

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

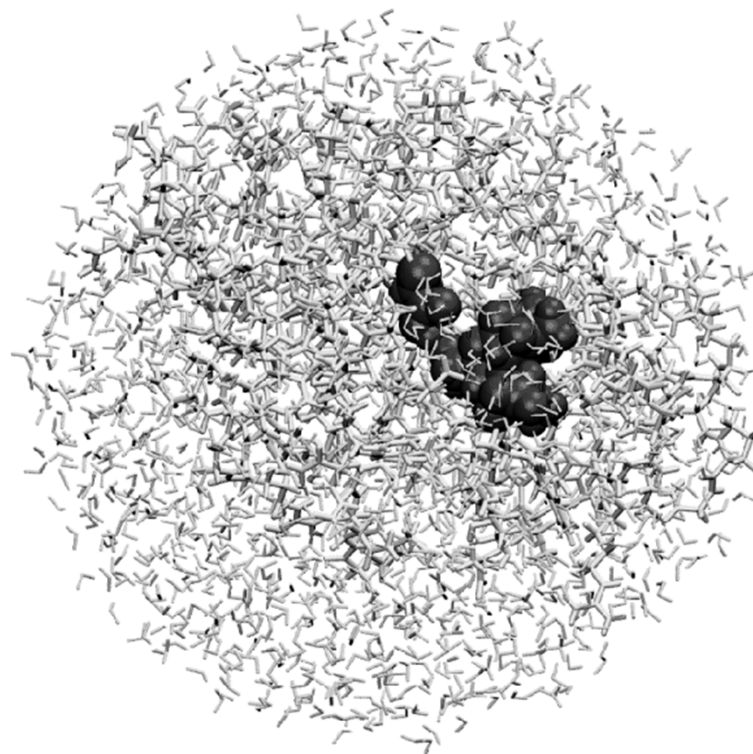
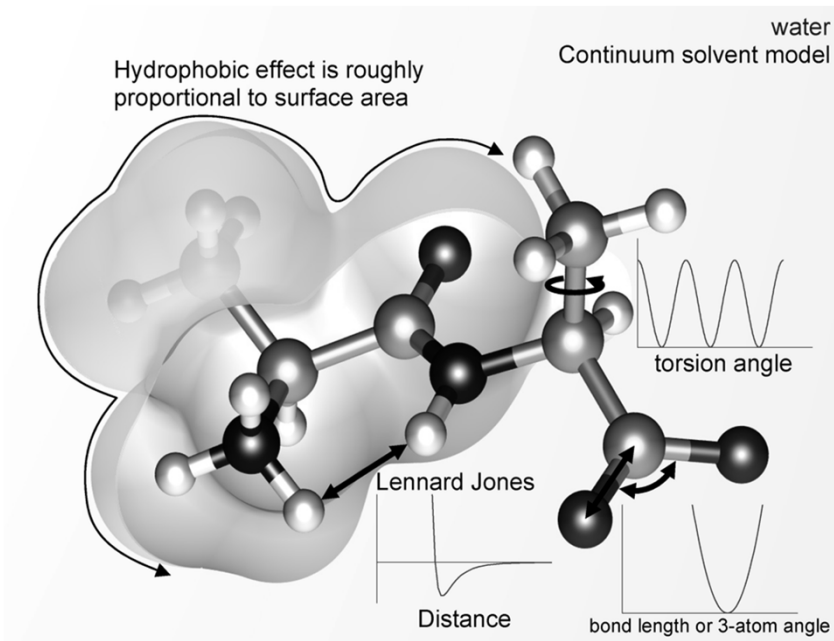
Jádra – klasická Newtonova mechanika, popis celkové energie systému (10 000 atomů) jen na základě polohy jader, chování elektronů nepopisuje (chemická vazba = pružina), Molekulová mechanika – silové pole, Molekulová dynamika

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

T = kinetická energie

V = potenciální energie

Molekulová mechanika

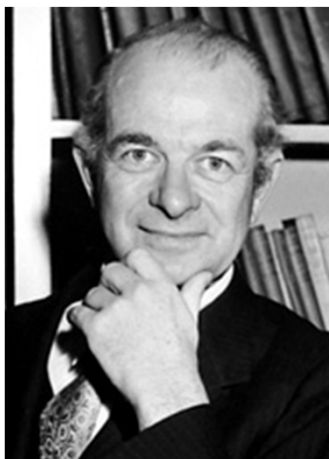


$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i < j} \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i < j} \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\
 & + \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{angles}}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

VB versus MO

Teorie valenčních vazeb (VB)

Teorie molekulových orbitalů (MO)

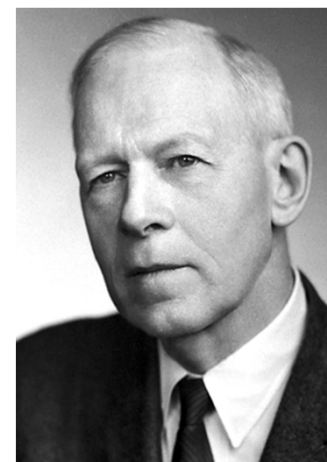


Linus Pauling

(1901 - 1994)

NP za chemii 1954, za mír 1963

Lokalizované vazby



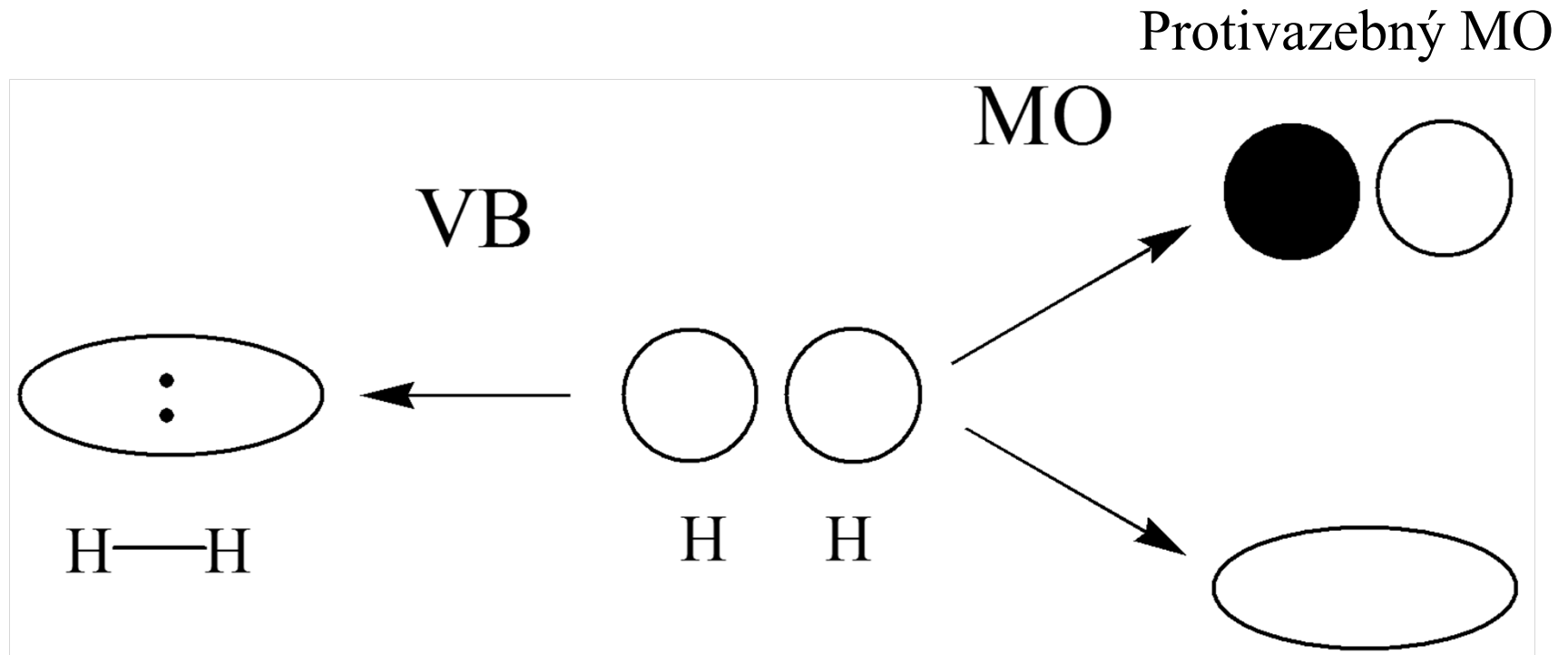
Robert S. Mulliken

(1896 - 1986)

NP za chemii 1966

Delokalizované vazby ³

Rozdíl mezi VB a MO



Teorie Molekulových Orbitalů (MO)

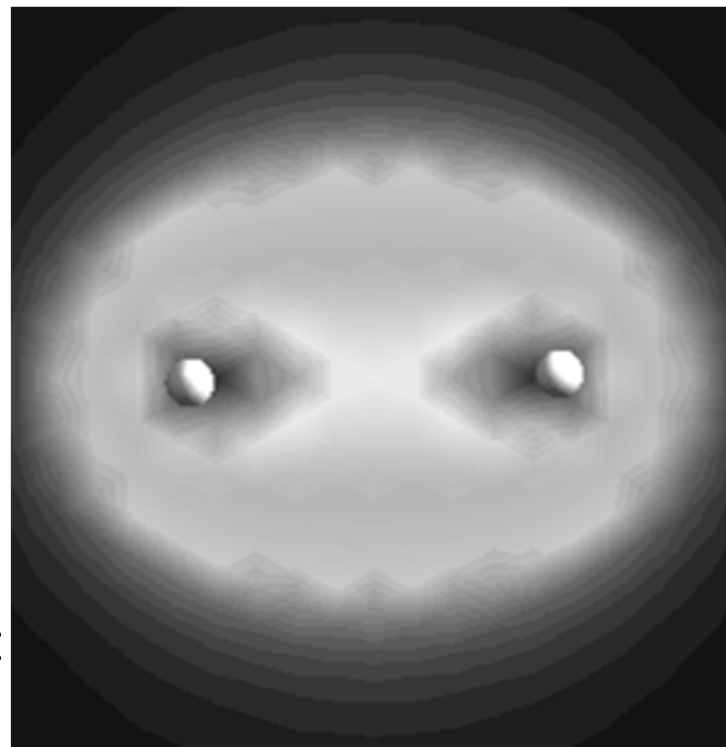
Kombinace **atomových** orbitalů na **všech atomech** v molekule

- Vhodná symetrie
- Vhodná (podobná) energie

Z n AO vytvoříme n MO

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

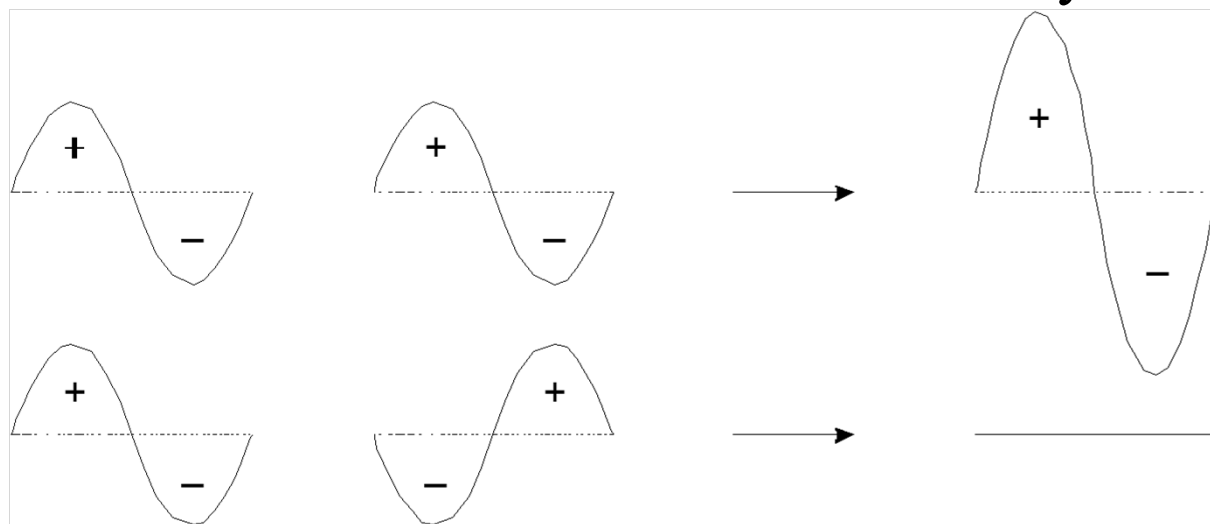
Stejně i pro víceatomové: BF_3 , CH_4 ,....



Vazebný MO v molekule H_2

Interference vlnových funkcí

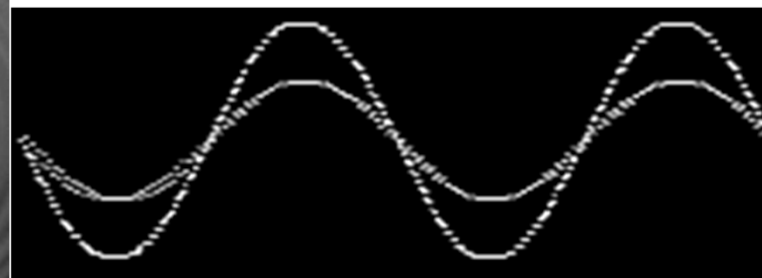
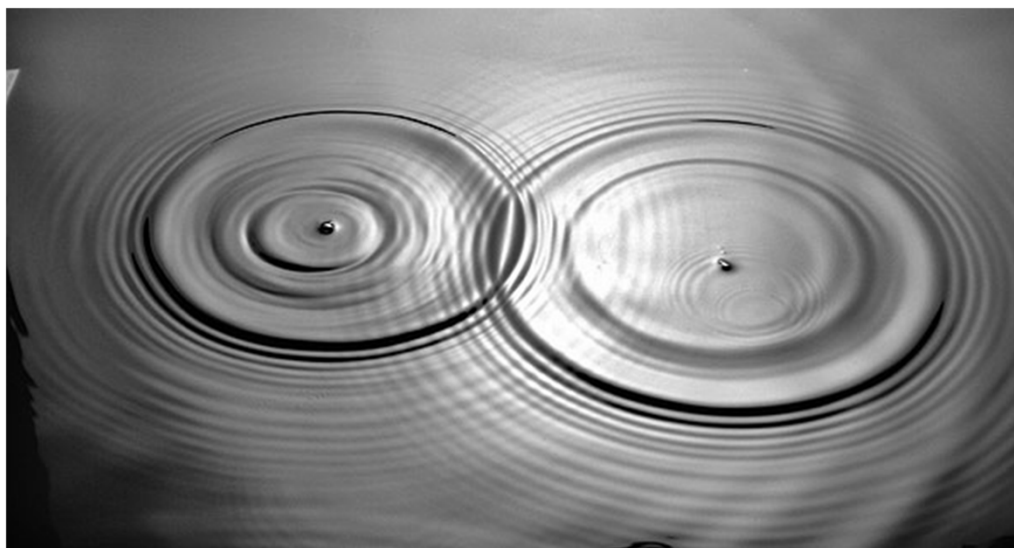
Konstruktivní



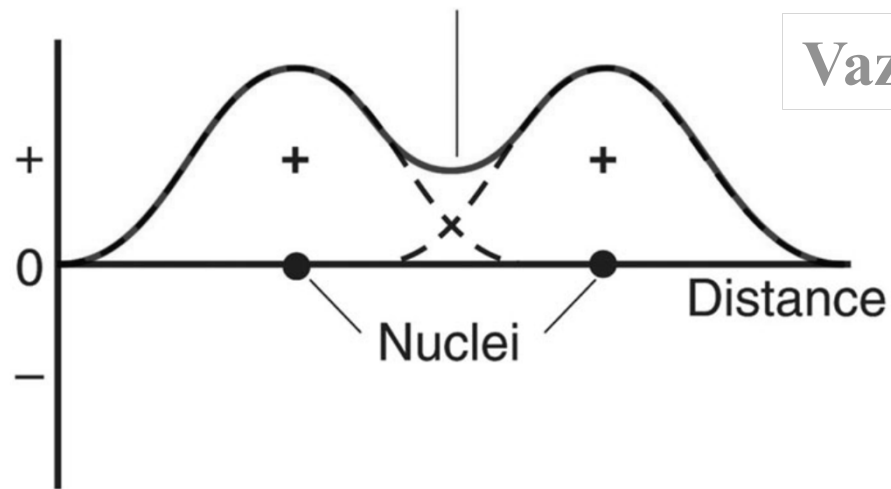
Vazebný MO

Destruktivní

Protivazebný MO



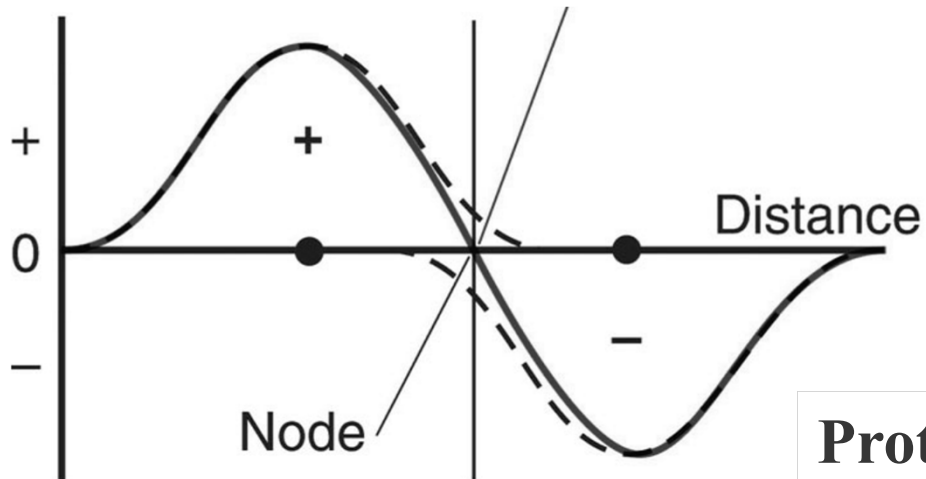
LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů



Vazebný MO

Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) se stejným znaménkem

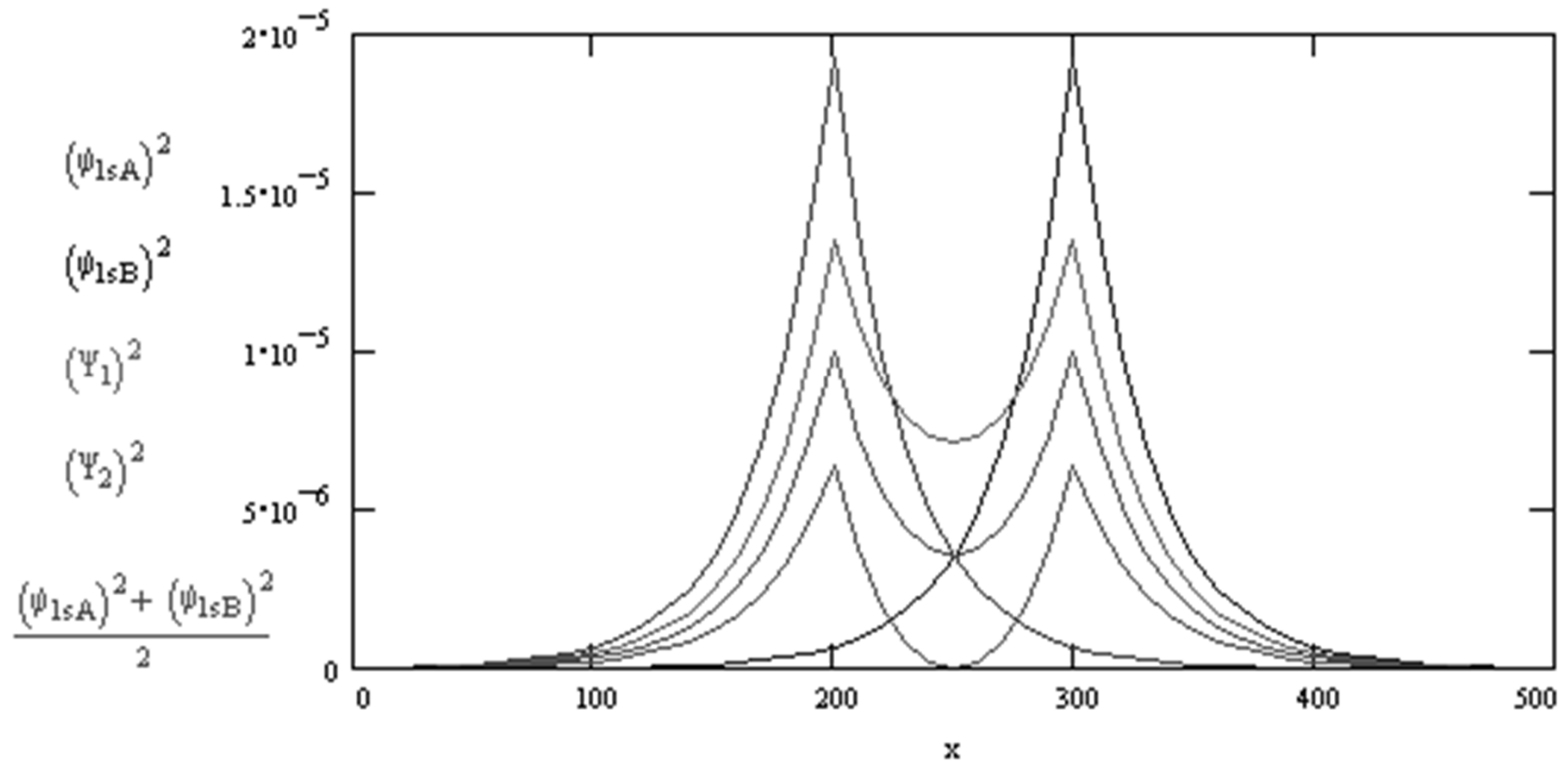
$$\Psi = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$
$$\Psi^* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$



Protivazebný MO

Kombinace dvou vlnových funkcí (orbitalů) s opačným znaménkem

LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů

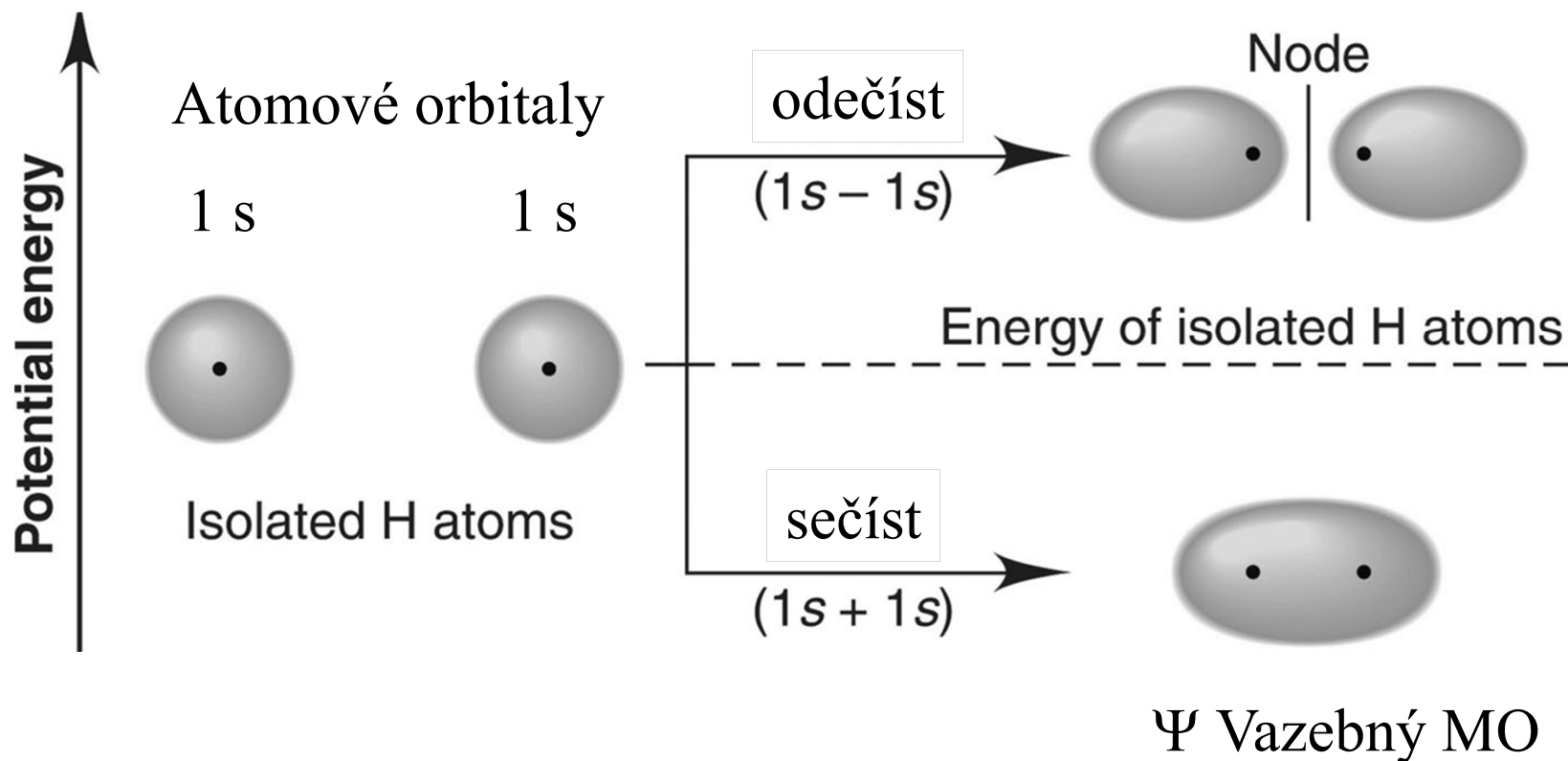


LCAO = Lineární kombinace atomových orbitalů

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

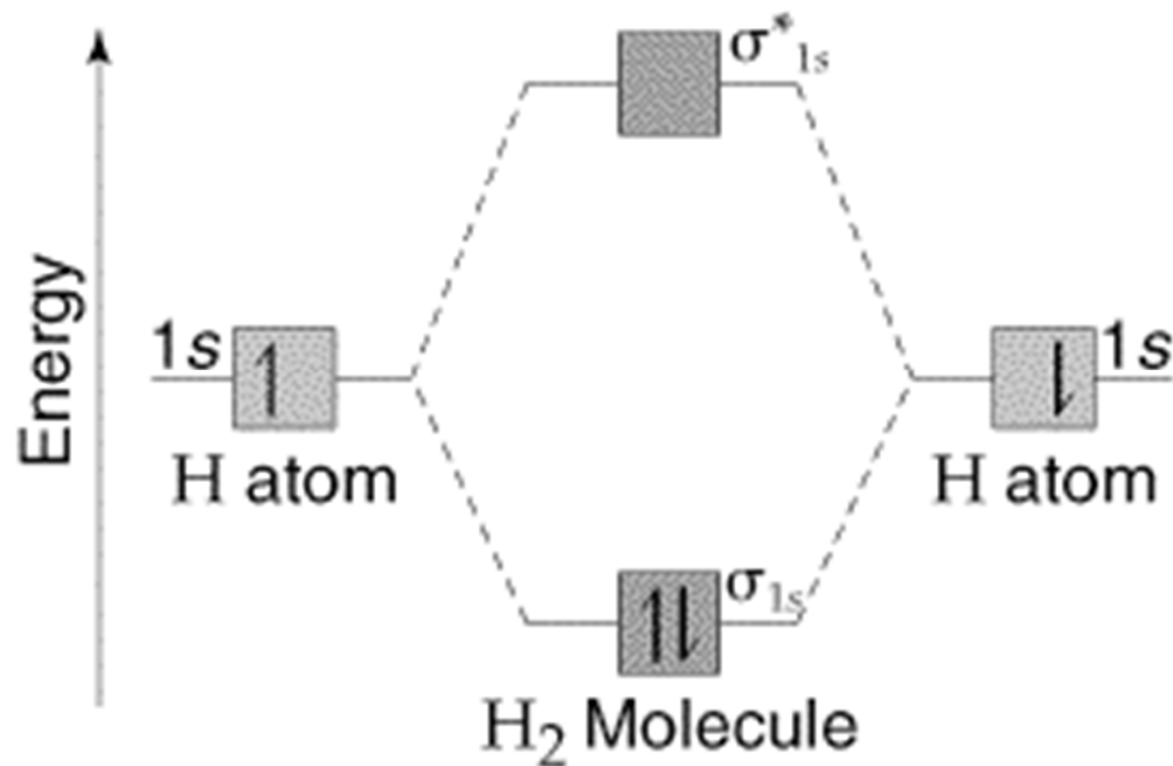
$$\Psi^* = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B$$

Ψ^* Protivazebný MO

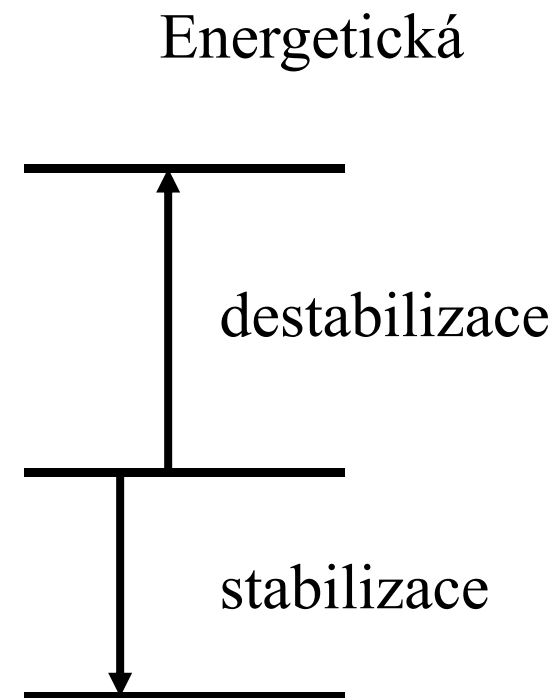


Počet MO = počet AO

Ψ^* Protivazebný MO ● ○

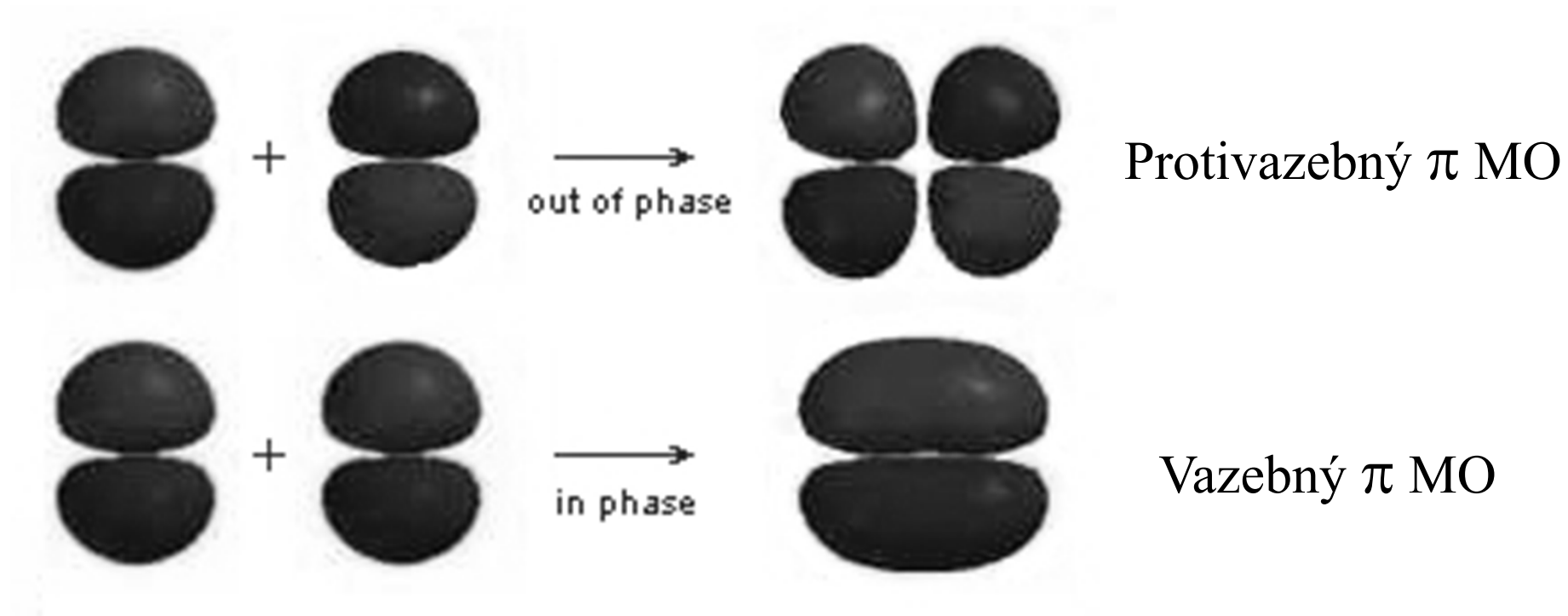


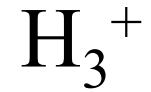
Ψ Vazebný MO ○



ve srovnání s
volnými atomy

π MO vzniklé kombinací p AO

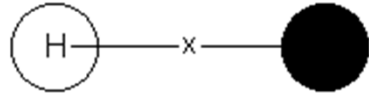




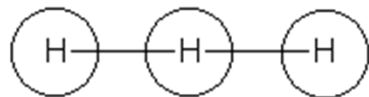
Vzrůstá energie, klesá stabilita



Protivazebný MO

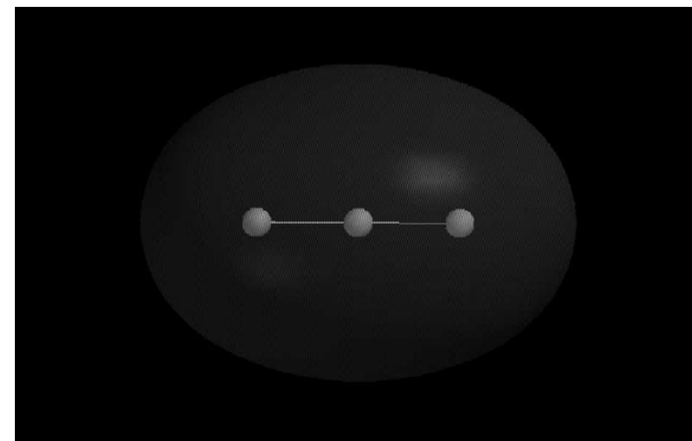
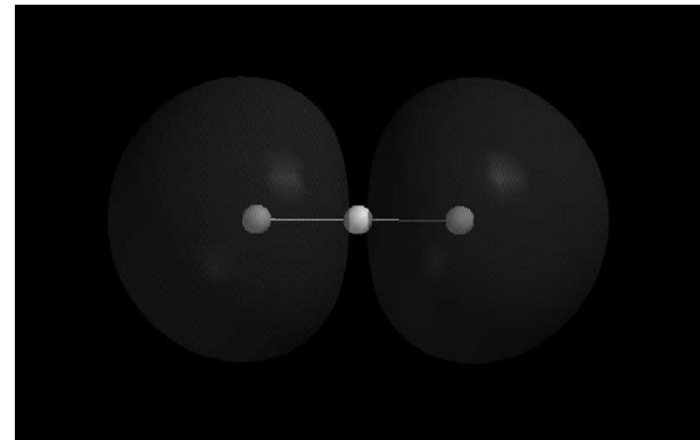
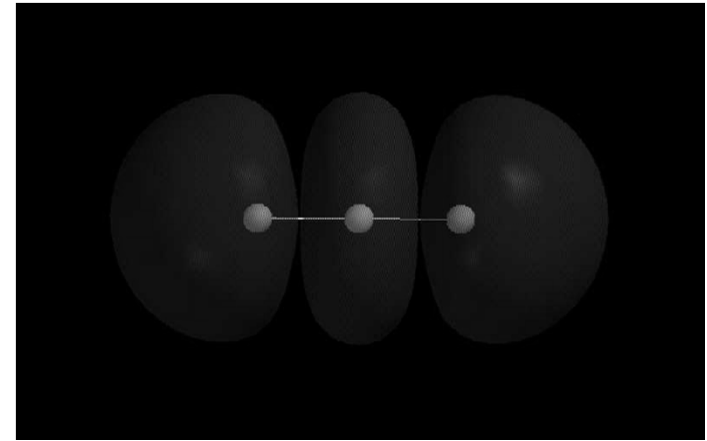


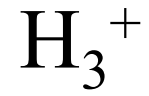
Nevazebný MO



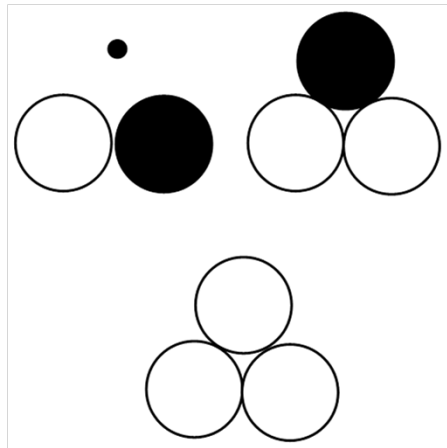
Vazebný MO

Vzrůstá počet uzlových rovin

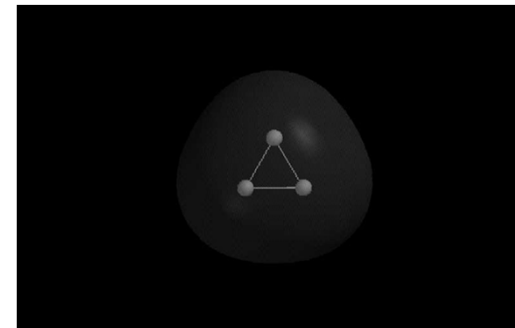
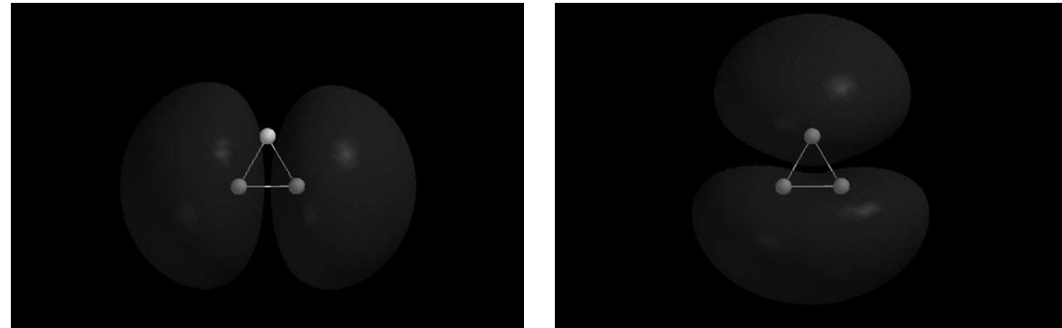




Vzrůstá energie,
klesá stabilita



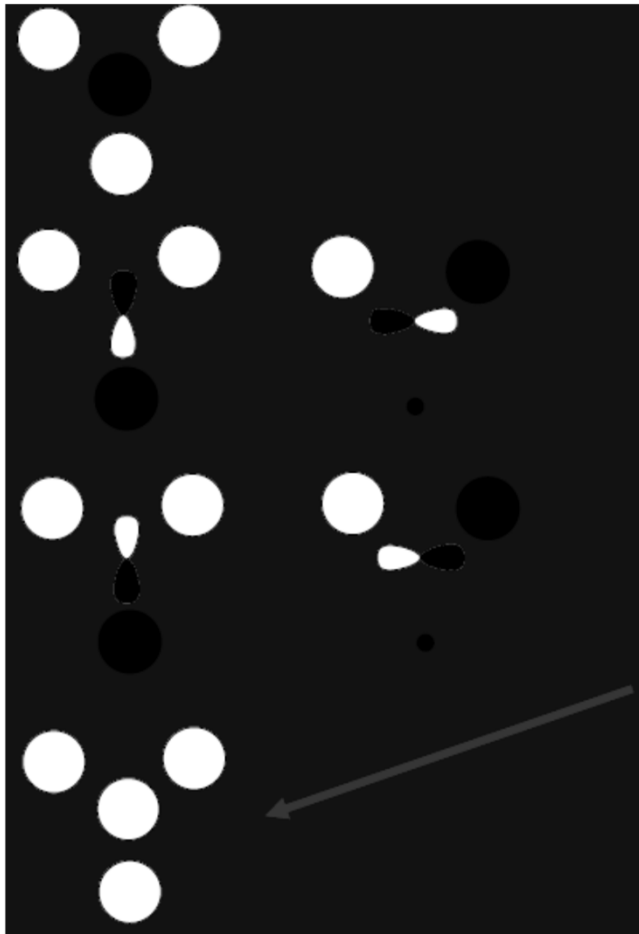
Protivazebné MO



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 vznikne 6 MO

- Centrální atom = $1 \times s + 2 \times p$ (třetí p ?)
- Ligandy = $3 \times s$

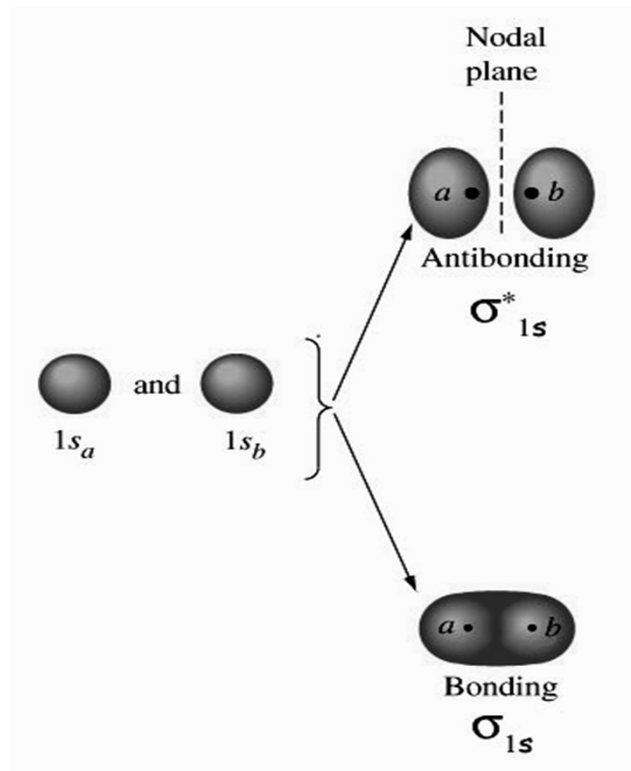
MO s nejnižší energií, nemá žádnou uzlovou rovinu, nejvíce vazebný, kombinace po jednom AO z každého atomu, všechny se stejným znaménkem

Zaplňování MO elektrony

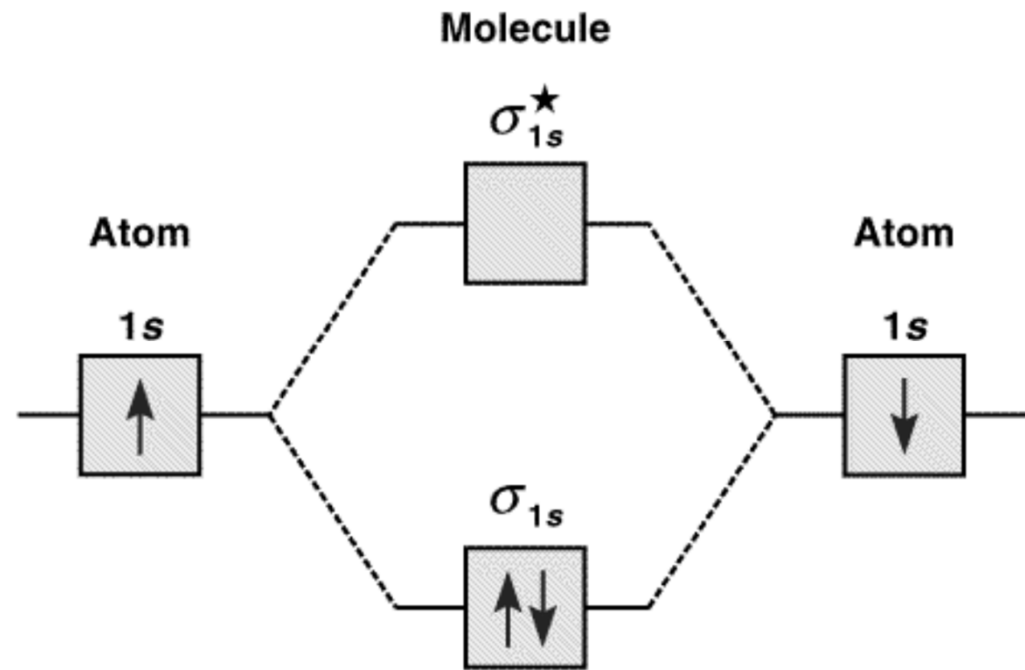
Aufbau
Hund
Pauli

Pravidla pro zaplňování MO elektrony

Protivazebný MO



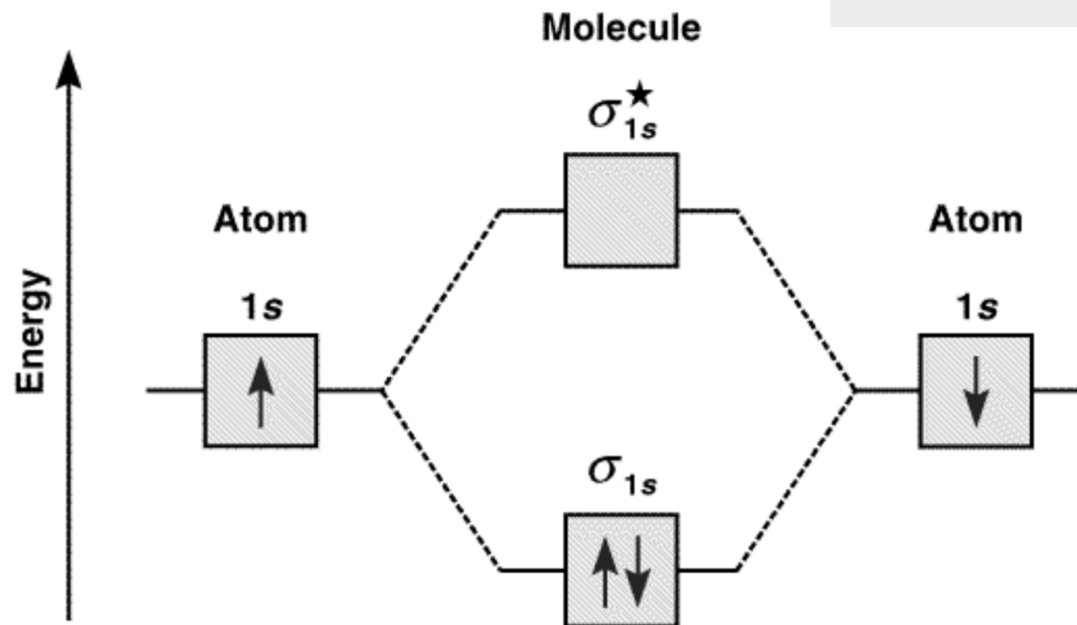
Energy ↑



Vazebný MO

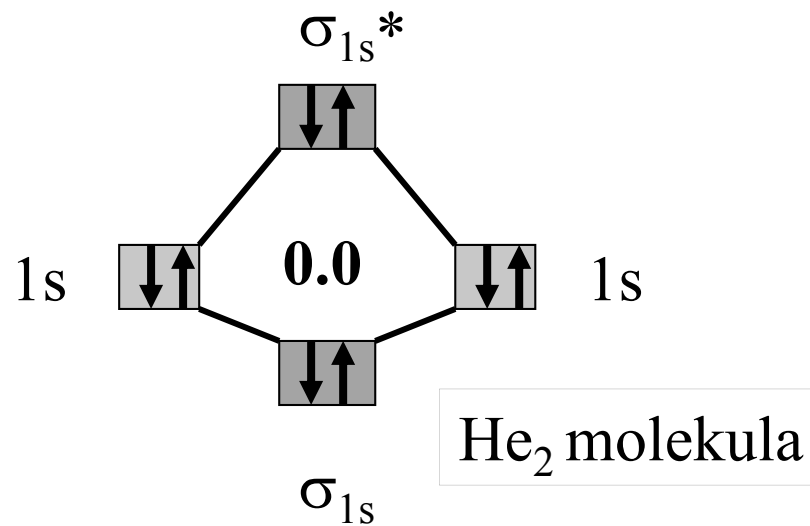
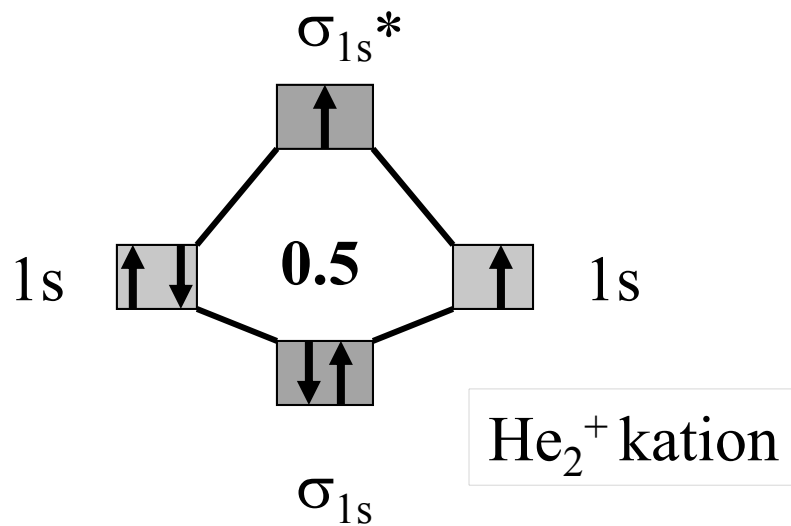
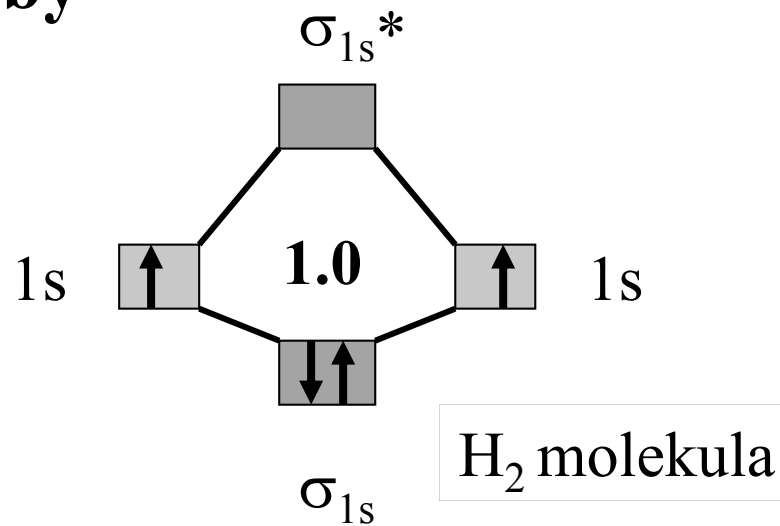
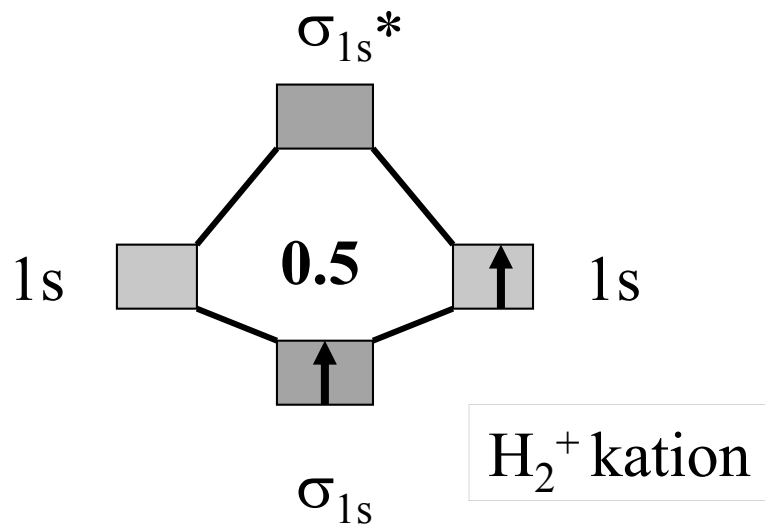
Řád vazby

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



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

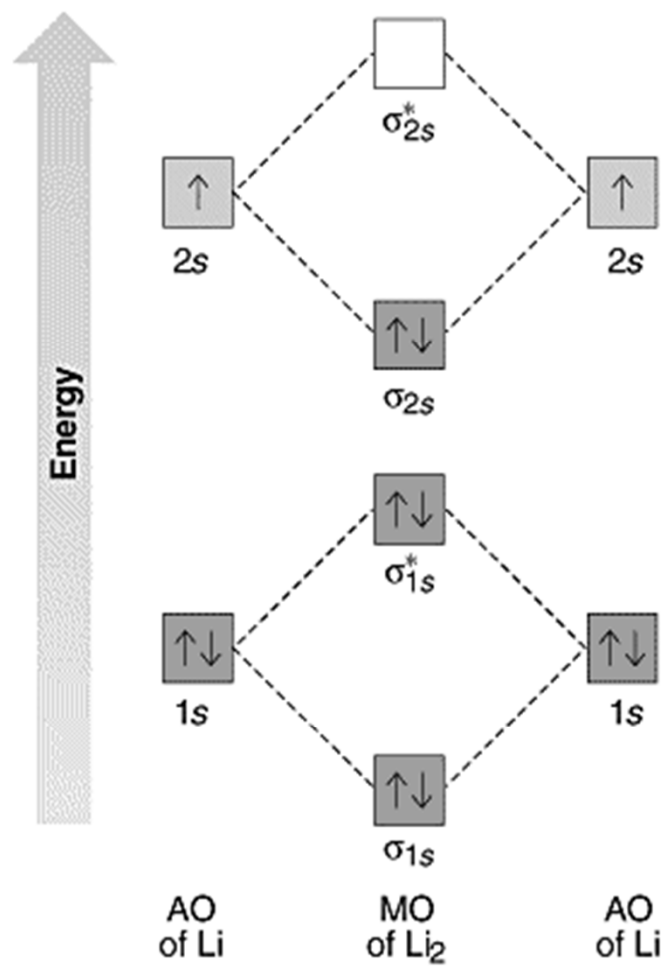
Řád vazby



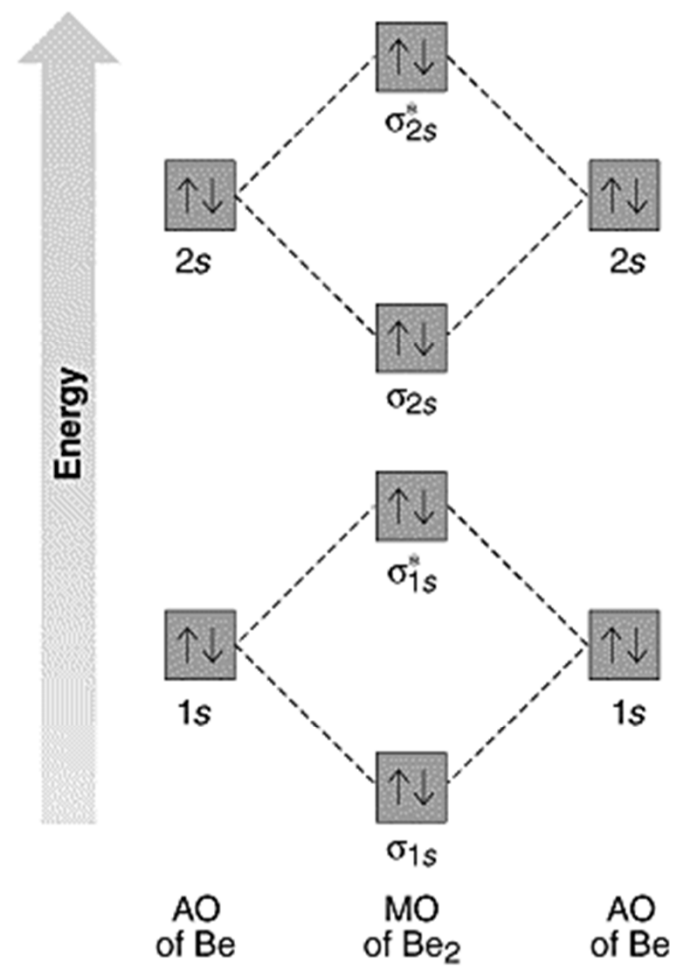
Řád vazby

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

1 elektronová vazba: 1 vazebný e⁻ tvoří silnější vazbu než 2 vazebné a 1 protivazebný e⁻

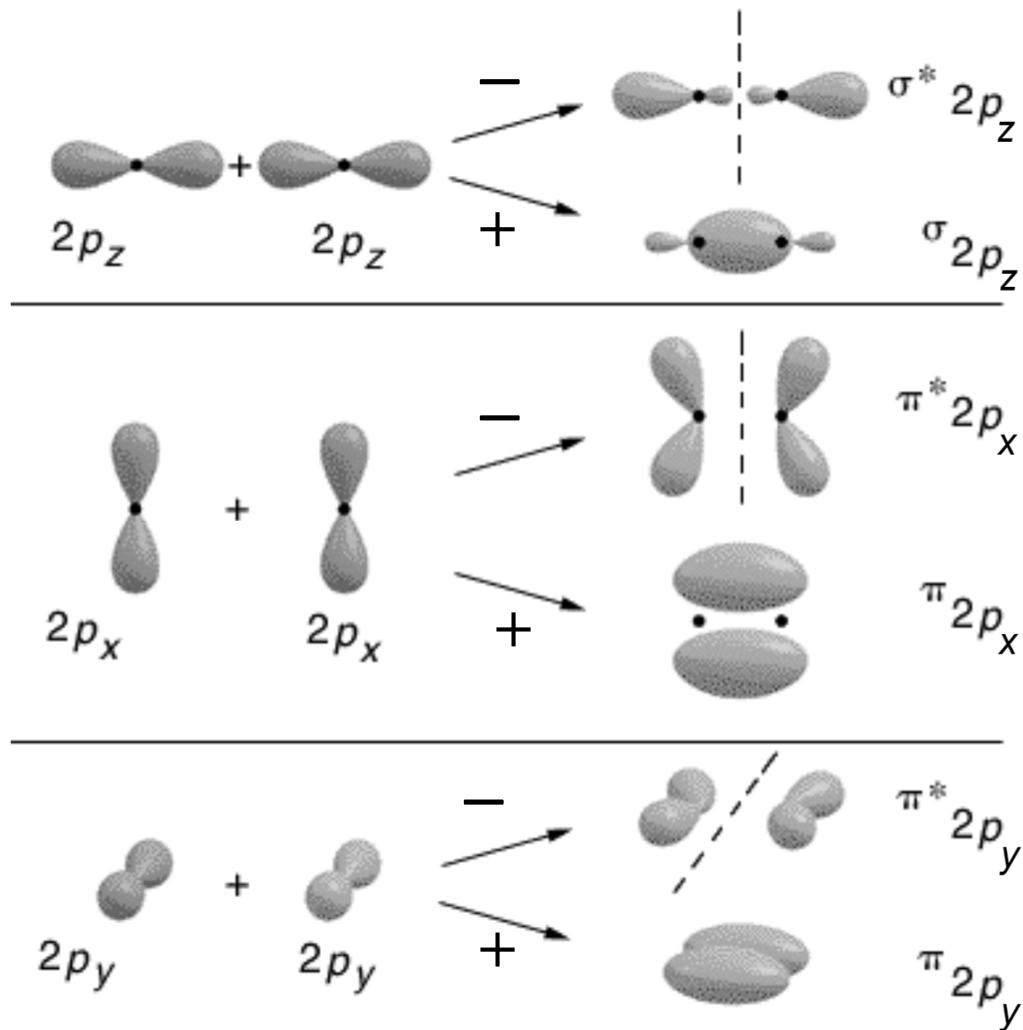


A Li₂ bond order = 1



B Be₂ bond order = 0

MO vzniklé kombinací p AO



MO vzniklé kombinací p AO

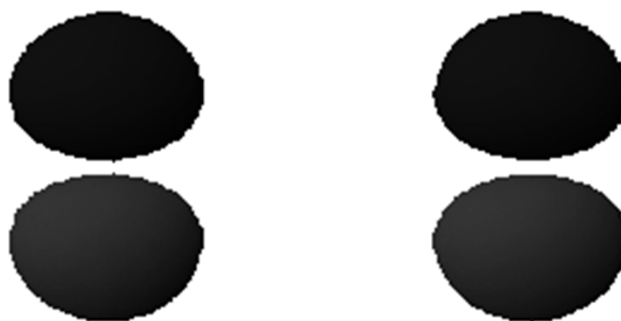
Protivazebný MO σ_{2pz}^*



Vazebný MO σ_{2pz}

MO vzniklé kombinací p AO

Protivazebný MO π_{2px}^*

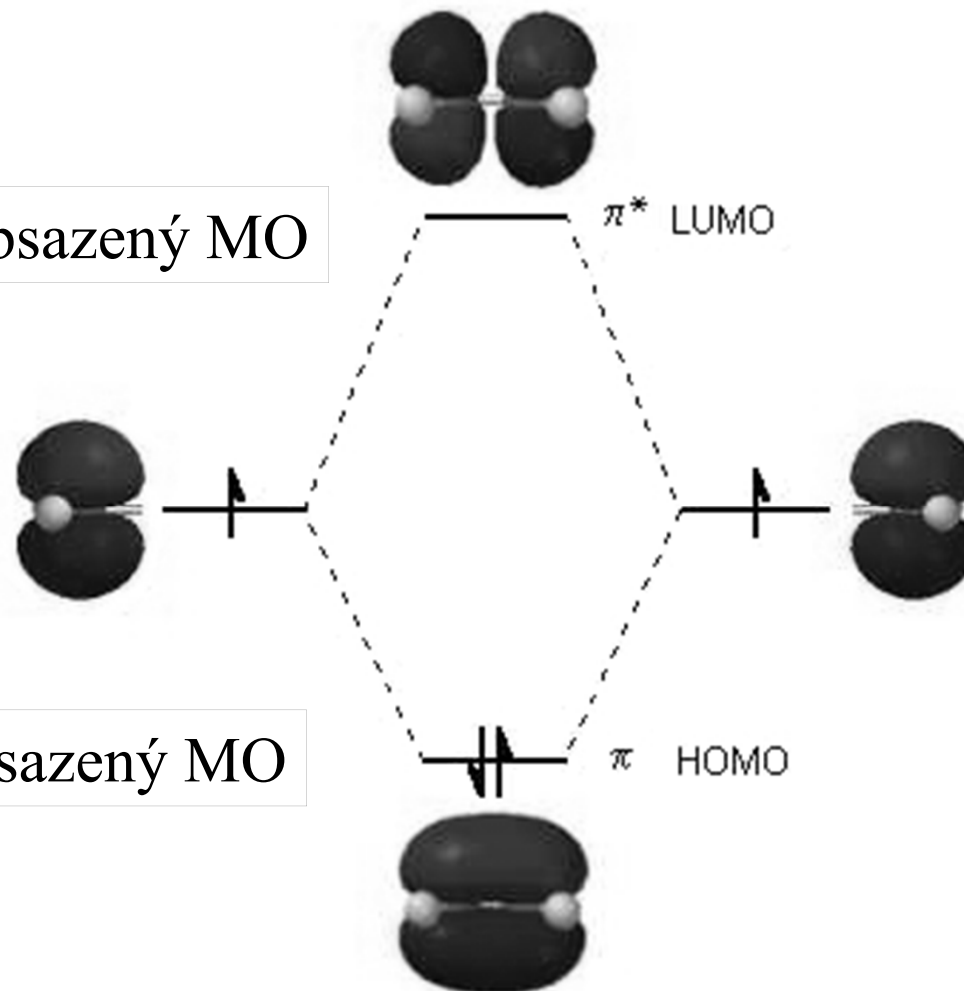


Vazebný MO π_{2px}

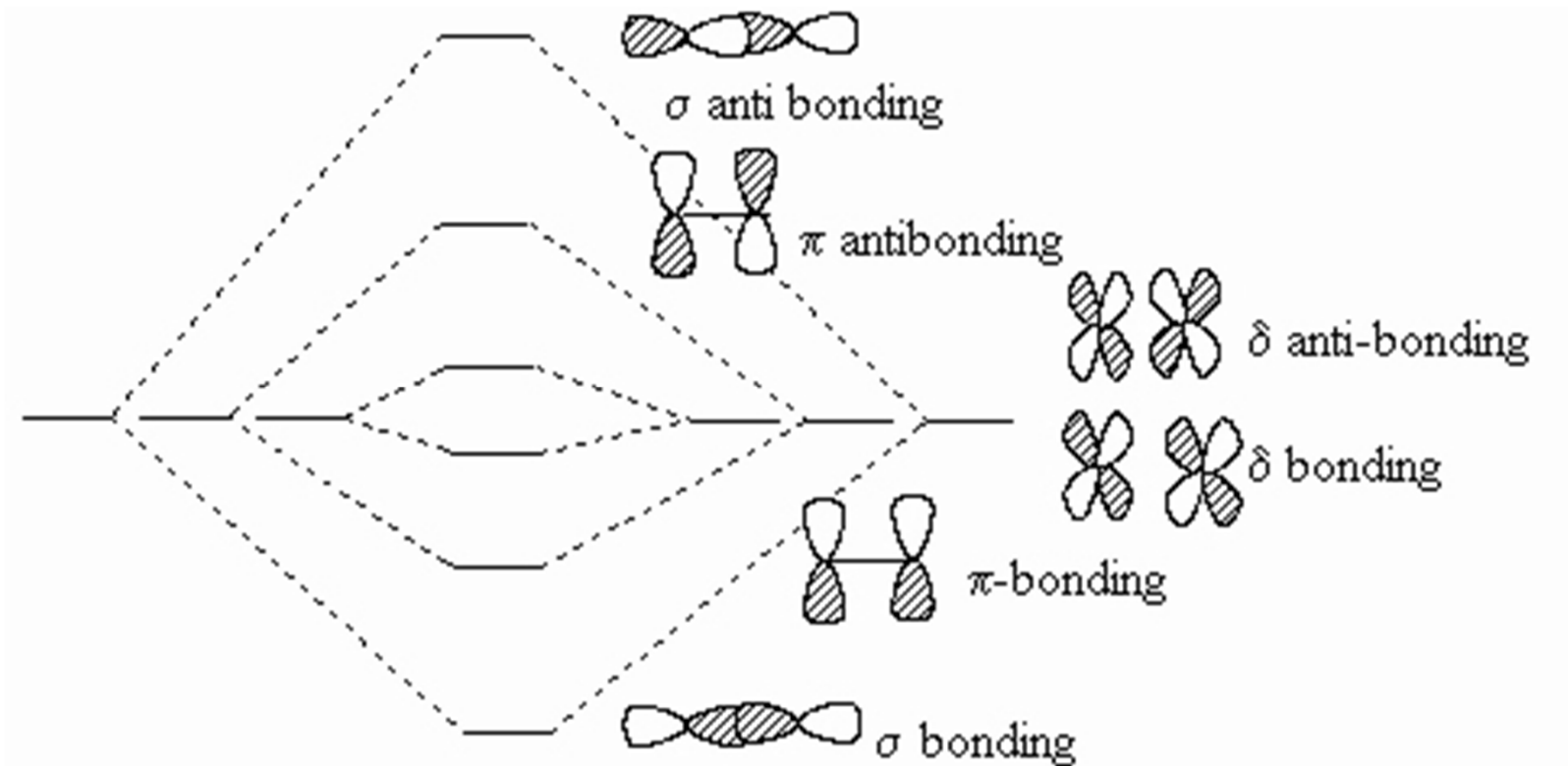
Pi vazba v ethenu pomocí MO

LUMO = nejnižší neobsazený MO

HOMO = nejvyšší obsazený MO

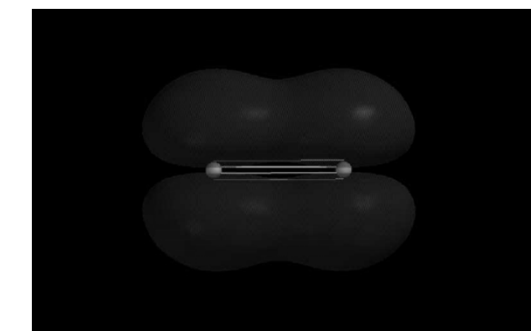
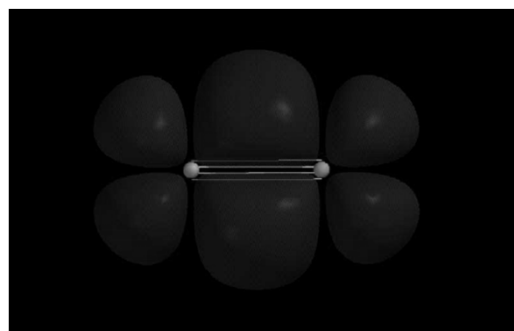
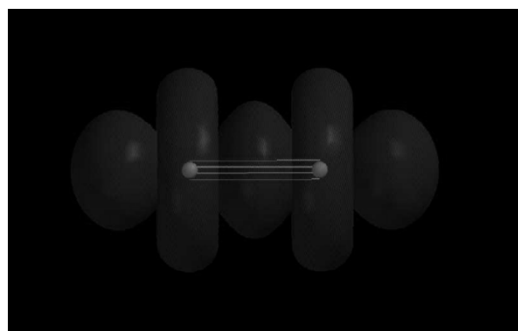
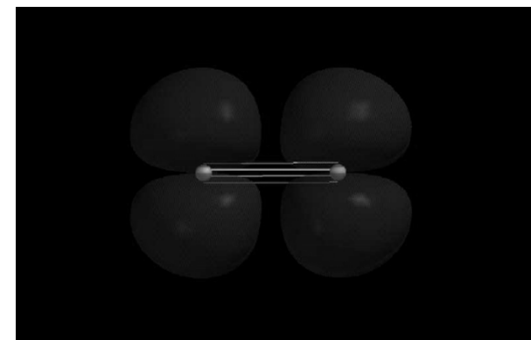
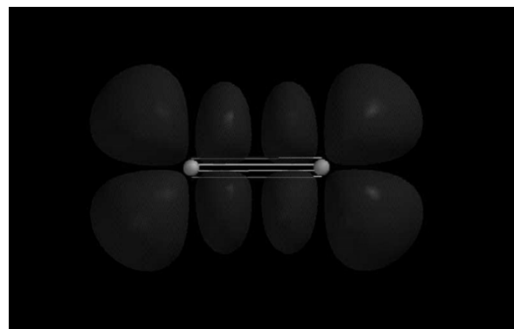
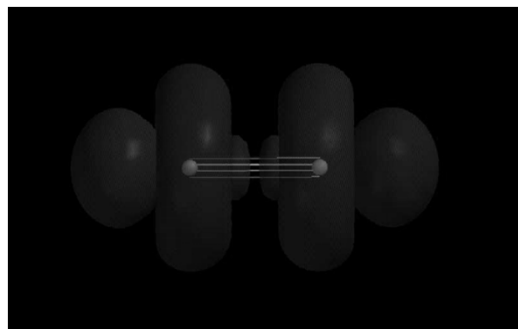
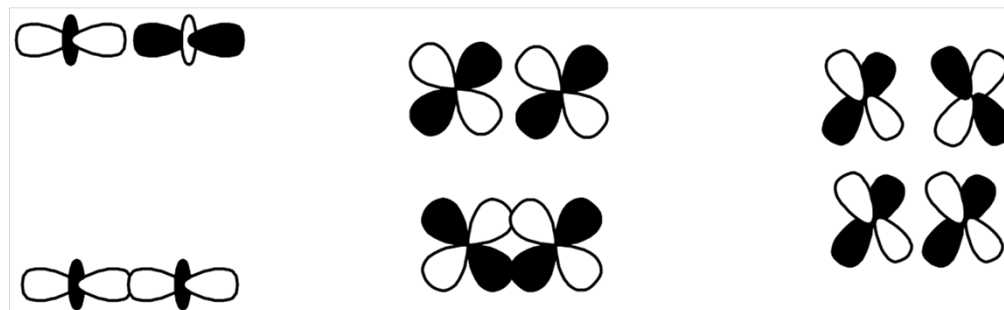


Typy molekulových orbitalů



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

Tvorba MO z d orbitalů



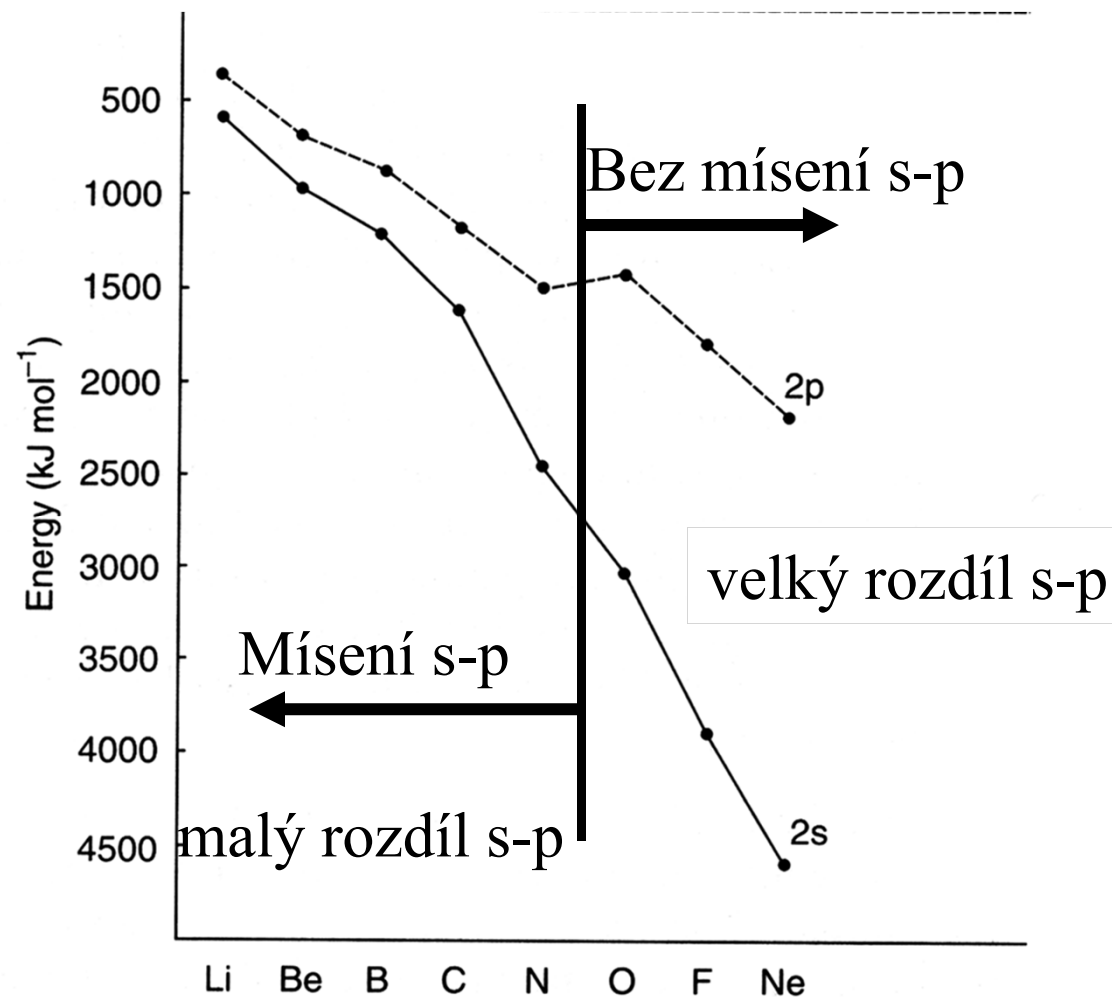
$d(z^2) d(z^2)$

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

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

Mísení s-p orbitalů

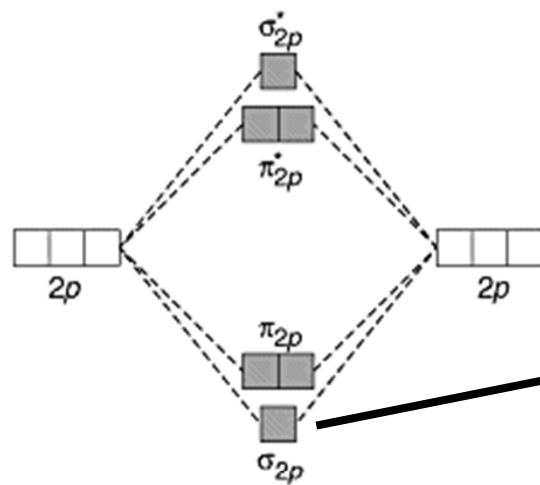
Energeticky blízké orbitaly na stejném atomu se mohou smíchat



Energie



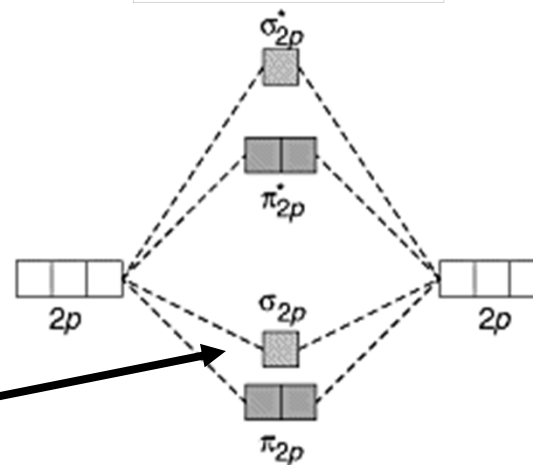
Bez mísení s-p



A MO energy levels for O₂, F₂, and Ne₂

Pro O₂ až Ne₂

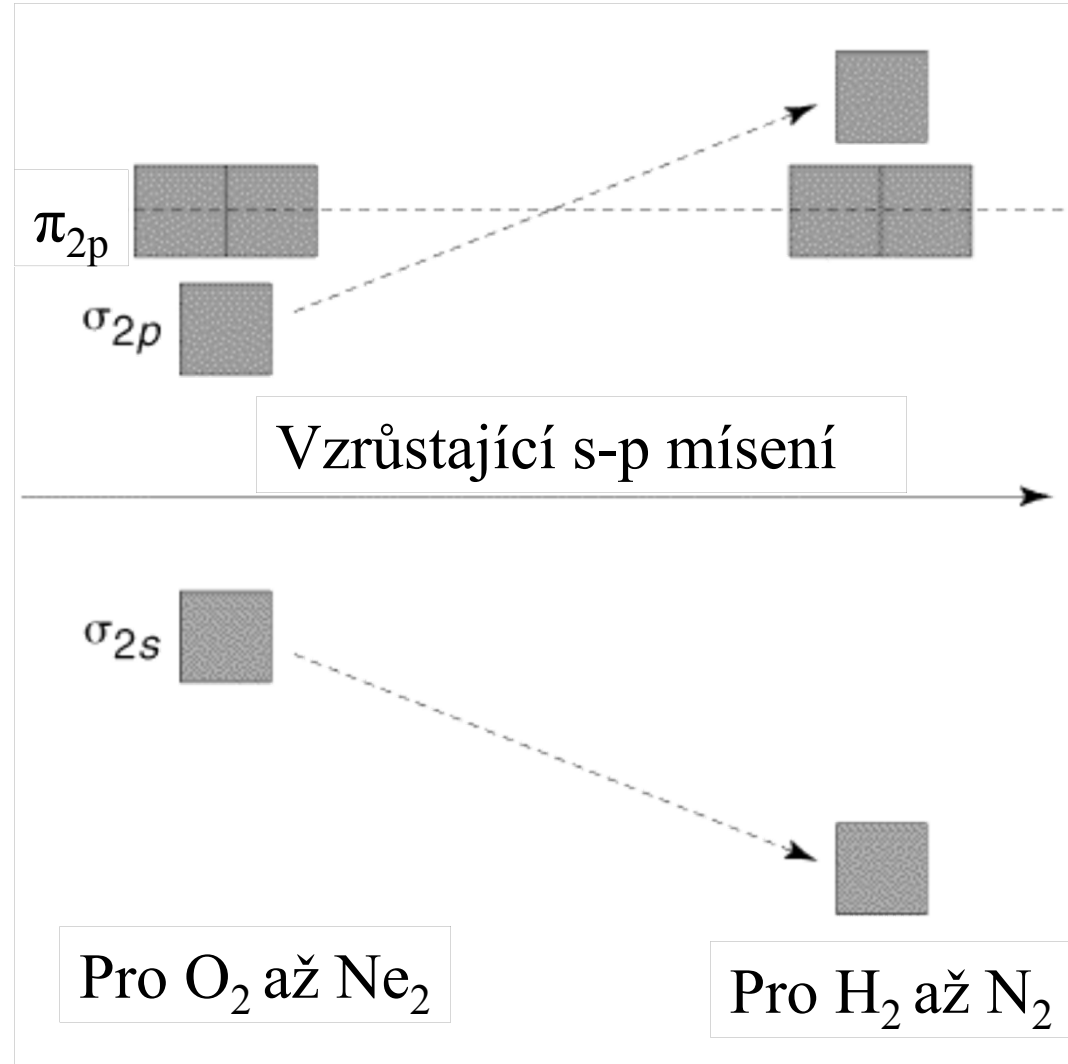
Mísení s-p

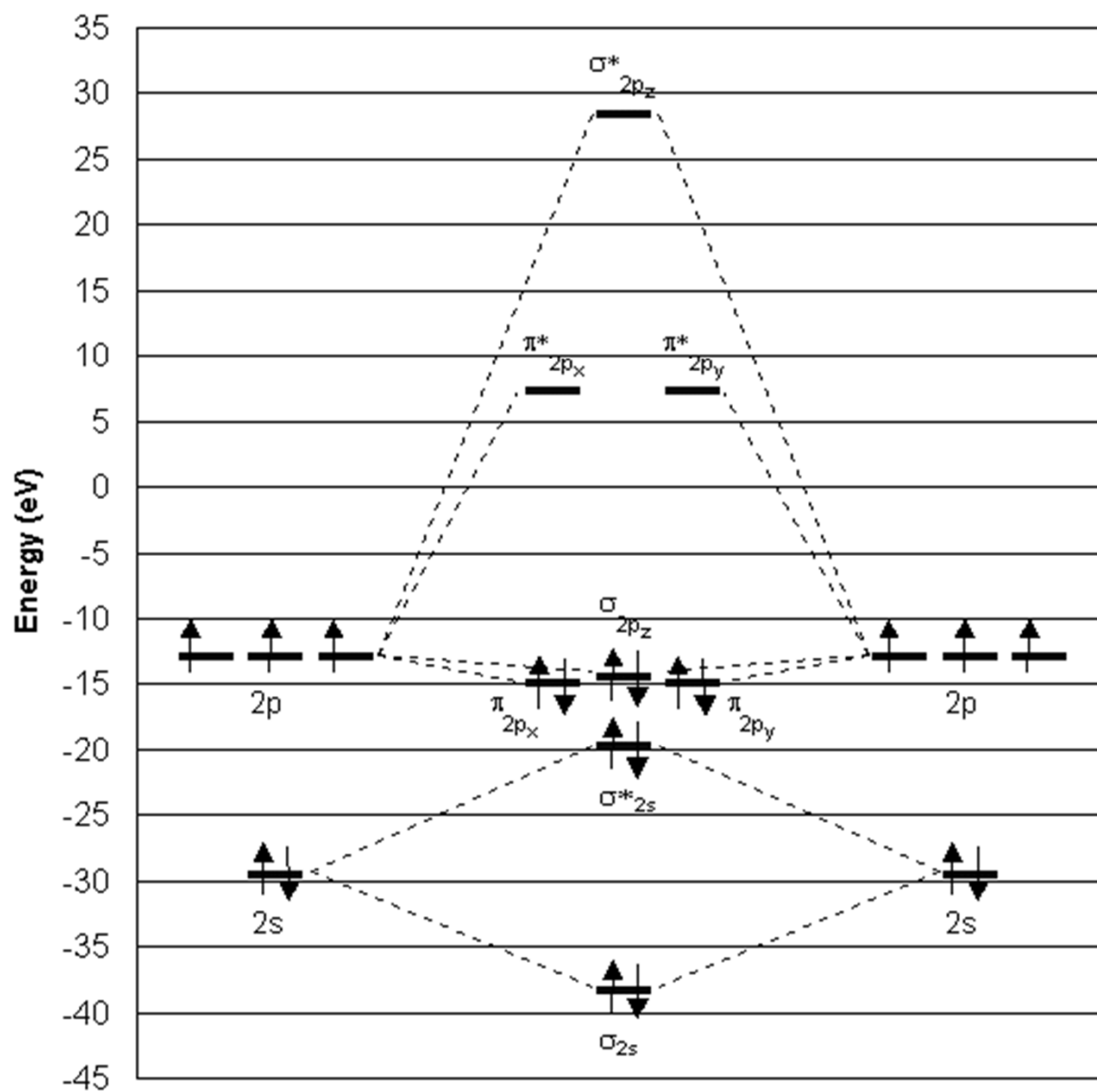


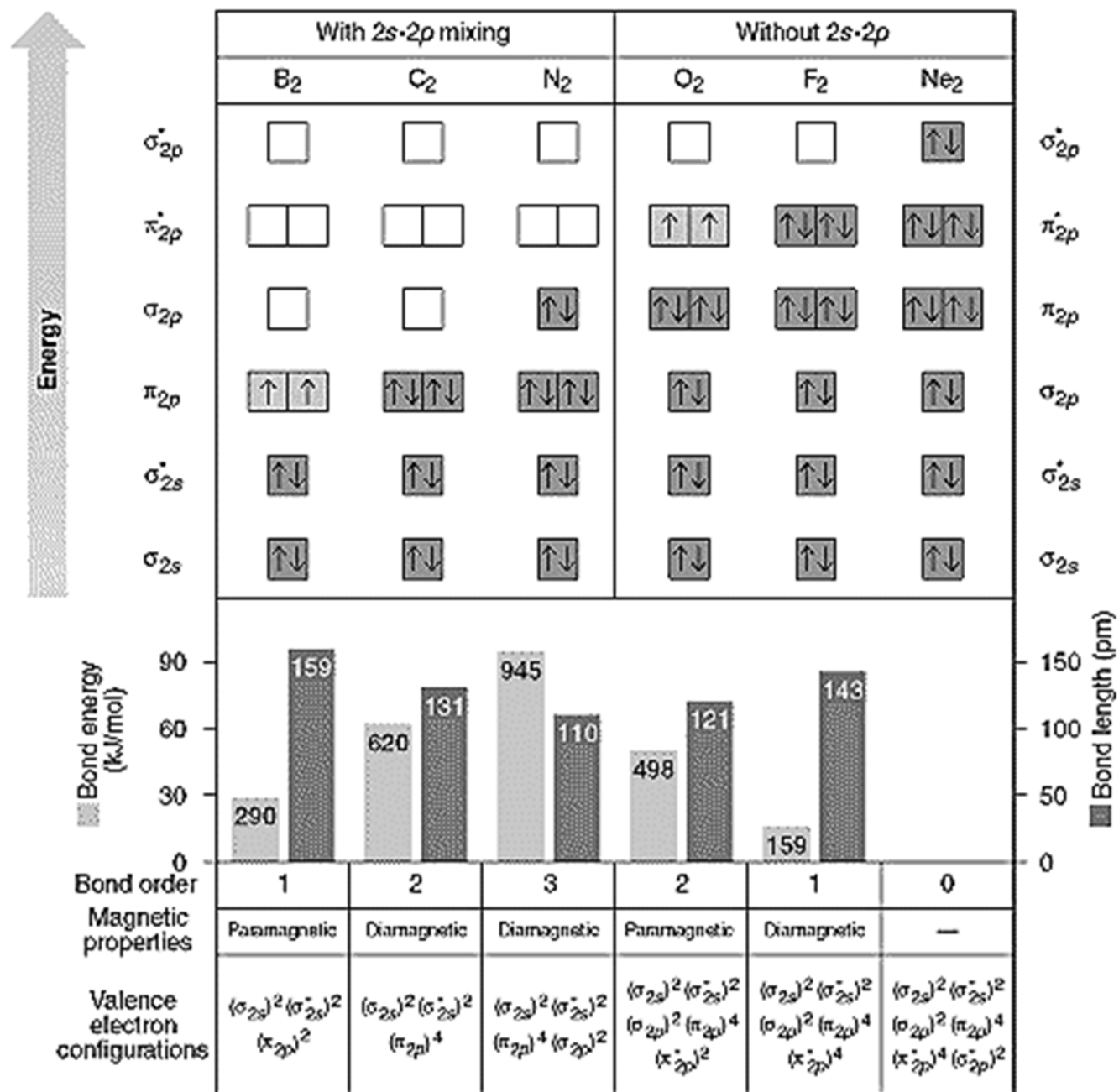
B MO energy levels for B₂, C₂, and N₂

Pro H₂ až N₂

Diatomické molekuly



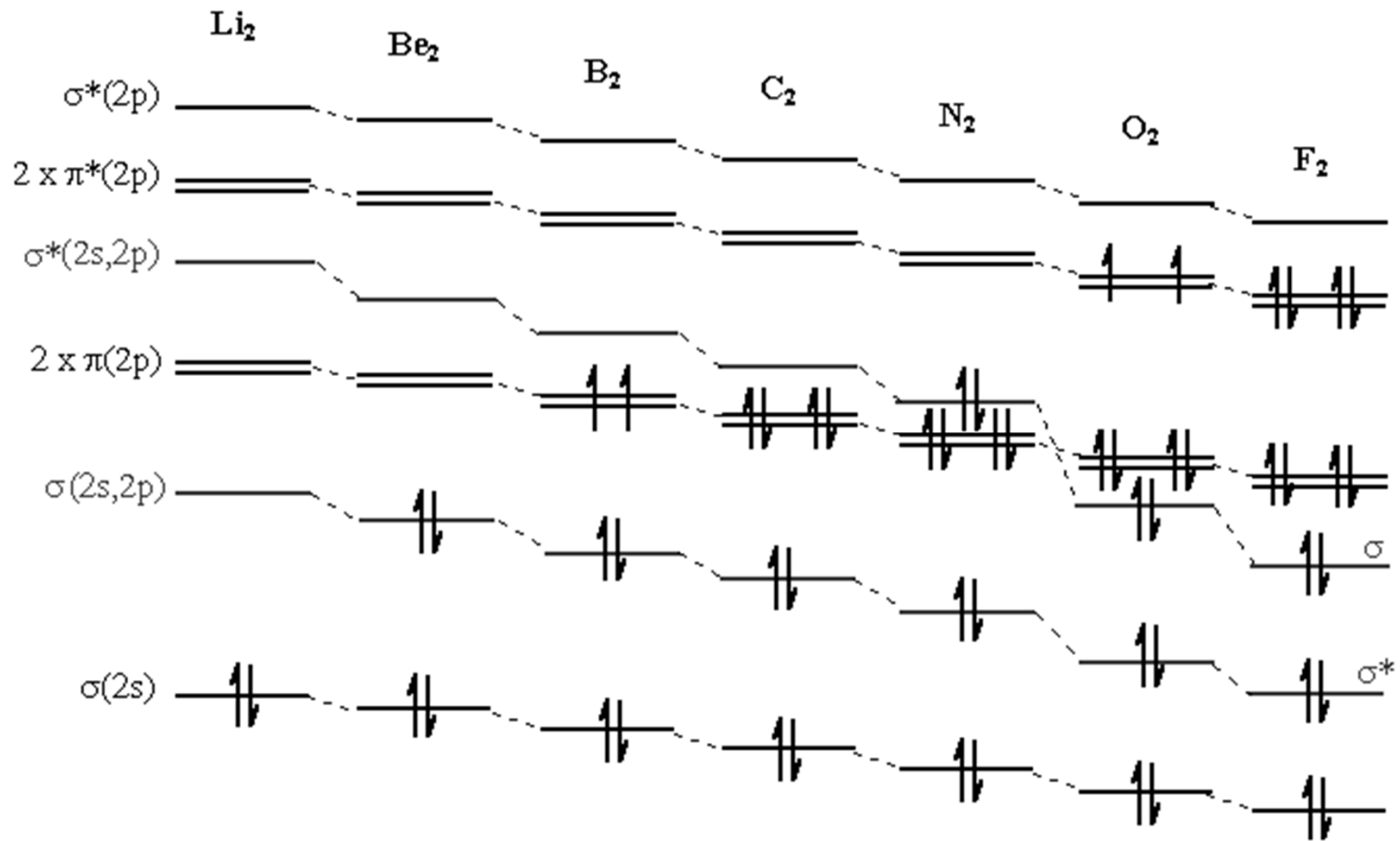


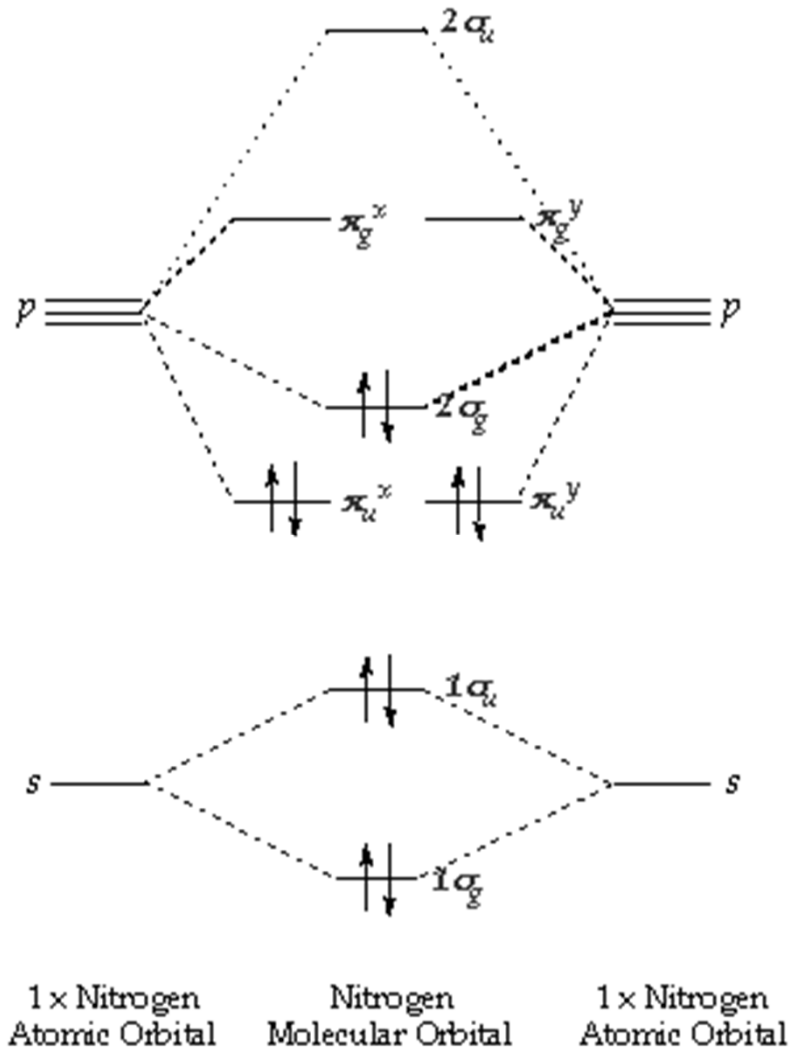


Diatomické molekuly v plynné fázi

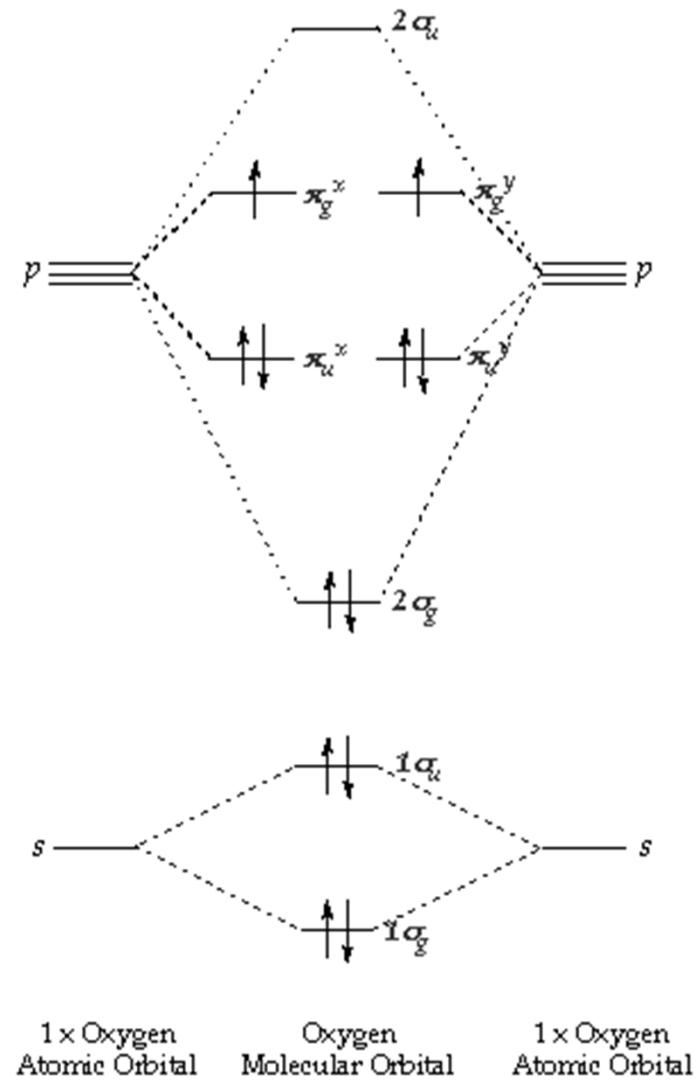
		Délka (pm)	E_{vaz} (kJ mol ⁻¹)
Li-Li	σ_{2s}^2	267	110
Be...Be	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$?	?
B-B	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2$	159	290
C=C	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$	124	602
N≡N	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$	110	942
O=O	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}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

Diatomické molekuly



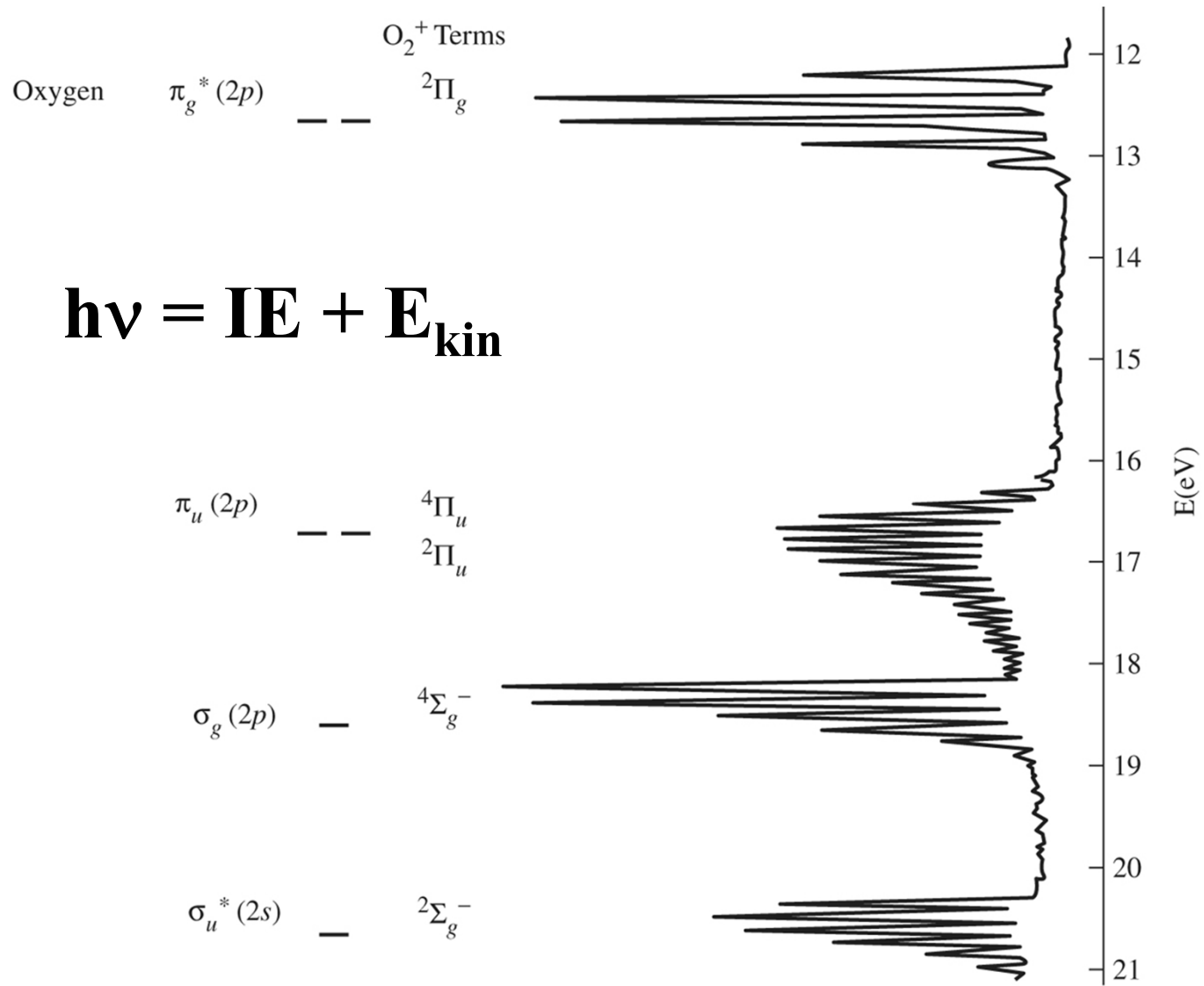


N_2 trojná vazba



O_2 paramagnetická molekula

PES spektrum molekuly O₂



Kyslík a jeho molekulové ionty

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Počet valenčních elektronů	11	12	13	14
Obsazení HOMO π_x^* a π_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

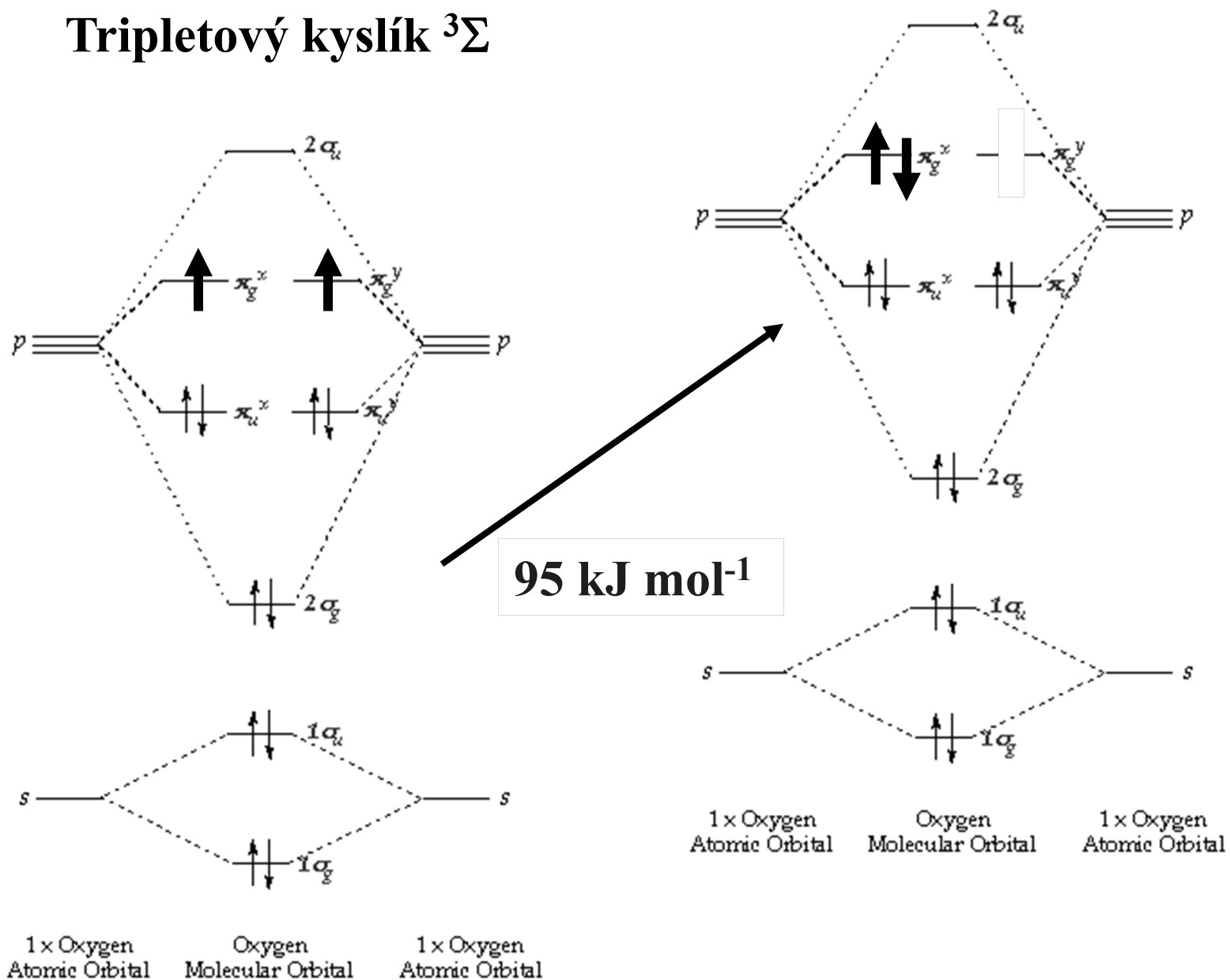
$$M = 2S + 1$$

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

M	název	S	
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 $^3\Sigma$

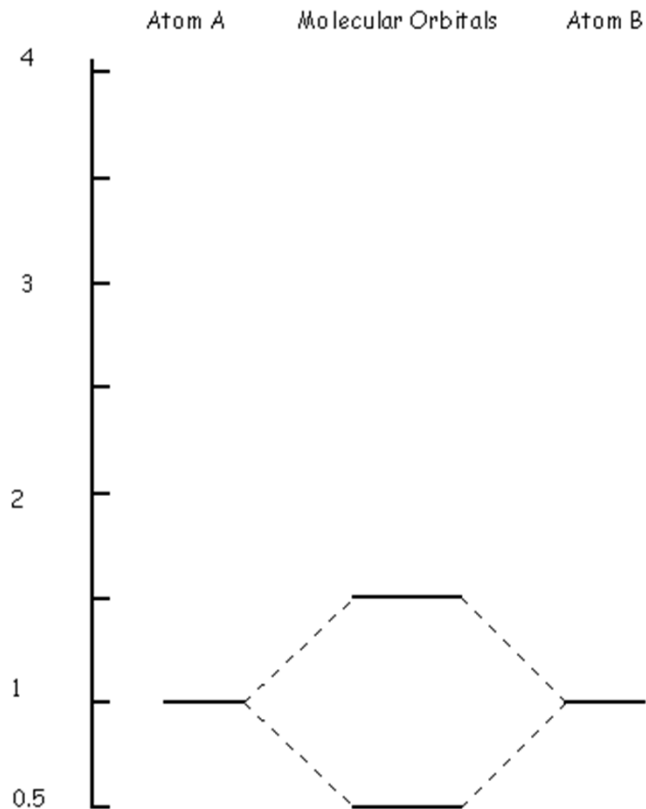


Izoelektronové molekuly

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

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 = Ψ_B

$c_4 \rightarrow 0$ protivazebný MO = Ψ_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

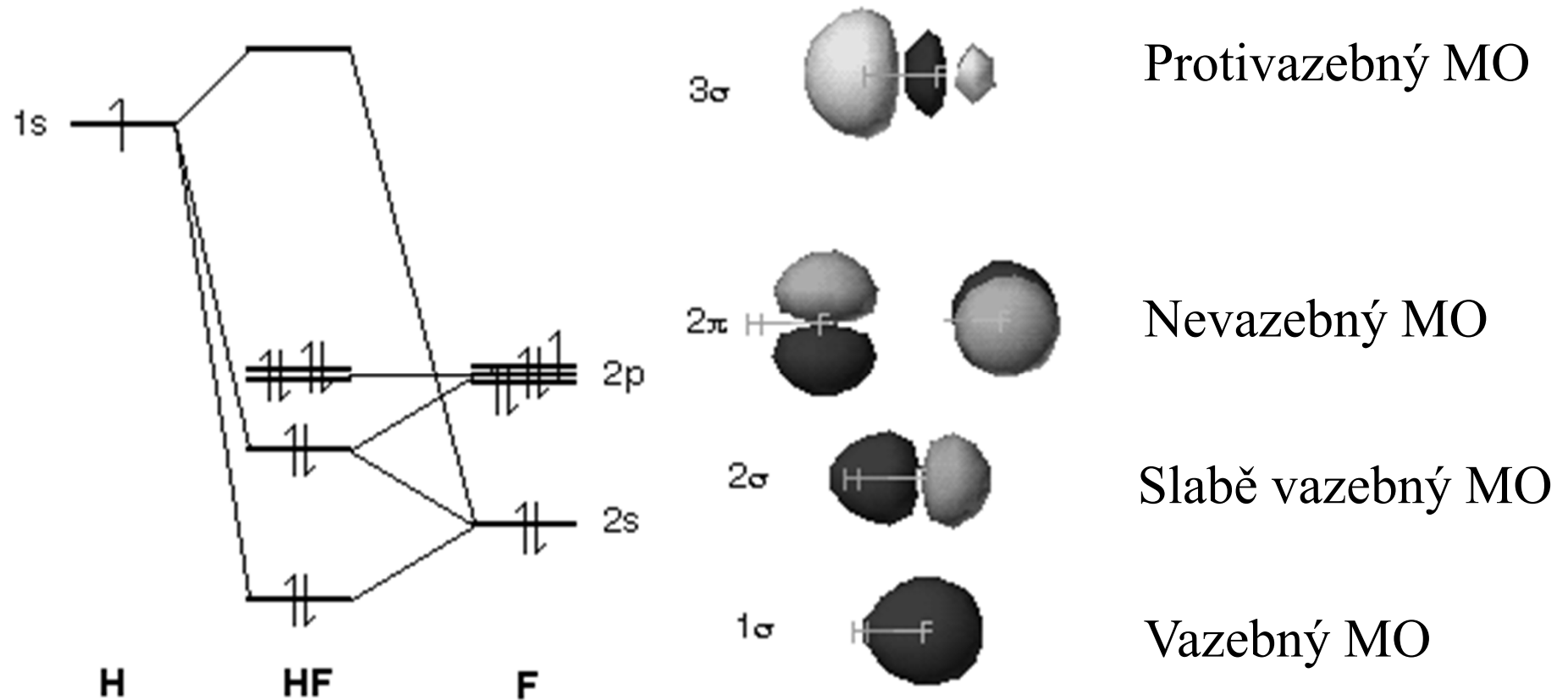
příspěvek od A

$\chi(A) = \chi(B)$ **nepolární** vazba

$c_1 = c_2$ $c_3 = c_4$

stejný příspěvek od obou atomů 39

MO v polárních molekulách, HF



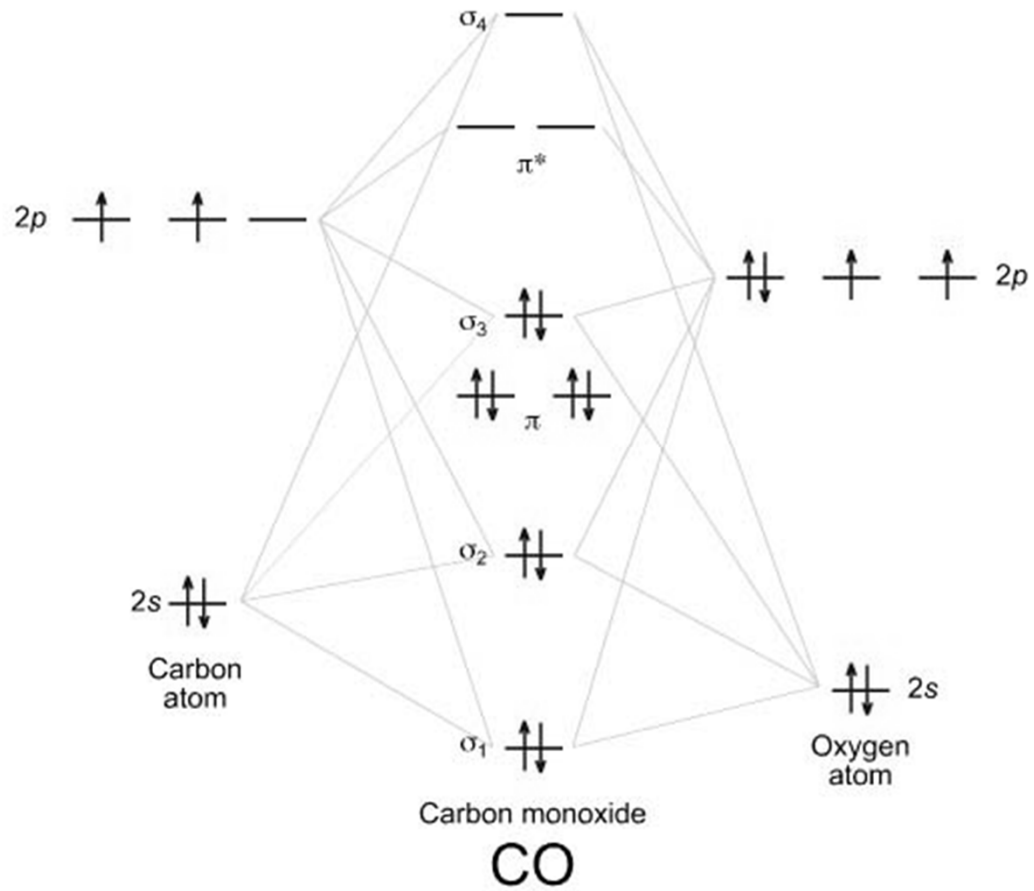
Vazebný MO koncentrován na atomu s vyšší elektronegativitou - F

Protivazebný MO koncentrován na atomu s nižší elektronegativitou - H

MO v CO

LUMO

HOMO



σ^*_{pz}

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

σ_{pz}

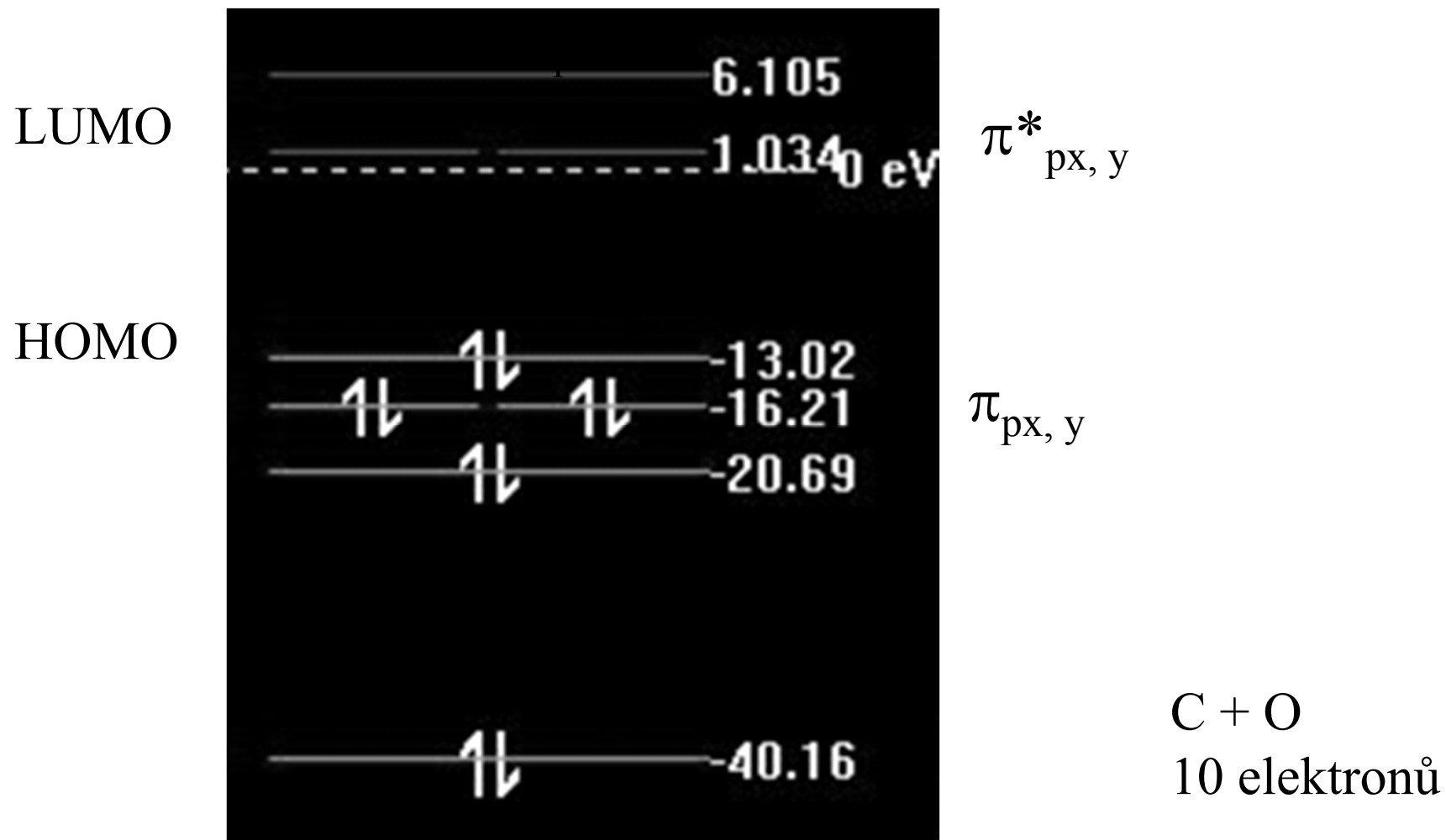
$\pi_{px, y}$

σ^*_s

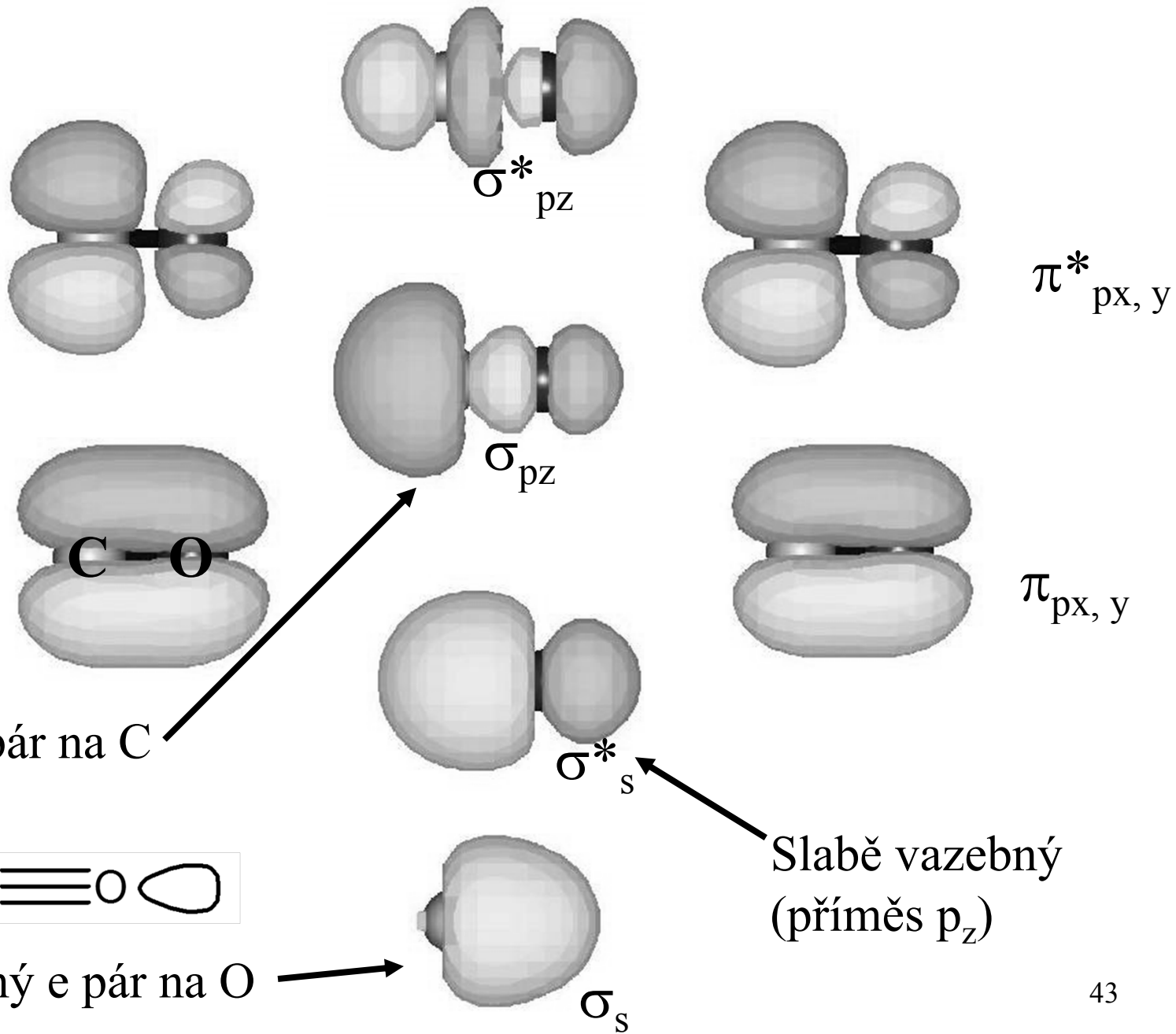
σ_s

C + O = 10 elektronů

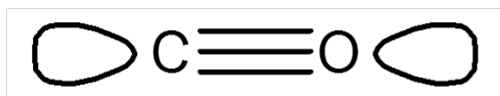
MO v CO



LUMO

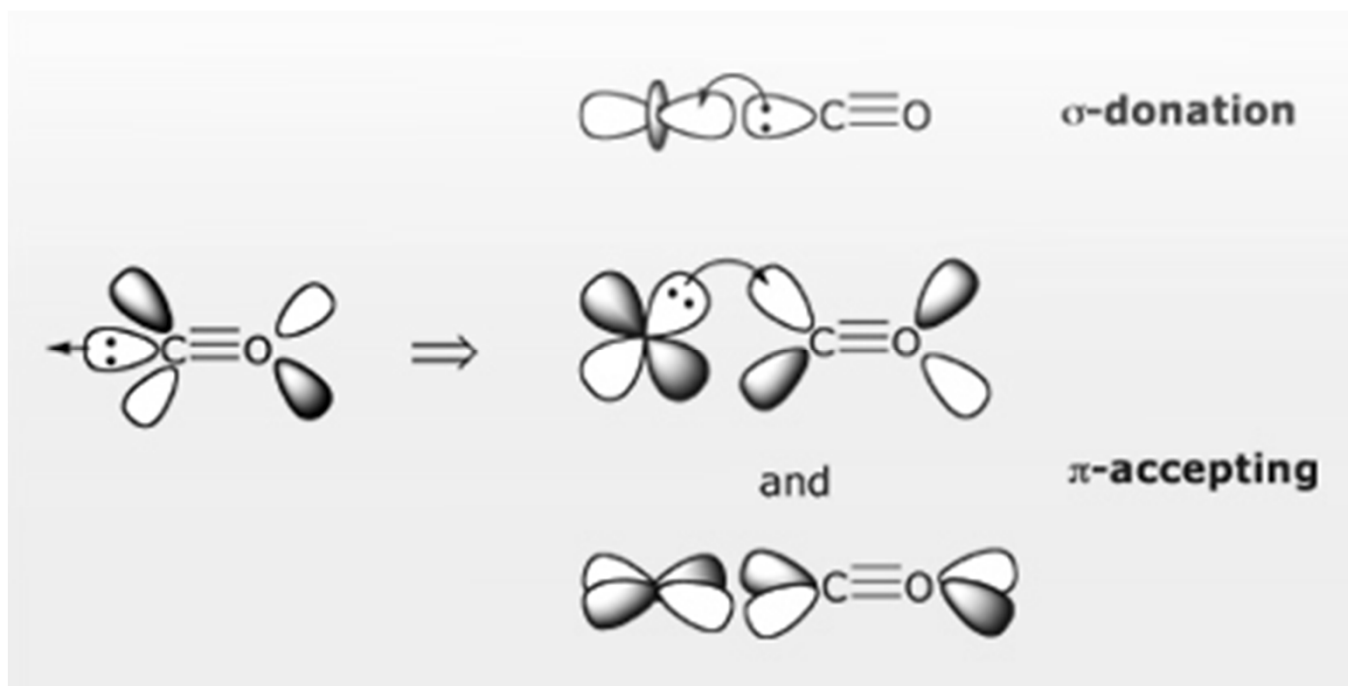


Volný e pár na C
HOMO



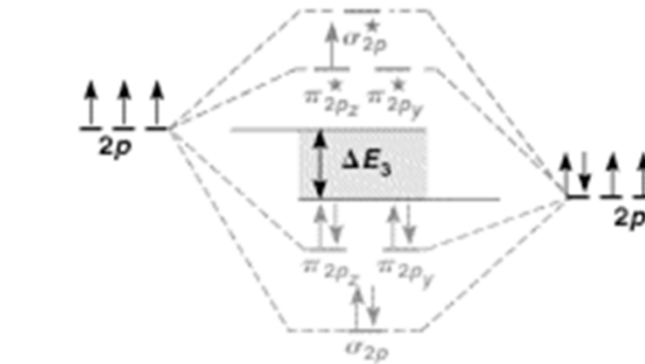
Volný e pár na O

Vazba CO v karbonylech přechodných kovů

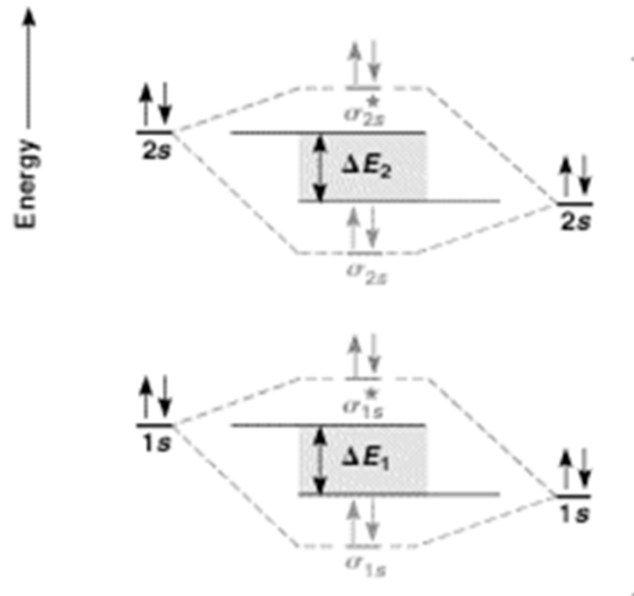


Molekulové orbitály v NO

Atomové orbitály N



Atomové orbitály O



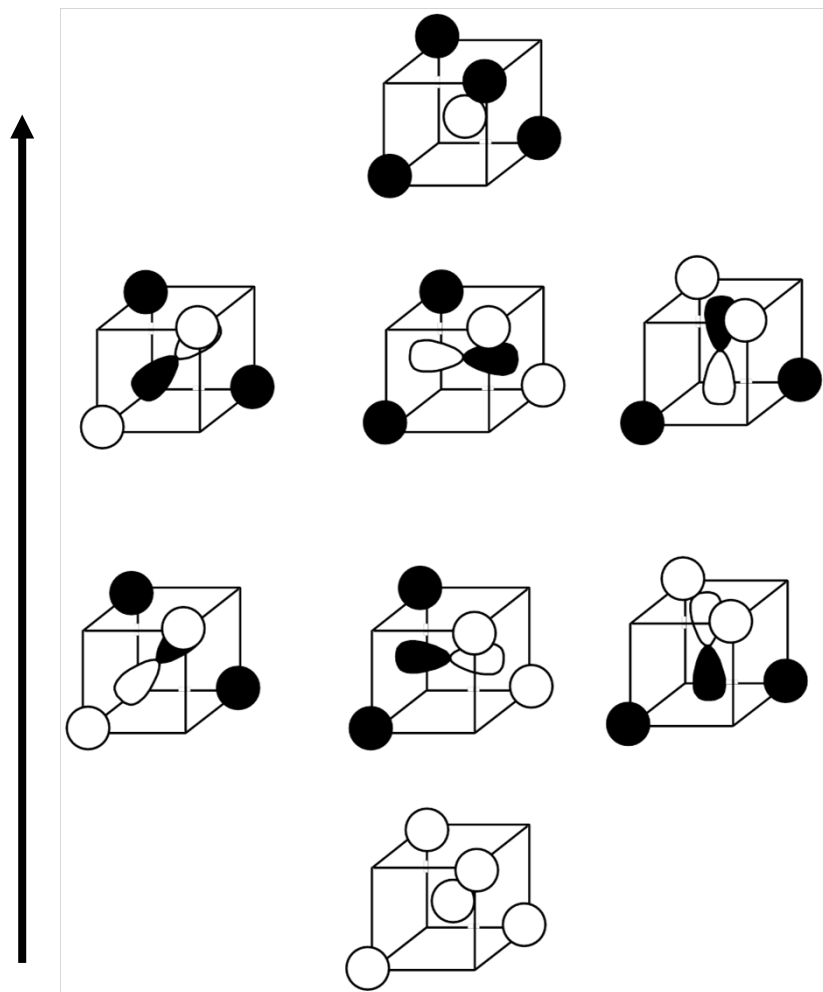
Multiplicita ?

Řád vazby ?

A co NO⁺ ?

N Atomic orbitals NO Molecular orbitals O Atomic orbitals

Molekulové orbitály CH₄



Vzrůstá počet uzlových rovin

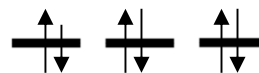


Použité
atomové orbitály



C = s + 3×p
4H = 4×s

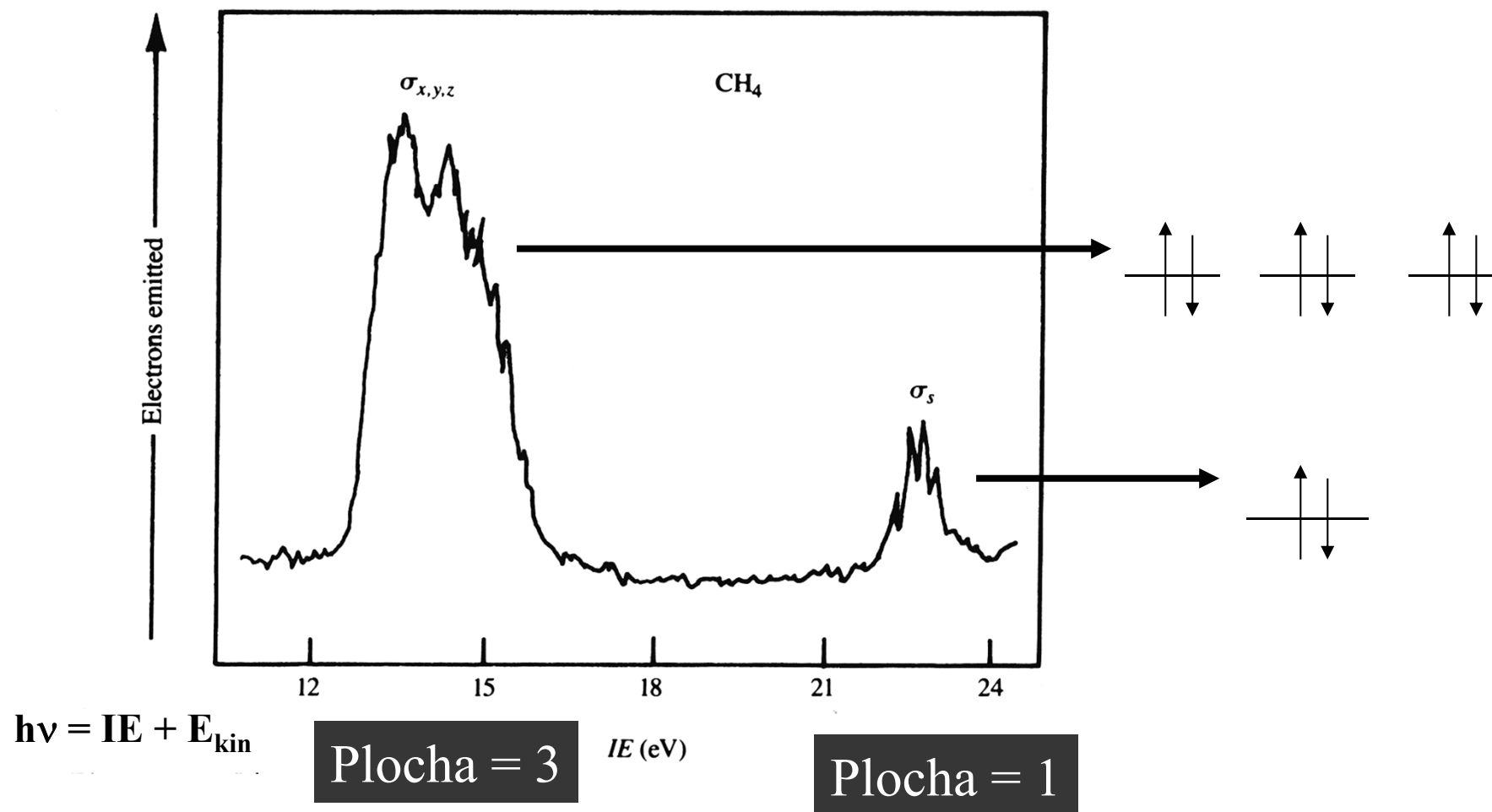
8 atomových orbitalů



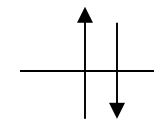
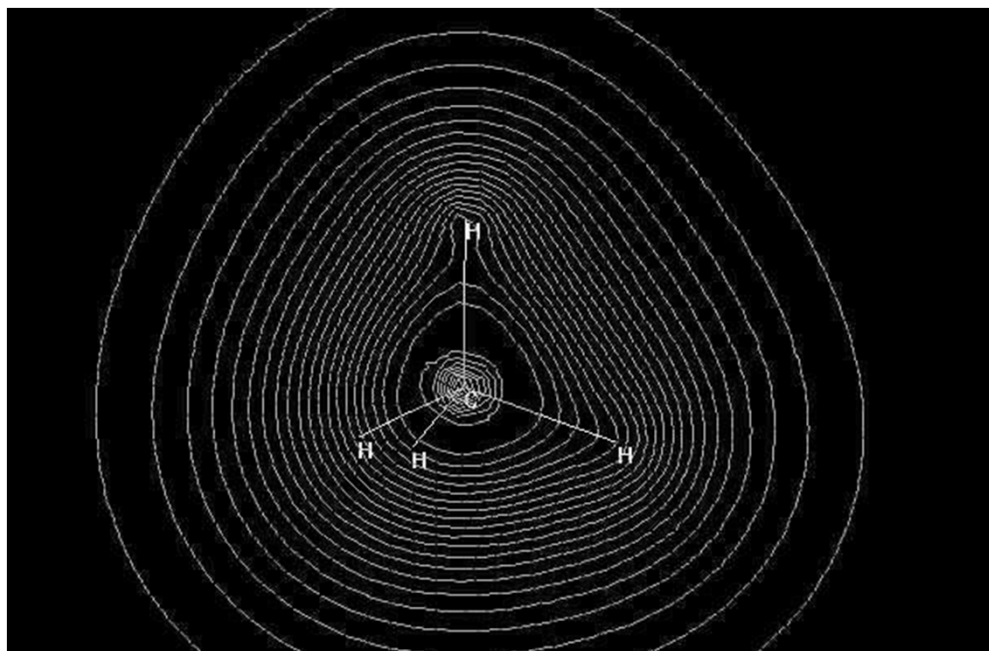
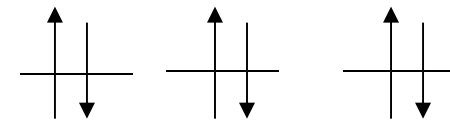
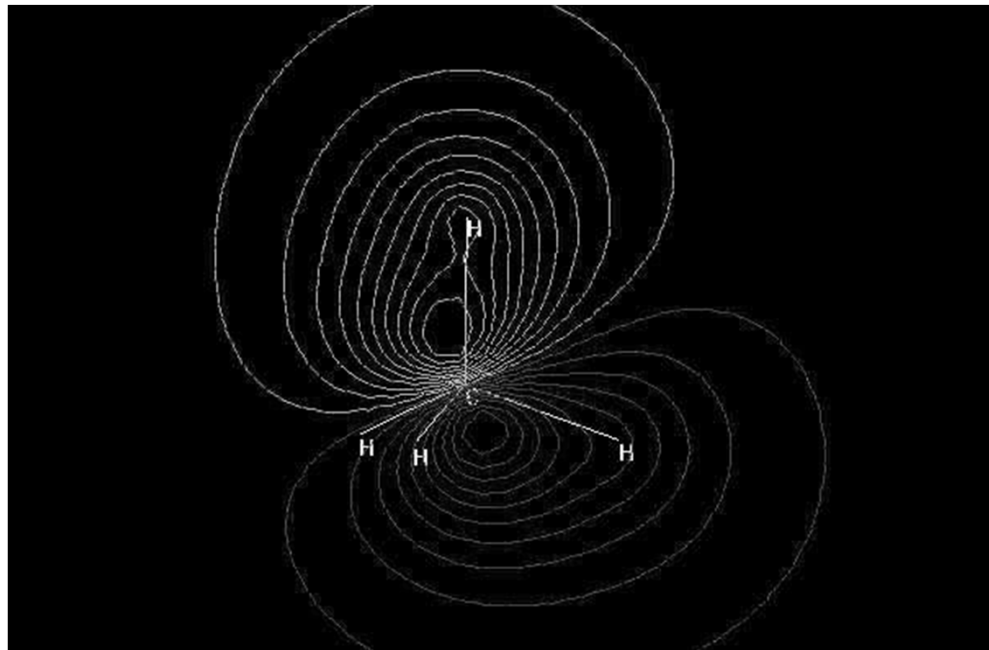
C + 4H
8 elektronů

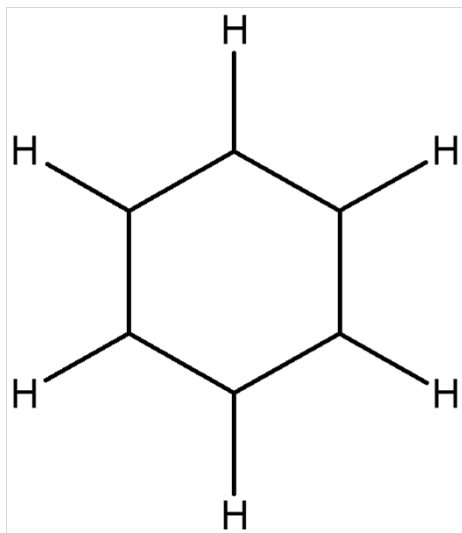


PES methanu souhlasí s modelem MO

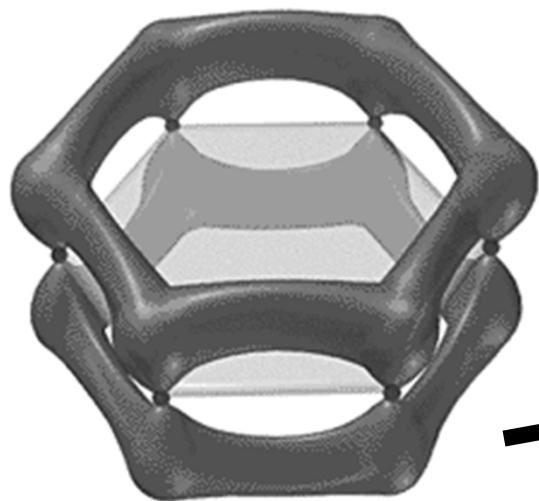
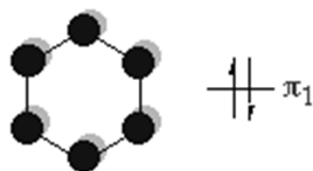
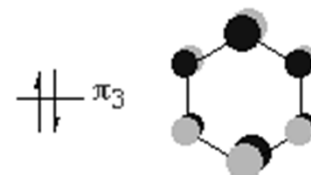
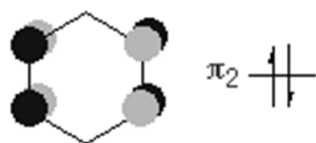
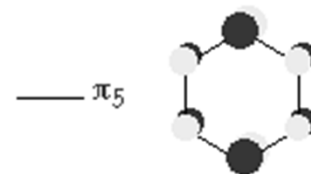
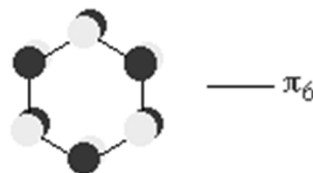
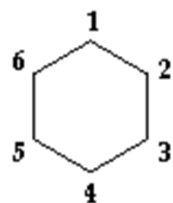


Orbitály CH₄





Benzen

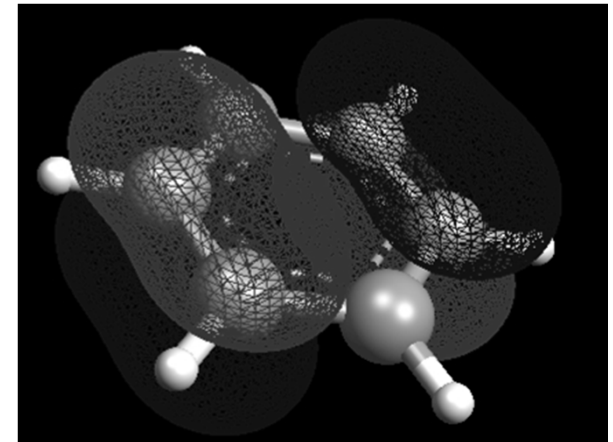
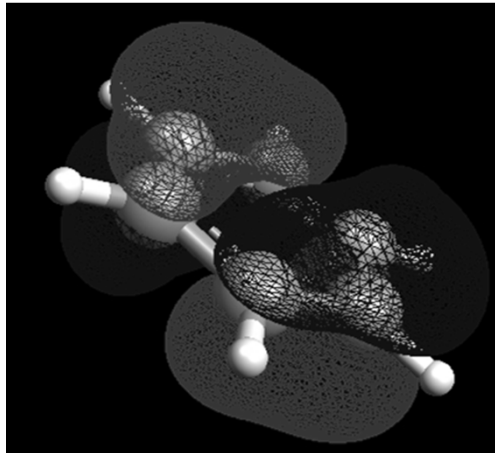
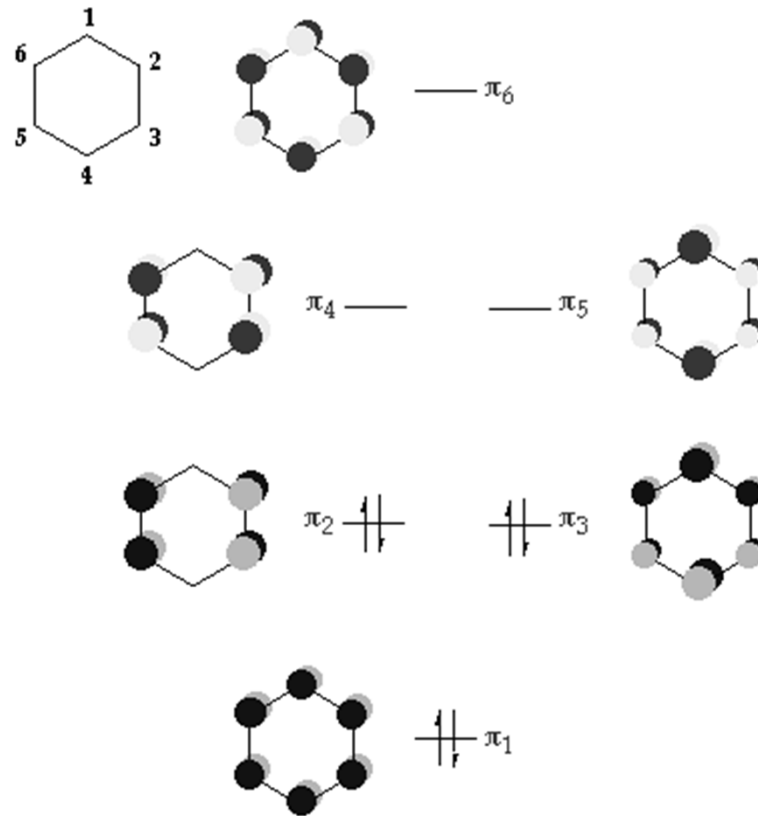


A Benzene, C₆H₆

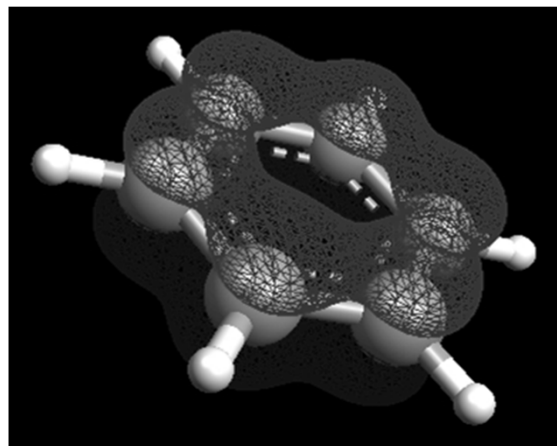


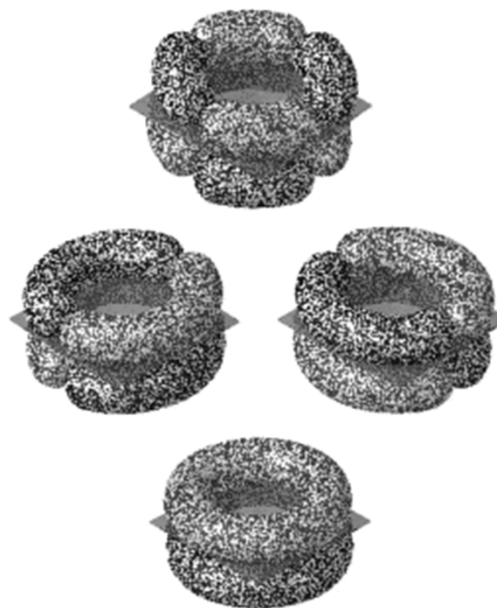
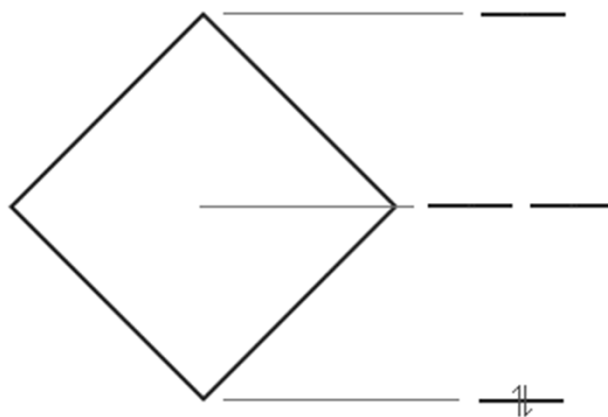
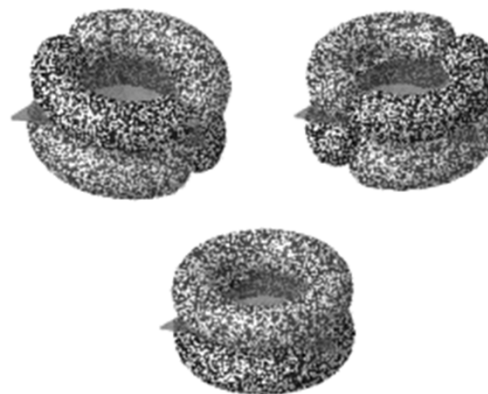
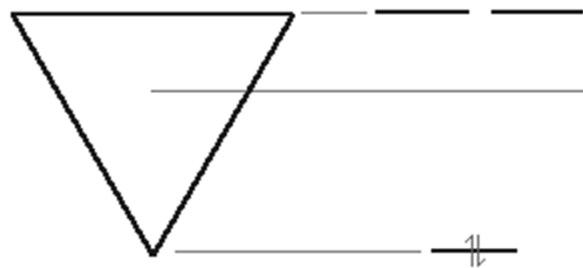
Oddělený pohled na sigma a pi systém

Vazebné MO v benzenu

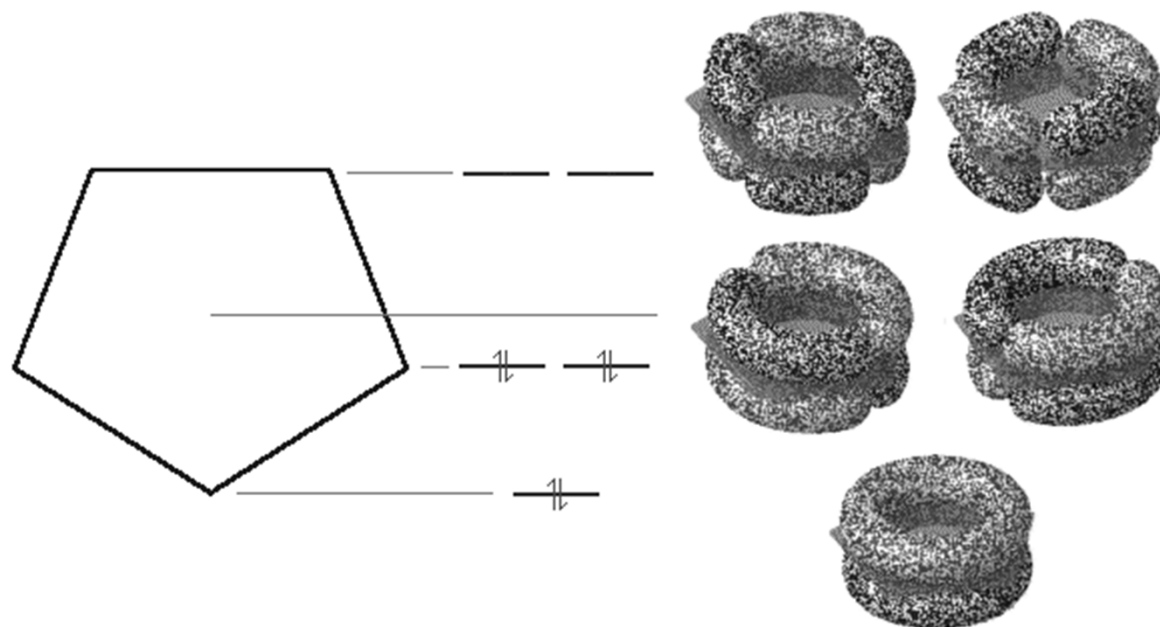
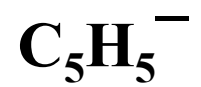


Hückelovo pravidlo

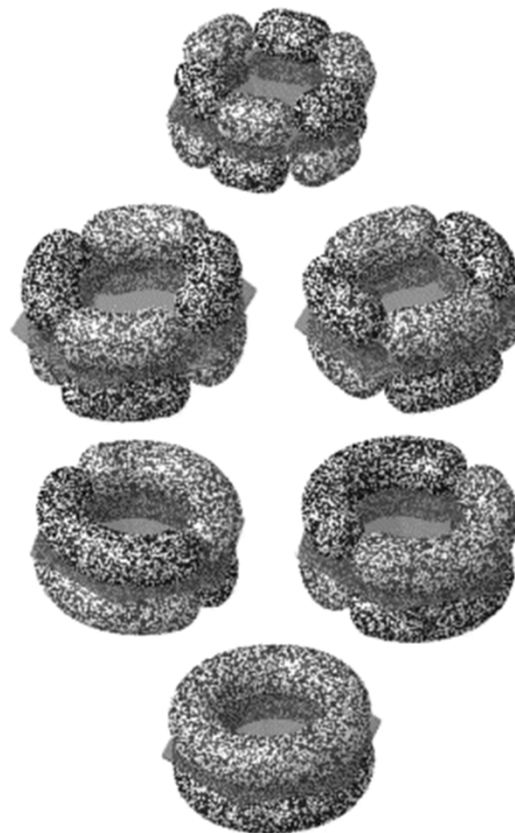
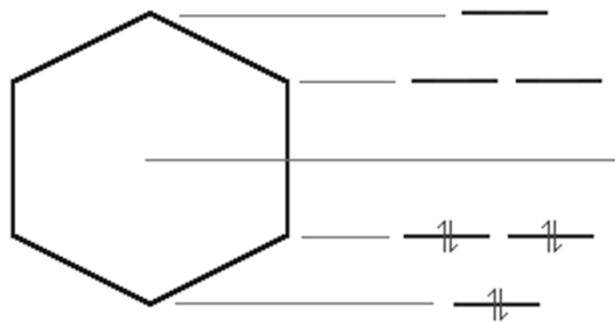




Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$

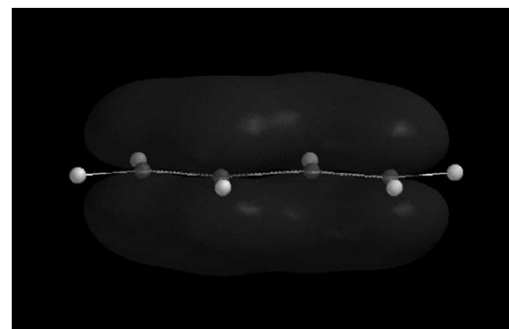
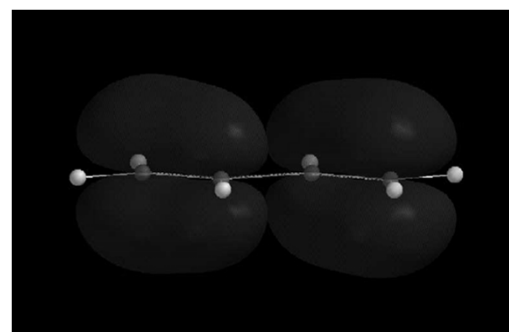
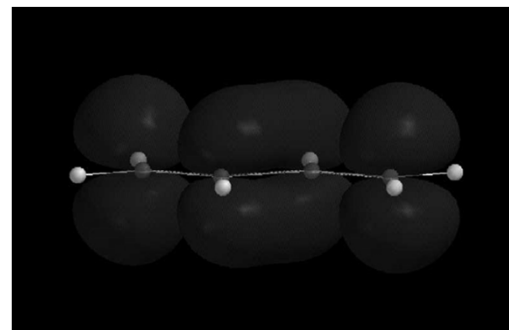
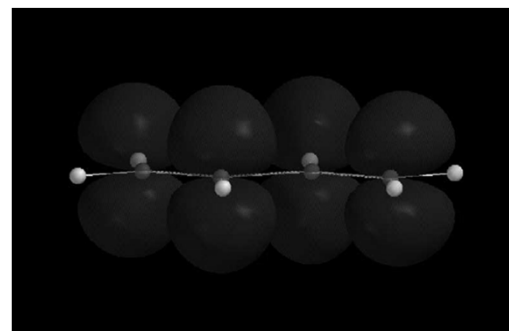
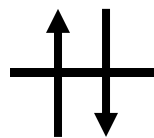
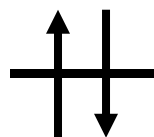
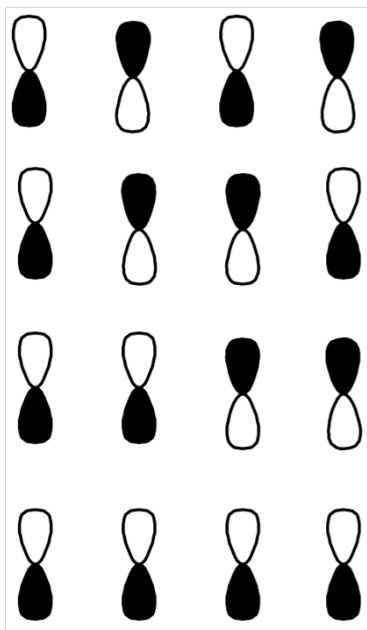
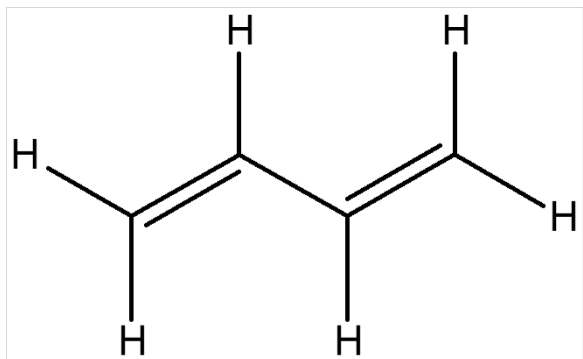


Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$



Hückelovo pravidlo $\pi = 4n + 2$

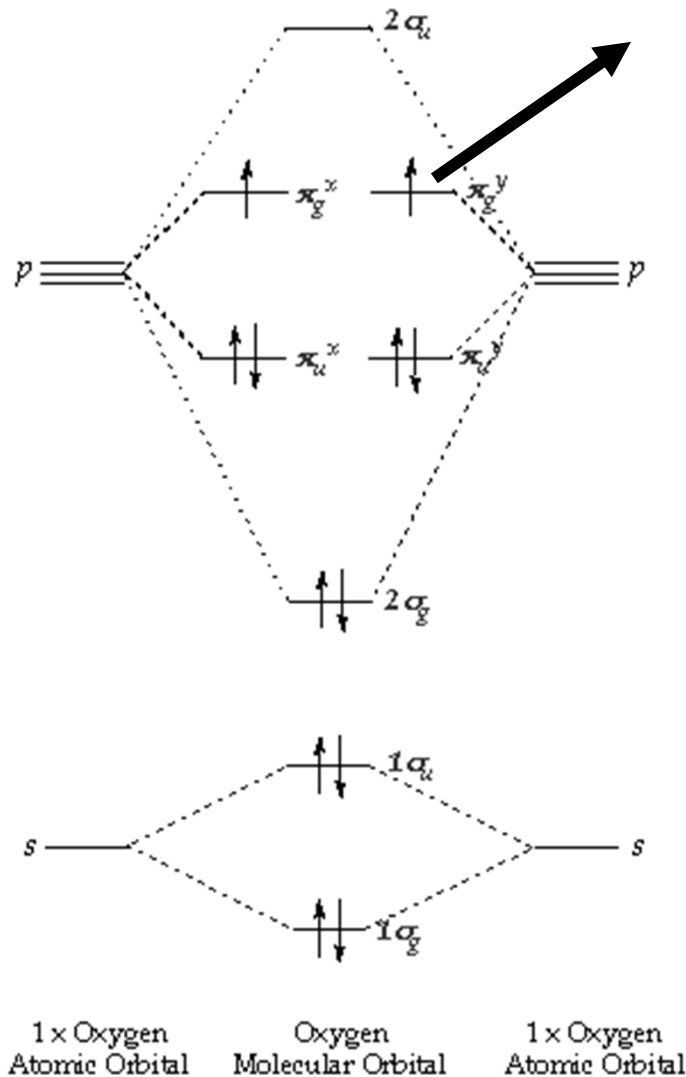
1,3-butadien



LUMO

HOMO

Molekulové ionty

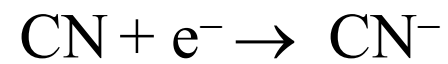
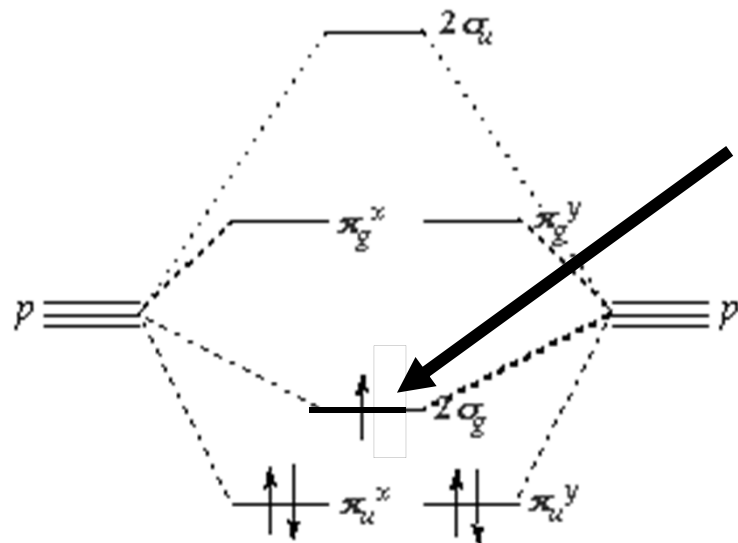


IE

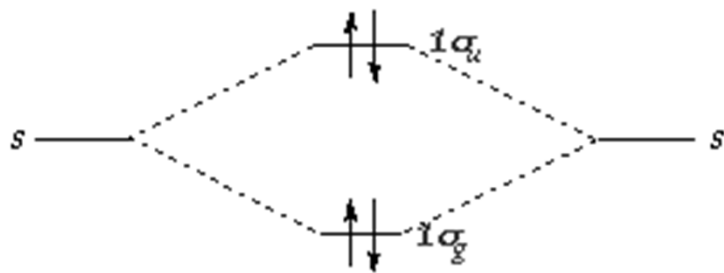


Odtržení nejslaběji vázaného e
v HOMO

Molekulové ionty



Přidání e do HOMO



Excitace molekul

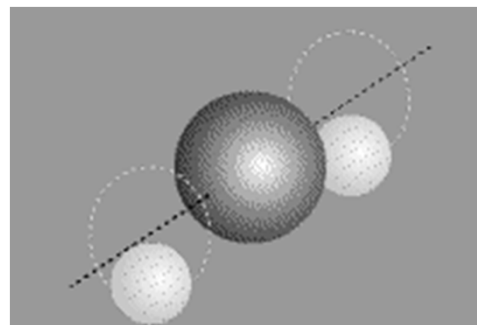
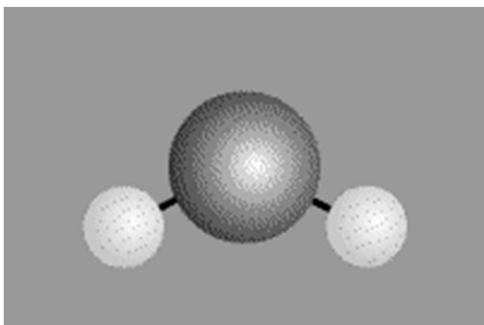
$$E_{\text{celk}} = E(\text{elektronová}) + E(\text{vibrační}) + E(\text{rotační}) + E_{\text{ost}}$$

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

$E(\text{elektron})$ 100 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

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

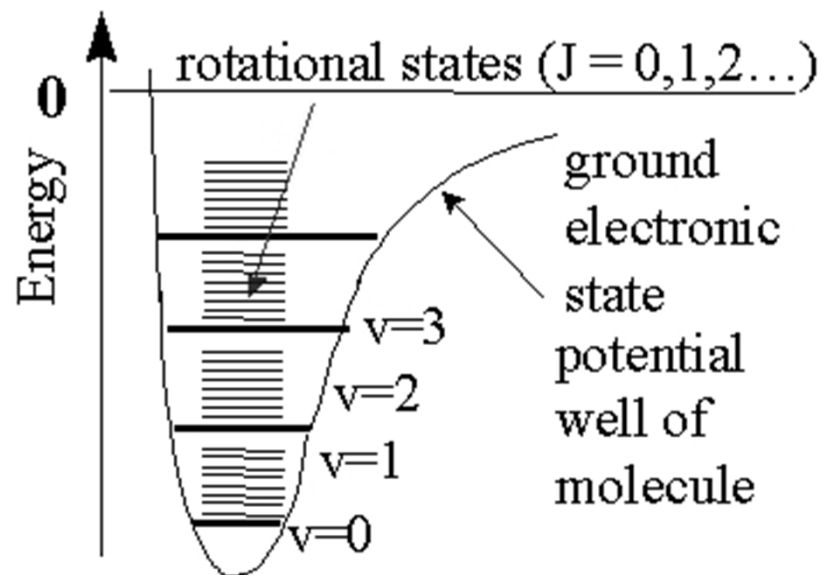
J = rotační kvantové číslo

I = moment setrvačnosti (μr^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



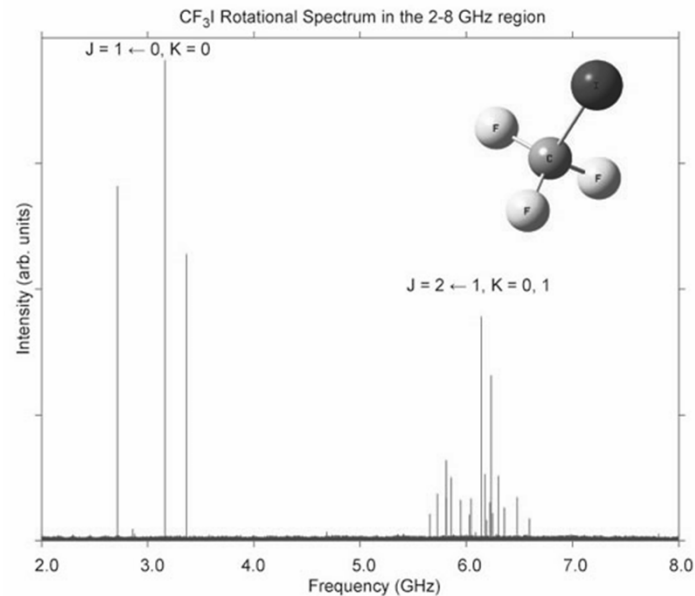
Mikrovlnná spektroskopie

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 H_2 0.74116 Å



Vibrační energie

Kvantování vibrační energie

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

v = vibrační kvantové číslo

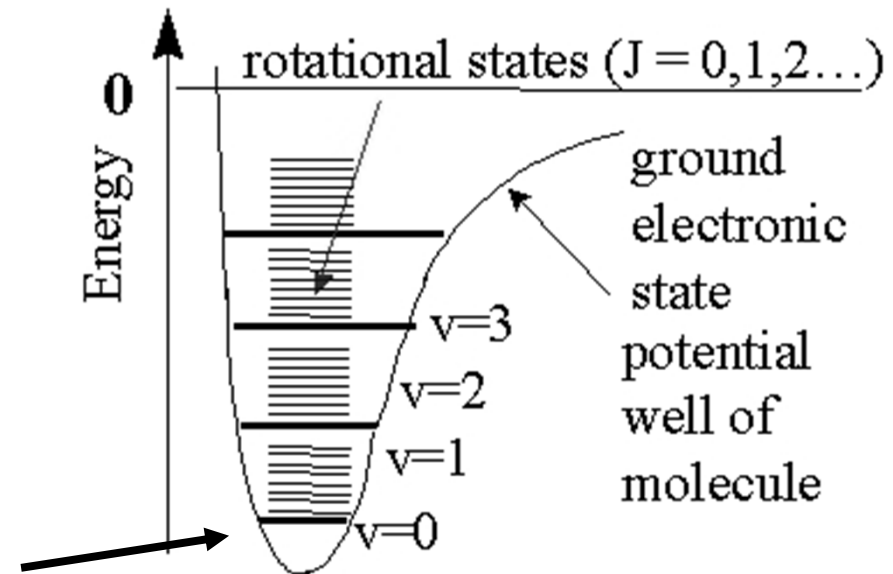
Výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

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

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

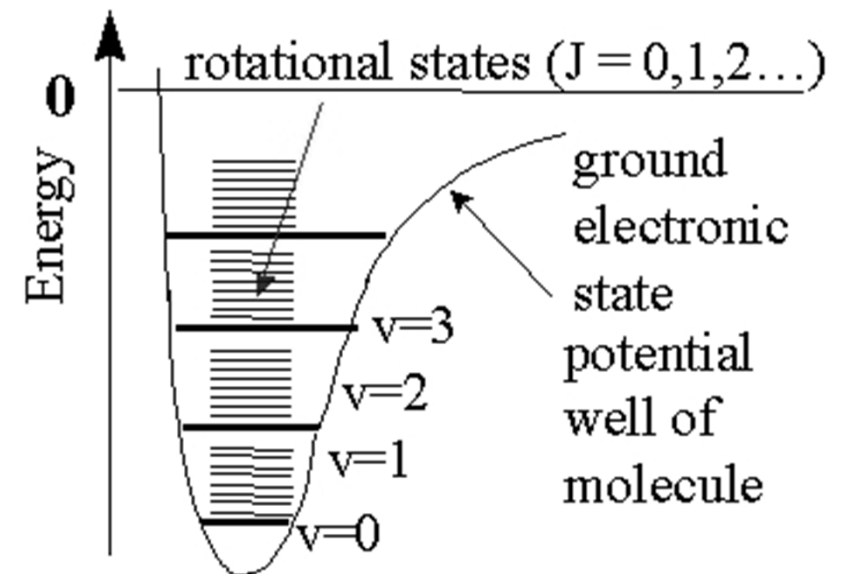
$$E(v = 0) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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

Vibrační energie

Molekula	Vibrační energie, cm^{-1}
H_2	4159.2
D_2	2990.3
H_2^+	2173



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

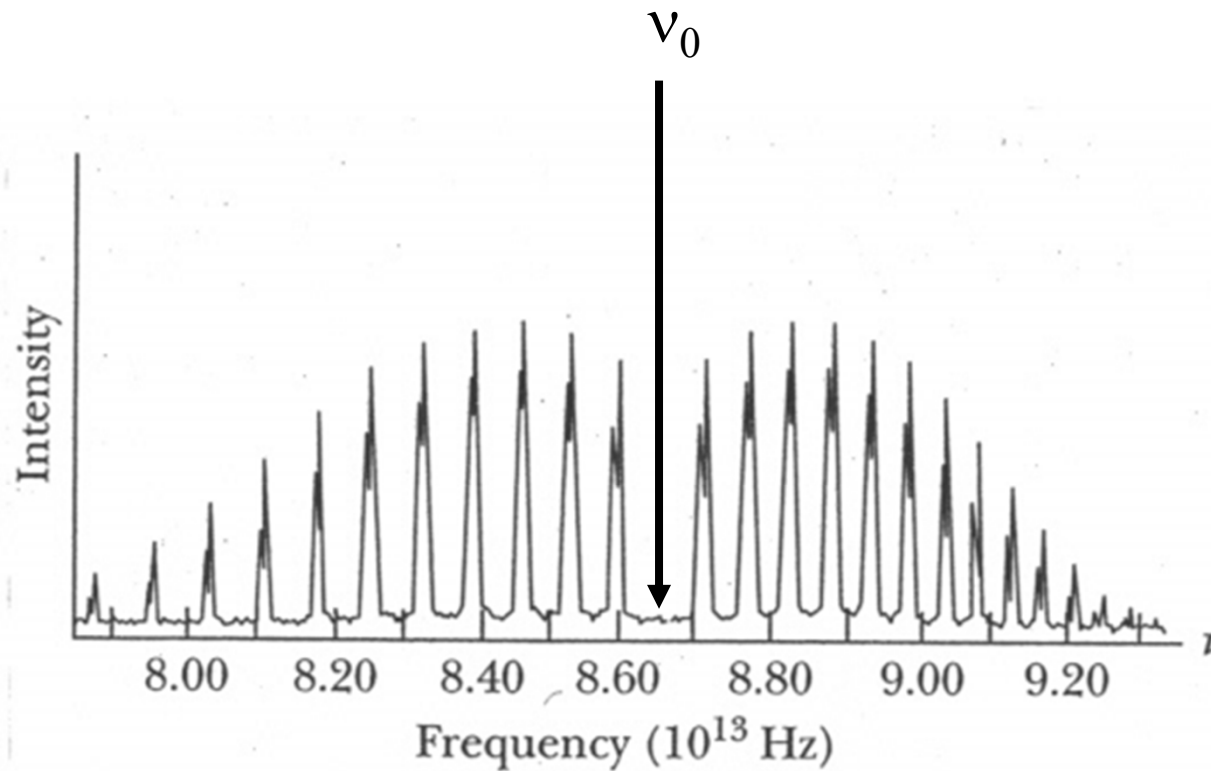
Rotačně – vibrační spektrum $\text{HCl}_{(g)}$

IČ oblast

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

$$\Delta v = \pm 1$$

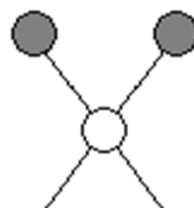
$$\Delta J = \pm 1$$



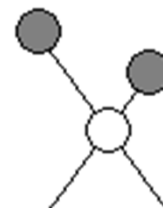
Typy vibrací

Valenční vibrace
Změna vazebné délky

Stretching vibrations



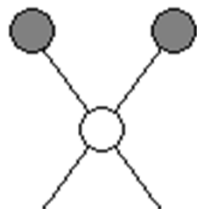
Symmetric



Asymmetric

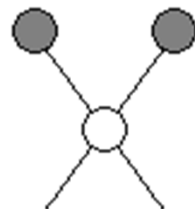
Deformační vibrace
Změna úhlu

Bending vibrations



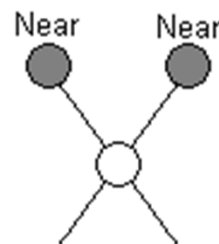
In-plane rocking

kyvadlová



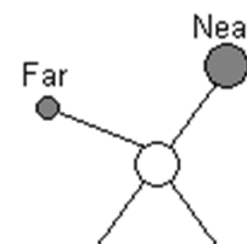
In-plane scissoring

nůžková



Out-of-plane wagging

vějířová



Out-of-plane twisting

kroutivá

Vibrační spektroskopie

Oblast	λ (μm)	vlnočet (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 cm^{-1} obsahuje vibrace většiny molekul

Infračervená a Ramanova spektroskopie

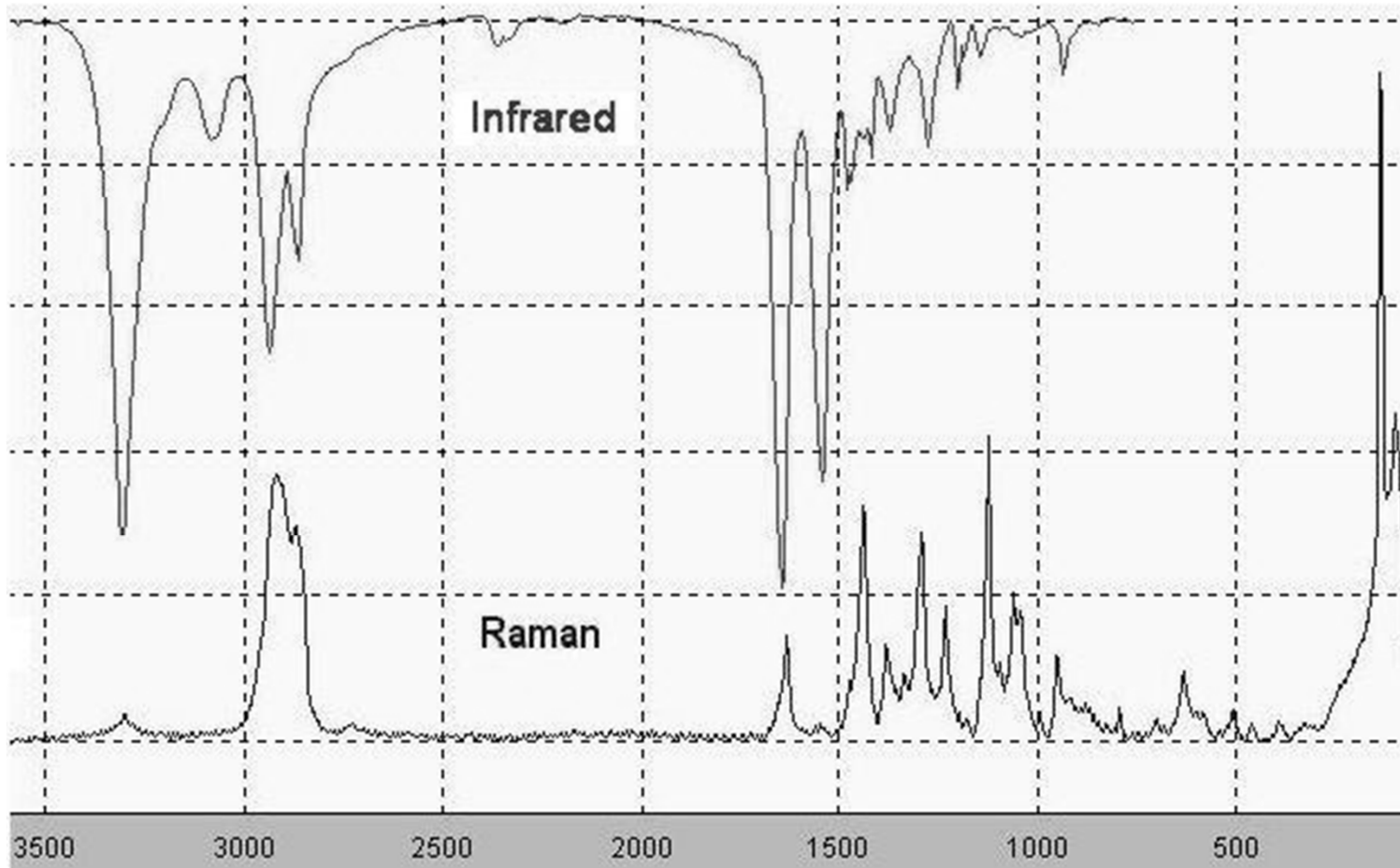
Infračervená spektroskopie

- Vibrace musí měnit **dipolový moment** molekuly (HCl, H₂O)
- Průchod IČ záření přes vzorek, měříme **absorbované množství**

Ramanova spektroskopie

- Vibrace musí měnit **polarizaci** molekuly (H₂)
- Průchod viditelného záření (laser) přes vzorek, měříme **rozptýlené množství**

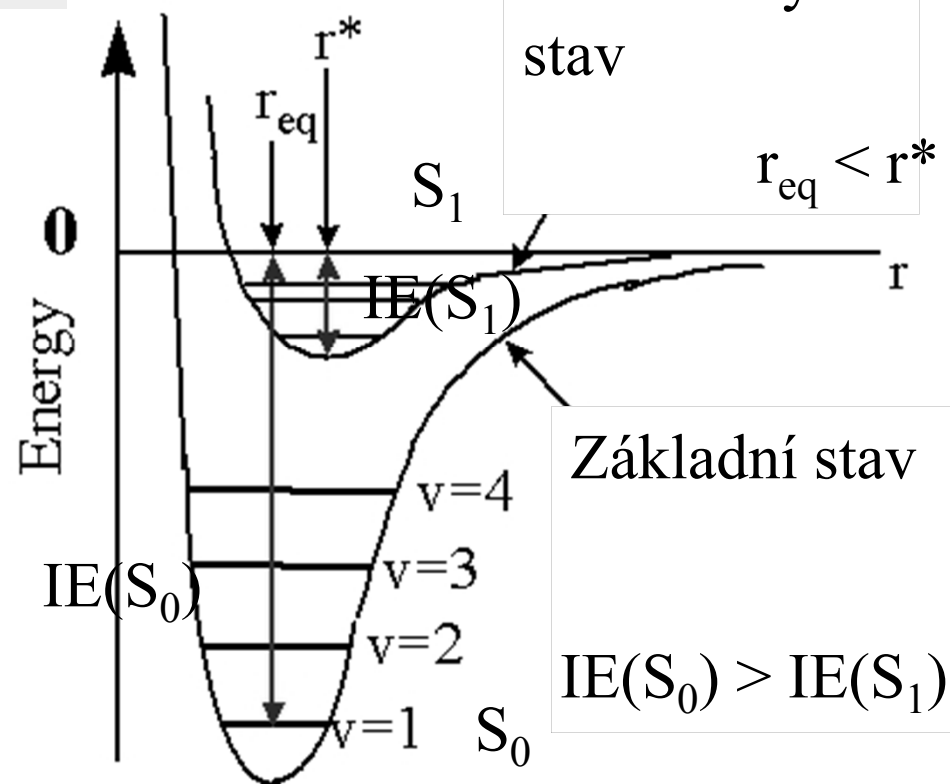
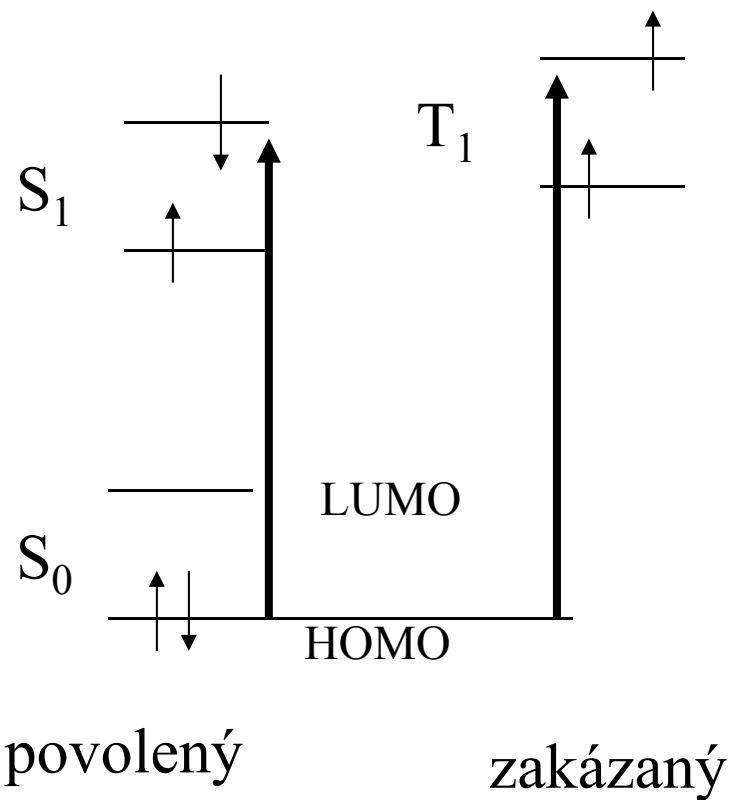
Infrared and Raman Spectra of Polyamide (Nylon 66)



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

Elektronová energie

Výběrové pravidlo $\Delta S = 0$



Molekula H₂



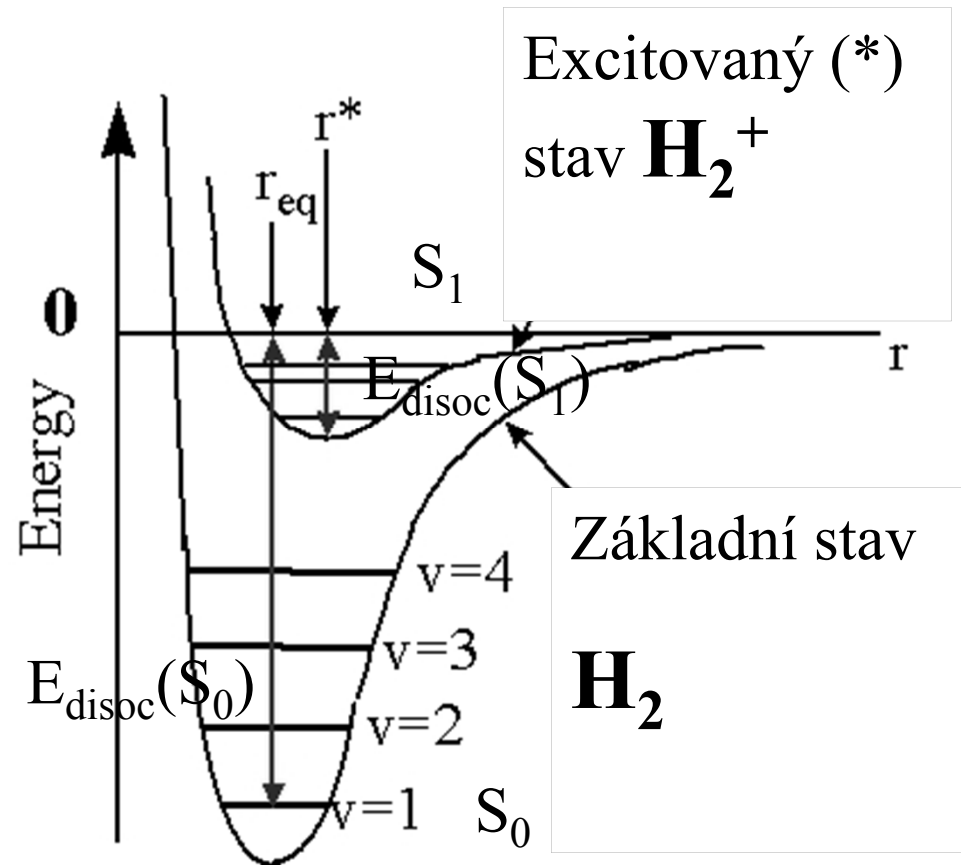
$$r_{\text{eq}}(\text{H}_2) = 0.74 \text{ \AA}$$

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

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

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

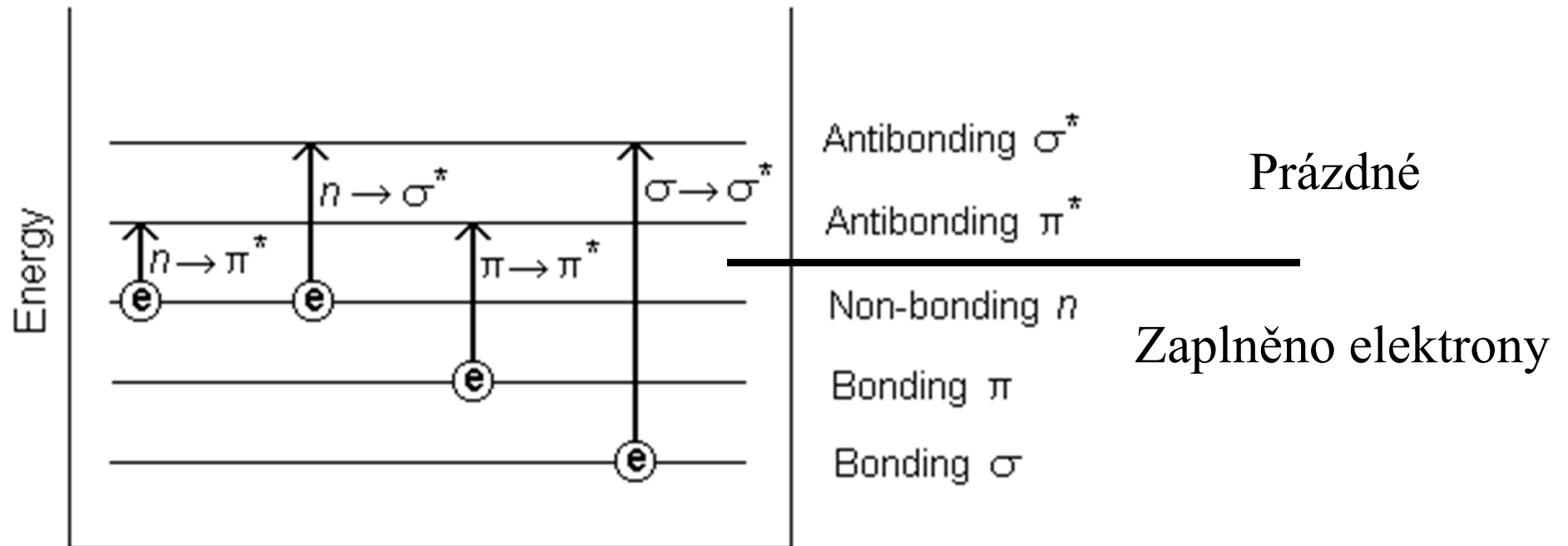
$$\text{IE}(\text{H}_2) = 1490 \text{ kJ mol}^{-1}$$



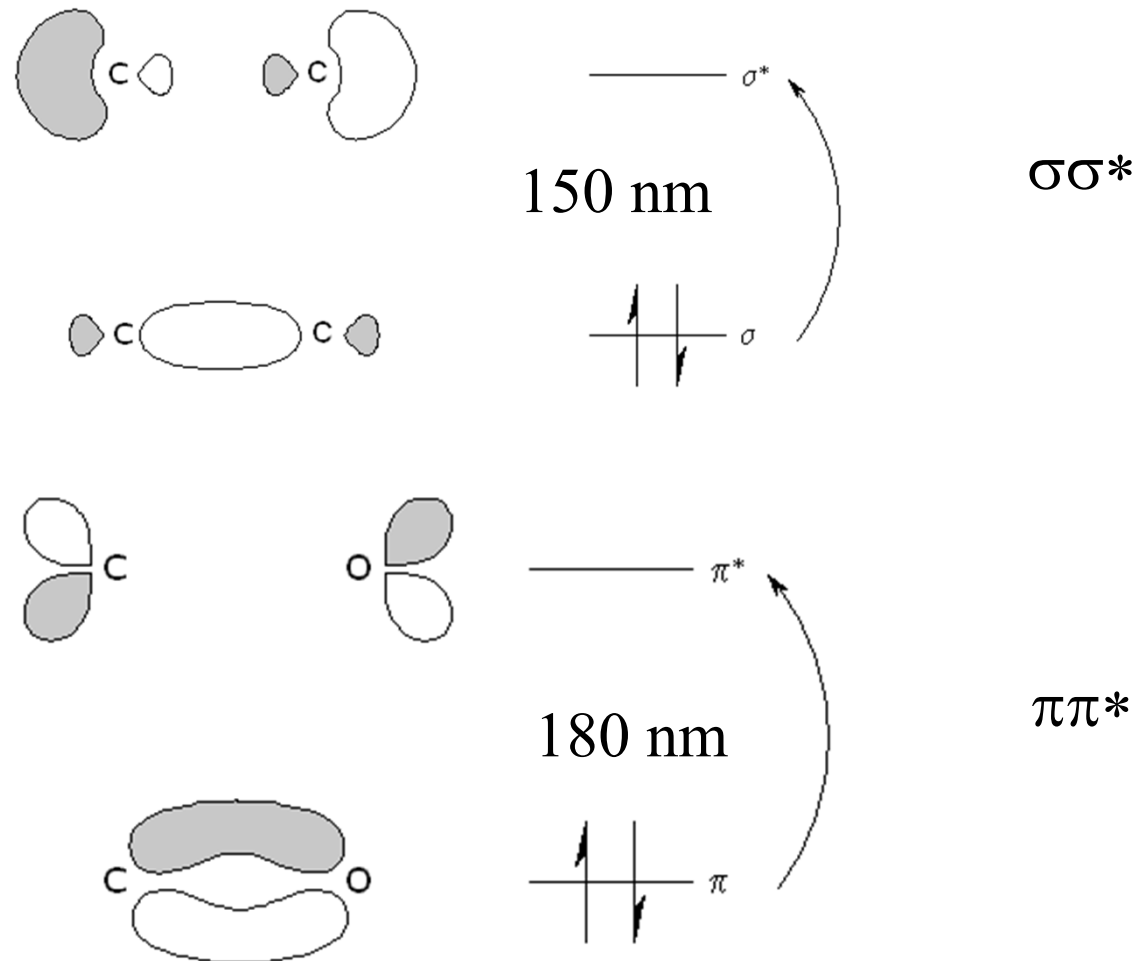
$$r_{\text{eq}} < r^*$$

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

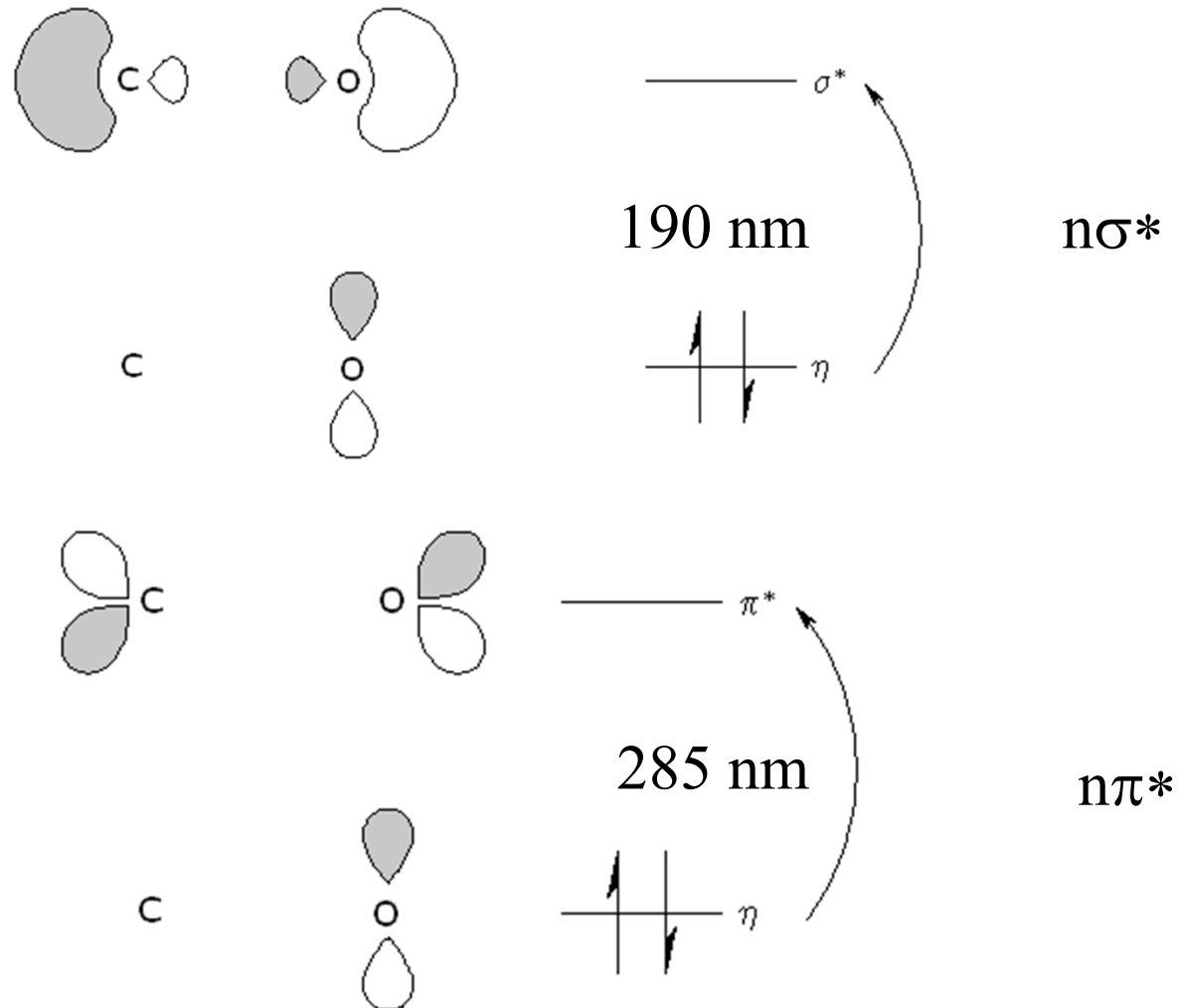
Elektronové přechody



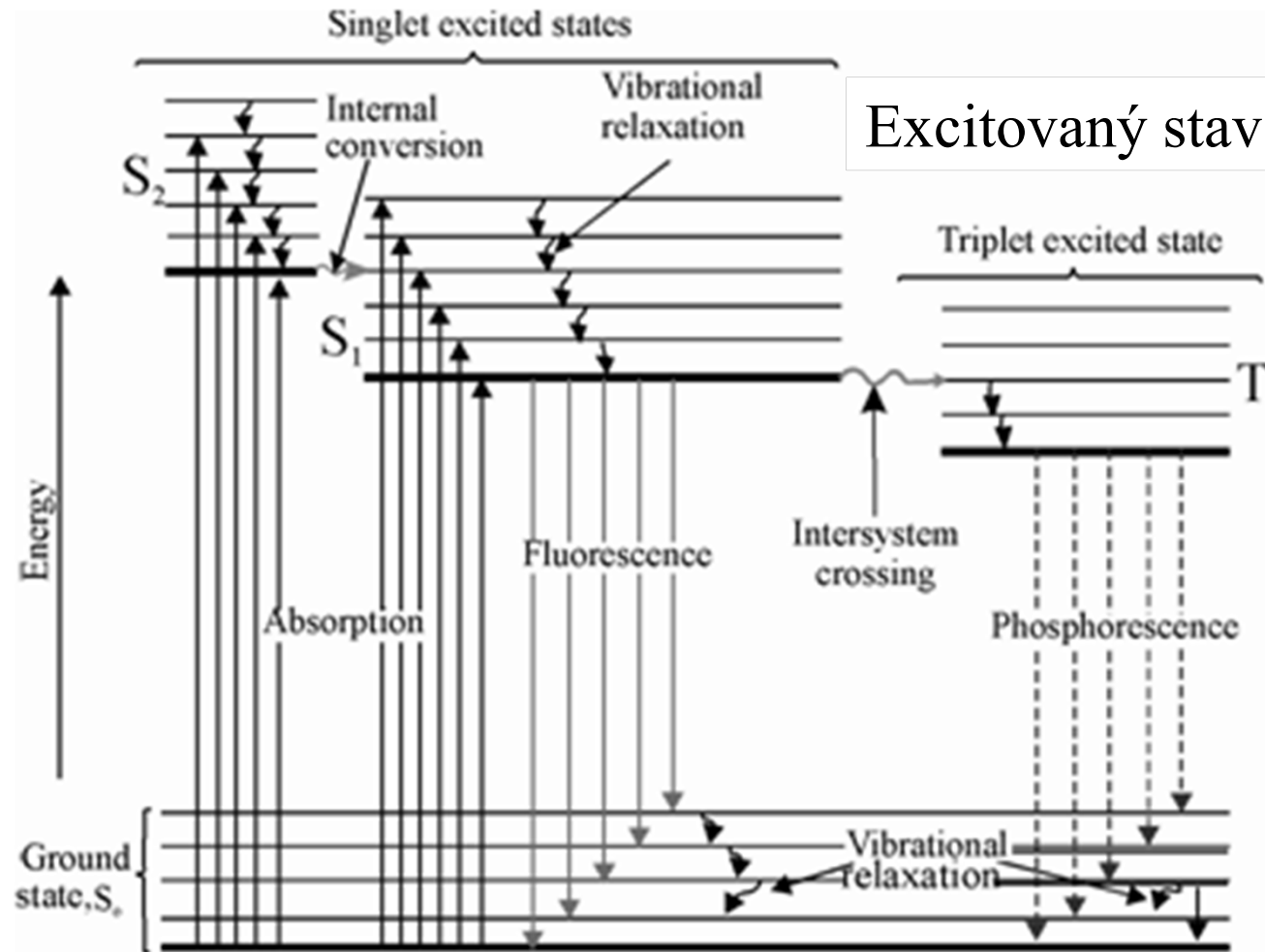
Elektronové přechody



Elektronové přechody



Excitace - deexcitace



Excitovaný stav

Základní elektronický stav

Excitace - deexcitace

A = absorpce fotonu

vr = vibrační relaxace, uvolnění tepla

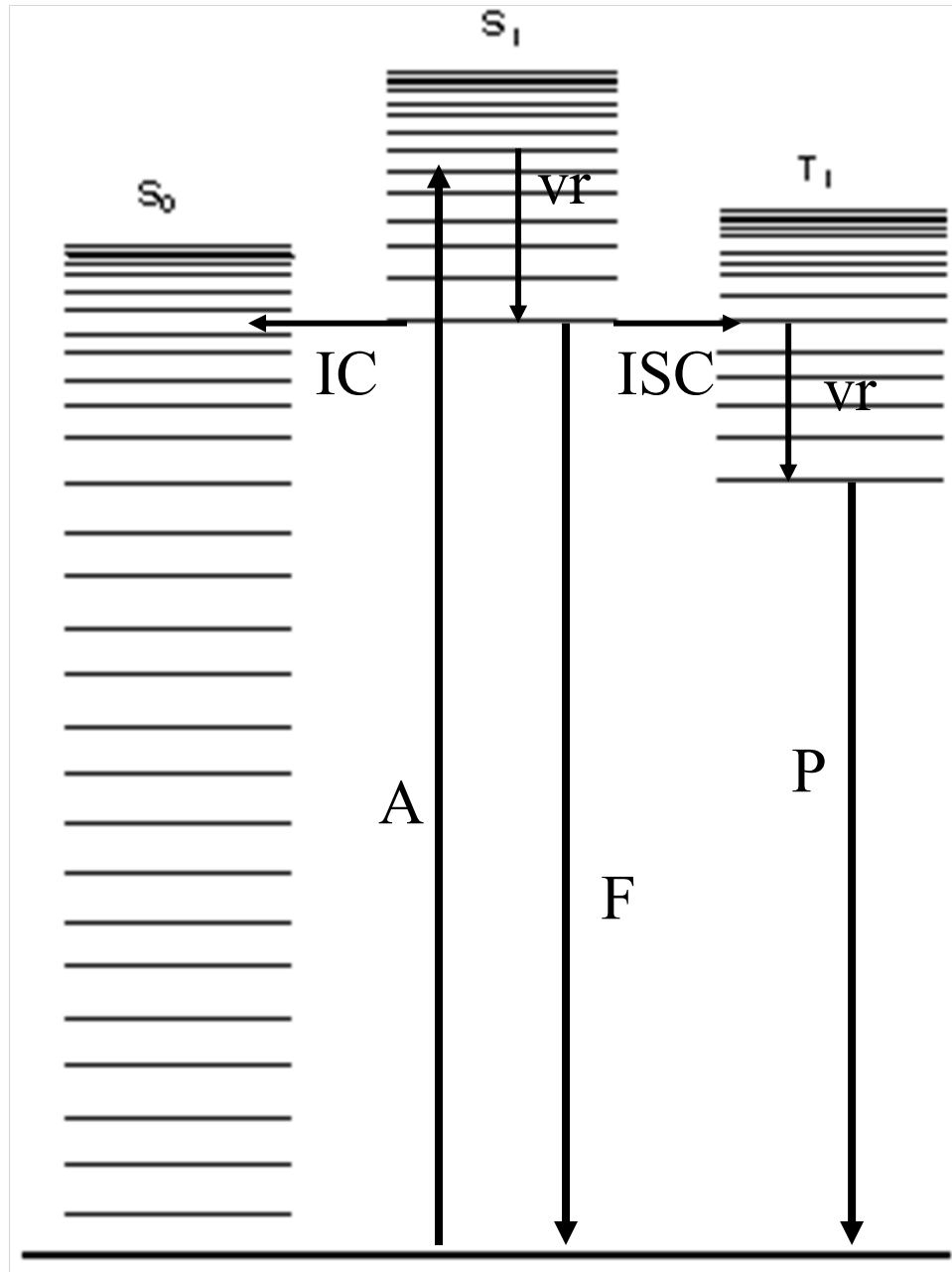
IC = vnitřní přeměna, nezářivá, mezi stavy se stejnou multiplicitou, spinově povolená, isoenergetická

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

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

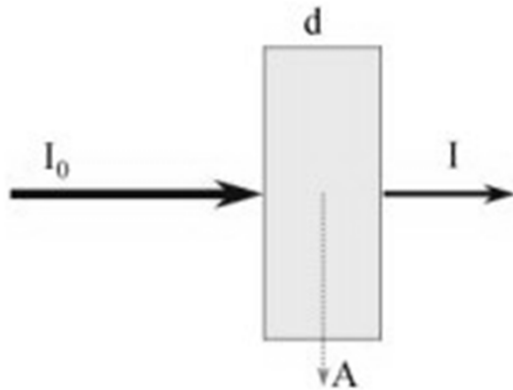
P = fosforescence, spinově zakázaná emise $T_1 \rightarrow S_0$, pomalá, vyzáření fotonu

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

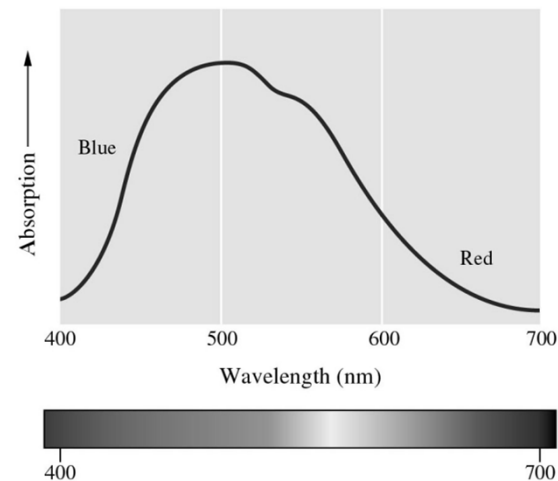
Platí pro určitou λ

Johann H. Lambert (1728-1777)

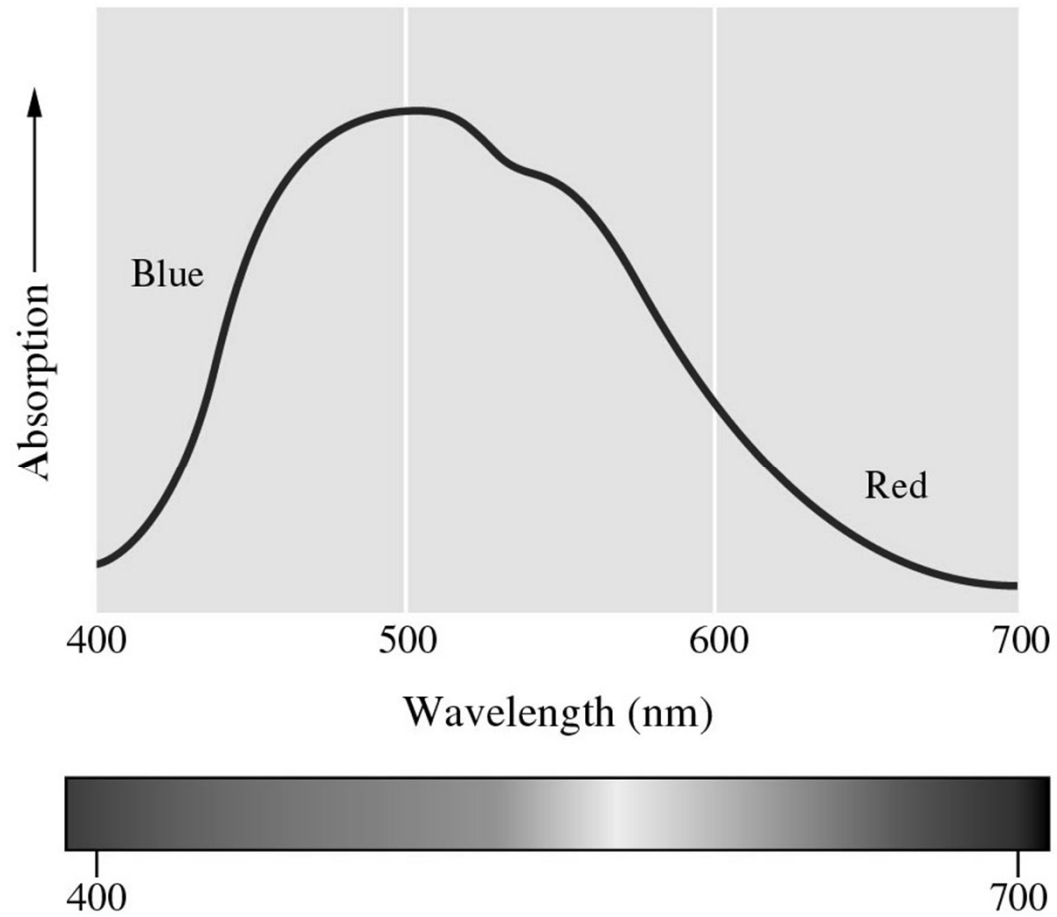
August Beer (1825-1863)

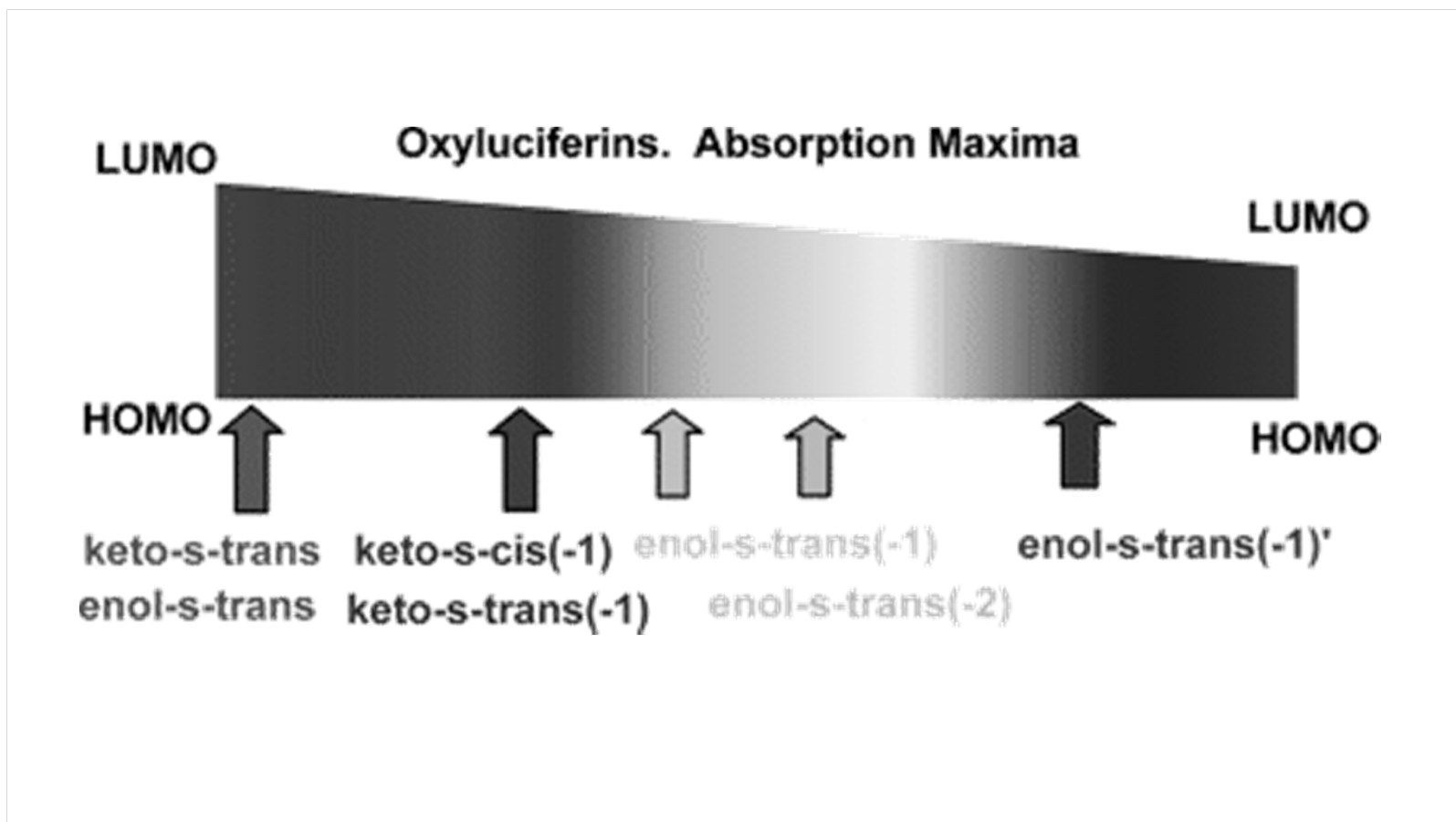
$$\% \text{ Transmittance} = (I / I_0) 100$$

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



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