

3. Chemická väzba

V tejto prednáške ukážeme, že chemická (kovalentná) väzba, t.j. sila držiaca pokope molekuly H_2 , O_2 , atď., je dôsledkom kvantovej mechaniky a elektrostatických interakcií medzi elektrónmi a iónmi. Vo všetkých úvahách budeme ióny považovať za klasické častice.

Molekula H_2^+

V tejto časti ukážeme, že hoci sa protóny navzájom coulombovsky odpudzujú, pridaním jedného elektrónu k dvom protónom (ktoré budeme považovať za klasické častice) vznikne viazaný stav protónov! Z chemického hľadiska ide o ionizovanú molekulu vodíka H_2^+ .

Budeme predpokladať, že protóny sú vo vzájomnej vzdialenosti R . Naším cieľom bude ukázať, že minimum celkovej energie systému sa realizuje pri konečnej vzdialenosti R .

Označme vzdialenosti elektrónu od protónov 1 a 2 ako r_1 a r_2 . Potom hamiltonián systému protóny + elektrón (po zanedbaní kinetickej energie protónov) je

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R},$$

kde $q^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0)$. Máme riešiť Schrödingerovu rovnicu pre elektrón

$$H\psi(\mathbf{r}) = E(R)\psi(\mathbf{r}),$$

v ktorej hamiltonián (a teda aj vlnová funkcia $\psi(\mathbf{r})$ a jej príslušná vlastná energia $E(R)$) parametricky závisí od R .

Úlohu budeme riešiť variačnou metódou. Pre každé R navrhujeme explicitnú vlnovú funkciu $\psi(\mathbf{r})$. Variačný princíp nám zaručí, že najnižšia vlastná energia elektrónu je zhora ohraničená strednou hodnotou energie vo variačnom stave:

$$E(R) \leq \frac{\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) H \psi(\mathbf{r})}{\int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2}.$$

Pre veľké vzdialenosti R očakávame, že energia základného stavu elektrónu v H_2^+ je totožná s energiou základného stavu atómu vodíka $E_0 = -q^2/(2a)$. Ak energia pri konečných R v stave popísanom variačnou vlnovou funkciou bude nižšia než E_0 , potom budeme mať exaktný dôkaz prítomnosti väzby v H_2^+ .

Metóda LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Ide o metódu konštrukcie variačnej vlnovej funkcie. Základným predpokladom metódy je, že elektrón väčšinu času strávi v blízkosti jedného z protónov, keďže práve tam je jeho potenciálna energia najnižšia. Potom bude rozumné vziať namiesto funkcie $\psi(\mathbf{r})$ jednoduchú lineárnu kombináciu vlnových funkcií lokalizovaných okolo protónov 1 a 2.

Pripomeňme, že vlnová funkcia pre základný stav atómu vodíka s protónom v počiatku súradníc je

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

kde a je Bohrov polomer atómu vodíka. Preto za vlnovú funkciu pre elektrón v blízkosti protónu i budeme brať $\varphi(r_i) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, kde $\mathbf{R}_i$ je polohový vektor protónu i . Keďže potenciál, v ktorom sa elektrón pohybuje, má zrkadlovú symetriu, budeme uvažovať iba symetrickú a antisymetrickú lineárnu kombináciu atómových orbitálov:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \varphi(r_1) \pm \varphi(r_2).$$

Počítajme najprv normu vlnovej funkcie $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$\int d^3\mathbf{r} |\psi_{\pm}(\mathbf{r})|^2 = \int d^3\mathbf{r} [\varphi(r_1)^2 + \varphi(r_2)^2 \pm 2\varphi(r_1)\varphi(r_2)] = 2(1 \pm S),$$

kde sme využili normovanosť vlnových funkcií $\varphi(r_i)$ a zaviedli sme tzv. prekryvový integrál

$$S = \int d^3\mathbf{r} \varphi(r_1)\varphi(r_2).$$

Počítajme ďalej strednú hodnotu energie v stave $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\int d^3\mathbf{r}\psi_{\pm}(\mathbf{r})H\psi_{\pm}(\mathbf{r}) &= \int d^3\mathbf{r}[\varphi(r_1)H\varphi(r_1) + \varphi(r_2)H\varphi(r_2) \pm \varphi(r_1)H\varphi(r_2) \pm \varphi(r_2)H\varphi(r_1)] \\ &= 2 \int d^3\mathbf{r}[\varphi(r_1)H\varphi(r_1) \pm \varphi(r_2)H\varphi(r_1)]\end{aligned}$$

kde sme v druhom riadku opäť využili symetriu systému. Počítajme teraz pôsobenie operátora celkovej energie H na vlnovú funkciu $\varphi(r_1)$:

$$H\varphi(r_1) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R} \right] \varphi(r_1) = \left[E_0 + \frac{q^2}{R} \right] \varphi(r_1) - \frac{q^2}{r_2}\varphi(r_1),$$

kde sme využili to, že vlnová funkcia $\varphi(r_1)$ je základným stavom izolovaného atómu s protónom 1. Násobením tejto rovnice zľava funkciami $\varphi(r_{1,2})$ a integráciou potom máme

$$\int d^3\mathbf{r}\varphi(r_1)H\varphi(r_1) = E_0 + \frac{q^2}{R} - P, \quad \int d^3\mathbf{r}\varphi(r_2)H\varphi(r_1) = \left[E_0 + \frac{q^2}{R} \right] S - Q,$$

kde sme zaviedli dva nové integrály

$$P = \int d^3\mathbf{r}\varphi(r_1)\frac{q^2}{r_2}\varphi(r_1), \quad Q = \int d^3\mathbf{r}\varphi(r_2)\frac{q^2}{r_2}\varphi(r_1)$$

Nakoniec dostávame nasledovný odhad energie variačných stavov $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$E_{\pm}(R) = \frac{\int d^3\mathbf{r}\psi_{\pm}(\mathbf{r})H\psi_{\pm}(\mathbf{r})}{\int d^3\mathbf{r}\psi_{\pm}^2(\mathbf{r})} = E_0 + \frac{\frac{q^2}{R} - P \pm \left(\frac{q^2}{R}S - Q \right)}{1 \pm S}$$

Integrovaním v eliptických súradniciach (viď cvičenia) možno ukázať:

$$\frac{q^2}{R} - P = 2|E_0|\frac{1+\delta}{\delta}e^{-2\delta}, \quad Q = 2|E_0|(1+\delta)e^{-\delta}, \quad S = \left(1 + \delta + \frac{\delta^2}{3} \right) e^{-\delta}$$

kde sme zaviedli parameter $\delta = R/a$, ktorý meria vzdialenosť medzi protónmi v jednotkách Bohrovho polomeru. Využili sme tiež rovnicu pre energiu základného stavu atómu vodíka, $E_0 = -|E_0|$, kde $|E_0| = q^2/(2a)$. Energii variačných stavov $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ iónu H_2^+ teda možno písať v tvare

$$\frac{E_{\pm}(R)}{|E_0|} = -1 + F_{\pm}(\delta),$$

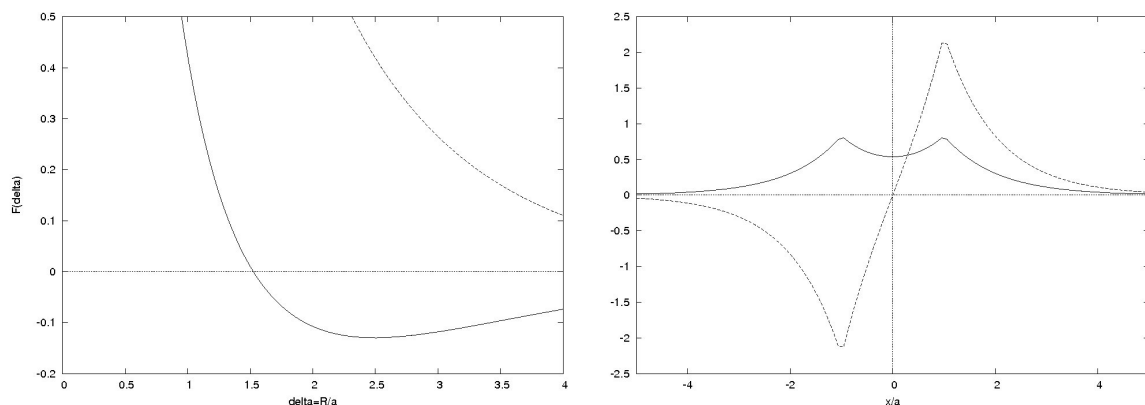
kde prvý člen na pravej strane je energia elektrónu v základnom stave atómu vodíka a druhý člen je korekcia na prítomnosť druhého jadra,

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

Z grafu funkcie $F_{+}(\delta)$ vidno, že elektrón je naozaj schopný viazať dva protóny.

	LCAO	presné riešenie	experiment
R_0 (Å)	1.32	1.06	1.06
E (eV)	1.76	2.79	2.791

Tabuľka 1: Rovnovážna vzdialenosť protónov a disociačná energia iónu H_2^+ (t.j. energia potrebná na jeho rozdelenie na izolovaný protón a atóm vodíka v základnom stave). Problém možno riešiť presne. Presné riešenie je vo výbornej zhode s experimentom.



Obrázok 1: Ľavý obrázok: Funkcia $F_{\pm}(\delta)$. Horná krivka je pre F_- , dolná krivka pre F_+ . Obrázok ukazuje, že ión H_2^+ je stabilný, ak elektrón obsadí symetrickú vlnovú funkciu (väzobný orbitál). Elektrón v stave s nesymetrickou vlnovou funkciou (antiväzobný orbitál) má energiu vyššiu ako v izolovanom atóme. To znamená, že v antiväzobnom stave sa protóny odpudzujú. Pravý obrázok: Vlnové funkcie väzobného (symetrická funkcia) a antiväzobného orbitálu (antisymetrická funkcia) pozdĺž spojnice protónov. Obrázok vysvetľuje mechanizmus väzby protónov: vo väzobnom orbitáli sa elektrón nachádza prednostne v priestore medzi protónmi, kde profituje z príťažlivej sily od oboch protónov.

Molekula H_2 .

Očakávame, že v neutrálnej molekule H_2 obsadia obidva elektróny ten istý väzobný orbitál a že podobne ako pre ión H_2^+ existuje stabilný viazaný stav systému. Koniec koncov, ak existuje viazaný stav nabitého iónu, neutrálna molekula by mala byť tým skôr stabilná.

Na dôkaz stability väzby možno opäť použiť variačnú vlnovú funkciu. To by však žiadalo diskusiu symetrie dvojčasticových vlnových funkcií a tejto téme sa zatiaľ nebudeme venovať. Namiesto toho budeme prezentovať nasledovný kvalitatívny argument pochádzajúci od Weisskopfa.

Celkový hamiltonián molekuly H_2 je súčtom kinetickej energie elektrónov (opäť predpokladáme klasické protóny) a energie coulombovského pôsobenia medzi elektrónmi a iónmi, medzi elektrónmi navzájom, a medzi protónmi navzájom:

$$H = H_{\text{kin}} + V_{ei} + V_{ee} + V_{ii} = H'(R) + \frac{q^2}{R}.$$

V druhej rovnici sme predpokladali, že vzdialenosť medzi iónmi je R a označili sme $H'(R)$ elektrónovú časť hamiltoniánu. Nech $E'(R)$ je energia základného stavu operátora $H'(R)$. Potom celková energia molekuly v základnom stave je

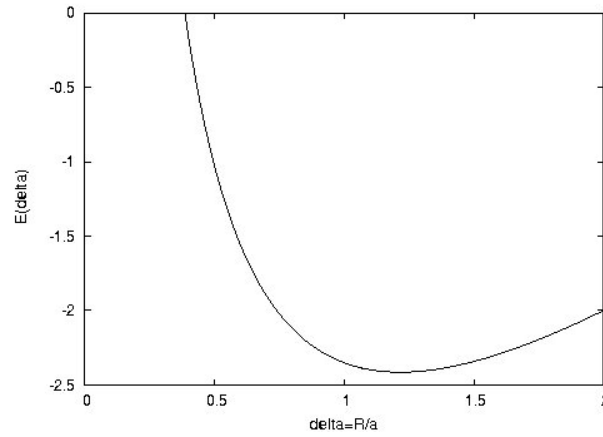
$$E(R) = E'(R) + \frac{q^2}{R}.$$

Trik spočíva v interpolácii funkcie $E'(R)$. Pre vzdialenosti $R \geq 2a$ očakávame, že prekryvy vlnových funkcií elektrónov príslušných rôznym protónom sú malé. V tejto oblasti by sme mali očakávať slabú van der Waalovu interakciu, ale ak ju zanedbáme, bude celková energia systému daná súčtom dvoch izolovaných atómov vodíka, $E(R) = 2E_0$. Pre elektrónovú časť energie tak dostávame

$$E'(R) = 2E_0 - \frac{q^2}{R}, \quad R \geq 2a.$$

Teraz odhadneme funkciu $E'(R)$ pre vzdialenosti $R \leq 2a$. Najprv si všimneme, že pre $R = 0$ je elektrónová úloha totožná s problémom atómu hélia. Využime ďalej poznatok z atómovej fyziky, že atóm He je stabilný s väzbovou energiou E_1 . Napíšme teraz najjednoduchšiu (lineárnu) interpolačnú formulu pre elektrónovú energiu $E'(R)$ na intervale $R \leq 2a$ žiadajúc, aby na koncoch intervalu elektrónová energia nadobúdala hodnotu pre atóm hélia $E'(0) = E_1$ pri $R = 0$, respektíve hodnotu pre dva neporušené atómy vodíka $E'(2a) = 2E_0 - q^2/(2a)$ pri $R = 2a$. Tak dostávame

$$E'(R) = E_1 + \frac{R}{2a} \left(2E_0 - \frac{q^2}{2a} - E_1 \right), \quad R \leq 2a$$



Obrázok 2: Weisskopfov odhad energie $E(R)$ molekuly H_2 v jednotkách $|E_0|$ ako funkcie vzdialenosti atómov. Použili sme experimentálnu hodnotu väzbovej energie atómu He $E_1 = -5.7|E_0|$ a tiež $E_0 = -q^2/(2a)$. Energia má minimum $E_{\min} = -2.41|E_0|$ pre vzdialenosť $R_0 = 1.22a$ medzi protónmi.

Pripočítaním coulombovskej energie iónov q^2/R nakoniec dostávame odhad pre celkovú energiu molekuly H_2 ako funkciu R :

$$\begin{aligned} E(R) &= E_1 + \frac{R}{2a} \left(2E_0 - \frac{q^2}{2a} - E_1 \right) + \frac{q^2}{R} \quad R \leq 2a \\ E(R) &= 2E_0 \quad R \geq 2a \end{aligned}$$

Z grafu funkcie $E(R)$ vidno, že Weisskopfov odhad celkovej energie molekuly ako funkcie vzdialenosti medzi protónmi vedie na existenciu viazaného stavu.

	odhad	experiment
R_0 (Å)	0.65	0.74
E (eV)	5.58	4.52

Tabuľka 2: Rovnovážna vzdialenosť protónov a disociačná energia molekuly H_2 . Náš hrubý odhad je rozumnej zhode s experimentom.