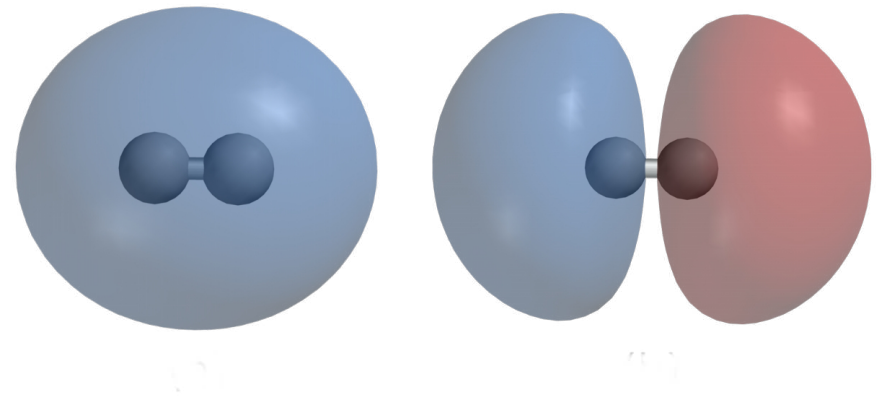
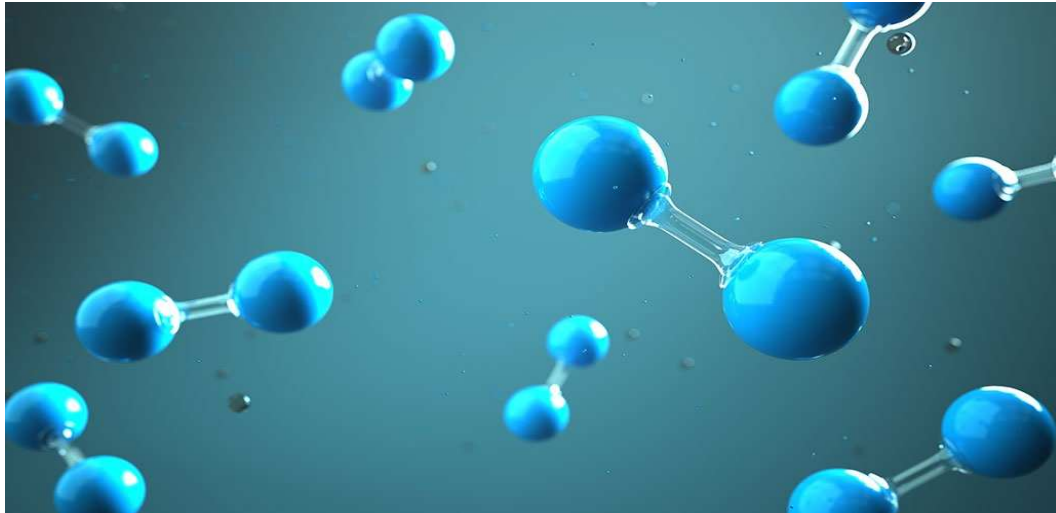


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

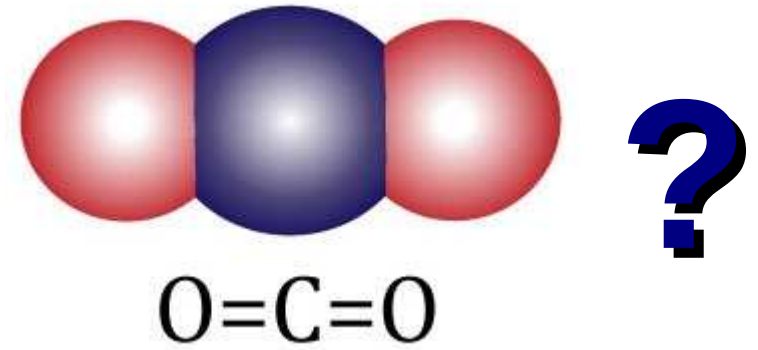
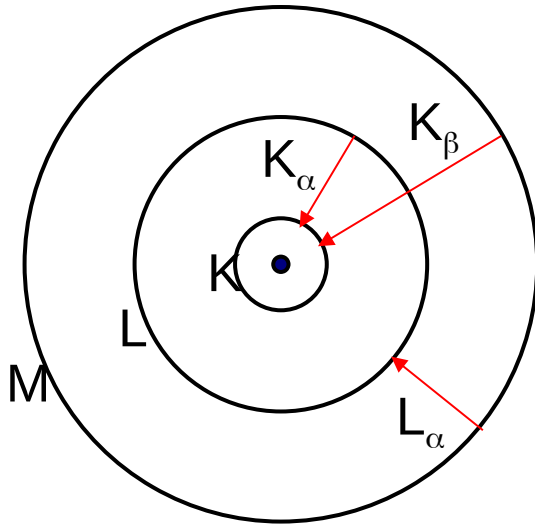
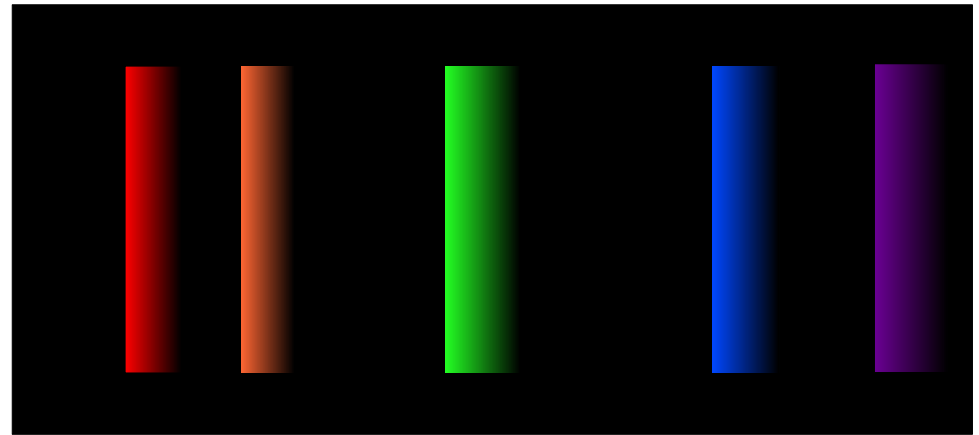
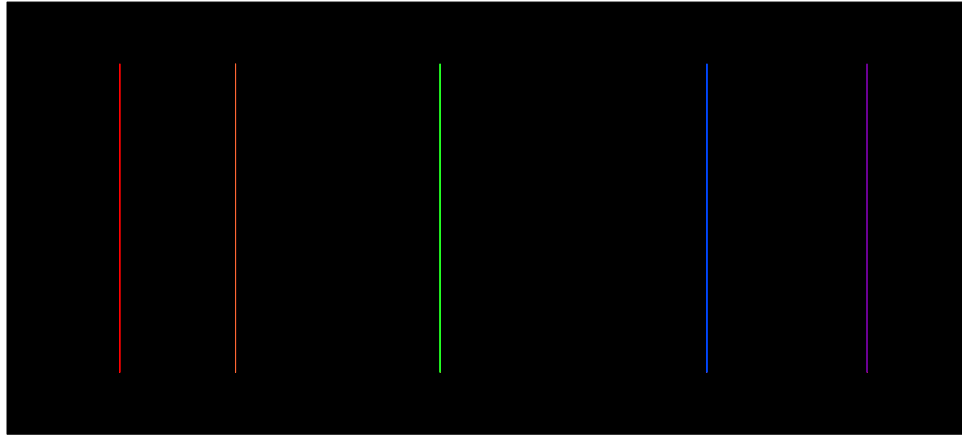
Co byste měli po dnešní přednášce umět:

- definovat a ve správných souvislostech použít termíny molekulový orbital, chemická vazba, hybridizace
- objasnit vznik chemických vazeb včetně kvantového popisu (metoda valenční vazby, LCAO, atomové vs. molekulové orbitaly)
- vyložit a na příkladech ukázat vznik hybridizované chemické vazby, včetně popisu, jak se liší od „klasické“ chemické vazby
- ukázat na příkladech vliv typu chemické vazby na fyzikální/chemické vlastnosti látek



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

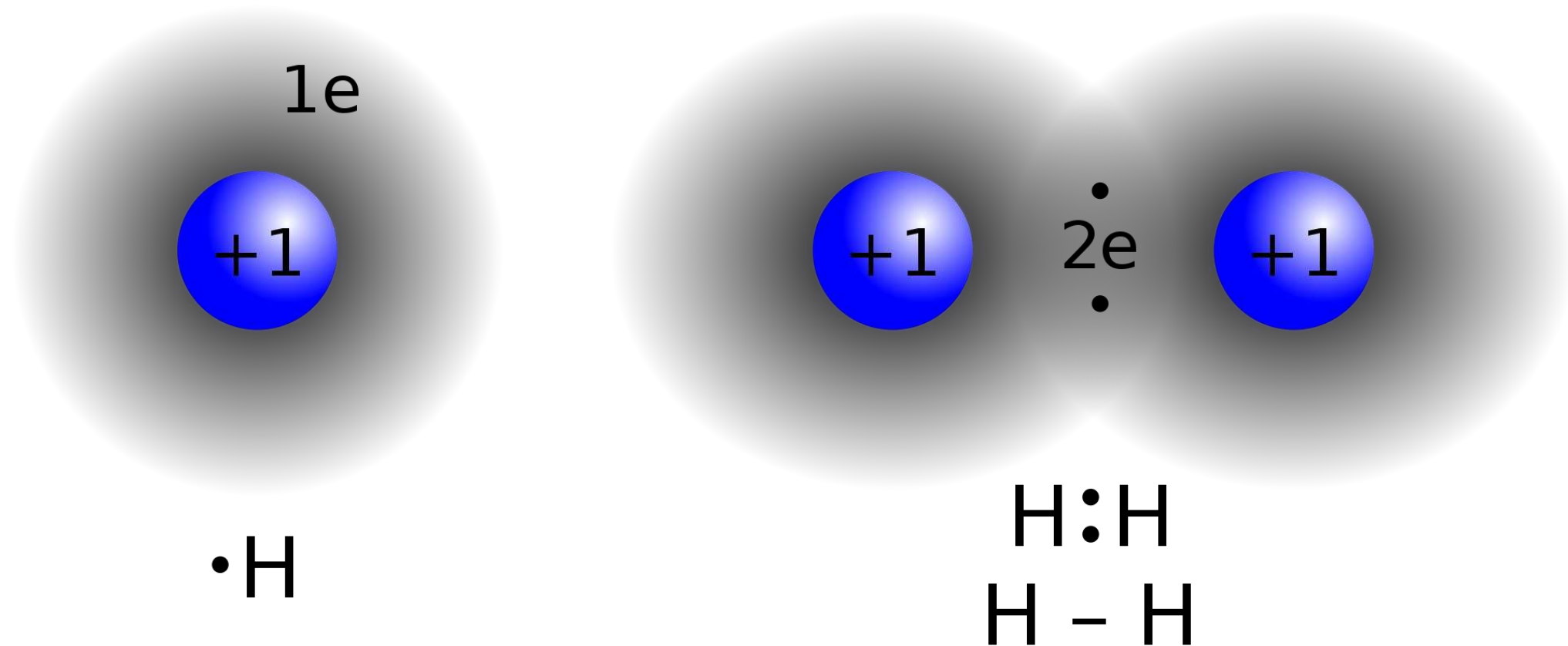
## Elektronová struktura molekul



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby (Heitler, London 1927)



molekula = soubor atomů udržovaný pohromadě lokalizovanými kovalentními vazbami

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby

kovalentní vazba – interakce mezi dvěma prvky s podobnou elektronegativitou

- sdílení jednoho  $e^-$  ( $H_2^+$ ) nebo (více) elektronových párů (H-H, O=O, N≡N) dvěma nebo více atomy

VB theory – vazba vzniká přiblížením a překryvem valenčních orbitalů obsahujících nespárovaný elektron (nespárované elektrony)

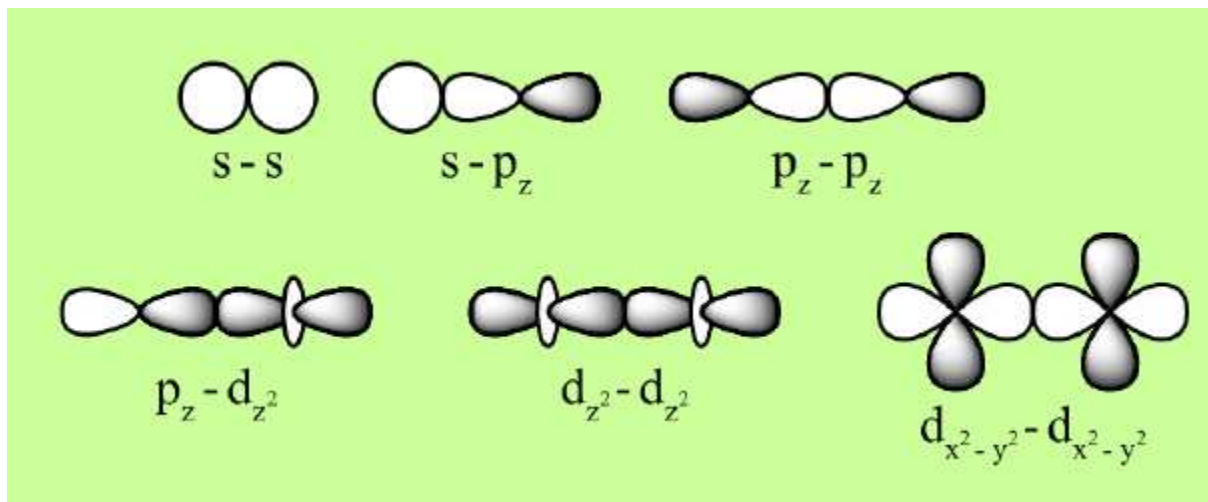
**atomové orbitaly (AO) zůstávají lokalizované na atomech**

elektronegativita – relativní snaha přitahovat sdílené (vazebné) elektrony

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

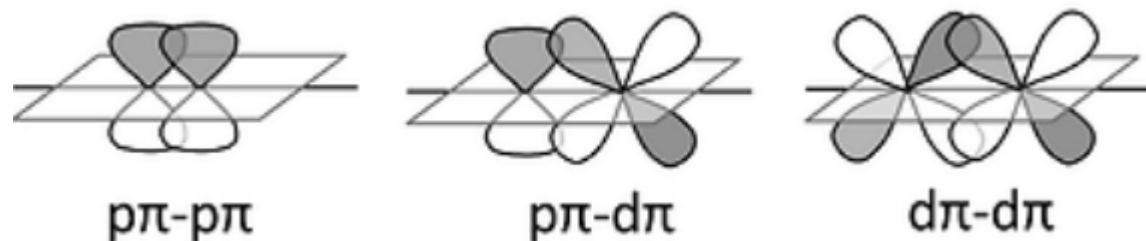
přiblížení valenční vazby



$\sigma$ -vazba

na spojnici jader (osa z)

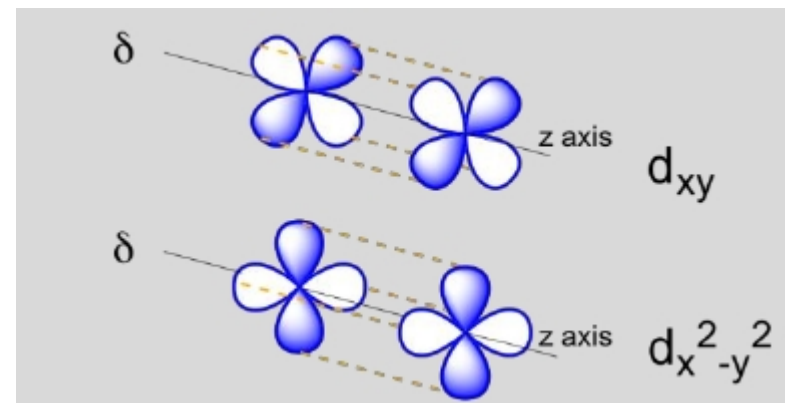
$$p_z-p_z > p_z-s > s-s$$



$\pi$ -vazba

|          |              |                       |
|----------|--------------|-----------------------|
| H-H      | O=O          | N $\equiv$ N          |
| $\sigma$ | $\sigma+\pi$ | $\sigma+2 \times \pi$ |

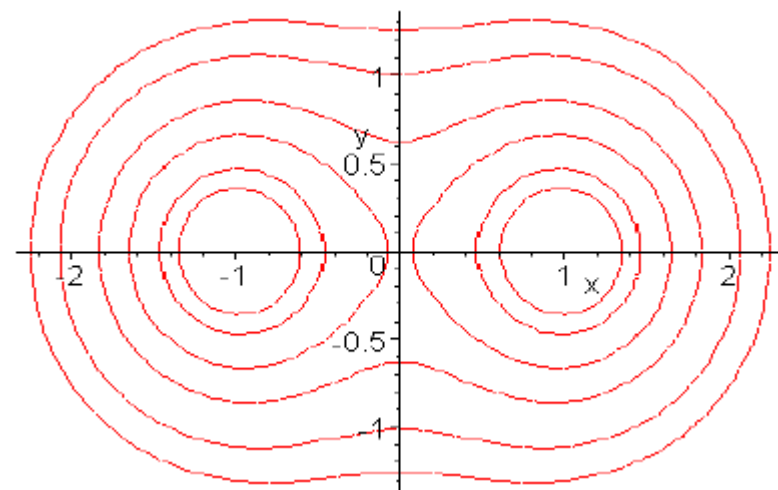
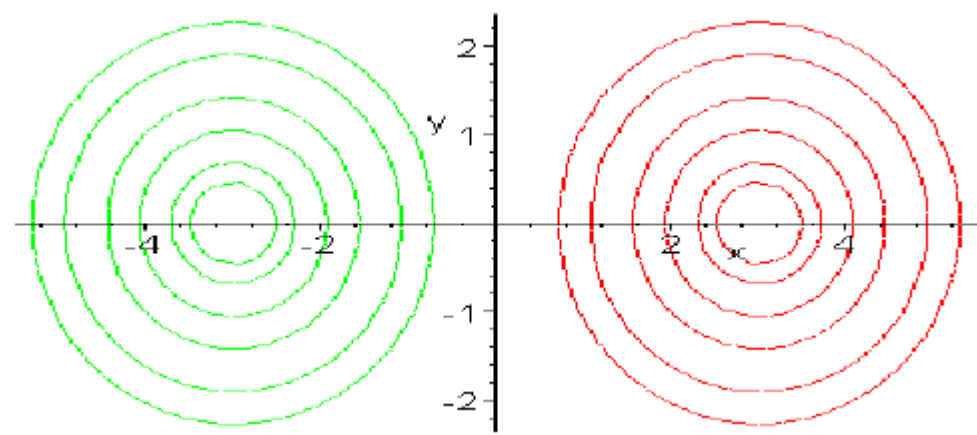
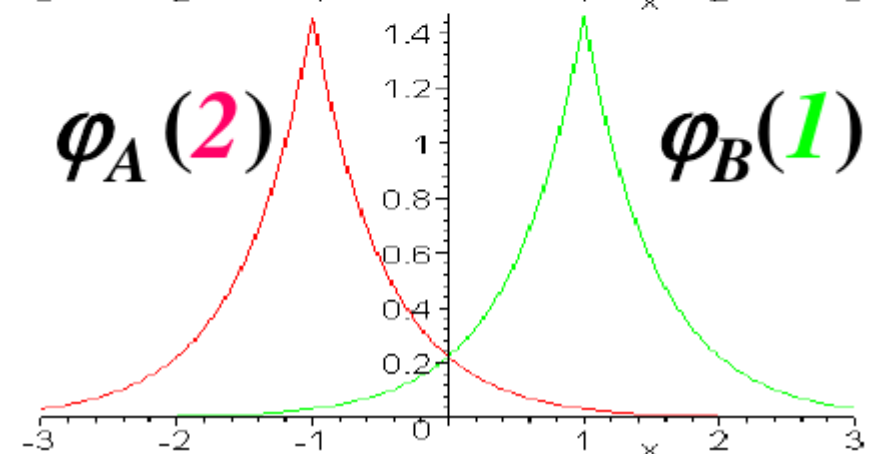
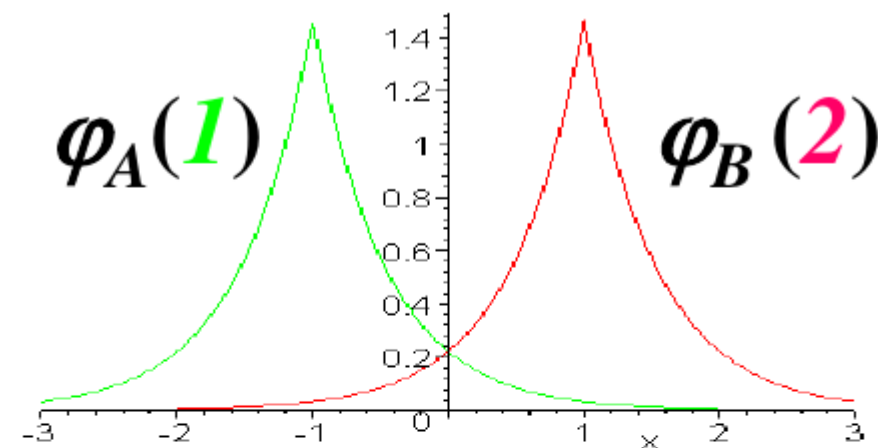
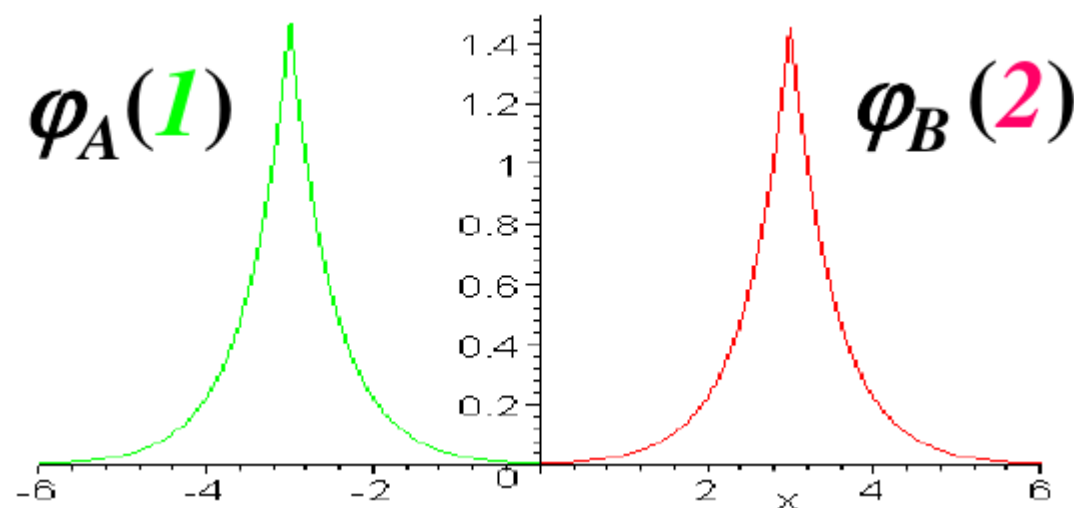
$\delta$ -vazba



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

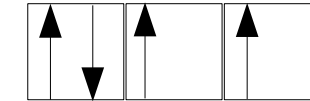
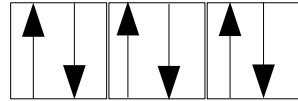
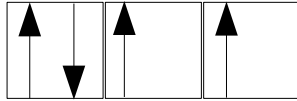
molekula  $\text{H}_2$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

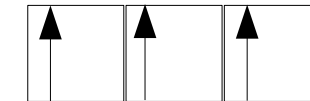
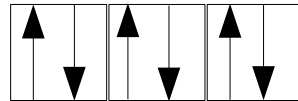
## Elektronová struktura molekul

O  $1s^2 2s^2 2p^4$



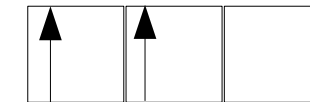
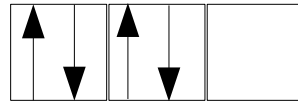
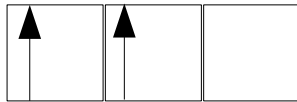
O  $1s^2 2s^2 2p^4$

N  $1s^2 2s^2 2p^3$



N  $1s^2 2s^2 2p^3$

C  $1s^2 2s^2 2p^2$



C  $1s^2 2s^2 2p^2$

B  $1s^2 2s^2 2p^1$



B  $1s^2 2s^2 2p^1$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby

| prvek | Z  | el.konf.                                        | orbitaly       | nesp.e. | molekula   | vazebná energie |
|-------|----|-------------------------------------------------|----------------|---------|------------|-----------------|
| H     | 1  | 1s                                              | ↑              | 1 (1s)  | H–H        | 4.72 eV         |
| He    | 2  | 1s <sup>2</sup>                                 | ↑↓             | 0       | neexistuje |                 |
| Li    | 3  | 1s <sup>2</sup> 2s                              | ↑↓ ↑           | 1 (2s)  | Li–Li      | 1.03 eV         |
| Be    | 4  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>                 | ↑↓ ↑↓          | 0       | neexistuje |                 |
| B     | 5  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p              | ↑↓ ↑↓ ↑        | 1 (2p)  | B–B        | 3.0 eV          |
| C     | 6  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | ↑↓ ↑↓ ↑ ↑      | 2 (2p)  | C=C        | 6.5 eV          |
| N     | 7  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> | ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑    | 3 (2p)  | N≡N        | 9.8 eV          |
| O     | 8  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑   | 2 (2p)  | O=O        | 5.1 eV          |
| F     | 9  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑  | 1 (2p)  | F–F        | 1.6 eV          |
| Ne    | 10 | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | 0       | neexistuje |                 |

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

### molekulární orbitaly

- molekulární orbitaly vznikají lineární kombinací atomových orbitalů
- molekulární orbitaly jsou delokalizovány přes více atomů
- molekulární orbitaly mají jinou energii a jiné rozložení náboje než původní atomové orbitaly

podmínky kombinace AO: 1. podobná energie atomových orbitalů  
2. dostatečný překryv  
3. vhodná symetrie atomových orbitalů



vznikne tolik molekulových orbitalů (MO), kolik bylo původních AO

2 atomy...

$\Psi_A$   $\Psi_B$



$$\begin{aligned}\Psi_1 &\sim \Psi_A + \Psi_B \\ \Psi_2 &\sim \Psi_A - \Psi_B\end{aligned}$$

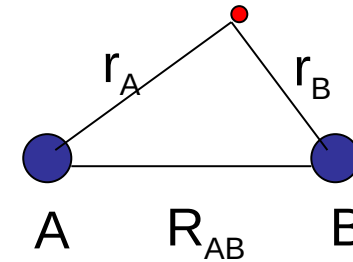
$$S \sim \int \Psi_A \Psi_B^* dV$$

překryvový integrál

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $H_2^+$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} + \frac{e'^2}{R_{AB}} \quad H\Psi = E\Psi$$



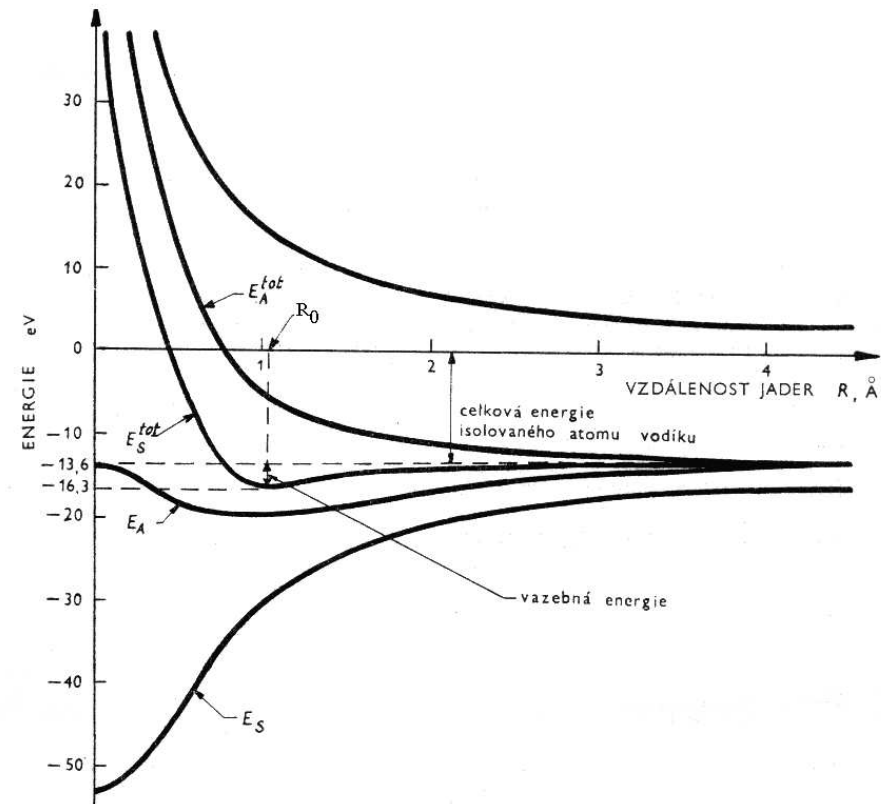
exaktní řešení – eliptické souřadnice

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R_{AB}} \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}} \quad \varphi \quad (\text{rotace kolem AB})$$

## LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals (aproximace)

výchozí stav – 2 atomy H daleko od sebe  
a ty pak přibližují

$$R \rightarrow \infty \quad \Psi_{A1s} \quad \Psi_{B1s}$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $\text{H}_2^+$

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \quad |A\rangle = \Psi_{A1s} = \left(\pi a_0^3\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$
$$|B\rangle = \Psi_{B1s}$$

$$|\Psi\rangle = C_A|A\rangle + C_B|B\rangle \quad \leftarrow \text{LCAO}$$

$$E = \frac{\langle\Psi|H_{el}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}$$

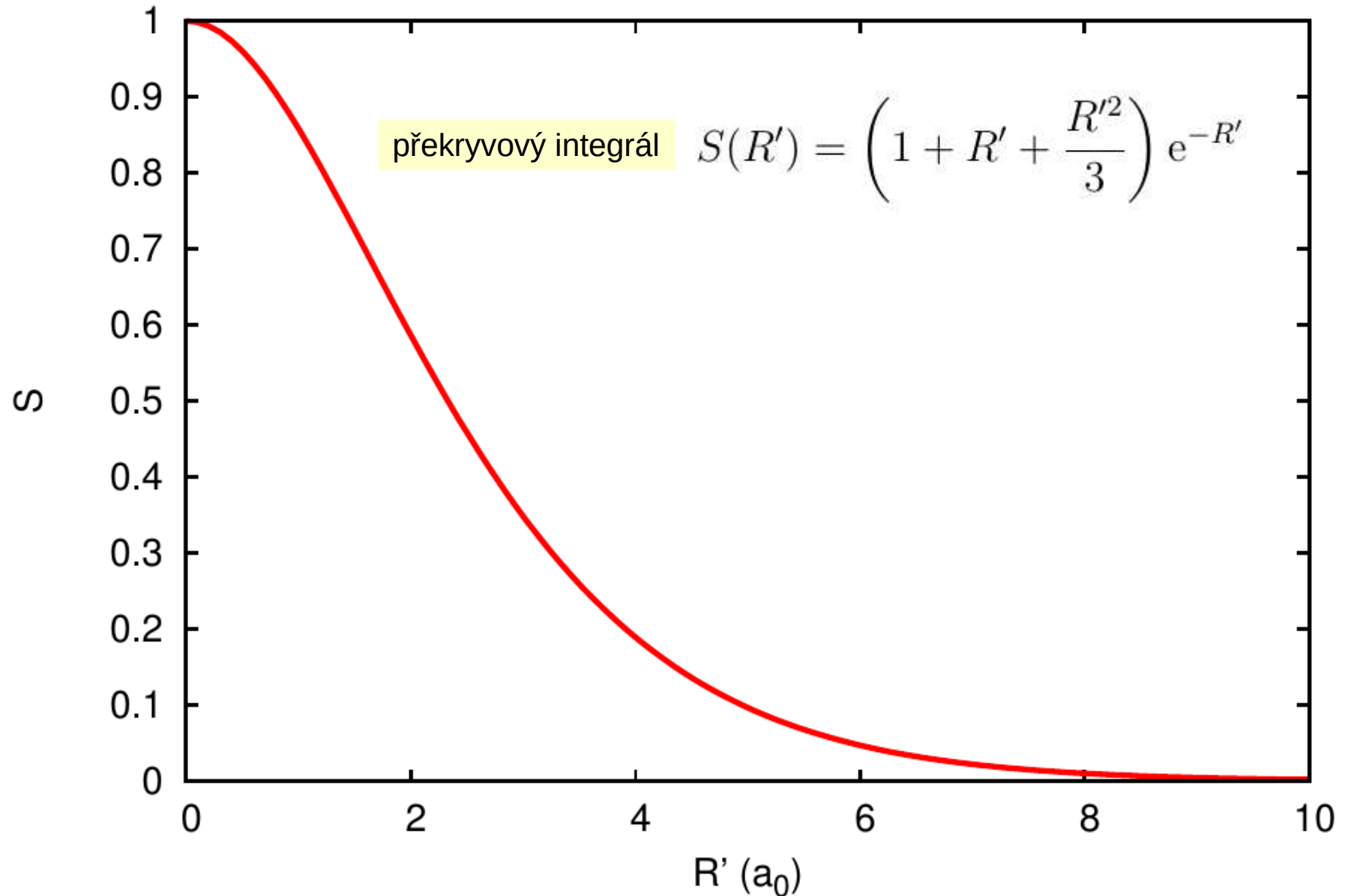
pro 1s vlnové funkce platí:  $\Psi_{A1s} = \Psi_{A1s}^*$   $\Psi_{B1s} = \Psi_{B1s}^*$

$$S_{XY} = \langle X|Y\rangle \quad S_{AA} = \int |\Psi_A|^2 d^3r = 1 \quad S = S_{AB} = S_{BA} = \int \Psi_A \Psi_B d^3r$$
$$S_{BB} = \int |\Psi_B|^2 d^3r = 1 \quad \text{překryvový integrál}$$

$$H_{XY} = \langle X|H_{el}|Y\rangle \quad S(R') = \left(1 + R' + \frac{R'^2}{3}\right) e^{-R'}$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $\text{H}_2^+$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula  $\text{H}_2^+$

$$H_{XY} = \langle X | H_{el} | Y \rangle$$

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_A = E_{1s} - \int \Psi_A^* \frac{e'^2}{r_B} \Psi_A = H^C$$

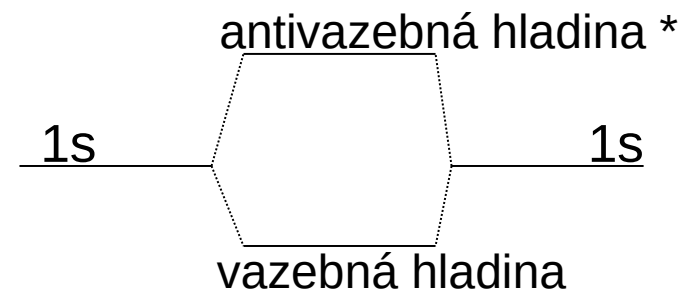
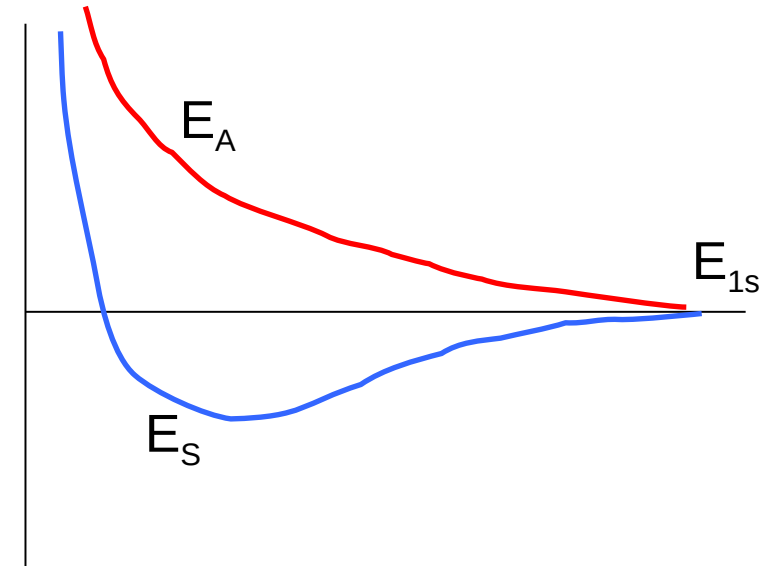
$$H_{AB} = \int \Psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_B = H^x$$

minimalizace energie vůči  $C_A, C_B$

$$E = \frac{H^C \pm H^x}{1 \pm S} + \frac{e'^2}{R_{AB}}$$

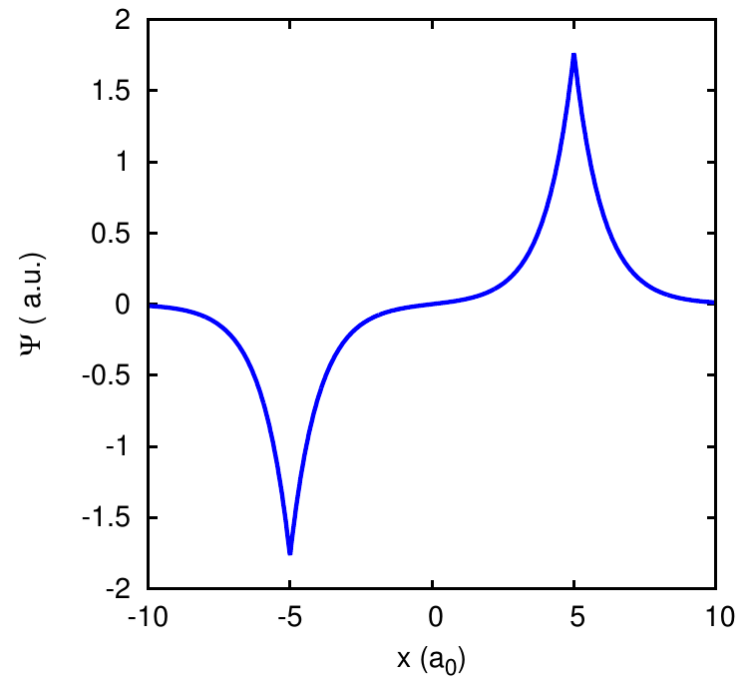
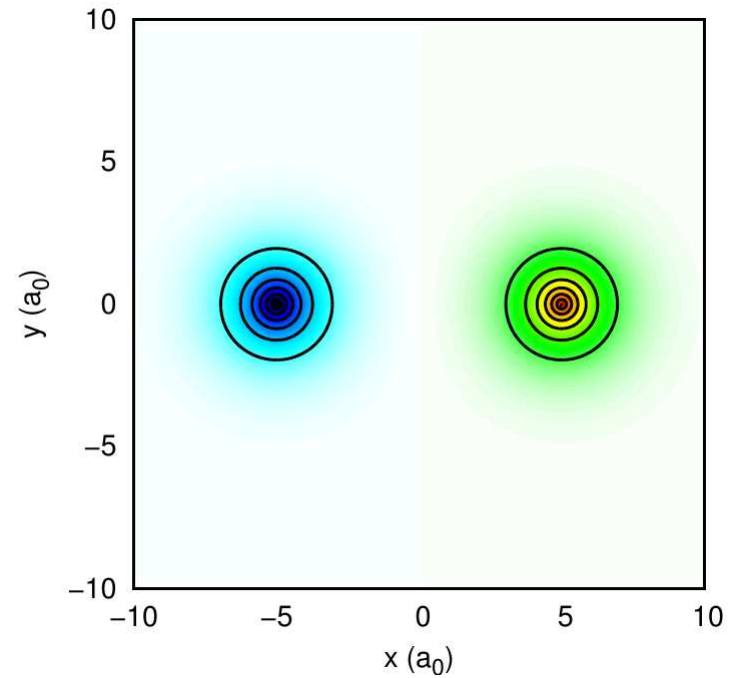
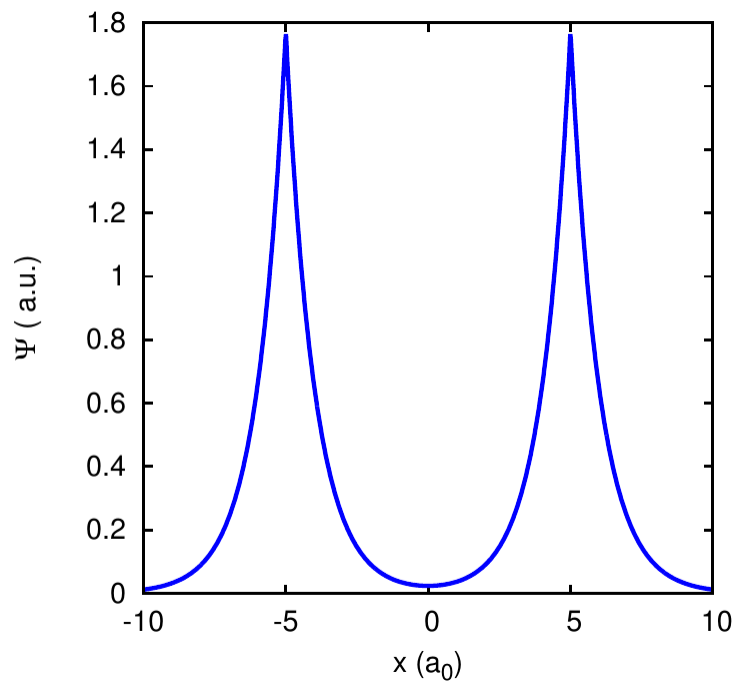
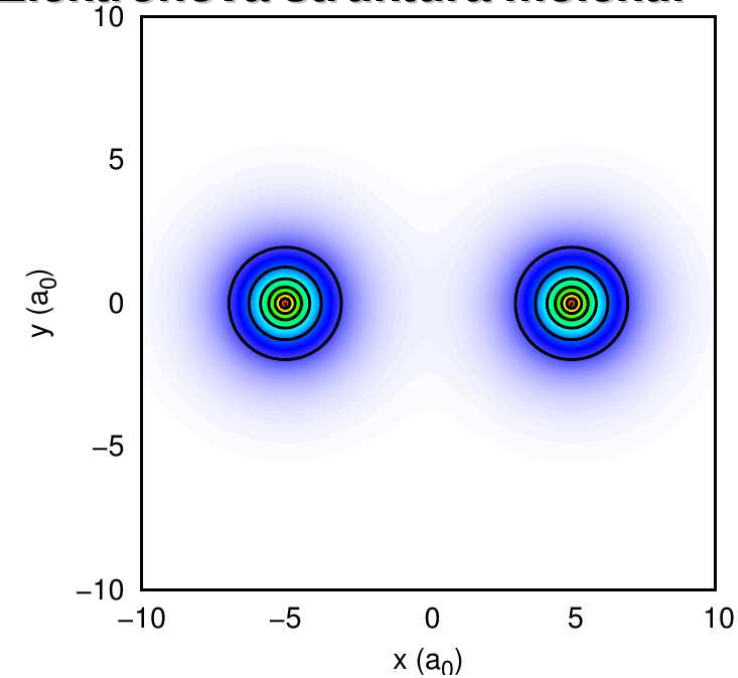
$$C_{A\pm} = \pm C_{B\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}$$

$$\begin{aligned} \Psi_+ = \Psi_S = \Psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\Psi_A + \Psi_B) \\ \Psi_- = \Psi_A = \Psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\Psi_A - \Psi_B) \end{aligned}$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

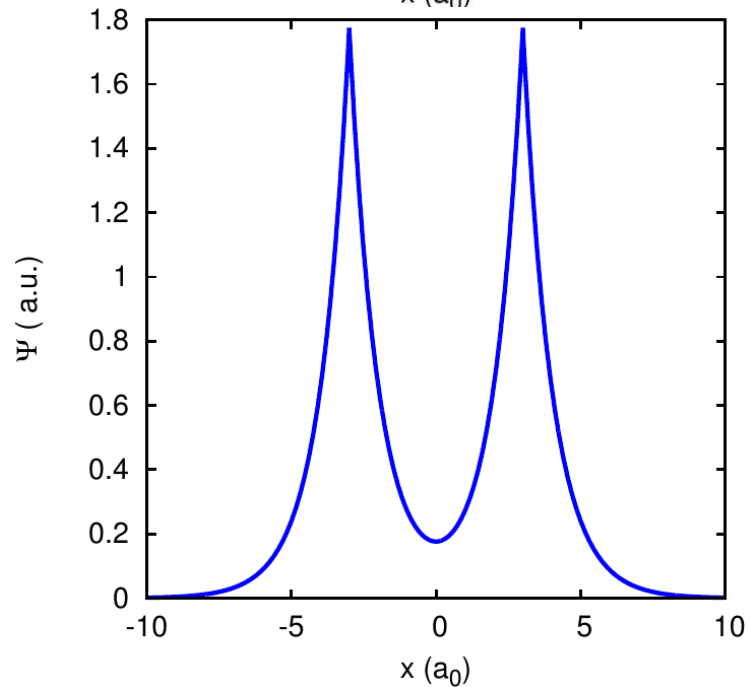
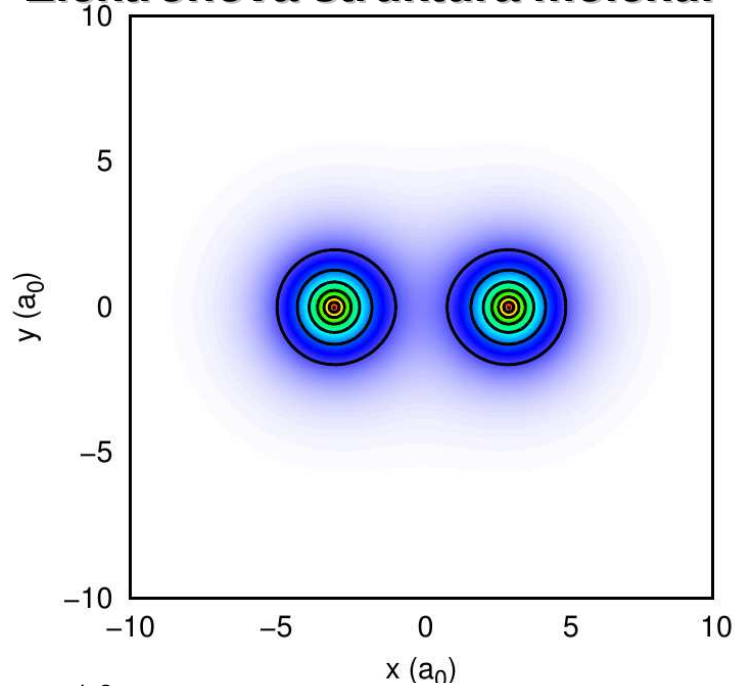
## Elektronová struktura molekul – molekula $\text{H}_2^+$



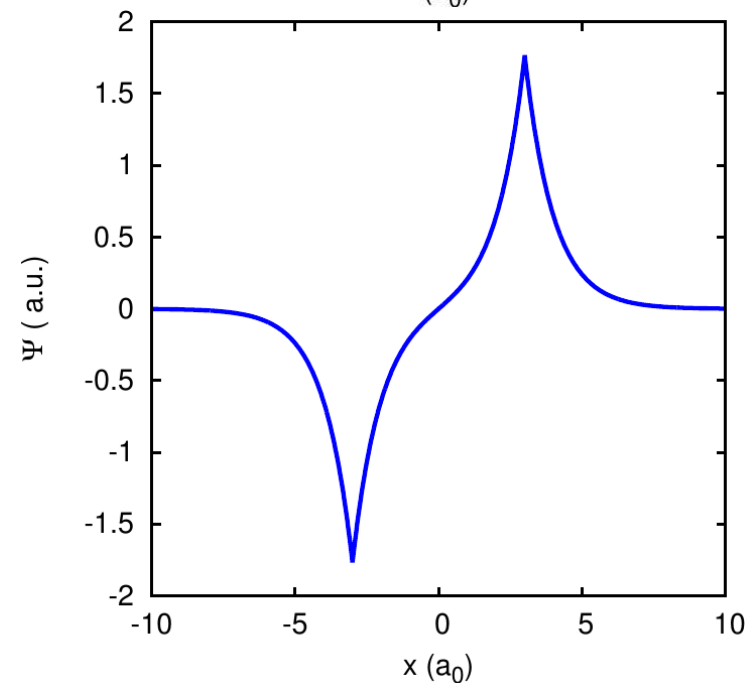
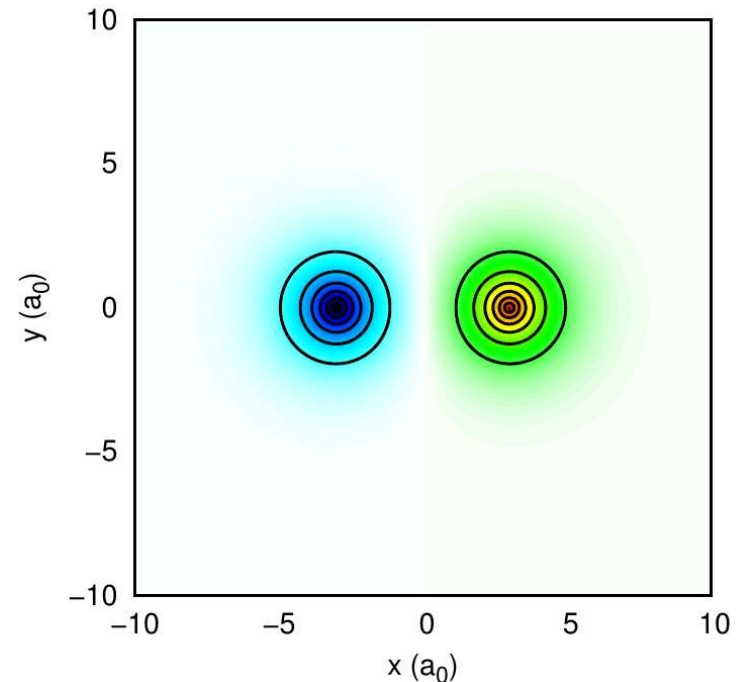
$R' = 5a_0$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $\text{H}_2^+$

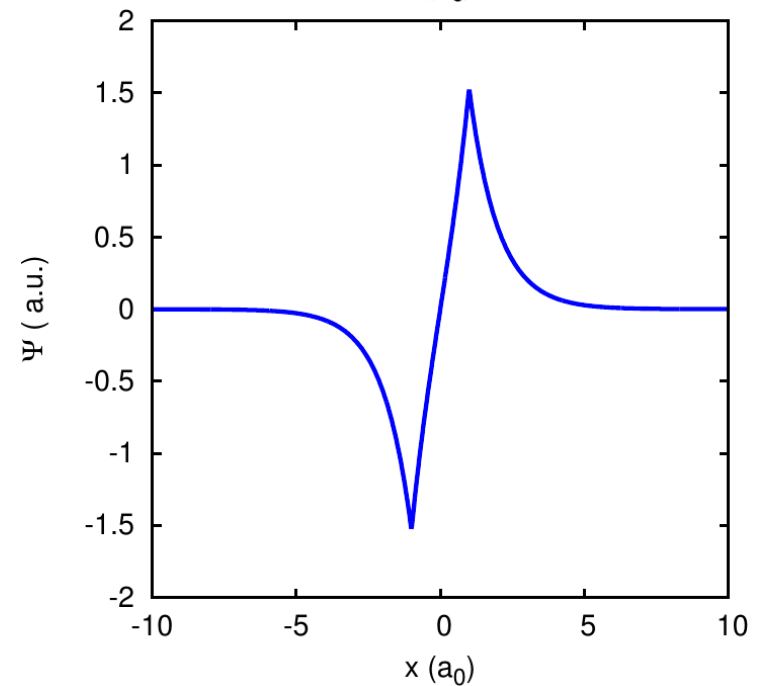
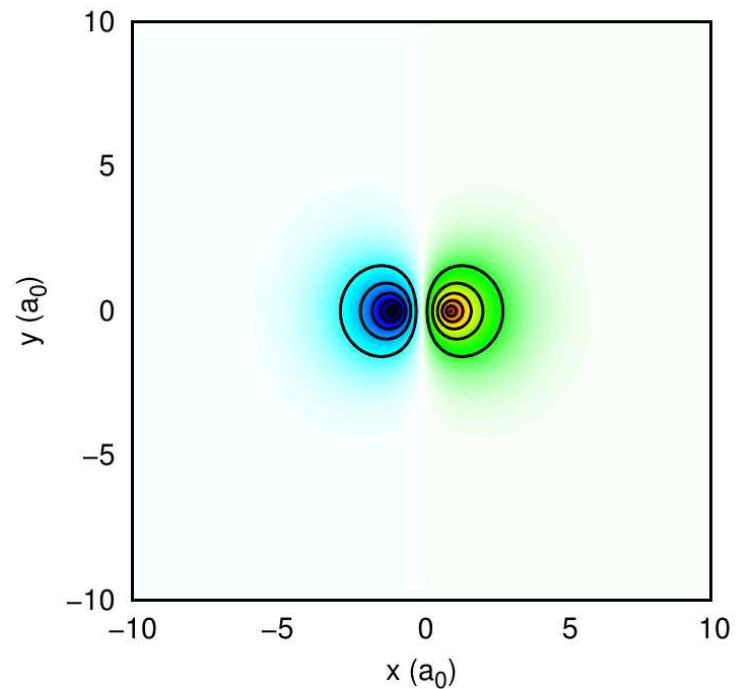
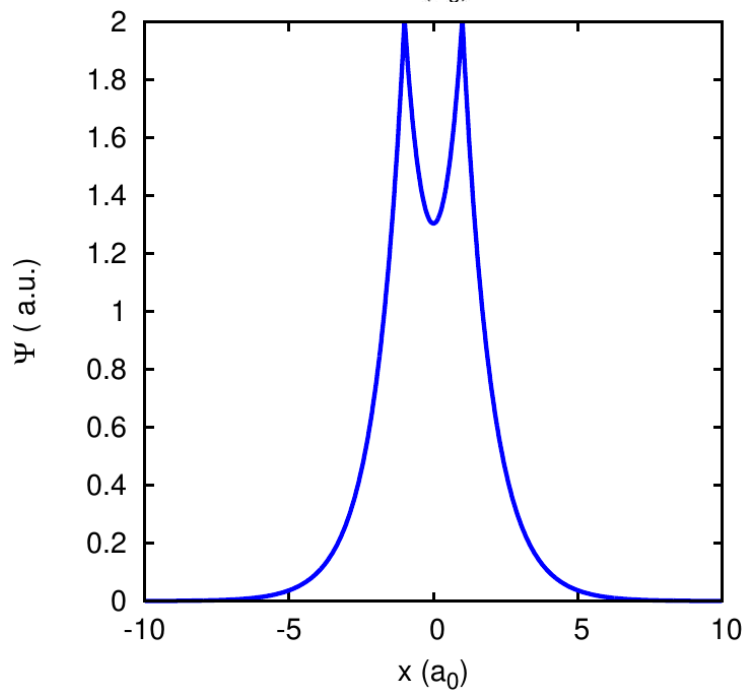
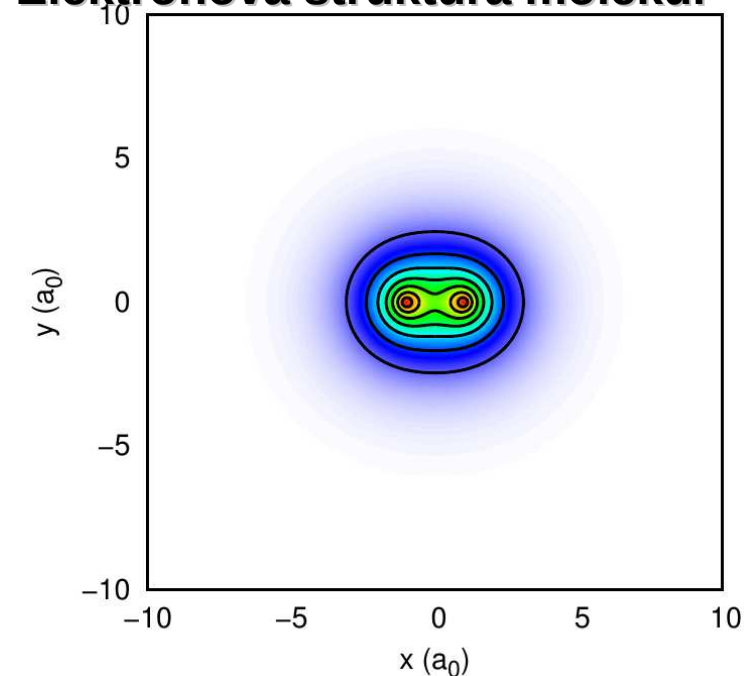


$R'=3a_0$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $\text{H}_2^+$



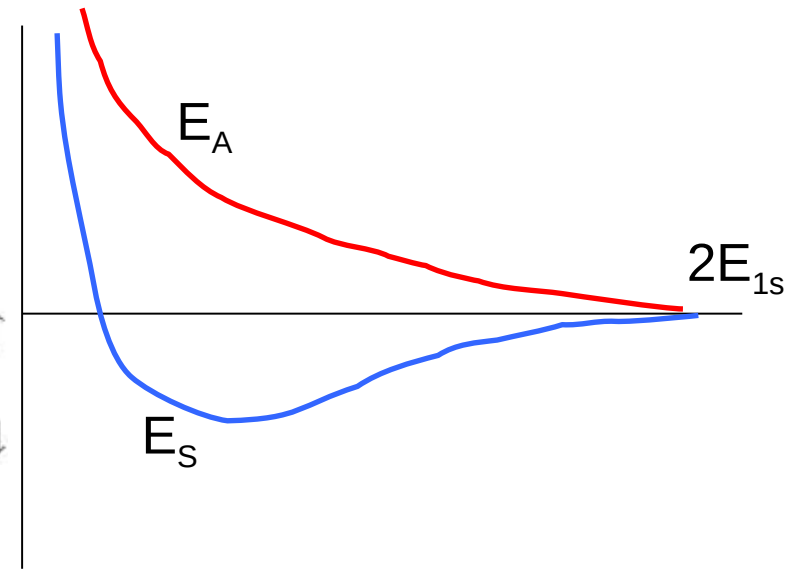
$R'=1a_0$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – molekula $H_2$

$2 \times H_2^+$  a přidání členu  $\frac{e'^2}{r_{ij}}$

pro elektron celkově:  $\Psi = \psi\chi$  —  $= \psi_A\chi_S = \psi_A\chi_{\uparrow\uparrow}$   
 $= \psi_S\chi_A = \psi_S\chi_{\uparrow\downarrow}$



**LCAO:** - kvantitativně ne zcela přesná  
 + dobrý kvalitativní popis  
 + zobecnění pro mnohoatomové molekuly

$CH_4$

8 parametrů lze určit  
 variačním principem

$$|\psi\rangle = C_S|2s\rangle + C_x|2p_x\rangle + C_y|2p_y\rangle + C_z|2p_z\rangle + \\ + C_1|1s(1)\rangle + C_2|1s(2)\rangle + C_3|1s(3)\rangle + C_4|1s(4)\rangle$$

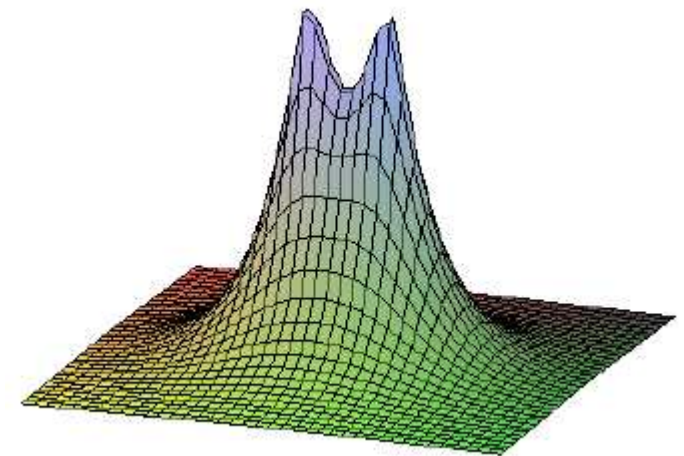
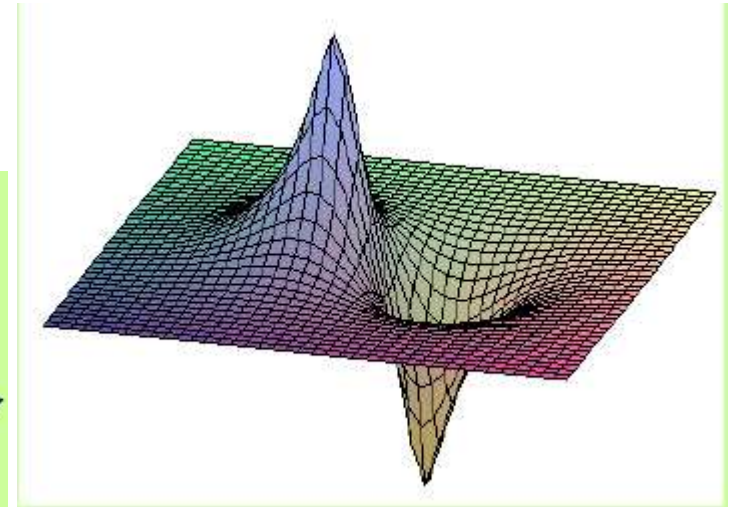
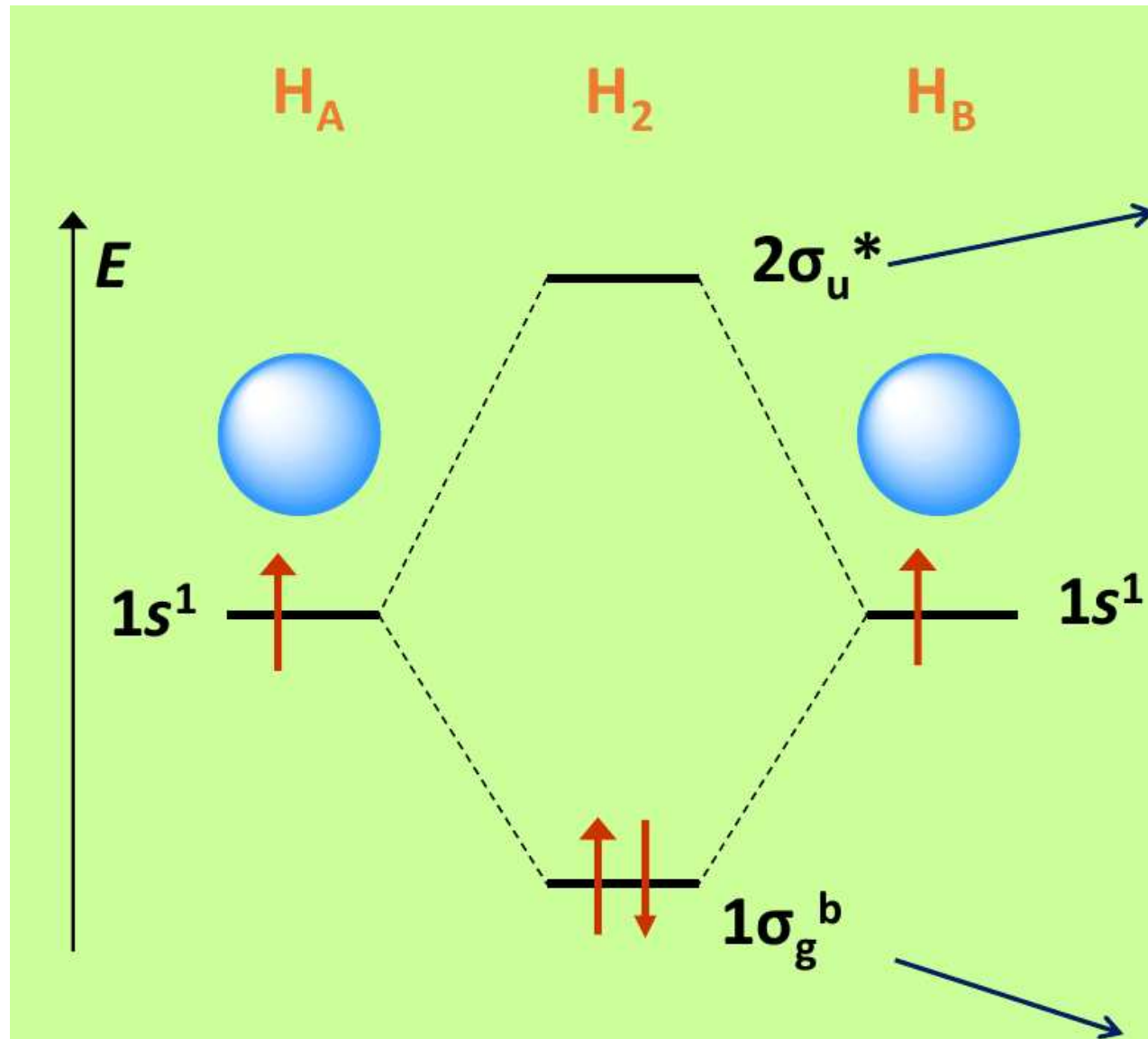
symetrie



zjednodušení

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

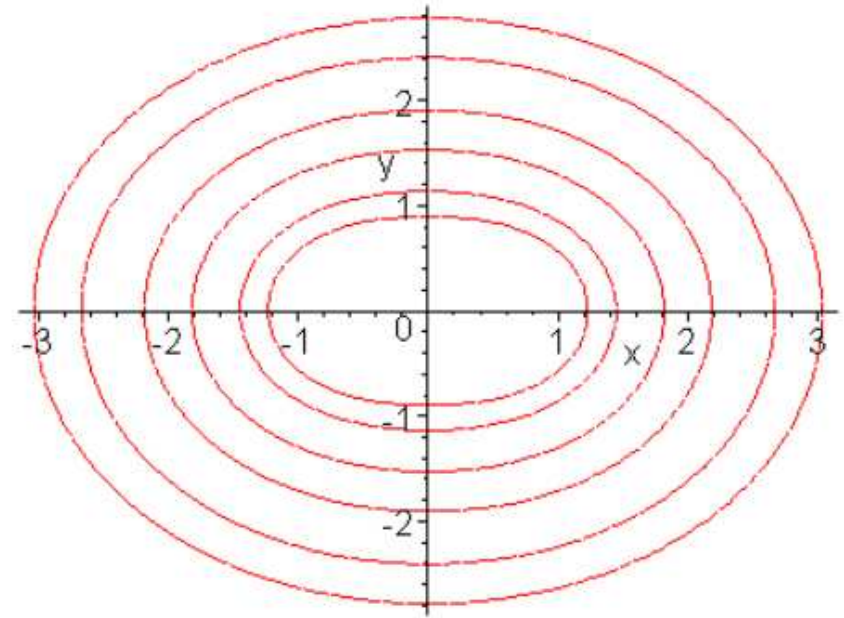
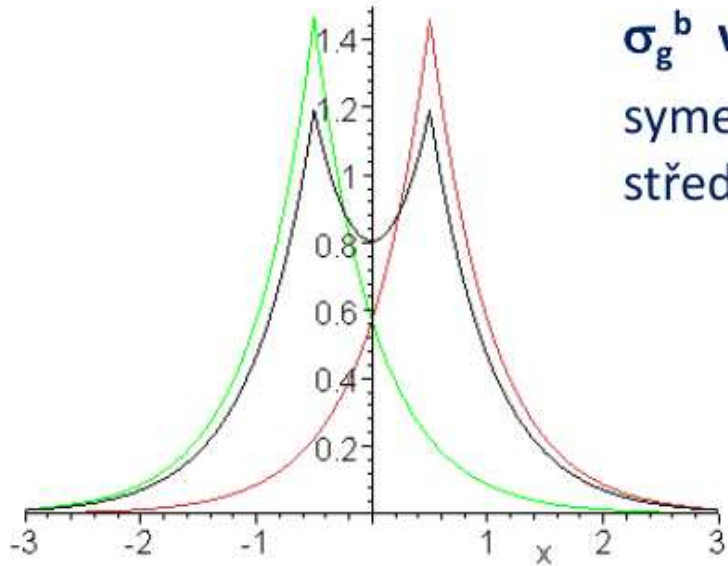


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

$\sigma_g^b$  vazebný MO

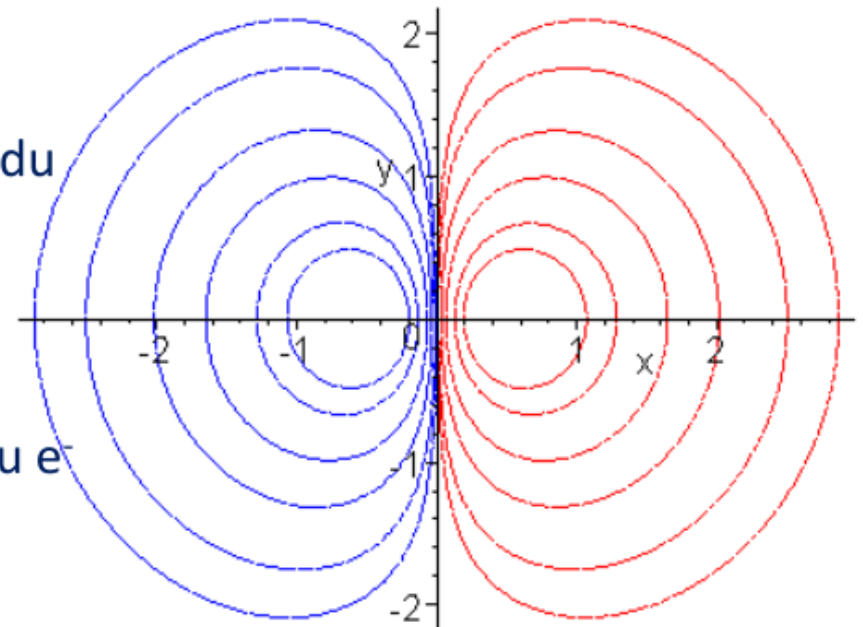
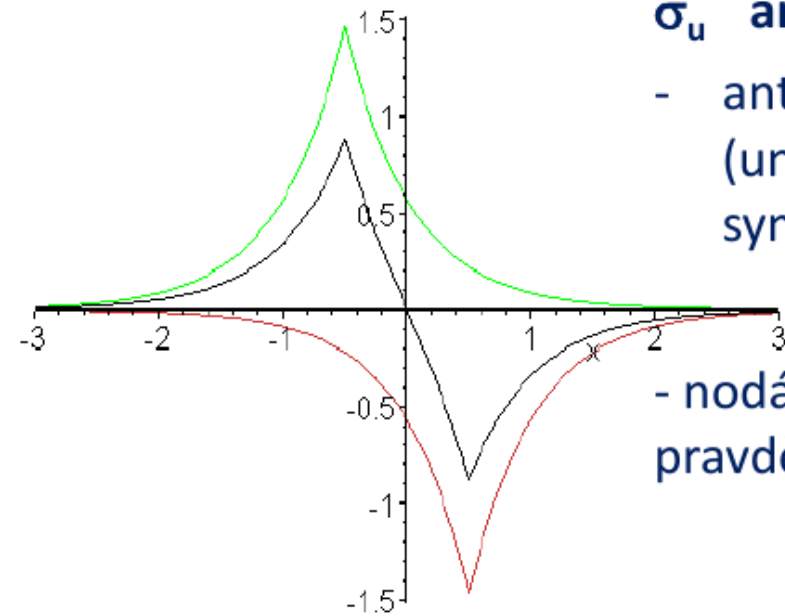
symetrický (gerade) podle  
středu symetrie



$\sigma_u^*$  antivazebný MO

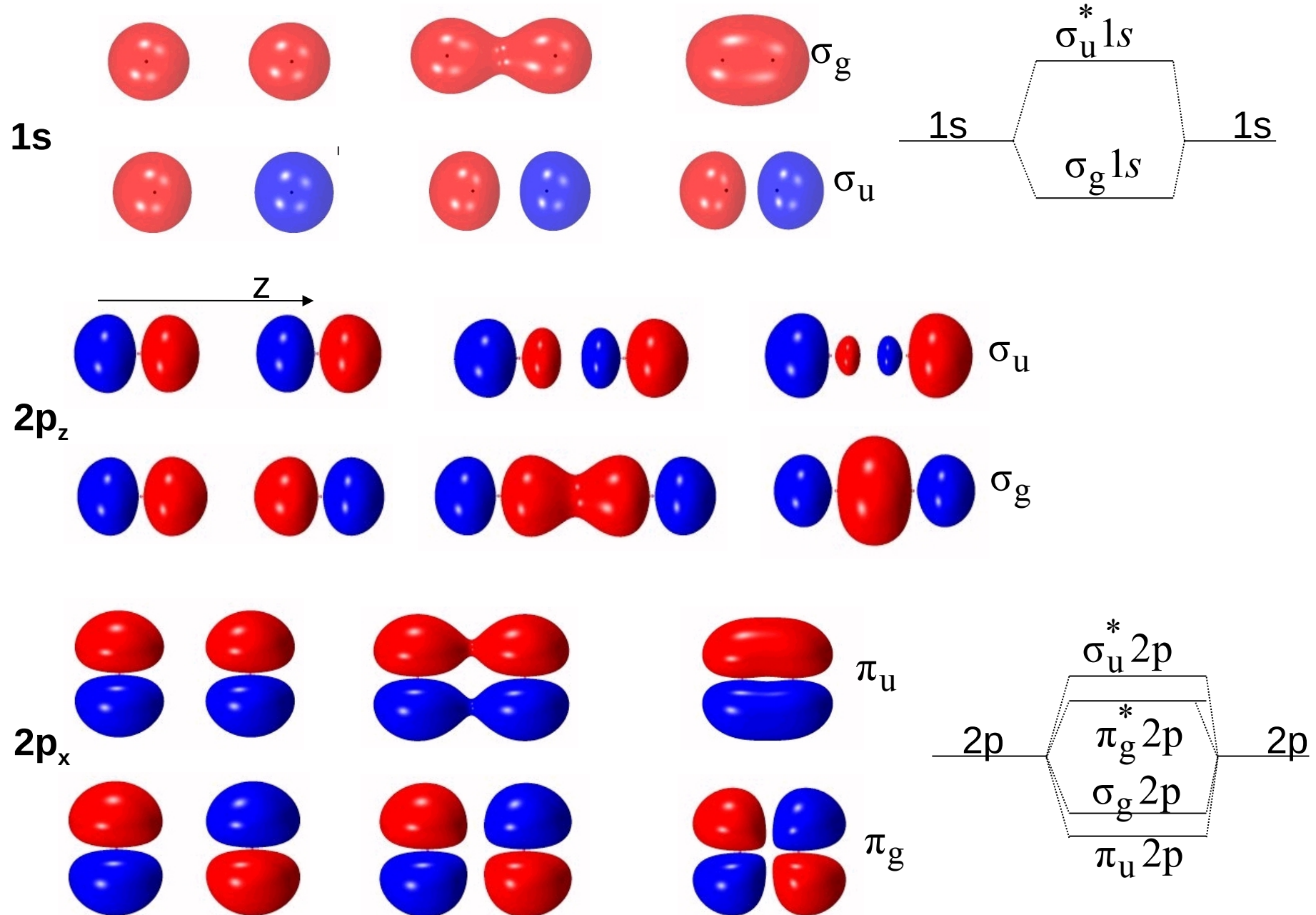
- antisymetrický  
(ungerade) podle středu  
symetrie

- nodální rovina – nulová  
pravděpodobnost výskytu e<sup>-</sup>



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – orbitály



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

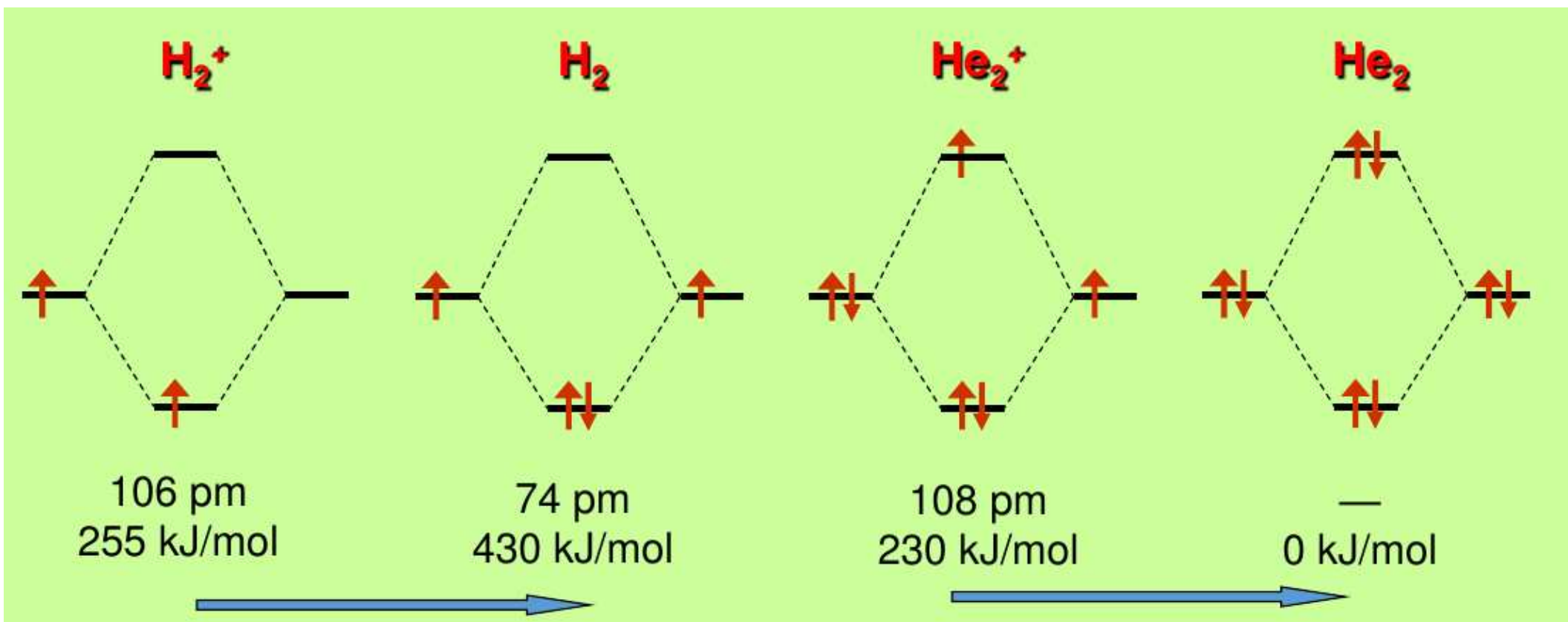
řád vazby:  $(\text{počet } e^- \text{ ve vazebných MO} - \text{počet } e^- \text{ v nevazebných MO})/2$

0.5

1

0.5

0



roste řád vazby  
roste energie vazby  
délka vazby se zkracuje

klesá řád vazby  
klesá energie vazby

obsazování MO elektrony - Hundova pravidla a Pauliho vylučovací princip

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

podmínky kombinace AO: 1. podobná energie atomových orbitalů  
2. dostatečný překryv  
3. vhodná symetrie atomových orbitalů

vznik vazebného a nevazebného MO

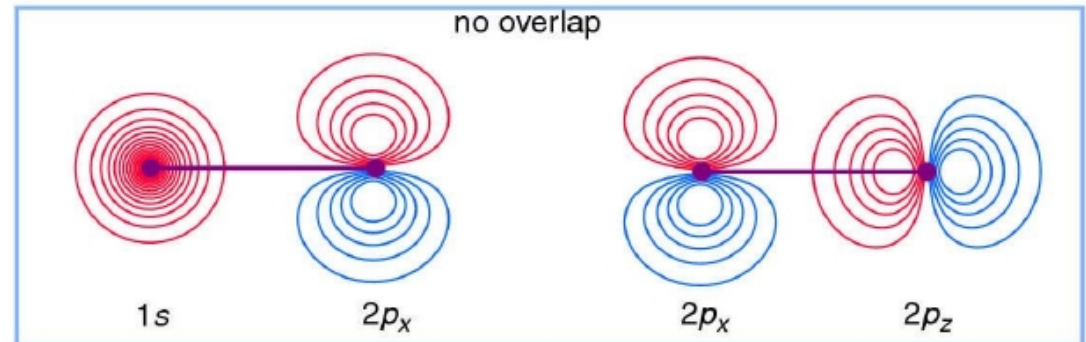
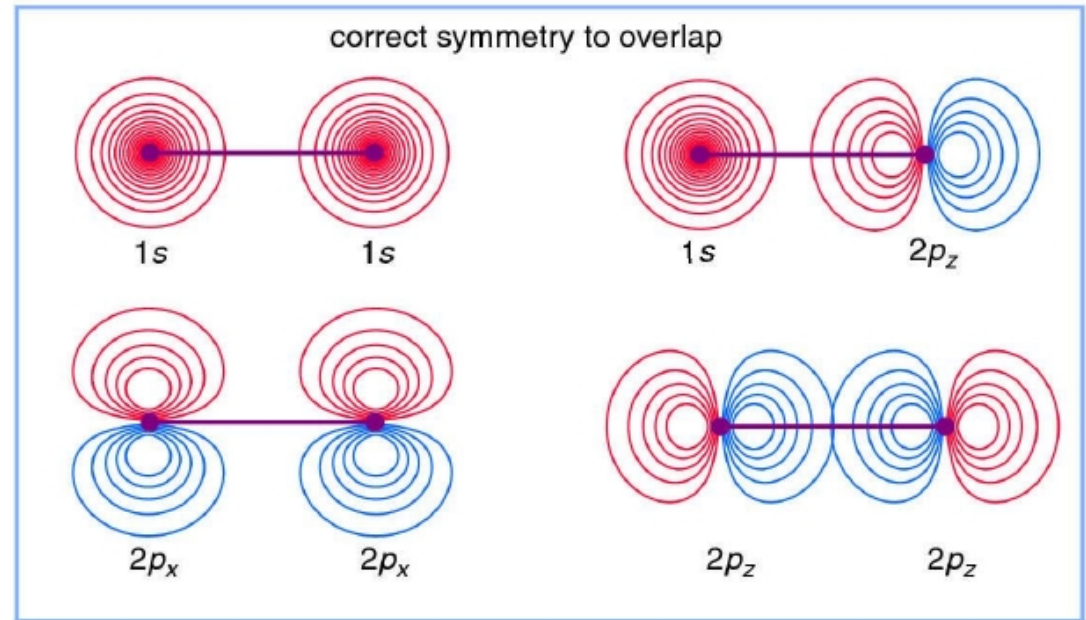
$$S > 0 \quad S < 0$$

neúčinný překryv AO

$$S \sim 0$$

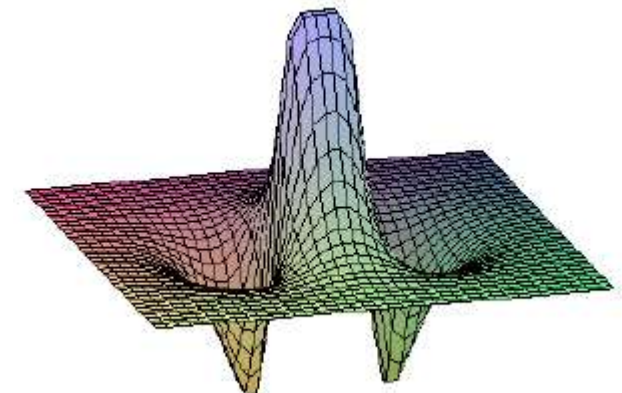
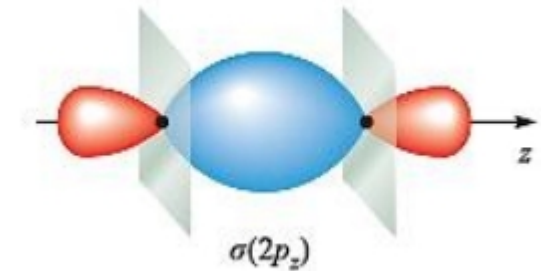
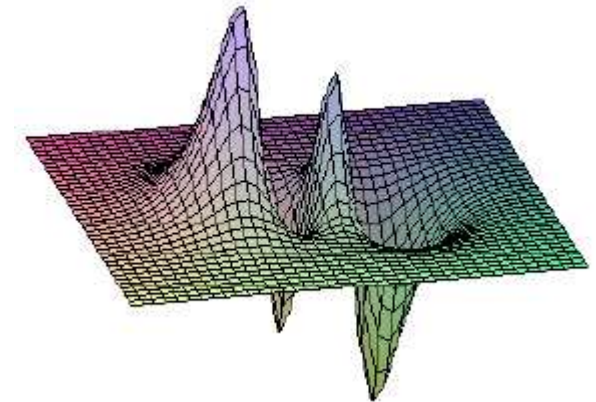
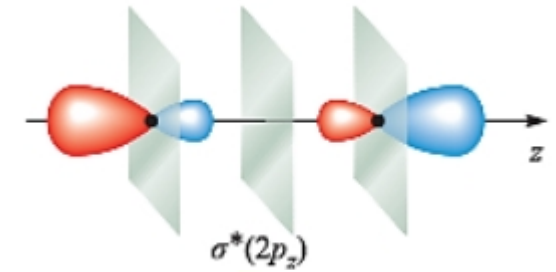
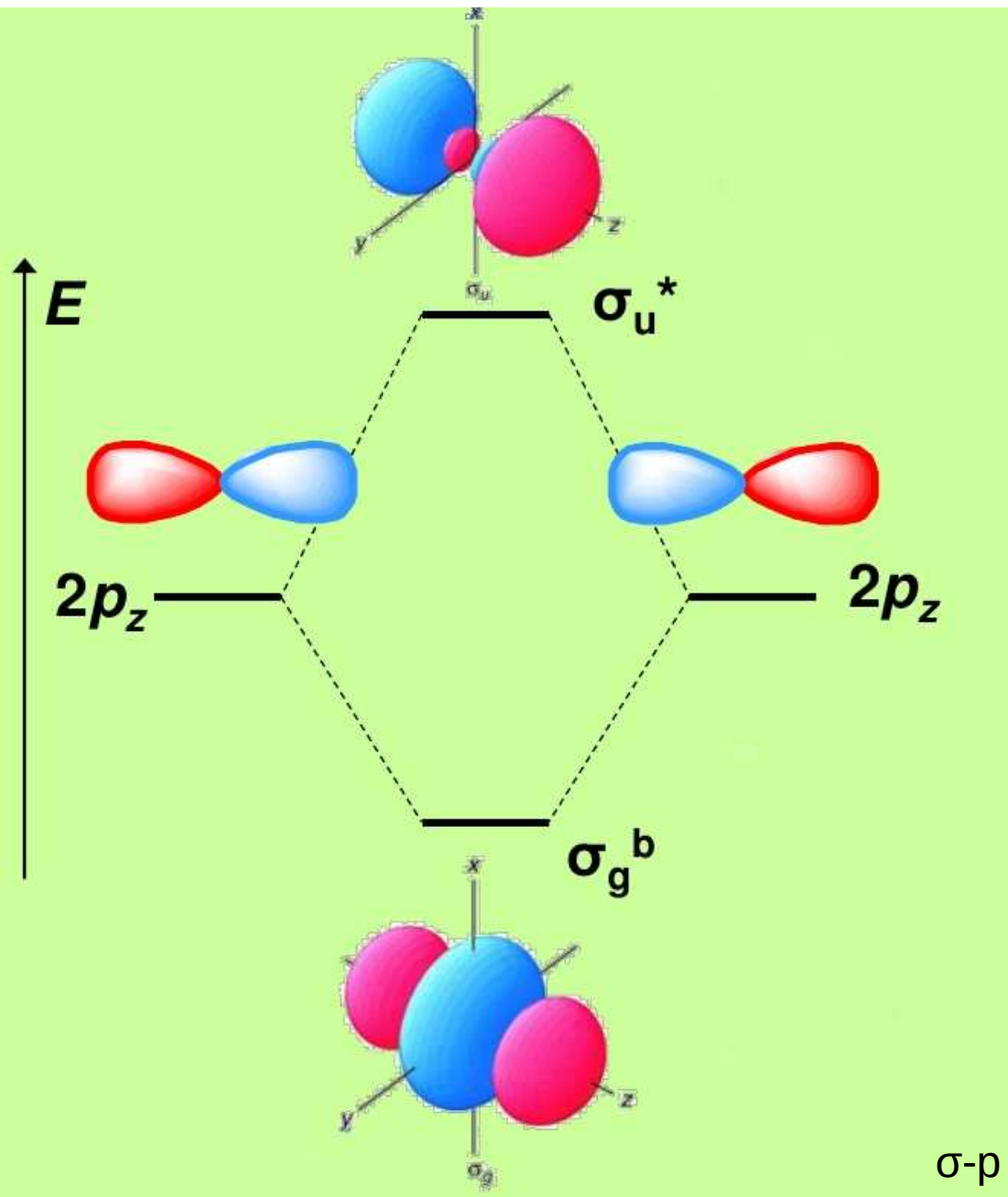


nevazebné MO



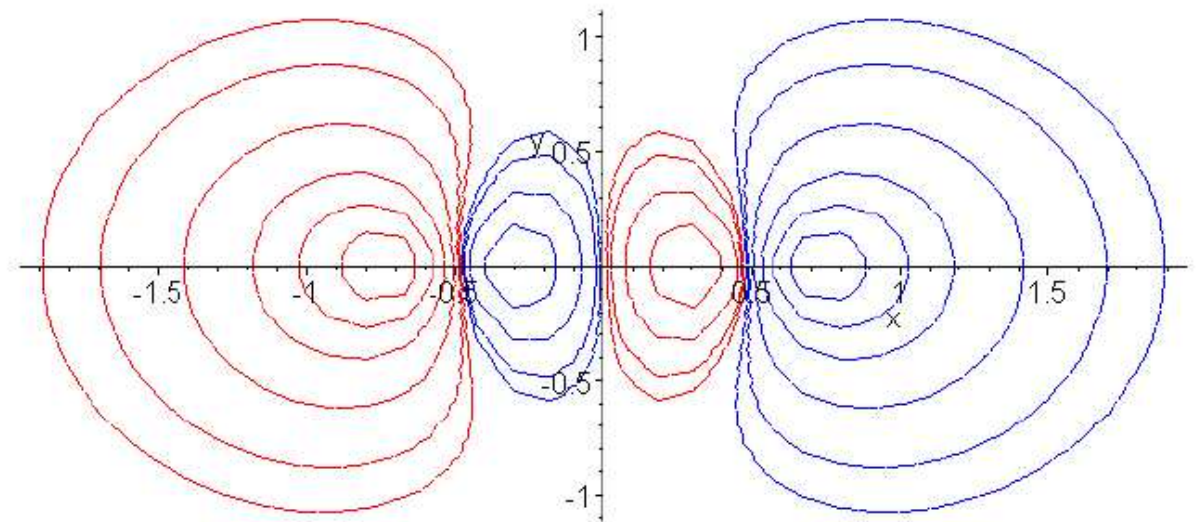
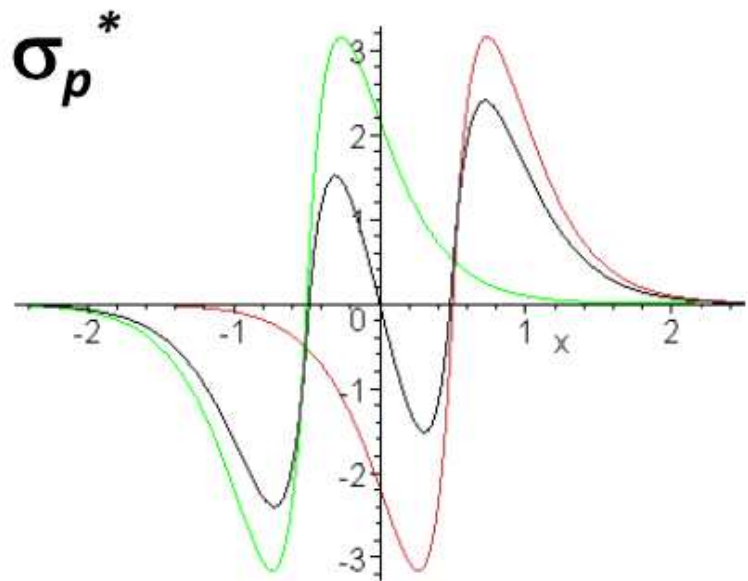
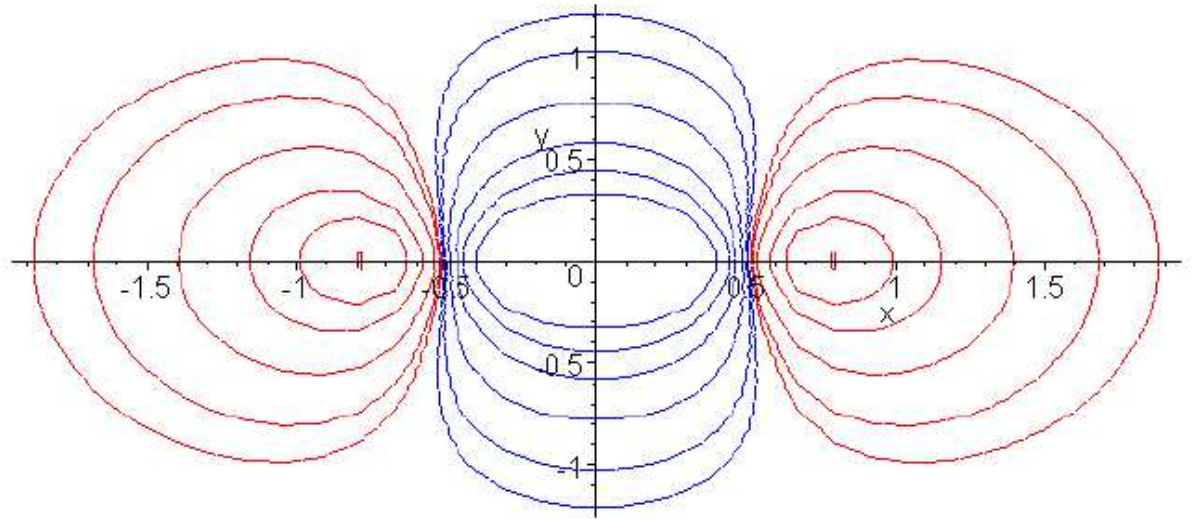
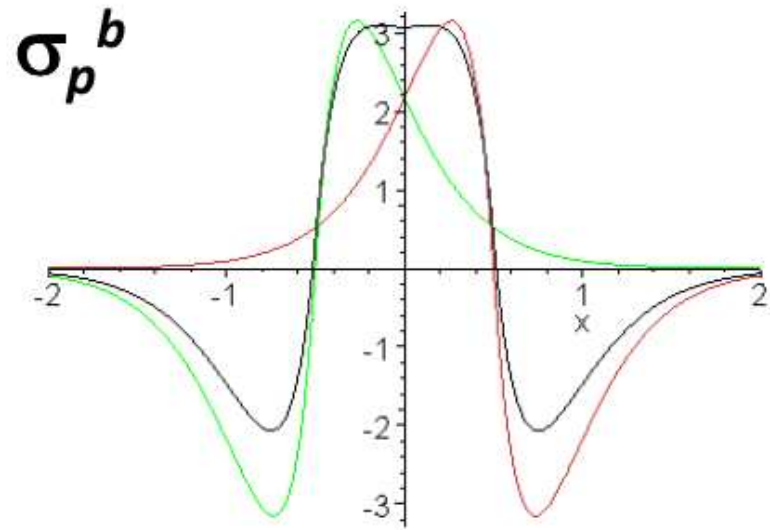
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



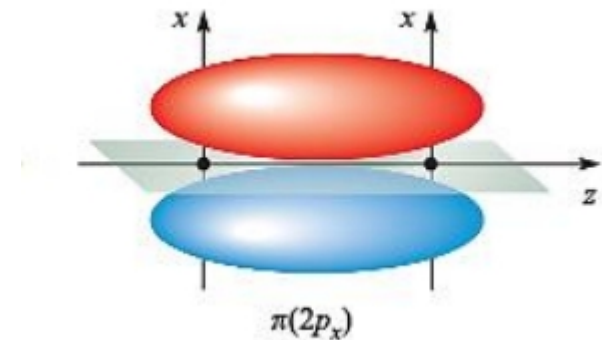
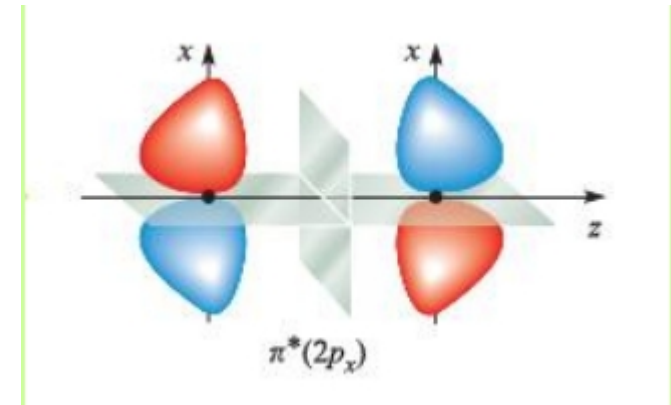
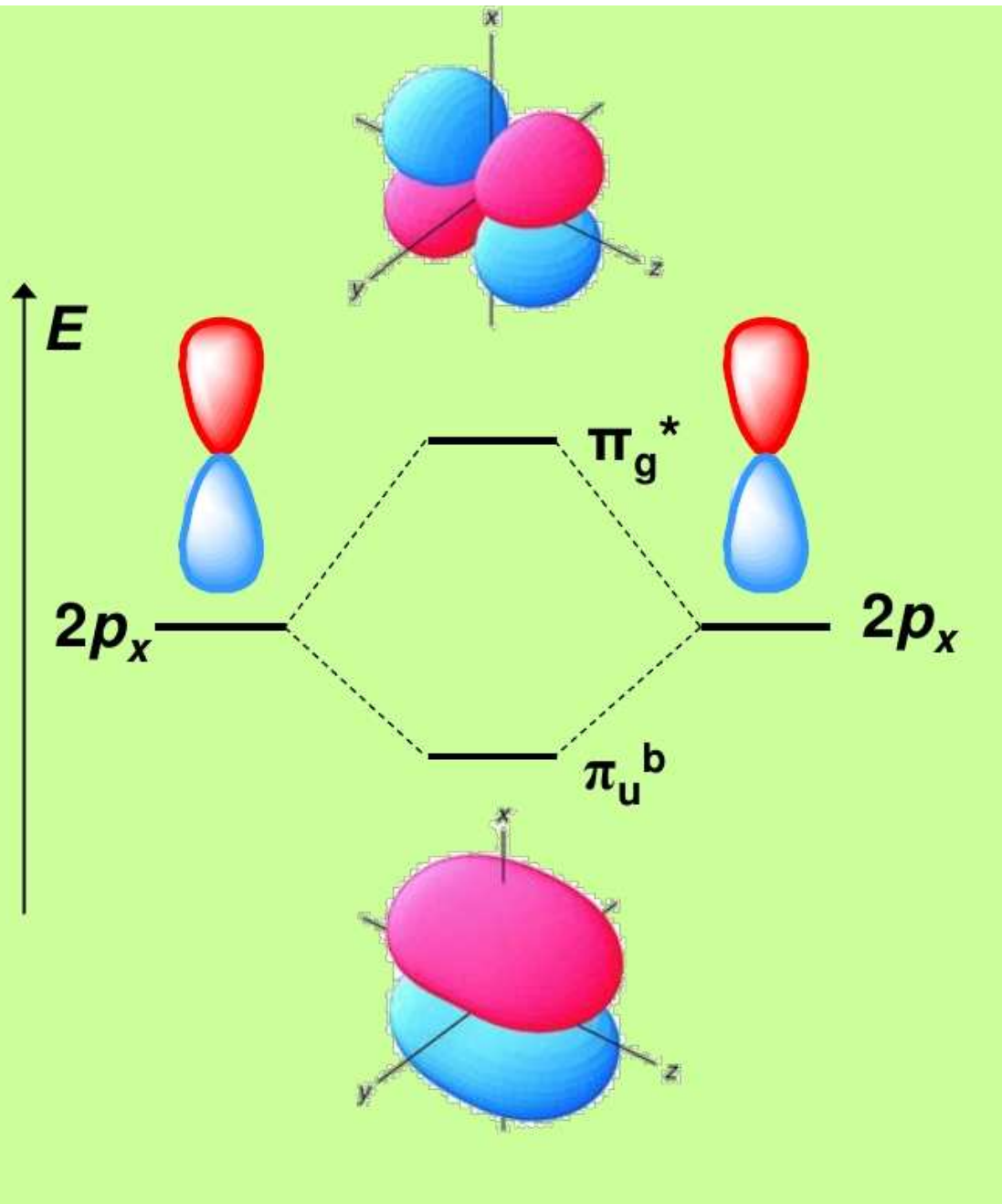
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

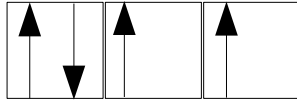
## Elektronová struktura molekul



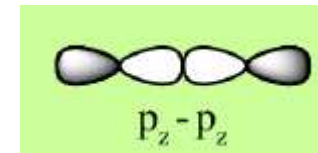
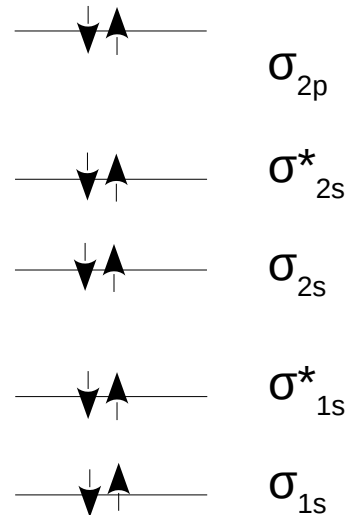
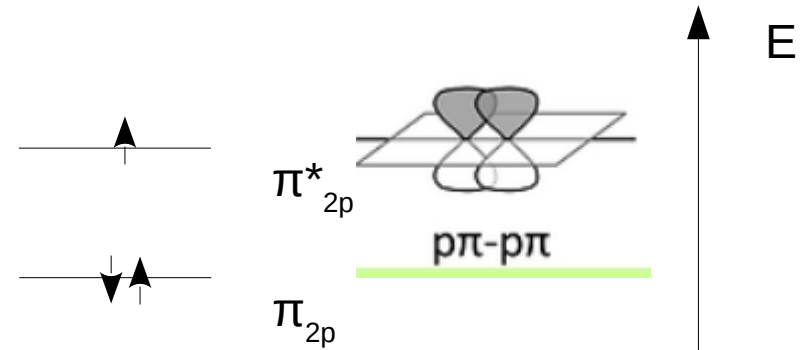
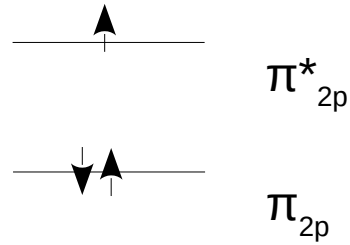
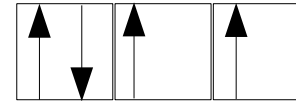
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

O  $1s^2 2s^2 2p^4$



O  $1s^2 2s^2 2p^4$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

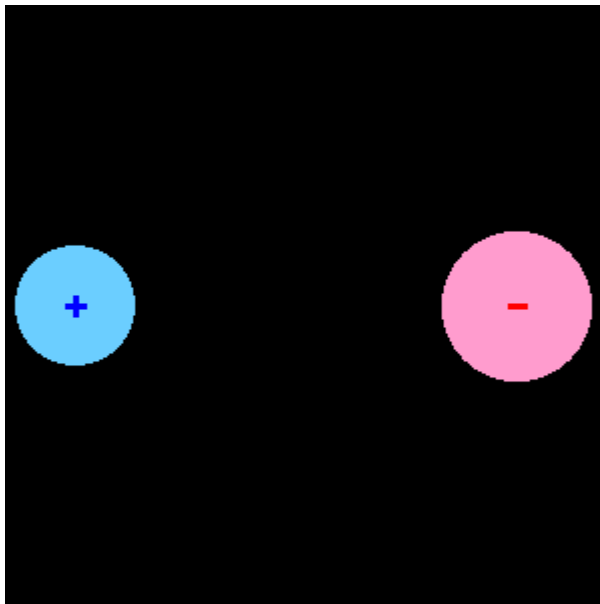
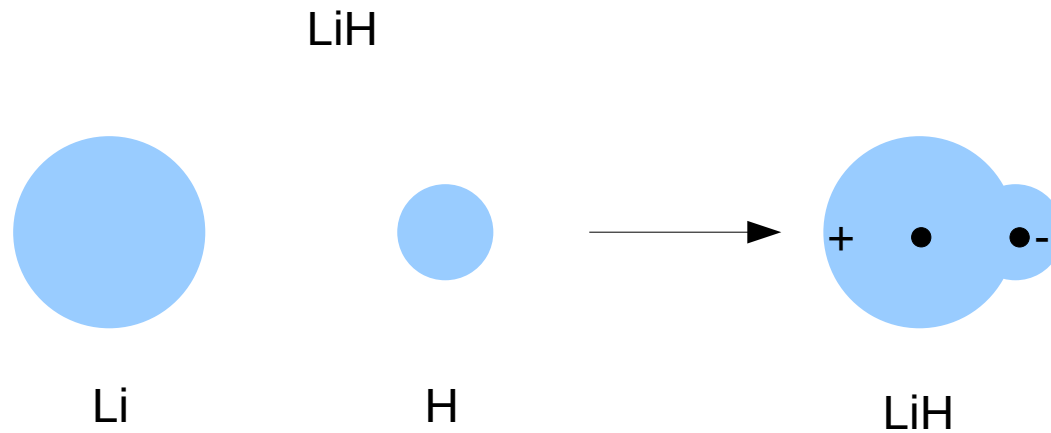
→ Atomový poloměr se zmenšuje → Ionizační energie vzrůstá → Elektronegativita vzrůstá →

| Skupina     | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16          | 17         | 18         |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| Perioda     |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |             |            |            |
| 1           | H<br>2.20  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |             |            | He<br>3.89 |
| 2           | Li<br>0.98 | Be<br>1.57 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>2.04  | C<br>2.55  | N<br>3.04  | O<br>3.44   | F<br>3.98  | Ne<br>3.67 |
| 3           | Na<br>0.93 | Mg<br>1.31 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1.61 | Si<br>1.90 | P<br>2.19  | S<br>2.58   | Cl<br>3.16 | Ar<br>3.3  |
| 4           | K<br>0.82  | Ca<br>1.00 | Sc<br>1.36 | Ti<br>1.54 | V<br>1.63  | Cr<br>1.66 | Mn<br>1.55 | Fe<br>1.83 | Co<br>1.88 | Ni<br>1.91 | Cu<br>1.90 | Zn<br>1.65 | Ga<br>1.81 | Ge<br>2.01 | As<br>2.18 | Se<br>2.55  | Br<br>2.96 | Kr<br>3.00 |
| 5           | Rb<br>0.82 | Sr<br>0.99 | Y<br>1.22  | Zr<br>1.33 | Nb<br>1.6  | Mo<br>2.16 | Tc<br>1.9  | Ru<br>2.2  | Rh<br>2.28 | Pd<br>2.20 | Ag<br>1.93 | Cd<br>1.69 | In<br>1.78 | Sn<br>1.96 | Sb<br>2.05 | Te<br>2.1   | I<br>2.66  | Xe<br>2.6  |
| 6           | Cs<br>0.79 | Ba<br>0.89 | *          | Hf<br>1.3  | Ta<br>1.5  | W<br>2.36  | Re<br>1.9  | Os<br>2.2  | Ir<br>2.20 | Pt<br>2.28 | Au<br>2.54 | Hg<br>2.00 | Tl<br>1.62 | Pb<br>2.33 | Bi<br>2.02 | Po<br>2.0   | At<br>2.2  | Rn<br>2.2  |
| 7           | Fr<br>0.7  | Ra<br>0.9  | **         | Rf         | Db         | Sg         | Bh         | Hs         | Mt         | Ds         | Rg         | Cn         | Uut        | Fl         | Uup        | Lv          | Uus        | Uuo        |
| Lanthanoidy | *          | La<br>1.1  | Ce<br>1.12 | Pr<br>1.13 | Nd<br>1.14 | Pm<br>1.13 | Sm<br>1.17 | Eu<br>1.2  | Gd<br>1.2  | Tb<br>1.1  | Dy<br>1.22 | Ho<br>1.23 | Er<br>1.24 | Tm<br>1.25 | Yb<br>1.1  | Lu<br>1.27  |            |            |
| Aktinoidy   | **         | Ac<br>1.1  | Th<br>1.3  | Pa<br>1.5  | U<br>1.38  | Np<br>1.36 | Pu<br>1.28 | Am<br>1.13 | Cm<br>1.28 | Bk<br>1.3  | Cf<br>1.3  | Es<br>1.3  | Fm<br>1.3  | Md<br>1.3  | No<br>1.3  | Lr<br>1.291 |            |            |

elektronegativita – relativní snaha přitahovat sdílené (vazebné) elektrony

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

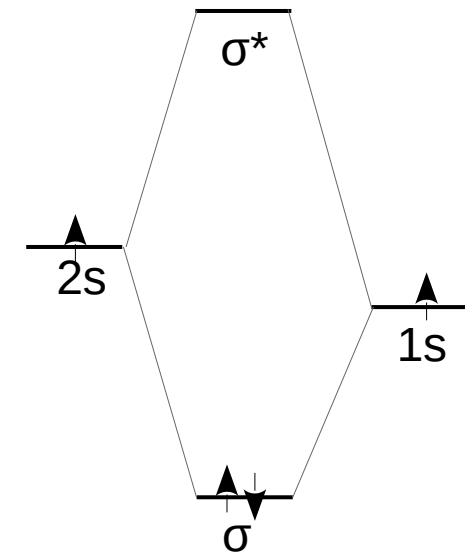
|      |      |  |
|------|------|--|
| H    |      |  |
| 2.20 |      |  |
| Li   | Be   |  |
| 0.98 | 1.57 |  |
| Na   | Mg   |  |
| 0.93 | 1.31 |  |
| K    | Ca   |  |



$$\vec{\mu}_D = qe\vec{r}$$

$\mu_D = 5.88 \text{ Debye}$

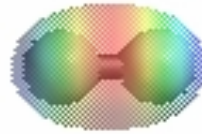
$1 \text{ Debye} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C.m}$



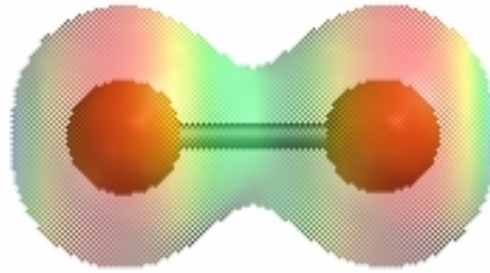
$$q_{LiH} = 0.786$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

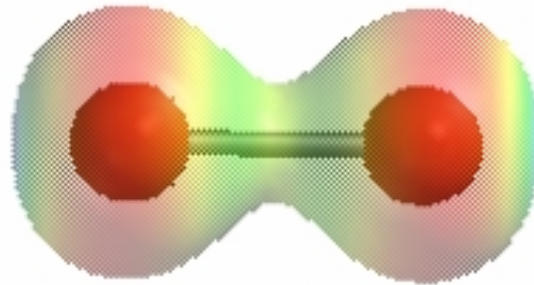
## Elektronová struktura molekul



$\text{H}_2$



$\text{Cl}_2$

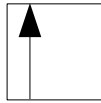


$\text{Br}_2$

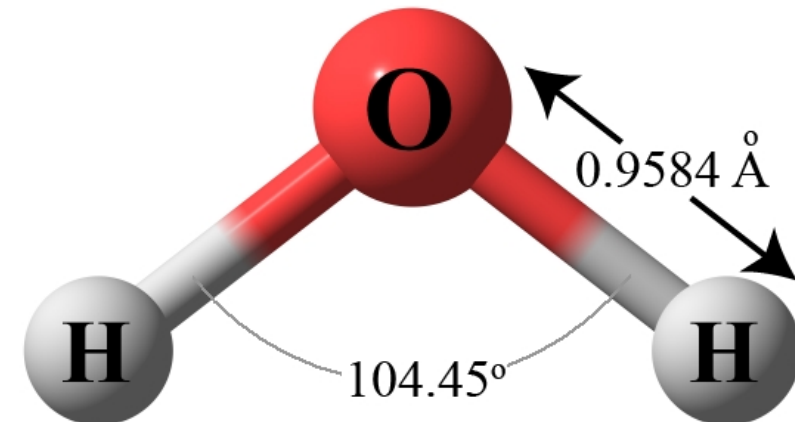
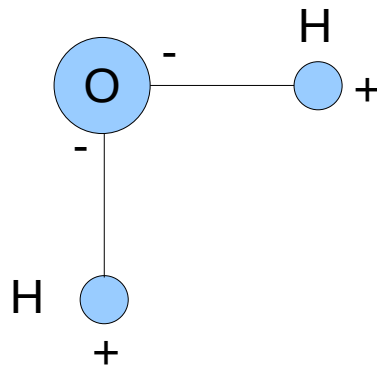
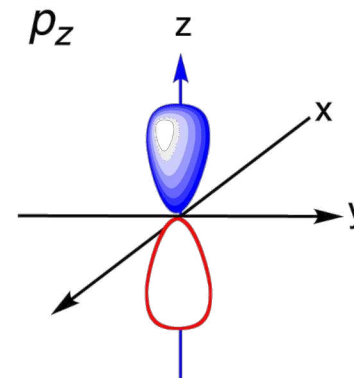
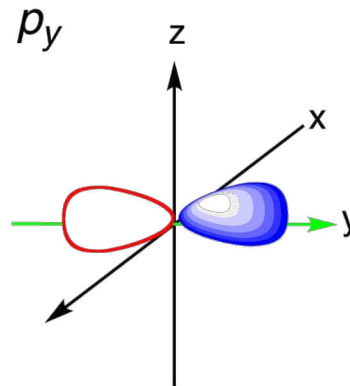
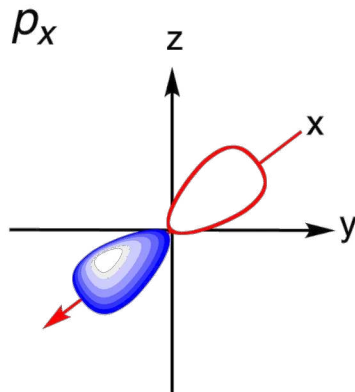
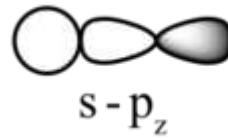
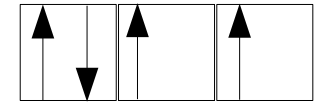
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

H 1s



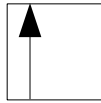
O 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>



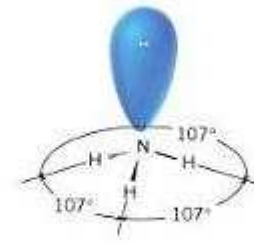
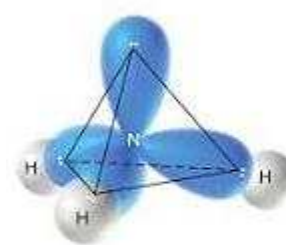
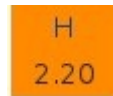
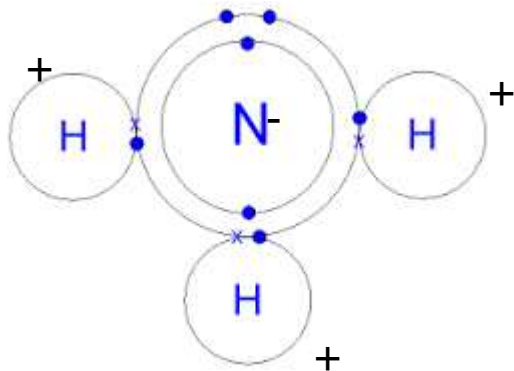
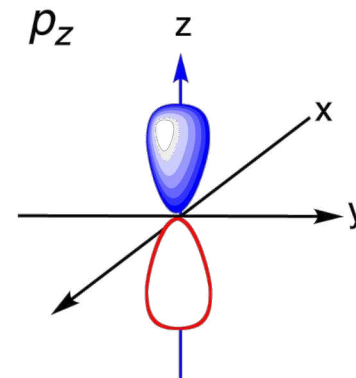
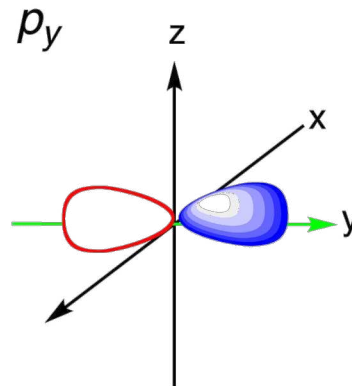
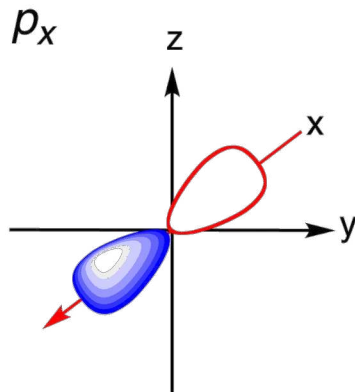
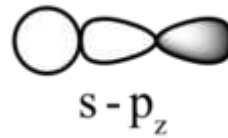
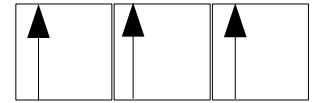
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

H 1s

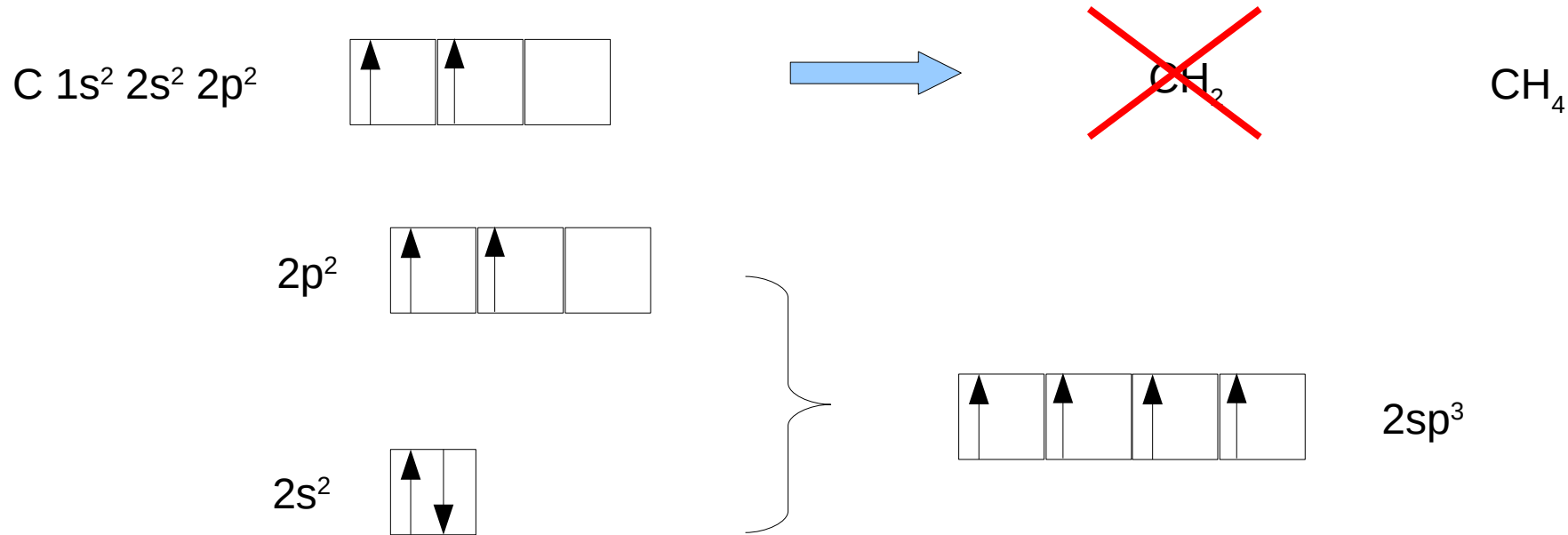


N  $1s^2 2s^2 2p^3$



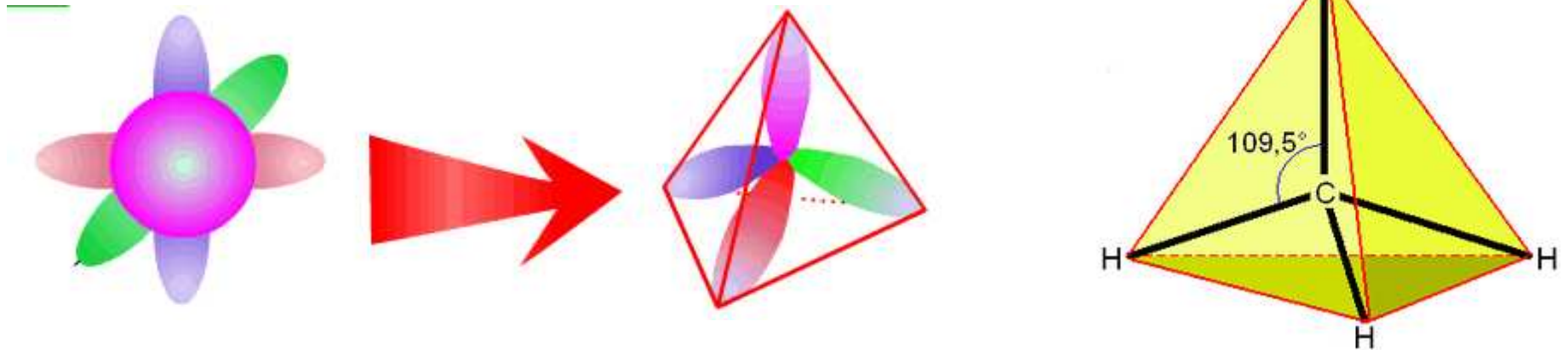
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



energetické sjednocení orbitalů  $s$  a  $p$  (mají různou energii)

**hybridizace**

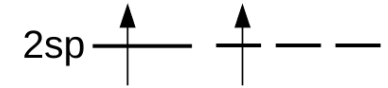
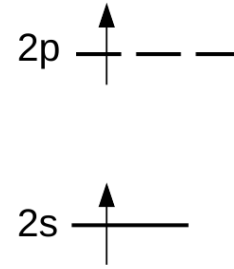


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

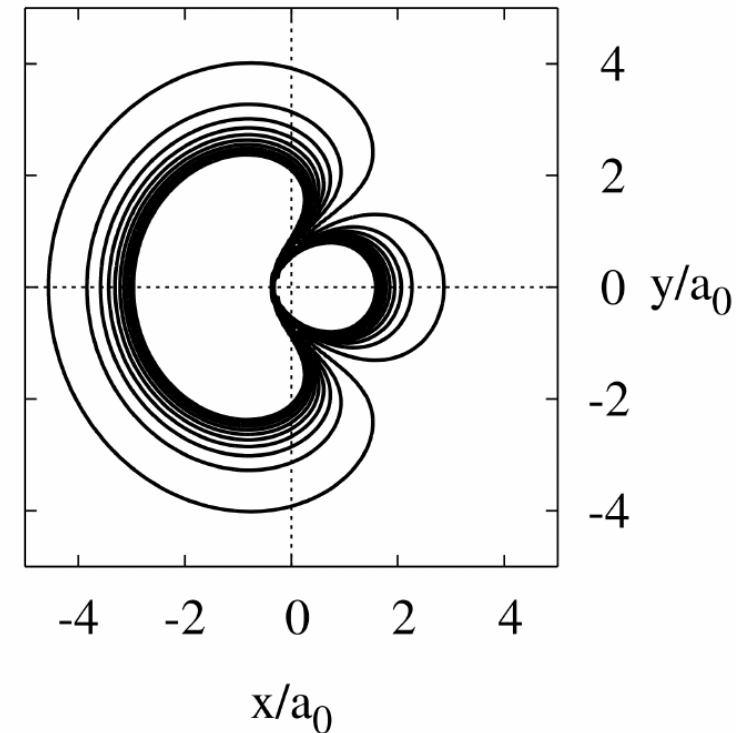
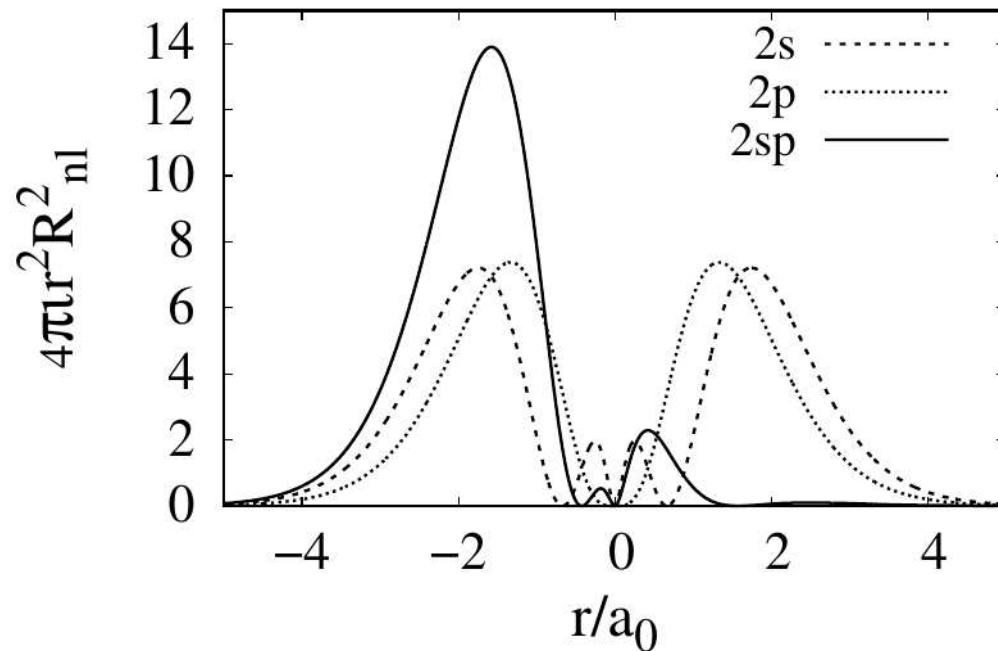
BeH<sub>2</sub>

Be: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>  $\xrightarrow{\text{excitace}}$  Be: 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>2p<sup>1</sup>



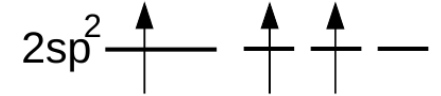
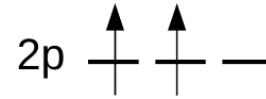
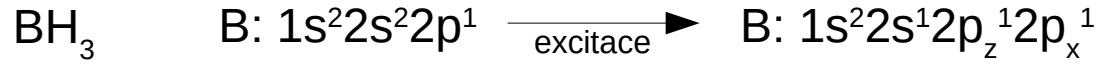
$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} \pm \psi_{2p_z})$$

hybridní orbital  $sp$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

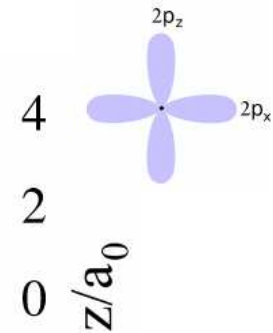
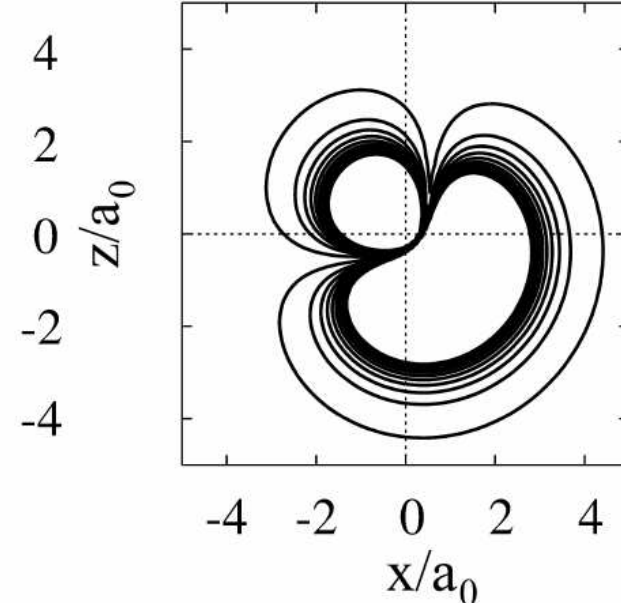
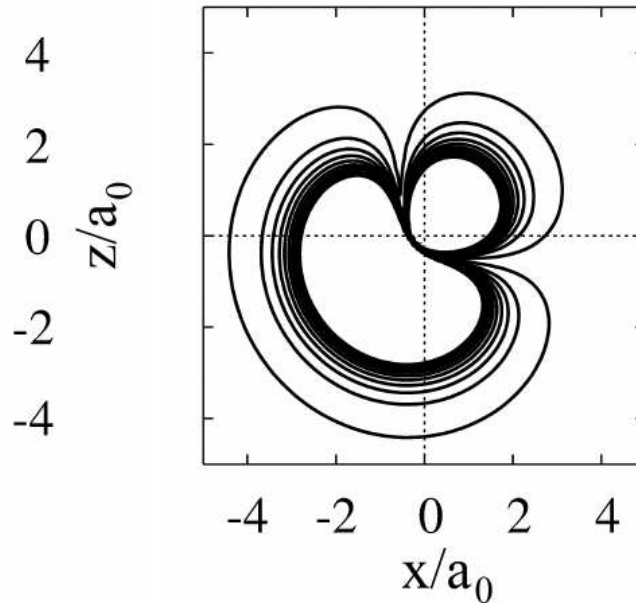
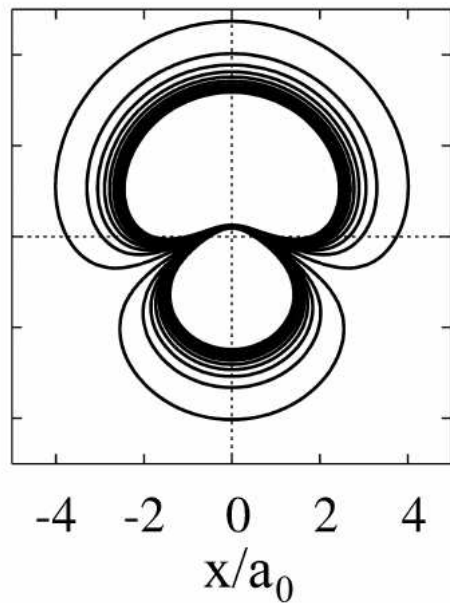


$$\psi_{sp^2,1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^2,2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_x}$$

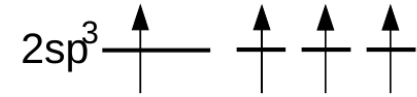
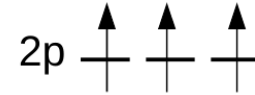
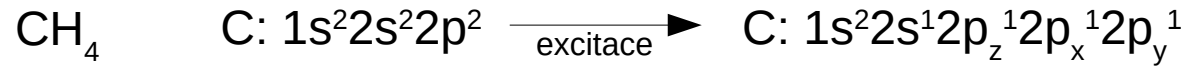
$$\psi_{sp^2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_x}$$

hybridní orbital  $sp^2$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



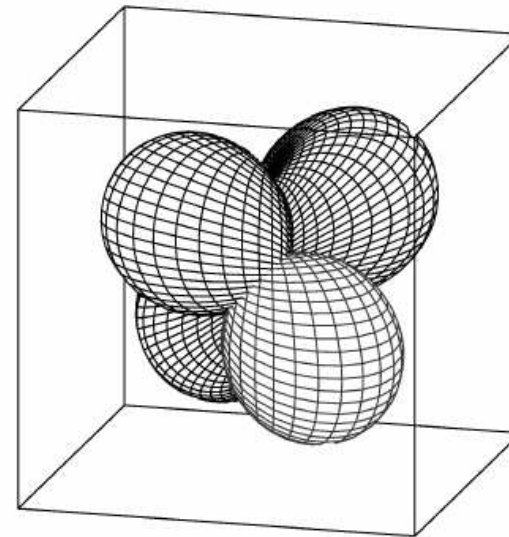
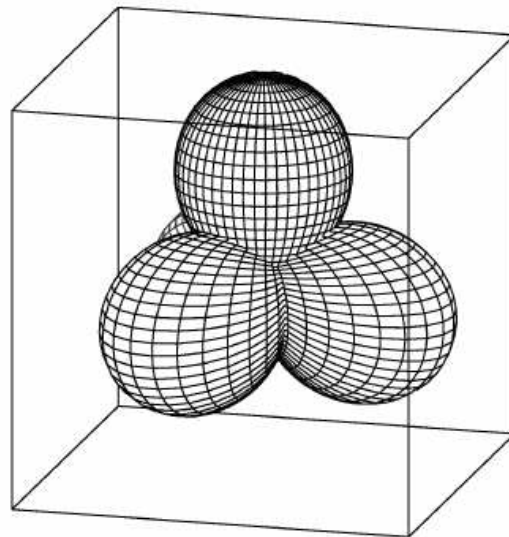
$$\psi_{sp^3,1} = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^3,2} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x}$$

$$\psi_{sp^3,3} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

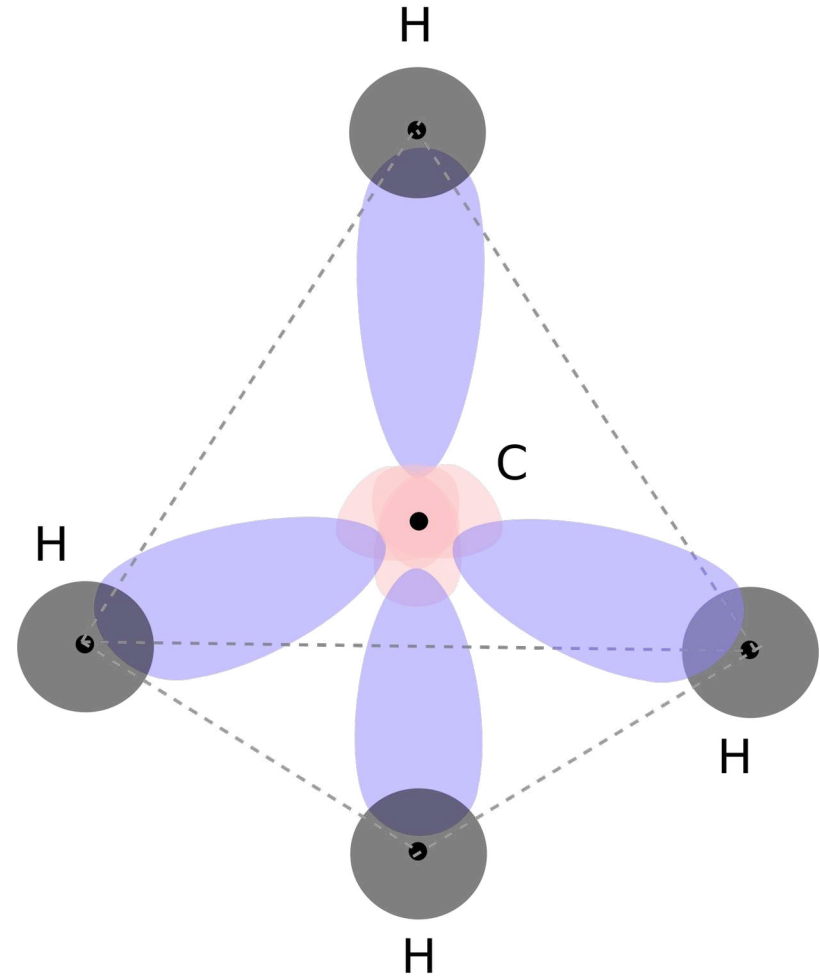
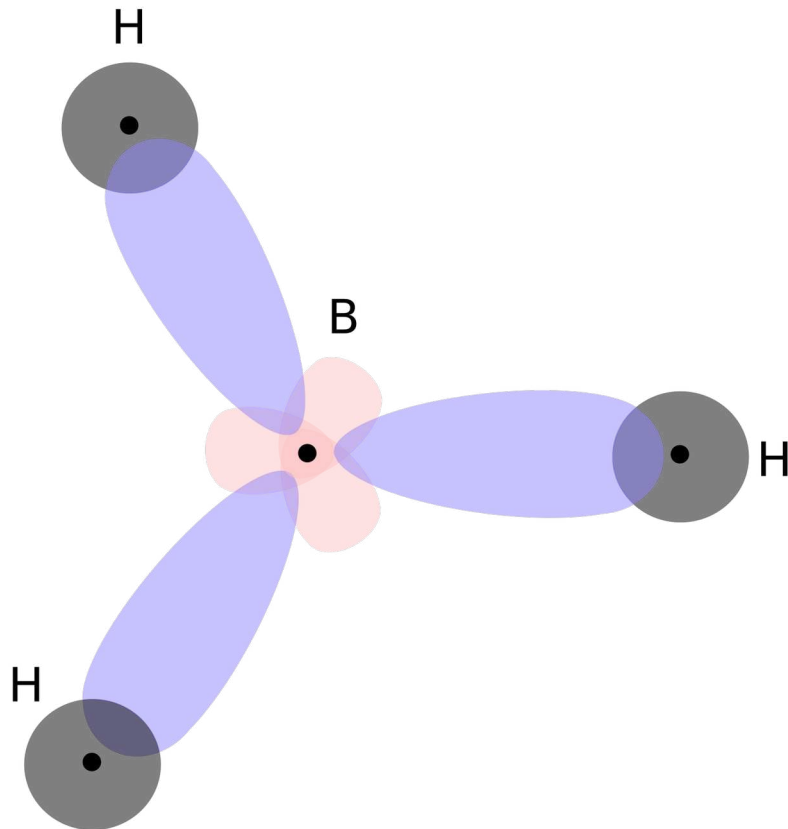
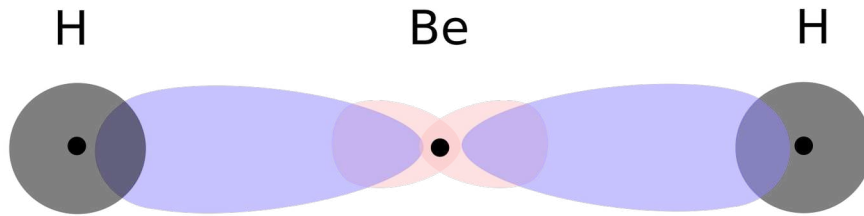
$$\psi_{sp^3,4} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

hybridní orbital sp<sup>3</sup>



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

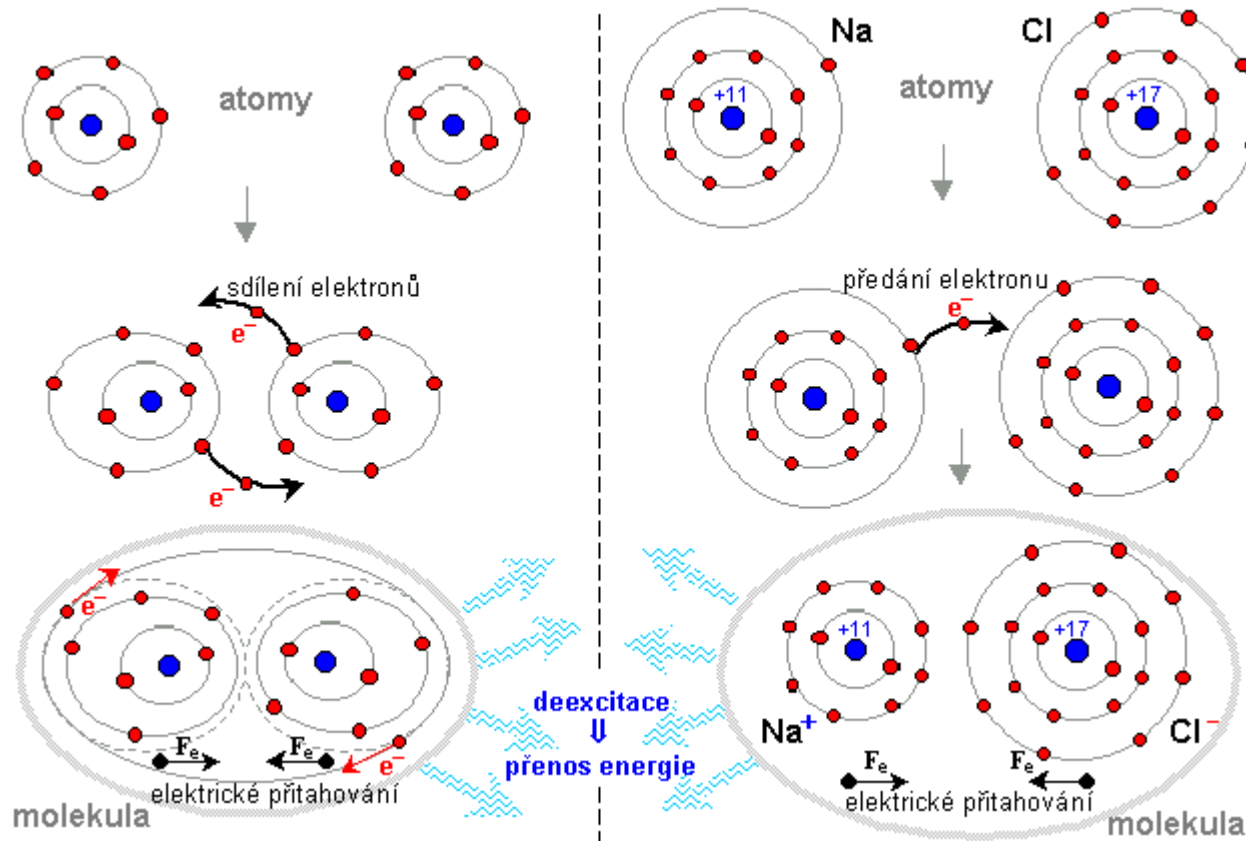
vazba mezi atomy

- kovalentní vazba (sdílené elektrony,  $H_2$ )
- iontová vazba (předání elektronu)

$$E_K = E(R_\alpha) - \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{atom}$$

molekula je stabilní  $E_{K0} < 0$

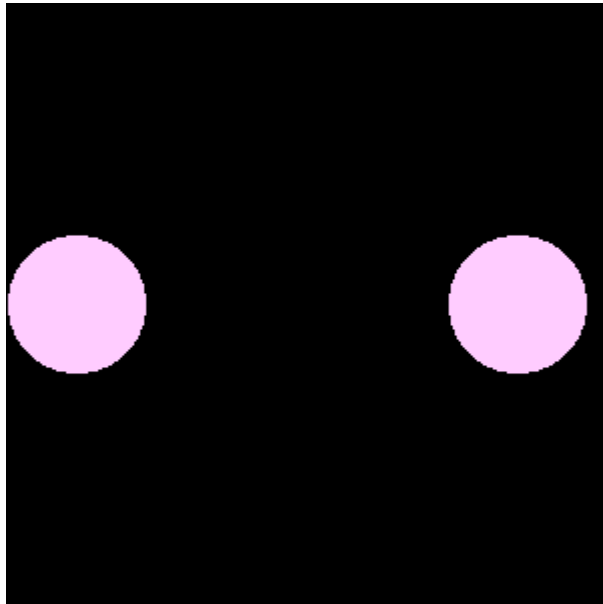
molekula není stabilní  $E_{K0} > 0$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

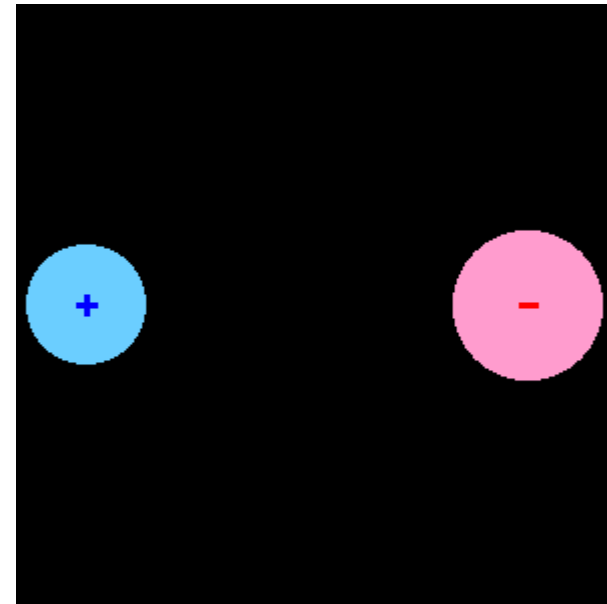
## Elektronová struktura molekul

kovalentní vazba (sdílené elektrony,  $H_2$ )



elektronegativita

$\Delta X = 0 - 1.7$  nepolární molekula



$\Delta X > 1.7$  polární molekula

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – iontová vazba

**elektronová afinita** – energie uvolněná přidáním elektronu k atomu  
("jak ochotně se atom stane aniontem")

**ionizační energie** – energie nutná k odebrání jednoho elektronu  
("jak ochotně se atom stane kationtem")

F  $2p^5$



Na  $3s^1$



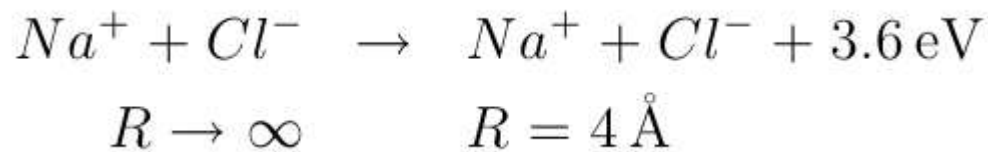
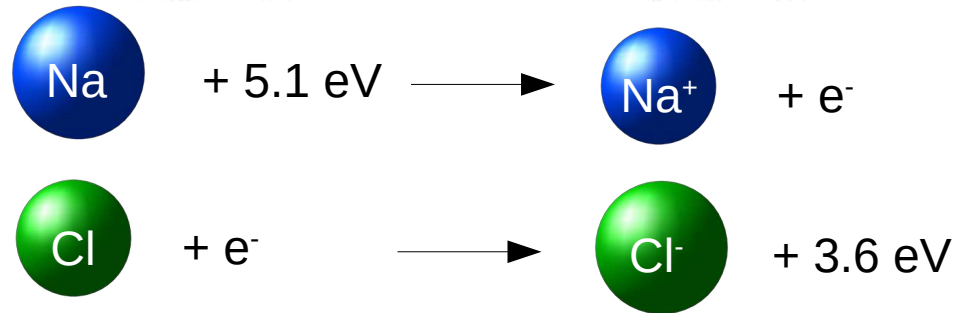
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – iontová vazba

**elektronová afinita** – energie uvolněná přidáním elektronu k atomu  
("jak ochotně se atom stane aniontem")

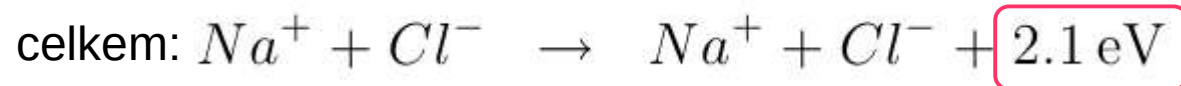
**ionizační energie** – energie nutná k odebrání jednoho elektronu  
("jak ochotně se atom stane kationtem")

NaCl...  $E_{ion}(Na) = 5.1 \text{ eV}$   $E_{afi}(Cl) = 3.6 \text{ eV}$



$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -3.6 \text{ eV}$$

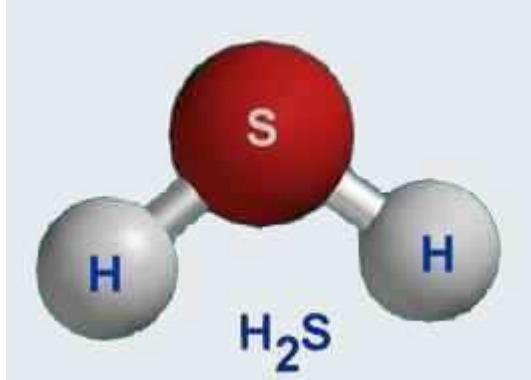
(energie uvolněná "přitažením"  
iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  z nekonečna  
na  $R=4\text{\AA}$ )



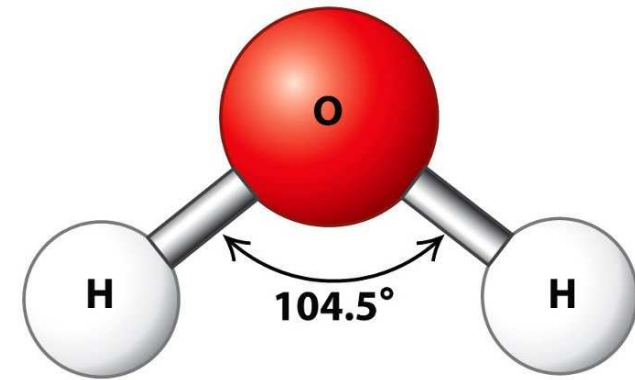
"molekula" NaCl je stabilní... na její  
odtržení atomů je potřeba vynaložit  
práci

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

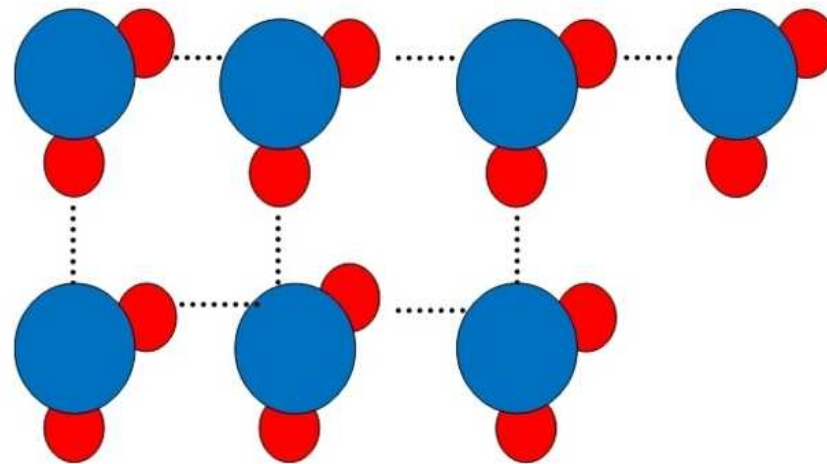


$T_v = -60^\circ\text{C}$



$T_v = 100^\circ\text{C}$

vodíkové můstky



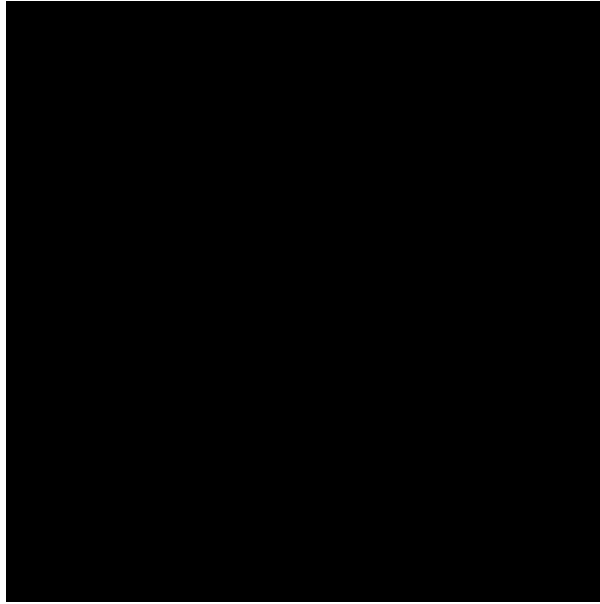
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

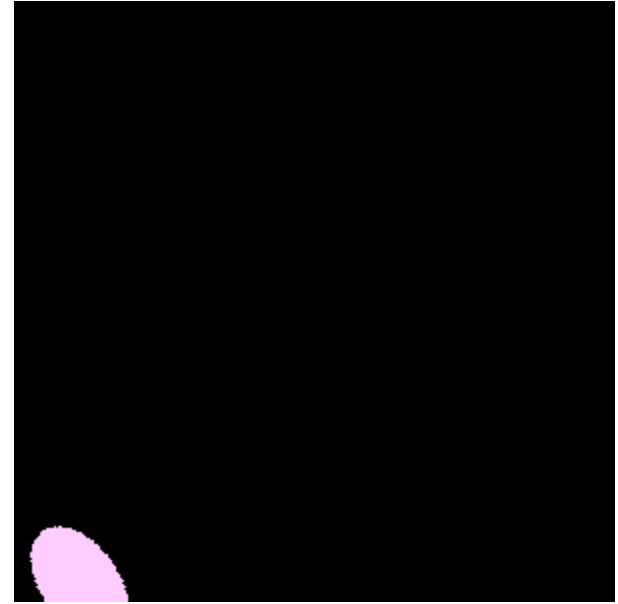


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

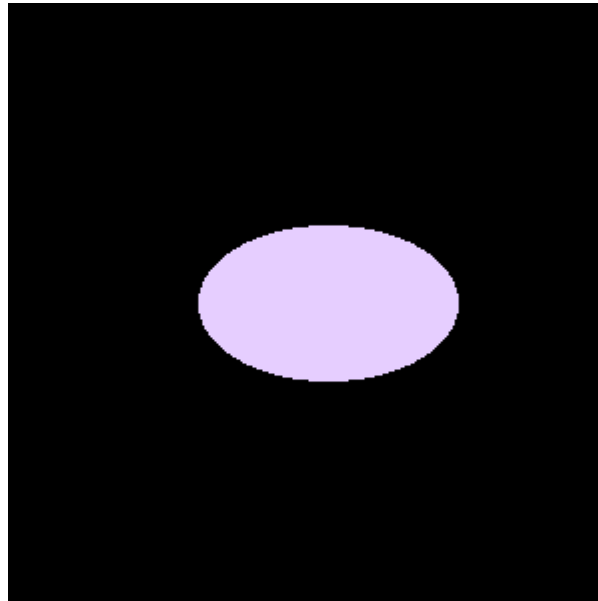
## Elektronová struktura molekul



indukovaný dipól

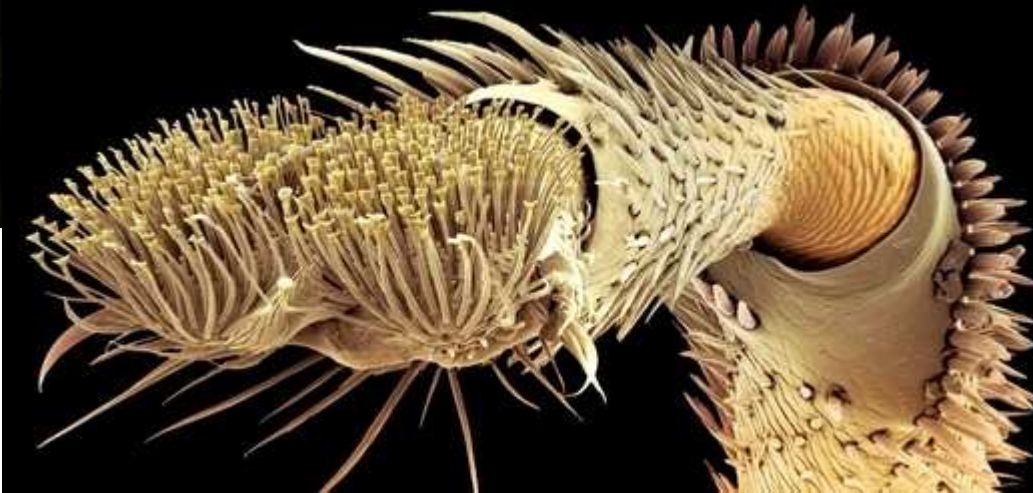


indukovaný dipól



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul

- oproti atomům není centrální symetrie (bodová grupa molekuly), interakce elektronů a jader atomů molekuly

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad i = 1, \dots, N \quad N = \sum Z_\alpha \quad \text{elektrony}$$

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad \alpha = 1, \dots, N \quad \text{jádra}$$

$$H = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_i \sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}^2 e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$H = J_{\alpha} + J_e + U_{\alpha e} + U_{\alpha\alpha} + U_{ee}$$

$$H\Psi = W\Psi$$

adiabatická aproximace

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – adiabatická aproximace (Born-Oppenheimerova)

jádra konají pomalé pohyby okolo rovnovážných poloh a elektrony je adiabaticky sledují

→ elektrony vidí jádra jako **nehybná**  $\vec{R}_\alpha$

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Phi(\vec{R}_\alpha) \Psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)$$

1) Schrödingerova rovnice pro elektrony (pro dané polohy jader)

$$(J_e + U_{\alpha e}(r|R) + U_{ee}(r) + U_{\alpha\alpha}(R)) \Psi_n(r|R) = E_n(R) \Psi_n(r|R)$$

stacionární stavy elektronů v poli nehybných jader

rovnovážná poloha jader ...  $\min(E_n) \rightarrow E_0 \quad \dots \quad R_0$

vazebná energie:  $E_K = E(R_\alpha) - \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{atom}$

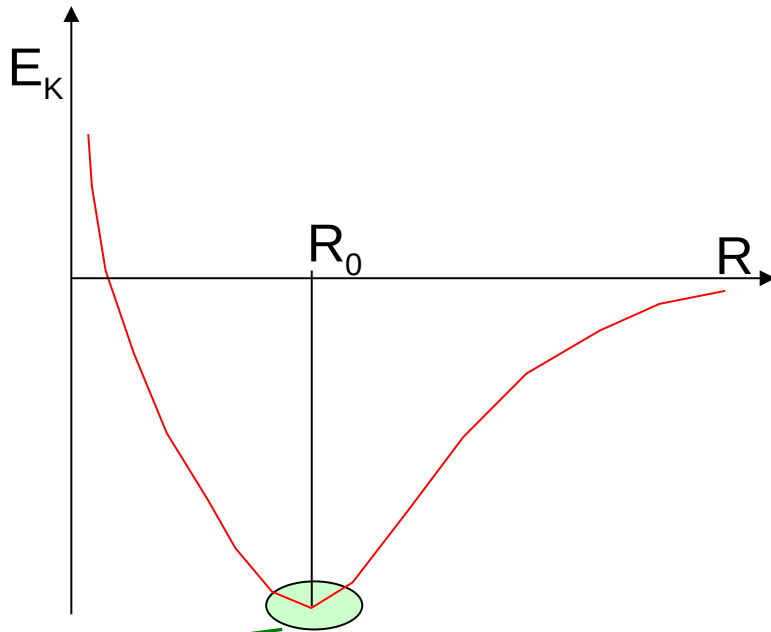
↓                      ↓  
molekula              volné atomy

molekula je stabilní  $E_{K0} < 0$

molekula není stabilní  $E_{K0} > 0$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura molekul – adiabatická aproximace (Born-Oppenheimerova)



$$J_\alpha \Phi \Psi_n + J_e \Phi \Psi_n + U_{\alpha e} \Phi \Psi_n + U_{\alpha\alpha} \Phi \Psi_n + U_{ee} \Phi \Psi_n = W \Phi \Psi_n$$

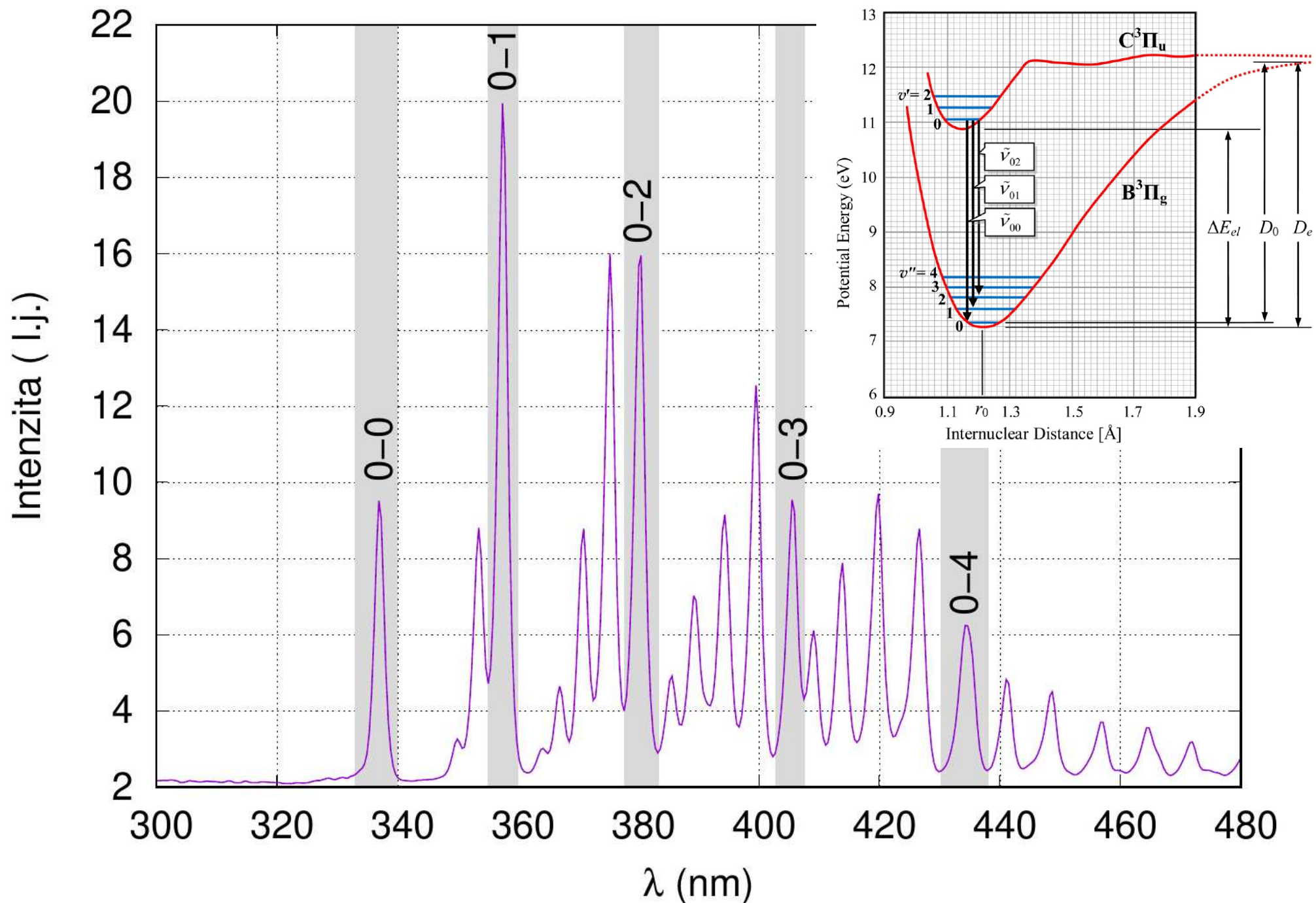
2) Schrödingerova rovnice pro jádra

$$(J_\alpha + E_n(R_\alpha))\Phi(R_\alpha) = W\Phi(R_\alpha)$$

$$J_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}$$

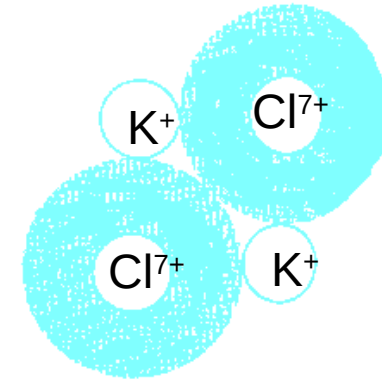
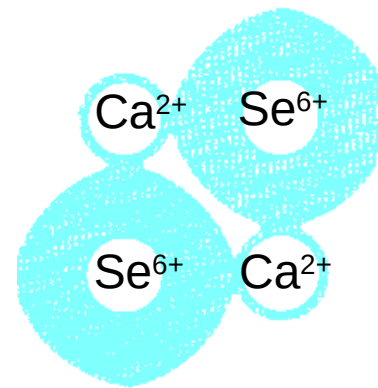
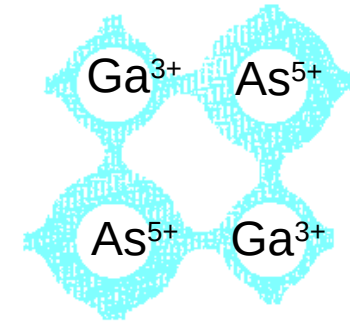
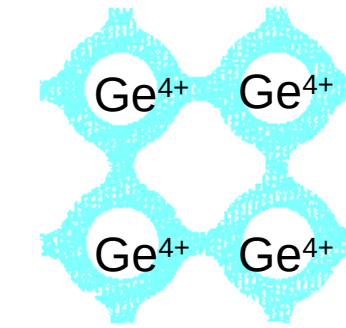
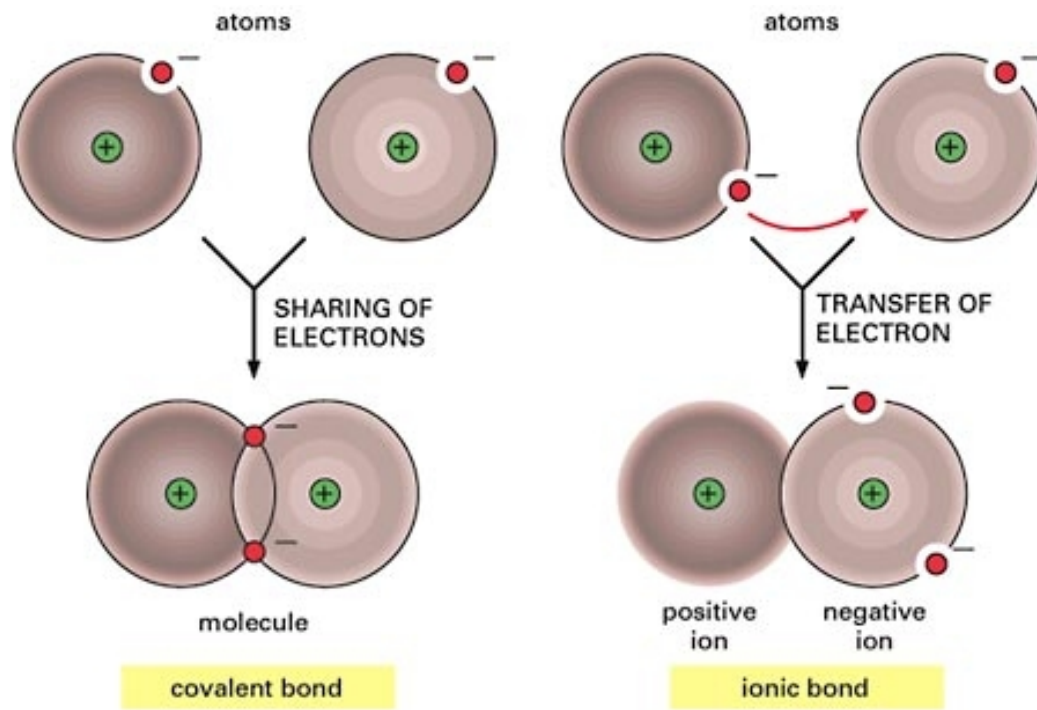
rozvoj  $E_n$  (v minimu) do řady ... harmonická aproximace, kmity

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Elektronová struktura látek



- nevznikne vazba (energeticky nevýhodné) (např. He)
- vodíková vazba
- Van der Waalsova vazba (indukované dipóly)
- iontová a kovalentní vazba
- kovová vazba ... vodivostní elektrony

