Kvantummechanika XIX.

Hidrogénmolekula, Vegyérték

-> H_2^+-ion: 2 proton, egyetlen, közös elektronnal. Feltételezzük, hogy a protonok fix helyen rendelkeznek, R távolság van köztük. A Hamilton operátor:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

(r_1 és r_2 a távolság a két protontól) -> Fő cél megállapítani, hogy ilyen kötés lehetséges-e.

A próbafüggvény konstruálása:

-> Kezdésként legyen egy hidrogénatomunk alapállapotban:

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

-> A másik protont végtelenből közelítjük, és az elsőtől R távolságra „helyezzük el". Ha R sokkal nagyobb, mint a Bohr-sugár, valóminüleg a hullámfüggvény nem módosul nagyon, de mi most a két protont ugyanolyan mértékben szeretnénk kezelni, azaz az elektront ugyanakkora valószínűséggel kívánjuk megtalálni mindkettőnél. A próbafüggvényünk:

$$\psi = A\left[\psi_0(r_1) + \psi_0(r_2)\right]$$

-> A kvantum-kémikusok **LCAO** módszernek nevezik ezt, mivel a molekula hullámfüggvényét az atomi pályák lineárkombinációjaként képzelik el. (Linear Combination of Atomic Orbitals)

1. Feladat: normálni a hullámfüggvényt:

$$1 = \int |\psi|^2 d^3\vec{r} = |A|^2\left[\int |\psi_0(r_1)|^2 d^3\vec{r} + \int |\psi_0(r_2)|^2 d^3\vec{r} + 2\int \psi_0(r_1)\psi_0(r_2)\, d^3\vec{r}\right]$$

-> Az első két integrál 1 (mivel ψ_0 maga normált), a harmadik tüzetösebb:

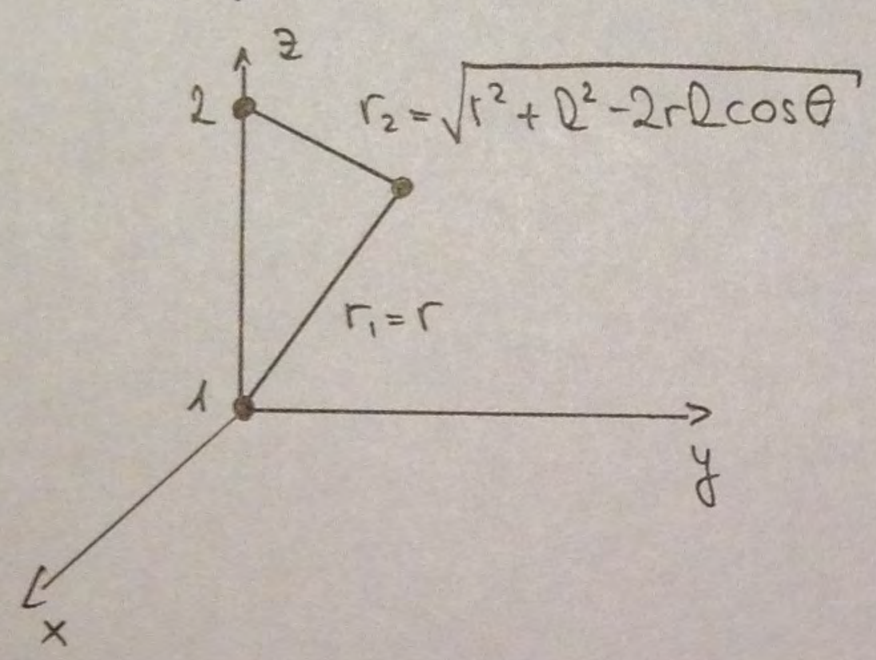
$$I = \langle \psi_0(r_1) | \psi_0(r_2) \rangle = \frac{1}{\pi a^3}\int e^{-(r_1+r_2)/a}\, d^3\vec{r}$$

→ A koordinátákat úgy választjuk, hogy az első proton az origóban, a második a z-tengelyen, R távolságban legyen:

$$r_1 = r \quad \text{és} \quad r_2 = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta}$$

→ Ezért:

$$I = \frac{1}{\pi a^3} \int e^{-r/a} e^{-\sqrt{r^2+R^2-2rR\cos\theta}/a} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$



→ A ϕ integrál triviális: 2π, A θ integrál megoldásához legyen

$$y = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta}, \quad \text{így} \quad d(y^2) = 2y\,dy = 2rR\sin\theta\,d\theta$$

→ Ezért

$$\int_0^\pi e^{-\sqrt{r^2+R^2-2rR\cos\theta}/a} \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{rR} \int_{|r-R|}^{r+R} e^{-y/a} y \, dy =$$

$$= -\frac{a}{rR}\left[e^{-(r+R)/a}(r+R+a) - e^{-|r-R|/a}(|r-R|+a) \right]$$

→ Az r-integrál:

$$I = \frac{2}{a^2 R}\left[-e^{-R/a} \int_0^\infty (r+R+a) e^{-2r/a} r \, dr + e^{-R/a} \int_0^R (R-r+a) r \, dr + \right.$$

$$\left. + e^{R/a} \int_R^\infty (r-R+a) e^{-2r/a} r \, dr \right]$$

↳

némi algebrai egyszerűsítés után:

$$I = e^{-R/a}\left[1+\left(\frac{R}{a}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^2\right]$$

→ I-t átfedési integrál-nak nevezik. Megméri, hogy $\psi_0(r_1)$ mennyire fedi át $\psi_0(r_2)$-t. (Vegyük észre, hogy 1-hez tart, ha $R \to 0$ és 0-hoz, ha $R \to \infty$)

→ A normálási tényező:

$$|A|^2 = \frac{1}{2(1+I)}$$

→ Következő lépésben ki kell számolni H várhatóértékét a ψ állapotban. Mivel

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1}\right)\psi_0(r_1) = E_1\psi_0(r_1)$$

→ (Ahol $E_1 = -13.6\,eV$) és ugyanezt felírhatjuk r_2-re is! Tehát

$$H\psi = A\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\right]\left[\psi_0(r_1)+\psi_0(r_2)\right]$$

$$= E_1\psi - A\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left[\frac{1}{r_2}\psi_0(r_1)+\frac{1}{r_1}\psi_0(r_2)\right]$$

→ Ebből következik, hogy:

$$\langle H\rangle = E_1 - 2|A|^2\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left[\left\langle\psi_0(r_1)\middle|\frac{1}{r_2}\middle|\psi_0(r_1)\right\rangle + \left\langle\psi_0(r_1)\middle|\frac{1}{r_1}\middle|\psi_0(r_2)\right\rangle\right.$$

→ A két mennyiség a direkt integrál,

$$D = a\left\langle\psi_0(r_1)\middle|\frac{1}{r_2}\middle|\psi_0(r_1)\right\rangle = \frac{a}{R} - \left(1+\frac{a}{R}\right)e^{-2R/a}$$

és kicserélési integrál

$$X = a\left\langle\psi_0(r_1)\middle|\frac{1}{r_1}\middle|\psi_0(r_2)\right\rangle = \left(1+\frac{R}{a}\right)e^{-R/a}$$

<u>7.8 példa!</u>

→ A kovalkció:

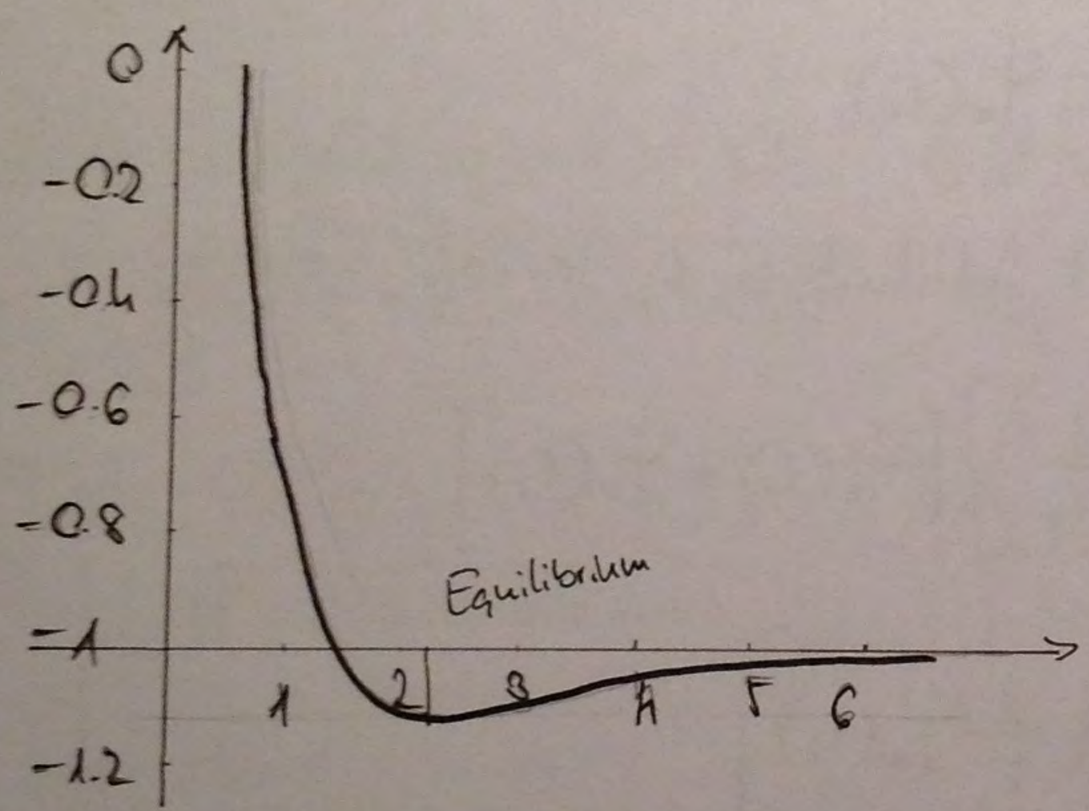
$$\langle H \rangle = \left[1 + 2\,\frac{(D+X)}{(1+I)} \right] E_1 \qquad \left(E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2a} \right)$$

→ Ez csak az elektron energiája. Számolni kell a proton-proton taszítással is:

$$V_{pp} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\,\frac{1}{R} = -\frac{2a}{R}\,E_1$$

→ A rendszer teljes energiája $-E_1$ egységekben és $x = \frac{R}{a}$ függvényeként felírva:

$$\overline{T}(x) = -1 + \frac{2}{x}\left\{ \frac{(1-(2/3)x^2)\,e^{-x} + (1+x)\,e^{-2x}}{1 + (1 + x + (1/3)x^2)\,e^{-x}} \right\}$$



→ Létrejön a kötés, mivel van olyan régió, melyre -1 alá megy a görbe, mutatva, hogy az energia kisebb, mint E_1 (-13.6 eV)

- Ez kovalens kötés, az elektronon mindkét atom osztozik. A protonok egyensúlyi távolság 2.4 Bohr sugár (1.3 Å). A mért érték 1.06 Å. A kalkulált kötési energia 1.8 eV, míg a kísérleti 2.8 eV

<u>Vegyérték</u>: Az egyazon kötő molekulapályán helyet foglaló spinsinglettet alkotó elektronpárnak felel meg.

Molekulaszerkezeti számolások: variációs módszer (pl: Gauss-fvek lineáris kombinációjával)