

7. Přednáška

Od symetrie k molekulovým orbitalům

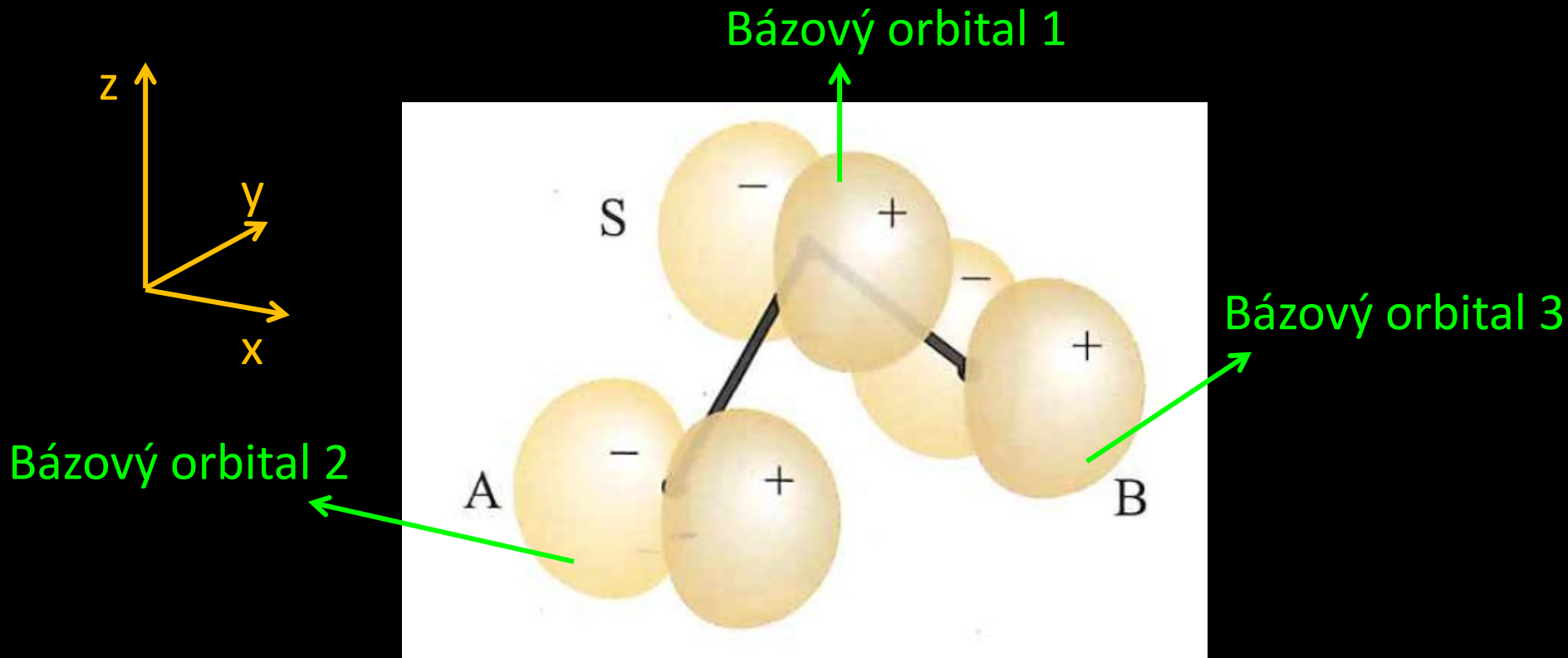
Atkins, de Paula (AdP) : Fyzikální chemie

11.2.1.1 (pokračování):

Reducibilní (redukovatelná) a
ireducibilní (neredukovatelná)
reprezentace

Obrázek 11.16/ Atkins:

Trojice orbitalů p_x atomů S, A, B jako báze pro popis symetrie



Označení rovin symetrie:

σ_v = rovina půlící vazebný úhel (xz) σ_v' = rovina molekuly (yz)

Reprezentace $\Gamma^{(3)}$ je rozložitelná (**redukovatelná, reducibilní**) na součet $\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$.

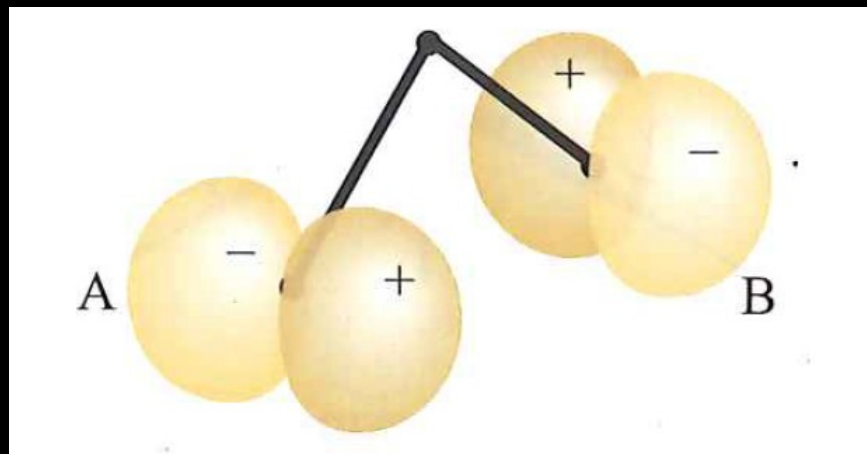
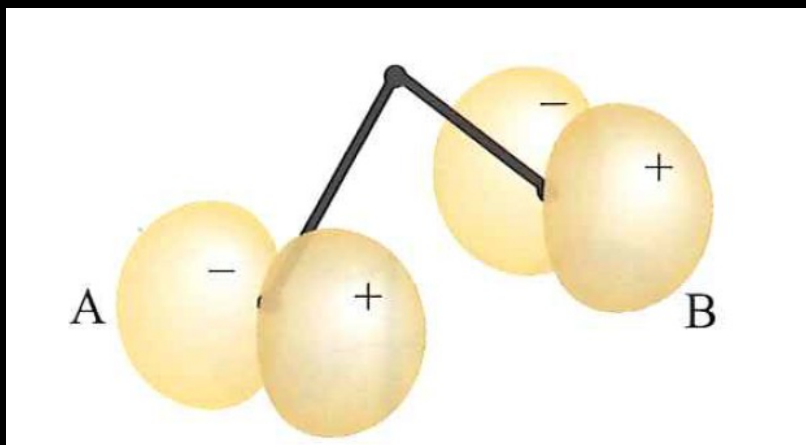
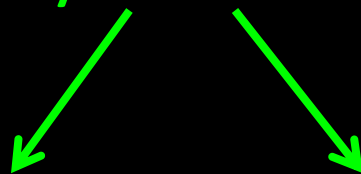
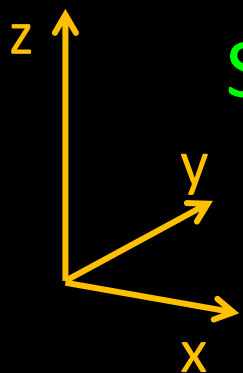
Jednorozměrná reprezentace $\Gamma^{(1)}$ je již dále nerozložitelná (**neredukovatelná, ireducibilní**).

Je reprezentace $\Gamma^{(2)}$ dále rozložitelná?

V bázi (p_A, p_B) ne.

Existuje báze „ošetřující“ přecházení p_A a p_B mezi sebou?

Symetricky přizpůsobené lineární kombinace bázových orbitalů 2 a 3



Maticový zápis $\Gamma^{(2)}$ v nové reprezentaci $(p_A + p_B, p_A - p_B)$?

σ_v rovina půlící vazebý úhel

σ_v' rovina molekuly

Tab. 11.2 Tabulka charakterů grupy C_{2v}

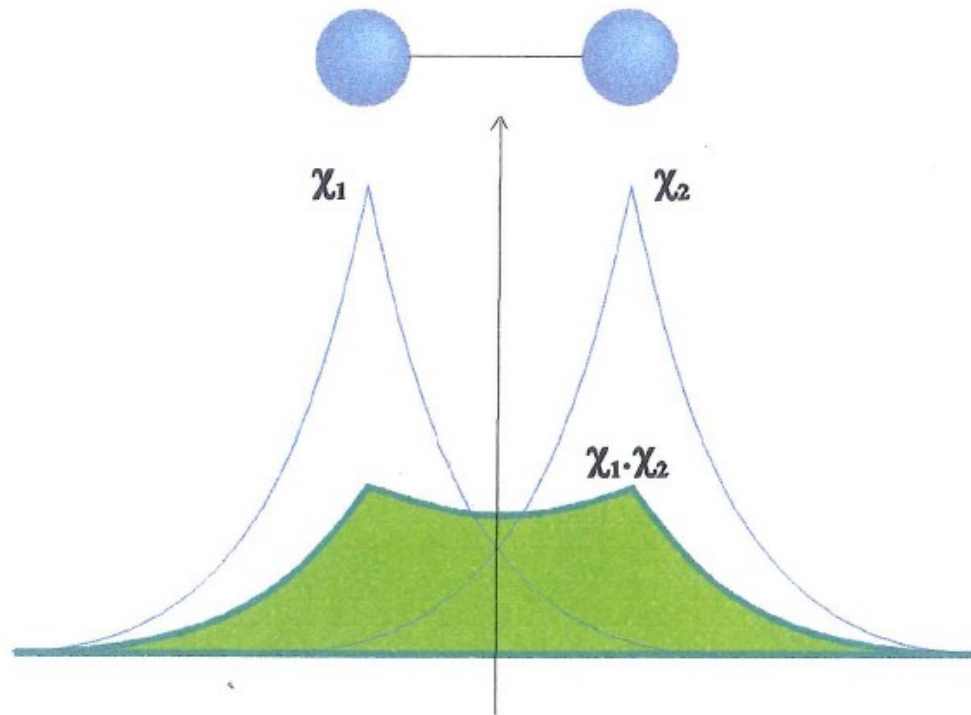
Podrobný popis významu označení reprezentací (A_1 , B_2 atd.) viz Atkins FCH, str. 400

Tab. 11.2.1.2 Struktura tabulek charakterů: samostudium

ZK ad matice: ty, které jsme si napsali

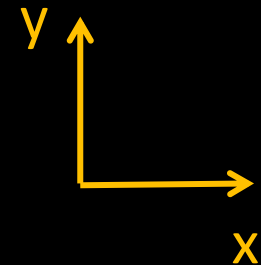
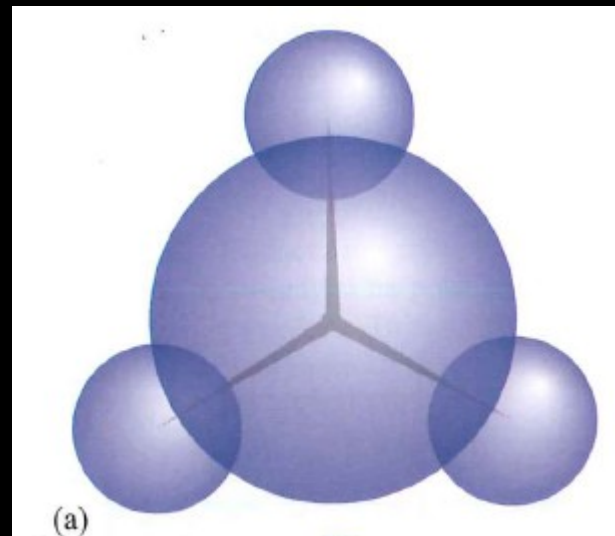
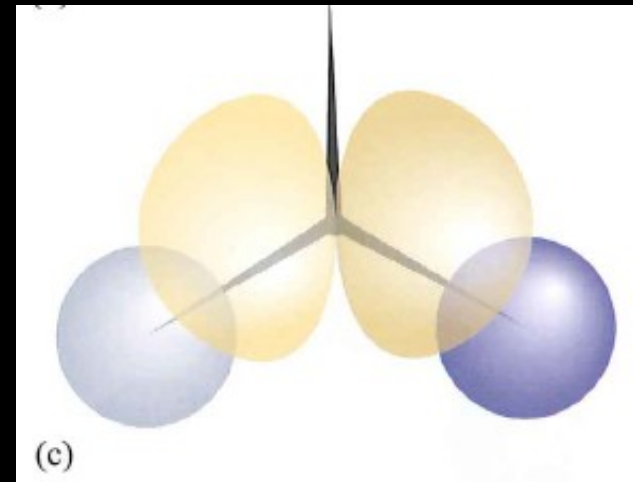
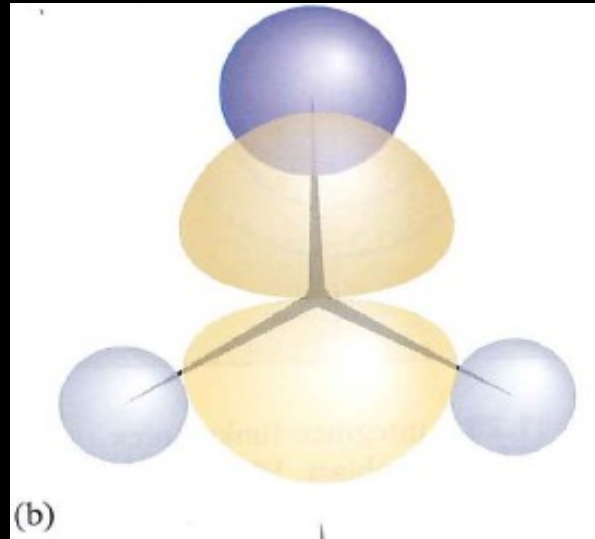
11.2.2 Nulové integrály a překryv orbitalů

Překryvový integrál [“překryv“, značíme S]



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 $\chi_1 \cdot \chi_2$ 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 $+\infty$.

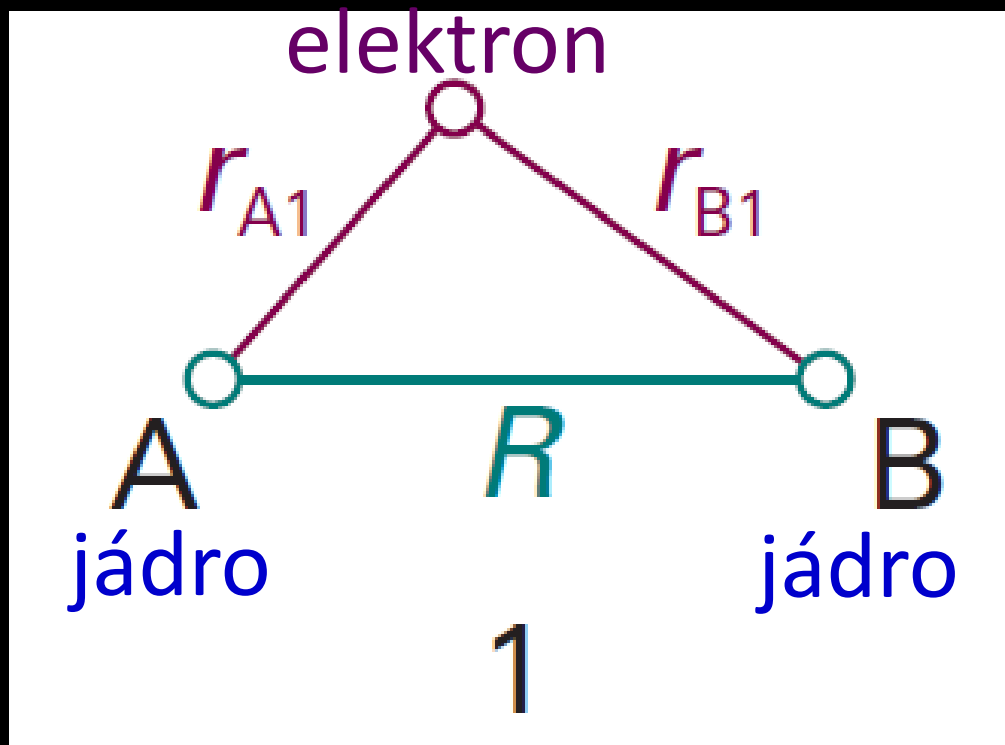
11.2.2.2 Orbitaly s nenulovým překryvem



Obr. 11.29

10.3 Teorie molekulových orbitalů

10.3.1 Molekulový ion H_2^+



Kvantově-mechanický předpis pro hledání orbitalů
pro (jediný) elektron?



Erwin Schrödinger (* 1887 – † 1961)

rakouský teoretický fyzik

jeden ze zakladatelů kvantové mechaniky

formuloval Schrödingerovu rovnici

přesto obětí rasové nenávisti a xenofobie

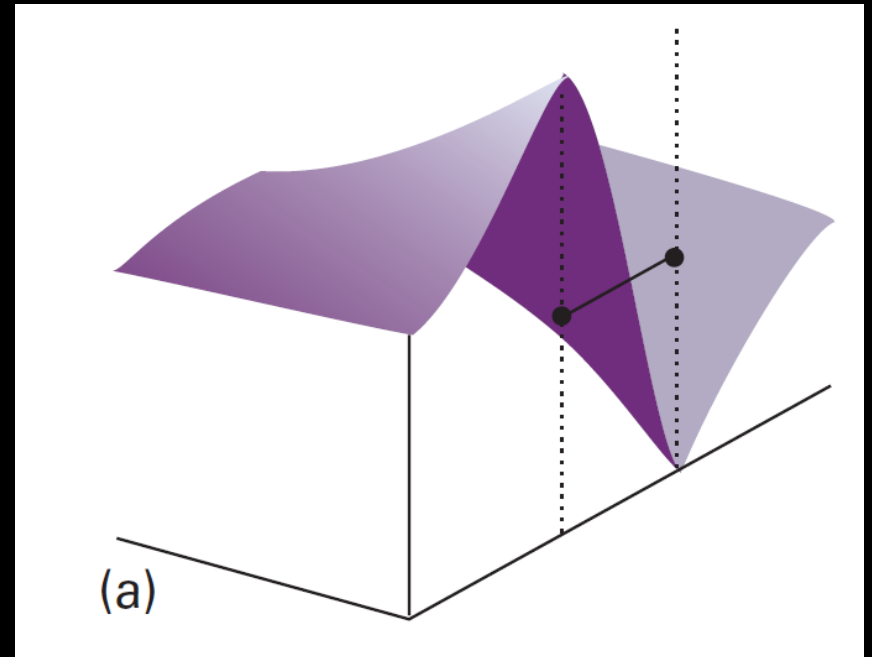
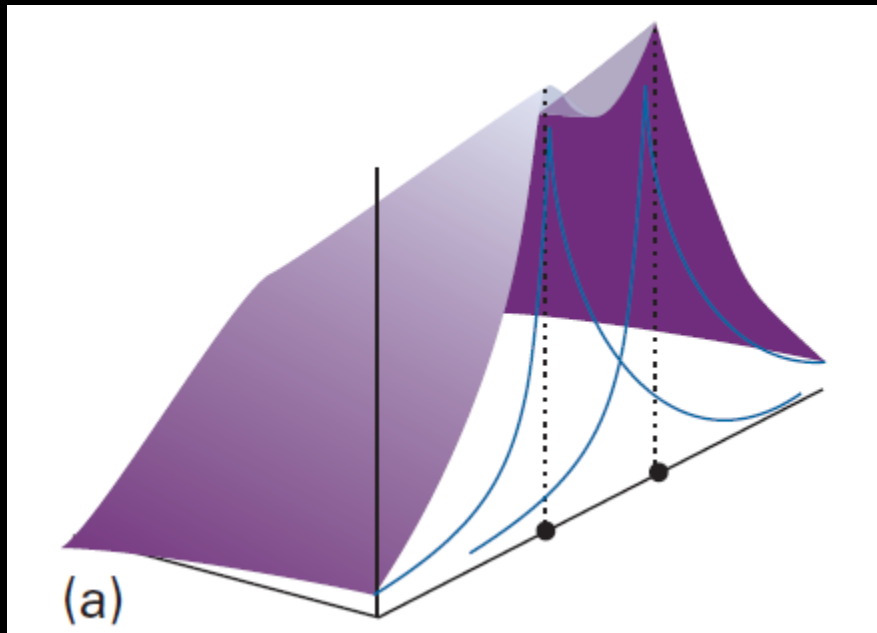


**schrödingerův
institut**

<http://www.sinstitut.cz>



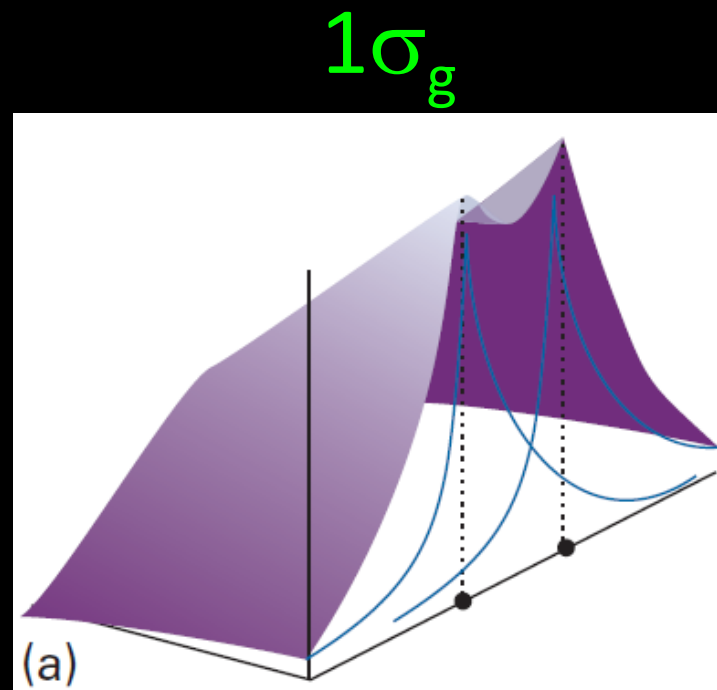
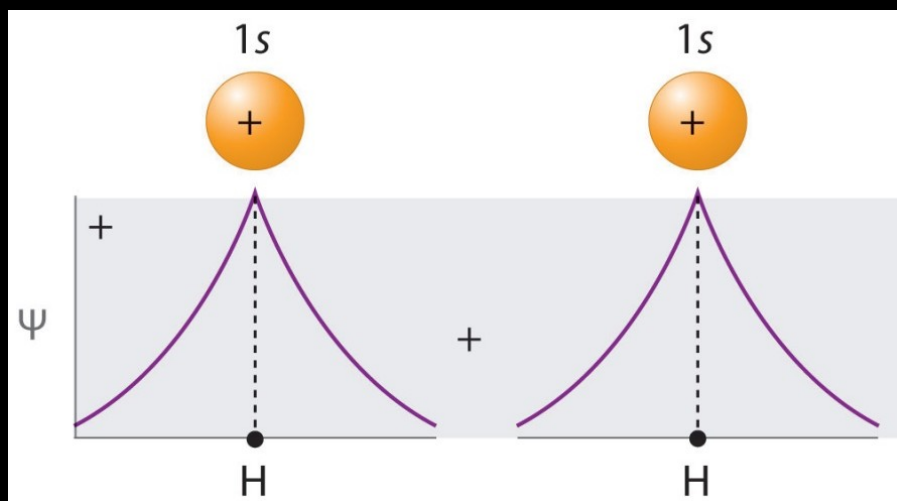
10.3.1.1 MO = Lineární kombinace AO (MO-LCAO)



Co je znázorněno na obrázcích?

Proč získáváme právě 2 vlnové funkce?

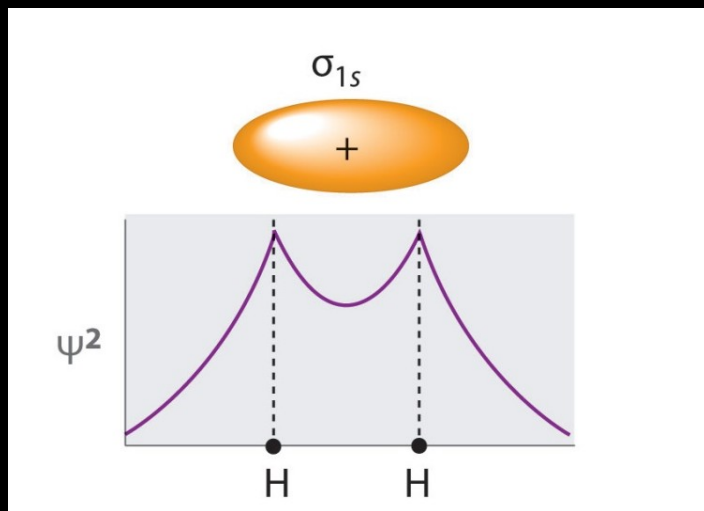
10.3.1.2 Vazebné orbitály



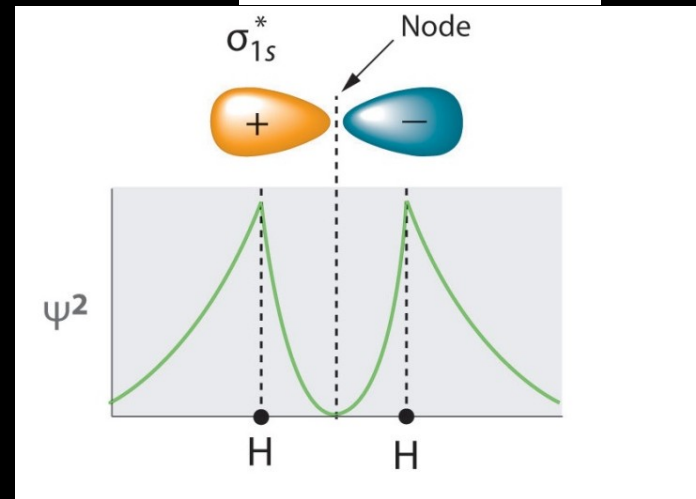
Vazebný MO pro H_2^+ v tzv. minimální bázi

$\Psi^2 = (c_1 1s_A + c_2 1s_B)^2$ musí být symetrická vůči středu souměrnosti molekuly (jakož i všem dalším prvkům symetrie).

$c_1 = c_2$

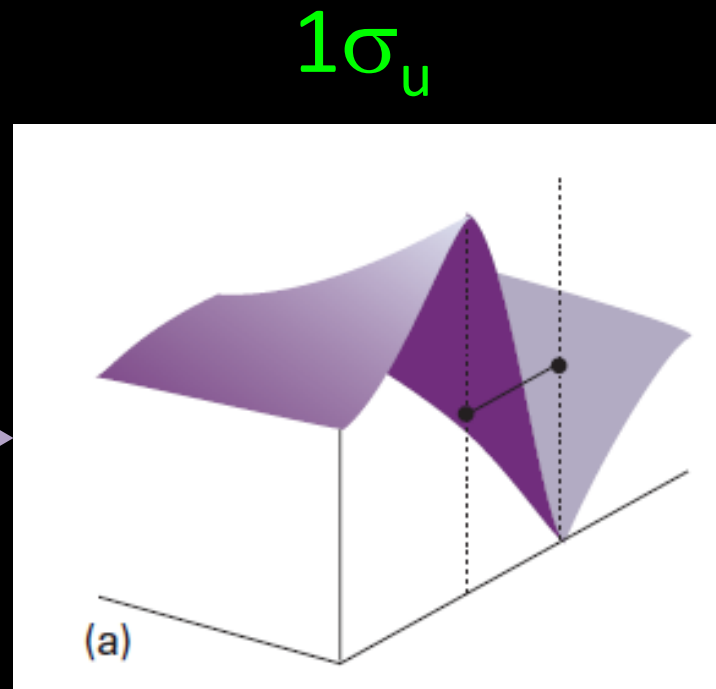
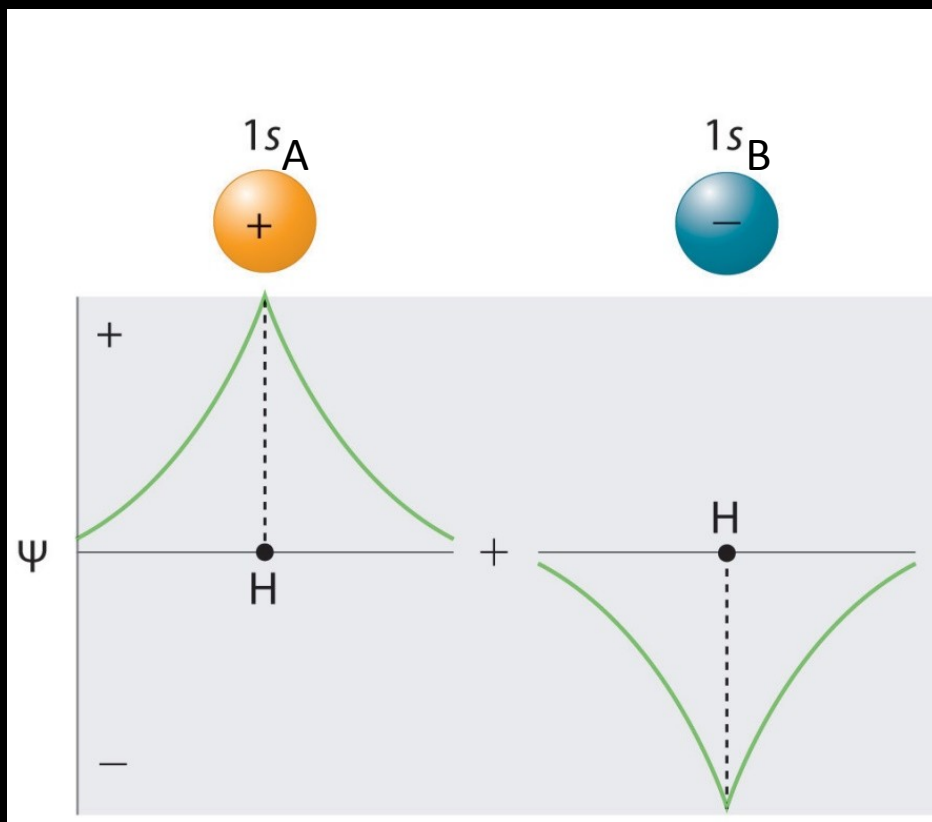


$c_1 = -c_2$



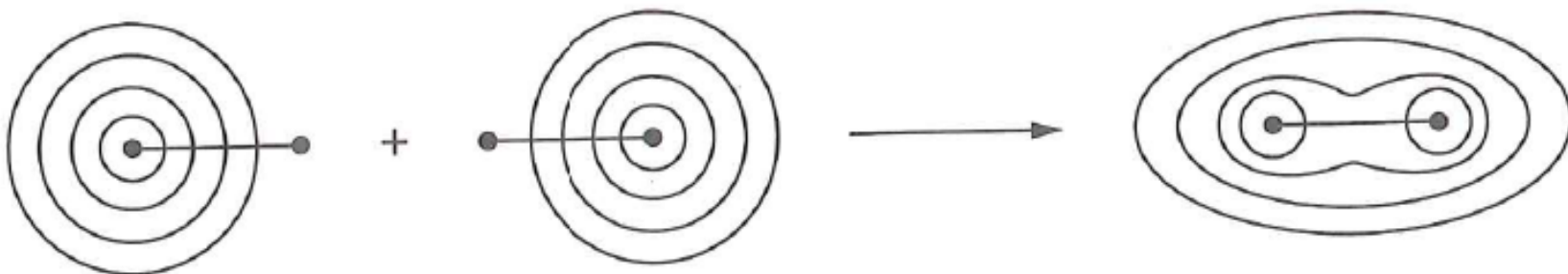
Ψ symetrická (S) nebo antisymetrická (AS) vůči středu souměrnosti molekuly.

10.3.1.3 Protivazebné orbitály



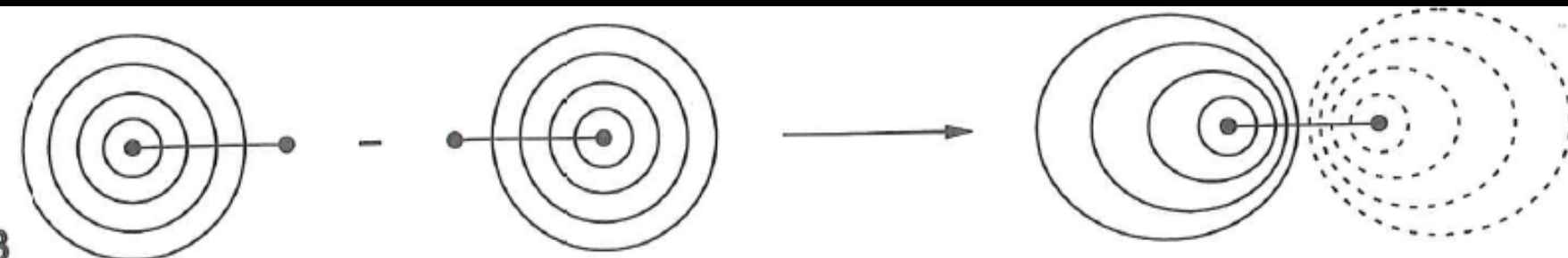
Izoplochy a symetrické nálepky MO

Orbital $\sigma_{1s} \equiv \sigma_g$, z německého „gerade“:



Velká amplituda v mezijaderné oblasti.

Orbital $\sigma_{1s}^* \equiv \sigma_u^*$, z německého „ungerade“:



Uzlová rovina v mezijaderné oblasti.