

Molekula vodíku

Přípravná část

Atomové jednotky

Vezmeme-li si např. Schroedingerovu rovnici:

$$-\frac{\hbar}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2 Z}{r} \psi = E \psi, \quad (0.1)$$

tak její tvar můžeme zjednodušit zavedením tzv. Bohrova poloměru vztahem:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (0.2)$$

Pokud v těchto jednotkách budeme měřit vzdálenosti, neboli ∂x nahradíme $\partial \frac{x}{a_B}$ a stejně x

nahradíme $\frac{x}{a_B}$ a celou rovnicí (0.1) vynásobíme výrazem $\frac{a_B^2 m}{\hbar^2}$, dostaneme tvar:

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi - \frac{Z}{r} \psi = E \psi, \quad (0.3)$$

kde r je v jednotkách Bohrova poloměru a_B a energie v jednotkách Hartree, přičemž:

$$1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{a_B} \quad (0.4)$$

Výsledkem je Schroedingerova rovnice v atomových jednotkách.

Iont molekuly vodíku

V souladu s Born-Oppenheimerovou aproximací předpokládáme, že se elektron pohybuje v poli pevných jader. Dále předpokládejme, že vzdálenost jader a a b je R a že jádra leží na ose z v bodech $z = \pm R/2$. Vzdálenost elektronu od jader označíme jako r_a a r_b .

Odpovídající nerelativistický a bezspinový hamiltonián je roven:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}, \quad (0.5)$$

kde e je náboj elektronu v soustavě CGS (náboj elektronu vydělený $\sqrt{4\pi\epsilon_0}$).

Přibližnou vlnovou funkci základního stavu Schroedingerovy rovnice:

$$H\psi = E\psi \quad (0.6)$$

budeme hledat ve tvaru lineární kombinace atomárních vlnových funkcí:

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b \quad (0.7)$$

Za ψ_a a ψ_b volíme normalizované vlnové funkce základního stavu atomu vodíku lokalizované v místech jader a a b :

$$\psi_{a,b} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r_{a,b}}{a_B}\right) \quad (0.8)$$

Dále využijeme toho, že ψ_a a ψ_b jsou vlnové funkce základního stavu atomu vodíku, neboli pro ně platí:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_{a,b}}\right)\psi_{a,b} = E_1\psi_{a,b}, \quad (0.9)$$

kde $E_1 = -e^2/2a_B = -0,5\text{Hartree}$ je energie základního stavu atomu vodíku.

Pokud rovnici (0.6), ve které za H dosadíme (0.5) a za ψ dosadíme (0.7), vynásobíme komplexně sdruženými vlnovými funkcemi (jednou zleva ψ_a^* a podruhé ψ_b^*) a následně obě rovnice vyintegrujeme přes prostor, tak s využitím (0.9) dostaneme soustavu rovnic:

$$\alpha y = (E - E_1)\beta y, \quad (0.10)$$

kde $\alpha = \begin{pmatrix} C & A \\ A & C \end{pmatrix}$, $\beta = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$ a $y = \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$. Prvky matic jsou pak integrály:

$$C = \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}\right) \psi_a d\tau \quad (0.11)$$

$$A = \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{R}\right) \psi_b d\tau \quad (0.12)$$

$$S = \int \psi_a^* \psi_b d\tau \quad (0.13)$$

Vynásobením (0.10) inverzní maticí k matici β zleva převedeme celý problém na hledání vlastních čísel a vektorů matice:

$$\beta^{-1}\alpha = \frac{1}{1-S^2} \begin{pmatrix} C-AS & A-CS \\ A-CS & C-AS \end{pmatrix} \quad (0.14)$$

Pro vlastní číslo $\lambda_1 = \frac{A+C}{1+S}$ dostaneme symetrické řešení ($c_a = c_b$) s energií:

$$E_S = E_1 + \frac{C+A}{1+S} \quad (0.15)$$

S vlastním číslem $\lambda_2 = \frac{C-A}{1-S}$ dostaneme antisymetrické řešení ($c_a = -c_b$) s energií:

$$E_A = E_1 + \frac{C-A}{1-S} \quad (0.16)$$

Z požadavku normování ($\int \psi^* \psi d\tau = 1$) určíme koeficienty vlnových funkcí symetrického a antisymetrického řešení:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_a + \psi_b) \quad (0.17)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_a - \psi_b) \quad (0.18)$$

Integrály A , C a S , a tedy i celková energie závisí na vzdálenosti jader R . Abychom získali tyto závislosti je třeba dané integrály vypočítat. Zavedeme si nové integrály K a L :

$$K = \int \frac{|\psi_a|^2}{r_b} d\tau \quad (0.19)$$

$$L = \int \frac{\psi_a^* \psi_b}{r_b} d\tau \quad (0.20)$$

pomocí nichž (spolu s integrálem S) můžeme vyjádřit integrály A a C jako:

$$A = \frac{e^2}{R} S - e^2 L \quad (0.21)$$

$$C = \frac{e^2}{R} - e^2 K \quad (0.22)$$

Integrály lze vypočítat analyticky v eliptických souřadnicích:

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad 1 \leq \mu < \infty,$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad -1 \leq \nu < 1,$$

$$0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (0.23)$$

Jakobián této transformace je $\frac{R^3}{3}(\mu^2 - \nu^2)$, neboli $d\tau = \frac{R^3}{3}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\varphi$. Výsledkem je:

$$K = \frac{1}{R} \left[1 - (1 + \zeta) e^{-2\zeta} \right], \quad (0.24)$$

$$L = \frac{1}{a_B} (1 + \zeta) e^{-\zeta}, \quad (0.25)$$

$$S = \left(1 + \zeta + \frac{1}{3} \zeta^2 \right) e^{-\zeta}, \quad (0.26)$$

kde $\zeta = R/a_B$ je vzdálenost jader v atomových jednotkách. Celková energie jako funkce vzdálenosti jader pak vypadá takto:

$$E_{S,A} = E_1 + \frac{1}{\zeta} \frac{e^2}{a_B} - \frac{1}{\zeta} \frac{e^2}{a_B} \frac{1 - (1 + \zeta) e^{-2\zeta} \pm (\zeta + \zeta^2) e^{-\zeta}}{1 \pm \left(1 + \zeta + \frac{1}{3} \zeta^2 \right) e^{-\zeta}} \quad (0.27)$$

Pro symetrické řešení má energie minimum pro hodnotu $R_0 = 2,5a_B$.

Hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu pro symetrické a antisymetrické řešení je:

$$\rho_S = |\psi_S|^2 = \frac{1}{2(1+S)} \left(|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 + 2\psi_a\psi_b \right) \quad (0.28)$$

$$\rho_A = |\psi_S|^2 = \frac{1}{2(1-S)} \left(|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 - 2\psi_a\psi_b \right) \quad (0.29)$$

Pokud se zaměříme na střed spojnice jader, kde platí $\psi_a = \psi_b$, zjistíme, že pro antisymetrické řešení je hodnota hustoty pravděpodobnosti nulová, a tudíž v tomto stavu se nevytváří chemická vazba. Naopak pro symetrické řešení je hodnota hustoty pravděpodobnosti dokonce vyšší než součet hustot pravděpodobností pro dva neinteragující atomy ve stejné geometrické konfiguraci.

Celková vlnová funkce elektronu v základním stavu iontu H_2^+ je zřejmě rovna:

$$\Psi = \psi_S \chi$$

kde χ je spinová vlnová funkce elektronu.

Zpět k problému molekuly vodíku

Heitlerova-Londonova metoda

Předpokládáme nepohyblivá jádra. Nejprve nalezneme prostorovou část spinové funkce, kterou pak vynásobíme příslušnou spinovou částí (neboť daný Hamiltonián nepůsobí na spinovou část).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \quad (0.30)$$

kde čísla 1, 2 označujeme elektrony a písmeny a, b jádra. R je vzdálenost jader. Indexy u r označují částice, mezi kterými měříme danou vzdálenost.

Dále vyjděme z vlnových funkcí popisujících dva vzdálené neinteragující atomy vodíku:

$$\psi_{ab} = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \text{ a } \psi_{ba} = \psi_a(r_2)\psi_b(r_1).$$

První funkce ψ_{ab} odpovídá prvnímu elektronu v základním stavu atomu vodíku s jádrem a a druhému elektronu v základním stavu atomu vodíku s jádrem b . U druhé funkce ψ_{ba} je role elektronů prohozena. Obě funkce odpovídají energii $E = 2E_1$, kde E_1 je energie základního stavu atomu vodíku. Pro $R \rightarrow \infty$ ψ_{ab} vyhovuje rovnici:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \psi_{ab} = 2E_1 \psi_{ab} \quad (0.31)$$

a analogicky:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right] \psi_{ba} = 2E_1 \psi_{ba} \quad (0.32)$$

Další postup je zcela analogický výpočtu iontu vodíku s tím, že nahradíme:

$$E_1 \rightarrow 2E_1$$

$$\psi_a \rightarrow \psi_{ab}$$

$$\psi_b \rightarrow \psi_{ba}$$

a dostaneme:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_{ab} + \psi_{ba}) \quad (0.33)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_{ab} - \psi_{ba}) \quad (0.34)$$

$$E_S = 2E_1 + \frac{C+A}{1+S} \quad (0.35)$$

$$E_A = 2E_1 + \frac{C-A}{1-S} \quad (0.36)$$

kde S je překryvový integrál:

$$S = \int \psi_{ab}^*(r_1, r_2) \psi_{ba}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (0.37)$$

C je coulombovský integrál:

$$C = \int |\psi_a(r_1)|^2 \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) |\psi_b(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (0.38)$$

a A je výměnný integrál:

$$A = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) dr_1 dr_2 \quad (0.39)$$

Překryvový integrál pro molekulu vodíku je pro stejnou vzdálenost jader R roven kvadrátu překryvového integrálu pro iont molekuly vodíku. Coulombovský integrál je střední hodnota coulombovské interakce mezi dvěma náboji s hustotou náboje $e|\psi_a|^2$ a $e|\psi_b|^2$. Výměnný člen nemá žádnou klasickou analogii a je důsledkem konstrukce vlnové funkce podle pravidel kvantové mechaniky. Ukazuje se, že $A < 0$, $C > 0$ a že platí $E_S < E_A$. Za vznik vazby v molekule vděčíme výměnnému integrálu. Pokud by byl nulový, nedošlo by ke vzniku stabilního stavu s minimem celkové energie při konečné vzdálenosti jader.

Výsledná vlnová funkce se skládá z části prostorové a spinové. Jelikož výsledná funkce musí být antisymetrická, je třeba vynásobit symetrickou prostorovou část antisymetrickou spinovou a naopak. Výsledkem je vlnová funkce:

$$\Psi = \psi_S \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha),$$

která odpovídá singletnímu stavu. Podobně je excitovaný tripletní stav popsán vlnovými funkcemi:

$$\Psi = \psi_A \alpha\alpha,$$

$$\Psi = \psi_A \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha),$$

$$\Psi = \psi_A \beta \beta.$$

Vylepšení výpočtu molekuly vodíku

Náboj jádra jako parametr

V této metodě je do atomových orbitalů zaveden náboj jádra Z' , který je považován za variační parametr:

$$\psi_a(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-Z' \frac{r_{a1}}{a_B}\right) \quad (0.40)$$

$$\psi_b(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-Z' \frac{r_{b2}}{a_B}\right) \quad (0.41)$$

Takto získáme lepší souhlas s experimentálně zjištěnou hodnotou R_0 , avšak chyba disociační energie je stále velká. Ukazuje se, že hustota pravděpodobnosti nalézt elektron v molekule vodíku při vzdalování od jader klesá rychleji než u atomu vodíku ($Z' > 1$).

Zahrnutí iontových stavů

Zde do vlnové funkce zahrneme rovněž iontové stavy (pravděpodobnost nalézt oba elektrony u jednoho jádra).

$$\psi_S = A \left[\psi_a(r_1) \psi_b(r_2) + \psi_a(r_2) \psi_b(r_1) + \kappa (\psi_a(r_1) \psi_a(r_2) + \psi_b(r_2) \psi_b(r_1)) \right] \quad (0.42)$$

kde A je normalizační faktor a κ variační parametr. Lepší určení disociační energie, ale chyba stále velká.

Vzájemná polarizace atomů vodíku

Doposud byly uvažovány pouze sféricky symetrické atomové orbitály vzhledem k jádrům atomů vodíku. Z toho důvodu uvažujme funkce tvaru:

$$\psi = \psi_{1s} + \gamma \psi_{2p}, \quad (0.43)$$

kde p -funkce míří podél spojnic jader. Takto získáme lepší odhad rovnovážné vzdálenosti jader, avšak ani zde není dosaženo uspokojivého souhlasu s experimentem pro určení disociační energie.

Hundova-Mullikenova metoda

V této metodě nejprve konstruujeme molekulové orbitály jednotlivých elektronů a z nich teprve sestavíme dvouelektronovou vlnovou funkci:

$$\psi = A[\psi_a(r_1) + \psi_b(r_1)][\psi_a(r_2) + \psi_b(r_2)] \quad (0.44)$$

Pokud jde o disociační energie, tak dostáváme horší výsledek než u původní H-L metody. Příspěvek iontových stavů je zde nerealisticky přeceněn ($\kappa = 1$).

Korelace pohybu elektronů

Doposud zanedbávaným efektem je korelace pohybu elektronů. Rozeznáváme dva stupně korelace pohybu elektronů. Prvním je statická korelace, která znamená respektování antisymetrie úplné mnohoelektronové vlnové funkce. To však obecně nestačí. Díky coulombovské interakci elektronů e^2/r_{12} je vzájemný pohyb elektronů korelován a vlnová funkce musí obecně záviset na r_{12} (dynamická korelace).

Výpočet Jamese a Coolidge

Zavedli eliptické souřadnice:

$$\mu_1 = \frac{r_{a1} + r_{b1}}{R}, \quad \mu_2 = \frac{r_{a2} + r_{b2}}{R}$$

$$\nu_1 = \frac{r_{a1} - r_{b1}}{R}, \quad \nu_2 = \frac{r_{a2} - r_{b2}}{R}$$

$$\Theta = \varphi_1 + \varphi_2$$

a parametr umožňující explicitně uvažovat elektronovou korelaci:

$$\rho = 2 \frac{r_{12}}{R} .$$

Úhly φ_1 a φ_2 označují pootočení podél spojnice jader. Část vlnové funkce nezávislá na Θ byla předpokládána ve tvaru rozvoje:

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{-\lambda(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{m,n,j,k,p} c_{mnjkp} (\mu_1^m \mu_2^n \nu_1^j \nu_2^k \rho^p + \mu_1^n \mu_2^m \nu_1^k \nu_2^j \rho^p), \quad (0.45)$$

kde koeficienty c_{mnjkp} a λ jsou variační parametry.

Přesný výpočet molekuly vodíku musí zahrnovat:

Korelaci elektronů

Relativistické efekty (závislost hmotnosti na rychlosti, retardace coulombovské interakce, spin-orbitální vazbu, Darwinův člen a spin-spinovou interakci)

Neadiabatické korekce

Korelaci na konečný rozměr jádra

Radiační korekce (související s nutností započítat kvantování elektromagnetického pole)