



Středoškolská technika 2008
Setkání a prezentace prací
středoškolských studentů na ČVUT

ELEKTRONOVÁ STRUKTURA DIATOMICKÝCH MOLEKUL

Radek Hájek
Gymnázium Brno - Řečkovice
T. Novákové 2, 621 00, Brno

Prohlašuji tímto, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Pavla Kubáčka, CSc. a Mgr. Michala Kuňáka, Ph.D. a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další informační zdroje včetně internetu.

v Brně dne

vlastnoruční podpis autora

Rád bych poděkoval svým konzultantům Doc. RNDr. Pavlu Kubáčkovi, CSs. a Mgr. Michalu Kuňákovi, Ph.D. za vedení práce, veškerou pomoc a podporu, kterou mi poskytli.

Anotace

Ve své práci jsem se zabýval diatomickými molekulami E_2 prvků druhé periody (Li – Ne). Na základě znalosti jejich elektronové struktury a výpočtů kvantově chemického programu ADF byly vytvořeny obrázky interakčních diagramů, které poskytují informace o energiích molekulových orbitalů, elektronové struktuře a vlastnostech molekul. Interakční diagramy jsem doplnil o modely molekulových orbitalů založených na přesných kvantově chemických výpočtech postavených na hustotním funkciónálu. Snažil jsem se pochopit a popsat, jak elektronová struktura molekul ovlivňuje jejich vlastnosti a strukturu.

Obsah

Anotace	4
1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
2.1. Atomové orbitaly	8
2.2. Prostorová orientace atomových orbitalů	9
2.3. Spinové kvantové číslo	9
2.4. Ionizační energie	10
2.5. Elektronová afinita	10
2.6. Elektronegativita	10
2.7. Molekulové orbitaly	10
2.8. Klasifikace orbitalů E_2 molekul	11
2.8.1. Klasifikace MO vytvořených z 2s orbitalů	11
2.8.2. Klasifikace MO vytvořených z 2p orbitalů	12
2.9. Diagram molekulových orbitalů E_2 molekul	13
2.10. Řád vazby	15
3. Metodika	16
3.1. Amsterdam Density Functional (ADF)	16
3.2. Izoplocha	17
4. Praktická část	18
4.1. Výpočty	18
4.2. Elektronová konfigurace homonukleárních diatomických molekul	19
4.3. \mathbf{Li}_2	20
4.4. \mathbf{Be}_2	20
4.5. \mathbf{B}_2	25
4.6. \mathbf{C}_2	28
4.7. \mathbf{N}_2	31
4.7.1. \mathbf{N}_2^+	31
4.7.2. \mathbf{N}_2^-	31
4.8. \mathbf{O}_2	34
4.8.1. \mathbf{O}_2^+	34
4.8.2. \mathbf{O}_2^-	34

4.8.3. \mathbf{O}_2^{2-}	34
4.9. \mathbf{F}_2	37
4.10. \mathbf{Ne}_2	37
5. Slovníček pojmů a zkratk	42
6. Závěr	43
7. Použitá literatura a software	44

1. Úvod

Téma „Elektronová struktura diatomických molekul“ jsem si zvolil z nabízených témat Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, protože mne zajímá nejen obor chemie, ale také stále se rozvíjející obor informačních technologií.

Teoretická znalost atomových orbitalů a jejich lineárních kombinací při tvorbě molekulových orbitalů může velmi usnadnit řadu experimentů, které se provádějí v organické nebo anorganické laboratoři. Při určování typu a energie molekulových orbitalů se dnes již tradičně využívá informačních technologií. Při práci mi byl cenným pomocníkem program ADF (Amsterdam Density Functional) od amsterdamské firmy SCM. Jedná se o kvantově chemický programový balík, který může počítat nejrůznější vlastnosti molekul. Při zadání parametru požadované molekuly jsme schopni pomocí tohoto programu vypočítat vlastnosti molekulových orbitalů, které se budou v navrhované molekule vyskytovat. Při posouzení jejich vzájemných interakcí můžeme určit některé vlastnosti dané molekuly. Takto si chemik může při výzkumu předem ověřit např. stálost připravované molekuly.

Pro pochopení, jak se složité molekuly skládají z mnoha atomů, je dobré začít u jednoduchých molekul. Jednoduché homonukleární diatomické molekuly, kterými jsem se zabýval, jsou nejoptimálnější skupinou pro pochopení konstrukce molekulových orbitalů a interakčních diagramů.

Jako cíl práce jsem si stanovil tvorbu interakčních diagramů diatomických molekul doplněné o obrázky molekulových orbitalů a na jejich základě pak vysvětlení některých vlastností molekul.

2. Teoretická část

2.1. Atomové orbitaly

Atomové orbitaly (AO) popisují jednotlivé elektrony v atomu. AO lze získat kvantově mechanickými výpočty. Protože okamžitá poloha elektronu se nedá ani změřit ani spočítat, můžeme zjišťovat pouze pravděpodobnost nalezení elektronu. AO jsou řešením Schrödingerovy rovnice. Z matematického hlediska jsou to funkce tří prostorových souřadnic elektronu. Označíme-li orbital symbolem $\Psi(x, y, z)$, zkráceně Ψ , její hodnota na druhou Ψ^2 udává hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu. Hodnota $\Psi^2 d\tau$ představuje pravděpodobnost nalezení elektronu v malém elementu objemu $d\tau$ (malý kvádr o stranách dx, dy, dz). Řešení Schrödingerovy rovnice pro systém obsahující více než jeden elektron vyžaduje použití systémů výpočetní techniky. Pro jednoelektronový atom vodíku (a pro jednoelektronové ionty – Li^{2+} , He^+ , atd.) může být vyřešena analytickým způsobem. Řešení pro energii je vyjádřeno rovnicí:

$$E_n = -\frac{N_A \mu Z^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{n^2} \right]$$

kde Z je protonové číslo, μ je redukovaná hmota systému, e je elektrický náboj, ε_0 je permitivita vakua a n je hlavní kvantové číslo. Tato rovnice ukazuje, že energie atomových orbitalů roste se zvyšující se hodnotou n^2 . Elektron je se zvyšující se hodnotou hlavního kvantového čísla méně vázán.

Pro atomové orbitaly platí následující kvantová pravidla. Dovolené hodnoty hlavního kvantového čísla n jsou: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; pro vedlejší kvantové číslo l jsou: $l = 1, 2, 3, \dots, (n-1)$; a pro magnetické kvantové číslo m_l jsou to: $m_l = +l, +l-1, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$. Označení atomových orbitalů písmeny, postupně s, p, d a f, se používají pro označení orbitalů, jejichž hodnota vedlejšího kvantového čísla je postupně 0, 1, 2 a 3.

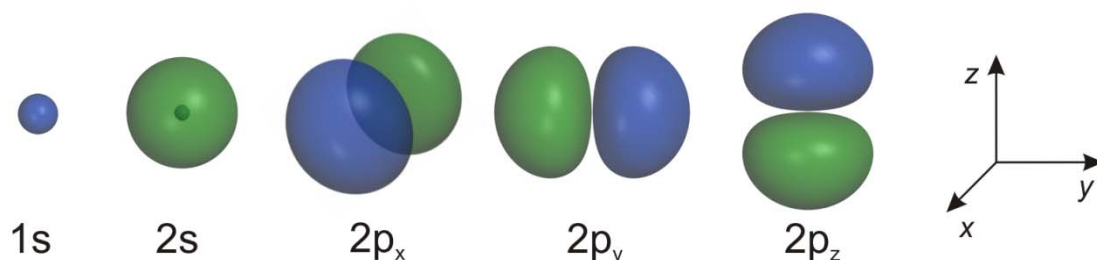
Matematické funkce, které představují orbitály, jsou obvykle normalizovány, to znamená, že integrál jejich čtverce přes celý prostor má hodnotu +1. Toto vyjadřuje obecná rovnice:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1$$

2.2. Prostorová orientace atomových orbitalů

Prostorová orientace atomových orbitalů atomu je velmi důležitá při uvažování o interakcích orbitalů různých atomů při vzniku chemické vazby.

Přesto, že přesnou, formální metodou popisu orbitalů je použití matematických rovnic, názorně lze vlastnosti orbitalů pochopit z obrázků. Nejužitečnější typ obrázků atomových orbitalů je zobrazení plochy, na níž má orbital stejnou absolutní hodnotu. Orbitály 1s, 2s a tři 2p jsou znázorněny na obrázku:



Obr. č. 1: 1s, 2s, tři 2p AO

K rozlišení kladných a záporných hodnot vlnové funkce se běžně používají dvě metody. V každé části orbitalu mohou být zapsány znaménka vlnových funkcí, nebo je každá část vybarvena jinými barvami.

2.3. Spinové kvantové číslo

Při zacházení s atomy, které mají více než jeden elektron, je nutné zavést čtvrté kvantové číslo – spinové číslo s pro vlastní moment hybnosti, jehož hodnota je vždy rovna $\frac{1}{2}$. Složka spinu je pak charakterizována kvantovým číslem m_s , které může nabývat pouze hodnot $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$.

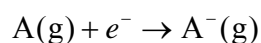
2.4. Ionizační energie

Ionizační energie nebo taky ionizační potenciál atomu je roven minimu energie potřebné k převedení jednoho molu plynného atomu na jeden mol jeho kladného iontu - podle rovnice:



2.5. Elektronová afinita

Elektronová afinita nebo také elektronová vazebná energie je definována jako změna energie, která nastane, když převedeme jeden mol plynného atomu na jeden mol plynného záporného iontu (dle následující rovnice).



2.6. Elektronegativita

Elektronegativita vyjadřuje schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony. Elektronegativnější prvky mají větší tendenci přitahovat elektrony – tedy tvořit záporné ionty, zatímco elektropozitivnější prvky běžně tvoří pozitivní ionty. Existuje několik kvantitativních stupnic elektronegativity. Současně běžně užívaná stupnice elektronegativity – Allred-Rochova stupnice elektronegativity – je založena na přitažlivé síle elektronu ve vzdálenosti kovalentního poloměru atomu. Podle Mullikena je elektronegativita průměrem ionizační energie a elektronové afinity atomu.

2.7. Molekulové orbitaly

Molekulový orbital (MO), stejně jako atomový orbital (AO), je funkce, která je řešením Schrödingerovy rovnice v jednoelektronovém přiblížení. To znamená, že popisuje chování jednotlivých molekulových elektronů. Z chemických i matematických důvodů je užitečné vytvářet MO jako lineární kombinaci AO. Z hlediska toho, zda MO energeticky přispívá nebo nepřispívá ke stabilizaci molekuly, může být MO – vazebný, nebo protivazebný (též

antivazebný). Pro označení energeticky nejvyššího obsazeného MO se používá zkratka HOMO (Highest-energy Occupied Molecular Orbital), energeticky nejnižší neobsazený MO je označován LUMO (Lowest-energy Unoccupied Molecular Orbital).

2.8. Klasifikace orbitalů E_2 molekul

Orientace molekuly E_2 v souřadném systému se volí tak, aby osa molekuly splývala s osou z . Orbitály $2s$ a $2p$ je třeba posoudit zvlášť a klasifikovat je podle bodové grupy symetrie válce $D_{\infty h}$.

Z bodové grupy symetrie $D_{\infty h}$ molekul E_2 vyplývá, že valenční molekulové orbitály těchto molekul mohou být typu σ nebo π . MO symetrie σ jsou osově symetrické, což znamená, že rotace kolem osy molekuly (spojnice obou jader) nemění znaménko $\phi(\sigma)$. Pokud je MO symetrie σ obsazen elektronem, je elektronová hustota největší právě v ose molekuly. MO symetrie π jsou antisymetrické vůči otočení o 180° kolem osy molekuly. Antisymetrický znamená, že takovéto otočení má stejný výsledek jako změna znaménka $\phi(\pi)$, tedy vynásobení funkce -1 . Dolní index g nebo u u symbolu σ nebo π říká, zda je MO symetrický (g) nebo antisymetrický (u) vzhledem k inverzi (zrcadlení ve středu). Jen pro úplnost je možné dodat, že symbol $+$ jako horní index u MO typu σ říká, že tento orbital je symetrický vůči zrcadlení v rovině, která obsahuje osu molekuly. MO typu π jsou vždy dvakrát degenerované, což znamená, že stejné hodnotě energie přísluší dva MO.

2.8.1. Klasifikace MO vytvořených z $2s$ orbitalů

Dvě kombinace $2s$ orbitalů jsou:

$$\phi(2\sigma_g^+) = \psi(2s)_A + \psi(2s)_B \quad (1.1)$$

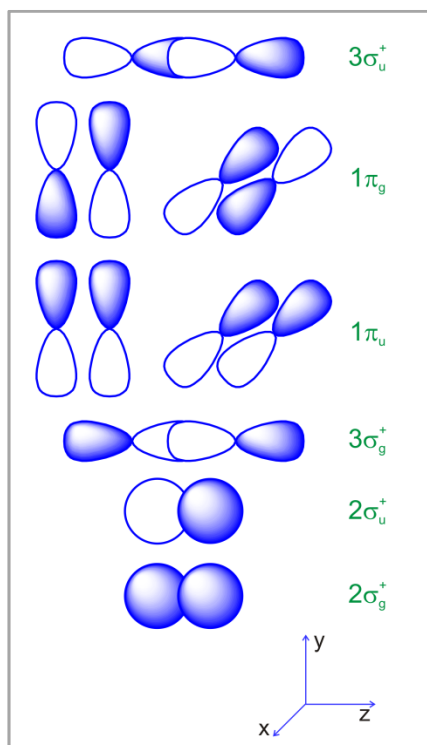
a

$$\phi(2\sigma_u^+) = \psi(2s)_A - \psi(2s)_B \quad (1.2)$$

dolní indexy A a B odkazují na 2 atomy, které tvoří molekulu. K zjednodušení rovnic se předpokládá, že vlnové funkce jsou normalizovány, ačkoli normalizační faktory jsou v nich opomenuty. Rovnice se používají, aby naznačily, které AO přispívají k molekulovým orbitalům.

Vazebná kombinace (rovnice 1.1) se v rámci grupy symetrie $D_{\infty h}$ transformuje podle neredukovatelné reprezentace σ_g^+ . Před symbolem symetrie píšeme 2, abychom tento molekulový orbital odlišili od vazebného MO, který je tvořen kombinací 1s AO a má stejnou symetrii. To platí i pro protivazebnou kombinaci (rovnice 1.2).

2.8.2. Klasifikace MO vytvořených z 2p orbitalů



Obr. č. 2: Lineární kombinace AO

$$\phi(3\sigma_g^+) = \psi(2p_z)_A + \psi(2p_z)_B \quad (1.3)$$

$$\phi(3\sigma_u^+) = \psi(2p_z)_A - \psi(2p_z)_B \quad (1.4)$$

$$\phi(1\pi_u) = \psi(2p_x)_A + \psi(2p_x)_B; \psi(2p_y)_A + \psi(2p_y)_B \quad (1.5)$$

$$\phi(1\pi_g) = \psi(2p_x)_A - \psi(2p_x)_B; \psi(2p_y)_A - \psi(2p_y)_B \quad (1.6)$$

Molekulový orbital $\phi(3\sigma_g^+)$ je vazebný a je v pořadí rostoucí energie orbitalů typu σ_g^+ třetí, proto je v jeho označení 3. Orbital $\phi(3\sigma_u^+)$ je protivazebnou kombinací dvou $2p_z$ orbitalů a je v pořadí rostoucí energie orbitalů typu σ_u^+ třetí. Orbitály π_g a π_u jsou oba dvakrát degenerovány (π_u kombinace je vazebná;

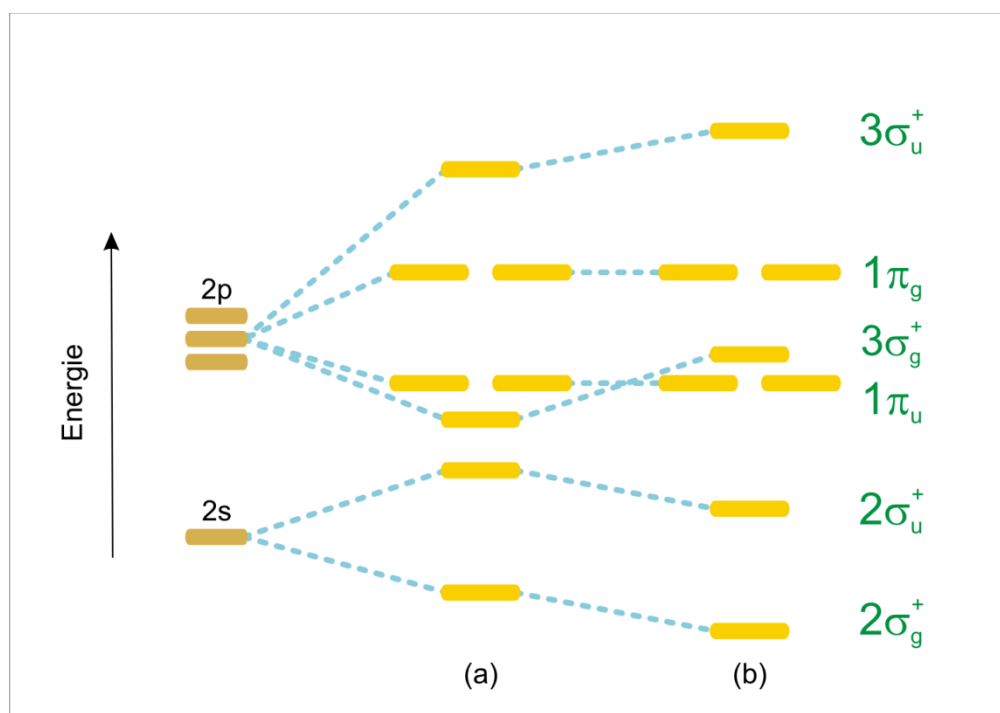
π_g protivazebná). Oba mají předponu 1, protože jsou to orbitály svého druhu s nejnižší energií.

V dalších sekcích diskuze o vazbě E_2 molekul jsou orbitály označeny jejich symboly symetrie.

Číslo před tímto symbolem udává pořadí MO ve smyslu rostoucí energie.

2.9. Diagram molekulových orbitalů E₂ molekul

Obrázek č. 3 je schématem relativních energií molekulových orbitalů E₂ molekul, společně s atomovými orbitaly, z kterých molekulové orbitaly vznikly. Boční překrytí, vedoucí k tvorbě π orbitalů, není tak efektivní jako překryv v ose, jenž charakterizuje tvorbu σ orbitalů. Pro danou meziatomovou vzdálenost je překryvový integrál symetrie σ obecně vyšší než překryvový integrál symetrie π mezi 2 orbitaly. Následkem je, že vazebná stabilizace a protivazebná destabilizace spojená s π orbitaly je podstatně menší než ta spojená se σ orbitaly. To vysvětluje rozdíly energie mezi σ a π orbitaly, které vznikají z 2p atomových orbitalů E atomů. Pořadí energií orbitalů E₂ molekul podle obr. 3-a (platí pro O₂, F₂ a Ne₂) je závislé na předpokladu, že rozdíl v energii mezi 2p a 2s atomovými orbitaly je dostatečný k tomu, aby zabránil interakci mezi MO. V obrázku 3-b (platí pro Li₂ – N₂) jsou možné interakce mezi molekulovými orbitaly stejné symetrie, což má za následek rozdílné pořadí zaplňování elektrony. Tento efekt je důležitější, jestliže je mezera mezi 2p-2s energiemi relativně malá.

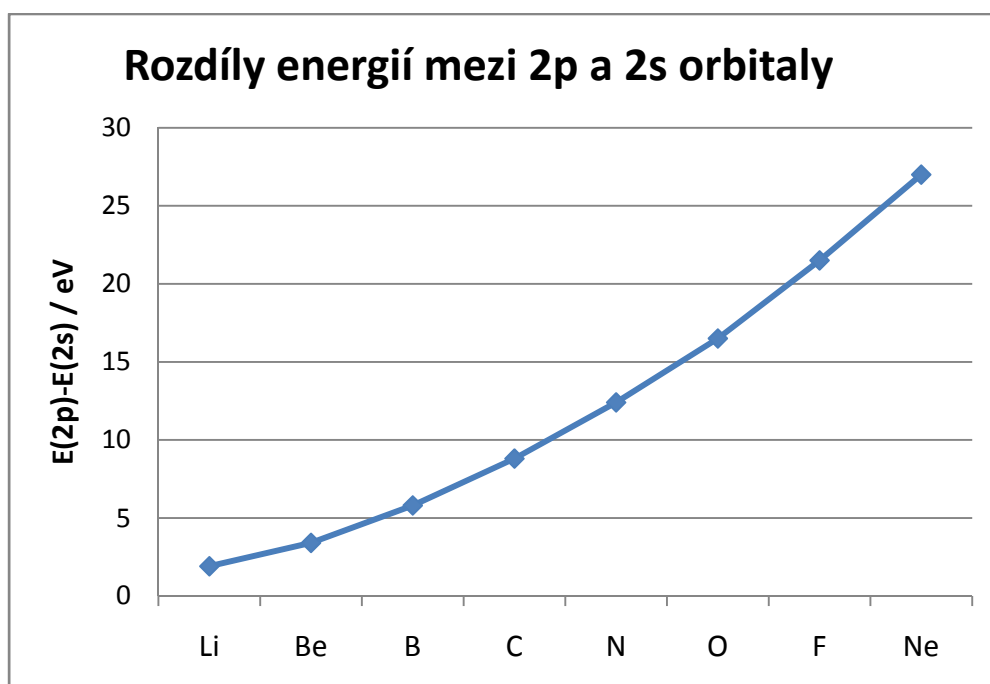


Obr. č. 3: schéma relativních energií MO; a) O₂, F₂, Ne₂; b) Li₂ – N₂

Pokud dva molekulové orbitaly mají stejnou symetrii, jako třeba $2\sigma_g^+$ a $3\sigma_g^+$, mohou interagovat za vytvoření lineárních kombinací. Výsledné kombinace mají stále stejnou

symetrii (zachovávají označení), ale nižší orbital se stabilizuje na úkor vyššího. Taková interakce je také možná u $2\sigma_u^+$ a $3\sigma_u^+$ orbitalů. Rozsah takové interakce je určen rozdílem energií mezi dvěma přispěvateli. Pokud je rozdíl energií mezi 2p a 2s atomovými orbitaly dostatečně malý, interakce mezi $2\sigma_g^+$ a $3\sigma_g^+$ orbitaly může být tak rozsáhlá, že způsobí, že horní orbital $3\sigma_g^+$ bude mít větší energii než je energie $1\pi_u$. Tento efekt je zobrazen na obr. č. 3-b.

Rozsah rozdílu energií 2p-2s se mění v řadě prvků druhé periody (Li – Ne), jak je ukázáno na grafu č. 1. Mezery mezi energiemi u prvků od lithia k dusíku jsou dostatečně malé, aby umožnily významnou interakci $2\sigma_g^+$ a $3\sigma_g^+$ - viz obr. 3-b, která je důležitá k určení elektronové konfigurace Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 a N_2 . Podle obrázku 2a se určuje elektronová konfigurace molekul O_2 , F_2 a Ne_2 , protože rozdíly energií mezi 2p a 2s atomovými orbitaly u O, F a Ne jsou dostatečně velké, aby zabránily interakci mezi molekulovými orbitaly. Elektronová konfigurace diatomických molekul se tvoří podle výstavbového principu, s příslušným pořadím podle vhodné části obr. 3.



Interakce mezi molekulovými orbitaly stejné symetrie má významné důsledky pro všechny systémy, kde nastává. Je možné provést energetické vyrovnání původních atomových orbitalů (známé jako hybridizace) dříve, než jsou vytvořeny molekulové orbitaly. Oba přístupy dávají stejný výsledek pro příspěvky atomových orbitalů k molekulovým.

2.10. Řád vazby

Řád vazby je veličina, jejíž hodnotu zjistíme podle vztahu: (počet vazebných elektronů – počet protivazebných elektronů) / 2. Nejčastěji nabývá hodnot 0, ½, 1, až do 3, avšak v některých případech i více. Přibližně udává sílu vazby: 0 = vazba neexistuje, 3 = běžně nejsilnější vazba.

3. Metodika

3.1. Amsterdam Density Functional (ADF)

ADF je kvantově chemický programový balík, který může počítat nejrůznější vlastnosti molekul. Jeho podstatou je řešení Schrödingerovy rovnice metodou hustotního funkcionálu (DF). Uživatelé programu nabízejí značný výběr nejenom toho, co se může vypočítat, ale i různých variant výpočtů, s volitelnou přesností popisu a numerického výpočtu. Profesionální využití ADF, stejně jako podobných programových systémů, vyžaduje podrobné studium. I chemik, který se nechce příliš věnovat teorii, však může pomocí ADF poměrně snadno získat cenné údaje o struktuře molekul. Znamená to, že uživatel použije osvědčené nastavení výpočtů dle pokynů autorů.

V případě těchto výpočtů šlo zejména o volbu formy hustotního funkcionálu (kvantitativní matematicko-fyzikální způsob vyjádření a výpočtu), který program používá při řešení Schrödingerovy rovnice pro výpočet výměnné a korelační energie elektronů. Funkcionál hustoty má vždy lokální část (LDA - Local Density Approximation - postihuje jen blízké okolí elektronu). Pro řadu vlastností molekul, např. geometrie, poskytuje již toto zjednodušení výsledky, které se dobře shodují s experimentem. Jiné vlastnosti molekul, třeba energetické parametry, však vyžadují podrobnější zahrnutí dalších vlivů. Pak se k LDA musí přidat takzvaná GGA část (Generalized Gradient Approximation), která zohlední vzdálenější okolí elektronu zahrnutím toho, jak prudkým změnám v okolí elektronu dochází. Pro ještě přesnější výpočty ADF nabízí možnost dalších upřesňujících korekcí. Specialisté mohou volit desítky kombinací s ohledem na počítanou vlastnost.

Pro výpočet mezijaderných vzdáleností a vlnočtu dinukleárních molekul byla v tomto přehledu použita LDA aproximace. K výpočtu podkladů pro interakční diagramy (ID) jsme použili funkcionál, který je založen na potenciálu s označením SAOP (Statistical Average of Orbital Potentials). Tato volba je odůvodněna tím, že SAOP poskytuje hodnoty ionizačních energií (přibližně energií MO) ve velmi dobré shodě s experimentem. Na webu <http://www.scm.com> lze najít podrobnou dokumentaci k ADF, která obsahuje mnoho odkazů do původní literatury. Hlavním cílem tohoto přehledu je především kvalitativní vysvětlení konstrukce interakčních diagramů, jakožto základního schématu k vytváření

molekulových orbitalů z menších částí a zejména vytvoření grafické reprezentace molekulových orbitalů. K tomuto účelu není volba konkrétního tvaru použitého funkcionálu hustoty důležitá.

3.2. Izoplocha

Izoplocha, pomocí které znázorňujeme orbital, je plocha v 3D prostoru, na níž tento orbital nabývá stejné absolutní hodnoty. Různá znaménka orbitalu se vyjadřují různou barvou izoplochy. Analogií izoplochy v 2D prostoru je izolinie (např. vrstevnice na mapě). K zobrazení MO všech molekul jsem kvůli zabránění ořezu obrázků zvolil postupně 3 hodnoty izoploch. Se zvětšující se hodnotou izoplochy se znázorněné MO zmenšují. Pro $2\sigma_g^+$, $2\sigma_u^+$, $3\sigma_g^+$ a oba $1\pi_u$ jsem použil hodnotu 0,045, pro oba $1\pi_g$ 0,05 a pro $3\sigma_u^+$ MO 0,06.

4. Praktická část

4.1. Výpočty

Po seznámení s programem ADF jsem provedl několik základních výpočtů délky vazby diatomických molekul a některých jejich iontů (tab. 1) a porovnal je s experimentálními daty.

Molekula	Vypočtené hodnoty ADF / pm	Experimentální hodnoty / pm	Odchylka / %
Li ₂	269,40	267,3	0,8
Be ₂	-	-	-
B ₂	160,7	159,0	1,1
C ₂	126,6	124,3	1,9
N ₂	109,5	108,8	0,7
N ₂ ⁺	110,4	111,6	1,1
N ₂ ⁻	119,0	119,0	0,0
O ₂	120,9	120,7	0,1
O ₂ ⁺	111,5	112,0	0,4
O ₂ ⁻	134,9	132,0	2,2
O ₂ ²⁻	161,6	149,0	8,5
F ₂	139,4	141,2	1,3
Ne ₂	-	-	-

Tabulka 1: Délka vazeb diatomických molekul; použitý funkcionál LDA

Na základě předchozích výpočtů jsem provedl výpočet vlnočtů molekulových vibrací (tab. 2). Vzhledem k neznalosti experimentálních dat u iontů jsem tyto hodnoty neuvedl. Všechny vypočtené hodnoty odpovídají experimentálním údajům na úrovni přesnosti, kterou poskytují kvalitní, standardní kvantově chemické výpočty. Energie HOMO je podle Koopmansova teorému rovna první ionizační energii molekul. I zde nastává dobrá shoda výpočtu a experimentu (tab. 2).

Molekula	První ionizační energie		Vlnočet	
	Vypočtené hodnoty / eV	Experimentální hodnoty / eV	Vypočtené hodnoty / cm ⁻¹	Experimentální hodnoty / cm ⁻¹
Li ₂	4,90	5,11	342,00	351,43
Be ₂	-	-	-	-
B ₂	8,76		1038,00	1051,3
C ₂	12,18	11,43	1968,00	1854,71
N ₂	15,19	15,58	2394,00	2358,58
O ₂	10,83	12,07	1595,00	1580,00
F ₂	15,79	15,70	1047,00	916,64
Ne ₂	-	-	-	-

Tabulka 2: První ionizační energie (SAOP) a vlnočty (LDA)

4.2. Elektronová konfigurace homonukleárních diatomických molekul

Elektronová konfigurace homonukleárních diatomických molekul druhé periody a některých jejích iontů je uvedena v následující tabulce:

Molekula / iont	2σ _g ⁺	2σ _u ⁺	3σ _g ⁺	1π _u	1π _g	3σ _u ⁺
Li ₂	2					
Be ₂	2	2				
B ₂	2	2		2		
C ₂	2	2		4		
N ₂	2	2	2	4		
N ₂ ⁺	2	2	1	4		
N ₂ ⁻	2	2	2	4	1	
O ₂	2	2	2	4	2	
O ₂ ⁺	2	2	2	4	1	
O ₂ ⁻	2	2	2	4	3	
O ₂ ²⁻	2	2	2	4	4	
F ₂	2	2	2	4	4	
Ne ₂	2	2	2	4	4	2

Tabulka 3: elektronová konfigurace diatomických molekul a jejich iontů

Čtyři elektrony obsazující 1σ_g⁺ a 1σ_u⁺ orbitály nejsou uvedené. Interakce 1s orbitalů atomů jsou minimální a jsou prakticky nevazebné. Nepatrný vazebný charakter dvou elektronů

obsazujících $1\sigma_g^+$ je zrušen nepatrným protivazebným charakterem dvou elektronů obsazujících $1\sigma_u^+$.

4.3. Li_2

Elektronová konfigurace molekuly Li_2 je zobrazena na diagramu č. 1. Na obr. č. 4 jsou zobrazeny MO dilithia. Tato molekula existuje v plynném skupenství při vysokých teplotách, má disociační energii 107 kJ/mol a délku vazby 267,3 pm. Kvůli existenci pouze 2 vazebných elektronů v $2\sigma_g^+$ orbitalu má pochopitelně slabou a dlouhou vazbu. Řád vazby je 1. Čtyři 1s elektrony nemají vazebný efekt, spíše značně přispívají k vzájemným odpuzováním. Elektronová afinita atomu lithia je 59.8 kJ/mol – to znamená, že jaderný náboj +3e není velmi účinný v přitahování elektronů. Dalším důkazem slabé účinnosti jaderného náboje je nízká první ionizační energie atomu lithia 5,39 eV. Běžný stav (termodynamicky stabilnější) lithia je kovový stav, který neobsahuje jednotlivé molekuly, ale je uspořádán do kovové mřížky.

ID pro molekulu Li_2 je pro interakci 2s AO zidealizovaný. Jedná se o výjimku – vazebný ($2\sigma_g^+$) MO má podle experimentálního měření vyšší ionizační energii než 2s AO.

4.4. Be_2

Elektronová konfigurace molekuly Be_2 (viz diagram č. 2) by byla $(2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2$ se dvěma vazebnými elektrony, jejichž působení je vyvážené dvěma protivazebnými elektrony. Molekulové orbitály Be_2 jsou zobrazeny na obrázku č. 5. Vazebný řád této molekuly je 0, a proto tato molekula v této konfiguraci neexistuje. Elementární beryllium existuje v pevné formě s kovovou mřížkou.

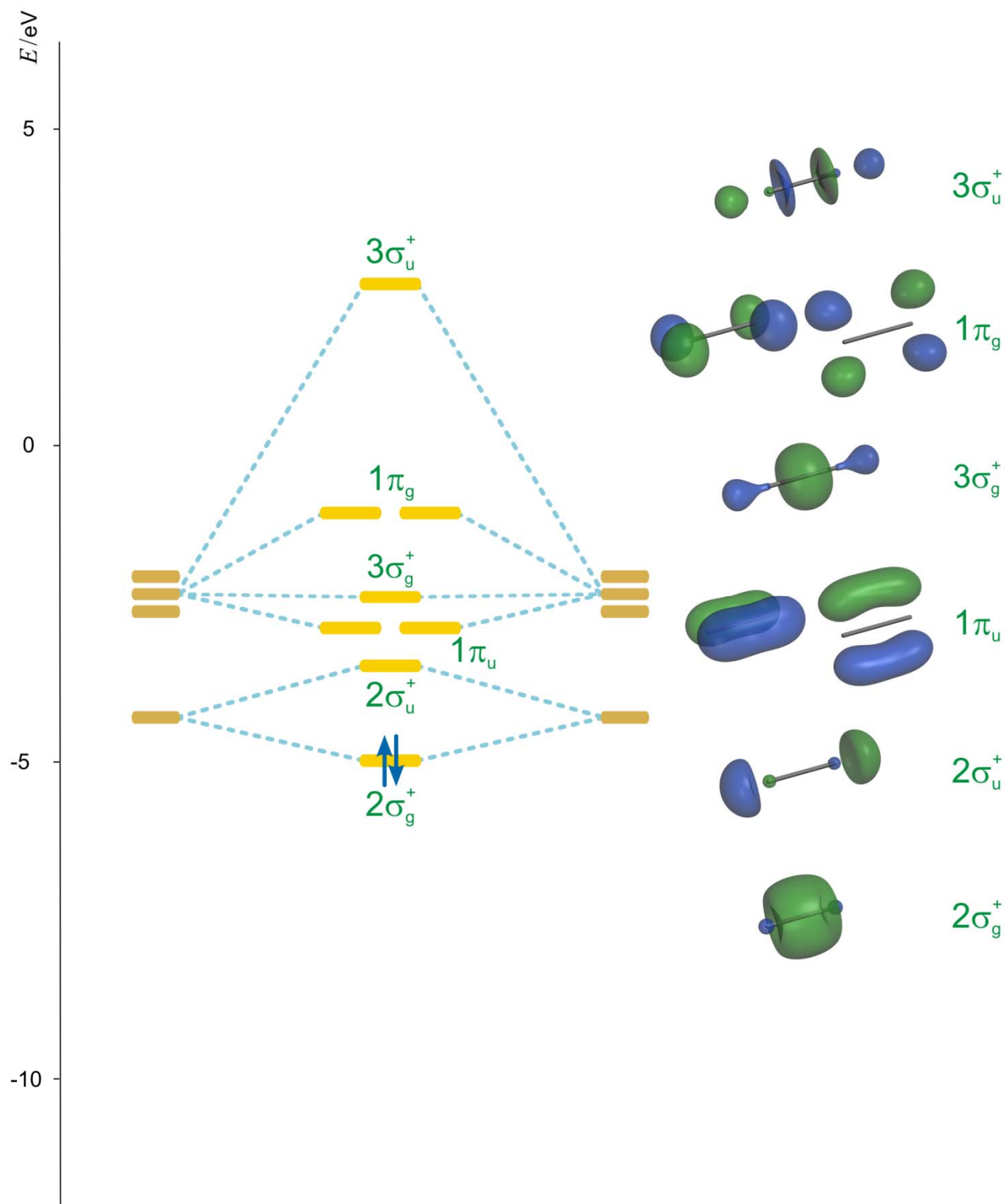
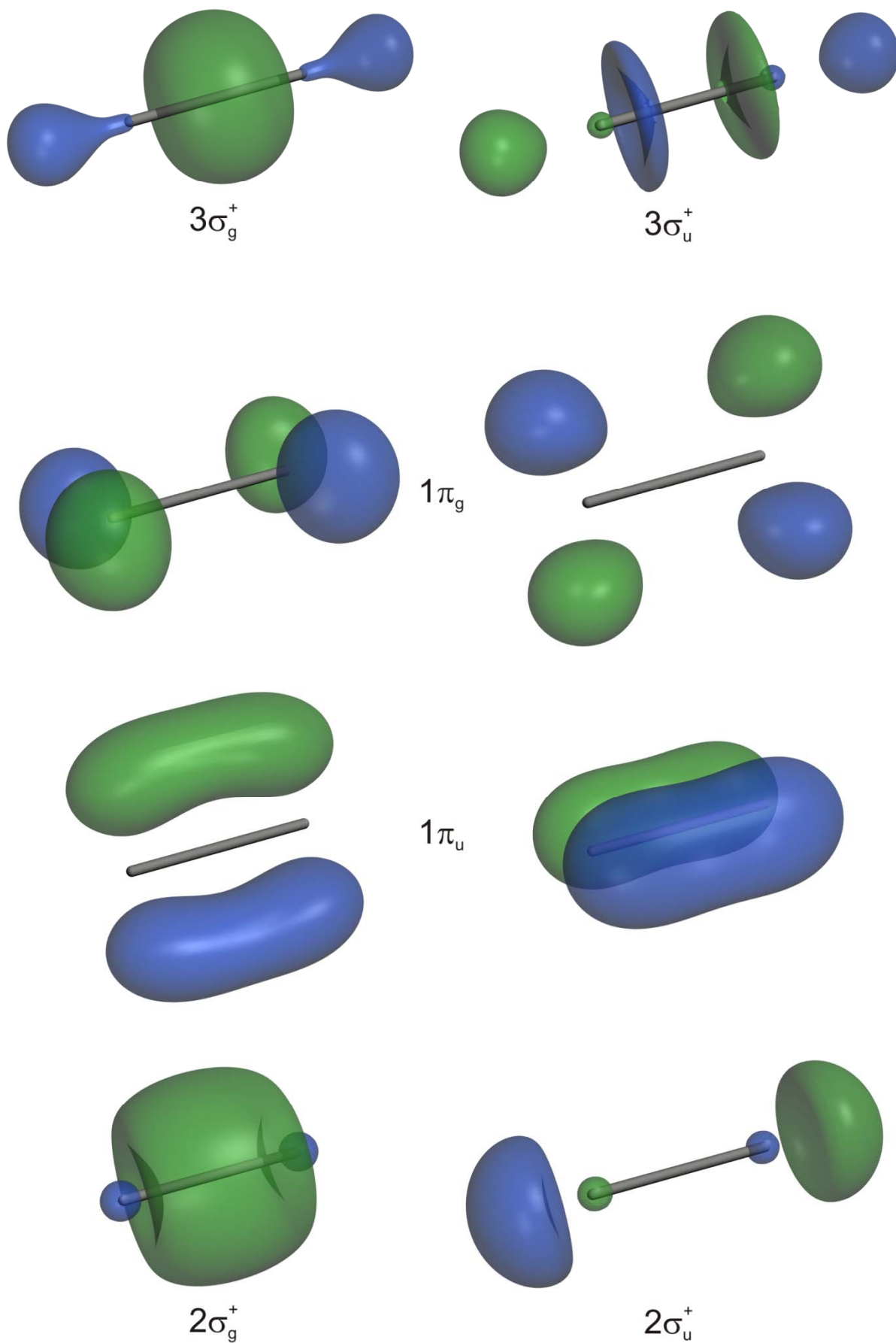


Diagram č. 1
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitaly Li_2



Obr. č. 4: Valenční molekulové orbitály Li_2

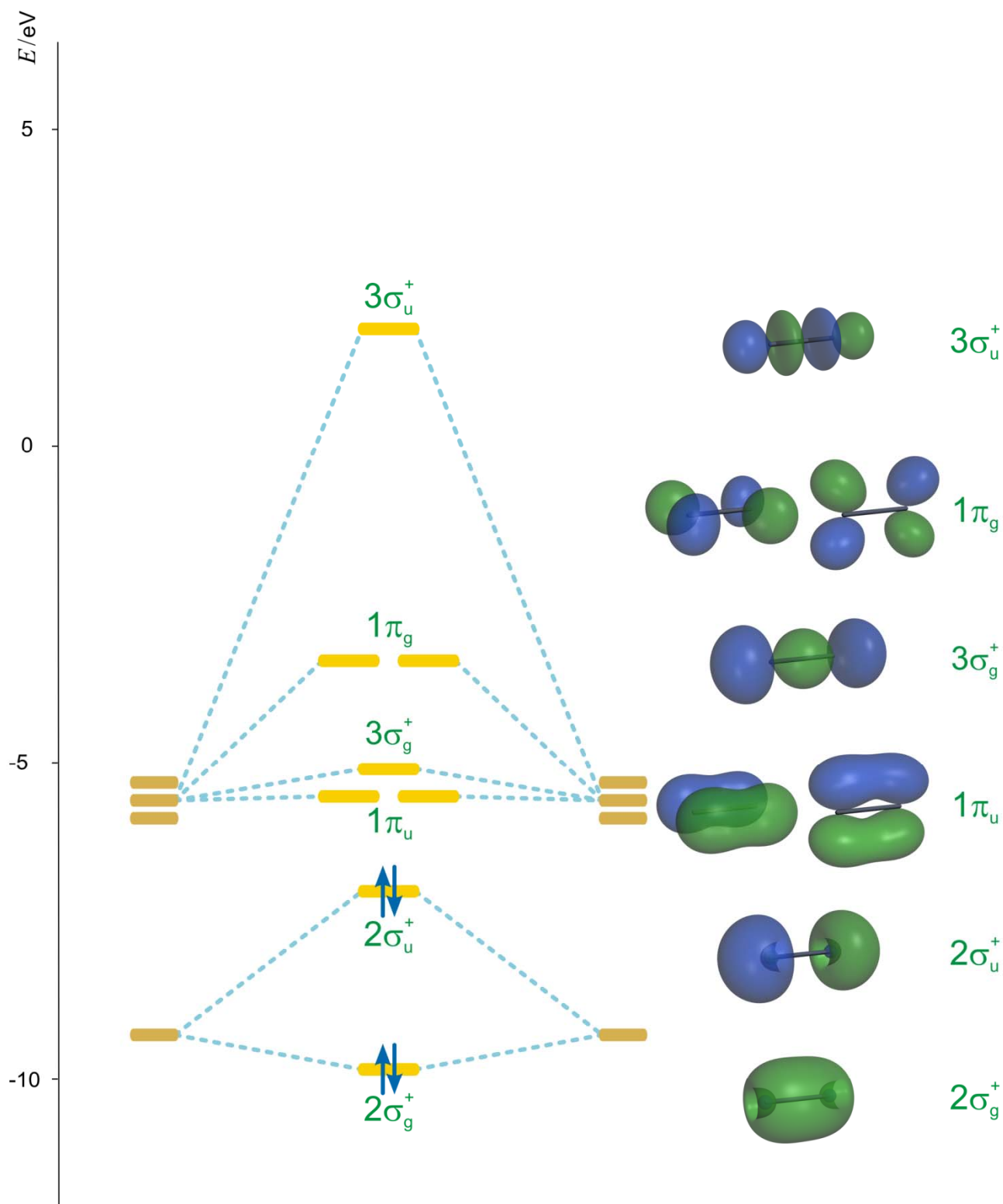
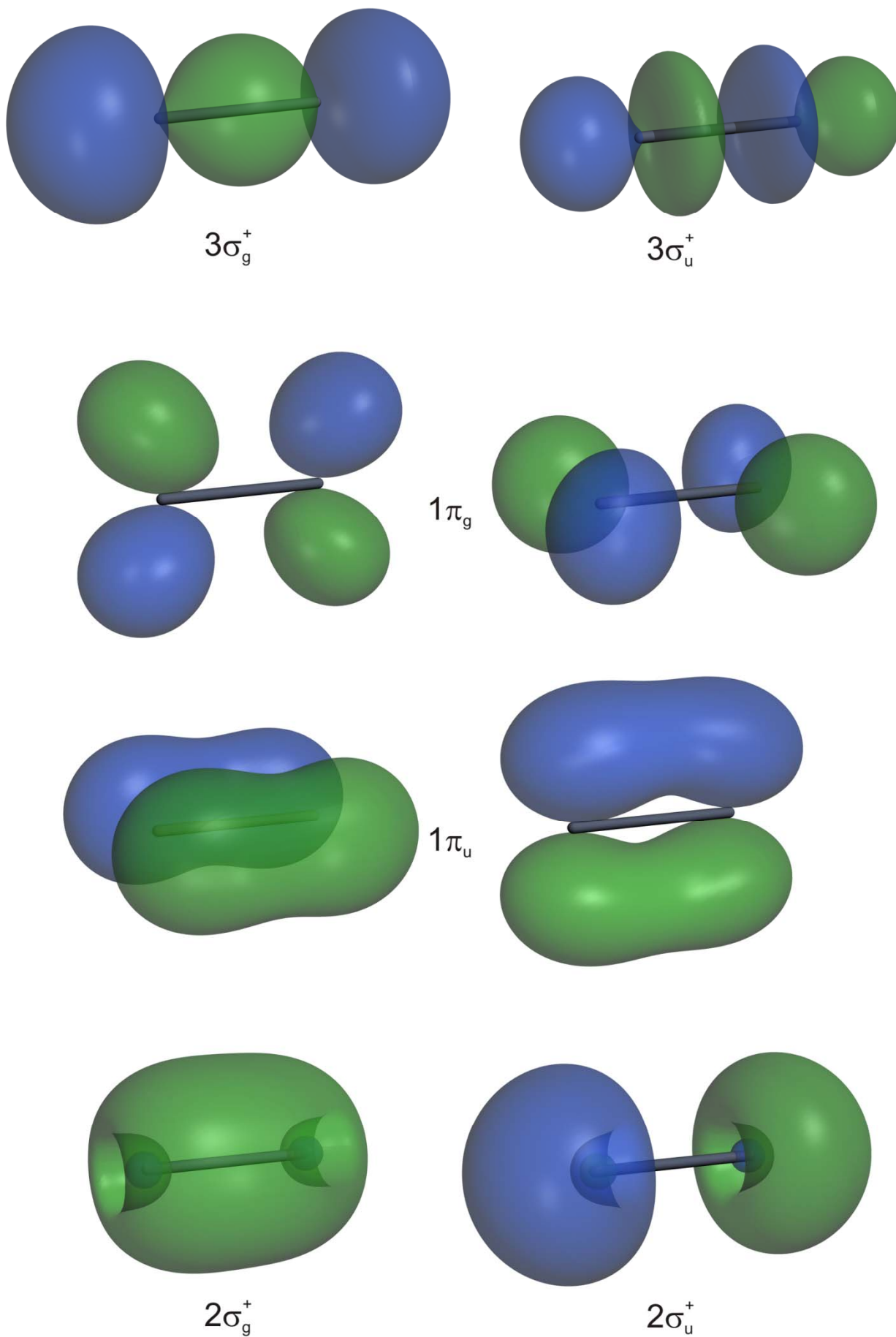


Diagram č. 2
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitály (neexistující) Be_2



Obr. č. 5: Valenční molekulové orbitály neexistují molekuly Be₂

4.5. B₂

Molekula B₂ přechodně existuje v plynné formě a má disociační energii 291 kJ/mol a délku vazby 159 pm. Její elektronová konfigurace je uvedena v diagramu č. 3, MO na obrázku č. 6. První ionizační energie boru 8,3 eV naznačuje, že náboj jádra je značně efektivnější než u lithia a proto je u boru oproti lithiu poněkud silnější a kratší vazba. Dva páry σ elektronů nemají žádný vazebný vliv. Vliv na stability vazby mají pouze dva elektrony obsazující $1\pi_u$ orbitaly. $1\pi_u$ hladina je dvakrát degenerována, což znamená, že k jejich obsazení se používá Hundovo pravidlo. Každý z těchto orbitalů je podle Hundova pravidla obsazen jedním elektronem se stejnou orientací spinu. Pokud za vazbu pokládáme pár vazebných elektronů, je vazba v molekule B₂ tvořena dvěma polovinami různých jednoelektronových π vazeb, tedy dvěma polovičními π -vazbami. Řád vazby je 1.

Důkazem výše uvedeného popisu vazby B₂ je pozorování, při kterém bylo zjištěno, že tato molekula je paramagnetická – vlastnost spojená s jedním, nebo více nepárovými elektrony se shodným spinem. Právě experimentálně potvrzená existence dvojice nespárovaných elektronů je dobrým důkazem správnosti kvalitativní teorie MO, která dokáže zdůvodnit pořadí MO. Historicky je zajímavé to, že paramagnetismus molekuly B₂ nebyl předem teoreticky předpovězen. Teprve experiment vyvolal revizi dřívější představy o charakteru vazby v molekule B₂.

V případě diboru důkazy o přítomnosti nepárových elektronů pochází z elektronové spinové rezonance (ESR) spektra. Základy této metody závisí na rozdílu energie nepárového elektronu, když je vystaven magnetickému poli. Elektronový spin je orientován buď ve směru použitého pole, nebo proti němu. Rozdíl v energiích mezi dvěma kvantovými orientacemi odpovídá energiím radiofrekvenčních fotonů. U spárovaných elektronů ESR neobdrží žádný signál, protože spárovaný elektron nemůže změnit svůj spin bez porušení Pauliho principu vylučnosti.

Elementární bor existuje v pevném skupenství v několika alotropních formách. Všechny, které byly podrobně charakterizovány X-ray difrakcí, obsahují ikosaedrické B₁₂ jednotky, které jsou základem většiny klastrů boru.

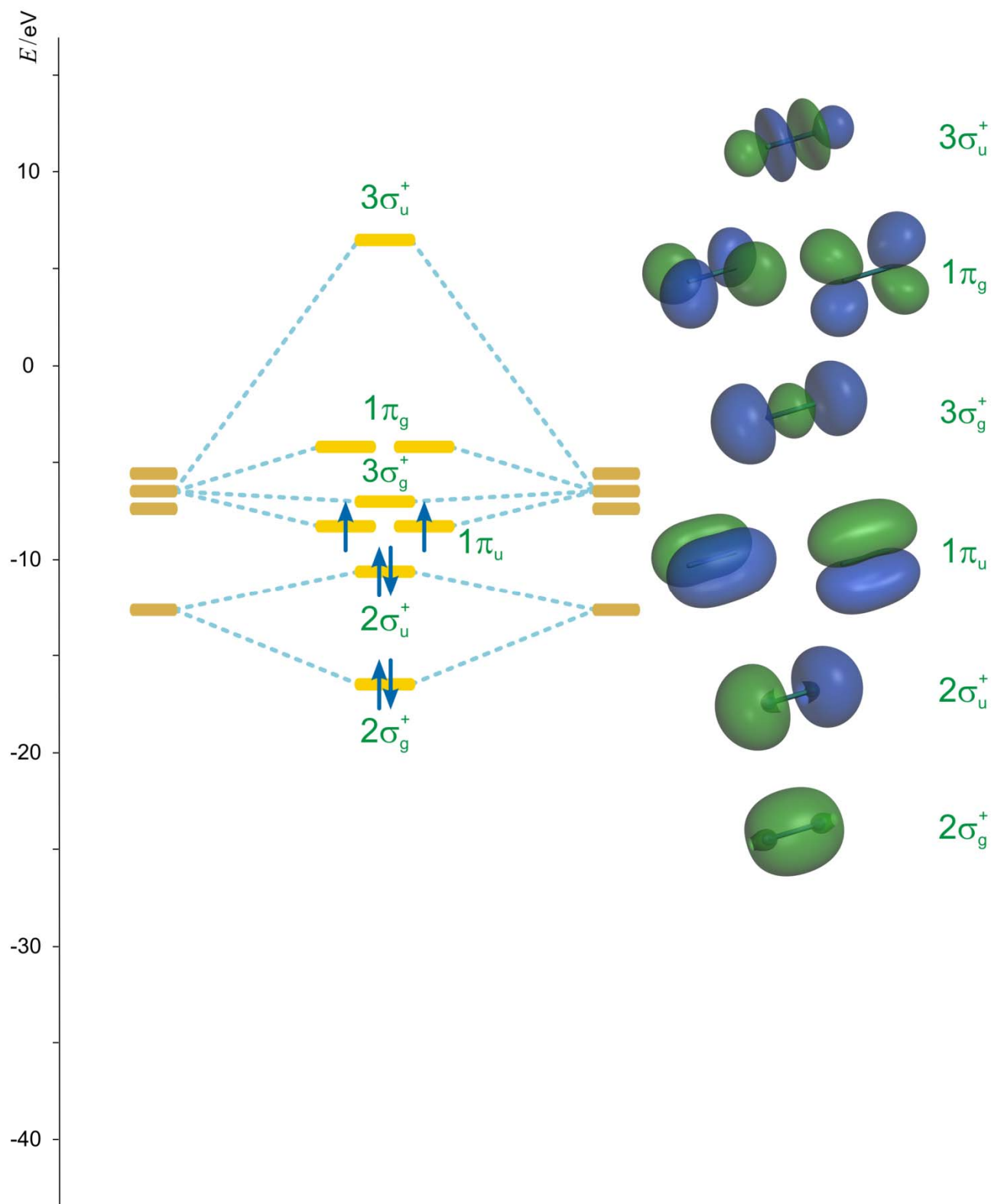
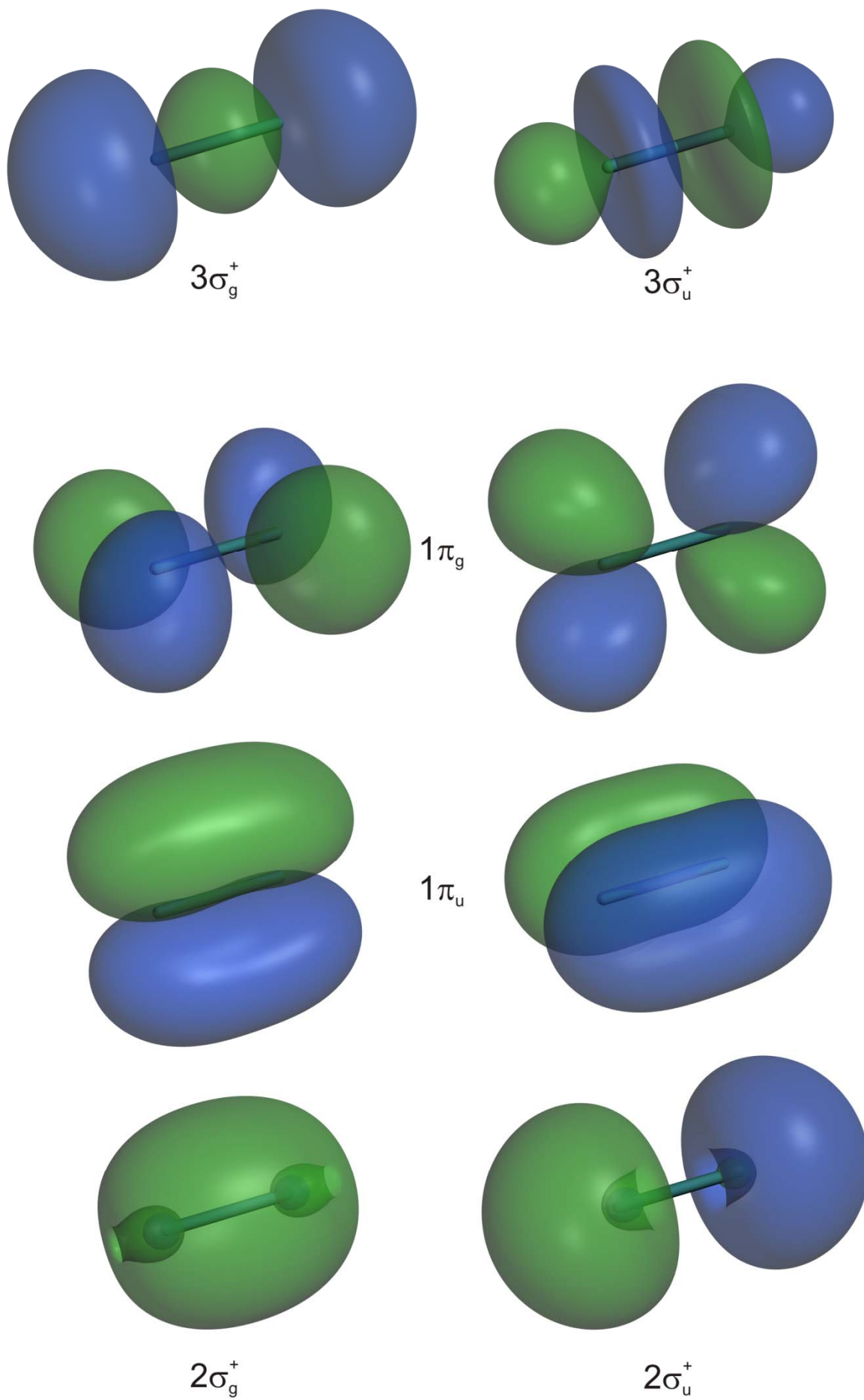


Diagram č. 3
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitály B_2



Obr. č. 6: Valenční molekulové orbitály B_2

4.6. C₂

Elektronová konfigurace molekuly C₂ je zobrazena v diagramu č. 4, MO jsou na obrázku č. 7. Tato molekula přechodně vzniká při hoření uhlovodíků v kyslíkové atmosféře, kde je odpovědná za modré zabarvení plamene. Disociační energie je 590 kJ/mol a délka vazby 124,3 pm. Řád vazby je 2, protože oba $1\pi_u$ orbitaly jsou zcela zaplněné. Vazba je velmi netypická: atomy jsou vázány dvěma π -vazbami, ale žádnou σ vazbou. C₂ má dvakrát více vazebných elektronů než B₂, a proto má molekula C₂ přibližně dvojnásobnou disociační energii než molekula B₂. Vazebná energie molekuly C₂ je jen o málo nižší než průměrná energie C=C vazby (612 kJ/mol) v organických molekulách (tedy dohromady jedné σ a jedné π vazby) a podstatně vyšší než průměrná vazebná energie jednoduché C-C vazby (348 kJ/mol). Experimentálně bylo zjištěno, že molekula C₂ není paramagnetická, což potvrzuje pořadí orbitalů vyplývající z teorie MO. Zajímavé na molekule C₂ je, že i když je její disociační energie daleko větší než disociační energie F₂, existuje pouze přechodně. I to lze vysvětlit pomocí MO. Molekula C₂ má totiž LUMO, který leží energeticky velmi nízko, což vede k vysoké reaktivitě molekuly C₂. Nestabilita zde není dána tím, že by molekuly držela málo (slabou silou) pohromadě, ale tím, že velmi snadno reaguje s jinými molekulami, od kterých primárně přijímá elektrony do nízko položeného, snadno přístupného LUMO.

Elementární uhlík existuje ve formě alotropních diamantů, grafitu a několika nedávno objevených klastrů, známých jako fullereny (např. C₆₀).

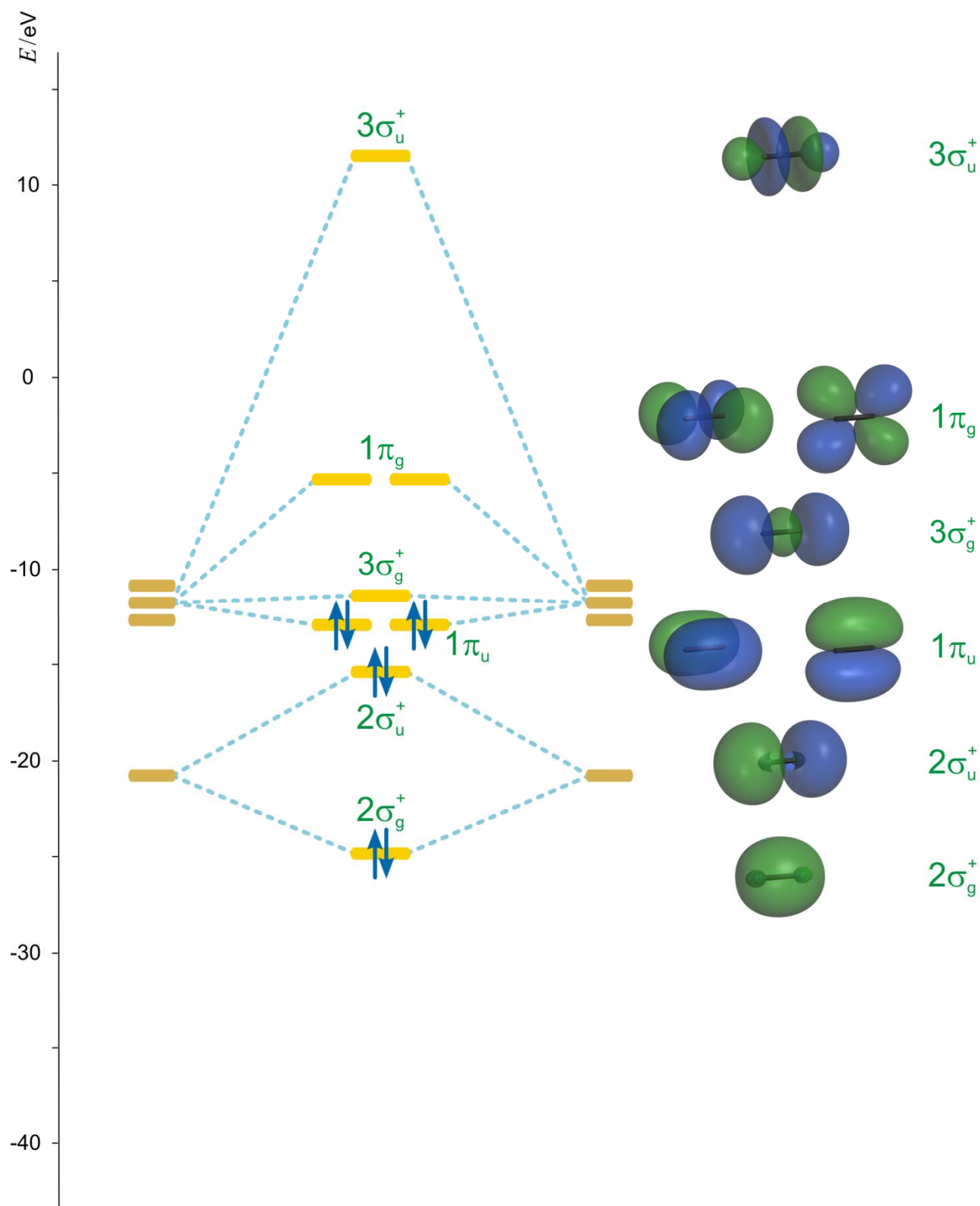
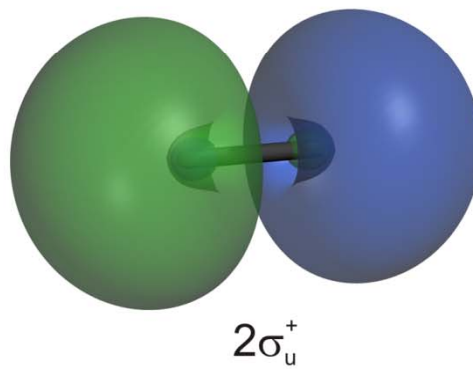
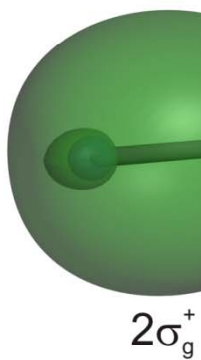
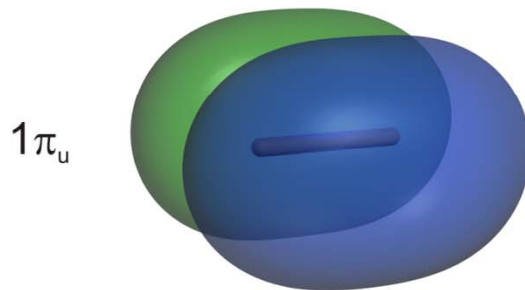
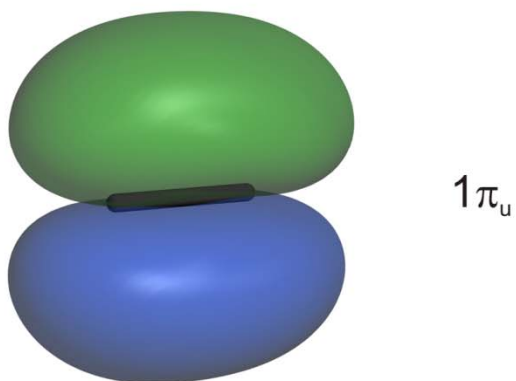
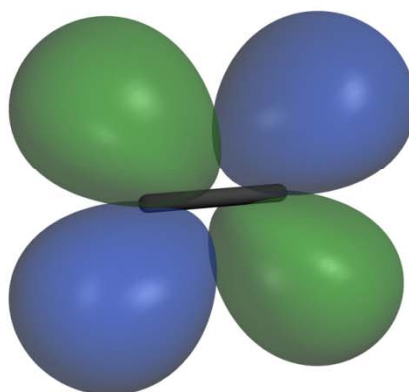
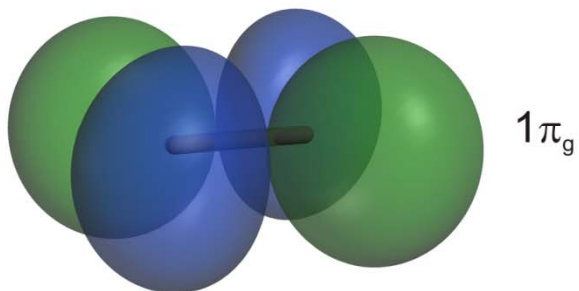
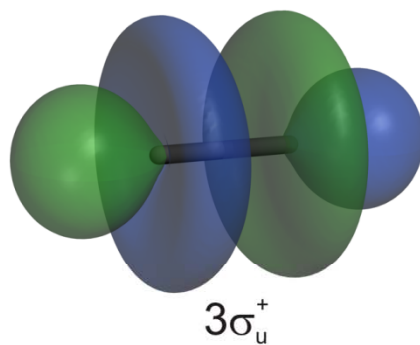
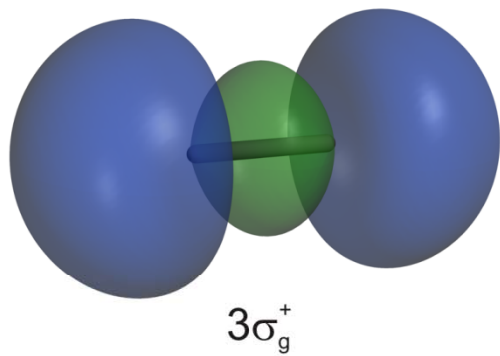


Diagram č. 4
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitaly C_2



Obr. č. 7: Valenční molekulové orbitály C_2

4.7. N₂

V molekule dusíku elektrony obsazují $3\sigma_g^+$ orbital. Řád vazby je 3: jeden σ pár + dva π páry. Elektronová konfigurace (viz diagram č. 5) odpovídá velmi vysoké disociační energii (942 KJ/mol) a velmi krátké vazbě 108,8 pm. MO dinitrogenu jsou zobrazeny na obr. č. 8. Dusík je po molekule vodíku prvním prvkem (podle zvyšujícího se atomového čísla), který se běžně vyskytuje ve stavu dinukleární molekuly. Je chemicky inertní vůči oxidaci a redukci, ochotně se účastní tvorby komplexů jako ligand, např. v komplexu $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$. Velmi silná vazba je spojena s nadměrným počtem šesti vazebných elektronů společně s lepší efektivností jaderného náboje, než je tomu u uhlíku.

4.7.1. N₂⁺

Ionizace molekuly dusíku na N_2^+ způsobí snížení řádu vazby na 2,5 s následným oslabením (disociační energie 841 KJ/mol) a prodloužením vazby (111,6 pm) oproti molekule N_2 , avšak efekt není příliš velký. Odstraněný elektron pochází z $3\sigma_g^+$ orbitalu, který je kvůli důsledku interakce s $2\sigma_g^+$ orbitalem pouze mírně vazebný.

4.7.2. N₂⁻

Molekulu N_2^- dostaneme přidáním elektronu do protivazebného $1\pi_g$ orbitalu molekuly dusíku, u kterého nedochází k žádným interakcím. Řád vazby je poté jako u N_2^+ 2,5. Přidání elektronu však způsobí, že vazba v N_2^- je významně slabší a delší než je tomu u N_2^+ . (disociační energie N_2^- je 765 kJ/mol a délka vazby 119 pm).

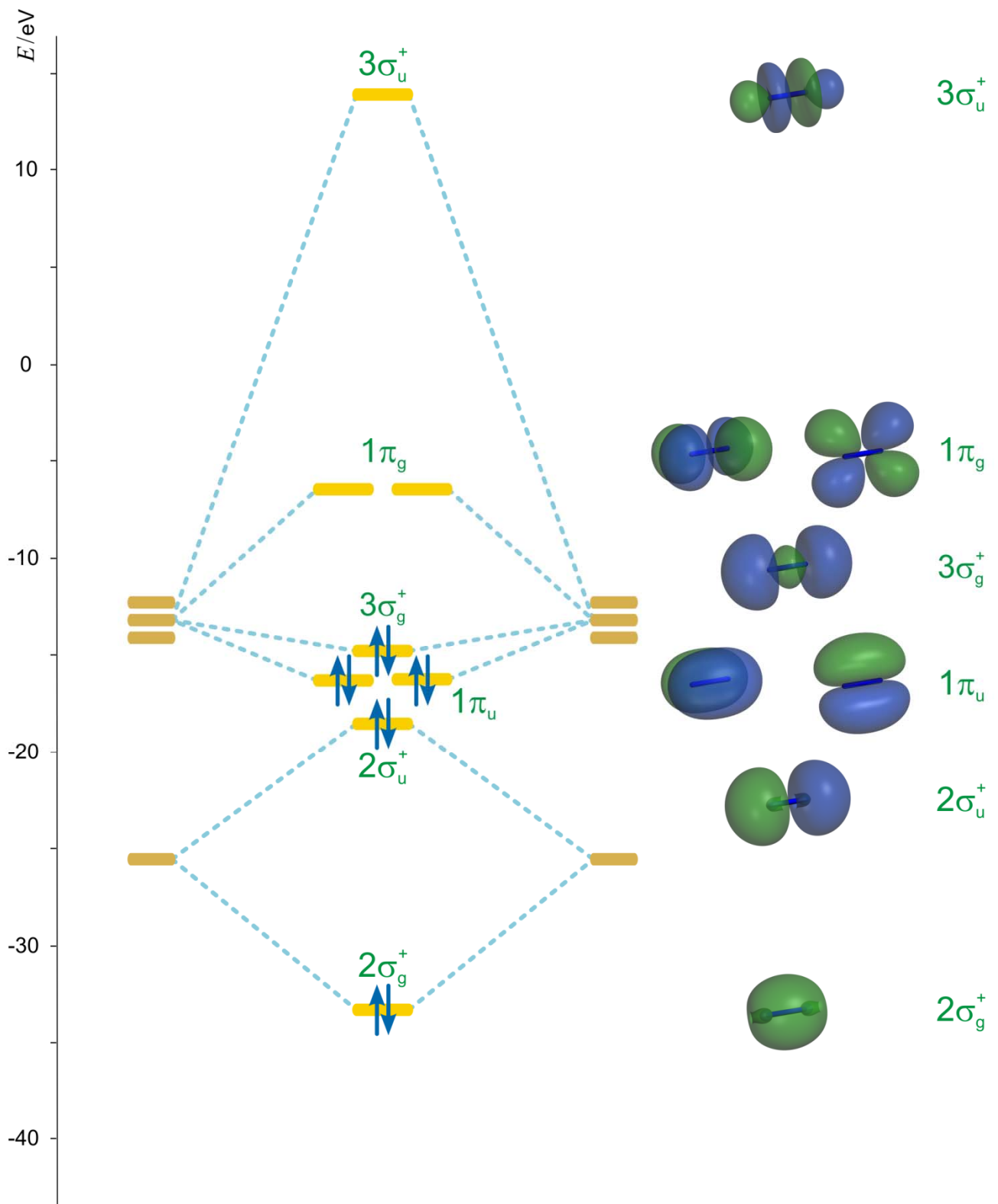
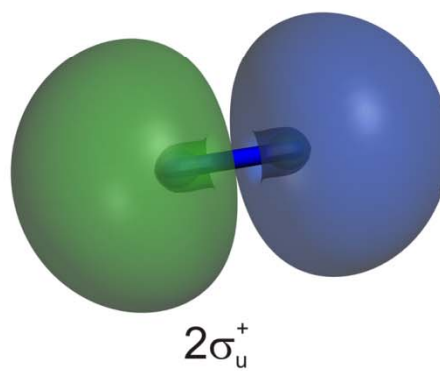
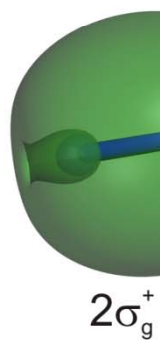
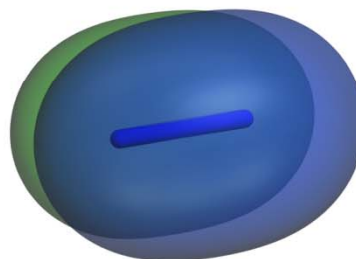
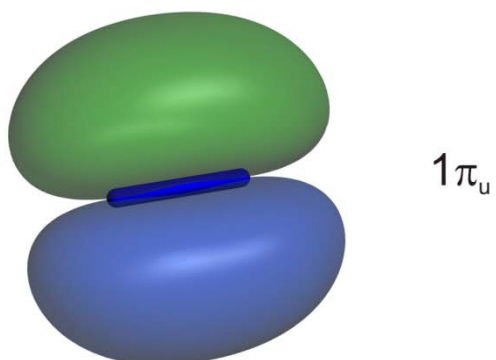
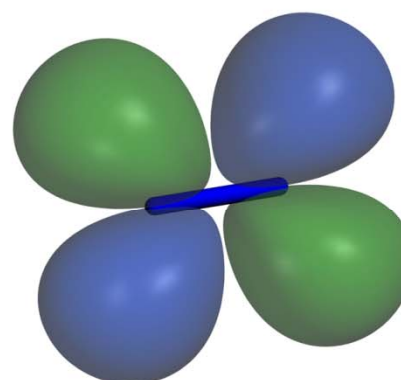
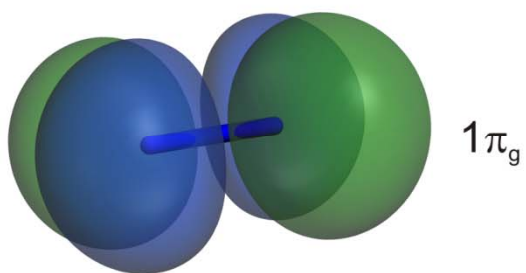
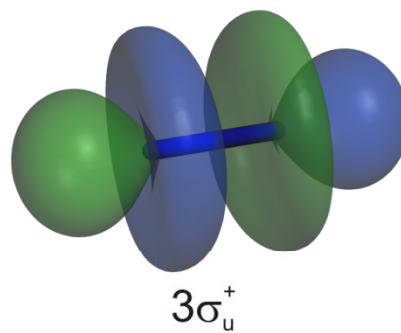
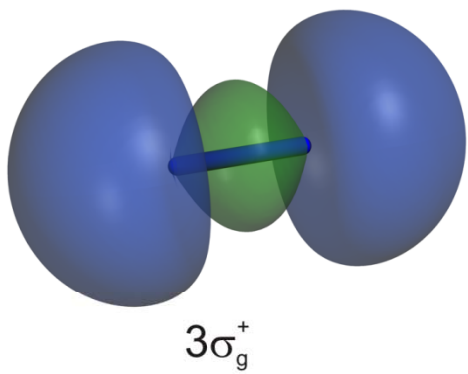


Diagram č. 5
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitaly N_2



Obr. č. 8: Valenční molekulové orbitály N_2

4.8. O₂

Molekula kyslíku se běžně vyskytuje ve stavu dinukleární molekuly O₂. Elektronová konfigurace molekuly O₂ je zobrazena na diagramu č. 6. Obr. č. 9 zobrazuje MO molekuly kyslíku. Při přechodu od molekuly dusíku k molekule kyslíku se změní pořadí molekulových orbitalů $1\pi_u$ a $3\sigma_g^+$. Dva elektrony, které má molekula kyslíku navíc oproti molekule dusíku, obsazují $1\pi_g$ orbital. Protože je tento orbital dvakrát degenerován, je obsazený každý jedním elektronem (podle Hundova pravidla). Proto je molekula paramagnetická a kvůli dvěma dodatečným elektronům v antivazebném orbitalu se řád vazby oproti N₂ sníží na 2. To je příčinou menší disociační energie O₂ (494 kJ/mol) a také delší vazby (120,7 pm) oproti N₂.

4.8.1. O₂⁺

Ionizací elektronu z orbitalu s nejvyšší energií ($1\pi_g$) O₂ vznikne kladný iont O₂⁺ s řádem vazby 2,5 (jako u N₂⁻). Disociační energie tohoto iontu je 644 kJ/mol a délka vazby je 112 pm.

4.8.2. O₂⁻

U iontu O₂⁻ obsazují $1\pi_g$ orbitály 3 elektrony. Řád vazby je 1,5. Pozorovaná disociační energie je 360 kJ/mol a délka vazby 132 pm.

4.8.3. O₂²⁻

Peroxidový iont má zcela zaplněny $1\pi_g$ orbitály a proto je jeho vazba slabší (disociační energie 149 kJ/mol; délka 149 pm). Řád vazby je 1.

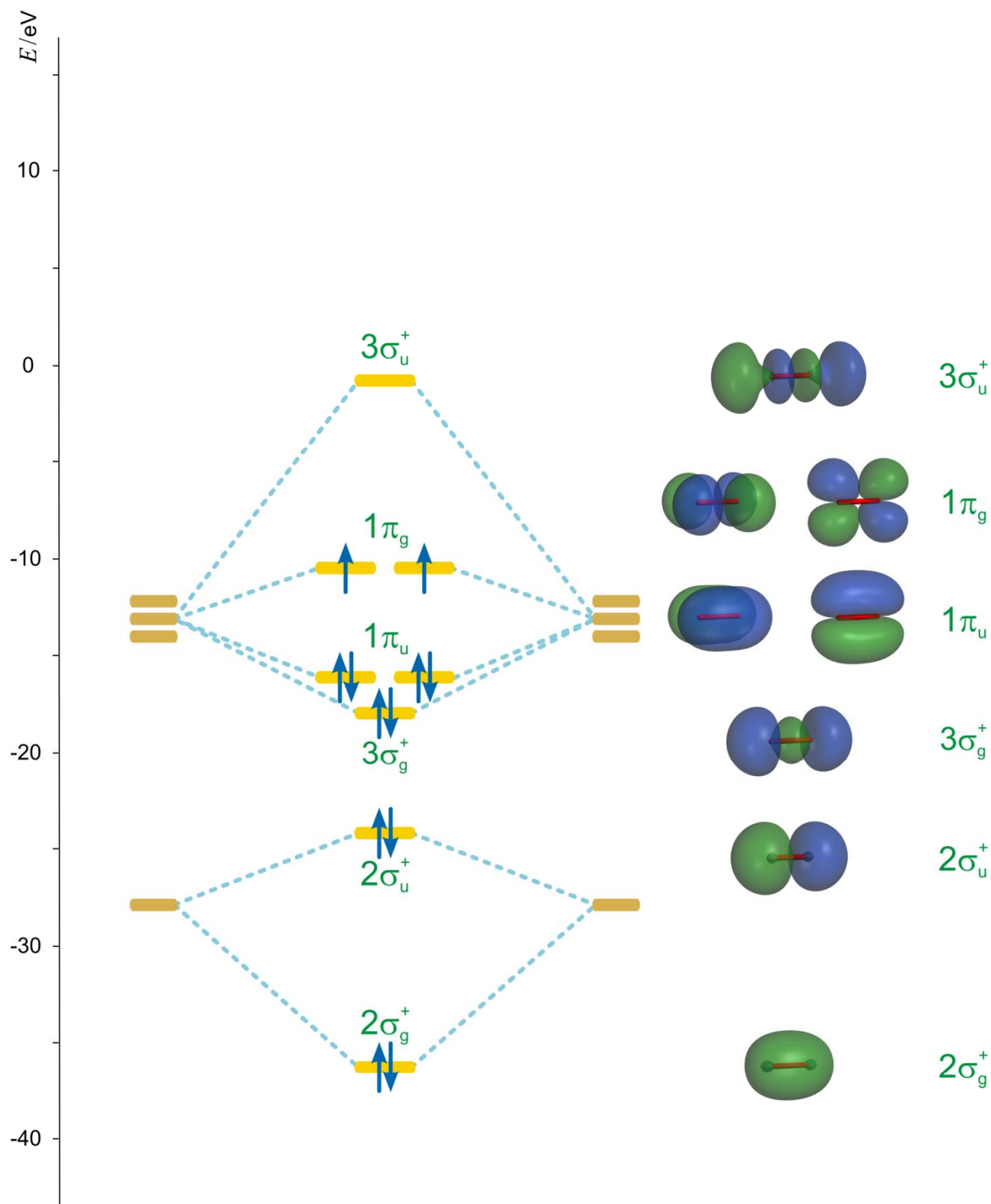
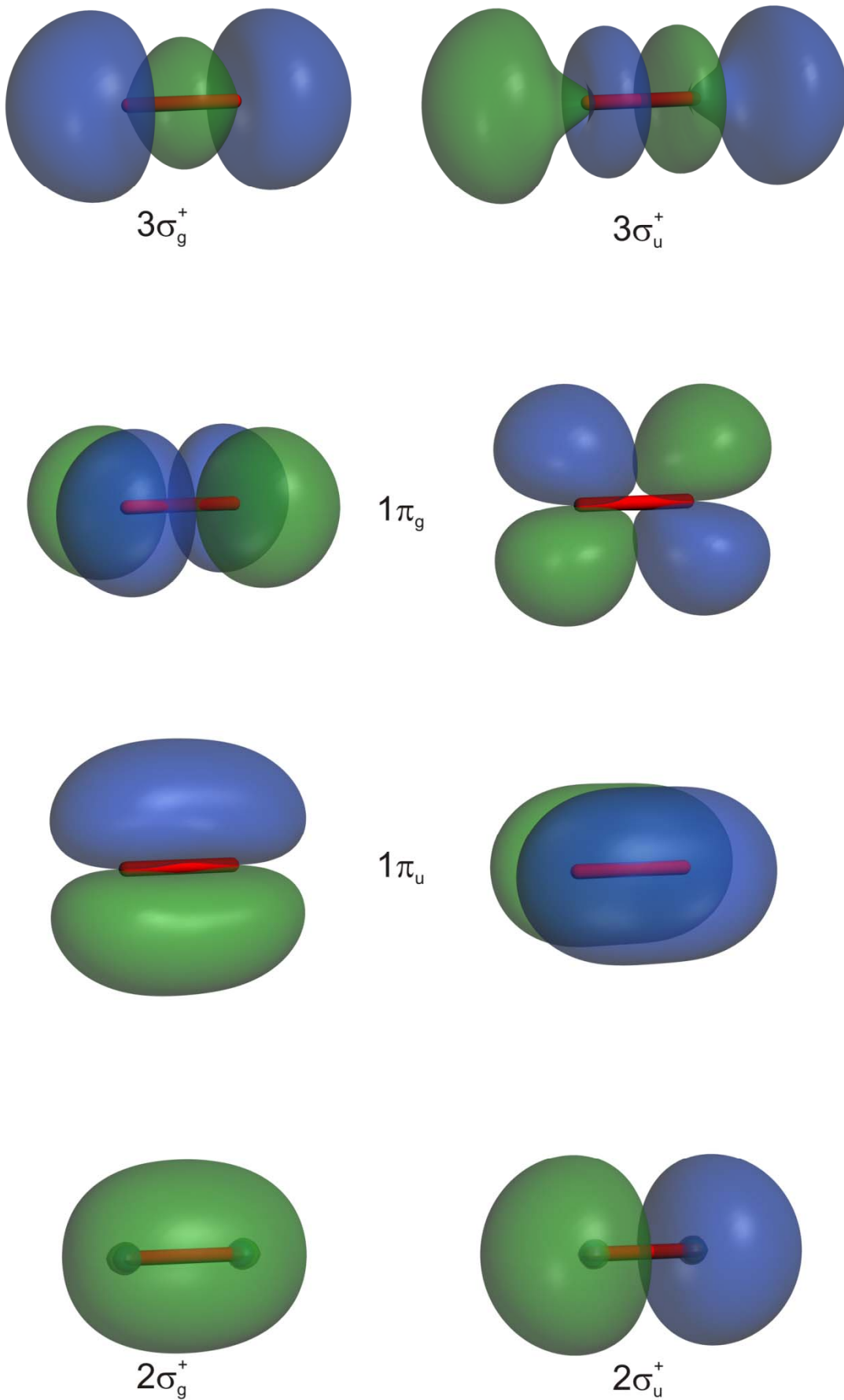


Diagram č. 6
Interakční diagram a valenční molekulové orbitaly O_2



Obr. č. 9: Valenční molekulové orbitály O_2

4.9. F₂

Fluor se standardně vyskytuje ve formě molekuly F₂, která má elektronovou konfiguraci (diagram č. 7) identickou s peroxidovým iontem. MO jsou zobrazeny na obrázku č. 10. Takovéto dvě molekuly nazýváme izoelektronické. Řád vazby je 1, disociační energie 155 kJ/mol a délka vazby 141,2 pm . Tyto hodnoty jsou velmi podobné hodnotám O₂²⁻

Molekuly, u nichž je obsazen 1π_g protivazebný orbital (O₂⁺, O₂, O₂⁻, O₂²⁻, F₂), se vyznačují značnou chemickou reaktivitou. Vazby jsou relativně slabé, dají se tedy snadno přerušit, a atomy s nepárovými elektrony mohou lehce tvořit vazby s jinými atomy.

4.10. Ne₂

Neon se běžně vyskytuje jako plynný atom. Molekula Ne₂ by měla stejný počet dvakrát zaplněných vazebných a protivazebných MO (diagram č. 8; obr. č. 11), což by vedlo k řádu vazby 0, a proto neexistuje.

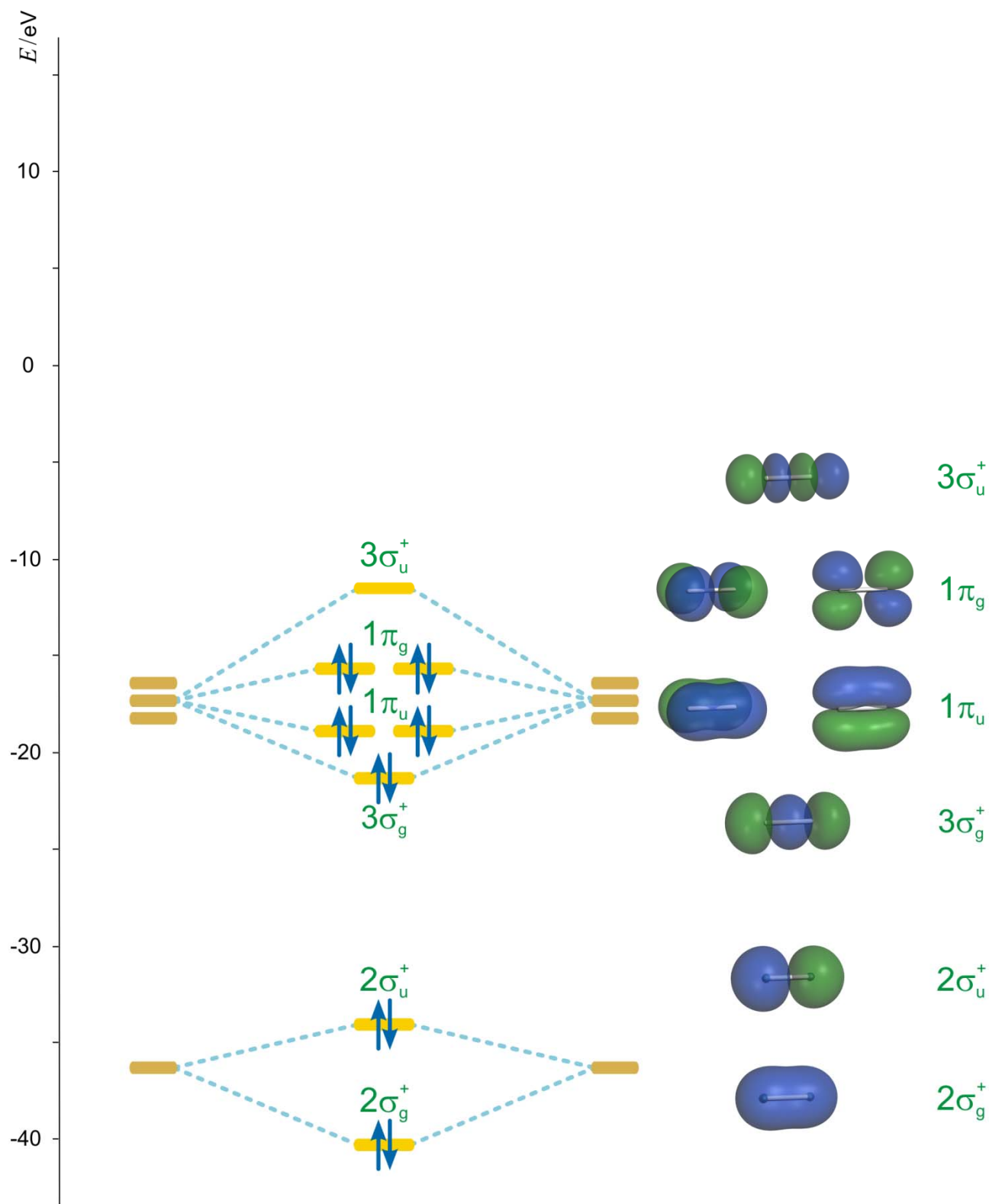
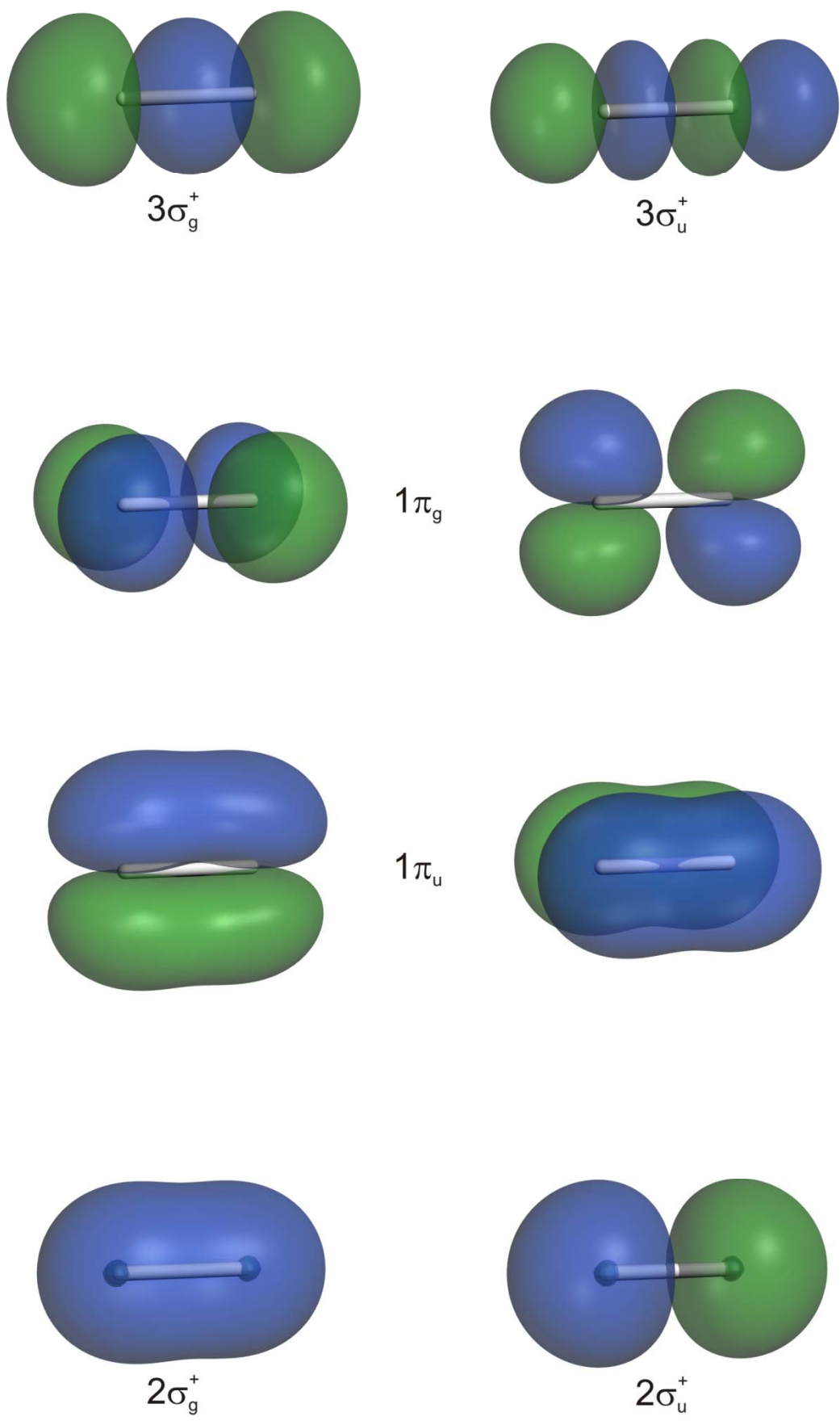


Diagram č. 7
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitaly F_2



Obr. č. 10: Valenční molekulové orbitály F_2

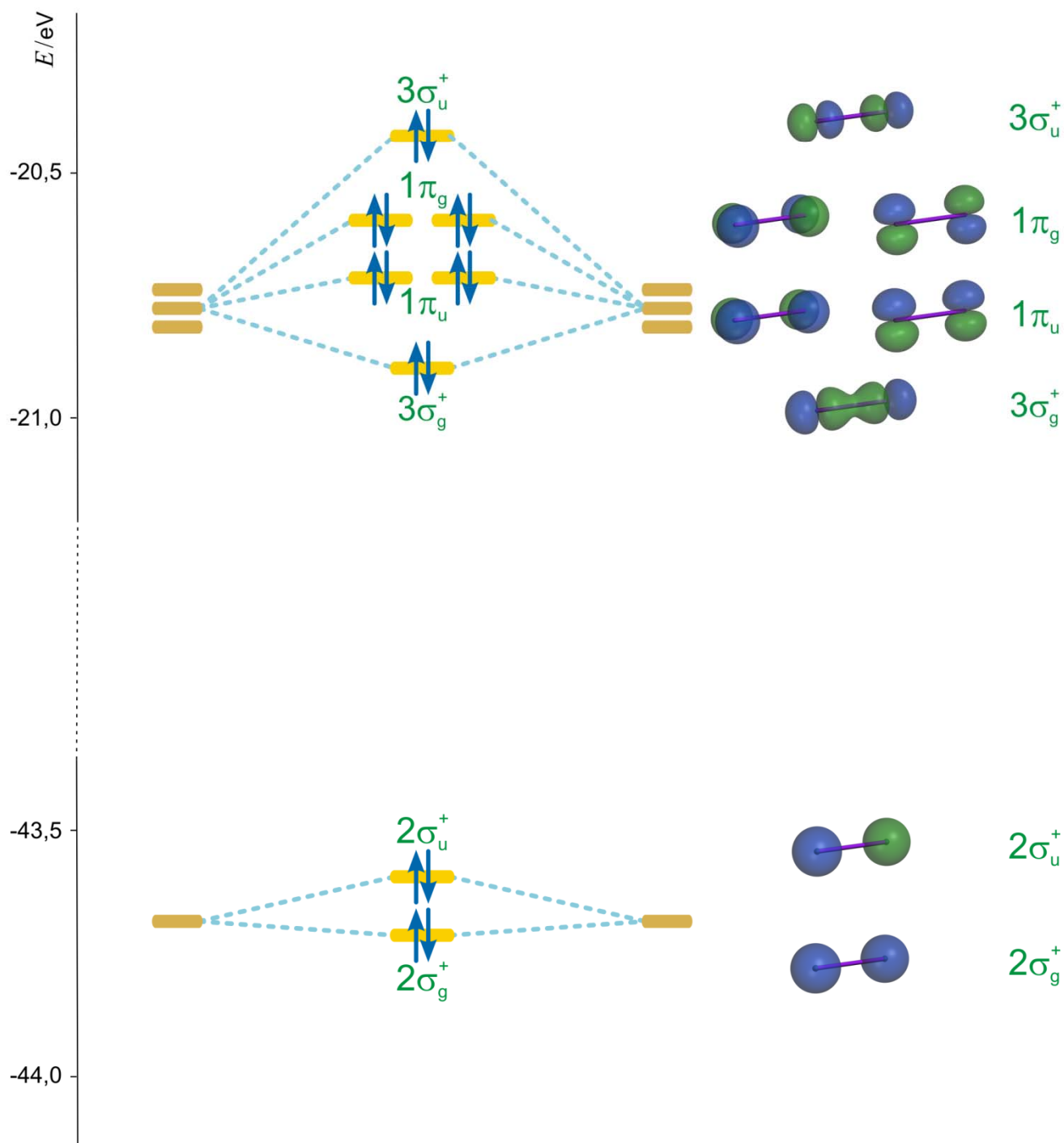
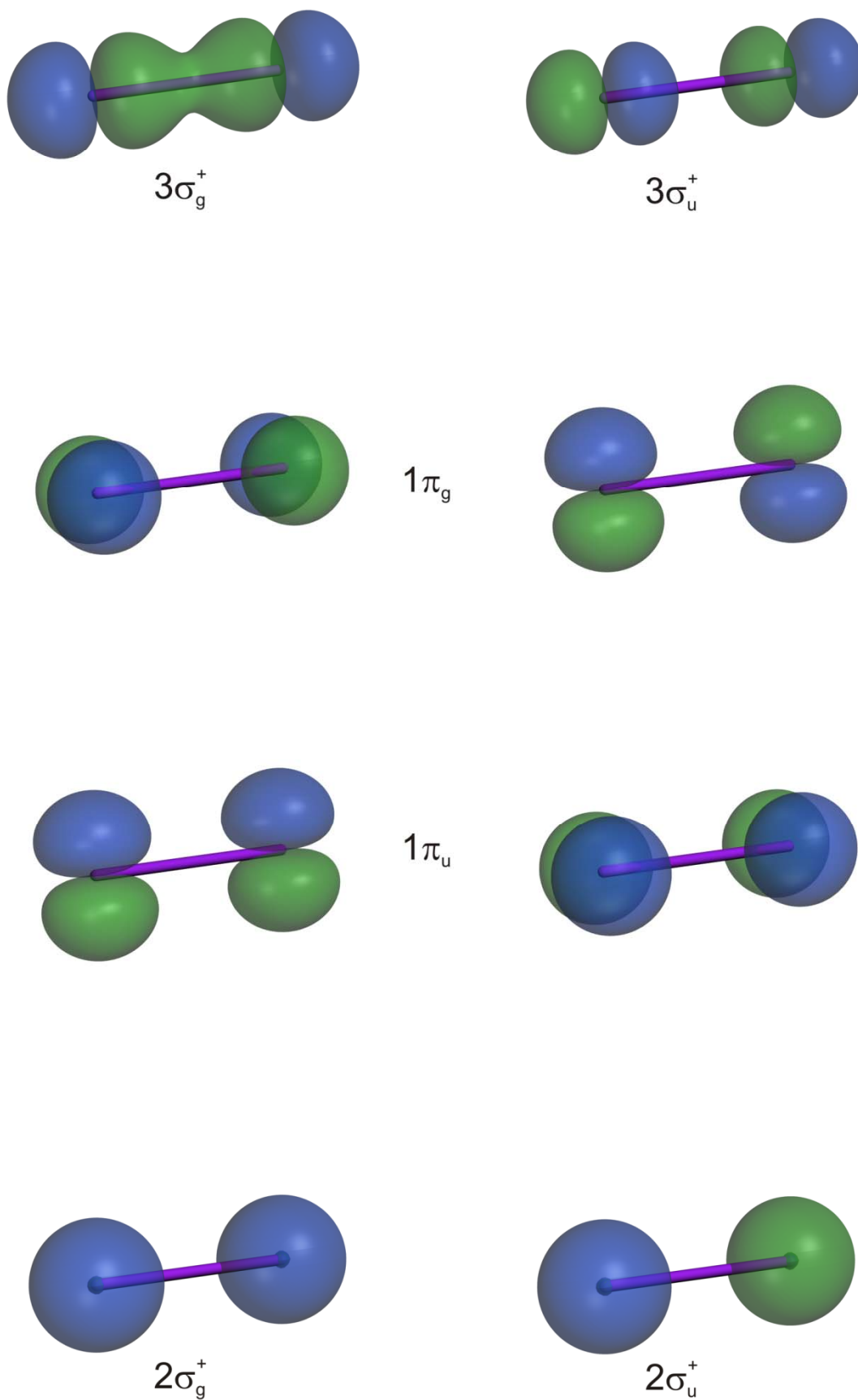


Diagram č. 8
 Interakční diagram a valenční molekulové orbitály (neexistující) Ne_2



Obr. č. 11: Valenční molekulové orbitály neexistující molekuly Ne_2

5. Slovníček pojmů a zkratek

Orbital – funkce popisující jeden elektron; řešení Schrödingerovy rovnice

AO – atomový orbital

MO – molekulový orbital

ID – interakční diagram

HOMO (highest-energy occupied molecular orbital) – nejvyšší obsazený molekulový orbital

LUMO (lowest-energy unoccupied molecular orbital) – nejnižší neobsazený molekulový orbital

pm – pikometr; $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$

eV – elektronvolt; $1\text{ eV} = 1,602\ 176\ 487\ (40) \times 10^{-19}\text{ J}$

Ionizační energie - energie potřebné k převedení jednoho molu plynného atomu na jeden mol jeho kladného iontu

Elektronová afinita - změna energie, která nastane, když převedeme jeden mol plynného atomu na jeden mol plynného záporného iontu

Hundovo pravidlo: Degenerované orbitaly se postupně zaplňují nejdříve jedním elektronem se shodným spinem a teprve potom se doplňují na elektronové páry.

Výstavbový princip (Aufbau princip): Jeden orbital je možno obsadit nejvýše dvěma elektrony tak, že orbitaly s nižší energií se zaplňují dříve než orbitaly s vyšší energií.

Pauliho princip vylučnosti: V jednom orbitalu existují nejvíce 2 elektrony s opačným spinem.

X-ray difrakce: Jinak rentgenová strukturní analýza, je experimentální metoda studia krystalických látek pomocí difrakce paprsků X, která poskytuje údaje o rozložení elektronových hustot a tím i polohách atomových jader.

Paramagnetismus: Paramagnetické látky jsou látky, jejichž magnetická susceptibilita je větší jako 0.; jsou vtahovány do magnetického pole. Příčinou paramagnetismu jsou nespárované elektrony.

6. Závěr

Znalost kvantové chemie patří mezi nejdůležitější znalosti, bez kterých by nemohl existovat základní výzkum. Výsledky studia elektronové struktury molekul mohou v řadě případů předejít zbytečným a předem k neúspěchu odsouzeným laboratorním syntézám. Díky velmi dobré shodě teoretických výpočtů a experimentálních chemických výsledků, kterou jsem měl šanci sám ověřit, lze téměř přesně určit vlastnosti a chování molekul. Během své práce jsem měl možnost se seznámit s jedním z nejlepších programů na kvantovou chemii ADF, jenž má v dnešní době široké využití nejen pro účely fyzikální chemie. Tento program se masivně rozšířil i mezi odborníky na biologické makromolekuly. Díky velké přesnosti a mnoha možným nastavení výpočtů má tento program v sobě do budoucnosti jistě velký potenciál. S jeho pomocí jsem vytvořil interakční diagramy diatomických molekul prvků druhé periody a doplnil je o jejich molekulové orbitály. Z nich poté vyvodil (a hlavně pochopil) závislost vlastností a chování molekul na jejich elektronové struktuře.

Část výsledků tohoto projektu je zveřejněna na <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/A2/>.

7. Použitá literatura a software

Barrett J.: *Structure and Bonding*, The Royal Society of Chemistry 2001; ISBN 0-85404-647-X.

Greenwood N. N. and Earnshaw A.: *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed, Elsevier 1997, ISBN 0-7506-3365-4.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2008-2009, 89th Ed.

ADF program, verze 2008.01:

1. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G.

Snijders, T. Ziegler, 'Chemistry with ADF', *J. Comput. Chem.* 22, 931-967 (2001)

2. C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, and E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99, 391 (1998)

3. ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

Seznam autorů a dalších, kteří k vytvoření souboru programů ADF přispěli:

E.J. Baerends, J. Autschbach, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, J. Neugebauer, V.P. Nicu, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodriguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski.