

Metoda LCAO a metoda valenčních vazeb.

Metoda valenční vazby

Zavedl Heitler a London v roce 1927. Vyhovuje nepolárním vazbám, poněvadž vůbec nezahrnují iontový příspěvek (pouze kovalentní viz výměnný integrál).

Heitler a London vyšli původně z představy, podle níž v základním přiblížení neuvažujeme interakci mezi atomy a můžeme tedy popsat vlnovou funkci elektronů v molekule vodíku - molekulový orbital - pomocí součinu obou atomových orbitalů, které jsou posunuty o vzdálenost. Později se ukázalo, že je třeba uvážit princip nerozlišitelnosti identických částic, což se v matematickém popisu vlnových funkcí projeví skutečností, že musí mít určitou symetrii. Protože se v hamiltoniánu zatím neuvažují členy závislé na spinu, postačí pracovat s prostorovou částí vlnové funkce, která musí být buď symetrická, nebo antisymetrická.

Molekulový orbital podle metody valenční vazby (valence bond – VB) je tedy ve tvaru:

$$\Phi_{\vec{r}_A, \vec{r}_B}^{VB\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_R^{VB\pm}(1, 2) = K(\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1))$$

kde $K_{+/-} = \frac{1}{\sqrt{2(1\pm S)}}$ je konstanta zajišťující splnění normovací podmínky.

$S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ je překryvový integrál.

Energie takového to systému je pak:

$$E^\pm(R) = \langle \Phi_R^{VB\pm} | \hat{H}_0 | \Phi_R^{VB\pm} \rangle + \langle \Phi_R^{VB\pm} | V_R | \Phi_R^{VB\pm} \rangle, \text{ kde } \hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$$

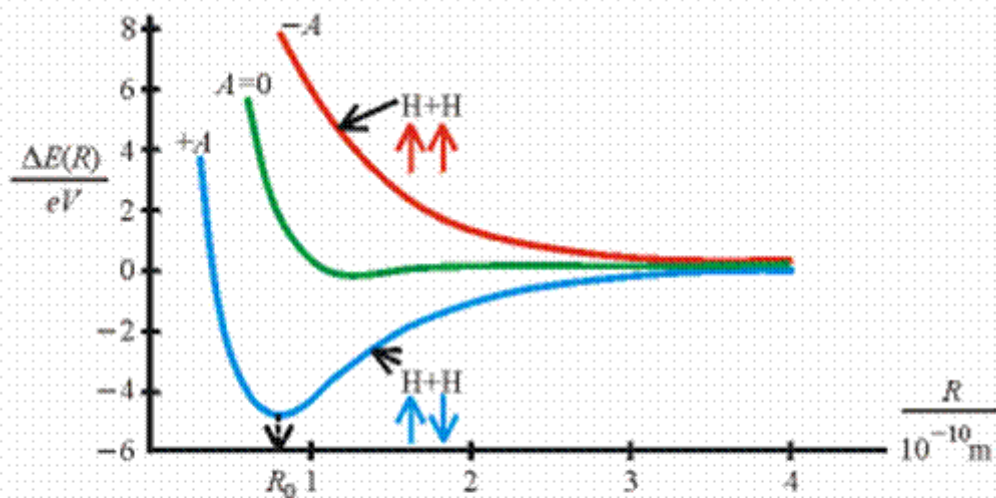
přičemž H_a a H_b a jsou hamiltoniány izolovaných vodíkových atomů A a B. Protože molekulový orbital popisuje stav neinteragujících atomů a je tedy řešením Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem, můžeme metodu valenční vazby považovat za aplikaci poruchové metody. Po dosazení tvaru molekulového orbitalu a úpravách využívajících vlastnosti atomových orbitalů můžeme střední hodnotu energie molekuly vodíku vyjádřit ve tvaru:

$$E_{\frac{A}{S}} = 2E_1 + \frac{C}{1 \pm S} \pm \frac{A}{1 \pm S}$$

C tzv. coulombický integrál, který představuje střední hodnotu elektrostatické interakce mezi atomy bez uvážení nerozlišitelnosti částic. A je tzv. výměnný integrál, který se objeví teprve v případě uvážení principu nerozlišitelnosti identických částic, někdy se označuje jako výměnná interakce, nejedná se však o nový typ interakce, ale o kvantověmechanický projev elektromagnetické interakce, který nelze interpretovat v rámci klasické fyziky.

Závislosti energie molekuly vodíku pro symetrický a antisymetrický orbital získané metodou valenční vazby jsou vyneseny v grafu. Pro srovnání je též uvedena energie pro

nesymetrizovaný molekulový orbital ($A=0$).



Obrázek

Molekula vodíku metódou valenční vazby

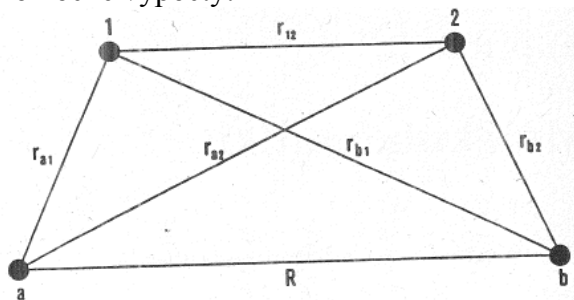
Z obrázku vidíme, že pro případ $A = 0$ má interakční energie jen plytké minimum, což pro objasnění vazby v molekule vodíku nestačí.

Při uvážení principu nerozlišitelnosti vidíme, že pro antisymetrický molekulový orbital nemá $\Delta E(R)$ žádné minimum a nemůže vést ke vzniku chemické vazby, je navíc větší než nula v celém rozsahu R , a proto elektron v tomto molekulovém orbitalu dokonce působí proti vzniku vazby – takový orbital se označuje jako antivazebný orbital, resp. protivazebný orbital. Protože je výsledná vlnová funkce musí být antisymetrická musí se přenásobit

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

antisymetrickou spinovou částí.

Pomocné výpočty:



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

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \Rightarrow E_n = \frac{\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle}.$$

$$C = \int |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$A = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

LCAO

Základem metody je použití tzv. molekulových spinorbitalů ve Slaterových determinantech, Prostorová část molekulových spinorbitalů se předpokládá v lineární kombinaci atomových orbitalů.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}),$$

Vlnová funkce základního singletního stavu má tvar:

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Vlnové funkce tripletního stavu odpovídají tomu, že jeden elektron je na spodní jednoelektronové hladině $\psi_a + \psi_b$ zatímco druhý je na vyšší hladině $\psi_a - \psi_b$. Vlnové funkce lze zapsat ve tvaru

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = \hbar$,

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$+ \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2) \end{vmatrix}.$$

pro $S_z = 0$ a

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = -\hbar$.

Praktický příklad LCAO pro molekulu H_2

Je-li elektron 1 v těsné blízkosti jádra A, lze ho charakterizovat atomovým orbitalem $\Psi_A(1)$; je-li v těsné blízkosti jádra B, lze ho charakterizovat atomovým orbitalem $\Psi_B(1)$. Chování elektronu v poli obou jader charakterizuje molekulový orbital $\Phi(1)$, který můžeme vyjádřit jako lineární kombinaci atomových orbitalů:

$$\Phi(1) = c_1 \psi_A(1) + c_2 \psi_B(1)$$

Ze symetrie platí $|c_1|^2 = |c_2|^2$ a obdobně pro elektron 2:

$$\Phi(1) = \psi_A(1) \pm \psi_B(1)$$

$$\Phi(2) = \psi_A(2) \pm \psi_B(2)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{(MO)} &= \Phi(1) \Phi(2) = [\psi_A(1) \pm \psi_B(1)] [\psi_A(2) \pm \psi_B(2)] = \\ &= \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)\end{aligned}$$

Pro H_2 :
$$\Phi_{(MO)} \approx 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2) \pm 1s_A(1) 1s_B(2) \pm 1s_A(2) 1s_B(1)$$

člen $1s_A(1) \cdot 1s_A(2)$ představuje iontovou formu $H_A^- H_B^+$

kovalentní příspěvek:

$$\Phi_{\text{koval}} = 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_A(2) 1s_B(1)$$

a iontový příspěvek:

$$\Phi_{\text{iont}} = 1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)$$

Pak lze psát:

$$\Phi = \Phi_{\text{koval}} + k\Phi_{\text{iont}} \quad \text{kde platí } 0 < k < 1$$