

## **jednoelektronové vlnové funkce konstruovány jako Lineární Kombinace Atomových Orbitalů**

- orbitály se rozprostírají přes 2 a více atomů – delokalizovány
- jiné energie a prostorové rozložení náboje než u atomových orbitalů
- popisuje základní i excitované stavy

### **podmínky kombinace:**

1. podobná energie
2. dostatečný překryv
3. stejná symetrie

### Literatura:

G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr: Inorganic chemistry 5th ed., chap.5.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad \Psi \approx \Phi = \sum_i^N c_i \varphi_i$$

$\psi$ : přesná vlnová funkce

$\Phi$ : přibližná vlnová funkce vyjádřená v bázi  $\varphi$

$\psi = \Phi$  pro  $N \rightarrow \infty$

$\varphi$ : např. atomové orbitály, rovinné vlny, ...

$$(1) \quad \hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2) \quad \Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

dosazením (2) do (1)  $\rightarrow$  (3)

$$(3) \quad \hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) = E(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n)$$

Neznámé:  $E, c_i$

Schrödingerova rovnice

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{\text{kinetická E.}} \Psi(r) + \underbrace{\hat{V}(r)}_{\text{potenciální E.}} \Psi(r) = E\Psi(r)$$

rovnici (3) vynásobíme postupně zleva funkcemi  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ , a vytvoříme soustavu rovnic:

$$\begin{aligned} \varphi_1 \hat{H} c_1 \varphi_1 + \varphi_1 \hat{H} c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_1 \hat{H} c_n \varphi_n &= \varphi_1 E c_1 \varphi_1 + \varphi_1 E c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_1 E c_n \varphi_n \\ \varphi_2 \hat{H} c_1 \varphi_1 + \varphi_2 \hat{H} c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_2 \hat{H} c_n \varphi_n &= \varphi_2 E c_1 \varphi_1 + \varphi_2 E c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_2 E c_n \varphi_n \\ &\vdots \\ \varphi_n \hat{H} c_1 \varphi_1 + \varphi_n \hat{H} c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_n \hat{H} c_n \varphi_n &= \varphi_n E c_1 \varphi_1 + \varphi_n E c_2 \varphi_2 + \dots + \varphi_n E c_n \varphi_n \end{aligned}$$

Převědeme na maticový zápis, pro konstantu E platí  $\varphi_i E \varphi_j = E \varphi_i \varphi_j$ :

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 & \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_1 \hat{H} \varphi_n \\ \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 & \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_2 \hat{H} \varphi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n \hat{H} \varphi_1 & \varphi_n \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_n \hat{H} \varphi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E \varphi_1 \varphi_1 & E \varphi_1 \varphi_2 & \dots & E \varphi_1 \varphi_n \\ E \varphi_2 \varphi_1 & E \varphi_2 \varphi_2 & \dots & E \varphi_2 \varphi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ E \varphi_n \varphi_1 & E \varphi_n \varphi_2 & \dots & E \varphi_n \varphi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Převědeme na 1 stranu a spojíme do 1 matice:

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 & \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_1 \hat{H} \varphi_n \\ \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 & \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_2 \hat{H} \varphi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n \hat{H} \varphi_1 & \varphi_n \hat{H} \varphi_2 & \dots & \varphi_n \hat{H} \varphi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} E \varphi_1 \varphi_1 & E \varphi_1 \varphi_2 & \dots & E \varphi_1 \varphi_n \\ E \varphi_2 \varphi_1 & E \varphi_2 \varphi_2 & \dots & E \varphi_2 \varphi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ E \varphi_n \varphi_1 & E \varphi_n \varphi_2 & \dots & E \varphi_n \varphi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 - E \varphi_1 \varphi_1 & \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 - E \varphi_1 \varphi_2 & \dots & \varphi_1 \hat{H} \varphi_n - E \varphi_1 \varphi_n \\ \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 - E \varphi_2 \varphi_1 & \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 - E \varphi_2 \varphi_2 & \dots & \varphi_2 \hat{H} \varphi_n - E \varphi_2 \varphi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n \hat{H} \varphi_1 - E \varphi_n \varphi_1 & \varphi_n \hat{H} \varphi_2 - E \varphi_n \varphi_2 & \dots & \varphi_n \hat{H} \varphi_n - E \varphi_n \varphi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

Soustava rovnic má netriviální řešení, jen pokud je determinant matice = 0:

$$\varphi_i \hat{H} \varphi_j = H_{ij} \quad \varphi_i \varphi_j = S_{ij} \quad \varphi_i \varphi_i = 1$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(1) \quad \hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2) \quad \Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

dosazením (2) do (1)  $\rightarrow$  (3)

$$(3) \quad \hat{H}(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n) = E(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n)$$

Neznámé:  $E, c_i$

Obecně - vlastní vektory matice:

Symetrie - vektor osy

$$A\vec{v} = 1\vec{v}$$

Vlastní funkce:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

$$\det \| H_{ij} - ES_{ij} \| = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

Soustava rovnic pro  $i = 1, 2, \dots, N$

$$\sum_{j=1}^N c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0 \quad S_{ii} = 1$$

$$\begin{array}{cccc} c_1[H_{11} - E] & + c_2[H_{12} - ES_{12}] & \dots & + c_n[H_{1n} - ES_{1n}] = 0 \\ c_1[H_{21} - ES_{21}] & + c_2[H_{22} - E] & \dots & + c_n[H_{2n} - ES_{2n}] = 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_1[H_{n1} - ES_{n1}] & + c_2[H_{n2} - ES_{n2}] & \dots & + c_n[H_{nn} - E] = 0 \end{array}$$

Výpočet determinantu → sekulární rovnice N.řádu, řešením je N vlastních čísel  $E_i$  (energie)

pro každé  $E_i$ , dostaneme N koeficientů  $c_{ij}$  (vlastních vektorů) vyřešením soustavy rovnic.

$E_i$ : energie funkce  $\Phi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j$

Závisí-li potenciál na funkcích  $\Phi_i$ , tzn. na hledaných koeficientech  $c_{ij}$ , musí se sekulární rovnice řešit iteračně, tzv. metodou SCF (self-consistent field)

Soustava rovnic má řešení, pokud je determinant matice  $H_{ij} - ES_{ij} = 0$ :

$$\det \|H_{ij} - ES_{ij}\| = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \hat{H} \varphi_i d\tau \quad H_{ij}: \text{výměnný (rezonanční) integrál}$$

$H_{ii}$  ( $i=j$ ): "on-site" energie jednotlivých bázových stavů.

$$S_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \varphi_i d\tau$$

$S_{ij}$ : překryvový integrál.  $S_{ii}$  ( $i=j$ ) = 1,  $S_{ij}$  ( $i \neq j$ ) → 0.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\psi$ : přesná vlnová funkce

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

$\Phi$ : přibližná vlnová funkce vyjádřená v bázi  $\varphi$

$$\Psi \approx \Phi = \sum_i^N c_i \varphi_i$$

$\psi = \Phi$  pro  $N \rightarrow \infty$

$\varphi$ : např. atomové orbitaly, rovinné vlny, ...

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \rightarrow \Phi^* \hat{H}\Phi = \Phi^* E\Phi \rightarrow \int_{\tau} \Phi^* \hat{H}\Phi d\tau = E \int_{\tau} \Phi^* \Phi d\tau$$

$$E = \frac{\int_{\tau} \Phi^* \hat{H}\Phi d\tau}{\int_{\tau} \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int_{\tau} \sum_j^N c_j^* \varphi_j^* \hat{H} \sum_j^N c_j \varphi_j d\tau}{\int_{\tau} \sum_j^N c_j^* \varphi_j^* \sum_j^N c_j \varphi_j d\tau} = \frac{\sum_{i,j}^N c_j^* c_i H_{ij}}{\sum_{i,j}^N c_j^* c_i S_{ij}} \rightarrow$$

$$\sum_{i,j}^N c_j^* c_i H_{ij} - E \sum_{i,j}^N c_j^* c_i S_{ij} = 0$$

$$H_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \hat{H} \varphi_i d\tau$$

$H_{ij}$ : výměnný (rezonanční) integrál

$H_{ii}$  (i=j): "on-site" energie jednotlivých bazových stavů.

$$S_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \varphi_i d\tau$$

$S_{ij}$ : překryvový integrál.  $S_{ii}$  (i=j) = 1

$$H\vec{c}_k^H = E_k^H \vec{c}_k^H \quad k = 1 \dots n$$

$$B = P^{-1}HP: E_k^B = E_k^H \quad \vec{c}_k^B = P^{-1}\vec{c}_k^H \quad \vec{c}_k^H = P\vec{c}_k^B$$

Jacobiho metoda, Givensovy matice  $P \Rightarrow$

$$B = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & E_n \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_1 - E_k & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 - E_k & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & E_n - E_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k1}^B \\ c_{k2}^B \\ \vdots \\ c_{kn}^B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{c}_1^B = (1, 0, \dots, 0), \vec{c}_2^B = (0, 1, \dots, 0), \dots$$

$$(1) \quad \hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2) \quad \Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

dosazením (2) do (1)  $\rightarrow$  (3)

$$(3) \quad \hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) = E(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n)$$

Neznámé:  $E, c_i$

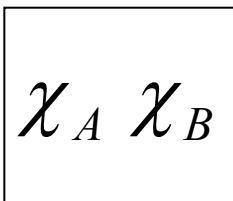
Komplexní matice:

$$(\mathbb{R}, I) \rightarrow \begin{pmatrix} \mathbb{R} & I \\ -I & \mathbb{R} \end{pmatrix}$$

$$\begin{matrix} & \varphi_1 & \varphi_2 & \dots & \varphi_n & \\ E_1 & \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \end{bmatrix} & \sum c_{1j}^2 = 1 & \\ E_2 & \begin{bmatrix} c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \end{bmatrix} & \sum c_{2j}^2 = 1 & \\ \vdots & \begin{bmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} & & \\ E_n & \begin{bmatrix} c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{bmatrix} & \sum c_{nj}^2 = 1 & \\ \sum c_{i1}^2 = 1 & \sum c_{i2}^2 = 1 & \dots & \sum c_{in}^2 = 1 & \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} H\vec{c}_k^H &= E_k^H \vec{c}_k^H \\ H\vec{c}_k^H - E_k^H \vec{c}_k^H &= 0 \\ (H - IE_k^H)\vec{c}_k^H &= 0 \\ I: \text{jednotková matice} \end{aligned}$$

buňka obsahující  
2 identické orbitály



$$\varphi_i = \sum_{\mu}^N c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

$\varphi_i$ : molekulový orbital,  $\chi_{\mu}$ : atomový orbital

$$\sum_{i=1}^N c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0$$

$$\chi_A = \chi_B,$$

$$H_{AA} = \int \chi_A^*(R_A) \hat{H} \chi_A(R_A) = H_{BB} = \alpha$$

$$H_{AB} = \int \chi_A^*(R_A) \hat{H} \chi_B(R_B) = \int \chi_B(R_B) \hat{H}^* \chi_A^*(R_A) = H_{BA}^* = \beta$$

$$S_{AB} = \int \chi_A^*(R_A) \chi_B(R_B) = \int \chi_B(R_B) \chi_A^*(R_A) = S_{BA}^* = S$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta^* - ES^* & \alpha - E \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \hat{H} \varphi_i d\tau$$

$H_{ij}$ : výměnný (rezonanční) integrál

$H_{ii}$  (i=j): "on-site" energie jednotlivých bázových stavů.

$$S_{ij} = \int_{\tau} \varphi_j^* \varphi_i d\tau$$

$S_{ij}$ : překryvový integrál.  $S_{ii}$  (i=j) = 1

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ (\beta - ES)^* & \alpha - E \end{pmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES) \quad E_{12} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}, \quad \beta < 0 \Rightarrow E_1 < E_2$$

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

$$(\beta < 0, S \ll 1)$$

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{pink circle} \quad \text{cyan circle}$$

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{cyan circle} \quad \text{cyan circle}$$

$$\det \begin{pmatrix} \alpha_1 - E & 0 \\ 0 & \alpha_2 - E \end{pmatrix} = (\alpha_1 - E)(\alpha_2 - E) = 0$$

$$E_1 = \alpha_1 \quad E_2 = \alpha_2 \quad \text{pink circle} \quad \text{cyan circle}$$

( $\beta = 0, S = 0$ )

$$E_2: c_1 [\alpha - (\alpha - \beta)] + c_2 \beta = 0 \rightarrow c_1 \beta + c_2 \beta = 0 \rightarrow c_1 = -c_2$$

$$E_1: c_1 [\alpha - (\alpha + \beta)] + c_2 \beta = 0 \rightarrow c_1 \beta - c_2 \beta = 0 \rightarrow c_1 = c_2$$

$$\sqrt{c_1^2 + c_2^2} = 1$$

$\alpha = \varepsilon$  : coulombická energie (energie AO)

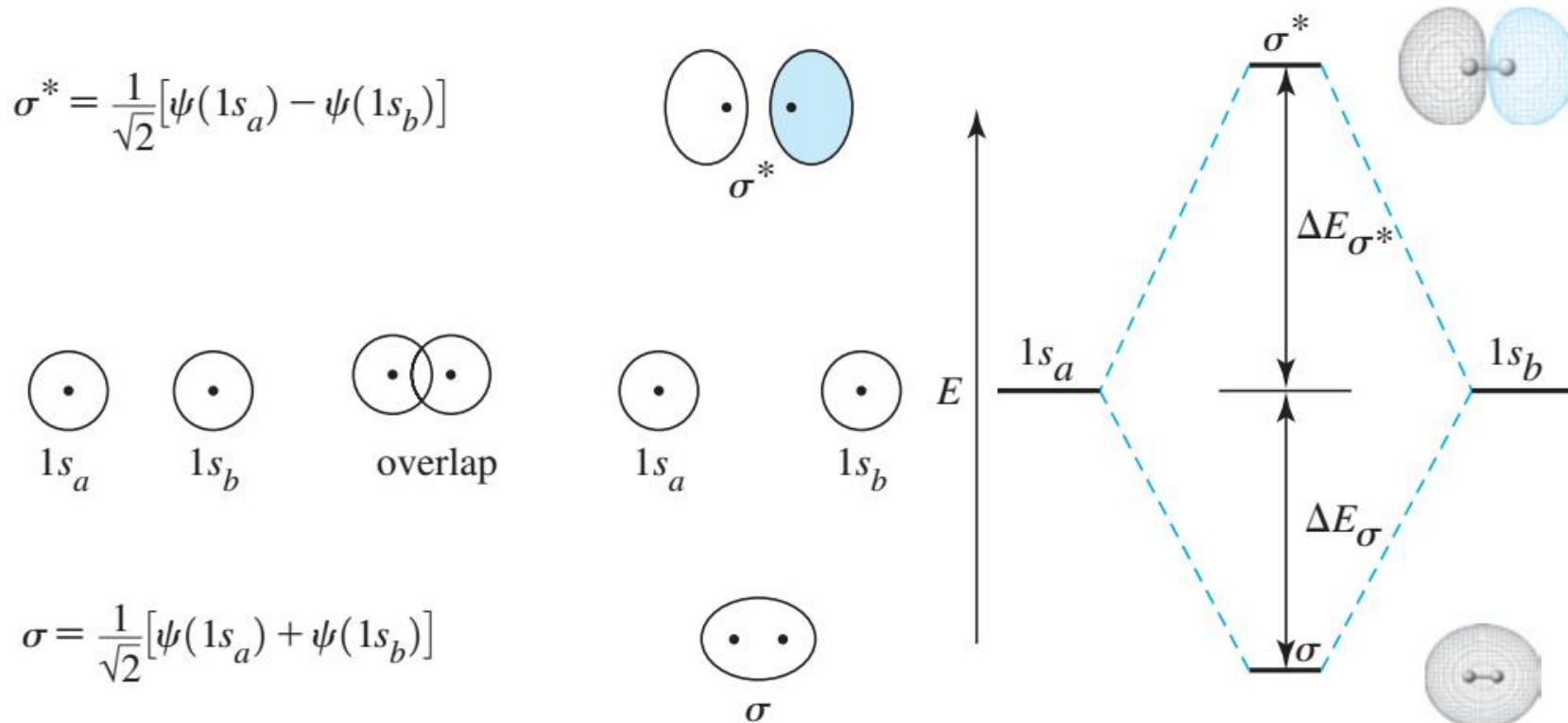
$\beta (< 0) = t$  : výměnná energie (míra vazebné energie)

$S (0-1)$  : překryvový integrál

$$\alpha = \int \chi_A^*(R_A) \hat{H} \chi_A(R_A)$$

$$\beta = \int \chi_A^*(R_A) \hat{H} \chi_B(R_B)$$

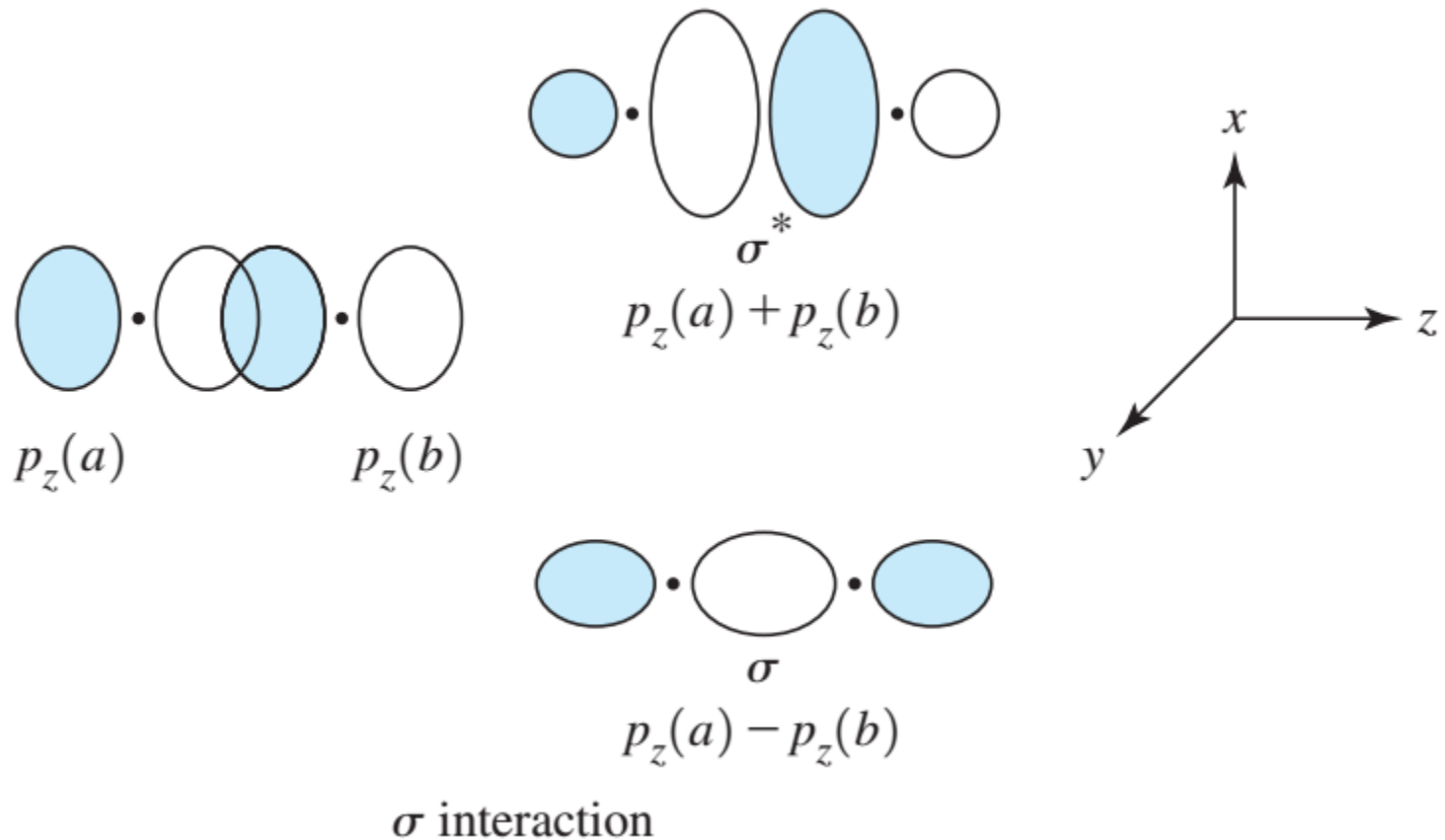
$$S = \int \chi_A^*(R_A) \chi_B(R_B) \quad 8$$



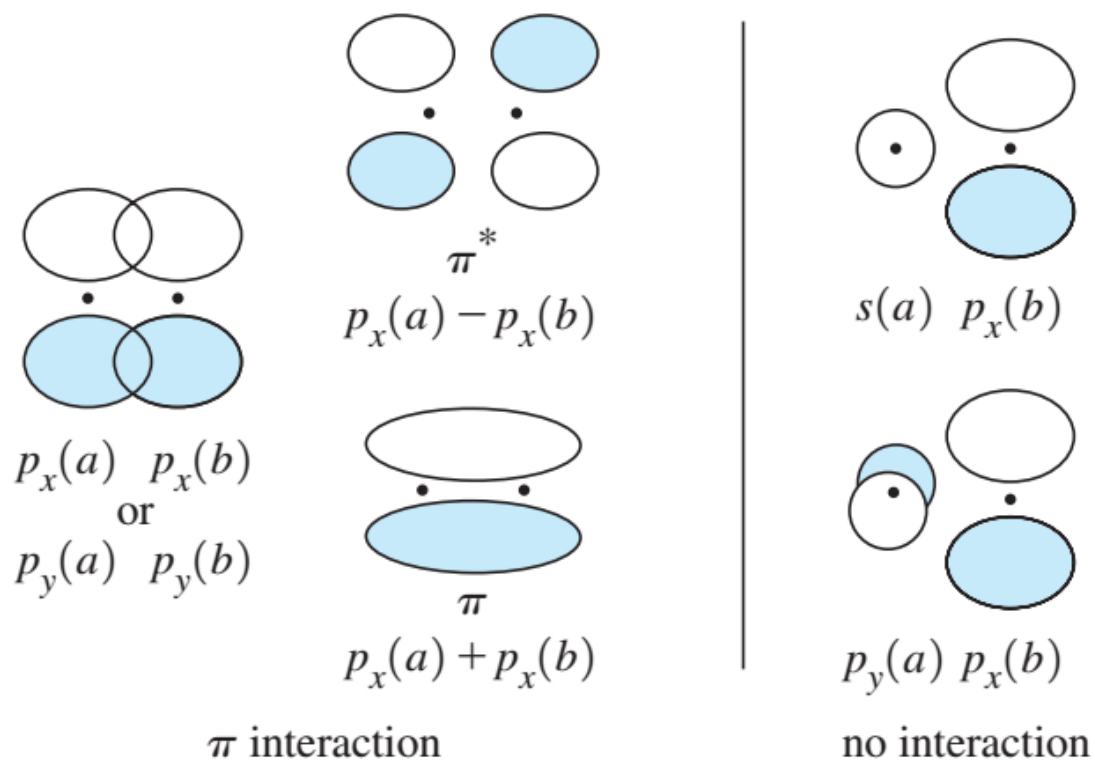
Molekulární orbitaly (MO) vytvořené z atomových orbitalů (AO) vodíku 1s.

Orbital  $\sigma$  je vazebný MO s nižší energií než původní AO. Tato kombinace AO vede ke zvýšené koncentraci elektronů uprostřed mezi dvěma jádry.

Orbital  $\sigma^*$  je antivazebný MO s vyšší energií, kde překryvem AO s opačným znaménkem vzniká místo s nulovou elektronovou hustotou mezi jádry.

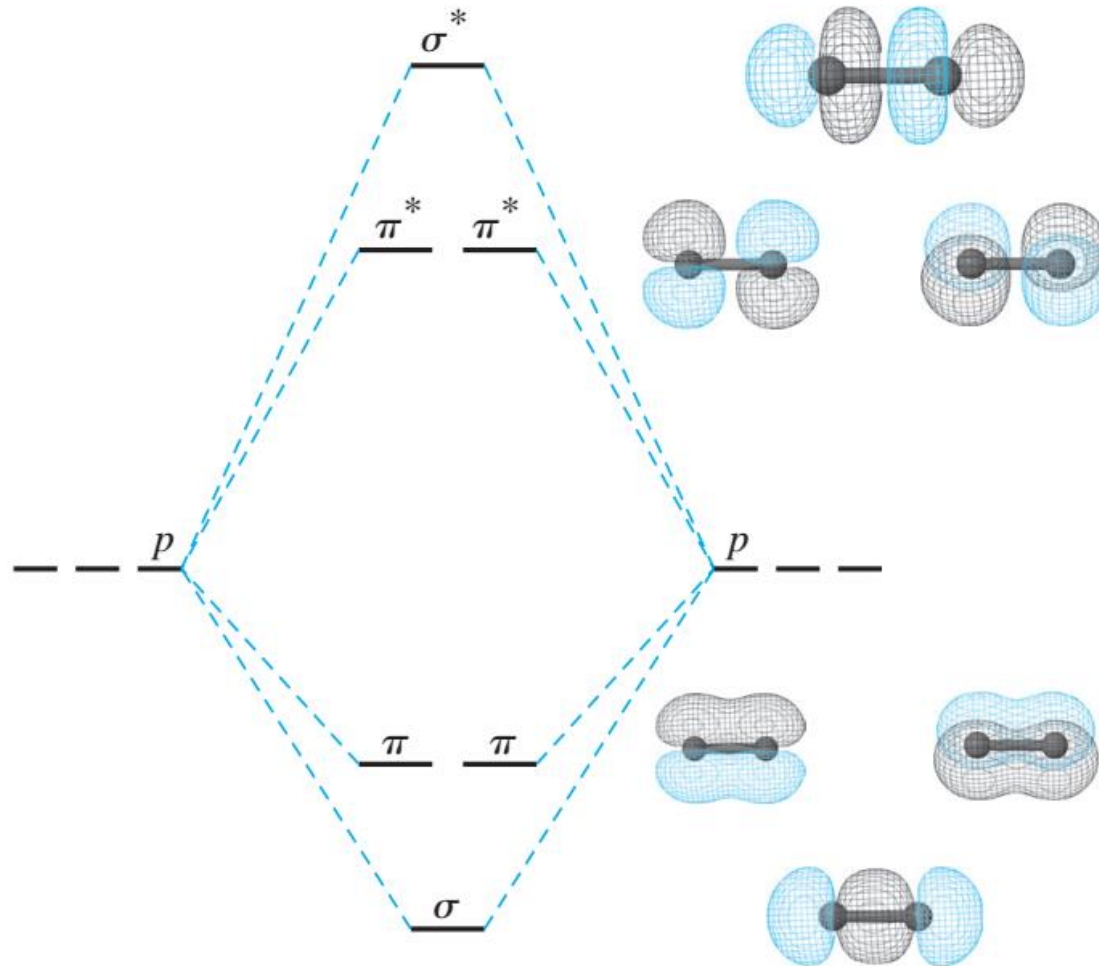


Interakce p-orbitalů – vytvoření  $\sigma$  molekulárních orbitalů.

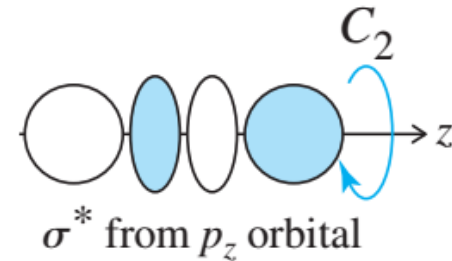
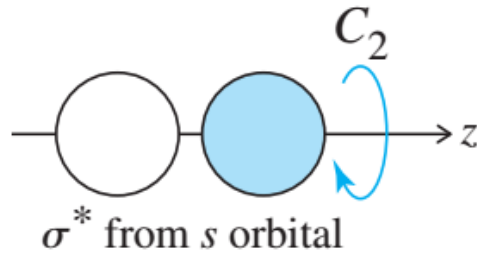


Interakce p-orbitalů – vytvoření  $\pi$  molekulárních orbitalů.

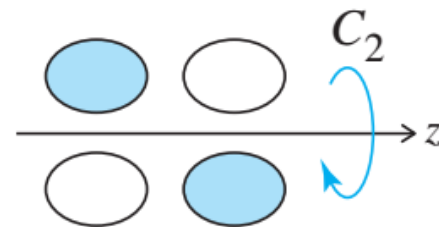
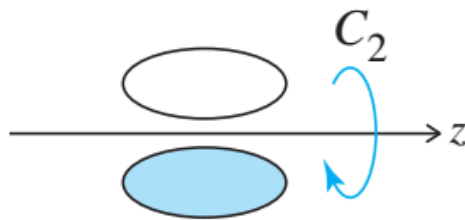
Nevazebná interakce, která nevede k vytvoření MO.



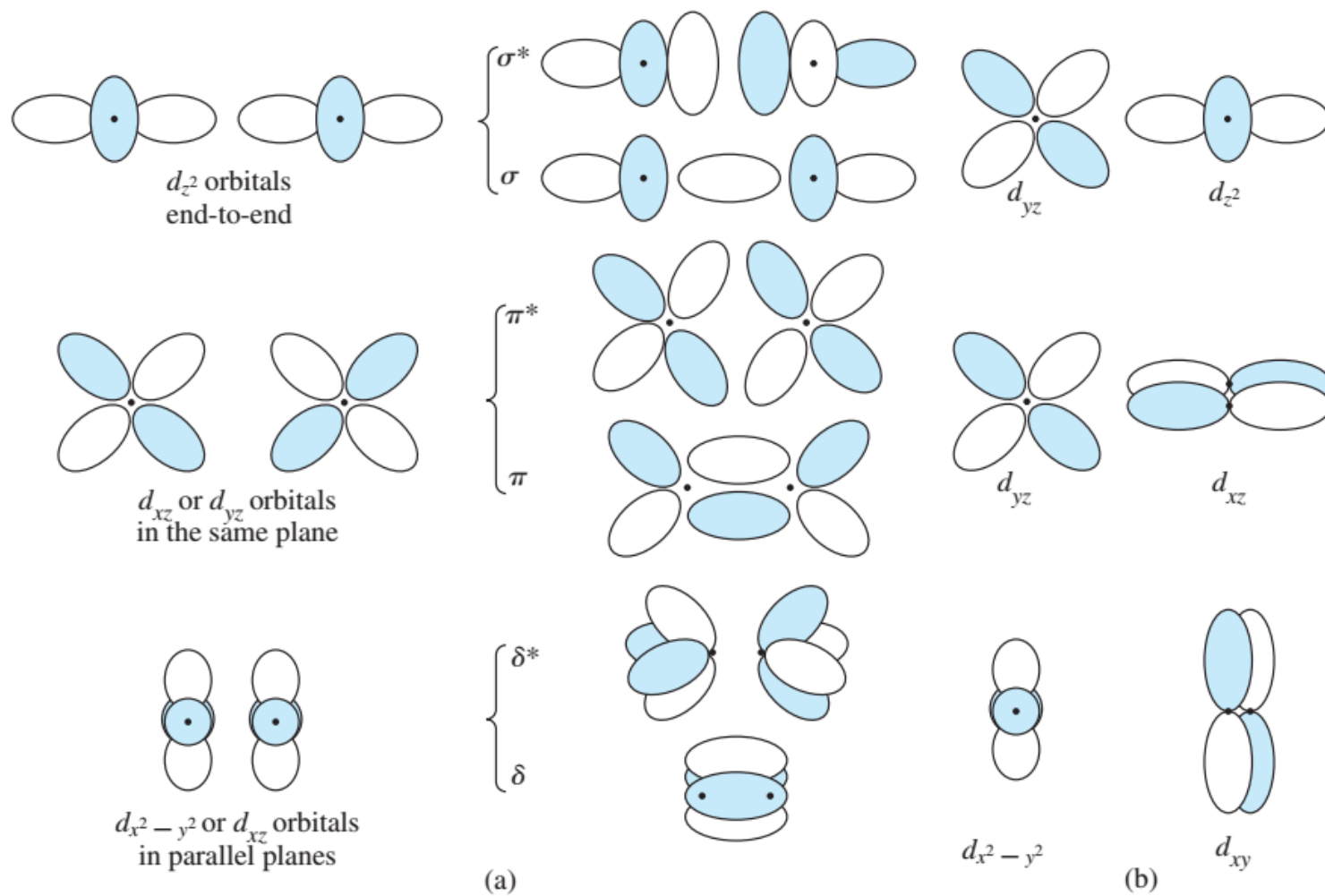
Interakce p-orbitalů – diagram energetických hladin MO.



Značení  $\sigma$  znamená, že vzniklé MO (vazebné i antivazebné) jsou symetrické vzhledem k rotační ose, která prochází vazebnými atomy.

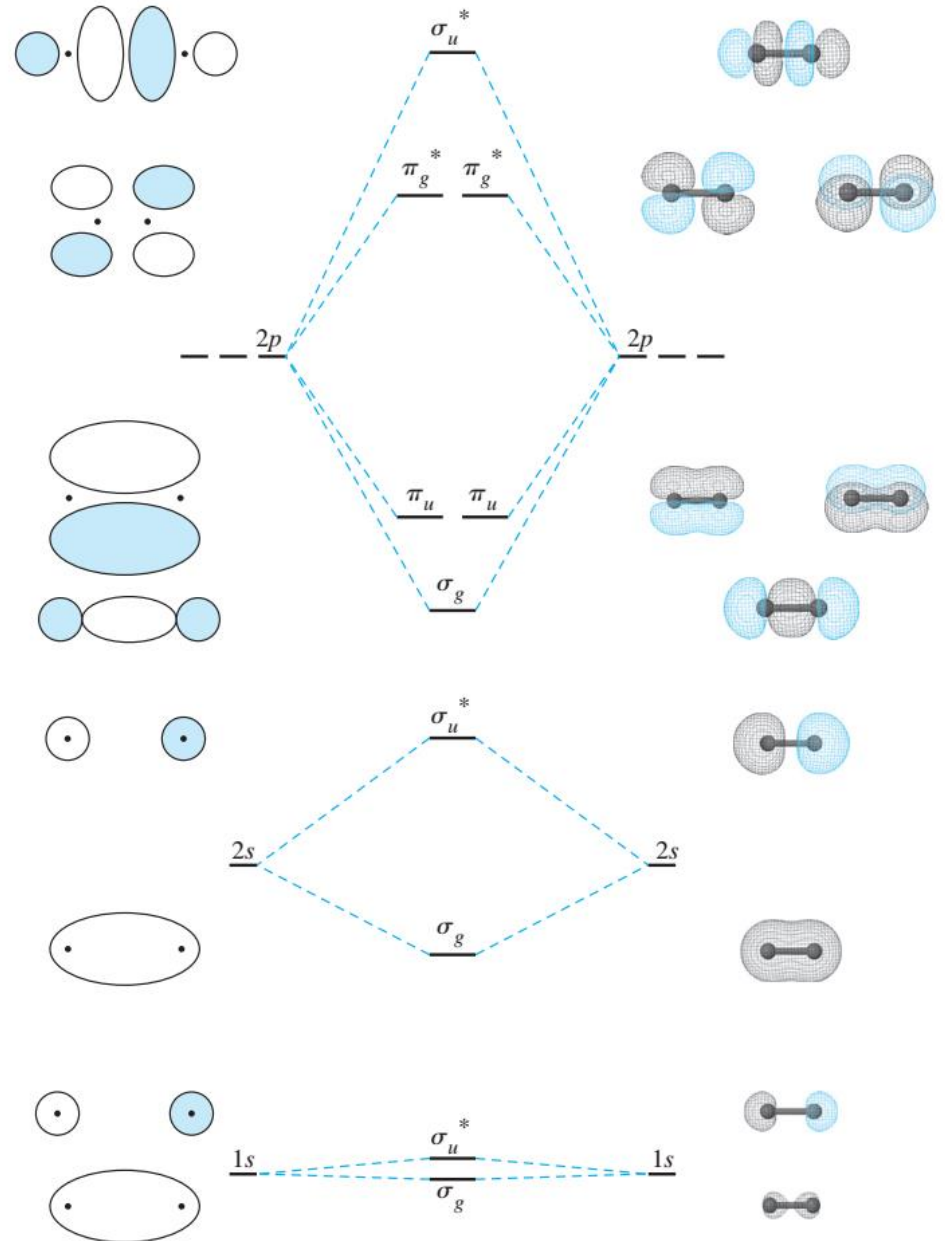


Značení  $\pi$  znamená, že vzniklé MO (vazebné i antivazebné) jsou antisymetrické (mění znaménko) vzhledem k dvojčetné rotační ose, která prochází vazebnými atomy.



Interakce d-orbitalů - vytvoření  $\sigma$ ,  $\pi$  a  $\delta$  molekulárních orbitalů.

Molekulární orbitály pro prvních 10 prvků.  
Předpokládá se, že interagují jen orbitály se stejnou (podobnou) energií.



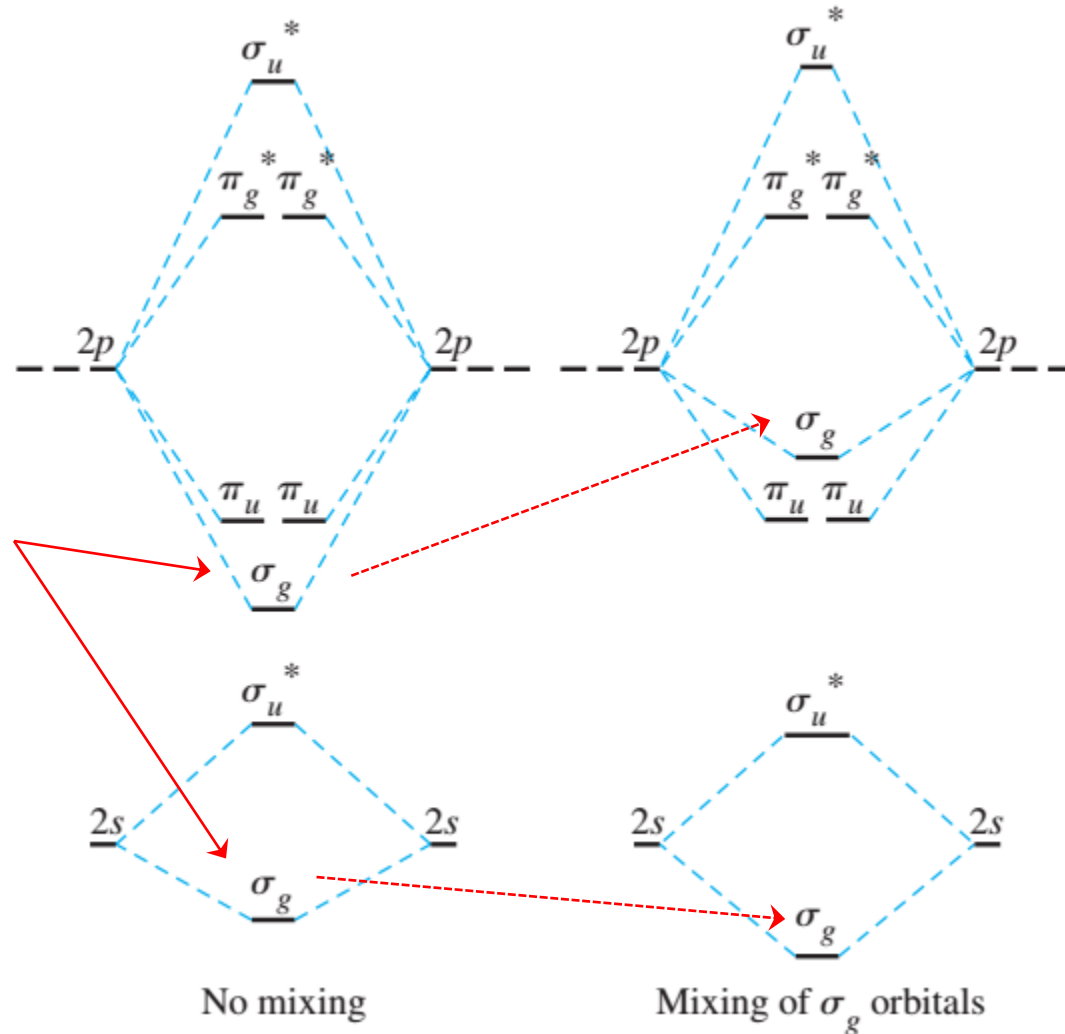
**Interakce mezi molekulárními orbitaly:**

Dodatečnou interakcí molekulárních orbitalů se stejnou symetrií dojde ke zvětšení energetického rozdílu mezi příslušnými orbitaly. K této interakci dochází mezi orbitaly stejné symetrie, jejichž energie není příliš rozdílná.

Tento typ interakce mezi molekulovými orbitaly  $\sigma_g(2s)$  a  $\sigma_g(2p)$  vede ke snížení energie  $\sigma_g(2s)$  a zvýšení energie  $\sigma_g(2p)$ . V případě těchto orbitalů je původní rozdíl energií malý a tudíž interakce je silná.

Tento typ interakce má za následek další stabilizaci elektronů a zvýšení síly vazby.

Podobně interagují i orbitaly  $\sigma_u^*(2s)$  a  $\sigma_u^*(2p)$ . Interakce vede ke snížení energie  $\sigma_u^*(2s)$  a zvýšení energie  $\sigma_u^*(2p)$ . V tomto případě je původní rozdíl energií velký a tudíž interakce je slabá.



Energetické hladiny molekulových orbitalů dvouatomových molekul ze 2 stejných atomů.

Energie hladin pro atomy  $\text{Li}_2 - \text{N}_2$  je ovlivněna dodatečnou interakcí mezi  $\sigma_g(2s)$  a  $\sigma_g(2p)$  orbitály, která způsobí posun energie orbitalu  $\sigma_g(2p)$  nad orbital  $\pi_u(2p)$ .

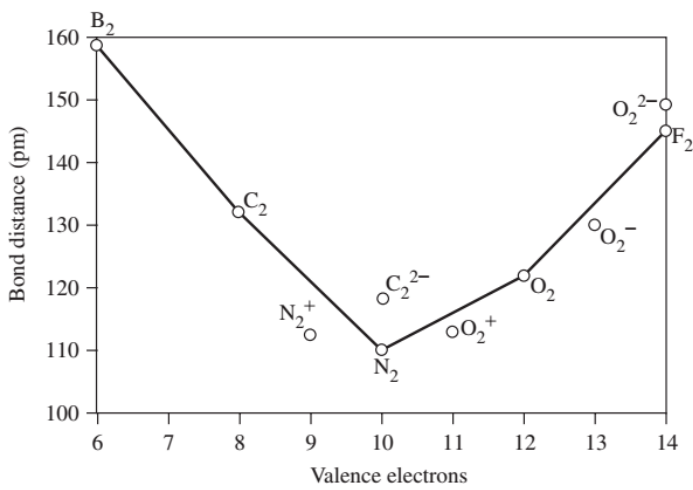
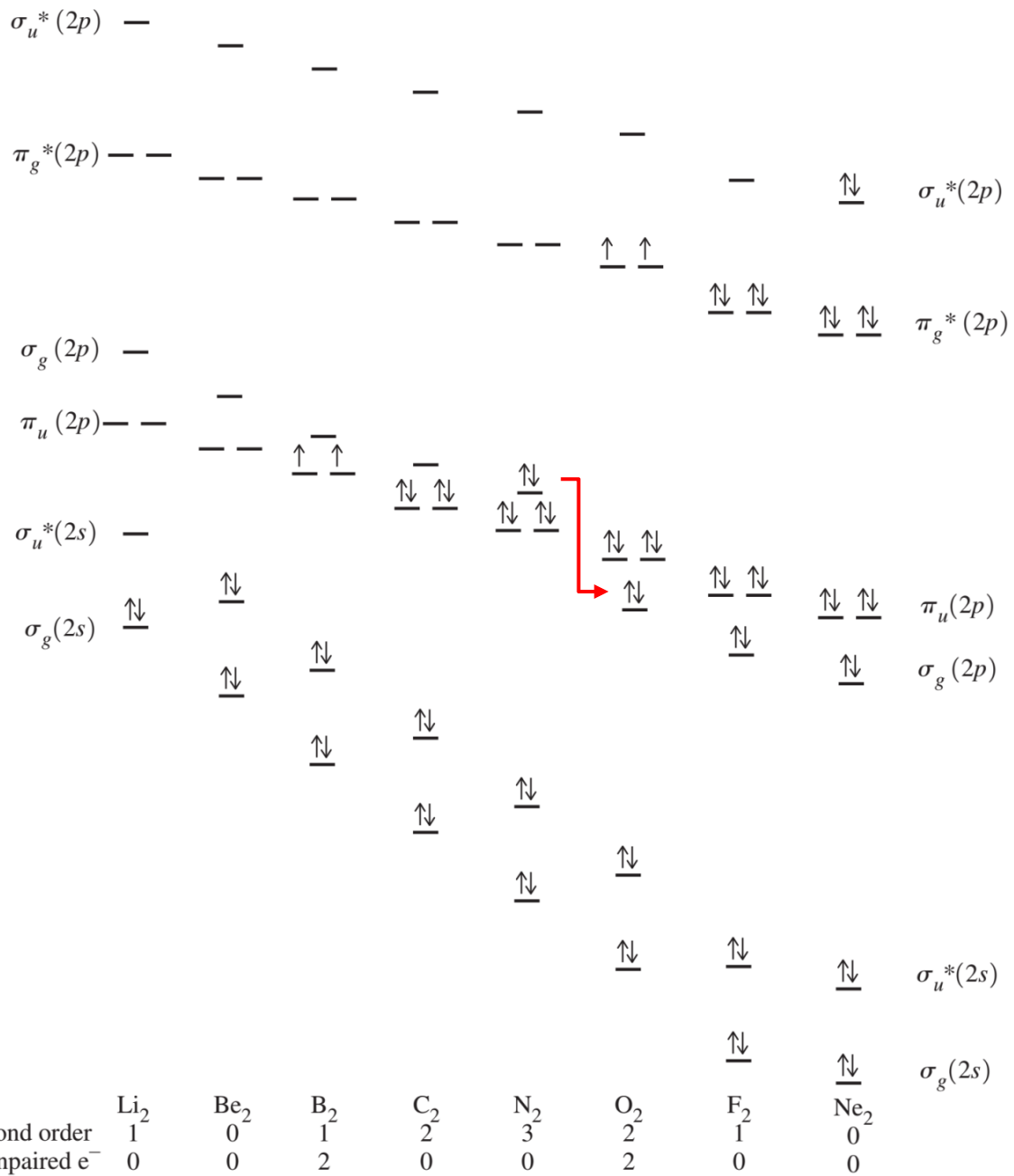
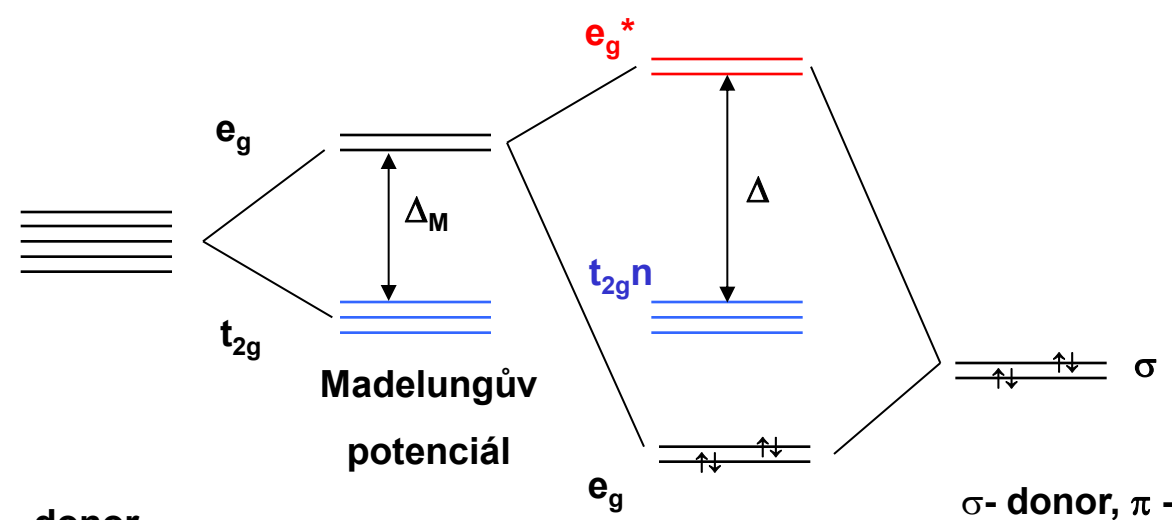
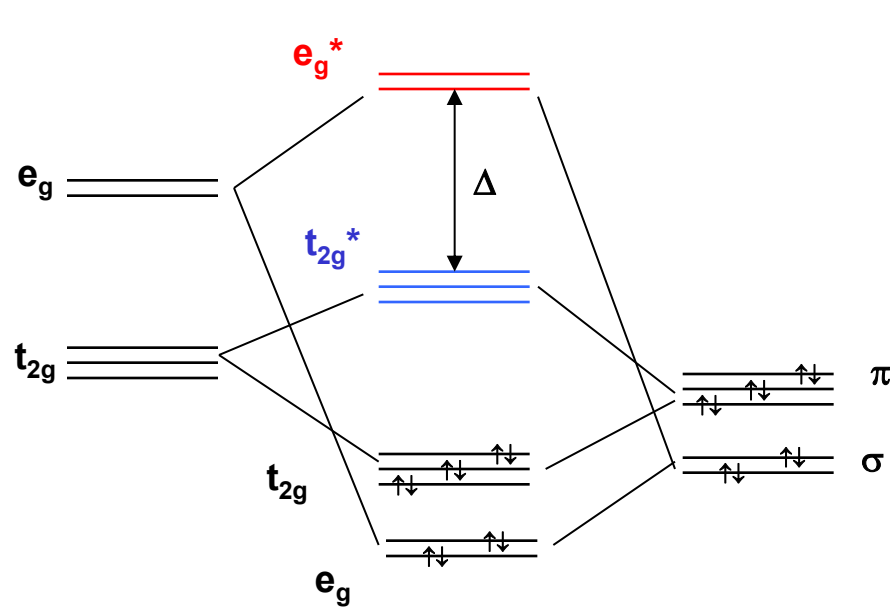


Schéma pro d0

$\sigma$ - donor  
(střed spektrochemické řady)



$\sigma$ - donor,  $\pi$  - donor  
(začátek spektrochemické řady)



$\sigma$ - donor,  $\pi$  - akceptor  
(konec spektrochemické řady)

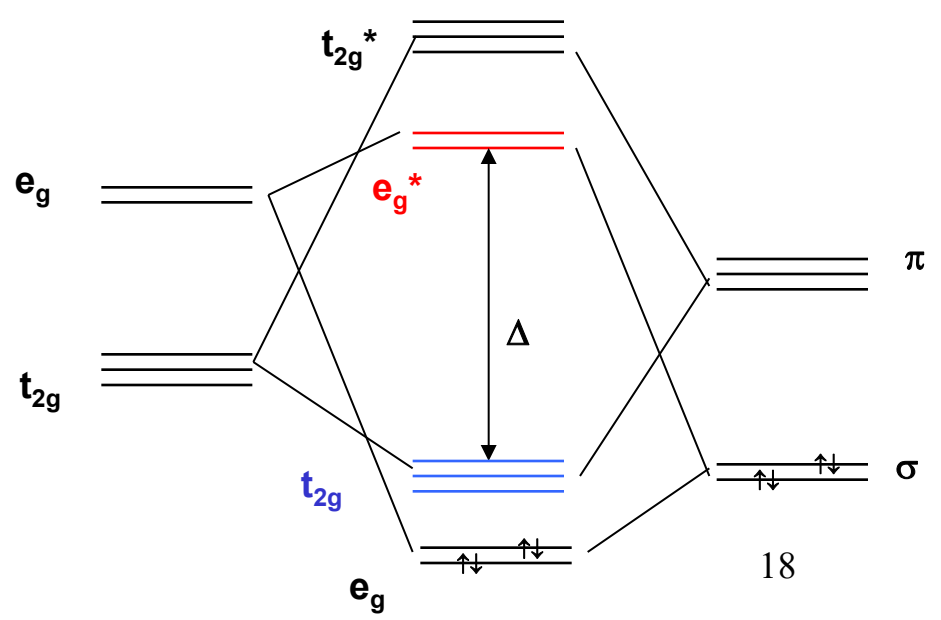
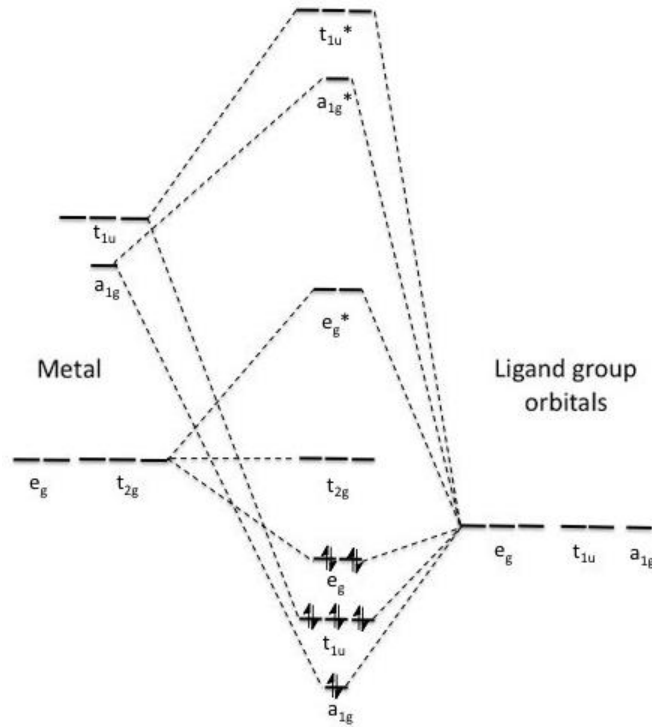
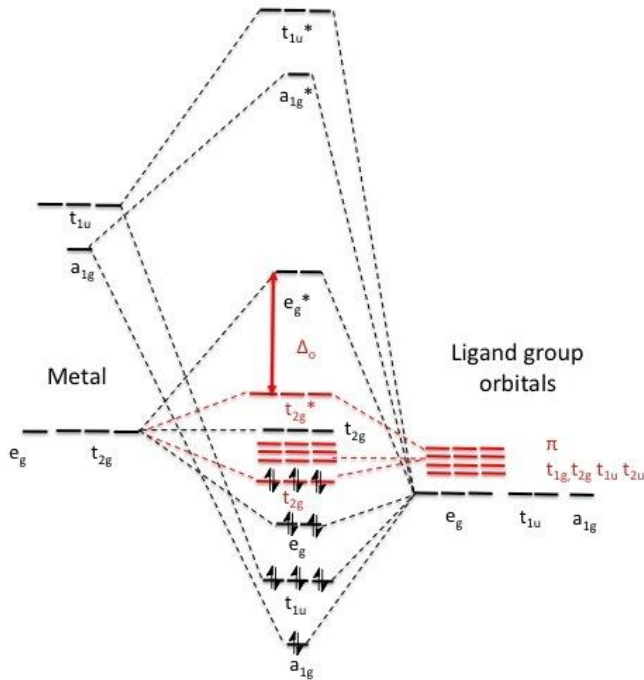


Schéma pro d0

$\sigma$ - donor



$\sigma$ - donor,  $\pi$  - donor



$\sigma$ - donor,  $\pi$  - akceptor

