ani měřit. Naproti tomu čtverec absolutní hodnoty vlnové funkce určuje *hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu*. (O elektronu nelze říci, že se v nějakém místě v prostoru *jistě* nachází. Fyzikálně nepřesně řečeno: elektron je v prostoru "rozmazán".)

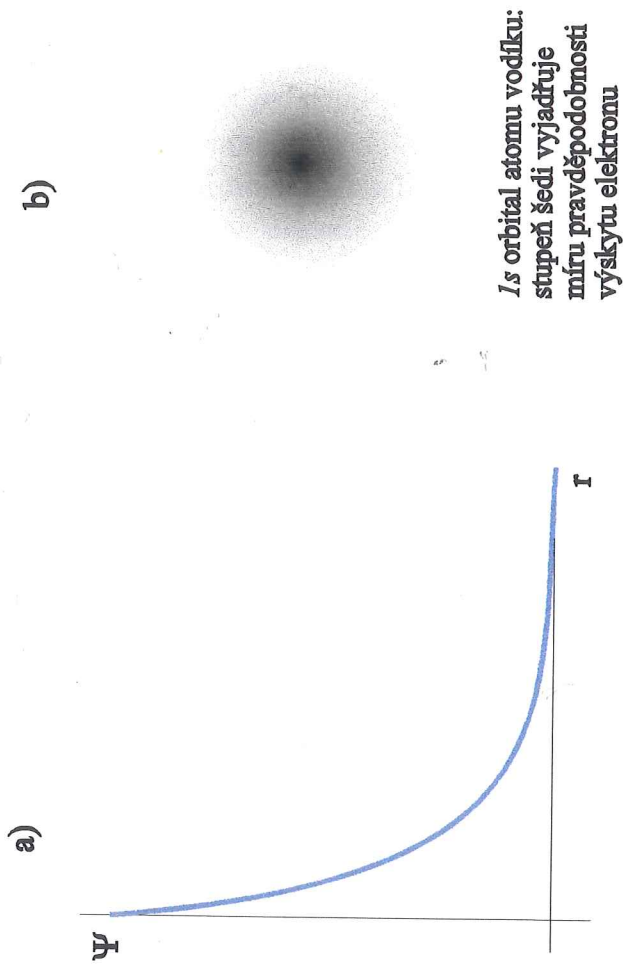
Je-li například v jednom bodě hodnota vlnové funkce Ψ rovna číslu 0.1 a v jiném bodě číslu -0.2, je pravděpodobnost nalezení elektronu ve velmi malé části prostoru v okolí prvního bodu čtyřikrát menší než pravděpodobnost jeho nalezení ve stejném objemu umístěném v okolí druhého bodu.

Tuto tzv. *Bornovu pravděpodobnostní interpretaci vlnové funkce* si ilustrujeme na příkladě orbitalu *1s* atomu vodíku. Hodnota této vlnové funkce závisí pouze na vzdálenosti od jádra. Na obrázku 3.1 je ukázána tato závislost, stínování vyjadřuje elektronovou hustotu v závislosti na vzdálenosti od jádra. Elektronová hustota směrem od jádra (exponenciálně) klesá.

Důležitou charakteristikou vlnové funkce je její *znaménko* v různých částech prostoru. Pro orbital *1s* je toto znaménko v celém prostoru stejné, pro orbitaly *2p* je v jednom poloprostoru kladné a ve druhém záporné. Pro další orbitaly je situace znáorněna na obrázku 5.1 v dodatku 5.1.

Mezi atomovými a molekulovými orbitaly je jeden podstatný rozdíl, který dal vzniknout samostatné *teorii molekulových orbitalů*. Na obrázku 5.1 je vidět, že v atomových orbitalech je elektronová hustota soustředěna vždy v okolí (jednoho) jádra. Molekuly mají více jader a molekulový orbital může nabývat význačných hodnot v okolí několika, často všech jader molekuly.

Obrázek 3.1

Graf radiální funkce orbitálu $1s$
atomu vodíku

Proto říkáme, že MO jsou *vícecenterní* nebo *delokalizované* a že popis pomocí molekulových orbitalů je *popis delokalizovaný*.

Pro každý atom a každou molekulu existuje nekonečně mnoho *přípustných* vlnových funkcí (t.j. těch vlnových funkcí, které mohou popisovat stav elektronu). V konkrétním případě je v molekule několik elektronů. O vlnových funkcích, které popisují stavy těchto elektronů, říkáme, že *jsou obsazené*. O zbylých orbitalech říkáme, že jsou *neobsazené*. Jeden atomový nebo molekulový orbital může popisovat stav nejvýše *dvou* elektronů s opačnými spiny (tedy *může být obsazen nejvýše dvěma elektrony s opačnými spiny*, tzv. *Pauliho princip*).

Podle *výstavbového principu* je v *základním stavu* atomu nebo molekuly (t.j. ve stavu s minimální celkovou energií) obsazen příslušný počet energeticky nejnižší ležících orbitalů. Toto pravidlo nemusí určovat obsazení orbitalů jednoznačně v případě, že několika (n) orbitalům přísluší stejná hodnota energie (říkáme, že tato hodnota energie je *n -násobně degenerovaná*). Podle tzv. *Hundova pravidla* je pak energeticky nejvýhodnější obsazení, při němž je maximální počet orbitalů příslušejících nejvyšší energetické hladině obsazen pouze jedním elektronem, přičemž všechny elektrony mají stejný spin.

3.2 Vlnové funkce molekul jako lineární kombinace atomových orbitalů

3.2.1 Aproximace LCAO

Řešení Schrödingerovy rovnice pro molekulové orbitály je mnohem složitější než v případě atomových orbitalů. Velmi často se proto používá tzv. *aproximace LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*: lineární kombinace atomových orbitalů).

Základní myšlenku aproximace demonstrujeme na popisu stavu elektronu v iontu H_2^+ . Předpokládejme nejprve, že vzdálenost H-H je hodně velká. Nachází-li se elektron v těsné blízkosti jednoho z jader, pocítuje potenciál druhého jádra jen velmi málo (potenciál je nepřímo úměrný vzdálenosti od jádra). *V blízkosti prvního jádra* se tedy potenciální energie elektronu blíží potenciální energii elektronu v izolovaném atomu vodíku. Řešení Schrödingerovy rovnice v této části prostoru bude proto velmi blízké orbitalu

$1s_1$. ($1s_1$ zde značí orbital $1s$ prvního z atomů vodíku, $1s_2$ bude značit orbital $1s$ druhého atomu vodíku.) Stav elektronu v blízkosti druhého jádra bude velmi dobře popsán orbitalem $1s_2$, příslušným tomuto jádru. Uprostřed mezi jádry bude elektron pociťovat od obou jader stejný potenciál, na stavu elektronu se budou podílet oba orbitaly $1s_1$, $1s_2$ stejnou měrou. Dá se tedy usoudit, že každé řešení Ψ můžeme psát ve tvaru lineární kombinace orbitalů $1s_1$, $1s_2$:

$$\Psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2 .$$

Na začátku této úvahy jsme předpokládali, že vzdálenost atomů je hodně velká. Ve skutečnosti aproximace *LCAO* užíváme i v případě, kdy tomu tak není - při obvyklých délkách vazeb v molekule. Je třeba přiznat, že metoda *LCAO* je pak pouze přibližná.

Použití aproximace *LCAO* můžeme zdůvodnit i takto: Při zvětšování meziatomových vzdáleností v molekule až k disociaci musí každý molekulový orbital spojitě přejít v atomový orbital některého z atomů popř. v lineární kombinaci několika atomových orbitalů na identických atomech. Obrázek 3.2 ukazuje, že molekulové orbitaly konstruované aproximací *LCAO* tuto vlastnost mají. Vidíme, že již pro $r_{H-H}=3\text{\AA}$ jsou izoplochy vlnové funkce zrakem nerozlišitelné od izoploch dvou izolovaných orbitalů $1s$.

Ze všech (nekonečně mnoha) atomových orbitalů je v chemii pozornost věnována zejména valenčním orbitalům. Podobně je tomu v případě molekulových orbitalů. Budeme je hledat ve tvaru

$$\Psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n, (*)$$

kde $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ jsou valenční atomové orbitaly jednotlivých atomů molekuly a c_1, c_2, \dots, c_n koeficienty. V tom spočívá metoda *LCAO* pro složitější molekuly. Stanovení koeficientů umožňuje tzv. variační metoda, která je základem většiny kvantověchemických výpočtů.

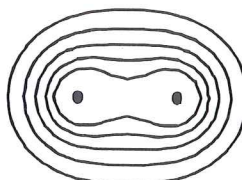
Tyto výpočty lze rozdělit do dvou skupin - na výpočty *ab initio* ("od počátku", "z prvních principů") a *semiempirické výpočty*. *Ab initio* výpočty vycházejí z úplné Schrödingerovy rovnice a (jak napovídá název) jediný vstupní údaj představují protonová čísla atomů. *Semiempirické* výpočty se od *ab initio* výpočtů liší tím, že počítají se zjednodušeným potenciálovým polem a do výpočtu vstupují experimentální data (např. ionizační potenciály atomů). Klasickým příkladem je *Hückelova metoda MO pro konjugované uhlovodíky*.

Obrázek 3.2 MO molekuly H_2 v závislosti na délce vazby

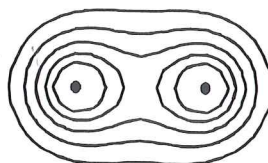
Znázorněny jsou řezy izoploch VF o hodnotách
(směrem od vnějších kontur k vnitřním):
0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35.

S rostoucí vzdáleností jader se izoplochy VF
blíží izoplochám dvojice separovaných $1s$ orbitalů

$r_{H-H} = 0.7 \text{ \AA}$
(skutečná délka vazby)



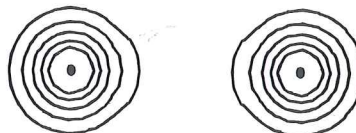
$r_{H-H} = 1.0 \text{ \AA}$



$r_{H-H} = 1.5 \text{ \AA}$



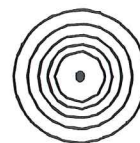
$r_{H-H} = 2.0 \text{ \AA}$



$r_{H-H} = 3.0 \text{ \AA}$



řezy izoploch orbitalu $1s$ atomu vodíku



Jejím rozšířením, použitelným pro organické i anorganické molekuly, je tzv. *metoda EHT (Extended Hückel Theory)*, v rámci které byly (není-li uvedeno jinak) provedeny výpočty, jejichž výsledky jsou prezentovány v této práci v této práci.

Pro kvalitativní i kvantitativní diskuzi velikostí koeficientů v součtu (*) je podstatný pojem *překryv orbitalů*, kterému je věnován následující odstavec.

3.2.2 Překryv orbitalů

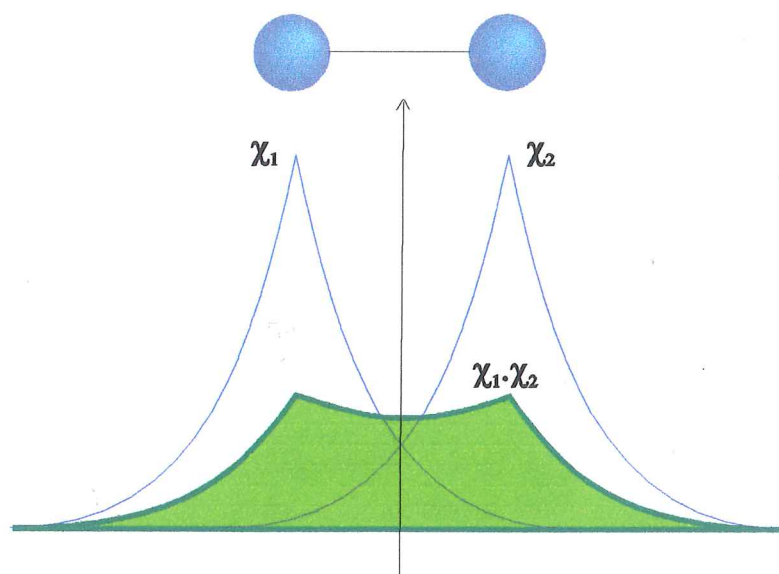
Pro dvojici orbitalů χ_μ, χ_ν je překryvový integrál $S_{\mu\nu}$ (zkráceně překryv) definován takto:

$$S_{\mu\nu} = \int_{(V)} \chi_\mu^* \chi_\nu dV.$$

Zde χ_μ^* značí tzv. *funkci komplexně sdruženou k funkci χ_μ* . V kvantové chemii se většinou daří zvolit funkce *reálné*. Nebudeme proto dále symbol pro komplexně sdruženou funkci používat. Písmeno V pod symbolem integrálu značí integraci přes celý prostor. Překryvový integrál může nabývat hodnot od -1 do 1.

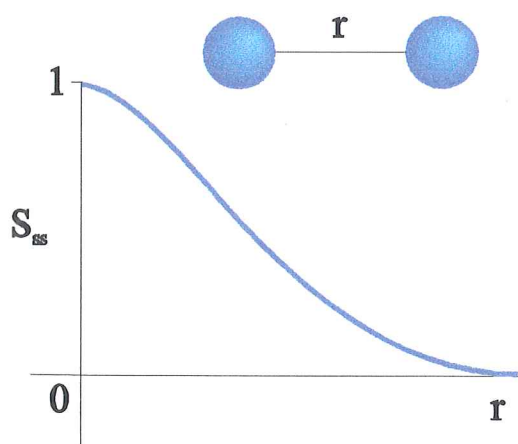
Definice překryvového integrálu je poměrně náročná na pochopení. Její význam proto ilustrujeme na obrázku 3.3. Představme si, že na ose x souřadného systému je umístěna dvojice atomů vodíku. Na obrázku jsou znázorněny závislosti orbitalů $1s$ těchto atomů (χ_1, χ_2) na x -ové souřadnici a také graf součinu $\chi_1 \cdot \chi_2$. Obsah vybarvené plochy pod grafem funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ je číselně roven integrálu z funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ v mezích od $-\infty$ do ∞ a je úměrný tedy překryvovému integrálu. (Obrázek slouží pro ilustraci pojmu. Abychom dostali hodnotu S_{12} , museli bychom součin integrovat ještě ve zbývajících dvou směrech.)

Vidíme, že funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ nabývá hodnot podstatně odlišných od nuly pouze v oblasti, ve které se od nuly podstatně liší obě funkce χ_1, χ_2 . Všimněme si, že součin klesá k nule rychleji než jednotlivé funkce.

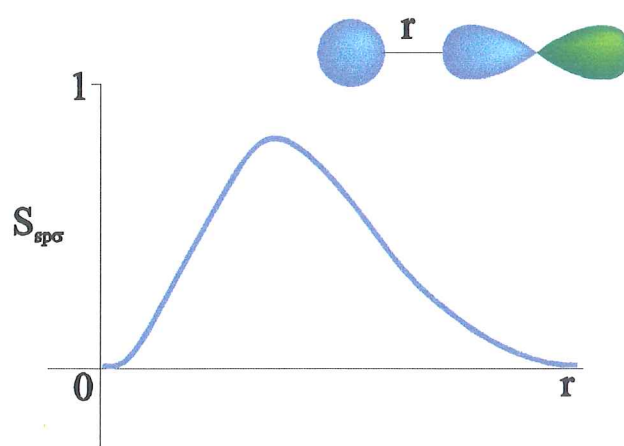
Obrázek 3.3 Překryv dvou atomových $1s$ orbitalů

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 $+\infty$.

Obrázek 3.4



Obrázek 3.5



Kdybychom podobný obrázek nakreslili například pro dvojnásobnou vzdálenost jader atomů vodíku, byla by také maxima funkcí χ_1, χ_2 od sebe dvojnásobně vzdálena. V každém bodě osy x by byla alespoň jedna z funkčních hodnot χ_1, χ_2 blízká nule, tedy i hodnota funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ by byla téměř nulová pro všechna x . Graf funkce $\chi_1 \cdot \chi_2$ by téměř splýval s osou x a obsah vyšrafované plochy by byl velmi malý.

Kdyby naopak byla jádra (a tím i maxima funkcí χ_1, χ_2) hodně blízko, byly by pro relativně velké rozmezí x obě hodnoty χ_1, χ_2 podstatně větší než nula a hodnota překryvového integrálu by byla velká.

Překryvový integrál dvou orbitalů 1s atomů vodíku tedy klesá s rostoucí vzdáleností atomů (tato závislost je schematicky znázorněna na obrázku 3.4). Dá se říci, že je mírou překryvu orbitalů v běžném slova smyslu.

Obecně je závislost překryvového integrálu na vzdálenosti interagujících orbitalů složitější. Pro interakci orbitalu $1s$ a orbitalu $2p$ situaci (opět schematicky) znázorňuje obrázek 3.5. Barva izoplochy vyjadřuje znaménko vlnové funkce.

Vidíme, že při velké blízkosti jader atomů se hodnota překryvu blíží k nule. S rostoucí vzdáleností velikost překryvu nejprve vzrůstá a potom opět klesá. To souvisí s tím, že orbital typu p má v jedné části prostoru kladné znaménko a ve druhé části prostoru znaménko záporné, zatímco orbital typu s má v celém prostoru stejné znaménko. (Toto přesně platí pouze pro orbitály $1s, 2p$. Orbitály typu s a p příslušející vyšším kvantovým číslům mají také radiální uzlové plochy - viz obrázek 5.1 v dodatku 5.1. Radiální uzlové plochy a změnu znaménka VF na těchto plochách v diskuzi vazebných poměrů zanedbáváme).

Součin funkcí s a p je tedy v jedné části prostoru kladný a ve druhé záporný a tyto dva příspěvky do překryvového integrálu se od sebe odečítají - proto je jeho výsledná hodnota pro malé vzdálenosti blízká nule. S rostoucí vzdáleností jader atomů klesá překryv orbitalu s s pravým lalokem orbitalu p (který má opačné znaménko) a roste překryv s levým lalokem (který má souhlasné znaménko). Po dosažení maxima překryvového integrálu klesá i překryv se souhlasnou částí orbitalu p a překryvový integrál se opět blíží k nule.

Z obrázku 3.5 je také vidět, že překryv orbitalů s a p na jednom atomu je nulový. Poznamenejme, že nulový překryv má každá dvojice různých orbitalů na jednom atomu nebo na jedné molekule. Říkáme, že atomové (resp.

molekulové) orbitály jsou *ortogonální*. Naopak, překryvový integrál $S_{\mu\mu}$ dvou identických orbitalů na jednom atomu nebo molekule je vždy roven jedné.

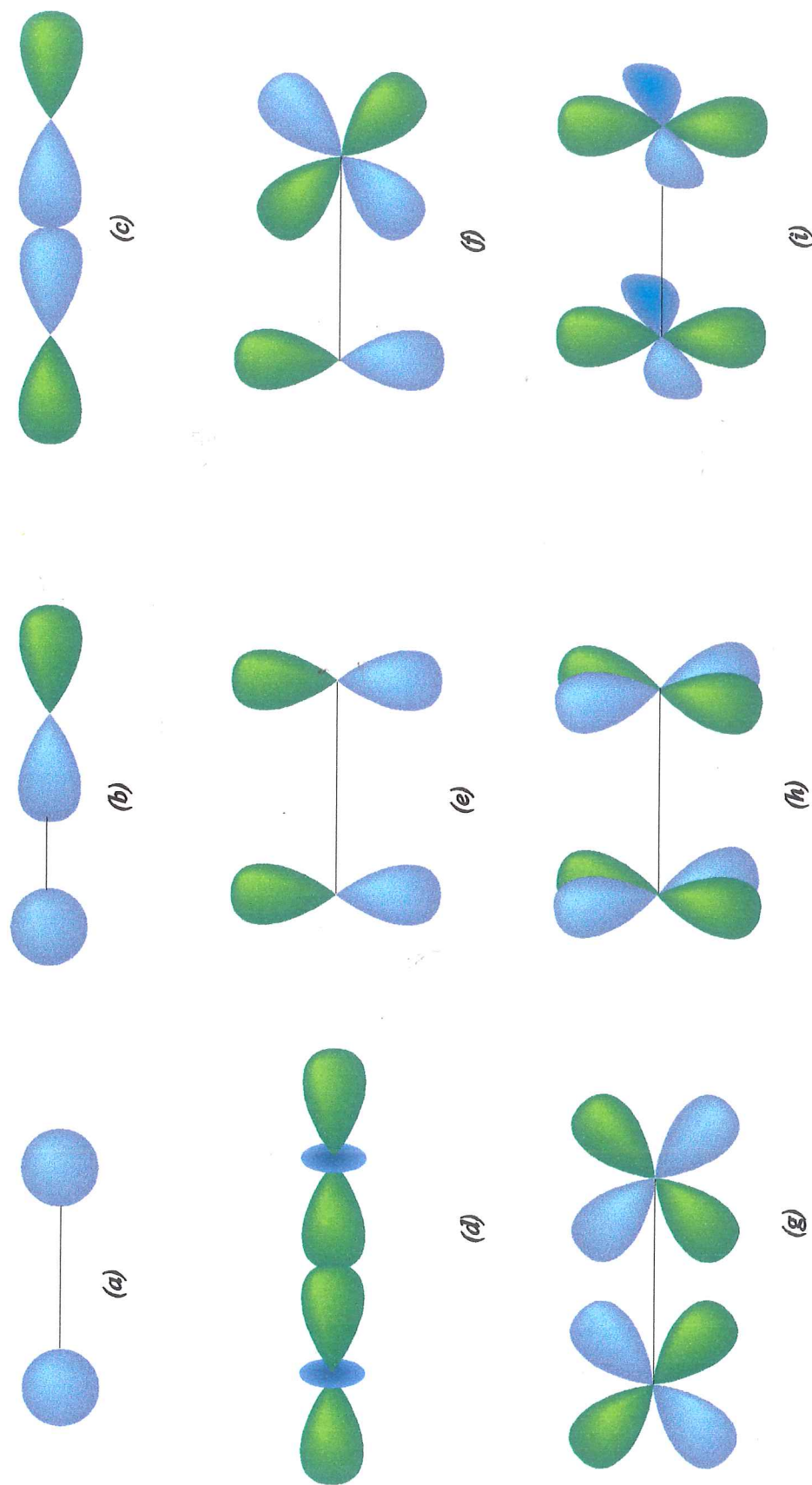
Obrázek 3.6 znázorňuje několik dvojic překrývajících se orbitalů. Při uspořádání orbitalů jako v případech (a)-(d) říkáme, že *jde o σ -překryv*, při uspořádání jako v případech (e)-(g) říkáme, že *jde o π -překryv*, při uspořádání jako v případech (h),(i) o *δ -překryv*. Ve všech znázorněných případech je hodnota překryvového integrálu kladná. Pro všechny typy překryvu bychom také mohli vždy u jednoho z interagujících orbitalů změnit znaménko a hodnota všech překryvových integrálů by potom byla záporná.

Pro kvalitativní posouzení velikosti překryvového integrálu užíváme těchto tří pravidel:

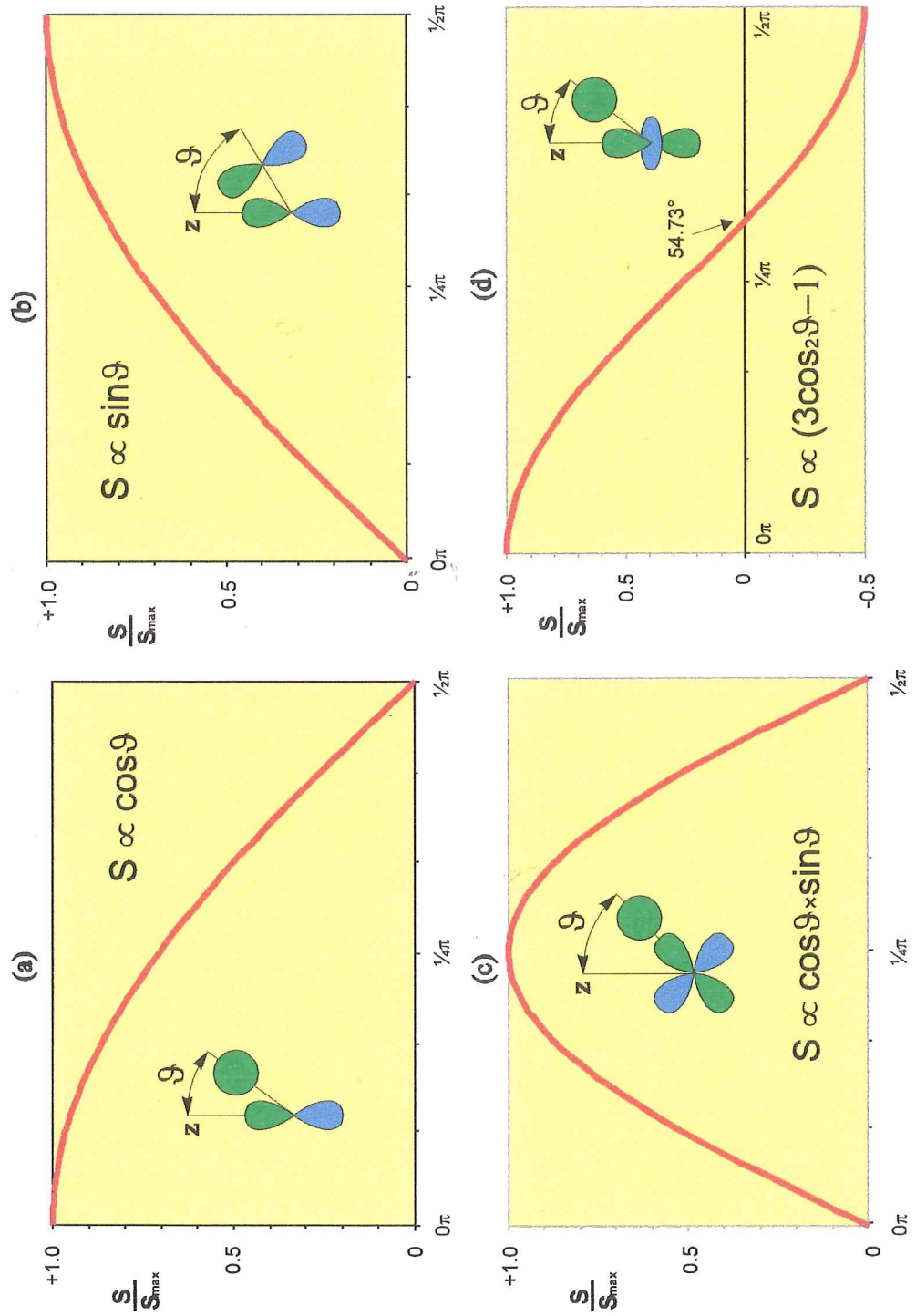
- σ -překryv je obvykle větší než π -překryv a ten je zase větší než δ -překryv, t.j. při dané vzdálenosti jader je překryvový integrál největší v případech (a)-(d), menší v případech (e)-(g) a nejmenší v případech (h),(i).
- σ -překryv dvojice p orbitalů je větší než σ -překryv jednoho s a jednoho p orbitalu a tento je zase větší než σ -překryv dvojice s orbitalů. Jinak řečeno: při dané vzdálenosti jader překryvový integrál vzrůstá od př. (a) k př. (c) na obrázku 3.6.
- Od jisté vzdálenosti počínaje klesá překryvový integrál s rostoucí vzdáleností orbitalů k nule.

Na závěr si všimněme několika grafů, které znázorňují úhlovou závislost překryvu orbitalů (viz obrázek 3.7). Průběh všech čtyř funkcí je kvalitativně pochopitelný. Zaměříme se na případ (a), na úhlovou závislost překryvu orbitalů s a p_z . Maximální hodnoty orbitalu p_z jsou soustředěny kolem osy z . V případě, že také jádro atomu orbitalu s leží na ose z , je překryv maximální. Při zvětšování úhlu ϑ od nuly do $\pi/2$ překryv orbitalů postupně klesá až k nule. Při úhlu $\pi/2$ se totiž překryv orbitalu s s kladnou částí orbitalu p rovná (až na znaménko) překryvu orbitalu s se zápornou částí orbitalu p , takže oba příspěvky do překryvového integrálu se právě vykompenzují.

Obrázek 3.6 Typy překryvu mezi atomovými orbitaly
 (a)-(d) odpovídá σ -překryvu, (e)-(g) odpovídá π -překryvu, (h),(i) odpovídá δ -překryvu



Obrázek 3.7 Úhlová závislost překryvového integrálu



3.3 Interakce dvou orbitalů

Koncept orbitální interakce si přiblížíme na jednoduchém příkladě molekuly vodíku.

3.3.1 Molekula H_2 - degenerovaná interakce

Orbitaly Ψ molekuly vodíku hledáme ve tvaru lineární kombinace orbitalů $1s$ atomů vodíku (zkráceně říkáme: "v bázi dvou orbitalů $1s$ vodíku"):

$$\Psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2 .$$

Při variačním výpočtu vycházíme z požadavku, aby energie výsledné vlnové funkce Ψ byla minimální. Odtud vyplývá soustava dvou rovnic pro tři neznámé - dva koeficienty (c_1 , c_2) a hodnotu energie (e):

$$c_1 (e_0 - e) + c_2 (\Delta_{12} - eS_{12}) = 0$$

$$c_1 (\Delta_{12} - eS_{12}) + c_2 (e_0 - e) = 0,$$

kde e_0 je energie orbitalu $1s$ atomu vodíku ($-13,6 \text{ eV}$),

e je hledaná energie molekulového orbitalu Ψ ,

Δ_{12} je tzv. *interakční integrál orbitalů* $1s_1, 1s_2$

a S_{12} je překryvový integrál orbitalů $1s_1, 1s_2$.

Interakční integrál

je definován pro dvojici atomových orbitalů χ_μ, χ_ν takto:

$$\Delta_{\mu\nu} = \int_{(V)} \chi_\mu^* \hat{H} \chi_\nu dV .$$

Zde \hat{H} je *hamiltonián systému*. Pochopení tohoto definičního vztahu je možné při znalosti základů kvantové mechaniky, s nimiž se čtenář může seznámit v dodatku 5.1. Zde se zaměříme spíše na interpretaci pojmu. Interakční integrál vyjadřuje, jak se liší energie hypotetické soustavy orbitalů χ_μ, χ_ν , které jsou od sebe nekonečně vzdáleny, od energie dvojice orbitalů

v dané molekule.

Mezi hodnotou interakčního a překryvového integrálu existuje přímý vztah:

$$\Delta_{\mu\nu} \propto -S_{\mu\nu} .$$

K tomu, aby měl interakční integrál nezanedbatelnou hodnotu, je tedy nutné, aby příslušné orbitály měly dostatečný překryv. Z tohoto vztahu také vyplývá, že pozitivní překryv (t.j. překryv orbitalů, orientovaných k sobě stejnými znaménky) způsobuje stabilizující interakci a negativní překryv (při orientaci s opačnými znaménky) způsobuje destabilizující interakci.

Postup při řešení soustavy rovnic

Obě rovnice soustavy mají nulový absolutní člen (jde o tzv. soustavu *homogenních* rovnic). Dvojice $c_1 = 0$, $c_2 = 0$ je vždy jejím řešením. Takové řešení nás ale nezajímá, protože vlnová funkce

$$\Psi = 0 \cdot 1s_1 + 0 \cdot 1s_2 = 0$$

není fyzikálně přijatelná - jí popsaný elektron by měl nulovou pravděpodobnost výskytu kdekoli v prostoru. Nenulové řešení má soustava homogenních rovnic pouze tehdy, když je *determinant* sestavený z koeficientů rovnic roven nule (k definici determinantu viz např.⁸). V našem případě dostaneme:

$$(e_0 - e)^2 - (\Delta_{12} - eS_{12})^2 = 0 .$$

To je kvadratická rovnice pro neznámou e . Rovnici upravíme využitím známého vzorce $a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$:

$$(e_0 - e + \Delta_{12} - eS_{12})(e_0 - e - \Delta_{12} + eS_{12}) = 0 ,$$

První nebo druhá závorka tedy musí být rovna nule.

Dostáváme tato řešení soustavy:

$$e_1 = \frac{e_0 + \Delta_{12}}{1 + S_{12}} , \quad e_2 = \frac{e_0 - \Delta_{12}}{1 - S_{12}} .$$

Výsledné energetické hladiny získáme po dosazení za e_0 , Δ_{12} a S_{12} do těchto vzorců. Známe již možné hodnoty energie. Po dosazení jedné každé

z nich do soustavy rovnic můžeme nalézt příslušné koeficienty. Užitím *normovací podmínky* (dodatek 5.1)

pro $e=e_1$ dostáváme:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}}$$

a pro $e=e_2$ dostáváme:

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}.$$

V prvním případě jsou oba koeficienty stejné a výsledný orbital značíme σ_g , ve druhém případě se liší pouze znaménkem, orbital označíme σ_u . (Vlnové funkce jsou označeny na základě jejich *symetrie*, což bude podrobně vysvětleno v části 3.4 a v dodatku 5.4).

Výchozí i výsledné energetické hladiny znázorníme v tzv. **interakčním diagramu** (obrázek 3.8). Na okrajích diagramu jsou vyznačeny energetické hladiny výchozích AO $1s_1, 1s_2$; uprostřed energetické hladiny výsledných MO σ_g, σ_u . Současně je u každé z energetických hladin znázorněna izoplocha absolutní hodnoty příslušné vlnové funkce o hodnotě 0.06 (tzv. 3D-reprezentace orbitalů).

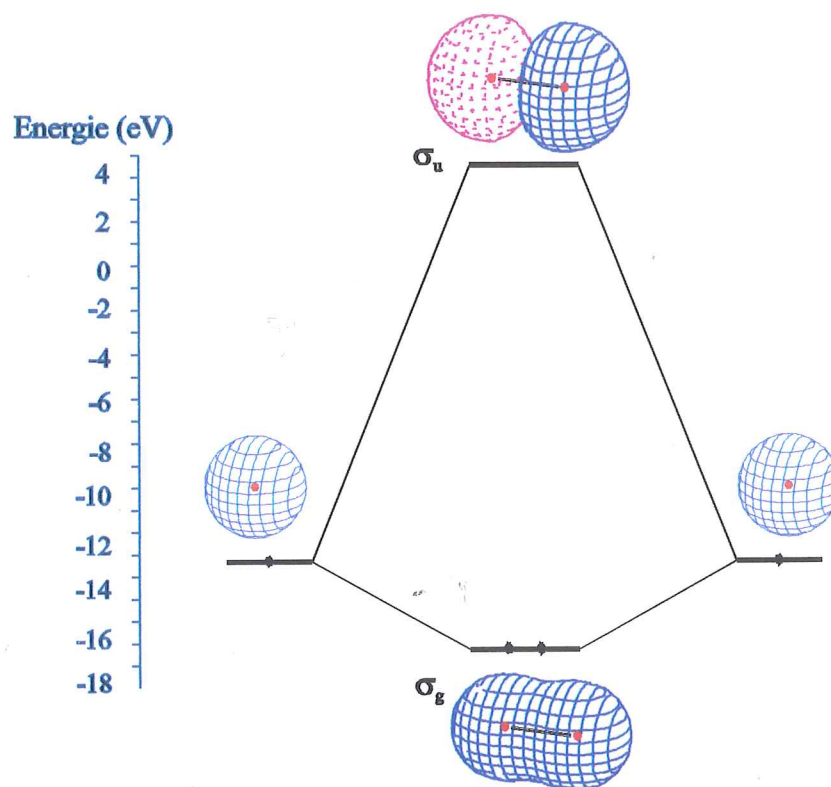
Na obrázku 3.9 jsou znázorněny řezy izoplochami atomových a molekulových orbitalů o zvolených hodnotách rovinou, obsahující obě atomová jádra (tzv. 2D-reprezentace).

To, že jsme v bázi *dvou* atomových orbitalů našli *dva* molekulové orbitály, není náhoda. Soustavy n rovnic, které při variačním výpočtu dostáváme, mají vždy právě n normovaných řešení. Tzn. interakcí n atomových orbitalů vzniká vždy n molekulových orbitalů.

Z interakčního diagramu můžeme vyčíst to, že orbital σ_g je vzhledem k orbitalu $1s$ energeticky **stabilizován**. Pokud má dvojice jader společný jeden nebo dva elektrony, a to v orbitalu σ_g , jde o stabilní konfiguraci a můžeme mluvit o **vazbě** mezi atomy. Orbital σ_g se proto nazývá **vazebný**.

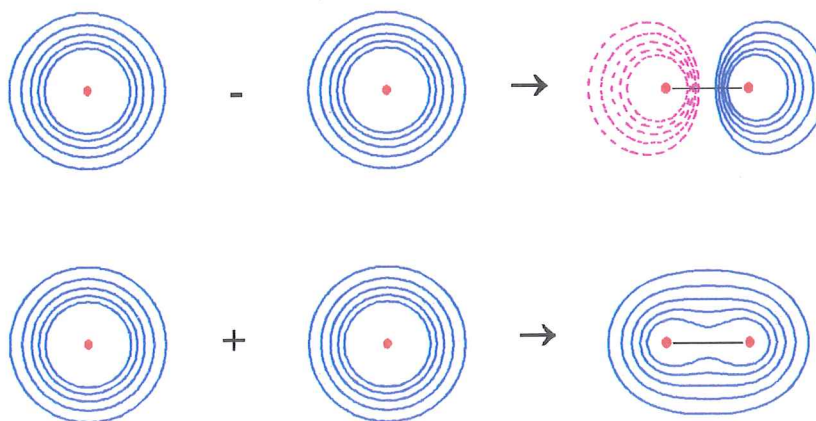
Orbital σ_u je vzhledem k orbitalu $1s$ energeticky **destabilizován**, přitom destabilizace σ_u je větší než stabilizace σ_g . Dvojice jader se dvěma elektrony v tomto orbitalu nemůže tvořit stabilní soustavu, neboť je v tomto případě energeticky výhodný rozpad molekuly na dva izolované atomy. Orbital σ_u se nazývá **antivazebný**.

Obrázek 3.8 Interakční diagram molekuly H_2
a MO ve 3D-representaci



Obrázek 3.9 MO molekuly H_2 jako lineární kombinace
orbitalů $1s$ atomů H ve 2D-representaci

*Znázorněny jsou řezy izoploch VF o hodnotách:
0.15 0.20 0.25 0.30 a 0.35
rovinou, v níž leží obě atomová jádra*



Energetická stabilizace (resp. destabilizace) molekulových orbitalů vůči atomovým orbitalům je vždy tím větší, čím větší je hodnota S_{12} .

Všimněme si blíže rozdílu mezi vazebným a antivazebným orbitalem. *Vazebný orbital vzniká pozitivním překryvem (t.j. překryvem orbitalů se stejnými znaménky). Elektronová hustota v prostoru mezi jádry tím vzrůstá. Antivazebný orbital vzniká negativním překryvem (překryvem orbitalů s opačnými znaménky). Elektronová hustota v prostoru mezi jádry klesá. Rovina která prochází středem spojnice jader a je na tuto spojnici kolmá se nazývá uzlová rovina orbitalu. V jednom z poloprostorů určených touto rovinou je hodnota vlnové funkce kladná a ve druhé záporná. V uzlové rovině je hodnota vlnové funkce nulová.*

Koeficienty c_1, c_2 v případě molekuly H_2 můžeme určit i bez použití variační metody: Je-li

$$\Psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2 ,$$

pak pro hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu platí:

$$\Psi^2 = c_1^2 1s_1^2 + c_2^2 1s_2^2 + 2c_1 c_2 1s_1 1s_2 . \quad (*)$$

Obě atomová jádra jsou v molekule H_2 rovnocenná, pravděpodobnost nalezení elektronu v blízkosti jednoho jádra musí být tedy stejná jako v ekvivalentním bodě u druhého jádra. Odsud a z rovnice (*) plyne:

$$c_1^2 = c_2^2 .$$

Tato rovnice má 2 řešení : $c_1 = c_2$, $c_1 = -c_2$.

Získáváme tedy MO

$$\Psi_1 = c_a(1s_1 + 1s_2) , \quad \Psi_2 = c_b(1s_1 - 1s_2) .$$

Užitím normovací podmínky vypočítáme hodnoty koeficientů c_a a c_b :

$$c_a = \pm \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} , \quad c_b = \pm \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}} .$$

Znaménka koeficientů jsou libovolná, neboť přímý fyzikální význam má pouze $|\Psi|^2$. Obvykle se v obou případech volí znaménko "+". Vidíme, že jsme touto úvahou získali stejné hodnoty koeficientů jako při variačním výpočtu.

3.3.2 Vliv počtu elektronů při orbitální interakci

Pokud nyní do výsledných MO molekuly H_2 rozmístíme elektrony (podle Pauliho principu a výstavbového principu), budeme moci odhadnout velikost celkové interakční energie ΔE interakce orbitalů $1s_1, 1s_2$.

Pro každý obsazený molekulový orbital můžeme vypočítat, jak se energie elektronového páru (popř. jediného elektronu) v tomto MO liší od energie páru (elektronu) v atomových orbitalech, jejichž interakcí MO vznikl. Tento rozdíl nazveme *interakční energie připadající na molekulový orbital*.

Interakcí několika (v našem případě dvou) AO vzniká, jak víme, příslušný počet (v našem případě dva) MO. Energie příslušné orbitální interakce (= rozdíl úhrnné energie elektronů ve výsledných MO a v původních AO, které se interakce účastnily) je přibližně rovna součtu interakčních energií připadajících na jednotlivé MO.

Budeme se zabývat tím, jaká je celková energie orbitální interakce v případě, že se interakce dvou atomových $1s$ orbitalů vodíku účastní žádný, jeden, dva, tři nebo čtyři elektrony.

Degenerovanou interakcí dvou atomových orbitalů vzniká jeden stabilizovaný a jeden destabilizovaný MO. Tato *stabilizace (resp. destabilizace) se projevuje až v okamžiku, kdy se orbitální interakce účastní elektrony*. Energie příslušející molekulovému orbitalu se totiž realizuje jako energie elektronu v tomto orbitalu. Pouze v případě, kdy se interakce účastní elektrony, můžeme porovnávat jejich energii ve výchozích a výsledných orbitalech. *V opačném případě je celková energie orbitální interakce nulová.*

Jeden elektron v molekulárním iontu H_2^+ se v základním stavu (o jiných stavech nebude v tomto textu řeč) nachází v orbitalu σ_g . Víme, že σ_g je oproti $1s$ stabilizován, interakční energie připadající na orbital σ_g ($E(\sigma_g) - E(1s)$) je tedy záporná. Molekulový orbital σ_g přispívá k vazbě v iontu.

Interakce dvou orbitalů, již se účastní jeden elektron, je stabilizující.