

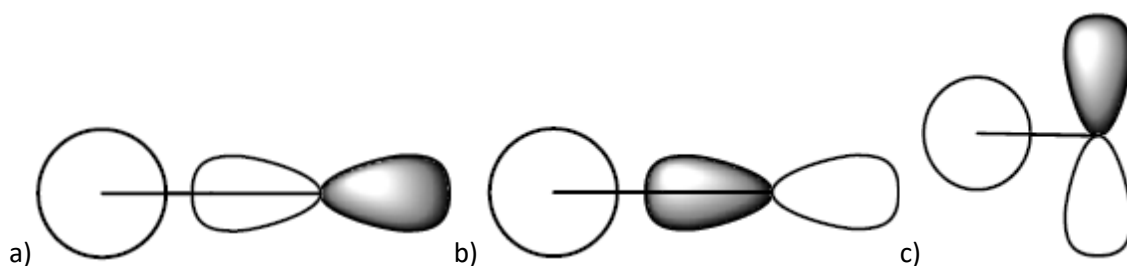
6. Molekulové orbitály dvouatomových molekul

Kombinací n atomových orbitalů (dále jen AO) vzniká n molekulových orbitalů (dále jen MO). Přitom jeden AO může být v MO zastoupen více nebo naopak méně než jiný. To můžeme zapsat rovnicí:

$$MO = c_1 AO_1 + c_2 AO_2 + c_3 AO_3 + c_4 AO_4 + c_5 AO_5 + \dots, \text{ kde } c_1 \neq c_2 \neq c_3 \neq c_4 \neq c_5 \neq \dots$$

Jazykem matematiky lze uvedenou rovnici popsat tak, že MO je lineární kombinací AO. Tento přístup je proto označován jako MO-LCAO (Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals).

Ne všechny AO orbitály však spolu můžeme kombinovat. Kombinovat spolu lze jen takové AO, při jejichž kombinaci dochází k jejich nenulovému překryvu S . Co je překryv a kdy má jakou hodnotu se teď pokusíme vysvětlit na příkladu kombinace s-orbitalu a p-orbitalu. Tyto orbitály je teoreticky možné kombinovat následujícími třemi způsoby:

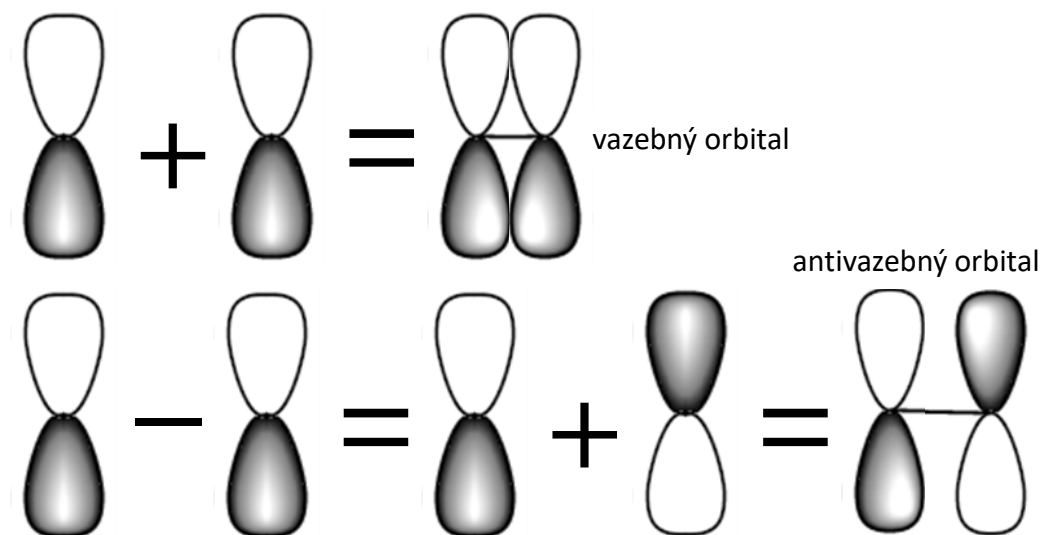


Zatímco s-orbital má všude stejné „znaménko“ (je to jednobarevná koule), p-orbital má jeden uzlový bod, kde se znaménko mění (bílá barva se mění na černou). Platí, že části orbitalů se stejným znaménkem (barvou) se překrývají ochotně. Překryv v prvním případě (a) je tedy kladný. Části orbitalů s opačným znaménkem se naopak „odpuzují“. Překryv v druhém případě (b) je tedy záporný. V posledním případě (c) se s-orbital ochotně překrývá s dolní částí p-orbitalu se stejným znaménkem, ale odpuzuje se s horní částí orbitalu p se znaménkem opačným. Existují tu tedy dva stejně velké, ale opačné efekty, které se vzájemně vyruší. Překryv v případě (c) je tedy nulový a tyto dva orbitály spolu kombinovat nelze.

K tomuto ekvivalentní je tvrzení, že kombinovat spolu lze jen ty orbitály, které vykazují stejnou symetrii vůči všem prvkům symetrie dané molekuly. Ve všech předchozích případech a-c) spolu kombinujeme orbital s na jednom atomu a jeden z p-orbitalů na druhém atomu dvouatomové molekuly. Prvky symetrie v dvouatomové molekule jsou ∞ -četná rotační osa symetrie a ∞ vertikálních rovin symetrie procházející oběma jádry, tvoří-li molekulu dva různé atomy (bodová grupa $C_{\infty v}$), případně ještě ∞ dvoučetných rotačních os symetrie, horizontální rovina symetrie a střed symetrie, tvoří-li molekulu dva stejné atomy (bodová grupa $D_{\infty h}$). Orbital s i orbital p_z (jehož laloky leží na spojnici jader) jsou vůči ∞ -četné rotační ose a vůči vertikálním rovinám symetrie symetrické a vůči případným dvoučetným rotačním osám symetrie, horizontální rovině symetrie a středu symetrie nejsou ani symetrické, ani antisymetrické. Vůči všem prvkům symetrie tedy vykazují stejnou symetrii, a proto je lze spolu kombinovat. Orbitály p_x a p_y (jejichž laloky jsou kolmé na spojnici jader) však vůči ∞ -četné rotační ose a vůči vertikálním rovinám symetrie symetrické

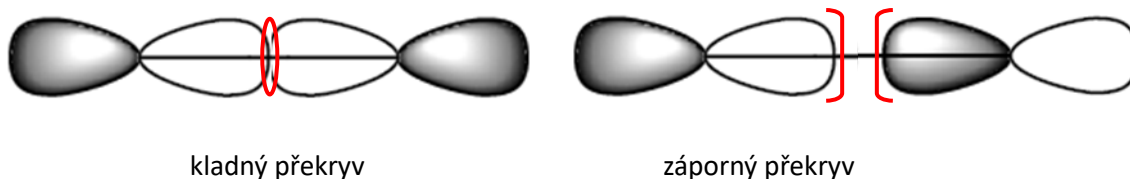
nejsou. Vůči všem prvkům symetrie tedy vykazují jinou symetrii než orbital s, a proto je s ním kombinovat nelze.

Kombinací dvou AO vznikají dva MO. To proto, že druhý orbital můžeme přičíst, nebo odečíst, přičemž odečtení je totéž, jako přičtení orbitalu s opačným znaménkem. Jeden z těchto dvou MO, pokud je zaplněn elektrony, přispívá ke vzniku vazby mezi atomy, z jejichž AO tento MO vznikl, a nazýváme jej proto **vazebný MO**. Druhý MO, pokud je zaplněn elektrony, přispívá k destabilizaci vazby, a proto jej nazýváme **antivazebný** (protivazebný) MO a značíme jej hvězdičkou. AO, který je zaplněn elektrony, ale jehož lineární kombinací nevzniká ani vazebný, ani antivazebný orbital, nazýváme **nevazebný MO**.

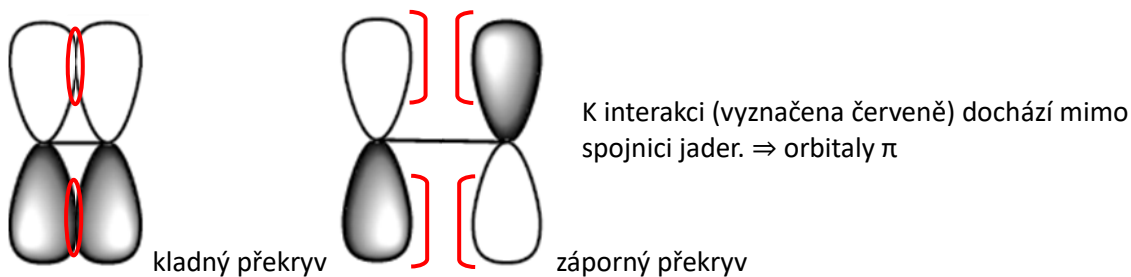


V přírodě obecně platí, že méně stabilní systém má vyšší energii a samovolně přechází na systém stabilnější, který má energii nižší, a současně se uvolňuje energie. Je známo, že i chemické vazby vznikají samovolně. Energii, která se při vzniku vazby uvolňuje, nazýváme vazebná energie. Z toho vyplývá, že vzniklá molekula je stabilnější a má nižší energii než dva volné atomy. Proto i vazebný MO, který přispívá ke vzniku vazby, má nižší energii než AO, ze kterých vznikl. Antivazebný MO, který vazbu destabilizuje, má naopak energii vyšší. Stabilizační efekt vazebného orbitalu je přitom menší než destabilizační efekt orbitalu antivazebného.

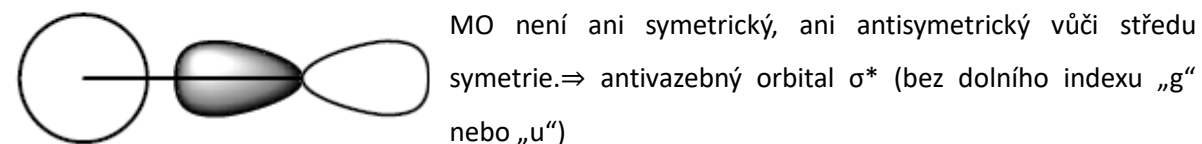
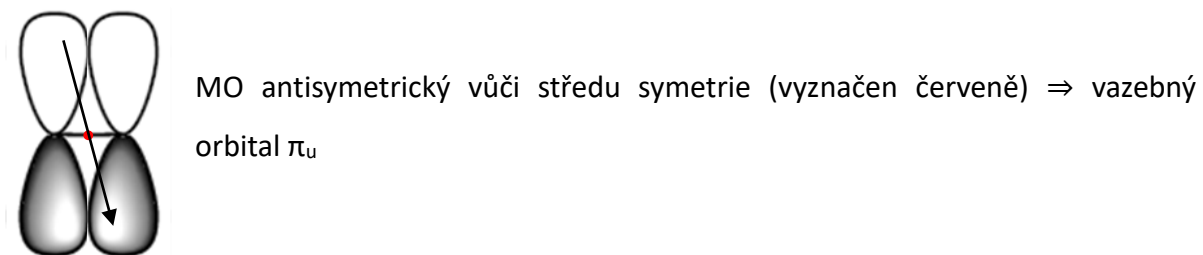
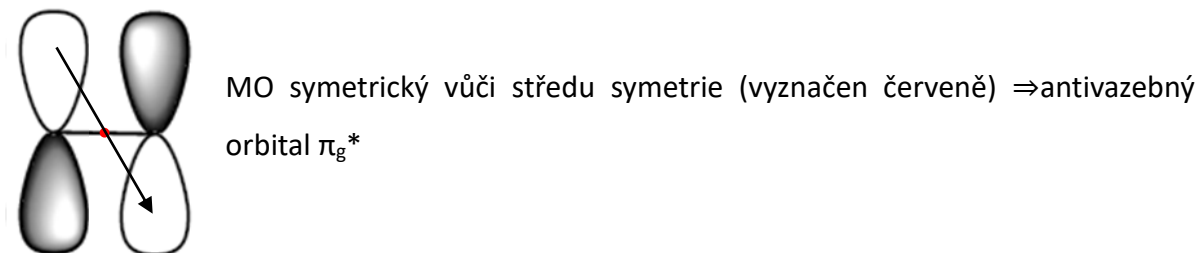
Pokud dochází k interakci (tj. kladnému nebo zápornému překryvu) AO na spojnici jader atomů, výsledný MO označujeme symbolem σ , zatímco pokud k této interakci dochází mimo spojnici jader atomů, výsledný MO označujeme symbolem π .



K interakci (vyznačena červeně) dochází na spojnici jader. \Rightarrow orbitaly σ



Pokud je MO symetrický vůči středu symetrie, označujeme takový MO dolním indexem „g“ (z německého gerade – přímo, sudý). Pokud je MO antisymetrický vůči středu symetrie, označujeme takový MO dolním indexem „u“ (z německého ungerade – nepřímý, lichý).

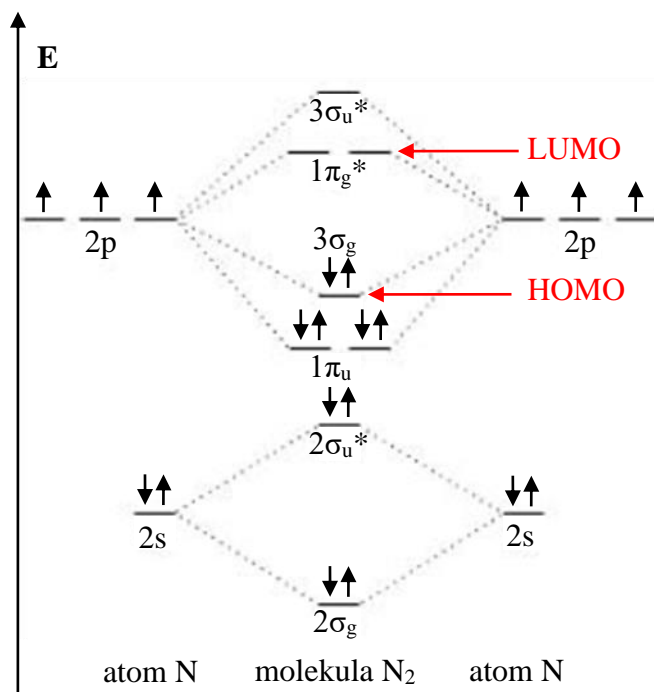


Stejně jako v případě atomů, i molekuly mají více MO a pokud známe pořadí, v jakém se zaplňují elektrony, můžeme stejně jako v případě atomů i pro molekuly psát jejich elektronovou konfiguraci. MO se zaplňují elektrony z původních AO. Zaplňování MO elektrony se řídí stejnými pravidly, jako zaplňování AO elektrony: 1) MO se zaplňují v pořadí od MO s nejnižší energií po MO s nejvyšší energií (výstavbový princip), 2) MO se stejnou energií se zaplňují nejdříve jedním elektronem se stejným spinem, až poté vznikají elektronové páry (Hundovo pravidlo), 3) v jednom MO mohou být maximálně dva elektrony s opačným spinem (Pauliho princip vylučnosti). Jelikož orbitalů σ i π může mít molekula více, udává se před názvem MO číslice určující, o kolikátý orbital σ nebo π se jedná. Při psaní elektronové konfigurace pak dáváme název orbitalu i s číslem do závorky a za závorkou formou horního indexu uvedeme počet elektronů v orbitalu. Je třeba vědět, že orbitály π , které vznikají kombinací dvou orbitalů $n p_x$, mají stejnou energii jako orbitály π , které vznikají kombinací dvou orbitalů $n p_y$, a proto se zaplňují současně. Při psaní elektronové konfigurace proto zápis $n \pi$

zastupuje dva orbitaly, a horní index za závorkou proto může nabývat až hodnoty 4. Kombinací dvou orbitalů $n p_z$ vznikají orbitaly σ , jejichž energie se od energie orbitalů $n \pi$ liší.

Pro chemickou reaktivitu molekuly je zvláště důležitý nevyšší obsazený MO, který nazýváme **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), a nejnižší neobsazený MO, který nazýváme **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). MO obsazený pouze jedním elektronem nazýváme SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital).

Grafické schéma, které znázorňuje, z jakých AO vznikají jaké MO, a která současně znázorňuje polohu AO a MO na svislé ose energie a jejich zaplnění elektrony, nazýváme interakční diagram. Na následujícím obrázku je pro bližší představu interakční diagram pro molekulu N_2 . Na obrázku chybí MO $1\sigma_g$ a $1\sigma_u^*$, které vznikají kombinací AO $1s$ a které mají nižší energii, než MO na obrázku. Celá elektronová konfigurace pro molekulu N_2 je proto: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$. Za zmínku stojí, že orbitaly $1\pi_u$ mají u molekul Li_2 až N_2 nižší energii než orbital $3\sigma_g$, zatímco u molekul O_2 až Ne_2 je tomu naopak.



Interakční diagram slouží nejen k určení správné elektronové konfigurace a hraničních MO (HOMO a LUMO), ale současně vysvětluje, proč jsou některé molekuly v základním stavu radikály (NO) nebo biradikály (O_2) a jiné ne (CO). Také umožňuje určit spinovou multiplicitu M a řád vazby, tj. počet vazeb mezi atomy.

Spinovou **multiplicitu** vypočítáme pomocí vztahu

$$M = 2S + 1$$

kde, S je velikost celkového spinu. Každý elektron s orientací spinu \uparrow přispívá k S hodnotou $\frac{1}{2}$, zatímco každý elektron s orientací spinu \downarrow přispívá k S hodnotou $-\frac{1}{2}$. Efekty elektronů v páru se tedy odečtou. Při výpočtu S nás proto mohou zajímat pouze příspěvky nepárových elektronů (s orientací spinu \uparrow). O molekulách s multiplicitou 1 říkáme, že je v singletovém stavu nebo že jde o singlet. Podobně molekula

s multiplicitou 2 je v dubletovém stavu, respektive je to dublet, molekula s multiplicitou 3 je v tripletovém stavu, respektive je to triplet atd. Multiplicita má vliv na chování molekuly v magnetickém poli.

Řád vazby vypočítáme pomocí vztahu

$$\text{ŘV} = (\text{počet vazebných elektronů} - \text{počet antivazebných elektronů}) / 2$$

Řád vazby není vždy celé číslo. Slouží nejen k určení počtu vazeb vytvořených mezi atomy, ale i k porovnání vazebných délek a disociačních energií různých vazeb.

Vazebná délka s rostoucím řádem vazby klesá, tj. jednoduchá vazba je delší než vazba dvojná a ta je delší než vazba trojná. Tento trend se dá zapamatovat tímto způsobem:



Předmět na obrázku je tzv. silič svalů neboli pružinový posilovač určený k posilování svalů ramen, hrudníku, zad a paží. V podstatě jde o dvě madla spojená pružinami (podobně jako atomy vazbami). Při posilování jde o překonávání odporu pružin při jejich natahování a naopak o kladení odporu při jejich smršťování. Obtížnost posilování se dá snížit odebráním nebo naopak zvýšit přidáním pružin. Čím je pružin více, tím kratší je délka, do které se dají stejně velkou silou natáhnout a naopak. Analogicky, čím více je vazeb mezi atomy, tj. čím větší je řád vazby, tím je vazebná délka kratší.

Disociační energie je energie, kterou musíme dodat, aby se vazba rozštěpila. U disociační energie je trend opačný, než u vazebné délky, tj. s rostoucím řádem vazby disociační energie roste. Jinými slovy trojná vazba má větší disociační energii než vazba dvojná a ta má větší disociační energii než vazba jednoduchá. Tento trend se dá opět snadno zapamatovat: Představte si karatistu, který se rukou snaží rozbít cihly. Na více cihel potřebuje více síly, více energie. Analogicky, na rozbití více vazeb je potřeba více energie. Proto čím větší řád vazby, tím větší disociační energie.