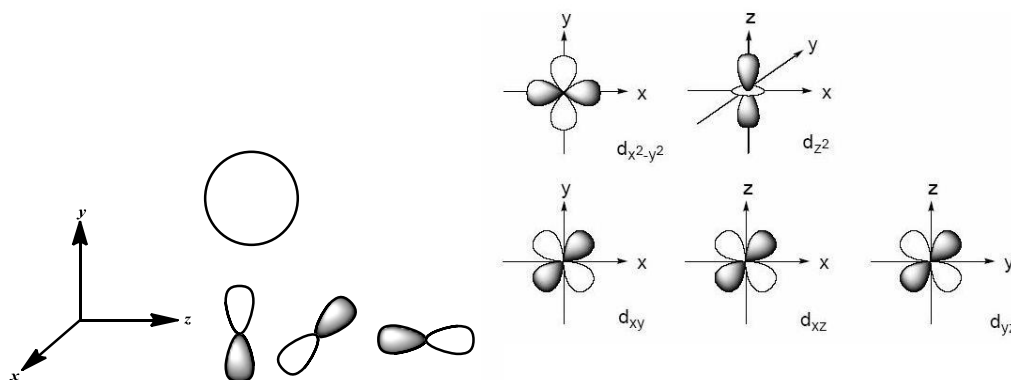


**Úkol č. 2.1**

Do souřadného systému znázorněte izoplochy příslušející atomovým orbitalům  $s$ ,  $p$ , a  $d$ . Jaká je degenerace těchto orbitalů, nejsou-li ve vázaném stavu?

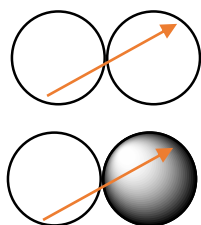


**Řešení:** Orbital  $s$  – nedegenerovaný, orbital  $p$  – 3 x degenerovaný, orbital  $d$  – 5 x degenerovaný

**Úkol č. 2.2**

Atomové orbitály (AO) se překrývají za vzniku orbitalů molekulových (MO). Tento přístup je označován jako MO-LCAO. ...

a) **Řešení:**



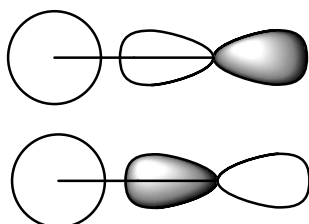
$\sigma_g$

Ze dvou AO typu  $s$  vzniknou dva MO typu  $\sigma$ , přičemž kladný překryv (souhlasné znaménko) indikuje vazebnost tohoto orbitalu, je-li zaplněn elektrony. Zde je pravděpodobnost výskytu elektronů nejvyšší. V případě záporného překryvu (nesouhlasná znaménka) se jedná o protivazebnost, vzniká tzv. uzlová rovina a takový orbital značíme  $\sigma^*$ . Zde je pravděpodobnost výskytu elektronů nižší.

$\sigma_u^*$

Symetrickými nálepkami se potom myslí konkrétní značení MO po provedení operace zrcadlení vůči středu symetrie. Nezmění-li vlnová funkce znaménko, přidáváme index  $g$  (z něm. „gerade“=přímo, sudý). Pokud se znaménko změní, přidáváme index  $u$  (z něm. „ungerade“=nepřímo, lichý).

b) **Řešení:**



$\sigma$

Proč zde nejsou symetrické nálepky  $g$  a  $u$ ?  
 Jednoduše proto, že chybí střed symetrie ☺

$\sigma^*$

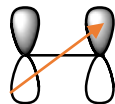


$\sigma_g$

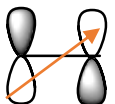


$\sigma_u^*$

d) Řešení:



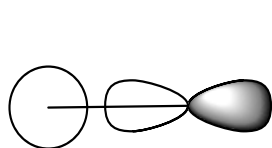
$\pi_u$



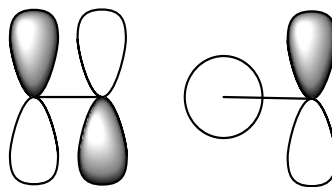
$\pi_g^*$

### Úkol č. 2.3

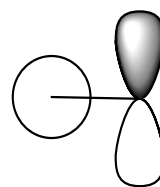
Určete, v jakém případě se jedná o kladný ( $S>0$ ), záporný ( $S<0$ ), případně nulový překryv ( $S=0$ ).



$S>0$  (vaz.)



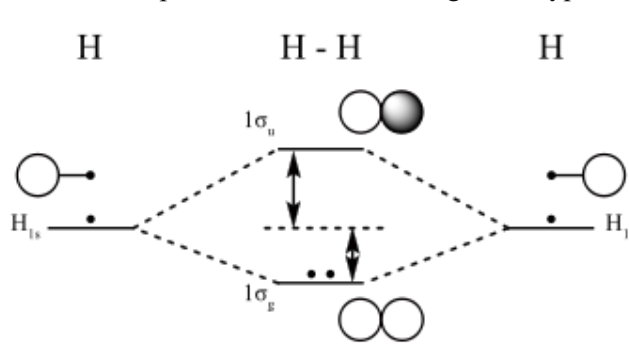
$S<0$  (protivaz.)

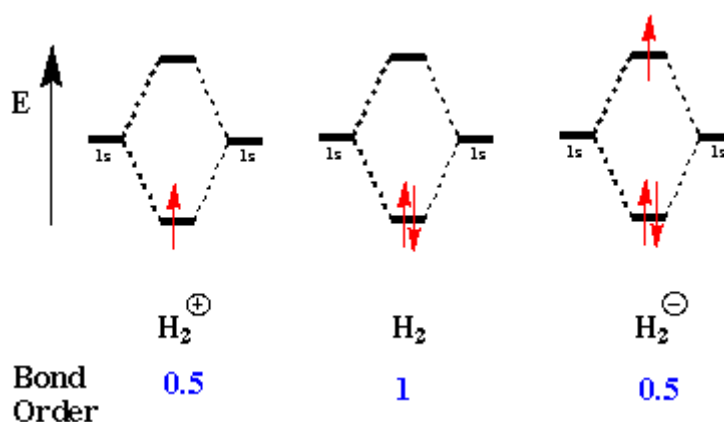


$S=0$

### Úkol č. 2.4

- a) Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu  $H_2$ . Jaké MO vzniknou a jaký bude jejich počet? Doplňte příslušný počet elektronů, napište elektronovou konfiguraci, vypočtěte řád vazby.





*Řešení:* Ze dvou AO vzniknou dva MO. Elektronová konfigurace pro molekulu vodíku je  $(1\sigma_g)^2$ , pro kation  $(1\sigma_g)^1$  a pro anion  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$ . Řád vazby se vypočítá jako  $\frac{1}{2}$  (počet vazebných  $e^-$  - počet protivazebných  $e^-$ ). Vazebná délka se v případě kationtu prodlouží, protože klesl řád vazby, vazba je tedy méně pevná a je třeba méně energie pro její disociaci. V případě aniontu je tomu úplně stejně, neboť se řád vazby také snížil.

- b) S využitím předchozího úkolu a) vytvořte z molekuly kation  $H_2^+$  a anion  $H_2^-$ . Zapište příslušné elektronové konfigurace a vypočítejte řády vazby. Jak se budou měnit vazebné délky a disociační energie? (*řešení je uvedeno výše*)

### Úkol č. 2.5 (domácí)

Obdobně interpretujte případ molekuly  $He_2^+$ . (*Řešení obdobně jako pro vodík*)

### Úkol č. 2.6

Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu  $O_2$ . Vyznačte hraniční orbitály (HOMO/LUMO). Vypočítejte spinovou multiplicitu. Jak se budou měnit elektronové konfigurace, řády vazeb, vazebné délky a disociační energie, vytvoříme-li postupně  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ? Molekula  $O_2$  oplývá jednou krásnou vlastností (týkající se magnetismu). Kterou?

Spinová multiplicita:  $M = 2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$  jedná se o triplet. Molekula je paramagnetická.

Elektronová konfigurace základního stavu:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^x)^1(1\pi_g^y)^1$

*Řešení:* <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/js09/molekuly/web/O2/O2.html>

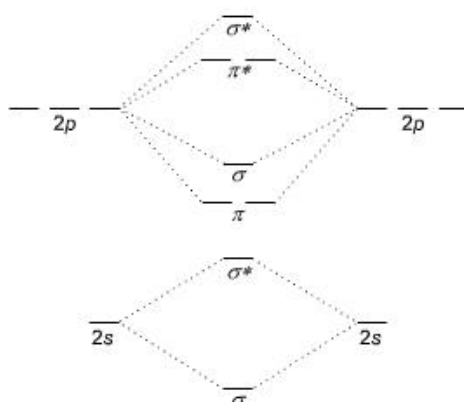
(*Pozn. Interakční diagram je kvalitativně shodný s  $F_2$  a  $Ne_2^+$* )

### Úkol č. 2.7

Na obrázku je znázorněn interakční diagram MO pro molekulu  $C_2$ . Doplňte symetrické nálepky a počet elektronů. Vyznačte hraniční orbitály (HOMO/LUMO). Lze očekávat větší prodloužení vazby v případě excitace z HOMO do LUMO, nebo z HOMO ještě o hladinu výš?

*Řešení:* <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/js09/molekuly/web/C2/C2.html>

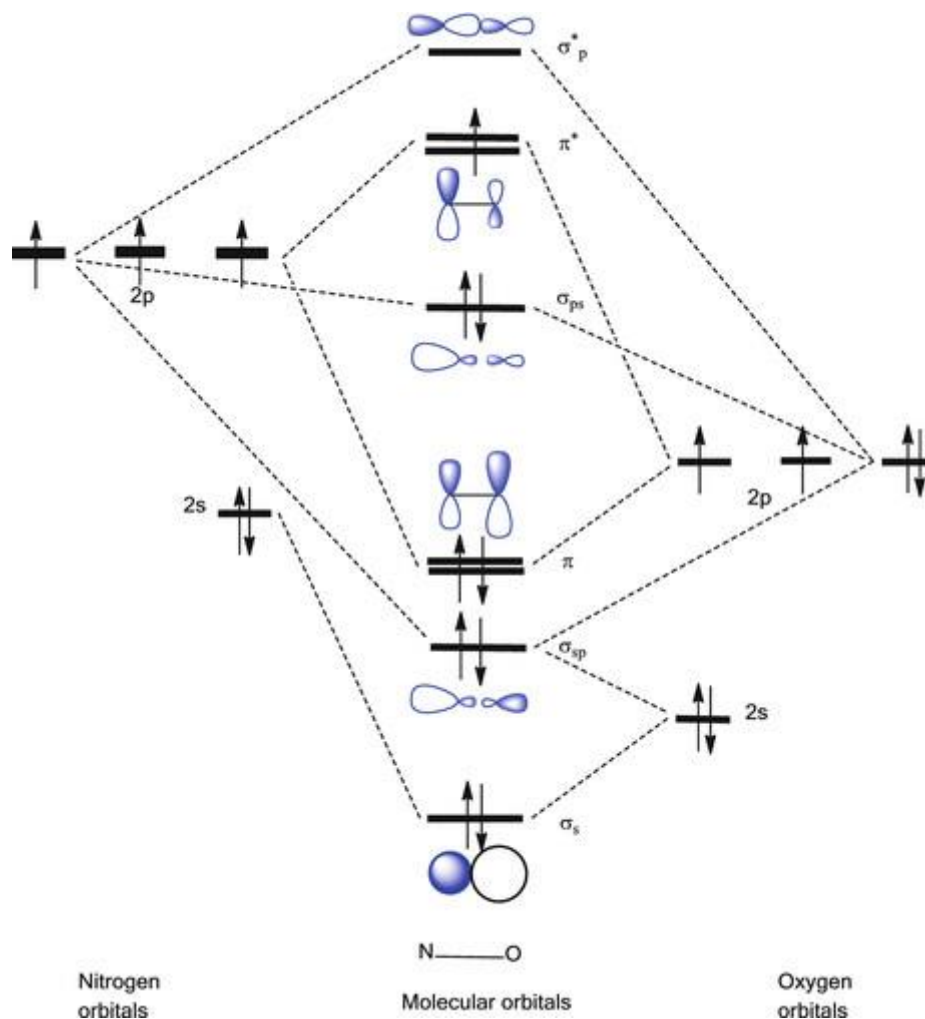
(*Pozn. Interakční diagram je kvalitativně shodný s  $Li_2$  a  $N_2$* )



Větší prodloužení lze očekávat pro excitaci z HOMO do hladiny vyšší, než je hladina LUMO.

### Úkol č. 2.8

Na obrázku je znázorněn interakční diagram MO pro molekulu NO. Doplňte elektrony. Vysvětlete, proč je tato molekula v základním stavu radikál? Vypočítejte spinovou multiplicitu. Jak se změní vazebná délka a disociační energie, vytvoříme-li kation a anion?



*Řešení:* Molekula je v základním stavu radikálem proto, že má v  $\pi^*$  (2xdegenerovaném) orbitalu jeden nepárový elektron. Spinová multiplicita  $M = 2$ , jedná se o dublet, což je pro jednoduché radikály celkem typické. Vytvořením kationtu se opět zkrátí vazebná délka a naroste disociační energie. U aniontu je tomu naopak.