

Atomové a molekulové orbitaly

- Ion molekuly vodíku.
- Molekula vodíku Heitler-Londonovou metodou.
- Metoda LCAO.
- Báze atomových orbitalů.

1 Ion molekuly vodíku H_2^+

První použití metody je demonstrováno při řešení H_2^+ se Schrödingerovou rovnicí $H\psi = E\psi$, které je hledáno ve tvaru lineární kombinace

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b, \quad (1)$$

kde ψ_a a ψ_b jsou vhodně zvolené atomové orbitaly. V tomto případě jsou voleny jako normalizované vlnové funkce základního stavu atomu H s polohami jader a a b

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r_a}{a_B}}, \quad \text{analogicky pro } \psi_b, \quad (2)$$

kde a_B je Bohrovův poloměr. Rovnice (1) určuje vlnovou funkci označovanou jako molekulový orbital. Dále s využitím předpokladu pevných jader, tj. Born-Oppenheimerovy aproximace, dosadíme do Schrödingerovy rovnice tvar (1) a hamiltonián

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}, \quad (3)$$

kde e je náboj elektronu (v soustavě CGS), poslední člen popisuje elektrostatickou repulzi jader. Navíc si uvědomíme, že použité atomové orbitaly ψ_a a ψ_b jsou vlnové funkce základního stavu H, takže

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_a}\right)\psi_a = E_1\psi_a, \quad \text{analogicky pro jádro } b, \quad (4)$$

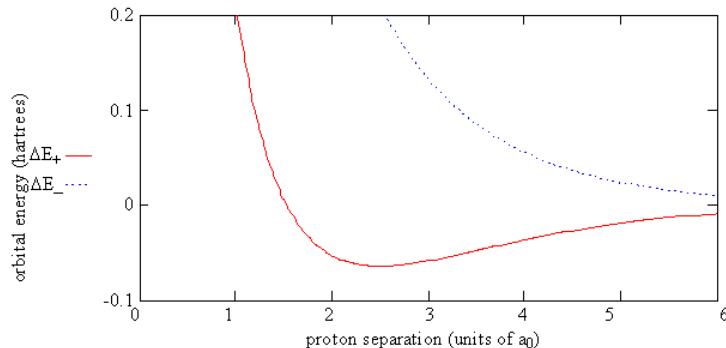
kde $E_1 = -\frac{e^2}{2a_B}$ je energie základního stavu H. Integrací pak dostaneme

$$\begin{aligned} Cc_a + Ac_b &= (E - E_1)(c_a + Sc_b), \quad \text{opět analogicky pro } \psi_b \\ Ac_a + Cc_b &= (E - E_1)(Sc_a + c_b), \end{aligned} \quad (5)$$

kde $S = \int \psi_a^* \psi_b dV$ se nazývá překryvový integrál. Tento vyjadřuje míru překryvu atomových orbitalů. Integrál $C = \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}\right) \psi_a dV$ se nazývá Coulombovský a integrál $A = \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{R}\right) \psi_b dV$ je výměnný integrál. Vyřešením problému (5) dostaneme dvě řešení, symetrické $c_a = c_b$ a antisymetrické $c_a = -c_b$ tvaru

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_a + \psi_b) \\ E_S &= E_1 + \frac{C+A}{1+S}, \quad \text{respektive} \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_a - \psi_b) \\ E_A &= E_1 + \frac{C-A}{1-S} \end{aligned} \quad (6)$$

Integrály A , C a S lze vypočítat analyticky v eliptických souřadnicích. Závisí na R , tudíž i celková energie závisí na vzdálenosti jader. Symetrický stav s energií E_S má minimum energie, kdežto excitovaný antisymetrický stav s E_A minimum nemá, jak lze vidět v Obrázku 1.



Obrázek 1: Celková energie H_2^+ , plnou čarou symetrický stav a čárkovaně antisymetrický.

Shoda s experimentem není nijak závratná (asi třikrát vyšší než skutečná). Informaci o charakteru vazby získáme z hustoty pravděpodobnosti $|\psi_S|^2$ resp. $|\psi_A|^2$, ve středu spojnice jader pak vyjde hustota pravděpodobnosti antisymetrického stavu nulová a tudíž se pro tento stav nevytváří vazba. Pro symetrický stav vyjde hustota pravděpodobnosti nenulová, dokonce vyšší než pro dva neinteragující atomy vodíku. Podstata vazby v symetrickém, vazebném, stavu tkví v současném přitahování elektronu oběma jádry, přičemž elektron je částečně delokalizován do oblasti vazby. Doplňme tvar celkové vlnové funkce elektronu v základním stavu H_2^+ , podle Skály je to zřejmé

$$\Psi = \psi_S \chi, \quad (7)$$

kde χ je spinová vlnová funkce elektronu $\chi = \alpha$ nebo β , kde α a β jsou spinory

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Základní stav H_2^+ je tedy dubletní. Detailnější informace ve Skálově Kvantové teorii molekul, str. 23-33.

2 Molekula vodíku H_2

Stejným způsobem lze řešit i molekulu vodíku Heitlerovou-Londonovou metodou. Hamiltonián se zesložití na

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}. \quad (9)$$

Řešení hledáme ve tvaru

$$\psi_S = c_S (\psi_{ab} + \psi_{ba}), \quad \text{respektive} \quad (10)$$

$$\psi_A = c_A (\psi_{ab} - \psi_{ba}), \quad (11)$$

kde zvolíme do pozic atomových orbitalů vlnové funkce, které popisují dva vzdálené neinteragující atomy vodíku

$$\begin{aligned}\psi_{ab} &= \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \\ \psi_{ba} &= \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2),\end{aligned}\tag{12}$$

kde funkce ψ_{ab} odpovídá prvnímu elektronu v základním stavu atomu H s jádrem a a druhému elektronu v základním stavu H s jádrem b (u ψ_{ba} je to opačně). Pro obě funkce (12) platí analogie rovnice (2) se složitějším hamiltoniánem (9). Z důvodu symetrie jsou koeficienty u ψ_{ab} a ψ_{ba} v rovnici (11) v absolutní hodnotě stejné, stejně jako u H_2^+ . Výsledné vzorce pro H_2 dostaneme z výsledků pro H_2^+ (viz 6) záměnou

$$\psi_a \rightarrow \psi_{ab},\tag{13}$$

$$\psi_b \rightarrow \psi_{ba},\tag{14}$$

$$E_1 \rightarrow 2E_1.\tag{15}$$

Příslušným způsobem se pozmění i překryvový, coulombovský a výměnný integrál (vzorce ve Skálovi str. 37) a platí:

- Překryvový integrál pro H_2 je pro stejnou vzdálenost roven kvadrátu překryvovému integrálu pro H_2^+ .
- Coulombovský integrál je střední hodnota coulombovské interakce mezi dvěma spojitě rozprostřenými náboji s hustotou náboje $e|\psi_a|^2$ a $e|\psi_b|^2$.
- Výměnný integrál nemá klasickou analogii, je důsledkem konstrukce vlnové funkce.

Celkovou energii si můžeme přepsat do tvaru

$$E_S = 2E_1 + \frac{C}{1 \pm S} \pm \frac{A}{1 \pm S},\tag{16}$$

kde druhý člen se nazývá coulombovská energie a třetí člen výměnná energie. Pomocí eliptických souřadnic lze vypočítat integrály A , C a S a platí

$$\begin{aligned}C &> 0, \\ A &< 0, \\ E_S &< E_A.\end{aligned}\tag{17}$$

Analogicky iontu H_2^+ je prostorová část vlnové funkce základního stavu symetrická. Existence vazby v molekule H_2 je podmíněna nenulovou velikostí překryvového integrálu. Závislost celkové energie na mezijaderné velikosti je podobná jako u H_2^+ (Obrázek 1) a shoda s experimentem zase není nejlepší. Nakonec zkonstruujeme celkovou vlnovou funkci, která má být antisymetrická. Proto je třeba symetrickou prostorovou část násobit antisymetrickou spinovou částí a naopak. Základní stav je tudíž singletní

$$\Psi = \psi_S \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)\tag{18}$$

a excitovaný stav je tripletní s vlnovými funkcemi

$$\begin{aligned}\Psi &= \psi_A \alpha\alpha \\ \Psi &= \psi_A \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \Psi &= \psi_A \beta\beta.\end{aligned}\tag{19}$$

Výpočet se dá vylepšit

1. zavedením náboje jádra jako parametru do rovnic definujících atomové orbitaly (2), tj. v čitateli argumentu exponenciály přibude člen Z' a minimum energie se pak hledá v prostoru proměnných R a Z' .
2. Dalšího zlepšení výsledků se dosáhne zavedením iontových stavů do vlnové funkce základního stavu.
3. Dosud uvažované atomové orbitaly byly sféricky symetrické vzhledem k polohám jader, což však není vždy oprávněný předpoklad (ani u H_2). Tudíž se nabízí zavedení vzájemné polarizace atomů vodíku.
4. Hundova-Mullikenova metoda zase nejdřív konstruuje molekulové orbitaly jednotlivých elektronů a z nich potom sestaví dvouelektronovou vlnovou funkci.
5. Konečně je potřeba zahrnout do výpočtů korelaci pohybu elektronů ve dvou stupních:

Statická korelace znamená respektování antisymetrie úplné mnohaelektronové vlnové funkce.

Dynamická korelace započítává korelaci pohybu elektronů způsobenou vzájemnou coulombovskou interakcí elektronů, tj. vlnová funkce musí obecně záviset na vzdálenosti jader.

Korelace pohybu elektronů je i tématem výpočtu Jamese a Coolidge.

3 Metoda LCAO

Mnohaelektronovou vlnovou funkci lze sestavit jako lineární kombinaci Slaterových determinantů sestavených z jednoelektronových vlnových funkcí. Tak vlnová funkce základního singletního stavu H_2 z rovnice (18) by byla

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_a(r_1)\alpha(1) & \psi_b(r_1)\beta(1) \\ \psi_a(r_2)\alpha(2) & \psi_b(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_a(r_1)\beta(1) & \psi_b(r_1)\alpha(1) \\ \psi_a(r_2)\beta(2) & \psi_b(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Vlnové funkce tripletního excitovaného stavu si lze prohlédnout ve Skálovi na str. 47 a 48. Lineární kombinace Slaterových determinantů sestavených z atomových spinorbitalů je základem metody valenčních vazeb (VB, valence bonds). Naproti tomu lineární kombinace Sl. det. konstruovaných z molekulových spinorbitalů je základem metody LCAO (linear combination of atomic orbitals). V této metodě se předpokládá prostorová část molekulových orbitalů ve tvaru

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu}(r), \quad (21)$$

kde ψ_i jsou molekulové orbitaly a φ_{μ} jsou atomové orbitaly. Počet Slaterových determinantů v rozvoji vlnové funkce Ψ podle metody VB rychle roste s počtem elektronů. Ale přesnější výpočty podle metody LCAO často vyžaduje také velký počet Sl. determinantů.

4 Báze atomových orbitalů

Metoda LCAO využívá lineární kombinaci atomových orbitalů pro sestavení molekulových orbitalů podle vztahu (21). Obecně bázi by mohl tvořit libovolný úplný systém funkcí lokalizovaných na jednom z jader, to by bylo ale nevýhodné. Praktičtější je neúplný systém atomových orbitalů na jednotlivých jádrech ve smyslu přibližného výpočtu Ritzovou variační metodou. Atomové orbitály je vhodné vybrat tak, aby dobře vystihovaly skutečné atomární vlnové funkce a bylo možné aspoň část maticových elementů hamiltoniánu spočítat analyticky.

Reálné kulové funkce Schrödingerova rovnice má v kvantové teorii molekul obvykle reálný hamiltonián. Tudíž reálná i imaginární část vlnové funkce splňují každá zvlášť Schrödingerovu rovnici a lze se proto omezit na reálné vlnové funkce ψ_i . Místo komplexních kulových funkcí se obvykle používají jejich reálné kombinace

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi). \quad (22)$$

Konkrétní tvar je zběsilý a lze ho nalézt ve Skálovi na str. 62 a 63. Snad jenom dodejme, že v nich vystupují Legendreovy polynomy.

Radiální části pro vodíkupodobný atom Dají se volit různě, např. lze použít radiální část vlnových funkcí z řešení vodíkupodobného atomu s nábojem jádra $Z|e|$. Jejich tvary jsou opět komplikované a někdy je potřeba provádět výpočty numericky.

Slaterovy funkce Slaterovy funkce (STO, Slater type orbitals) jsou podstatně jednodušší než výše zmíněné a jsou také široce používané. Mají tvar

$$R(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (23)$$

kde ζ je orbitální Slaterův exponent udávající maximum elektronové hustoty směrem od jádra a vyjadřují vliv stínění jádra elektrony. Vypočítá se

$$\zeta = \frac{Z - s}{n^*}, \quad (24)$$

kde s je stínící konstanta a n^* efektivní kvantové číslo. Hodnoty Sl. exponentů jsou tabelovány. Jejich nevýhodou je to, že jejich radiální části nemají nulové body, jako např. vodíkovské funkce, navíc ne všechny maticové elementy lze s nimi spočítat analyticky.

Gaussovské funkce Nemají předchozí nevýhodu v nemožnosti spočítat všechny maticové elementy analyticky. Jsou definovány jako

$$R(r) = N r^n e^{-a(\vec{r}-\vec{r}_A)^2}, \quad (25)$$

kde N je normalizační faktor, a kladný exponent a \vec{r}_A je poloha jádra, na kterém je funkce lokalizována. Zajímavou vlastností je to, že součin dvou takových funkcí v různých místech lze napsat jako jednu gaussovskou funkci na spojnici těchto míst. Díky tomu lze transformovat vícecentrové integrály na jedno a dvoucentrové. Nevýhodou je nevhodné chování pro $r \rightarrow \infty$ a pro $r \rightarrow 0$. To ale lze potlačit použitím lineárních kombinací několika gaussovských funkcí namísto jednotlivých. Na použití gaussovských funkcí je založen program GAUSSIAN.

Nezbývá než dodat, že bázi atomových orbitalů je množství.