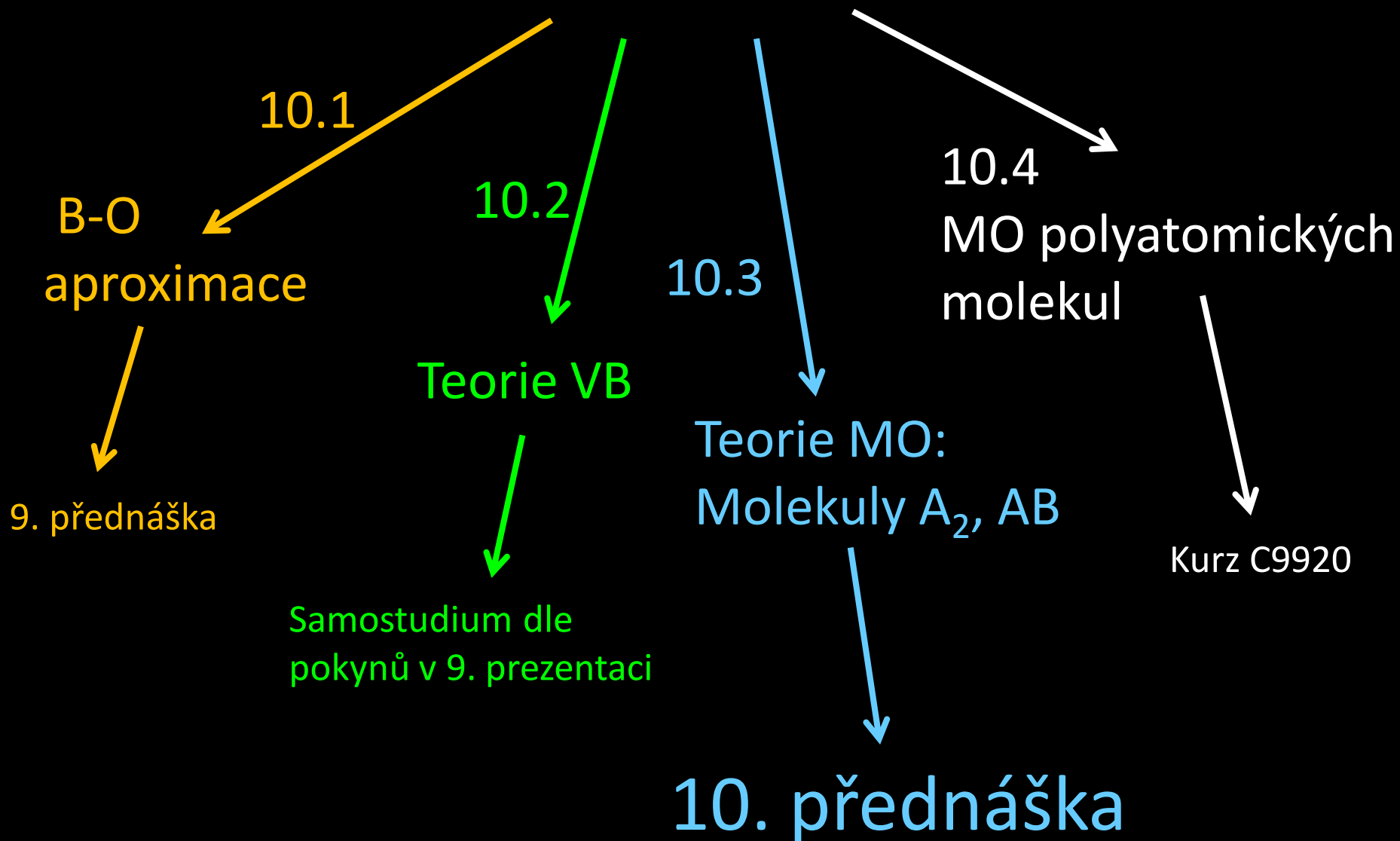
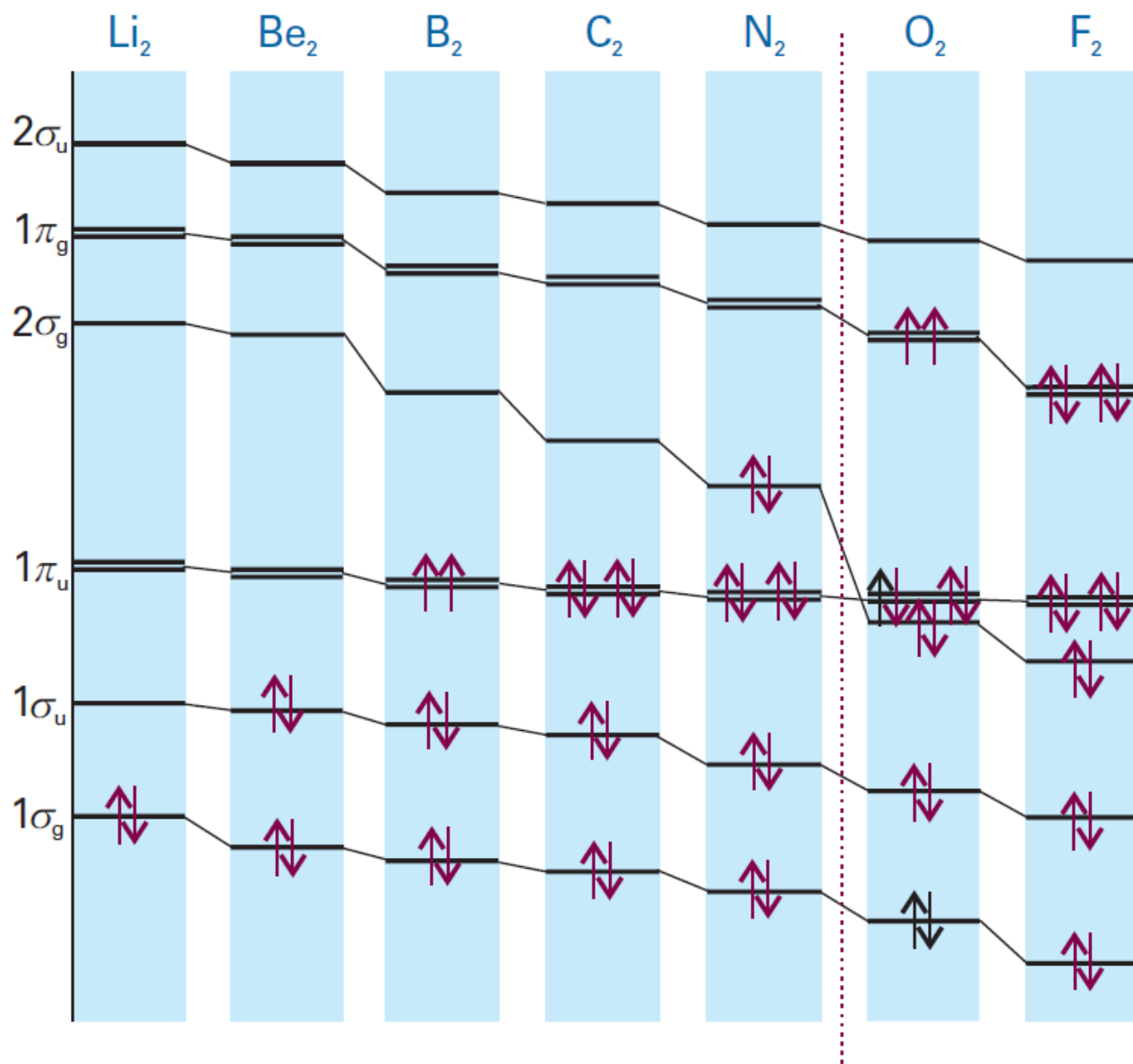


# Atkins 10: Struktura molekul

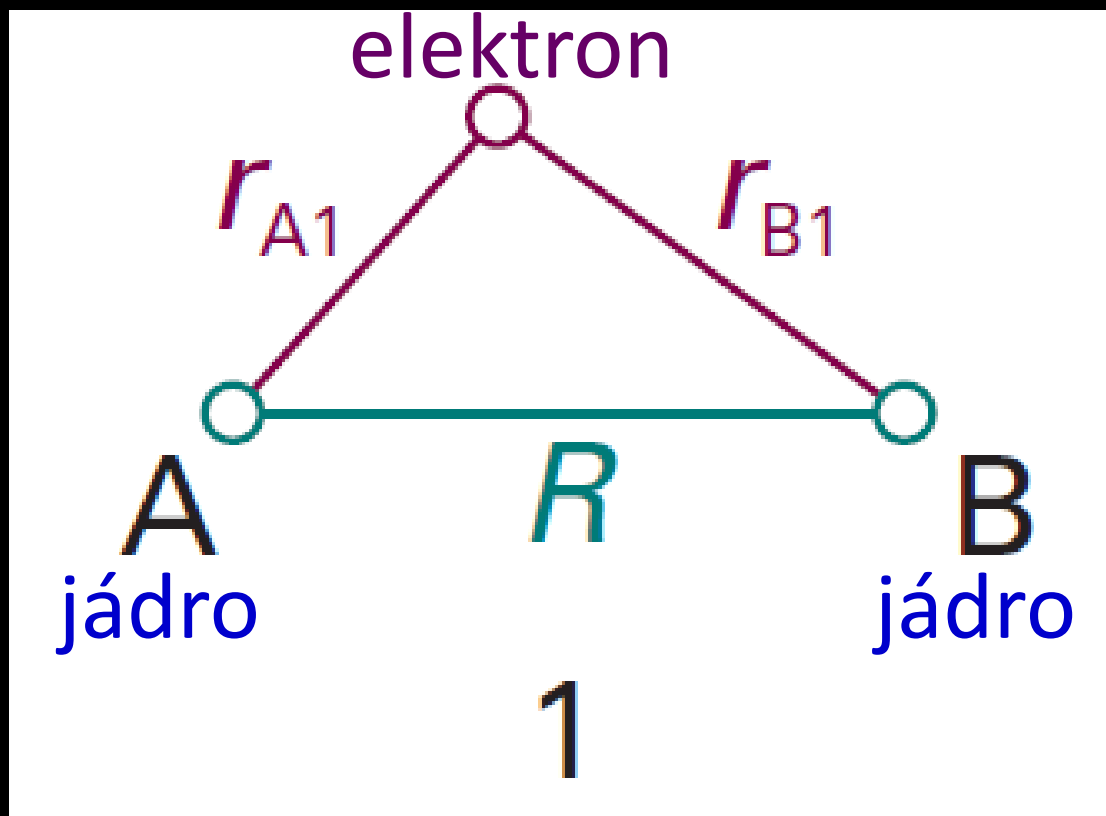


Atkins Obr.  
10.33



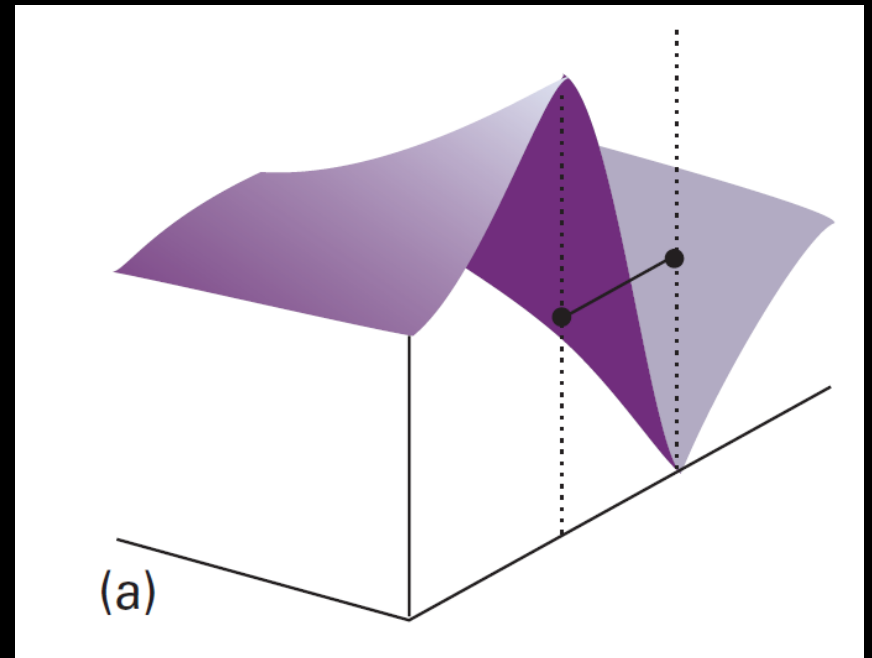
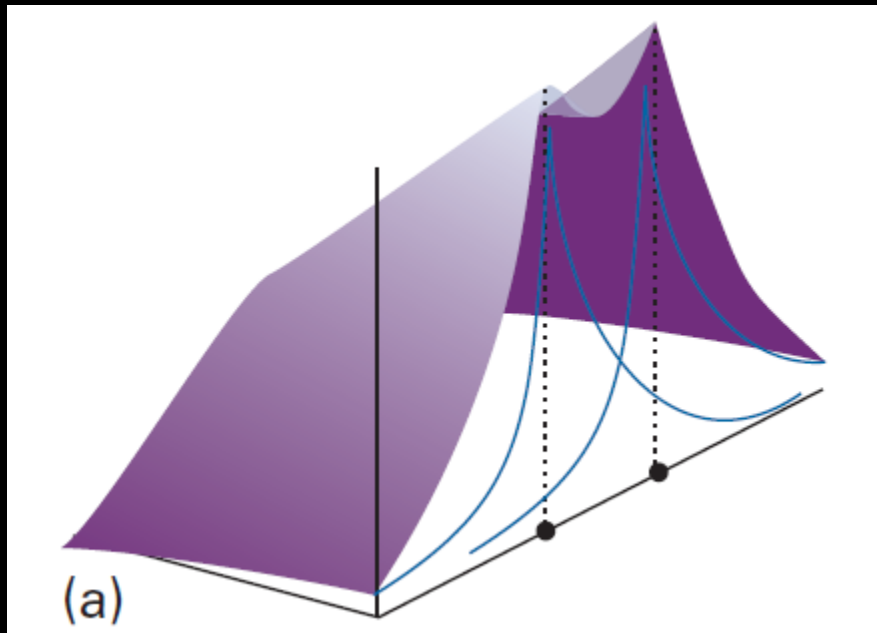
Hlavní cíl dnešní přednášky: **Pochopit** rozdíl mezi vazbami v molekulách „před a za čarou“.

## 10.3? Molekulový ion $\text{H}_2^+$



Operátor energie, , pro (jediný) elektron?

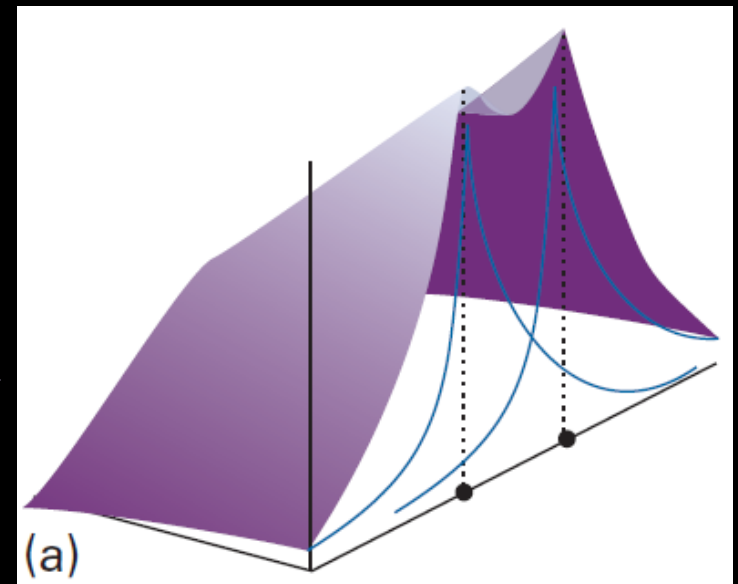
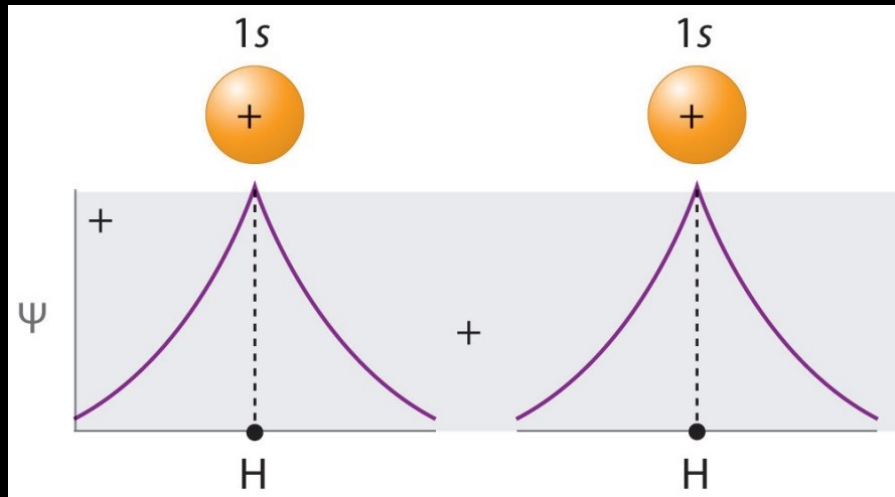
# (a) MO = Lineární kombinace AO (MO-LCAO)



Co je znázorněno na obrázcích?

Proč získáváme právě 2 vlnové funkce?

## (b) Vazebný MO pro $\text{H}_2^+$ v tzv. minimální bázi



Obecně:

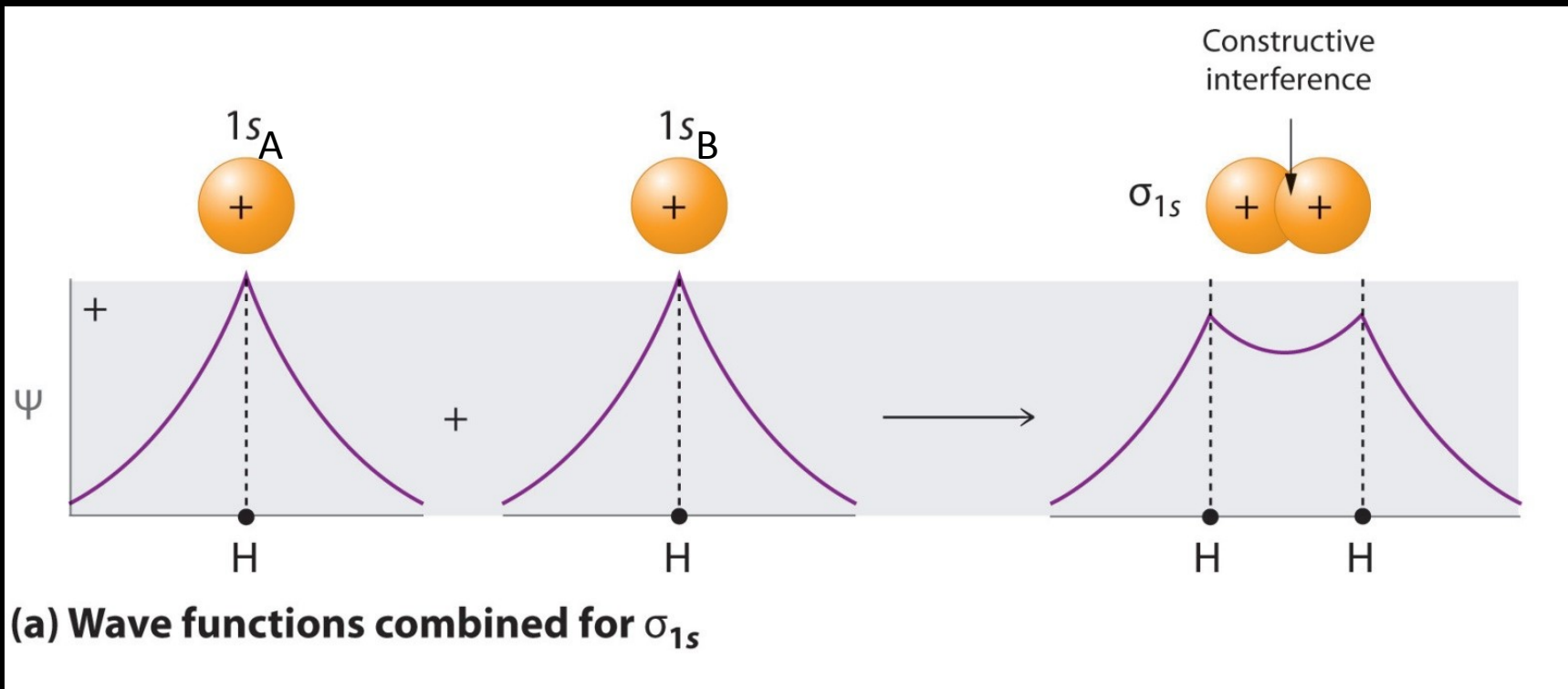
$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

Pro nekonečně velké sady AO (tzv. báze)  
Ize každý MO vyjádřit přesně.

Jak rozumět „dalším“ MO, které v LCAO vzniknou,  
Když zvětšíme bázi?

## 2.4 Konstrukce MO interakcí dvou identických AO

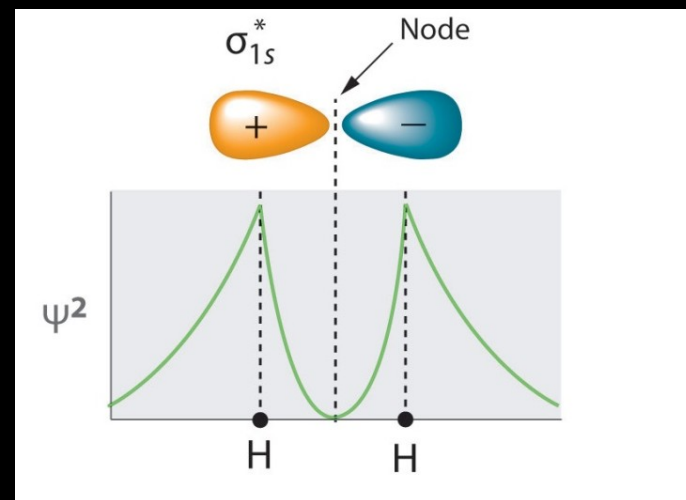
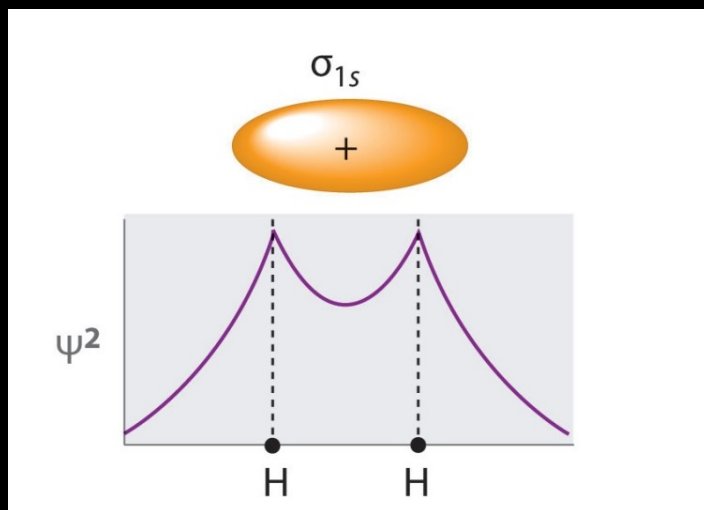
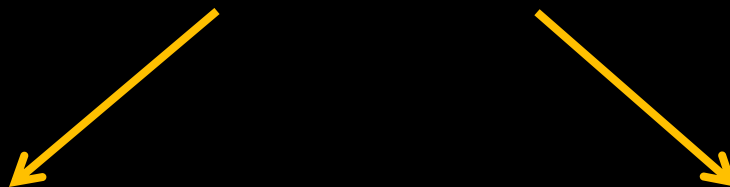
MO1 (vazebný):



Jak to?

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

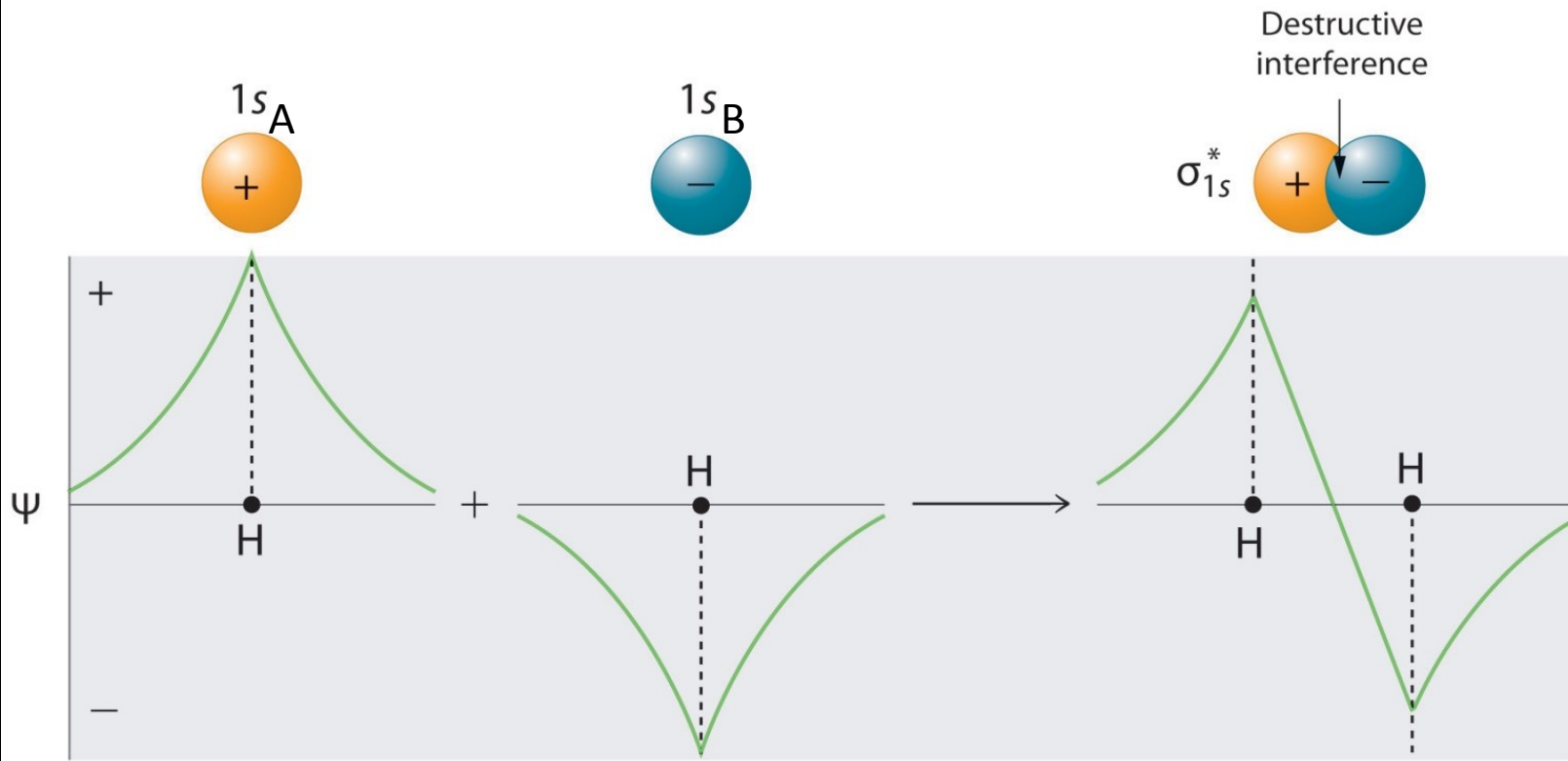
( ) musí být symetrická  
vůči středu souměrnosti molekuly  
(jakož i všem dalším prvkům symetrie).



$\Psi$  symetrická (S) nebo antisymetrická (AS)  
vůči středu souměrnosti molekuly.



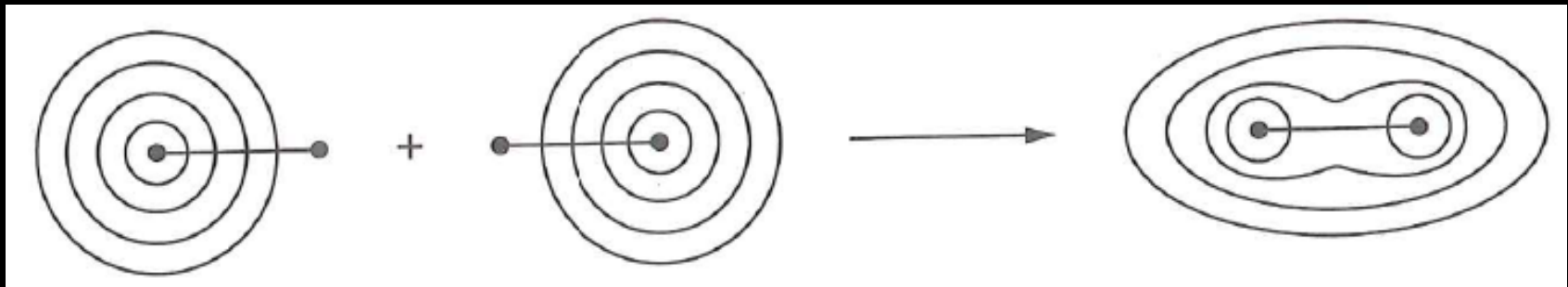
# MO2 (protivazebný):



(c) Wave functions combined for  $\sigma_{1s}^*$

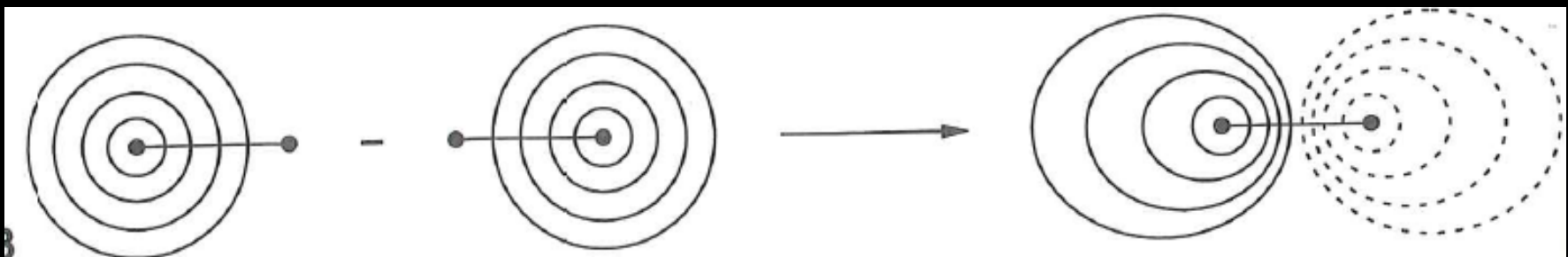
# Izoplochy a symetrické nálepky MO

Orbital  $\sigma_g$ , z německého „gerade“:



Velká amplituda v mezijaderné oblasti.

Orbital  $\sigma_u$ , z německého „ungerade“:



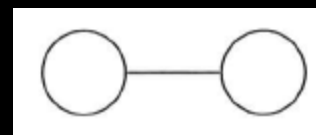
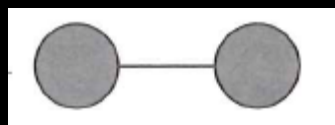
Uzlová rovina v mezijaderné oblasti.

# Schematické znázornění MO

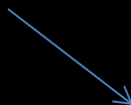
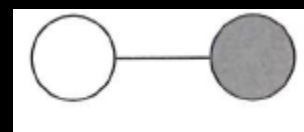
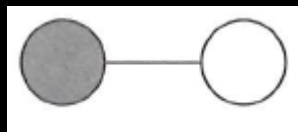
Vyjadřuje **relativní znaménka** a **relativní velikosti** koeficientů AO v MO.

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

Orbital

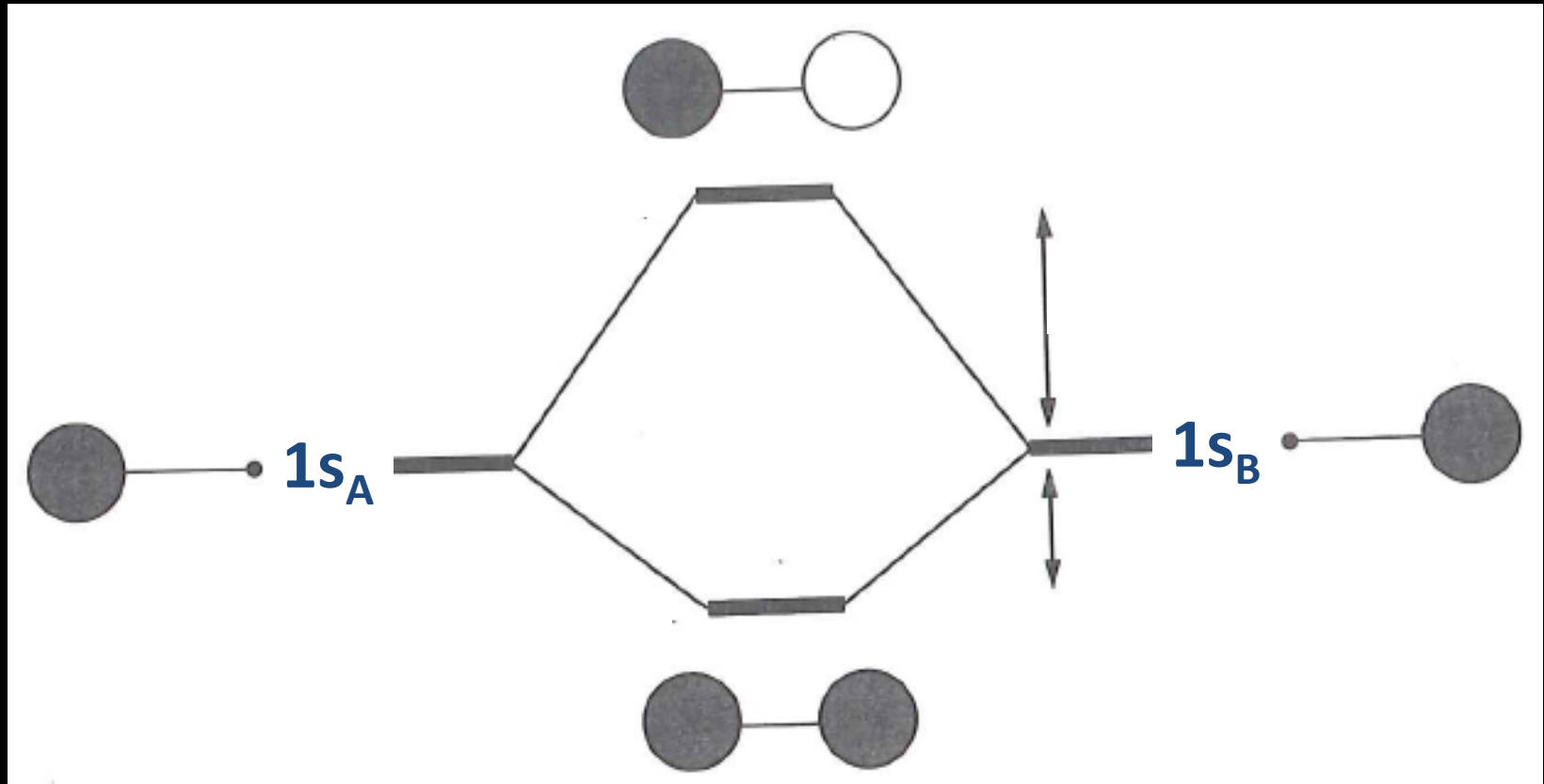


Orbital

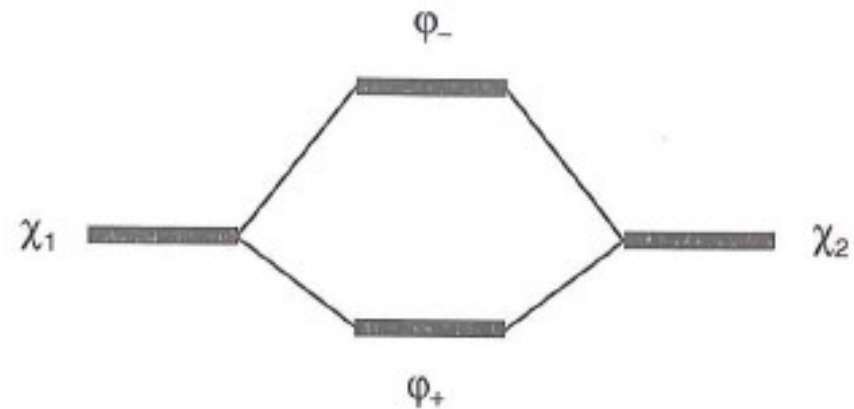
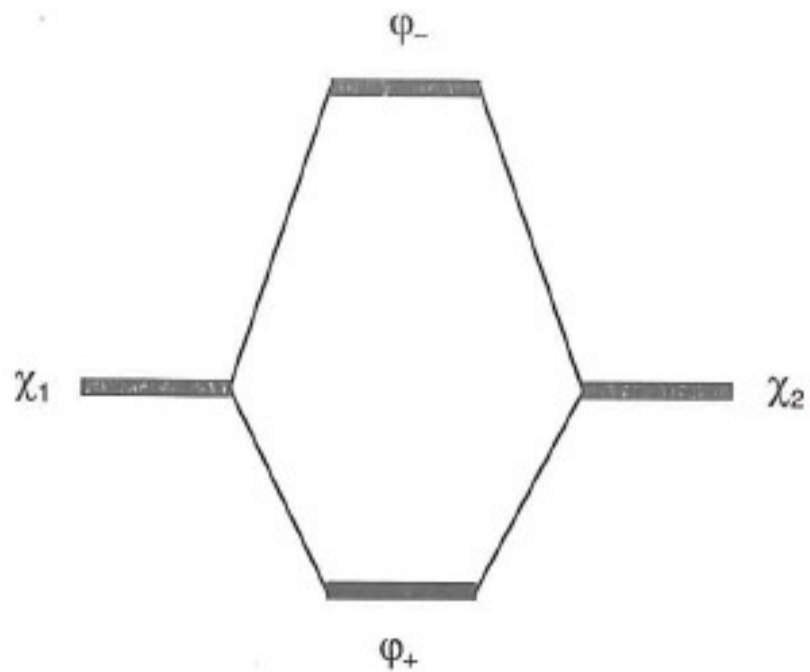


Identický fyzikální význam

# Energie MO: Interakční diagramy



je menší než



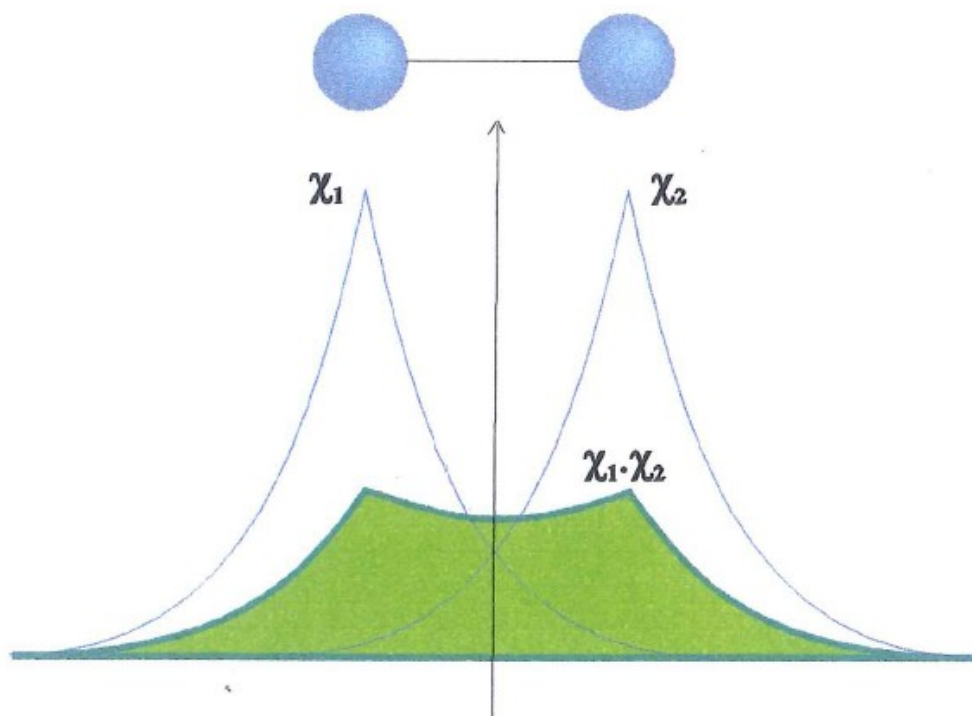
Interakce dvou AO stejného typu je přímo úměrná jejich  
 tzv. překryvu

S

S

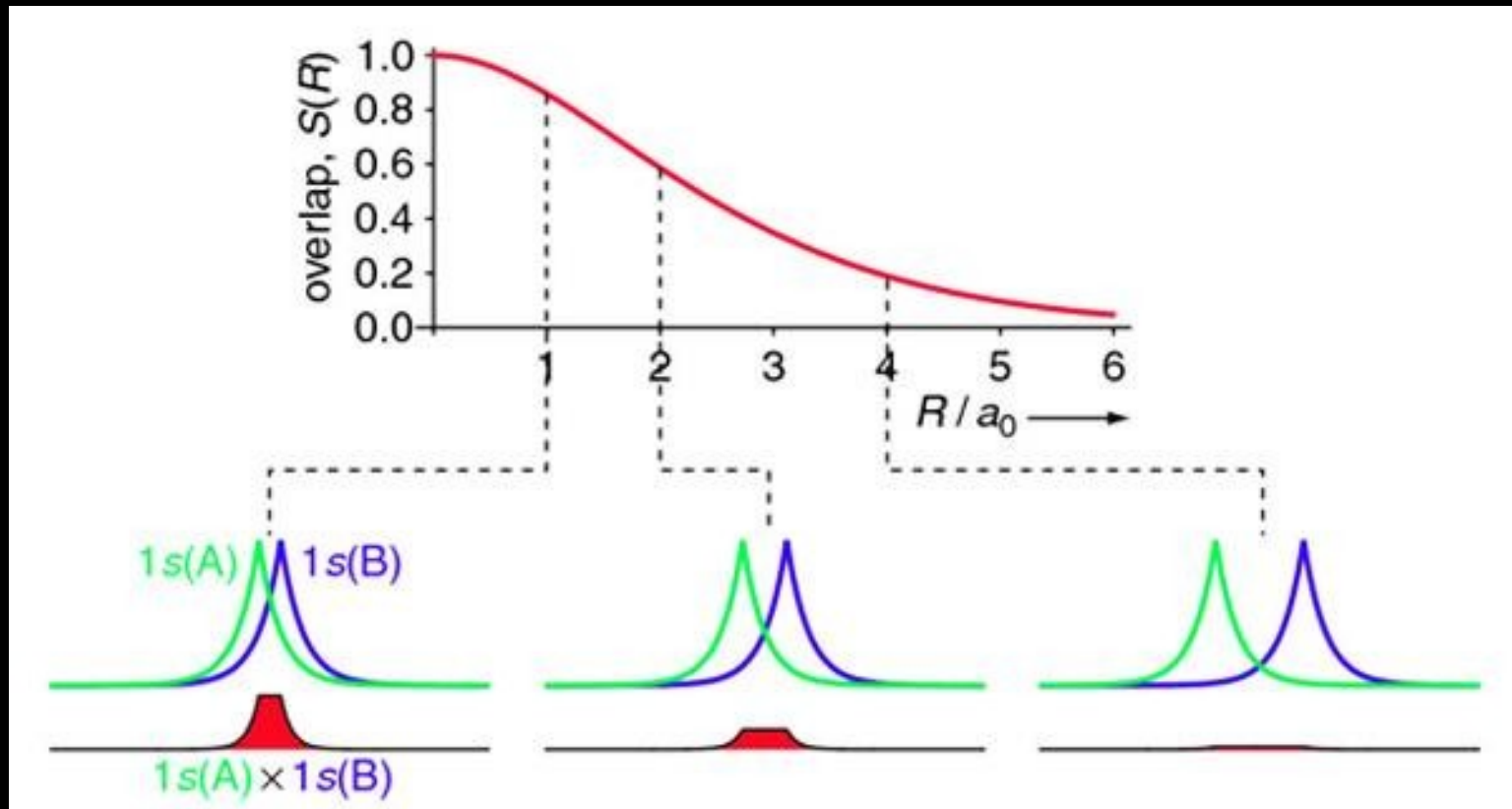
# 10.3.2.3 Překryvový integrál

Obrázek 3.3 Překryv dvou atomových  $1s$  orbitalů



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

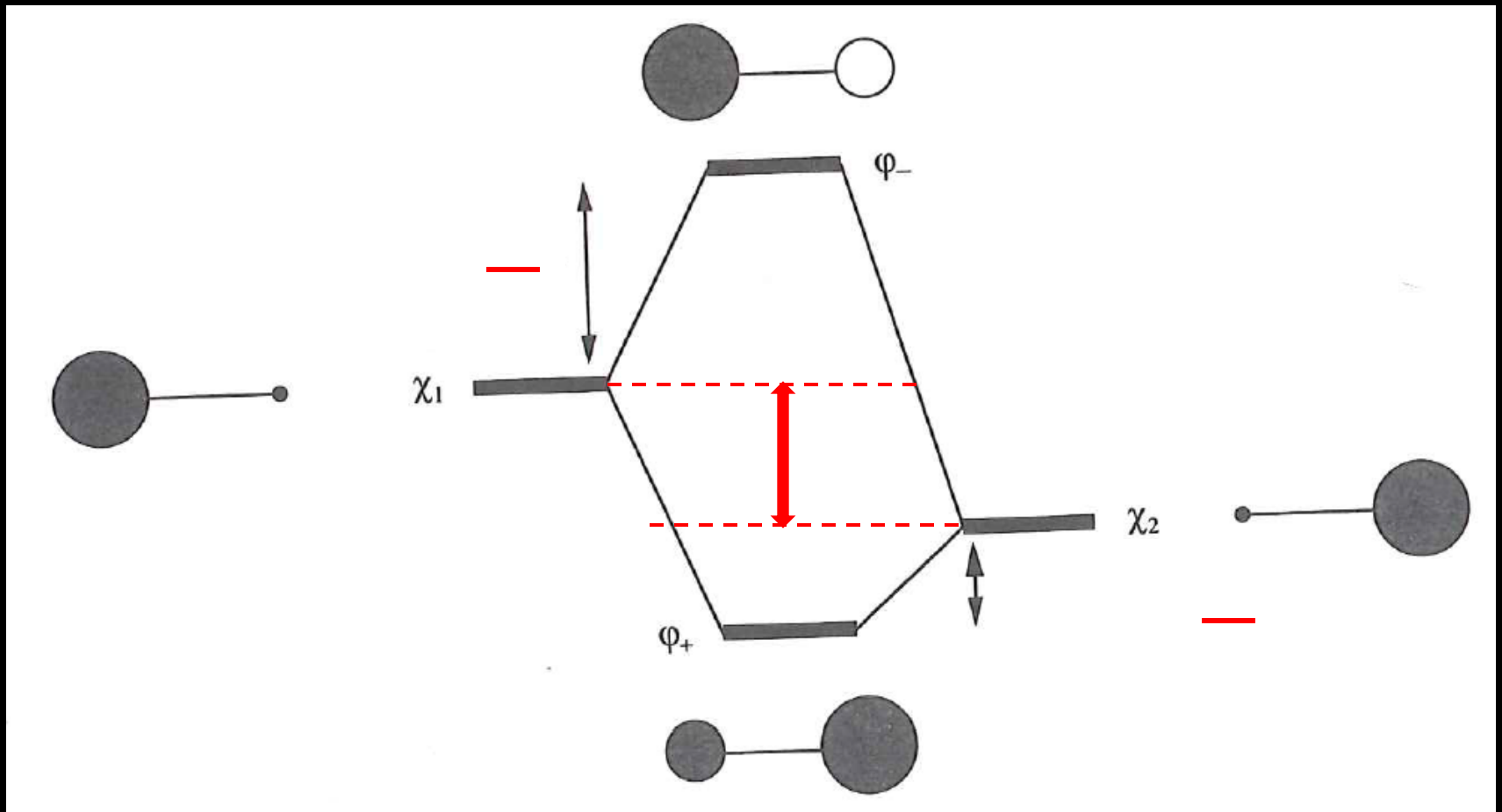
# Překryvový integrál vs. vzdálenost jader, definice



Obecně:

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

# 10.3.3.1 Polární vazby (interakce dvou AO o různé energii)



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



## 10.3.2 Zaplňování hladin, systémy se 2 e<sup>-</sup>



Analogicky k výstavbovému principu pro atomy

### 1. V pořadí rostoucí energie

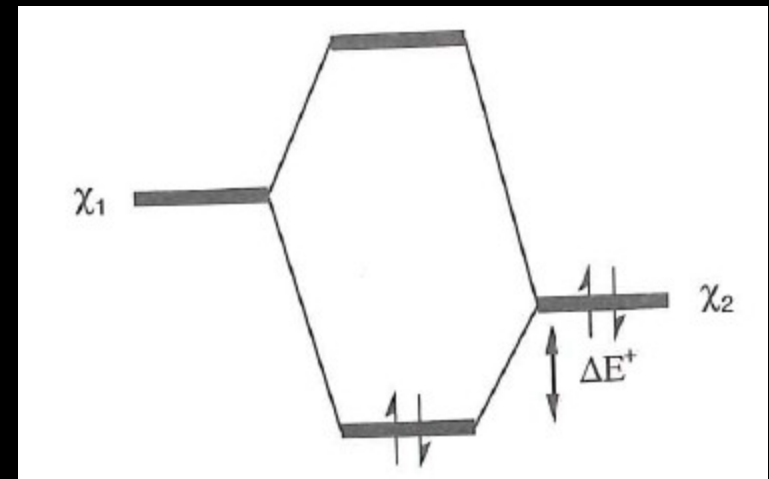
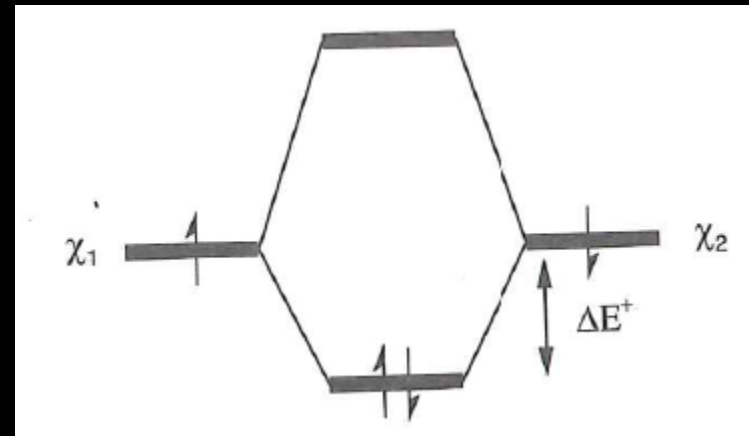
(potřebuji výpočet, pouze u některých dvojic MO je pořadí v energii zřejmé)

### 2. Pauliho princip

(maximálně 2 e<sup>-</sup> s opačným spinem / 1 MO)

### 3. Hundovo pravidlo

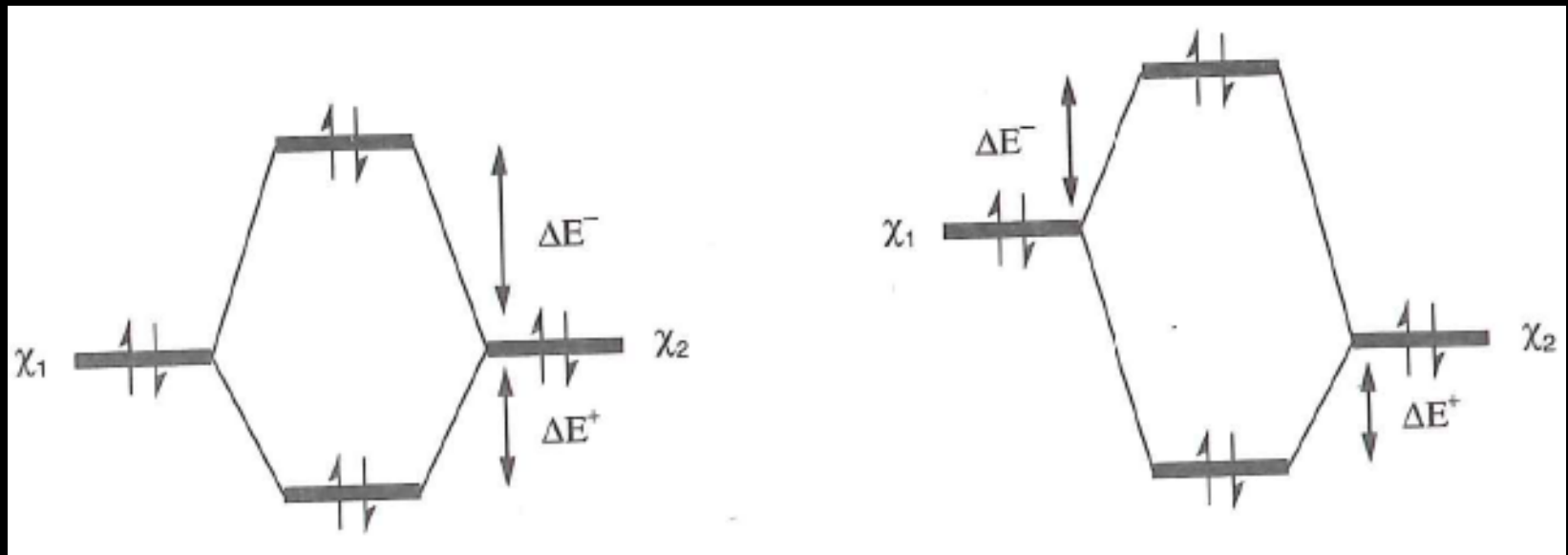
(u MO se stejnou energií, maximální počet paralelních spinů dává nejnižší energii)



# 10.3.2.4 Jiné počty elektronů (4,1,3);

## pojem řád vazby

4 elektrony:



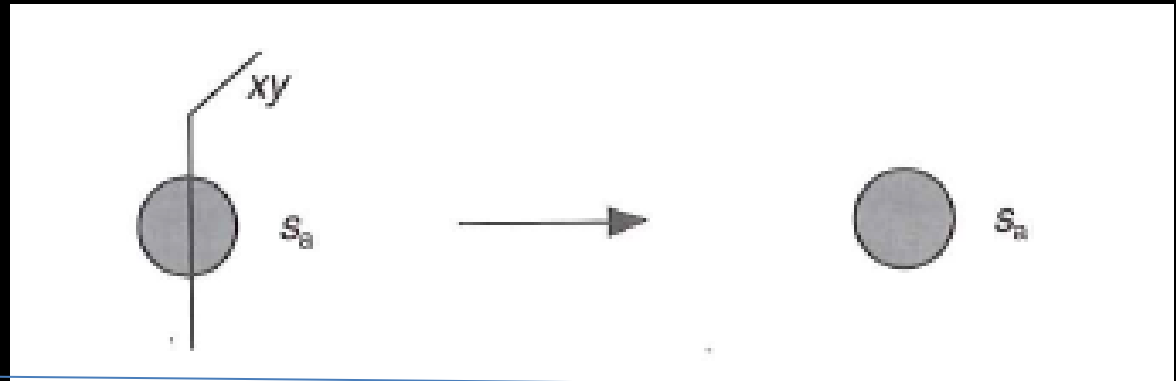
1 elektron:

3 elektrony:

# Překryvové integrály nulové díky symetrii **VÝSLEDNÉ** molekuly

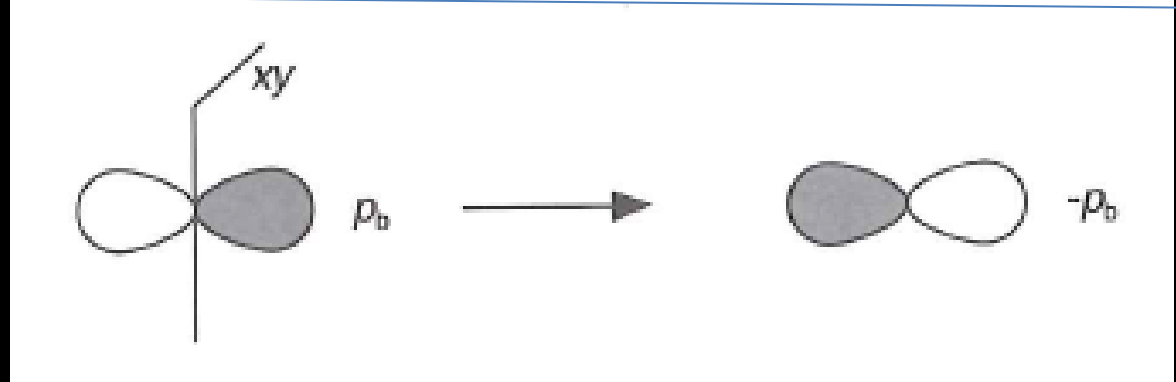
VF

Symetrická  
(S) vůči  
zrcadelní v  $xy$

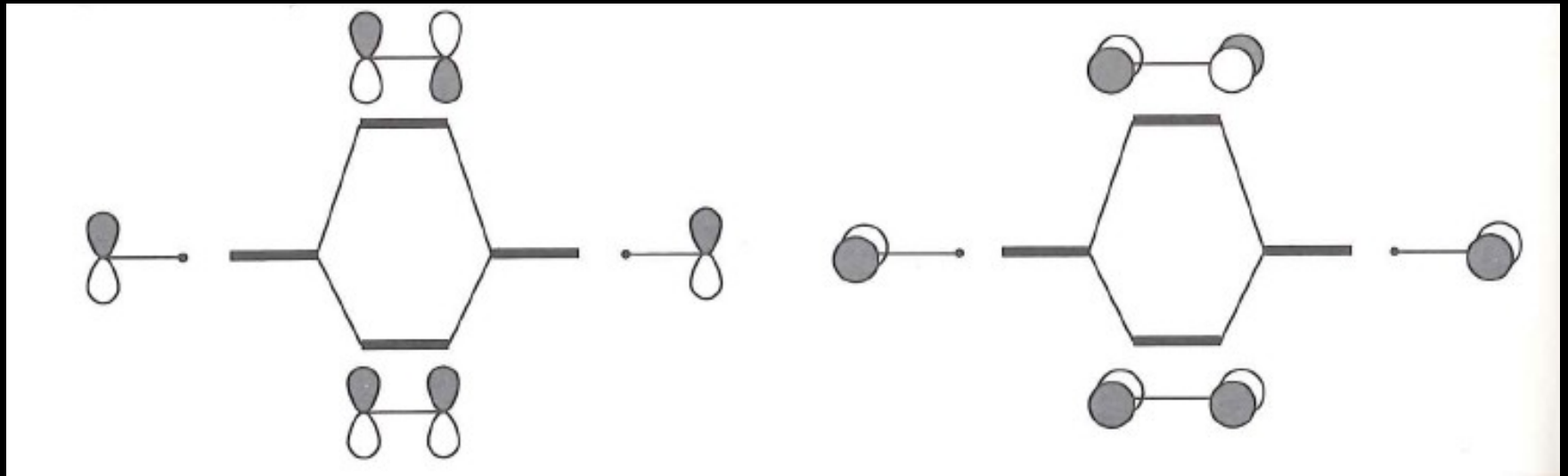


VF

AntiSymetrická  
(AS) vůči  
zrcadelní v  $xy$



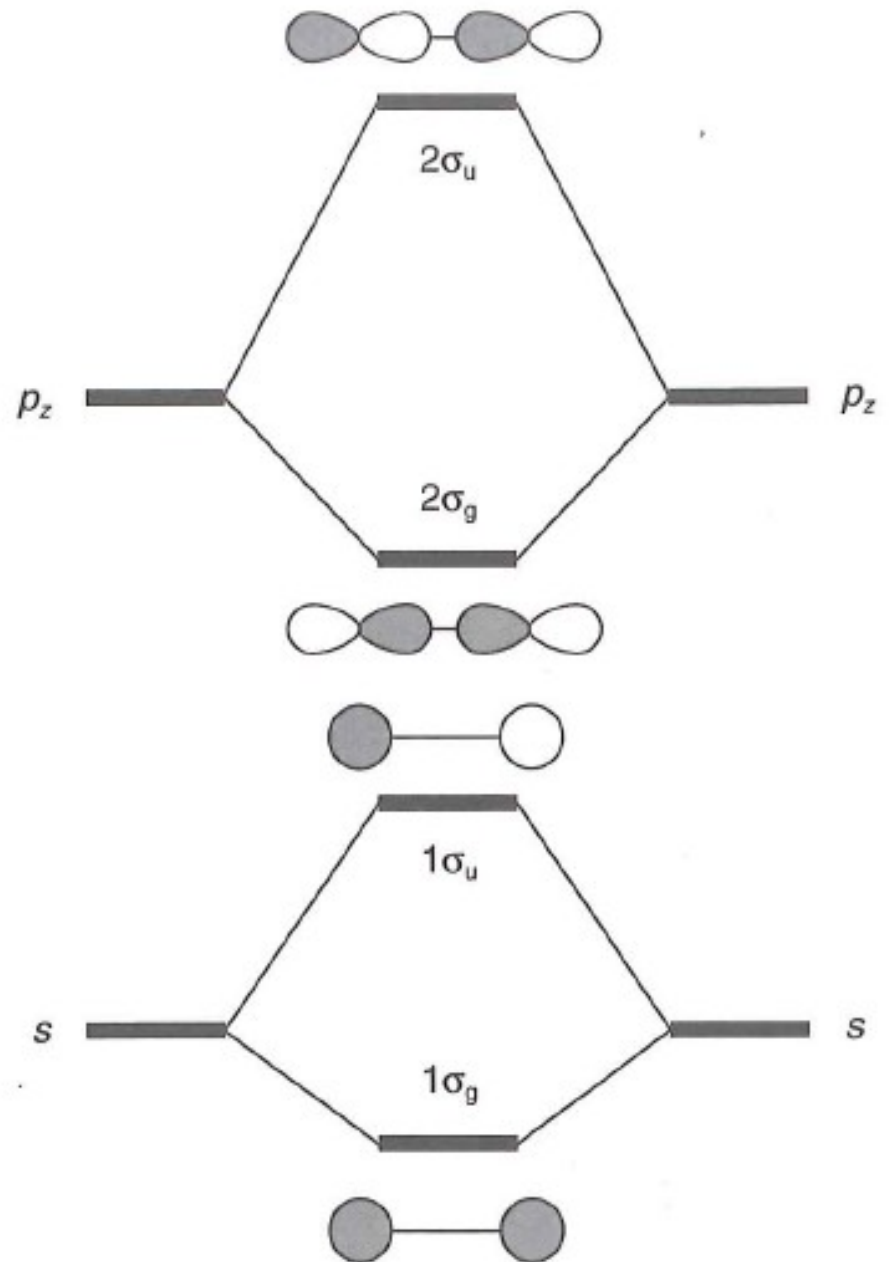
# 10.3.2.4 Molekuly $A_2$ : orbitaly typu $\pi$



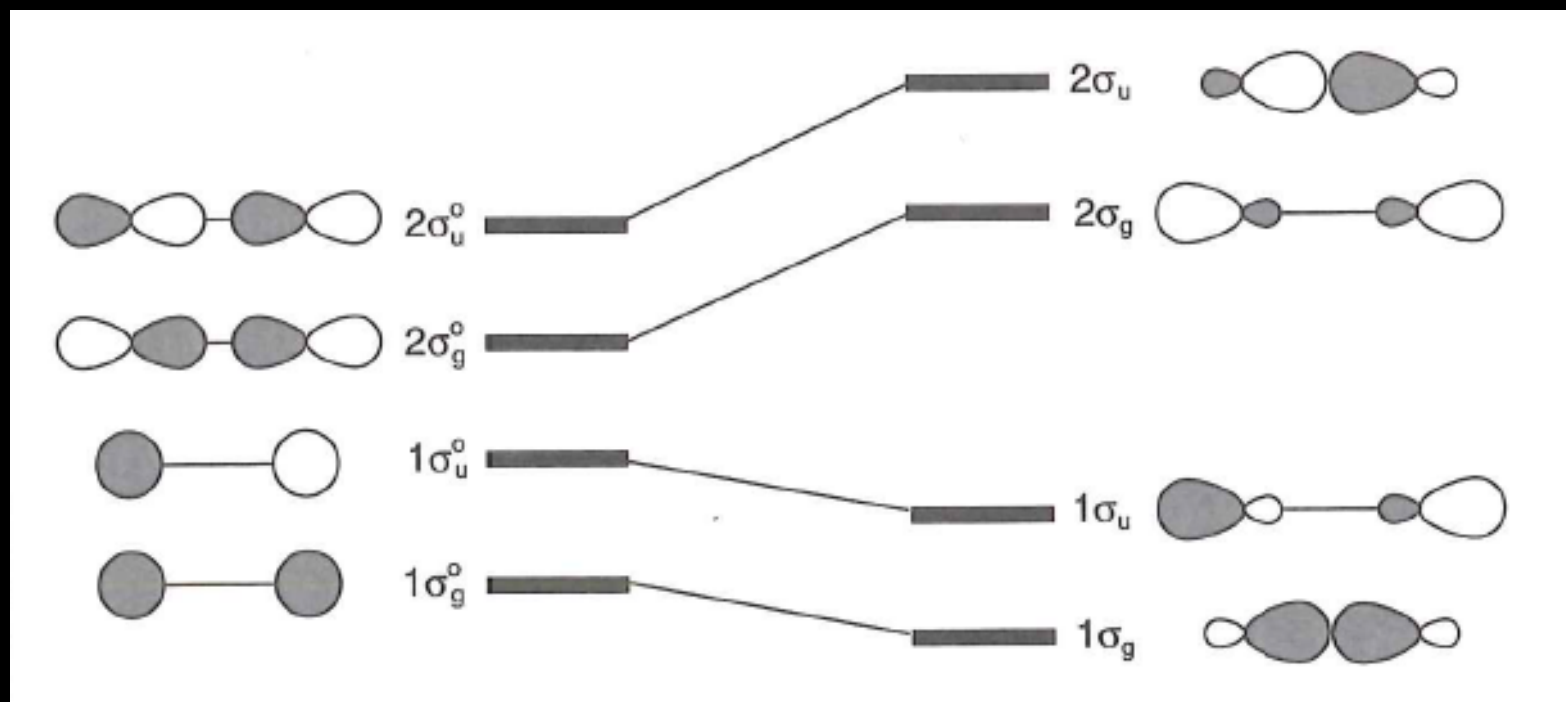
# 10.3.2.4

Molekuly  $A_2$ :  
orbitaly typu  $\sigma$   
bez interakce

s-p

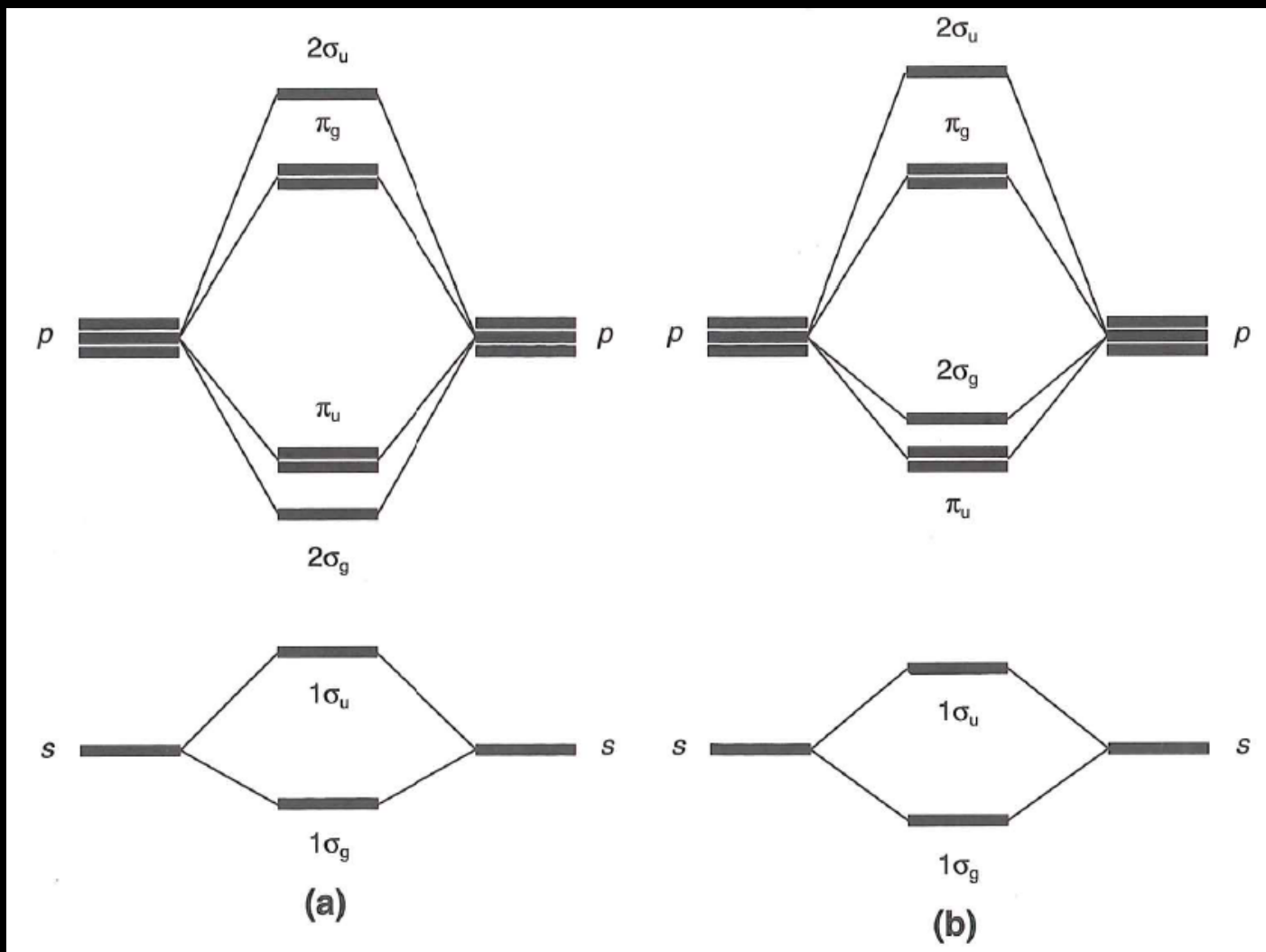


# Interakce s-p



# Obrázek 10.32

# vs. 10.34

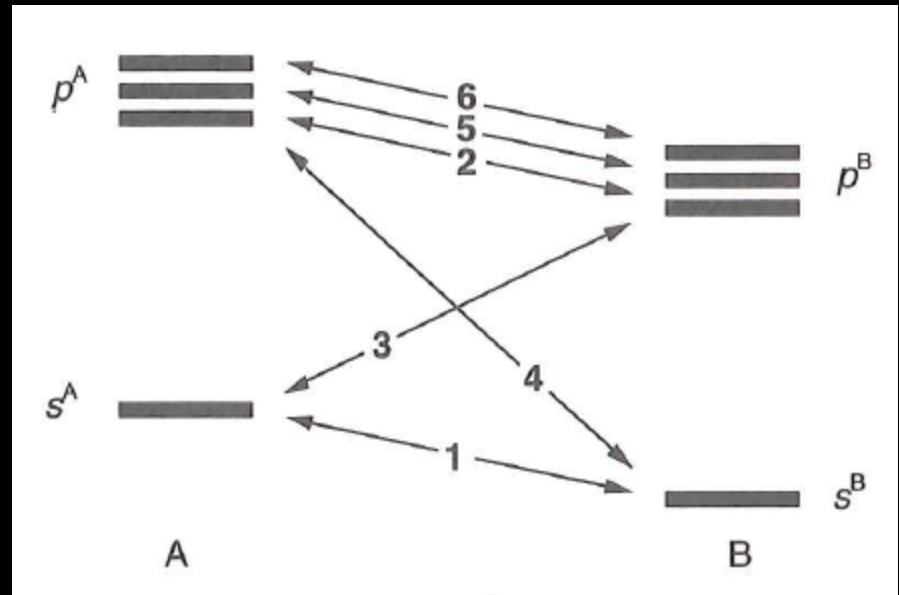


Které molekuly 2. periody jsou popsány obrázkem (a) resp. (b)?

# 10.3.3 Heteronukleární molekuly AB

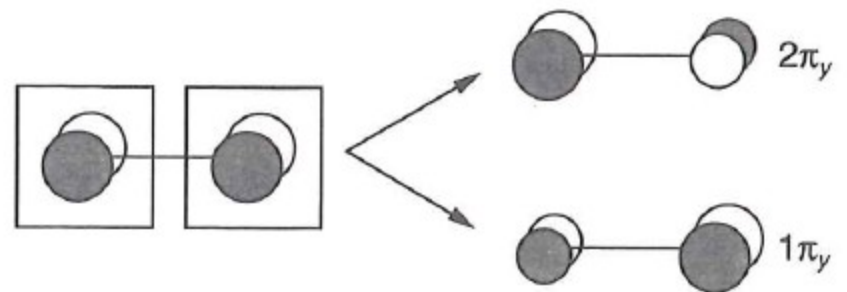
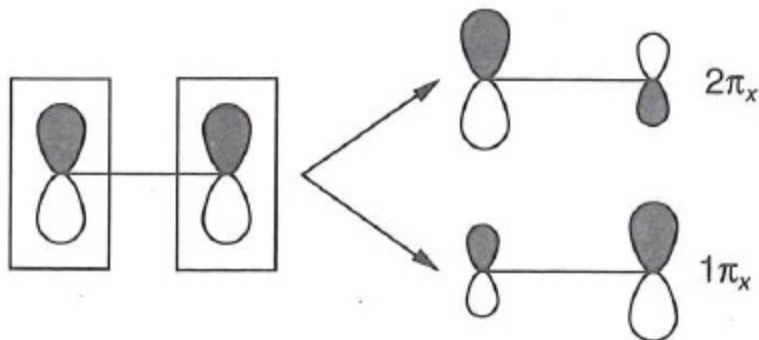
Symetricky dovolené interakce:

(Který z prvků A, B je elektronegativnější?)



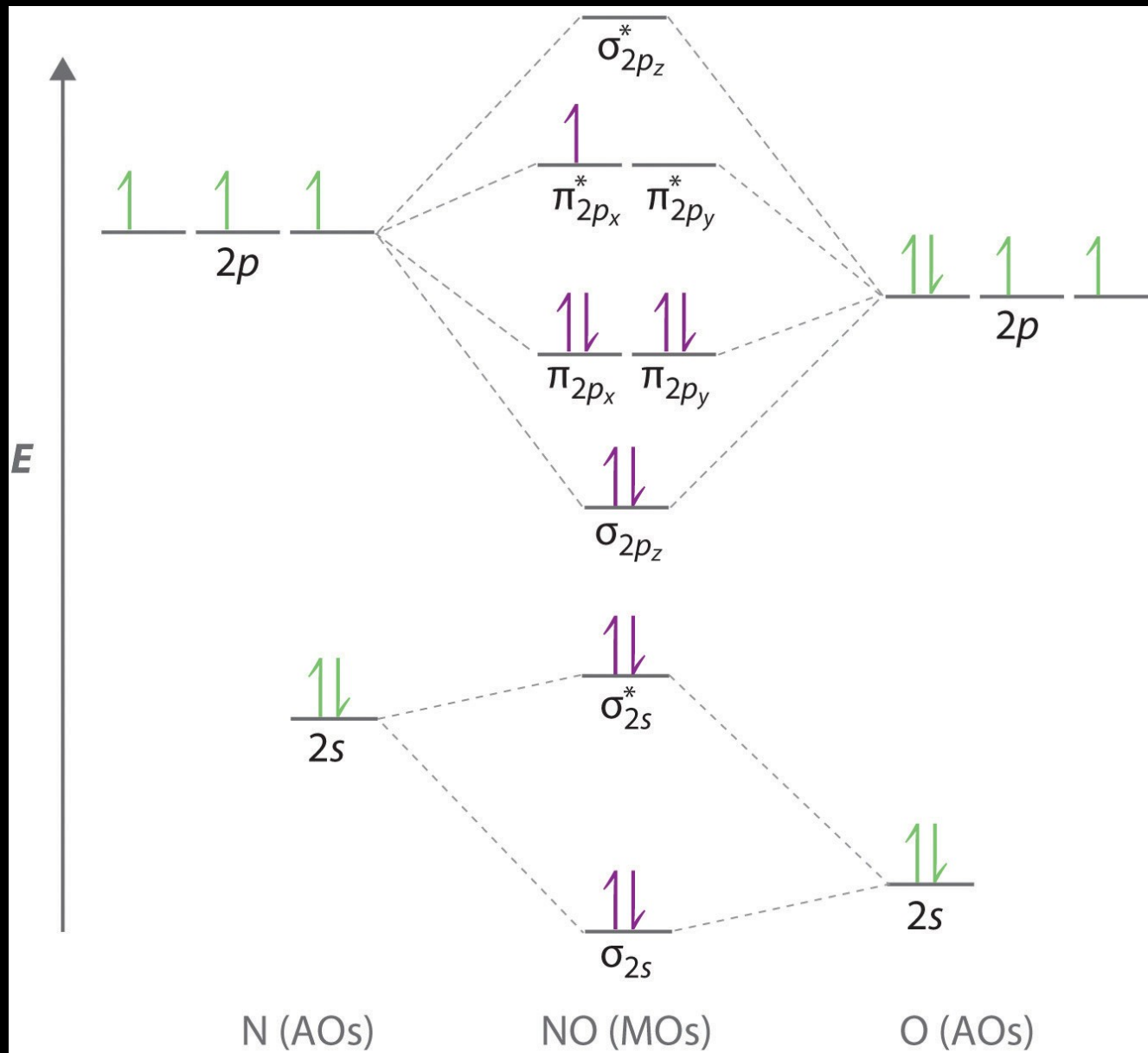
Konstrukce MO typu  $\pi$ :

(Proč je řešíme napřed?)

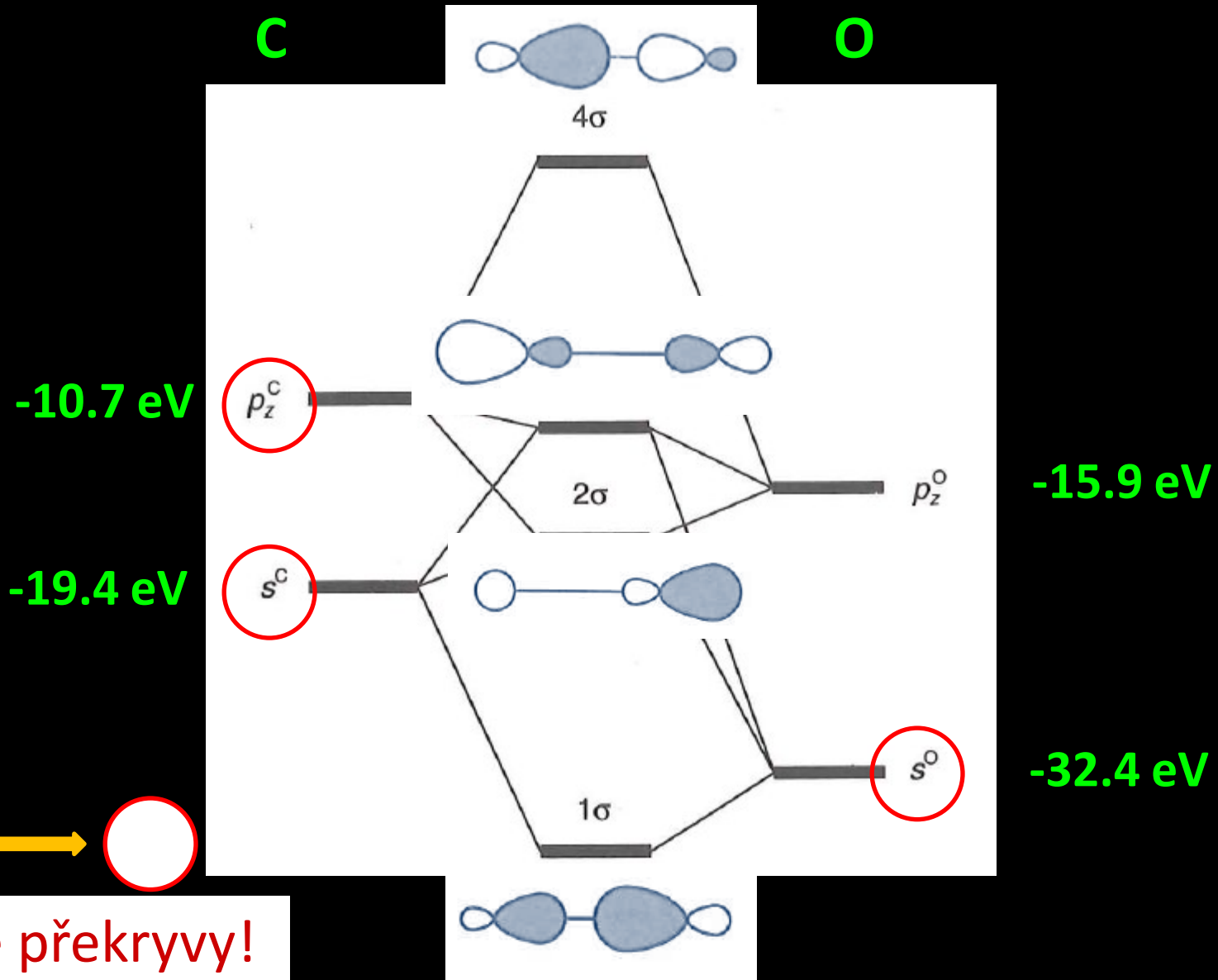




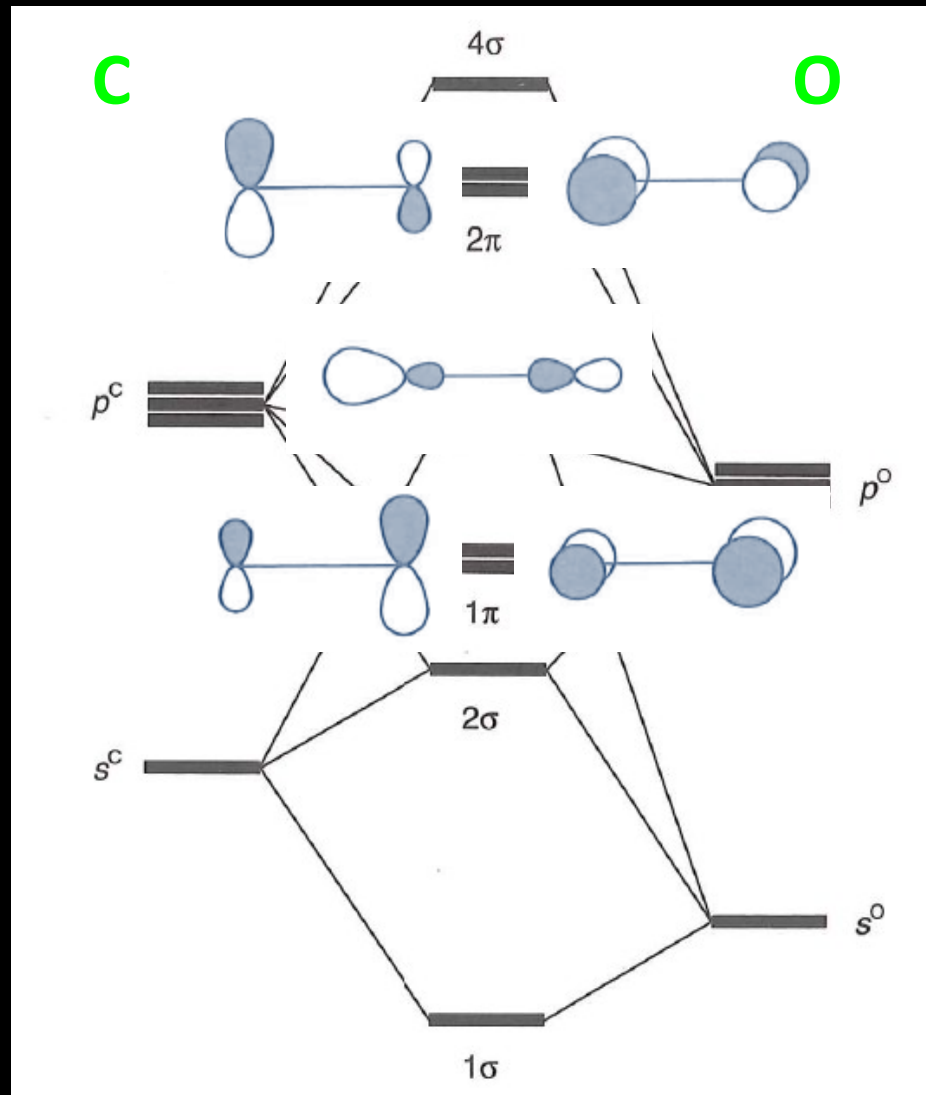
# Obr. 10.41 Diagram energii MO molekuly NO



# Bonus: $\sigma$ orbitaly molekuly CO



# Bonus: Elektronová struktura CO



10 valenčních elektronů → obsazeno je spodních 5 MO