

2. van der Waalsova-Londonova väzba

Existencia kondenzovaných látok si vyžaduje prítomnosť príťažlivých síl medzi základnými štruktúrnymi jednotkami látky. V tejto a v nasledujúcich dvoch prednáškach popíšeme 3 základné typy väzby.

Klasifikácia väzieb

Pod väzbou rozumieme existenciu minima potenciálnej energie $U(R)$ pri konečných vzdialenostiach R medzi dvomi zvolenými základnými štruktúrnymi jednotkami látky.¹ Obvykle za entity, ktoré sa viažu, považujeme atómy. Ak však chceme pochopiť napr. kondenzované fázy vody, potom za elementárne štruktúrne jednotky je rozumné brať molekuly H_2O a neriešiť otázku, čo drží pokope atómy vodíka a kyslíka,² ale aká sila viaže rôzne molekuly vody dokopy.

Všetky známe typy väzby možno chápať ako dôsledok elektrostatických síl a kvantovej mechaniky. Po-
kiaľ štruktúrne jednotky majú nenulové multipólové momenty, väzbu možno pochopiť aj z čisto klasických úvah, bez použitia kvantovej mechaniky. Špeciálnym prípadom je iónová väzba medzi iónmi s nenulovými nábojmi, ako napr. v NaCl . Na väzbu medzi molekulami vody sa možno pozrieť ako na dipól-dipólovú interakciu. Molekuly H_2 , O_2 , atď. majú nenulový kvadrupólový moment, ktorý tiež implikuje prítomnosť konečných medzimolekulových síl.

Okrem elektrostatických síl však musia existovať aj iné väzbové sily, pretože všetky multipólové momenty rozloženia náboja v atónoch vzácnych plynov He, Ne, Ar, atď. sú nulové, napriek tomu však existujú kondenzované fázy týchto plynov.

van der Waalsova - Londonova väzba

Ide o väzbu medzi štruktúrnymi jednotkami s nulovými multipólovými momentmi. Tento typ väzby prispieva okrem iného k stabilizácii biologickej hmoty.

Fyzikálnou podstatou väzby je, že hoci izolované atómy nenesú v základnom stave dipólový moment, v prítomnosti dipólovo-dipólovej interakcie medzi atómami dochádza ku kvantovomechanickým fluktuáciám do excitovaných stavov, ktoré nesú dipólové momenty a preto navzájom interagujú. V dodatku 2 ukazujeme, že ak je vzdialenosť R medzi atómami omnoho väčšia než rozmer atómov, van der Waalsova - Londonova väzba sa prejavuje ako príťažlivá ďalekodosahová interakciu úmerná R^{-6} .

Pre malé vzdialenosti R porovnateľné s rozmermi atómov naša analýza neplatí. Vtedy očakávame, že atómy sa správajú ako tvrdé gule a pri malých R teda musí byť interakcia medzi atómami silne odpudivá. Analytická forma tohto odpudzovania nie je známa. Často sa potenciál medzi inertnými atómami parametrizuje v tvare (Lennardov-Jonesov potenciál, alebo 6-12 potenciál)

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

kde prvý člen popisuje odpudzovanie na malých vzdialenostiach. Voľba tohto tvaru odpudivého potenciálu nie je motivovaná ničím iným, len jeho jednoduchosťou. Potenciál má minimum pri $R = 2^{1/6}\sigma$ a hodnota v minime je $-\varepsilon$. Potenciál je kladný pre $R < \sigma$. Teda ε meria typickú interakčnú energiu a σ je zhruba priemer atómov.

Stavová rovnica reálnych plynov

Dá sa ukázať, že atómy interagujúce cez 6-12 potenciál možno v plynnej fáze popísať van der Waalsovou stavovou rovnicou slabo neideálneho plynu,

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NT,$$

pričom parametre a a b súvisia s parametrami 6-12 potenciálu nasledovným spôsobom:

$$a = \frac{16\pi}{9} \sigma^3 \varepsilon, \quad b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3.$$

To ale znamená, že meraním stavovej rovnice reálnych plynov možno určiť parametre ε a σ . Výsledky analýzy podobného typu sú zhrnuté v nasledovnej tabuľke:

¹V dodatku 1 ukážeme, ako možno (v princípe) vypočítať priebeh funkcie $U(R)$.

²Podstatu chemickej väzby si objasníme v nasledujúcej prednáške.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
ε (meV)	0.9	3.11	10.4	10.4	20
σ (Å)	2.56	2.74	3.40	3.65	3.98

V súlade s našimi očakávaniami,³ ε aj σ rastú s atómovým číslom Z . Interakcie sú pomerne slabé, čo vysvetľuje nízke teploty trojného bodu a kritického bodu v Ar (1. prednáška).

Zvláštnosti hélia

Nízka hodnota ε pre He má niekoľko pozoruhodných dôsledkov:

1. sila medzi dvomi atómami He je slabšia než medzi héliom a (prakticky) čímkoľvek iným; preto atómy He uprednostňujú cudzie atómy vo svojom okolí; hélium je zmáčavé v kontakte s prakticky všetkými povrchmi.
2. pri atmosférickom tlaku hélium ostáva kvapalná až do najnižších meraných teplôt; pri nízkych teplotách hrajú úlohu tepelného pohybu kvantovomochénické fluktuácie polohy častíc, ktoré zabráňujú kryštalizácii; významnú úlohu tu zohráva okrem slabosti interakcií aj nízka hmotnosť atómov He.
3. pri veľmi nízkych teplotách vytvára kvapalná hélium novú termodynamickú fázu, ktorá sa prejavuje napríklad bezdisipatívnym transportom hmoty (t.j. viskozita supratekutiny je nulová); supratekutá fáza je analógom supravodivej fázy kovov, o ktorej budeme hovoriť neskôr.

Dodatok 1: Adiabatické priblíženie

Teraz ukážeme, ako možno v princípe počítať väzobnú energiu $U(R)$ medzi základnými štruktúrnymi jednotkami.

Máme riešiť mnohočasticovú úlohu pre elektróny a ióny, ktorej hamiltonián pozostáva z kinetických energií elektrónov a iónov (indexy e a i) a z coulombovského pôsobenia medzi časticami navzájom:

$$H = T_e + T_i + H_{ee} + H_{ei} + H_{ii}.$$

Pri teplote $T = 0$ systém atómov obsadí základný stav Schrödingerovej rovnice (SchR)

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R),$$

kde r označuje sadu súradníc elektrónov a R je sada súradníc iónov.

Riešenie hľadáme nasledovným spôsobom. Keďže elektróny sú omnoho ľahšie ako ióny, ich pohyb je omnoho rýchlejší ako pohyb iónov. Budeme preto predpokladať, že pre každú okamžitú polohu iónov R elektróny zaujmú stav s najnižšou možnou energiou $\psi(r; R)$, ktorý parametricky závisí od R a je základným stavom nasledovnej SchR

$$[T_e + H_{ee} + H_{ei}(R)]\psi(r; R) = E_e(R)\psi(r; R).$$

Riešenie úplnej SchR budeme hľadať v tvare $\Psi(r, R) = \varphi(R)\psi(r; R)$, kde $\varphi(R)$ váhuje jednotlivé konfigurácie iónov. Inými slovami, amplitúdu pravdepodobnosti $\Psi(r, R)$ konfigurácie (r, R) elektrónov a jadier budeme hľadať ako súčin amplitúdy pravdepodobnosti $\varphi(R)$ konfigurácie iónov R a amplitúdy podmienenej pravdepodobnosti $\psi(r; R)$ elektrónovej konfigurácie r za predpokladu iónovej konfigurácie R . Pôsobenie celkového hamiltoniánu H na vlnovú funkciu $\Psi(r, R)$ potom možno písať ako

$$H\Psi(r, R) = \varphi(R)[T_e + H_{ee} + H_{ei}(R)]\psi(r; R) + [T_i + H_{ii}]\varphi(R)\psi(r, R) = [T_i + H_{ii} + E_e(R)]\varphi(R)\psi(r, R).$$

Mnohočasticovú SchR teda možno písať v tvare

$$[T_i + U(R)]\varphi(R)\psi(r, R) = E\varphi(R)\psi(r, R), \quad U(R) = H_{ii}(R) + E_e(R). \quad (1)$$

kde sme zároveň definovali väzbovú energiu $U(R)$. Väzbová energia má teda dva príspevky: príspevok od coulombovskej interakcie iónov $H_{ii}(R)$ a príspevok energie elektrónov $E_e(R)$. Vďaka prítomnosti člena $E_e(R)$ funkciu $U(R)$ vo všeobecnosti nemožno písať ako súčet párových interakcií medzi atómami.

Adiabatické priblíženie

Operátor kinetickej energie iónov T_i pôsobí v rovnici (1) zároveň na $\varphi(R)$ aj na $\psi(r, R)$. Preto rovnica (1)

³Pozri dodatok 2.

zväzuje pohyby iónov a elektrónov. Ak však zanedbáme pôsobenie operátora T_i na elektrónovú vlnovú funkciu $\psi(r; R)$, potom rovnica pre $\varphi(R)$ nadobudne tvar obvyčajnej SchR pre ióny,

$$[T_i + U(R)] \varphi(R) = E \varphi(R).$$

V tomto priblížení sa pohyb iónov stane nezávislým od elektrónov, ktorých prítomnosť sa prejaví iba ako dodatočný člen v potenciálnej energii iónov $U(R)$.

Klasická limita

Jedná sa o ešte hrubšie priblíženie ako adiabatické priblíženie. V tomto priblížení úplne zanedbávame kinetickú energiu iónov a napr. rovnovážny tvar kryštálu pri $T = 0$ dostaneme minimalizáciou potenciálnej energie iónov $U(R)$.

Dodatok 2: van der Waalsova-Londonova väzba

V tomto dodatku ukážeme, že medzi dvomi atómami s nulovými dipólovými momentmi, ktoré sa nachádzajú vo vzdialenosti R omnoho väčšej než je rozmer atómu, existuje príťažlivá interakcia úmerná R^{-6} . Uvažujme pre konkrétnosť dva atómy Ar. Operátory dipólových momentov oboch atómov označme $\mathbf{d}_1$ a $\mathbf{d}_2$. Hamiltoniány izolovaných atómov nech sú H_1 a H_2 . Úplné systémy vlastných stavov oboch atómov $|n_j\rangle$ a im príslušné vlastné energie E_n spĺňajú rovnice

$$H_j |n_j\rangle = E_n |n_j\rangle$$

kde $j = 1, 2$ je index atómu. Dipólovo-dipólová interakčná energia je

$$H' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right]$$

a celkový hamiltonián systému je $H = H_1 + H_2 + H'$. Predpokladajme, že vzdialenosť medzi atómami R je veľká. Potom možno H' chápať ako malú korekciu k hamiltoniánu $H_1 + H_2$ neinteragujúcich atómov a vplyv H' možno započítať pomocou poruchovej teórie.

Predpokladajme, že základné stavy oboch atómov sú nedegenerované a že dipólové momenty atómov v základnom stave sú nulové. Potom korekcia prvého rádu k energii základného stavu je daná strednou hodnotou H' v základnom stave $|0_1 0_2\rangle$,

$$E_0^{(1)} = \langle 0_1 0_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{d}_{00}}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right],$$

kde sme pre maticové elementy operátora dipólového momentu zaviedli označenie $\mathbf{d}_{nm} = \langle n | \mathbf{d} | m \rangle$. Keďže obidva interagujúce atómy sú identické, nepíšeme, ktorého z atómov sa maticový element týka. Podľa predpokladu však dipólové momenty atómov sú nulové, $\mathbf{d}_{00} = 0$, a preto korekcia k energii $E_0^{(1)} = 0$.

Korekcia druhého rádu poruchovej teórie je daná súčtom príspevkov od všetkých excitovaných stavov $|n_1 m_2\rangle$ rôznych od stavu $|0_1 0_2\rangle$,

$$E_0^{(2)} = - \sum'_{n,m} \frac{|\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle|^2}{E_n + E_m - 2E_0}$$

kde $\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle$ je maticový element dipólovo-dipólovej interakcie medzi stavmi $\langle n |$ a $|0\rangle$ atómu číslo 1 a medzi stavmi $\langle m |$ a $|0\rangle$ atómu číslo 2. Pre naše účely si stačí všimnúť, že

$$\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_{n0} \cdot \mathbf{d}_{m0}}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_{n0} \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_{m0} \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right].$$

Vo všeobecnosti sú maticové elementy $\mathbf{d}_{n0}$ rôzne od nuly, ako sa ľahko možno presvedčiť v prípade, kedy $H_{1,2}$ popisujú atóm vodíka. Ak odhadneme ich veľkosť ako $\mathbf{d}_{n0} \sim Zea_B$, kde Z je atómové číslo, e je náboj elektrónu a a_B je Bohrov polomer, potom máme $\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle \sim Z^2 e^2 a_B^2 / (4\pi\epsilon_0 R^3)$ a teda

$$E_0^{(2)} \sim - \frac{1}{E_0} \left(\frac{Z^2 e^2 a_B^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6},$$

kde sme rozdiel energií $E_n + E_m - 2E_0$ odhadli ako rádovo totožný s E_0 .