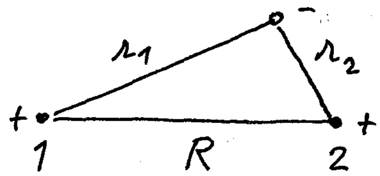
Chemická väzba

A) Molekula H_2^+ : ukážeme, že energia ako funkcia vzdialenosti R medzi protónmi má minimum pre konečné R

• adiabatická aproximácia : fixné protóny, hýbe sa elektrón



hamiltonián : $$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R} \qquad q^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

R = parameter

máme riešiť rovnicu $H\psi = \varepsilon(R)\psi$

budeme riešiť variačne :
$$\boxed{\varepsilon(R) \leq \frac{\int d^3r\, \psi^*(r)\, H\, \psi(r)}{\int d^3r\, |\psi(r)|^2}} \qquad (1)$$

ako vybrať variačnú funkciu ψ ?

• metóda LCAO (linear combination of atomic orbitals)

$$\psi_\pm(r) = \psi(r_1) \pm \psi(r_2) \qquad \text{kde } \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\, e^{-r/a}$$

$\psi(\vec{r}_i) \equiv \psi(\vec{r} - \vec{R}_i)$

$\vec{R}_i$ = poloha protónu i

je vln. funkcia zákl. stavu atómu vodíka $\rightarrow$ energia $\varepsilon_0 = -\frac{q^2}{2a}$

a = Bohrov polomer

$$\int d^3r\, |\psi_\pm(\vec{r})|^2 = \int d^3r \left[\psi(r_1)^2 + \psi(r_2)^2 \pm 2\psi(r_1)\psi(r_2)\right]$$

$$\int d^3r\, |\psi_\pm(\vec{r})|^2 = 2(1 \pm S) \qquad S = \int d^3r\, \psi^*(r_1)\psi(r_2)$$

$$\int d^3r\ \psi_\pm(r)\, H\, \psi_\pm(r) = \int d^3r\ [\psi(r_1) \pm \psi(r_2)]\, H\, [\psi(r_1) \pm \psi(r_2)]$$

rovnaké

$$= \int d^3r\ [\psi(r_1) H \psi(r_1) + \psi(r_2) H \psi(r_2)]$$

$$\pm \int d^3r\ [\psi(r_2) H \psi(r_1) + \psi(r_1) H \psi(r_2)]$$

rovnaké

$$= 2 \int d^3r\, \psi(r_1) H \psi(r_1) \pm 2 \int d^3r\, \psi(r_2) H \psi(r_1) \quad (*)$$

Počítajme: $\quad H\psi(r_1) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{q^2}{r_1} + \frac{q^2}{R} - \frac{q^2}{r_2}\right)\psi(r_1) = \left(\mathcal{E}_0 + \frac{q^2}{R}\right)\psi(r_1) - \frac{q^2}{r_2}\psi(r_1)$

násobením $\psi(r_1)$ alebo $\psi(r_2)$ zľava a integrovaním $\int d^3r$ dostaneme:

$$(*) = 2\left(\mathcal{E}_0 + \frac{q^2}{R}\right) - 2\underbrace{\int d^3r\, |\psi(r_1)|^2 \frac{q^2}{r_2}}_{\equiv P} \pm \left[2\left(\mathcal{E}_0 + \frac{q^2}{R}\right) S - 2\underbrace{\int d^3r\, \psi(r_2) \frac{q^2}{r_2} \psi(r_1)}_{\equiv Q}\right]$$

$$(*) = 2\left(\mathcal{E}_0 + \frac{q^2}{R}\right)(1 \pm S) - 2P \mp 2Q$$

Variačný odhad energie:

$$\mathcal{E}(R) = \frac{\int d^3r\, \psi_\pm^*(r) H \psi_\pm(r)}{\int d^3r\, |\psi_\pm(r)|^2} = \frac{2\left(\mathcal{E}_0 + \frac{q^2}{R}\right)(1 \pm S) - 2P \mp 2Q}{2(1 \pm S)}$$

$$\boxed{\mathcal{E}_\pm(R) = \mathcal{E}_0 + \frac{\frac{q^2}{R} - P \pm \left(\frac{q^2}{R} S - Q\right)}{1 \pm S}} \quad (2)$$

Integrovaním v eliptických súradniciach možno ukázať:

$$2|\mathcal{E}_0| = \frac{q^2}{a}$$

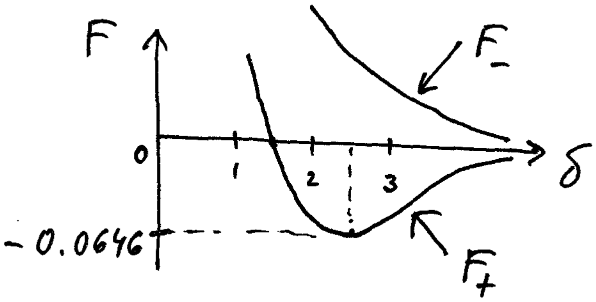
$$\frac{q^2}{R} - P = 2|\mathcal{E}_0|\, \frac{1+\delta}{\delta}\, e^{-2\delta}$$

$$Q = 2|\mathcal{E}_0|\,(1+\delta)\, e^{-\delta} \qquad \delta = \frac{R}{a}$$

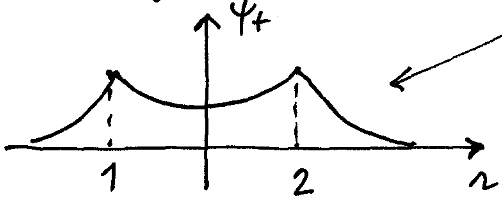
$$S = \left(1 + \delta + \frac{\delta^2}{3}\right) e^{-\delta}$$

Potom (2) možno písať $\boxed{\dfrac{\varepsilon_\pm(R)}{|\varepsilon_0|} = -1 + F_\pm(\delta)}$

$$F_\pm(\delta) = \frac{2e^{-\delta}\left[(1+\delta)e^{-\delta} \pm \left(1-\frac{2\delta^2}{3}\right)\right]}{\delta\left[1 \pm \left(1+\delta+\frac{\delta^2}{3}\right)e^{-\delta}\right]}$$

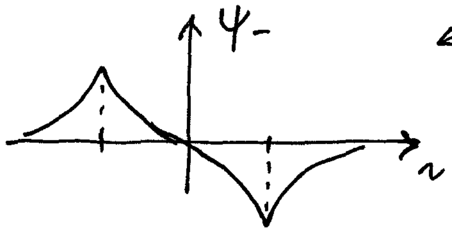


$\psi_+(r)$: väzbový orbitál



elektrón lokalizovaný dominantne medzi protónmi → nižšia potenc. energia!

$\psi_-(r)$: antiväzbový orbitál



elektrón sa nachádza zriedka medzi protónmi

Ako elektrón viaže protóny dokopy?

Tým, že ~~ich~~ zdieľa ich príťažlivé potenciály!

Disociačná energia $D = 0.0646 \cdot \frac{q^2}{a}$ (LCAO)

rozmer molekuly R_0

	LCAO	presné riešenie	experiment
R_0 [Å]	1.32	1.06	1.06
D [eV]	1.76	2.79	2.791

4) Molekula H_2 : obidva elektróny obsadia väzbový orbitál

energia: $2\varepsilon_+(R)$ + Coulombovo odpudzovanie elektrónov $< 2\varepsilon_0$ (energia vzdialených atómov)

ťažko vyčísliť

Kvalitatívny argument: (opäť adiabatická aproximácia)

$$H = \underbrace{H_{kin} + V_{ei} + V_{ee}}_{H'(R)\ \text{.. elektrónový hamiltonián}} + V_{ii}$$

i = ióny (protóny)
e = elektróny

$$\varepsilon(R) = \varepsilon'(R) + \frac{q^2}{R}$$

$\varepsilon'(R)$ = energia elektrónov

- vzdialenosti $R \gtrsim 2a$: $\varepsilon(R) \approx 2\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon'(2a) = 2\varepsilon_0 - \frac{q^2}{2a}$
- vzdialenosť $R \to 0$: $\varepsilon'(0) = \varepsilon_1 \equiv$ energia zákl. stavu atómu He

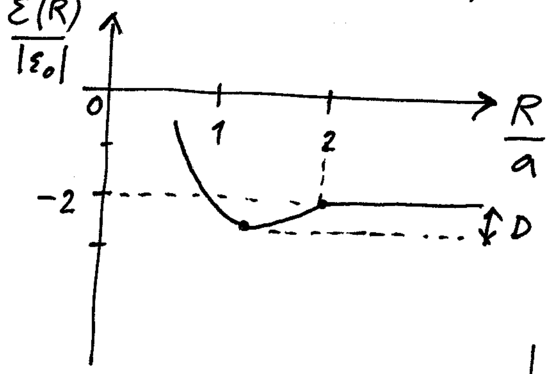
interpolačná formula pre $\varepsilon'(R)$: (v oblasti $R < 2a$)

$$\boxed{\varepsilon'(R) = \varepsilon_1 + \frac{R}{2a}\left(2\varepsilon_0 - \frac{q^2}{2a} + \varepsilon_1\right)}$$

celková energia pre $R < 2a$:

$$\boxed{\varepsilon(R) = -5.7|\varepsilon_0| + 2.7|\varepsilon_0|\frac{R}{2a} + \frac{q^2}{R}}$$

(použili sme $\varepsilon_1 = -5.7|\varepsilon_0|$, $\varepsilon_0 = -\frac{q^2}{2a}$)



minimum: $R_0 = 1.22a$

$$\frac{\varepsilon_{min}}{|\varepsilon_0|} = -2.41$$

$\rightarrow D = 0{,}41|\varepsilon_0|$

	odhad	experiment
R_0 [Å]	0,65	0,74
D [eV]	5,58	4,52