

# Kapitola 9

## Chemická vazba

V této kapitole se budeme věnovat vazbám mezi atomy, budeme zde využívat matematický aparát, který jsme si vybudovali v kapitole 8. Ze střední školy jistě známe přinejmenším dva typy vazeb – kovalentní a iontovou. Zatímco iontovou vazbu nebylo zas tak obtížné vysvětlit pomocí klasické fyziky, pro popis kovalentní vazby je nutný aparát kvantové mechaniky. V této kapitole se zaměříme právě na kovalentní vazbu.

K popisu chemické vazby v rámci kvantové fyziky existují dva přístupy – starší **teorie valenční vazby** (VB, z angl. *valence bond*), a dnes ve výpočtech převážně využívaná **teorie molekulových orbitalů** (MO).

Teorie valenční vazby je sice dnes již překonaná a méně používaná, nicméně je názorná a pěkně objasňuje pojmy, které se ve spojení s chemickou vazbou užívají dodnes (například  $\sigma$  a  $\pi$  vazba, hybridizace), a to i v rámci teorie molekulových orbitalů. Je založena na konstruktivním skládání vlnových funkcí valenčních elektronů obou atomů (což chemici nazývají „sdílení elektronového páru“) a pro vysvětlení složitějších molekul zavádí formální postupy jako je excitace a hybridizace. Naproti tomu teorie molekulových orbitalů nepracuje s překryvy vlnových funkcí v jednotlivých atomech, ale uvažuje vlnovou funkci jednoho elektronu rozprostřenou přes celou molekulu, rozšiřuje tak pojem atomový orbital na molekulový orbital.

### 9.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace

Při zkoumání i těch nejjednodušších molekul narazí každá teorie na problém, se kterým jsme se již setkali u atomu helia. A nejen u atomu helia – narazila na něj už klasická

mechanika, když se pokoušela analyticky vyřešit tzv. *problém tří těles*, to jest pohyb tří těles, která na sebe vzájemně působí. Každá molekula se skládá alespoň ze tří částic – dvou jader a alespoň jednoho elektronu, představuje tedy právě takovýto nebo složitější problém. Problém tří těles není obecně analyticky řešitelný, musíme se tedy výsledku dobrat jiným způsobem než analyticky. Nabízí se řešení numerické, nebo zavedení nějakého zjednodušení, které sice nepovede k přesným výsledkům, ale převede problém na jiný, analyticky řešitelný, který alespoň přibližně popíše chování systému.

Ačkoli existují různé přístupy k řešení molekul, všechny vycházejí ze základního zjednodušení, tzv. *Bornovy–Oppenheimerovy aproximace*, je založena na skutečnosti, že jsou atomová jádra oproti elektronům mnohem těžší a „pohybují“ se mnohem pomaleji. Můžeme je pak považovat za nehybná a elektrony brát jako částice pohybující se v jejich neproměnném poli, tedy ve vnějším potenciálu. Schrödingerovu rovnici dvou elektronů ve vnějším poli jader je takto možno vyřešit pro pevně zvolenou vzdálenost jader, a pak vykreslovat křivku závislosti energie elektronů v molekule na vzdálenosti jader, viz obrázek 9.1. (Stačí uvažovat energii elektronů, protože jádra považujeme za nehybná, kinetická energie translace či rotace celé molekuly je proto nulová.) Vzdálenost jader odpovídající minimu potenciální energie pak bude nejpravděpodobnější, a tedy rovnovážná mezijaderná vzdálenost, neboli délka vazby.

## 9.2 Shrnutí poznatků o elektronovém obalu

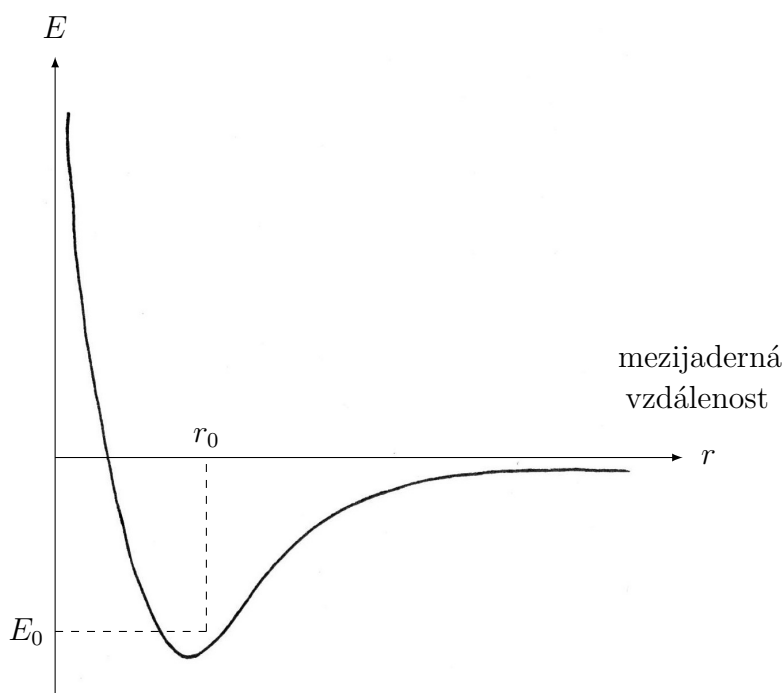
Základním pojmem, se kterým teorie valenční vazby pracuje, je *orbital*. Jak víme, slovo orbital můžeme chápat ve dvou významech: jednak jako část prostoru, ve kterém se elektrony atomu nacházejí s velkou pravděpodobností, nebo přímo jako vlnovou funkci, jejíž kvadrát absolutní hodnoty je roven hustotě pravděpodobnosti. Stacionární vlnovou funkci elektronu v atomu vodíku lze zapsat ve tvaru

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

kde kulová funkce (někdy též sférická harmonika)  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  udává tvar orbitalu v každém směru a závisí na sférických souřadnicích  $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$  a  $\varphi \in \langle 0, 2\pi \rangle$  a na kvantových číslech  $l$  a  $m$ . Radiální část vlnové funkce  $R_{nl}(r)$  pak udává, jak je velká pravděpodobnost výskytu elektronu ve které vzdálenosti od jádra<sup>1</sup>, tj. závisí na sférické souřadnici  $r \in \langle 0, \infty \rangle$  a na kvantových číslech  $n$  a  $l$ .

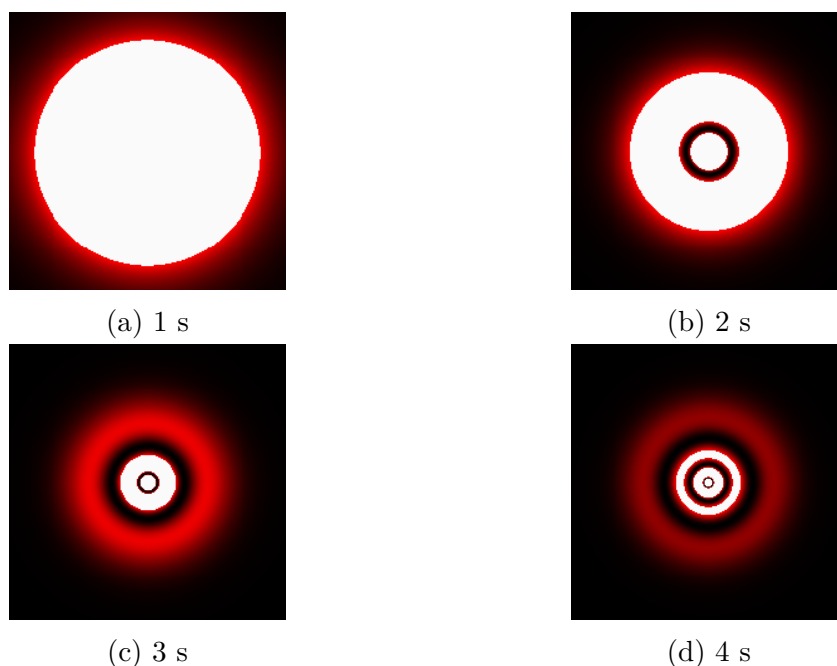
Kdybychom chtěli hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v atomu vodíku nějak znázornit, mohli bychom si ji představit jako pěnu nebo mlhu, která je různě rozptýlená uvnitř

<sup>1</sup>Pozor, proměnná  $r$  zde opravdu označuje pouze vzdálenost od jádra, nejde tedy o vektor, se kterým jsme se v argumentu prostorové části vlnové funkce setkali dříve.



Obrázek 9.1: Náčrt průběhu potenciální energie molekuly

atomu. Vezměme si jako příklad nejjednodušší orbital  $s$ , který má kulový tvar. Přesněji řečeno je sféricky symetrický, protože kulová funkce  $Y_{00} = \text{konst}$ , a tedy vlnová funkce ani hustota pravděpodobnosti nezávisí na úhlech. Orbital si tedy můžeme představit jako kulatý pěnový míč, který má v různých vzdálenostech od středu různě husté kulové vrstvy pěny. To, jak je v daném místě materiál míče hustý (či porézní), by znázorňovalo hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v tom místě. U orbitalu  $1s$  by to byl míč, který je uprostřed hodně hustý a směrem od středu postupně řídne, v hodně velké vzdálenosti bychom mohli říct, že už tam skoro žádný materiál míče není, jako na obrázku 9.2 (a). U orbitalu  $2s$  by míč byl uprostřed hodně hustý, pak by jeho hustota postupně klesala až k nulové hodnotě při poloměru  $r_1 = 2a$ , kde  $a$  je Bohrov poloměr, pak by opět vzrůstala až do  $r_2 = 4a$  a pak by opět klesala, viz obrázek 9.2 (b). Průběh „hustoty míče“ vlastně udává prostorová část vlnové funkce  $R_{nl}(r)$ , která závisí na hlavním a vedlejším kvantovém čísle, protože u  $s$  orbitalů ( $l = 0$ ) je úhlová část konstantní a vlnová funkce i hustota pravděpodobnosti tedy stejná do všech směrů.



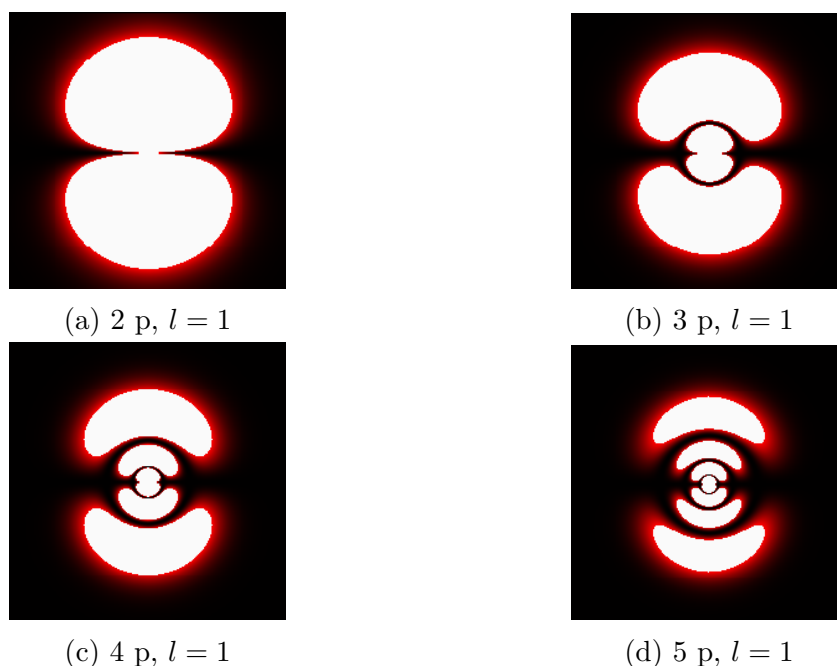
Obrázek 9.2: Znárodnění hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitalu s atomu vodíku:  $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$

Místa s vysokou hustotou pravděpodobnosti nalezení elektronu mají bílou barvu, červeně jsou místa s nižší hustotou pravděpodobnosti a černě místa s nízkou až nulovou hustotou pravděpodobnosti. Pro všechny obrázky byla použita stejná barevná škála hustoty pravděpodobnosti.

Všimněme si, že hlavní kvantové číslo nemá vliv na symetrii orbitalu, ale pouze na jeho velikost a „vrstevnatost“. „Vrstevnatostí“ zde myslíme počet vrstev s vysokou hustotou pravděpodobnosti, které jsou navzájem odděleny kulovými plochami s nulovou hustotou pravděpodobnosti. Počet vrstev odpovídá počtu maxim radiální části vlnové funkce. Stejně si to můžeme představit i pro složitější kulové funkce – jen místo míče budeme mít „dvojkapku“ či „sněhuláka“, „čtyřlístek“ nebo jiný objekt.

Obrázky 9.3 znázorňují průběh hustoty pravděpodobnosti pro orbitály p, tedy pro orbitály s vedlejším kvantovým číslem  $l = 1$ .

Naproti tomu na obrázcích 9.4 je možno porovnat tvar orbitalů s různým vedlejším kvantovým číslem  $l \in \{0, 1, 2, 3\}$  při stejném hlavním kvantovém čísle  $n = 4$ . Můžeme si povšimnout, že vedlejší kvantové číslo  $l$  mění symetrii orbitalu a že rozdíl mezi  $n$  a  $l$  udává počet „vrstev“, tj. počet maxim radiální části vlnové funkce  $R_{nl}(r)$ .



Obrázek 9.3: Znázornění hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitalu p atomu vodíku:  $n \in \{2, 3, 4, 5\}$ ,  $l = 1$ ,  $m = 0$

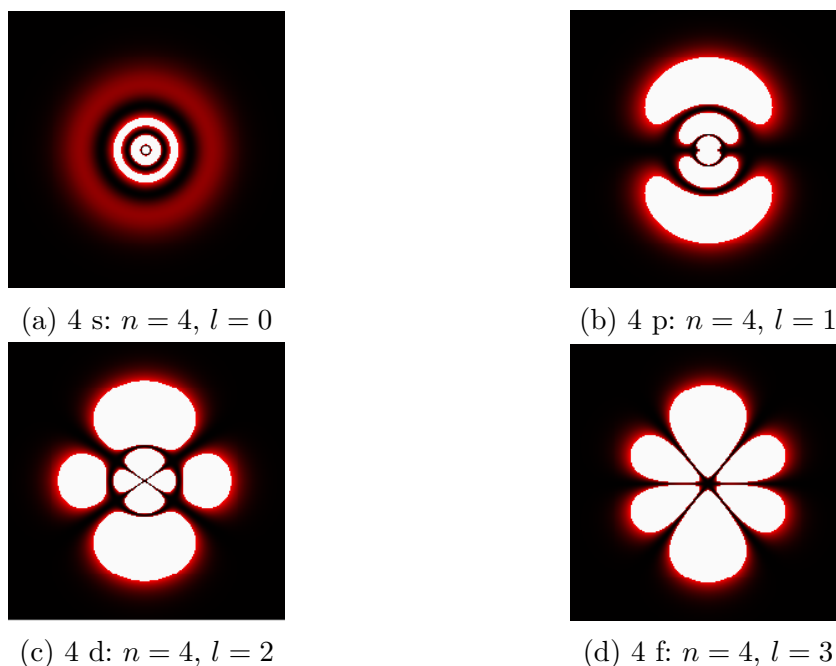
Pokud vám představa jednotlivých orbitalů atomu vodíku dělá potíže, projděte si ještě jednou sešitek Orbitaly a pohrajte si s programem 3D\_orbitaly.exe, se kterým jste se seznámili v kapitole 5 při řešení atomu vodíku.

### 9.2.1 Přejchod od fyzikální k chemické bázi u orbitalů p

Pro popis vlnových funkcí orbitalu p (s vedlejším kvantovým číslem  $l = 1$ ) jsme dosud používali „fyzikální“ bázi vlnových funkcí

$$\begin{aligned}
 p_1 &\equiv Y_{1,1} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}, \\
 p_0 &\equiv Y_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta, \\
 p_{-1} &\equiv Y_{1,-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi},
 \end{aligned}$$

což jsou vlastní funkce operátoru  $\hat{L}_z$ , kde indexy  $m = 1, 0, -1$  označují kvantové číslo operátoru  $\hat{L}_z$ , tedy určuje průmět momentu hybnosti do osy  $z$ . Pracovat s touto bází vlastních funkcí je pro fyzika výhodné, protože často zkoumá chování systému v magnetickém poli či



Obrázek 9.4: Porovnání hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v různých orbitalech atomu vodíku při pevném  $n = 4$  a proměnném  $l \in \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $m = 0$  (jedná se o orbitaly se stejnou energií)

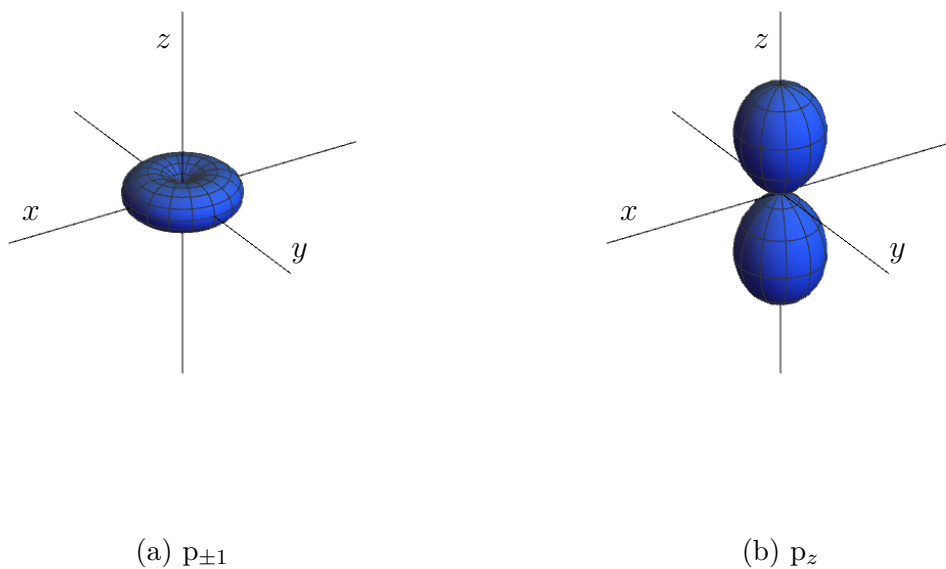
řeší jiné problémy, ve kterých je výhodné pracovat s vlastními funkcemi  $\hat{L}_z$ .<sup>2</sup> Naproti tomu pro popisování chemické vazby je výhodnější zvolit takovou bázi, v níž budou mít funkce navzájem „stejný prostorový průběh, jen budou jinak natočené.“

Pojďme tedy tento přechod k této „chemické“ bázi provést. Všechny tři funkce odpovídají stejné energii (stejnému hlavnímu kvantovému číslu), proto můžeme vytvořit jejich lineární kombinace.

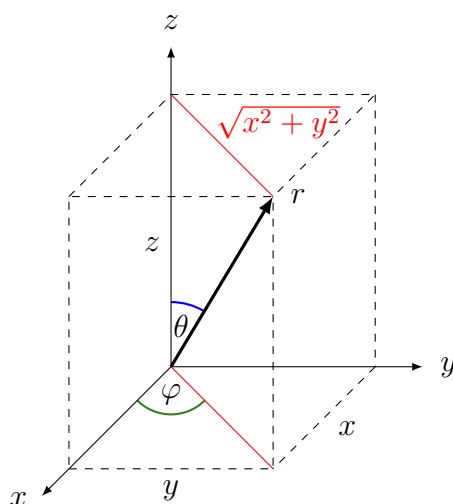
Funkci  $p_0$  ponecháme beze změny a vyjádříme ji v kartézských souřadnicích, aby se dal lépe porovnat prostorový tvar funkcí.

$$p_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} \equiv p_z$$

<sup>2</sup>Mohl by to být operátor průmětu momentu hybnosti do kterékoli jiné osy, ale osa  $z$  je význačná ve sférických souřadnicích, a proto volíme  $\hat{L}_z$ , jelikož má ve sférických souřadnicích nejjednodušší vyjádření.



Obrázek 9.5: Fyzikální báze – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí  $l = 1$ ,  $m \in \{1, 0, -1\}$ . Uvedené funkce fyzikální báze jsou komplexní, proto volíme jejich znázornění pomocí hustoty pravděpodobnosti.



Obrázek 9.6: Náčrt k přechodu od sférických souřadnic ke kartézským

Použili jsme vztahy mezi kartézskými a sférickými souřadnicemi, které lze odvodit z obrázku 9.6. Platí

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r}, & \cos \theta &= \frac{z}{r}, \\ \sin \varphi &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}, & \cos \varphi &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}. \end{aligned} \quad (9.1)$$

Pro získání dalších funkcí zkusme vzít jako lineární kombinaci rozdíl a součet funkcí  $p_1$  a  $p_{-1}$ .

$$\begin{aligned} p_{-1} - p_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} - \left( -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{x}{r} \equiv p_x \end{aligned}$$

Vidíme, že se imaginární části odečetly, výsledná funkce je reálná. Ve výpočtu jsme dále využili vztahy (9.1). Můžeme si povšimnout, že se ve výsledném tvaru funkce objevuje člen  $\frac{x}{r}$  prostorově podobný členu  $\frac{z}{r}$  z předchozího výpočtu. Je tedy přirozené tuto funkci označit jako  $p_x$ .

Pojďme podobný postup provést také pro součet vlnových funkcí.

$$\begin{aligned} p_{-1} + p_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \\ &= -i \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned}$$

Vidíme, že se tentokrát odečetla reálná část, ale imaginární část nám zůstala. Abychom dostali reálnou vlnovou funkci, se kterou se nám bude lépe pracovat, vezmeme její  $i$ -násobek. To můžeme udělat, protože libovolný komplexní nenulový násobek vlnové funkce popisuje



stále tentýž stav. Dostaneme tedy

$$\begin{aligned} i(p_{-1} + p_1) &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \frac{r}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{y}{r} \equiv p_y, \end{aligned}$$

kde figuruje člen  $\frac{y}{r}$  podobný jako v předchozích dvou případech.

Dostali jsme tedy „chemickou“ bázi funkcí

$$\begin{aligned} p_z &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta, \\ p_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \\ p_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \end{aligned}$$

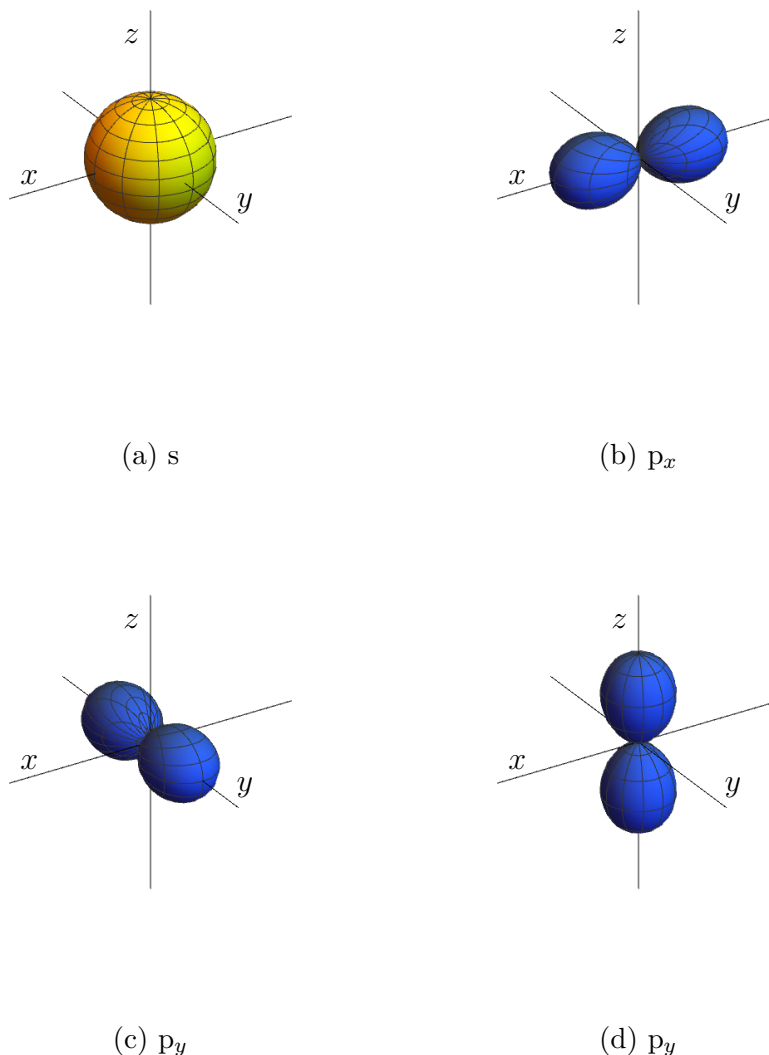
kteřé mají prostorově stejný tvar. Z vyjádření v kartézských souřadnicích je lépe vidět, že jsou funkce prostorově ekvivalentní. Dále je z něho také dobře vidět, že vlnové funkce jsou reálné a že v jedné části („laloku“) mají kladnou hodnotu a v druhé části jsou záporné. Vyjádření v polárních souřadnicích je vhodné pro vytváření polárních grafů. Dále budeme pracovat také s bází orbitalu  $s$ , kterou tvoří jediná funkce

$$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}.$$

Budeme-li tedy chtít pracovat s chemickou bází orbitalů  $s$  a  $p$  dohromady, musíme uvažovat funkce  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$ , jejichž úhlová část hustoty pravděpodobnosti je znázorněna v prostorovém polárním grafu na obrázku 9.7.

*Poznámka:* V chemii se pojem orbital často používá pro znázornění pouze úhlové části vlnové funkce v prostorovém polárním grafu, aniž by byla uvažována část radiální (tj. označují se za něj přímo funkce  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$ ). Jde o zjednodušení účelné, protože při studiu chemické vazby je důležitá závislost hustoty pravděpodobnosti na směru, její závislost na vzdálenosti už tolik významná není, ale je potřeba mít toto zjednodušení na paměti.

Podobně bychom upravili (přešli k jiné bázi) i orbitaly pro vyšší kvantová čísla  $l$ , tj. orbitaly  $d$  či  $f$ , ale protože je nebudeme v dalším textu potřebovat, není zde tento přechod uveden.



Obrázek 9.7: *Chemická báze* – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí chemické báze, orbitaly  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$

### 9.3 Teorie valenční vazby

Nyní už víme, jak si představit jednotlivé orbitaly v atomu. Pokud má atom více elektronů (a to má každý atom kromě vodíku), pak se orbitaly jednotlivých elektronů jednoduše skládají a překrývají. Pokud se k sobě přiblíží dva atomy, může dojít k překrytí jejich orbitalů, a to buď konstruktivnímu, nebo destruktivnímu. Konstruktivní překrytí znamená, že se na spojnici atomů silně zvýší pravděpodobnost výskytu elektronů. Aby k tomu došlo,

musí tam mít obě vlnové funkce stejná znaménka, takže se „sečtou“. Při destruktivním překrytí se naopak pravděpodobnost výskytu elektronu na spojnici atomů sníží, vlnové funkce zde mají opačná znaménka a vzájemně se „odčítají“.

Teorie valenční vazby vysvětluje vznik chemické vazby právě tak, že předpokládá, že vazba vzniká konstruktivním překryvem. Valenčními elektrony rozumíme ty elektrony, které obsadily nejvyšší energetickou hladinu v atomu, tj. nacházejí se v orbitalu s nejvyšším hlavním kvantovým číslem.

Situaci, kdy dochází ke konstruktivnímu překryvu orbitalů ve dvouatomové molekule, odpovídá symetrická lineární kombinace prostorových částí vlnových funkcí obou elektronů

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1 + \Psi_2 = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1),$$

kde celková prostorová část vlnové funkce  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  popisuje stav obou elektronů v molekule,  $\Psi_1 = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)$  je dvoučásticová vlnová funkce popisující situaci, kdy jeden z elektronů je v orbitalu prvního atomu a druhý elektron je v orbitalu druhého atomu, a součin  $\Psi_2 = \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)$  odpovídá situaci, kdy si oba elektrony prohodí pozice.

Z oddílu 8.3 víme, že elektrony jsou fermiony a mají tedy antisymetrickou celkovou vlnovou funkci. Odpovídá-li tedy vzniku chemické vazby symetrická prostorová vlnová funkce, musí být spinová vlnová funkce antisymetrická, aby byla zachována celková antisymetričnost vlnové funkce fermionů, je tedy

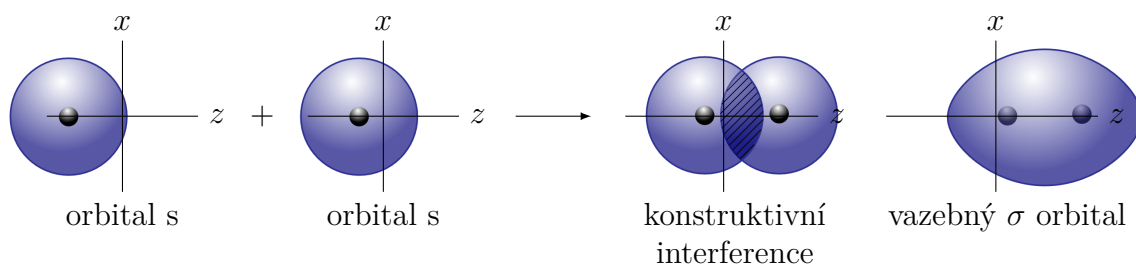
$$\chi(1, 2) = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle,$$

což je lineární kombinace dvou stavů, kdy mají elektrony navzájem opačné průměty spinu.<sup>3</sup> Proto chemici často mluví o *elektronových párech s opačným spinem* nebo o *spárovaných elektronech*.

### 9.3.1 Jednoduché anorganické molekuly

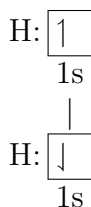
**Molekula H<sub>2</sub>** Popišme nejprve nejjednodušší vazbu H–H v molekule vodíku H<sub>2</sub>. Vodík má valenční orbital 1 s, ve kterém je právě jeden valenční elektron. Dojde-li k překrytí obou 1s orbitalů, zvýší se na spojnici jader atomů hustota pravděpodobnosti nalezení obou elektronů a vznikne vazebný orbital, který odpovídá hustotě pravděpodobnosti nalezení obou elektronů v molekule, a molekula H<sub>2</sub> je na světě. Jinými slovy také můžeme říct, že oba elektrony vytvořily elektronový pár, který je sdílený oběma atomy v molekule H<sub>2</sub>.

<sup>3</sup>Takové stavy jsou dva a zde je jejich antisymetrická kombinace, která odpovídá tomu, že celkový spin obou elektronů má nulovou velikost. Tento stav nazýváme také *singletní*.

Obrázek 9.8: Znázornění vazby  $\sigma$  vzniklé z orbitalů s

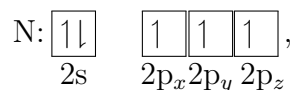
Pokud vzniklá vazba míří ve směru spojnice atomových jader, tak rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronů je přímo vazebný molekulový orbital a je podle této spojnice válcově symetrický. Takové vazbě, která je rotačně symetrická kolem své osy, se říká *vazba  $\sigma$* . Kdybychom se podívali na vazebný orbital ve směru vazby, viděli bychom ho jako kouli, což nám připomíná tvar orbitalu s. Písmeno s je v latině ekvivalentem řeckého písmene  $\sigma$ , odtud pak plyne označení vazba  $\sigma$ .

V chemii se často používá následující grafické znázornění elektronové konfigurace atomů: každý čtvereček symbolizuje jeden valenční orbital, čtverečky těsně přiléhající k sobě pak odpovídají stejnému vedlejšímu kvantovému číslu a šipky nahoru nebo dolů symbolizují valenční elektrony s odpovídajícím průmětem spinu.<sup>4</sup> Čarami mezi čtverečky různých atomů pak lze snadno znázornit, které orbitaly se podílejí na vzniku vazby. Pro molekulu  $H_2$  toto schéma vypadá následovně:



**Molekula  $N_2$**  Podobně lze popsat i vazbu v molekule dusíku. Dusík má celkem sedm elektronů, z toho dva jsou v nejnižší slupce s hlavním kvantovým číslem  $n = 1$  a zbylých pět je ve valenční slupce s hlavním kvantovým číslem  $n = 2$ . Do elektronové konfigurace budeme zakreslovat pouze valenční elektrony, protože ty se účastní vzniku vazeb. Elektrony z nižších slupek na vznik chemické vazby vliv nemají. Dva valenční elektrony zaplnily orbital s ( $l = 0$ ) a tři orbital p, což můžeme zakreslit takto:

<sup>4</sup>Toto zakreslování neodpovídá úplně skutečnosti, protože jak jsme si řekli, tak oba elektrony sice mají navzájem opačné průměty spinu, ale ve vlnové funkci je antisymetrická kombinace obou těchto možností. Uvedený způsob zakreslování vede k představě, že daný elektron má daný průmět. Pro vysvětlení vzniku chemické vazby ale tato nepřesnost nevádí.

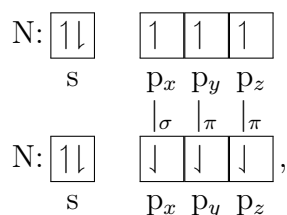


přičemž je energeticky výhodnější, aby elektrony nejprve obsadily p orbitaly „po jednom“ a teprve po zaplnění byly dva v jednom p orbitalu.<sup>5</sup> Hlavní kvantové číslo, které se píše před písmeno označující orbital (zde 2), označuje valenční slupku, někdy budeme pro přehlednost toto číslo vynechávat, protože je zřejmé, že se jedná o valenční slupku.

Zvolme souřadné osy tak, aby mezijadernou osou byla osa  $z$ . Orbitaly  $p_z$  obou atomů pak budou mířit proti sobě a jejich překryvem (tak aby se překrývali částmi se stejnými znaménky) vznikne vazba  $\sigma$  stejně jako v předcházejícím případě.

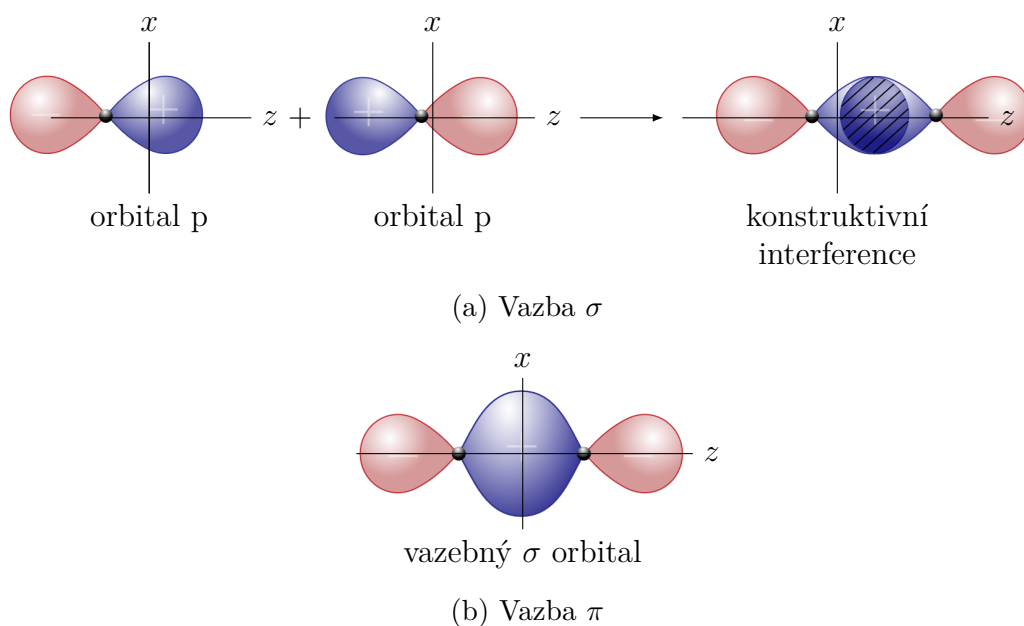
Zbylé orbitaly  $p_x$  a  $p_y$  se již nemohou překrýt za vzniku vazby  $\sigma$ , protože nejsou válcově symetrické podél mezijaderné osy. Překryvem jejich bočních částí vzniká tzv. *vazba  $\pi$* . Označení je opět dáno tím, že při pohledu ve směru mezijaderné osy má vzniklý orbital tvar dvojkapky, což nám připomíná tvar orbitalu  $p$ , a písmeno  $p$  má řecký ekvivalent  $\pi$ .

Pomocí elektronové konfigurace můžeme molekulu dusíku zakreslit takto:

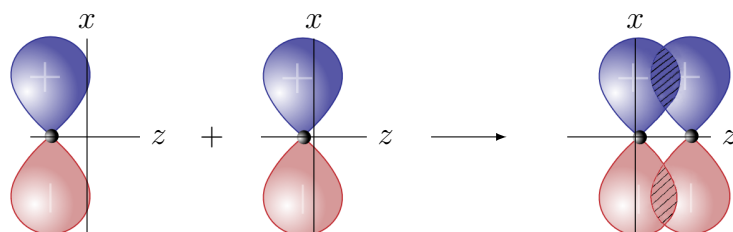


molekula dusíku  $\text{N} \equiv \text{N}$  tedy obsahuje dvě na sebe kolmé vazby  $\pi$  a jednu vazbu  $\sigma$ . Složením obou vazeb  $\pi$  ale dostaneme vazbu, která už válcovou symetrii má. Na první pohled by se mohlo zdát, že složením dvou na sebe kolmých vazeb  $\pi$  dostaneme jen čtyři „obláčky,“ ve kterých je vysoká pravděpodobnost výskytu elektronů. Ve skutečnosti nesčítáme hustotu pravděpodobnosti, ale vlnové funkce, takže výsledný orbital bude mít tvar „pneumatiky“ stejně jako funkce  $p_1$  z fyzikální báze. Tímto složením dvou vazeb  $\pi$  jsme provedli proces přesně opačný než při přechodu k chemické bázi. Velmi jednoduše řečeno: Jestliže jsme před tím dvě funkce tvaru pneumatiky rozložili na dvě „dvojkapky,“ pak složením dvou „dvojkapek“ musíme dostat „pneumatiku“.

<sup>5</sup>Připomíná to chování lidí v autobuse – nejprve se zaplní všechny dvojsedačky tak, že na každé sedí jeden cestující, a teprve když není volná žádná prázdná dvojsedačka, přisedneme si k někomu do dvojice. Energetická výhodnost takového obsazování je důsledkem interakce spinových a orbitálních momentů elektronů, kterou zde nebudeme podrobněji diskutovat.



Obrázek 9.9: Znázornění vazby  $\sigma$  tvořené překryvem orbitalů p (na obrázku jsou úhlové části hustot pravděpodobnost, barvou je naznačeno znaménko vlnové funkce, která této hustotě pravděpodobnosti odpovídá)

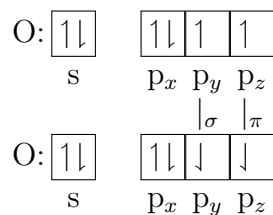


Obrázek 9.10: Znázornění vazby  $\pi$  orbitalů p (na obrázku jsou úhlové části hustot pravděpodobnost, barvou je naznačeno znaménko vlnové funkce, která této hustotě pravděpodobnosti odpovídá)

### Molekula $O_2$

**Úkol 9.1** Určete, jaké vazby bude obsahovat molekula kyslíku  $O_2$ .

**Řešení:** Kyslík má oproti dusíku navíc jeden valenční elektron, na tvoření vazby mu tedy zbývají pouze dva elektrony. Orbitály  $p_z$  vytvoří svým překryvem vazbu  $\sigma$  a zbylé orbitály  $p_y$  se překryjí za vzniku vazby  $\pi$ .



Kyslík tedy tvoří molekulu  $\text{O}=\text{O}$  s dvojnou vazbou, z nichž jedna je vazba  $\sigma$  a druhá je vazba  $\pi$ . Vazba  $\sigma$  je „pevnější,“ má větší vazebnou energii, proto vznikne dvojice vazeb  $\sigma$ ,  $\pi$ , i když by elektronová konfigurace umožňovala vznik dvou vazeb  $\pi$ .

Díky známému rozložení vazeb v molekule dusíku, resp. kyslíku lze vysvětlit jejich diamagnetické, resp. paramagnetické chování. Symetrické rozložení vazebných elektronů nevytváří žádné magnetické pole (pole jednotlivých elektronů se vzájemně vyruší), zatímco rozložení vazby, které není symetrické, vytváří nenulové magnetické pole a tedy nenulový magnetický moment molekuly. Molekula kyslíku obsahuje vazbu  $\sigma$ , která je vždy symetrická, a vazbu  $\pi$ , která vytváří nenulový magnetický moment. Molekula kyslíku se tak chová se tak jako malý dipól. Při vložení do magnetického pole se dipóly natáčí ve směru pole a mírně toto pole zesilují. Takovým účinkům říkáme *paramagnetické*. Molekula dusíku obsahuje vazbu  $\sigma$  a dvě vazby  $\pi$ , které ale dohromady symetrické jsou. Molekula dusíku tak nemá vlastní dipólový magnetický moment a při vložení do magnetického pole se snaží pole zeslabit a natáčí se proti směru pole. Tyto účinky nazýváme *diamagnetické*.<sup>6</sup>

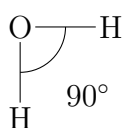
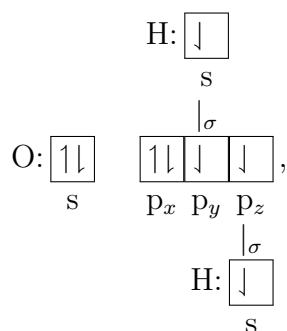
### Molekula vody $\text{H}_2\text{O}$

**Úkol 9.2** Určete, jaké vazby bude obsahovat molekula vody  $\text{H}_2\text{O}$  a jaké bude její geometrické uspořádání podle teorie VB. Porovnejte tuto předpověď se skutečností.

**Řešení:** Atom kyslíku má dva volné valenční elektrony v orbitalech  $p_y$  a  $p_z$ , atom vodíku má jeden volný valenční elektron v orbitalu  $s$ . Orbital  $p_z$  kyslíku a orbital  $s$  vodíku se překryjí za vzniku válcově symetrické vazby  $\sigma$ , stejně tak orbitaly  $p_y$  kyslíku a orbital  $s$  druhého vodíku vytvoří také vazbu  $\sigma$ . Orbitaly  $p_y$  a  $p_z$  jsou na sebe kolmé, proto podle teorie VB budou kolmé i vazby v molekule vody, viz obrázek 9.11.

Z experimentů víme, že je molekula vody opravdu lomená a úhel mezi vazbami je  $104,5^\circ$ . Tato experimentální hodnota je odlišná od předpovídané hodnoty  $90^\circ$ , nicméně tuto odlišnost můžeme zdůvodnit tím, že jsme neuvažovali elektronegativitu prvků a parciální kladné náboje na atomech vodíku. Kladně nabitá jádra vodíku se odpuzují a tím zvětší úhel mezi vazbami. Můžeme tak říct, že v prvním přiblížení dává teorie VB pro molekulu vody poměrně dobré výsledky.

<sup>6</sup>Diamagnetické chování se ve skutečnosti vyskytuje u všech látek, u paramagnetických látek je jejich diamagnetické zeslabování pole méně významné než jejich paramagnetické zesilování pole.

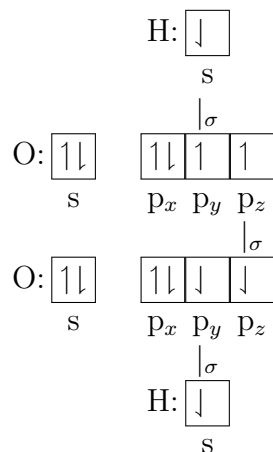


Obrázek 9.11: Znázornění vazebného uspořádání v molekule  $\text{H}_2\text{O}$  podle teorie VB

### Molekula peroxidu vodíku $\text{H}_2\text{O}_2$

**Úkol 9.3** Nalezněte geometrické uspořádání molekuly peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  podle teorie VB.

**Řešení:** Jak již bylo řečeno, kyslík má volné dva valenční elektrony, jeden v orbitalu  $p_y$ , druhý v orbitalu  $p_z$ . Nechť vytvoří vazbu  $\sigma$  s druhým kyslíkem pomocí překryvu orbitalů  $p_z$ . Vodík pak může vytvořit vazbu  $\sigma$  pomocí orbitalů  $s$  a  $p_y$ . Protože jsou na sebe orbitály  $p_y$  a  $p_z$  kolmé, bude mít molekula lomený tvar s pravými úhly mezi vazbami, jak je schematicky naznačeno na obrázku 9.12. Vidíme také, že nám teorie VB dává mnoho možných konfigurací molekuly. Nejstabilnější bude konfigurace, kdy jsou atomy vodíku nejdál od sebe, protože se díky kladnému parciálnímu náboji odpuzují.

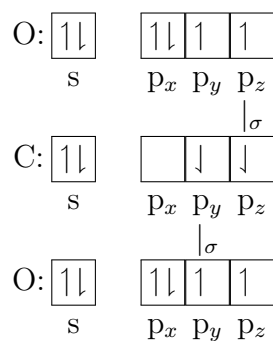




Obrázek 9.12: Dvě extrémní konfigurace molekuly  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Experimentální hodnota úhlu vazby HOO je  $94,8^\circ$ . Náš výsledek je ve velmi dobré shodě s realitou.

**Molekula  $\text{CO}_2$**  Poměrně jednoduchou molekulu oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  už ale pomocí našeho modelu, tak jak jsme ho používali doposud, nelze popsat. Kdyby uhlík vytvořil s každým kyslíkem vazbu tvořenou orbitaly  $p_y$  a  $p_z$ , měla by výsledná molekula lomený tvar a obě vazby by svíraly úhel  $90^\circ$ , protože jsou na sebe orbitaly  $p_y$  a  $p_z$  kolmé.



Z experimentů ale víme, že je molekula  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  oxidu uhličitého lineární a navíc délka vazby a chemické vlastnosti naznačují, že se jedná o vazbu dvojnou, což pomocí naší teorie neumíme vysvětlit. Proto musíme naši teorii doplnit o další prvky či mechanismy tak, aby dobře popisovala realitu.

Dalším důvodem pro rozšíření naší teorie je čtyřvaznost uhlíku. Uhlík např. v molekule methanu  $\text{CH}_4$  vytváří čtyři stejné vazby s atomy vodíku, ale dle našeho rozboru má ve své valenční vrstvě volné pouze dva elektrony, a tak podle naší dosavadní teorie nemůže být čtyřvazný.

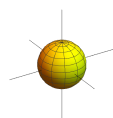
### 9.3.2 Hybridizace

Na jednotlivé orbitaly se můžeme dívat jako na bázové funkce našeho stavového prostoru. Zapišme tuto bázi jako  $B = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$ . Každý stav, ve kterém se elektron v atomu může nacházet, je popsán funkcí, která je lineární kombinací těchto bázových funkcí, kde každou funkci báze bereme s určitou vahou (koeficientem  $c_i$ ):

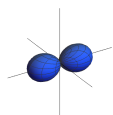
$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n.$$

Z tohoto pohledu nás nepřekvapí, že můžeme přejít k jiné bázi, která je pro nás výhodnější. Funkce této nové báze získáme jako lineární kombinace funkcí původní báze  $B$  a budeme je volit tak, aby prvky nové báze svou úhlovou částí odpovídaly skutečnému rozmístění vazeb, které atomy v molekulách vytvářejí. To znamená, aby v orbitalu  $\psi$  byla hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu vysoká v tom směru, kterým skutečně míří vazba. Tomuto hledání nové báze se říká *hybridizace*.

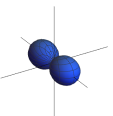
Na hybridizaci tedy můžeme nahlížet jako na pouhou změnu báze. Dosud jsme pracovali s bází orbitalů  $s, p_x, p_y, p_z$ :<sup>7</sup>



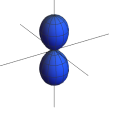
$$s \equiv Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$



$$p_x \equiv Y_{1,-1} - Y_{1,1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$



$$p_y \equiv i(Y_{1,-1} + Y_{1,1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$



$$p_z \equiv Y_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cos \theta.$$

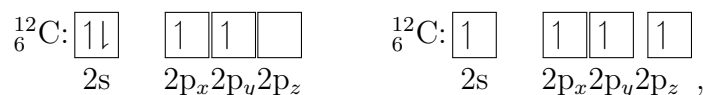
Nyní přejdeme k jiné bázi tzv. *hybridních orbitalů*  $h_1, h_2, h_3, h_4$ , které vytvoříme z předchozích jako jejich lineární kombinace. Ve skutečnosti je u složitějších atomů energie elektronu závislá nejenom na kvantovém čísle  $n$ , ale také na  $l$ . Nebudeme zde proto při přechodu k

<sup>7</sup>Mohli bychom do hybridizace zapojit i další orbitaly jako jsou orbitaly  $d, f$ , atd. Pro vysvětlení případů, kterými se budeme zabývat, však stačí uvedené orbitaly.

jiné bázi kombinovat jenom stavy se stejnou energií (stejným  $n$  i  $l$ ) jako třeba při hledání chemické báze p orbitalů, ale půjde také o kombinace stavů s různými, ale velmi blízkými energiemi, jako je třeba zmíněný s a p stav ve společné slupce, tj. se stejným  $n$ .

Hybridizace je tedy uměle vytvořený postup, který nám umožňuje vysvětlit, proč je vazebnost některých prvků jiná, než by měla být podle jejich základní elektronové konfigurace.

Vezměme si například již zmiňovaný atom uhlíku  ${}^{12}_6\text{C}$ , o němž víme, že bývá často čtyřvazný. Podle našich pravidel zapisování elektronové konfigurace by ale měl být pouze dvojjazyčný, protože stav s plně obsazeným orbitalem s (vlevo) má nižší energii než stav, ve kterém je v každém orbitalu jeden samostatný elektron (vpravo). Tento rozdíl je ale velmi nepatrný, a dojde-li ještě ke vzniku vazby na každém ze samostatných elektronů, celková energie bude mnohem nižší než by byla se zaplněným orbitalem s a dvěma vazbami na elektronech v p-orbitalu. Tato tzv. formální excitace již umožňuje vysvětlit čtyřvaznost uhlíku, ale v uvedeném případě by zde byly tři vazby stejného typu na sebe navzájem kolmé a jedna vazba orbitalu s. My ale víme, že v methanu  $\text{CH}_4$  má uhlík čtyři zcela totožné vazby, které míří do vrcholů čtyřstěnu.



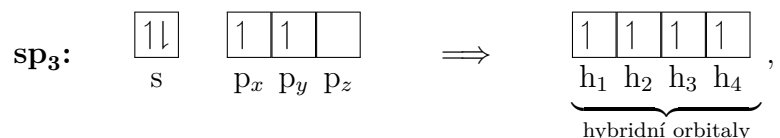
Přidáme tedy ještě jeden proces. Nejprve si představíme, že se elektrony přeskupí do jiných orbitalů, než jak to říká elektronová konfigurace, tj. proběhne formální excitace, čímž získáme 4 valenční elektrony schopné vstupovat do vazeb. Jejich vlnové funkce tvoří jednu z mnoha bází daného podprostoru stavů valenčních elektronů a my můžeme najít a pro vysvětlení vzniklých vazeb použít jinou bázi tohoto podprostoru – takovou, jejíž funkce mají prostorovou část odpovídající reálnému rozložení vazeb. Vznik vazby potom vysvětlujeme právě pomocí těchto nových, tzv. *hybridních funkcí*.

Samozejmě, že ve skutečnosti vznik vazby probíhá spontánně, nelze jej rozdělit na nějakou „část, kdy se přeskupují valenční elektrony,“ „část, kdy se promění valenční orbitály“ a „část, kdy vzniká vazba.“ Hybridizace je pro nás pouze pomůcka, jak rozšířit teorii valenční vazby, aby dokázala vysvětlit i takové molekuly jako molekula se čtyřvazným uhlíkem. Ne nadarmo si chemici zvolili pro tento podivný jev pojem hybridizace. Pojďme se nyní podívat, co všechno jsme pomocí ní schopni vysvětlit.

### Hybridizace $sp_3$

**Molekula methanu  $\text{CH}_4$**  Z chemie víme, že uhlík v některých organických sloučeninách tvoří čtyři ekvivalentní vazby, které v prostoru zaujímají tvar tetraedru (čtyřstěnu). Pří-

kladem může být molekula methanu  $\text{CH}_4$ , kdy ve vrcholech čtyřstěnu jsou atomy vodíku a v jeho těžišti leží atom uhlíku. Potřebujeme tedy najít takovou bázi, která by reprezentovala tyto čtyři ekvivalentní směry, tj. hledáme čtyři stejné funkce, jen jinak natočené. Schematicky to můžeme zachytit takto:



tj. do hybridizace zapojíme všechny orbitaly, v nové bázi nebude žádný z původních orbitalů.

Následujícím výpočtem se přesvědčíme, že vhodnou lineární kombinací kulových funkcí pro tento případ bude

$$\begin{aligned} \text{h}_1 &= \text{s} + \text{p}_x + \text{p}_y + \text{p}_z & (1, 1, 1, 1) \\ \text{h}_2 &= \text{s} - \text{p}_x + \text{p}_y - \text{p}_z & (1, -1, 1, -1) \\ \text{h}_3 &= \text{s} - \text{p}_x - \text{p}_y + \text{p}_z & (1, -1, -1, 1) \\ \text{h}_4 &= \text{s} + \text{p}_x - \text{p}_y - \text{p}_z & (1, 1, -1, -1), \end{aligned}$$

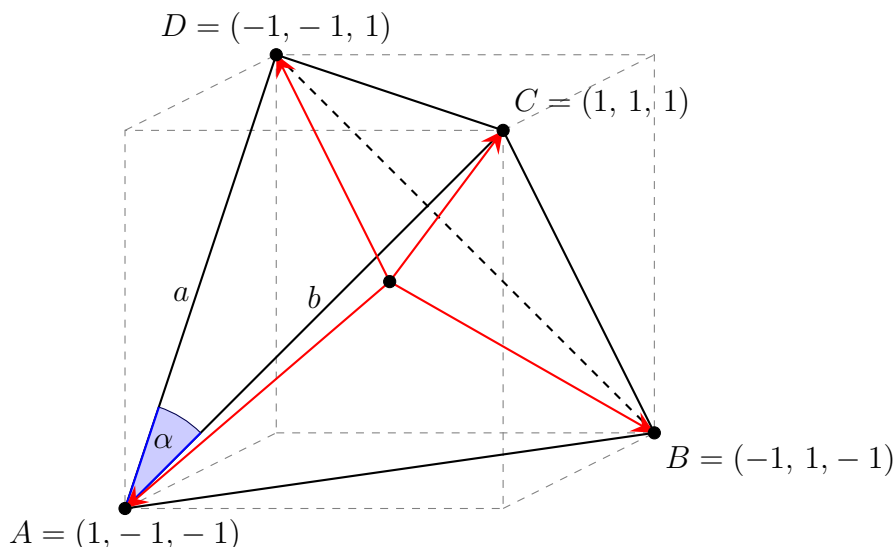
kde čtveřici čísel vpravo tvoří koeficienty příslušné lineární kombinace orbitalů. Výše uvedené lineární kombinace funkcí je možné získat také graficky pomocí appletu používaného na přednáškách, který vykresluje hustotu pravděpodobnosti v daném směru. Pozor, applet nevykresluje radiální část vlnových funkcí, ale pouze úhlovou část, tj. směry, ve kterých je hustota pravděpodobnosti velká.

Když si vykreslíme pouze orbital s jako na obrázku 9.7, vidíme, že je úhlově symetrický, tj. hustota pravděpodobnosti je stejná ve všech směrech.

Můžeme si všimnout, že poslední tři souřadnice v hybridním bázovém orbitalu jsou směrovými vektory směřujícími do vrcholů čtyřstěnu (první souřadnice odpovídá orbitalu s, a ten přispívá ke všem směrům stejně, nijak tedy výsledný směr nemění). Názorně je to vidět, pokud si tyto vektory nakreslíme a opíšeme jim krychli, viz obrázek 9.13. Vidíme, že vektory směřují k vrcholům krychle a jejich spojnice, hrany uvedeného čtyřstěnu, jsou stěnovými úhlopříčkami krychle, jsou tedy stejně dlouhé a trojúhelníky tvořící stěny čtyřstěnu jsou rovnostranné. Takže se opravdu jedná o pravidelný čtyřstěn.

Že jde o pravidelný čtyřstěn lze také ukázat výpočtem pomocí skalárního součinu. Označíme vektory

$$\begin{aligned} a &= D - A = (-2, 0, 2) \\ b &= C - A = (0, 2, 2) \end{aligned}$$



Obrázek 9.13: Čtyři ekvivalentní směry

a spočteme úhel, který svírají.

$$\cos \alpha = \frac{a \cdot b}{\|a\| \cdot \|b\|} = \frac{(-2, 0, 2) \cdot (0, 2, 2)}{\sqrt{8 \cdot 8}} = \frac{4}{8} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 60^\circ.$$

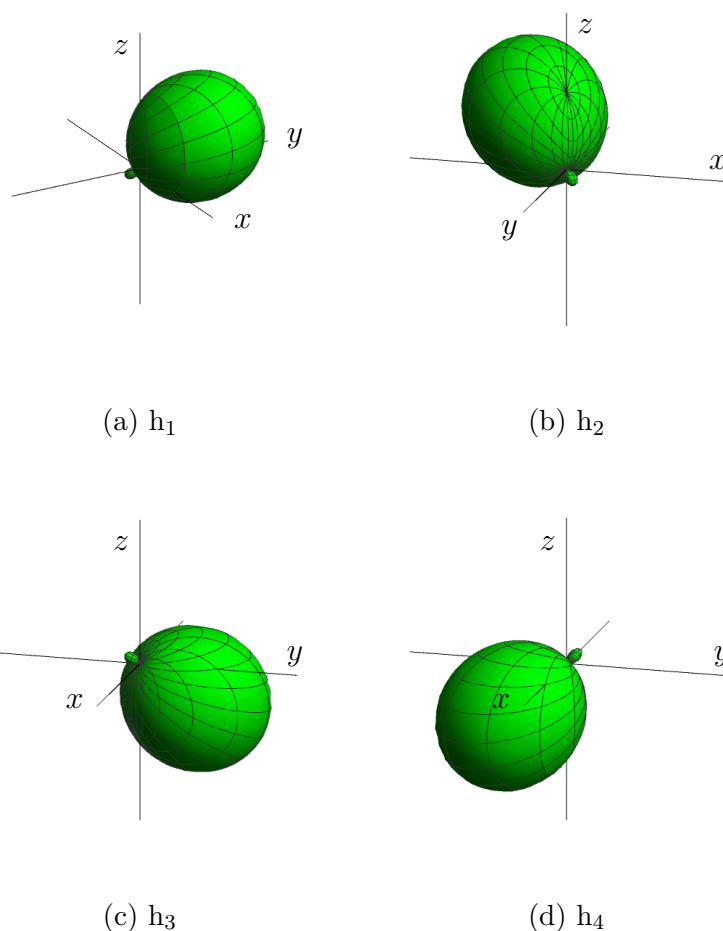
Nebo můžeme také spočítat přímo úhel, který svírají vektory mířící do vrcholů čtyřstěnu: (na obrázku jsou tyto vektory zakresleny červeně)

$$\cos \varphi = \frac{(-1, -1, 1) \cdot (1, -1, -1)}{\sqrt{3 \cdot 3}} = -\frac{1}{3} \quad \Rightarrow \quad \varphi \approx 109,5^\circ,$$

což odpovídá pravidelnému čtyřstěnu.

Našli jsme tedy takovou kombinaci báze orbitalů, která odpovídá čtyřem ekvivalentním vazbám. Protože jsme provedli lineární kombinaci orbitalů s a tří orbitalů p, označuje se tato hybridizace jako **sp<sub>3</sub> hybridizace**.

Nalezli jsme tedy způsob, kterým jsme schopni vysvětlit, že je uhlík v molekule methanu čtyřvázný a tím jsme popsali tvar této molekuly.

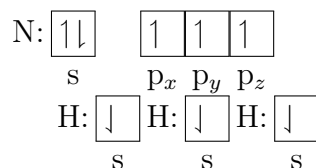


Obrázek 9.14: *Hybridizace  $sp_3$*  – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  (osy jsou natočeny tak, aby byla vidět kladná i záporná část funkcí)

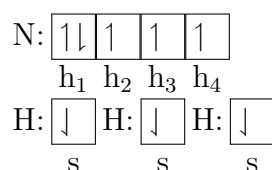
### Molekula amoniaku $NH_3$

**Úkol 9.4** Napište, jak bude vypadat molekula amoniaku  $NH_3$  podle teorie VB bez hybridizace a s využitím hybridizace, porovnejte, který z přístupů se více blíží experimentu.

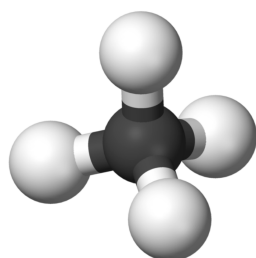
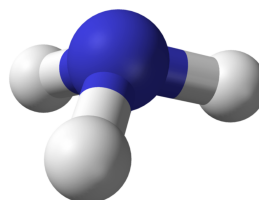
**Řešení:** Bez hybridizace by se na každý z volných valenčních elektronů atomu dusíku navázal jeden atom vodíku, všechny vazby by tak byly na sebe kolmé. Molekula by tedy měla tvar pravoúhlé pyramidy.



S využitím hybridizace bude molekula dusíku tvořit čtyři směrově ekvivalentní orbitály, z nichž jeden bude již plně obsazený dvojicí valenčních elektronů dusíku a nebude se tedy vazby účastnit.<sup>8</sup>



Molekula tedy bude mít tvar pyramidy, jejíž vrcholový úhel bude  $109,5^\circ$ . Experimentální hodnota vrcholového úhlu molekuly amoniaku je  $107,8^\circ$ . Takže vidíme, že pomocí hybridizace  $sp^3$  jsme se lépe přiblížili reálnému tvaru molekuly.

(a) Methan  $\text{CH}_4$ ,  $109,5^\circ$ (b) Amoniak  $\text{NH}_3$ ,  $107,8^\circ$ Obrázek 9.15: Příklady molekul s hybridizací  $sp^3$ 

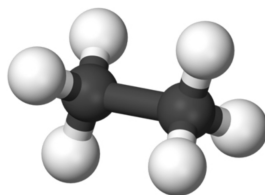
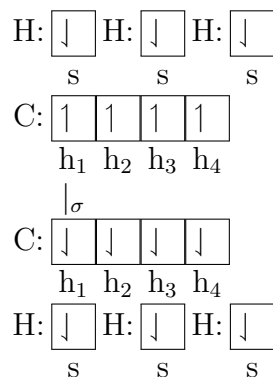
### Molekula ethanu $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

**Úkol 9.5** Pomocí hybridizace sestavte molekulu ethanu  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  a rozmyslete, jestli je její prostorové uspořádání dáno jednoznačně.

**Řešení:** Molekulu ethanu sestavíme pomocí  $sp^3$  hybridizace podobně jako molekulu  $\text{CH}_4$ . Skupina  $\text{CH}_3$  má tvar čtyřstěny a tyto dva čtyřstěny jsou ve vrcholech spojeny  $\sigma$ -vazbou mezi uhlíky. Vazba  $\sigma$  umožňuje rotaci, tyto dva čtyřstěny tedy mohou vůči sobě rotovat kolem osy vazby  $\text{C}-\text{C}$  a jejich poloha není jednoznačně určena. Nejstabilnější poloha je

<sup>8</sup>Hybridizace se mohou účastnit i plně obsazené orbitály, nejen ty s jedním nebo žádným elektronem.

na obrázku 9.16, kdy jsou atomy vodíku jednoho uhlíku v průhledu mezi atomy vodíku druhého uhlíku.



Obrázek 9.16: Ethan  $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$

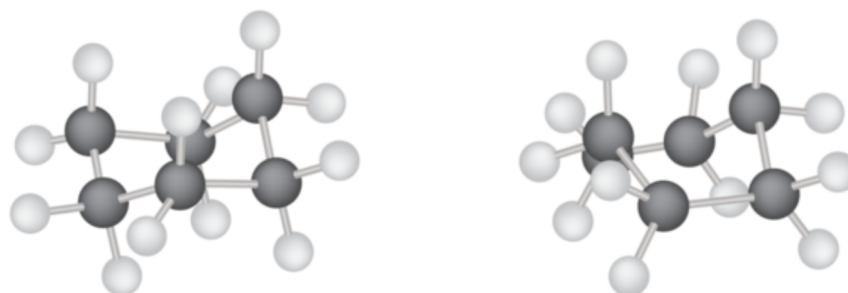
**Molekula cyklohexanu** Další molekulou, jejíž tvar snadno popíšeme pomocí hybridizace  $\text{sp}_3$  je molekula cyklohexanu. Jde o cyklus tvořený šesti skupinami  $\text{CH}_2$ , které jsou navzájem spojeny vazbami  $\sigma$  mezi atomy uhlíku. Molekulu lze složit dvěma způsoby, na obrázcích 9.17 (a) a (b) jsou uvedeny dvě konfigurace – tzv. židličková a vaničková.<sup>9</sup>

### Hybridizace $\text{sp}_2$

Podobně bychom rádi vysvětlili tvar molekuly ethenu (ethylenu), benzenu nebo již zmíněného oxidu uhličitého. S těmito molekulami nám hybridizace  $\text{sp}_3$  nepomůže, zkusme tedy ještě jiné možnosti kombinací orbitalů valenčních elektronů.

<sup>9</sup>Existují ještě další konformace cyklohexanu, např. *položidličková* a *zkřížená vanička*, které představují přechodové stavy mezi vaničkovou a židličkovou konformací. Tyto přechodové konformace sou nestabilní, protože u nich dochází k deformaci vazeb a k vnitřnímu pnutí.



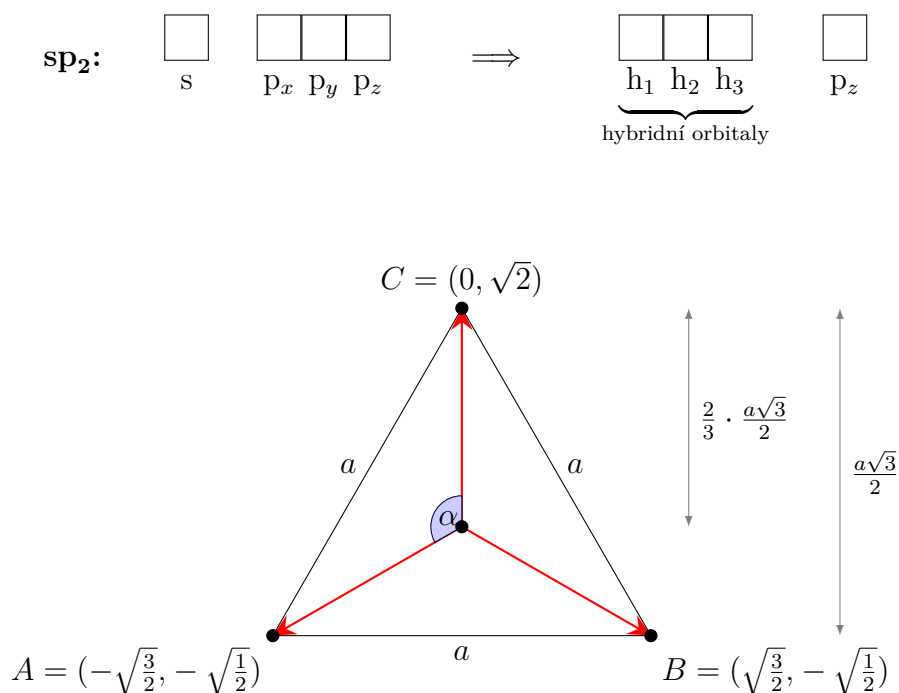


(a) Židličková (Chair)

(b) Vaničková (Boat)

Obrázek 9.17: Dvě možné konfigurace (chemici hovoří o tzv. konformacích) molekuly cyklohexanu

**Molekula ethenu (ethyenu)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$**  Z chemie víme, že molekula ethenu je rovinná, mezi uhlíky má dvojnou vazbu a úhly mezi vazbami odpovídají přibližně  $120^\circ$ . Hledáme tedy takovou bázi, ve které budou tři ekvivalentní vazebné směry. Do hybridizace zapojíme tři orbitály, a to  $s$ ,  $p_x$  a  $p_y$ . Orbital  $p_z$  ponecháme nepozměněný. Mohli bychom výběr udělat i jinak, ale bývá zvykem osu  $z$  ponechávat jako význačnou, tak se této konvence přidržíme. Protože se hybridizace účastní orbital  $s$  a dva orbitály  $p$ , nazývá se  **$\text{sp}_2$  hybridizace**.



Obrázek 9.18: Tři ekvivalentní směry

Nově zvolená nenormovaná báze nyní bude vypadat takto:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + \sqrt{2}p_x && (1, 0, \sqrt{2}) \\ h_2 &= s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y && \left(1, \sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}\right) \\ h_3 &= s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y && \left(1, -\sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}\right), \end{aligned}$$

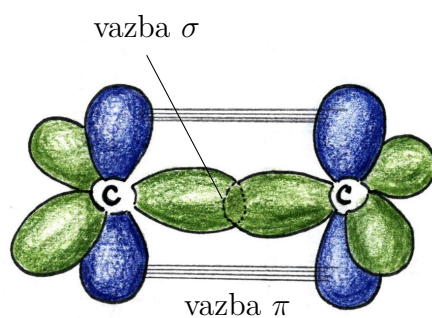
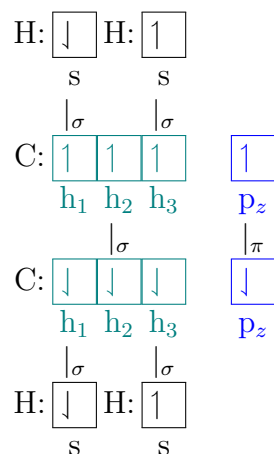
opět druhé dvě souřadnice vektorů udávají směr vektorů v rovině. Koeficienty stojící před funkcemi jsou váhové koeficienty, které říkají, jak moc daný vektor k nové lineární kombinaci přispěje.

Úhel, který svírají vektory, je možné okamžitě vidět z obrázku 9.18, nebo jeho velikost opět ověříme skalárním součinem

$$\cos \alpha = \frac{(0, \sqrt{2}) \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}\right)}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}} = -\frac{1}{2} \quad \implies \quad \alpha = 120^\circ$$

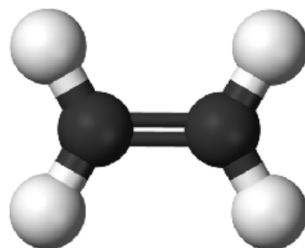
a vidíme, že jsme našli hybridní orbitaly, které odpovídají třem ekvivalentním směrům.

Elektronová konfigurace molekuly ethenu bude vypadat takto:



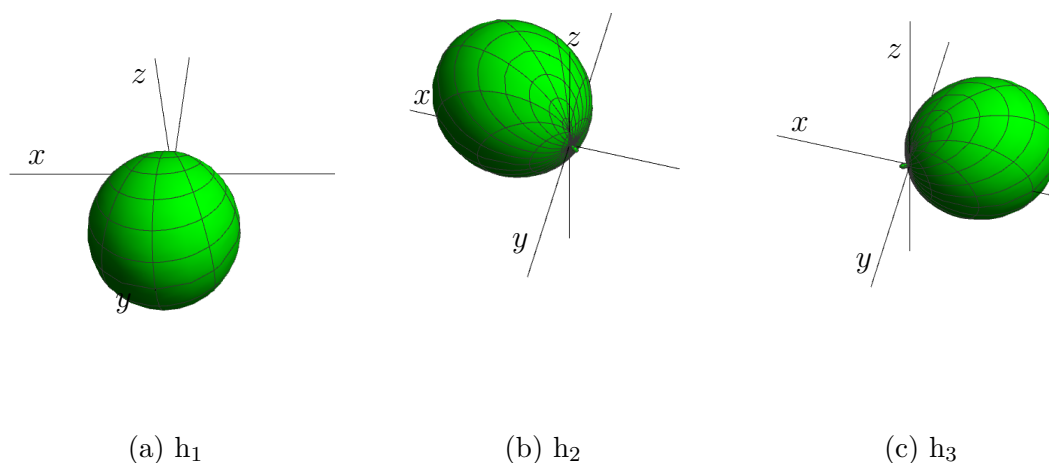
Obrázek 9.19: Schéma vazebných orbitalů molekuly ethenu

Hybridní orbitály jsou znázorněny zeleně, vytvoří  $\sigma$  vazbu mezi uhlíky a navážou se na ně dva atomy vodíku. Orbitály  $p_z$  (modře) se překryjí za vzniku vazby  $\pi$ , jak je znázorněno na obrázku 9.19. Mezi uhlíky tak bude dvojná vazba tvořená jednou vazbou  $\sigma$  a jednou vazbou  $\pi$ .



Obrázek 9.20: Ethen  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$

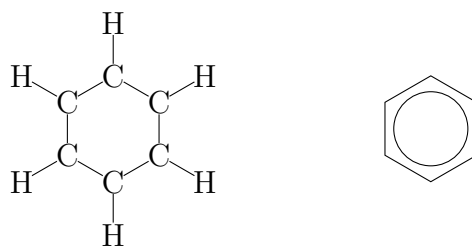
Dle teorie VB s využitím  $sp_2$  hybridizace má tedy molekula ethenu mezi vazbami HCH úhel  $120^\circ$ , experimentální hodnota je  $118,7^\circ$ .



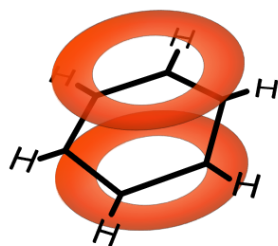
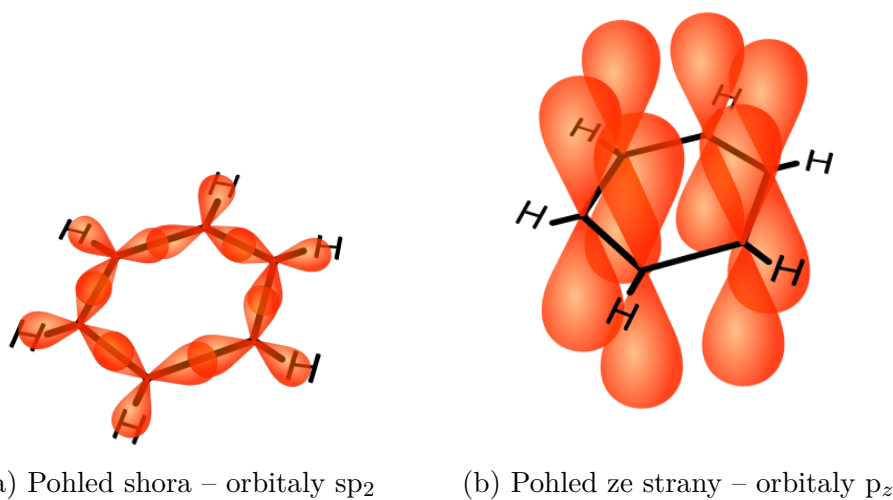
Obrázek 9.21: *Hybridizace  $sp_2$*  – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  (osy jsou natočeny tak, aby byla vidět kladná i záporná část funkcí)

**Molekula benzenu** Molekula benzenu je tvořena šesti uhlíky ve vrcholech pravidelného šestiúhelníku a je na rozdíl od molekuly cyklohexanu rovinná. Potřebujeme tedy mít vazebný úhel mezi jednotlivými atomy uhlíku  $120^\circ$ , zkusme proto aplikovat hybridizaci  $sp_2$ , kdy opět orbital  $p_z$  do hybridizace nezapojíme. Hybridní orbitály jednoho atomu uhlíku pak budou mít tvar „trojlístku“ a dohromady vytvoří pravidelný šestiúhelník jako na obrázku 9.23 (a). Na třetí hybridní orbital se naváže vodík. Orbital  $p_z$  je na hybridní orbitály kolmý, je tedy kolmý na rovinu šestiúhelníku, viz obrázek 9.23 (b).

Sousední orbitály  $p_z$  svým překryvem vytvoří vazbu  $\pi$ , spojením všech šesti orbitalů  $p_z$  vznikne místo s vysokou hustotou pravděpodobnosti nalezení elektronů ve tvaru toroidu nad a pod rovinou toho šestiúhelníka, viz obrázek 9.23 (c), tzv. *aromatický (benzenový) kruh*. Elektrony nelze přesně lokalizovat a přiřadit k jednotlivým atomům uhlíku, proto většinou uvažujeme, že šest valenčních elektronů z orbitalů  $p_z$  je sdíleno všemi šesti uhlíky. Proto se do strukturního vzorce molekuly benzenu maluje kolečko znázorňující právě tento aromatický kruh, viz obrázek 9.22.



Obrázek 9.22: Strukturální vzorec molekuly benzenu



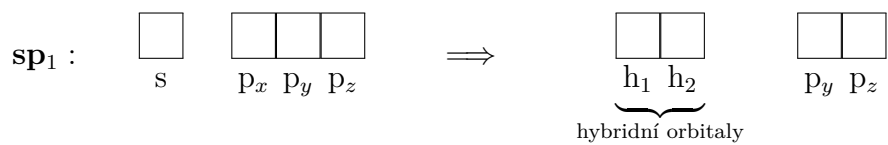
(c) Aromatický kruh

Obrázek 9.23: Znázornění vazebných orbitalů molekuly benzenu

### Hybridizace $sp_1$

Hybridizace  $sp_1$  se používá pro lineární molekuly, hledáme tedy dvě vazby proti sobě (uvědomte si, že  $p$  orbitály jsou sice ekvivalentní, ale jsou na sebe navzájem kolmé). Použijeme

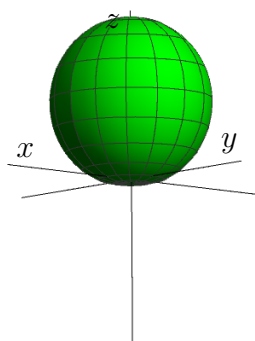
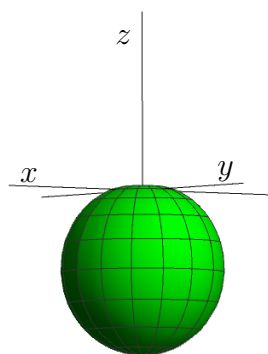
kombinaci orbitalu  $s$  a jednoho orbitalu  $p_z$  a ostatní orbitály ponecháme beze změny.



$$h_1 = s + p_z \quad (1, 1)$$

$$h_2 = s - p_z \quad (1, -1)$$

Na první pohled vidíme, že  $h_1$  a  $h_2$  mají navzájem opačný směr, protože se v obou lineárních kombinacích vyskytuje pouze orbital  $s$ , který směr nemění, a orbital  $p_z$ .

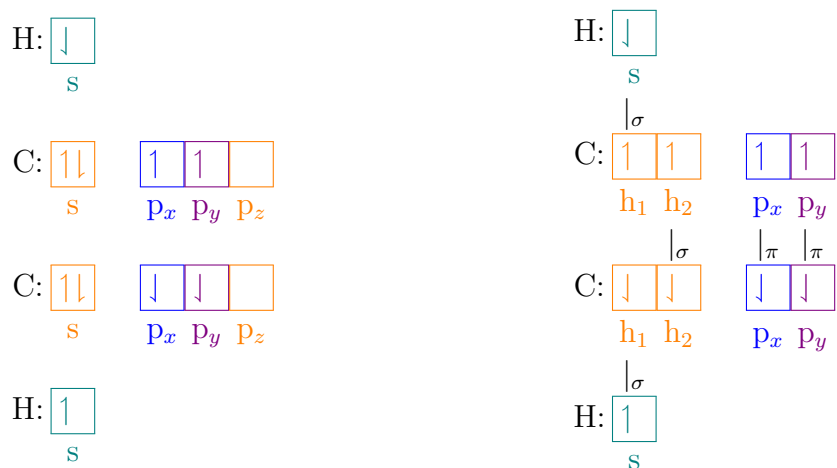
(a)  $h_1$ (b)  $h_2$ 

Obrázek 9.24: *Hybridizace  $sp_1$*  – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze  $h_1$ ,  $h_2$

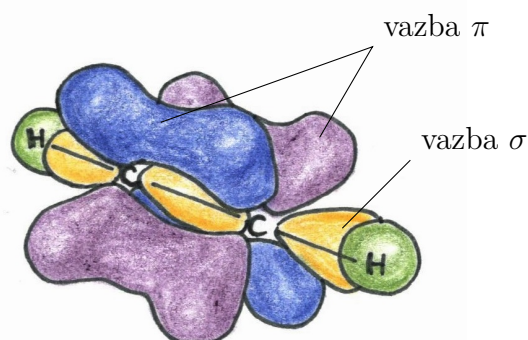
Molekula ethynu  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 

**Úkol 9.6** Pomocí hybridizace  $\text{sp}_1$  sestavte molekulu ethynu  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  a určete, z jakých vazeb je tvořena.

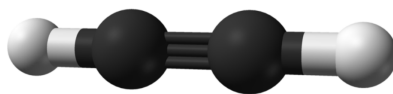
**Řešení:** Provedeme  $\text{sp}_1$  hybridizaci orbitalů atomu uhlíku. Nakombinují se spolu orbitály  $s$  a  $p_z$ , orbitály  $p_x$  a  $p_y$  se do hybridizace nezapojí. Orbitály  $h_1$  a  $h_2$  tvoří vazbu  $\sigma$  s druhým atomem uhlíku a  $s$  atomem vodíku, na obrázku 9.25 jsou vyznačeny žlutě. Orbitály  $p_x$ , resp.  $p_y$  tvoří dvě vazby  $\pi$ , na obrázku jsou označeny modře, resp. fialově.



Molekula je tedy lineární a mezi uhlíky je trojná vazba (jedna vazba  $\sigma$  a dvě vazby  $\pi$ , podobně jako v molekule  $\text{N}_2$  se celkově jedná o vazbu válcově symetrickou kolem své osy).

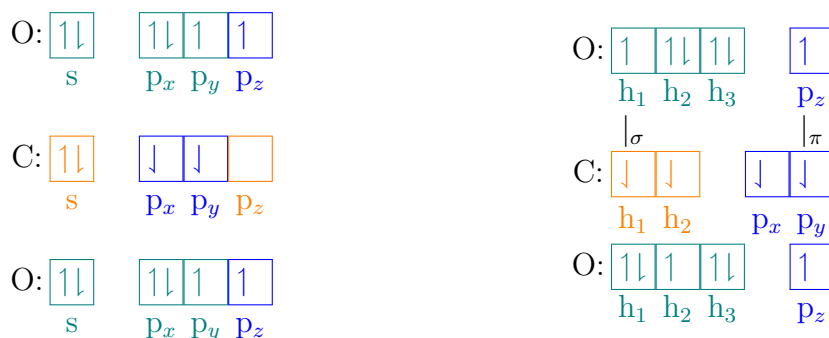


Obrázek 9.25: Schéma vazebných orbitalů molekuly ethynu

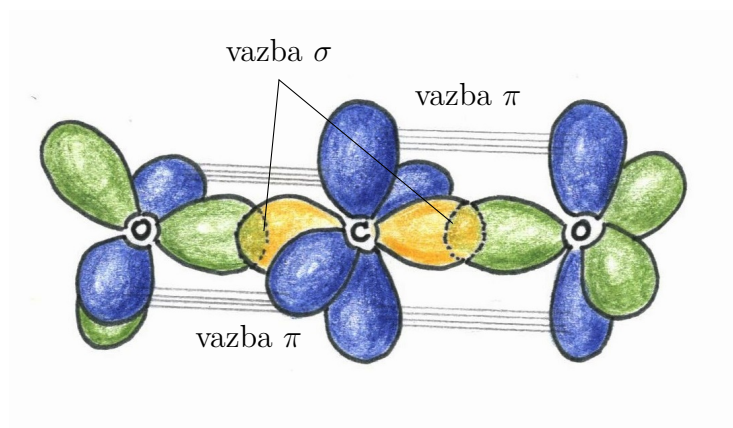


Obrázek 9.26: Schéma molekuly ethynu

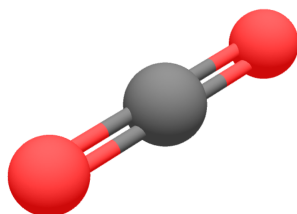
**Molekula**  $\text{CO}_2$  Vrátime-li se k již zmíněné molekule oxidu uhličitého, můžeme nyní pomocí hybridizace  $sp_1$  a  $sp_2$  zdůvodnit její lineární tvar.



Vlevo jsou elektronové konfigurace atomů tvořících molekulu  $\text{CO}_2$ , vpravo je znázorněna hybridizace  $sp_2$  pro kyslík a  $sp_1$  pro uhlík. Zeleně jsou orbitály, které vstoupily do hybridizace  $sp_2$ , žlutě jsou orbitály atomu uhlíku, které vstoupily do hybridizace  $sp_1$  a tvoří vazbu  $\sigma$ , modře jsou orbitály, které nebyly hybridizovány a tvoří vazbu  $\pi$ . Stejné barevné kódování používá obrázek 9.27, na kterém je vidět prostorové rozložení orbitalů, vazby  $\pi$  jsou pro větší přehlednost znázorněny černými čarami. Vazby  $\pi$  i  $\sigma$  leží v jedné přímce, molekula  $\text{CO}_2$  je tedy lineární.

Obrázek 9.27: Schéma vazebných orbitalů oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$



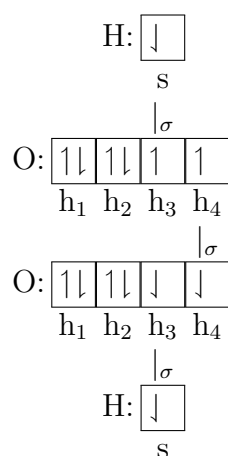
Obrázek 9.28: Schéma molekuly oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ **Molekula peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$** 

**Úkol 9.7** Nalezněte geometrické uspořádání molekuly peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  podle teorie VB s využitím různých hybridizací. Porovnejte výsledky získané pomocí hybridizací a bez nich s reálným uspořádáním molekuly peroxidu vodíku.

**Řešení:**

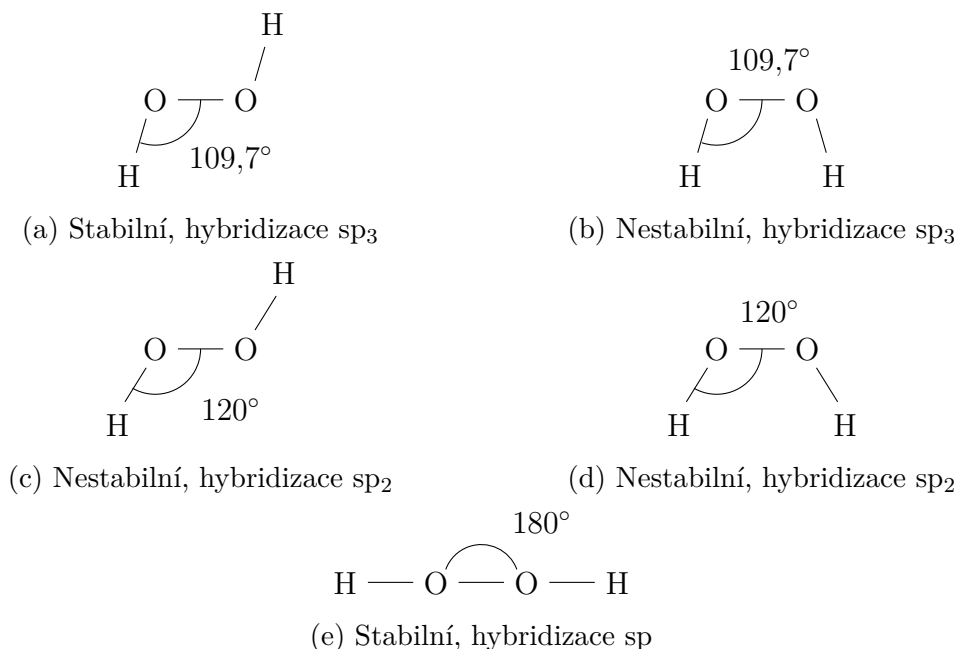
**Bez hybridizace** Bez hybridizace jsme obdrželi lomenou molekulu s pravými úhly mezi vazbami ve dvou možných konfiguracích, jak ukazuje obrázek 9.12.

**Hybridizace  $\text{sp}_3$**  Využijeme-li hybridizaci  $\text{sp}_3$  u kyslíku, zkombinujeme všechny čtyři valenční orbitály a získáme čtyři ekvivalentní směry. Vazbu pak můžeme pomocí elektronové konfigurace znázornit takto:



Vazby budou mířit do vrcholů čtyřstěnu a budou tak svírat úhel  $107,5^\circ$ , opět jsou možné dvě elektronové konfigurace, jak ukazuje obrázek 9.29 (a), (b).

**Hybridizace  $sp_2$**  Hybridizace  $sp_2$  nám zajistí tři ekvivalentní směry, které budou navzájem svírat  $120^\circ$ , opět jsou dvě možnosti konfigurace, viz obrázek 9.29 (c), (d).



Obrázek 9.29: Konfigurace molekuly  $H_2O_2$  při různých hybridizacích

**Hybridizace  $sp_1$**  Využijeme-li hybridizaci  $sp_1$ , dostaneme lineární tvar molekuly, viz obrázek 9.29 (e).

Experimentální hodnota úhlu vazby HOO je  $94,8^\circ$ . Pomocí hybridizace jsme dostali různé tvary molekul s úhly  $109,7^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ , bez hybridizace jsme úhel určili na  $90^\circ$ . Vidíme, že nejlepší výsledek dostáváme bez použití hybridizace. Můžeme z toho udělat závěr, že hybridizace nemusí dávat nutně lepší výsledky, nebo-li jinými slovy je vhodná pouze pro některé molekuly. Potvrzuje to také skutečnost, že hybridizace je uměle vymyšlená metoda, jak dalšími způsoby kombinovat valenční orbitály, není to však žádný fyzikální jev či „pravidlo mikrosvěta.“<sup>10</sup>

Všemi těmito postupy se snažíme přiblížit ke skutečnému chování elektronů v molekule, protože jak bylo řečeno na začátku této kapitoly, přesné vlnové funkce spočítat neumíme (nebo je to velmi náročné).

<sup>10</sup>Na středních školách se v chemii často k hybridizaci přistupuje jako k nějakému *jevu*, místo aby se k ní přistupovalo jako k užitečnému *nástroji*.

## 9.4 Teorie molekulových orbitalů

Teorie molekulových orbitalů nepracuje s elektrony konkrétně přiřazenými k nějaké vazbě v molekule, ale uvažuje, že se každý elektron může *vyskytovat kdekoli v molekule* a podílet se tak na vazbách. Základním pojmem teorie MO jsou *molekulové orbitaly*. Tyto orbitaly jsou postupně obsazovány elektrony podobně jako jsou budovány elektronové obaly atomů s více elektrony. Protože výpočet molekulových orbitalů je náročný, používají se různé metody. Jednou z nich je metoda, která molekulové orbitaly vytváří pomocí lineární kombinací atomových orbitalů (tzv. metoda LCAO).<sup>11</sup> Stejně jako v teorii VB předpokládáme, že vazba vzniká na místě, kde dojde ke konstruktivnímu překryvu vlnových funkcí (molekulových orbitalů).

Přístup k popisu vazeb ve složitějších molekulách je podobný jako přístup k výstavbě periodické tabulky prvků. Nejprve jsme popsali nejjednodušší atom vodíku, který obsahuje jeden elektron, a na základě těchto poznatků jsme popis rozšířili na víceelektronové atomy. Teorie MO analogicky nejprve zkoumá nejjednodušší vazbu dvouatomové molekuly s jedním elektronem  $H_2^+$ , a teprve potom přidává další elektrony a jádra a získané poznatky využívá pro jejich popis.

Podrobněji se však teorií MO zabývat nebudeme, protože je to teorie velmi rozsáhlá a výpočetně náročná a vydala by na samostatnou kapitolu.

---

<sup>11</sup>Velmi to připomíná metodu VB, proto je pro výpočty metodou MO LCAO zvykem používat i stejnou terminologii.

