

1.5 INTERAKCE ATOMŮ

V této kapitole se dozvíte:

- jakými způsoby mezi sebou atomy interagují;
- za jakých podmínek vzniká mezi atomy chemická vazba;
- které základní metody kvantové teorie můžeme použít při řešení SR pro molekuly;
- jak kvantová teorie vysvětluje vznik kovalentní vazby;
- čím se liší spektrum atomu od spektra molekuly.

Budete schopni:

- klasifikovat interakce mezi atomy podle různých kritérií;
- vyjmenovat a popsat podmínky vzniku chemické vazby;
- názorně vysvětlit vznik iontové chemické vazby;
- objasnit kvantově mechanickou podstatu kovalentní vazby;
- vysvětlit vztah elektronového spektra atomu a molekuly a popsat vliv vibrací a rotací molekuly na výsledný tvar jejího spektra.

Klíčová slova této kapitoly:

chemická vazba, slabé mezimolekulové interakce, metoda valenční vazby, metoda LCAO, nelokalizované vazby, rotační a vibrační spektrum



Čas potřebný k prostudování učiva kapitoly:

4 + 2 hodiny (teorie + řešení úloh)

Jednotlivé atomy mohou na sebe vzájemně působit (interagovat) prostřednictvím elektromagnetické interakce a případně jejím prostřednictvím vytvářet vázané systémy. Bývá zvykem podle síly interakcí rozlišovat dva typy interakcí:

- Silnou interakci mezi atomy – **chemickou vazbu**, jejímž prostřednictvím mohou vznikat vázané systémy dvou nebo několika atomů – molekuly, nebo dokonce vázané systémy mnoha atomů pevné látky – skla, krystaly, makromolekuly. Systémy řádově desítek až stovek atomů se často označují jako shluky – clustery.
- Slabou interakci mezi atomy a molekulami – **slabou mezimolekulovou interakci**, někdy se též interakce tohoto typu označují jako „*van der Waalsovy síly*“. Tyto interakce se uplatňují např. při tvorbě „molekul“ či krystalů inertních plynů, nebo molekulových krystalů.

Poznámka

Nesmíme zaměňovat v chemii používané pojmy silné a slabé interakce, pod kterými se rozumí „chemické“ interakce mezi atomy, s pojmy, které označují *základní fyzikální interakce (silná a slabá interakce)*. Výše uvedené interakce mezi atomy jsou projevem elektromagnetické interakce.

1.5.1 PODMÍNKY VZNIKU CHEMICKÉ VAZBY

V případě vázaného systému atomů, kterým je např. molekula, ale také pevná látka, musí být splněny následující podmínky.



Podmínky vzniku vazby mezi atomy

- **Podmínka rovnováhy**, podle níž výslednice sil působící na každý atom v molekule musí být nulová. Pokud nemají kinetickou energii v těžišťovém systému, zaujmou atomy rovnovážné polohy.
- **Podmínka stability**, podle níž musí mít systém minimální energii. Postačuje přitom lokální minimum energie, které zajistí, že pro dostatečně malé výchylky atomů z rovnovážných poloh budou na atomy působit síly, které je budou vracet do těchto rovnovážných poloh.

Prostřednictvím elektromagnetické interakce mohou spolu atomy vytvářet vázané systémy (molekuly, cluster, pevné látky apod.). Hovoříme o *chemické vazbě* mezi atomy. Podle zvyklostí v chemii sice nepovažujeme za chemickou vazbu *slabé mezimolekulové interakce* (malá vazebná energie), např. Londonovy disperzní síly, interakce dipól – dipól, dipól – indukovaný dipól nebo dipól – iont. Níže uvedené podmínky platí ovšem i pro „slabě vázané“ systémy atomů a molekul.

Nutnou podmínkou pro splnění podmínky rovnováhy je existence *odpudivých a přitažlivých sil*.

Pokud známe závislost interakční energie atomů na jejich polohách (viz např. adiabatické přiblížení), můžeme formulovat podmínky vzniku vazby v konkrétnější podobě.

Formulace podmínek vzniku chemické vazby

Nechť $U^{(n)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_n)$ je interakční energie (často označovaná jako potenciál) systému n atomů a \vec{R}_i jsou polohové vektory jejich jader. Pro názornost uvažujme i případ dvouatomové molekuly se sféricky symetrickým potenciálem: $U^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = U(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|) = U(R)$.

- **Podmínka rovnováhy** – musí existovat prostorová konfigurace $(\vec{R}_{1,0}, \vec{R}_{2,0}, \vec{R}_{3,0}, \dots, \vec{R}_{n,0})$, pro niž jsou výslednice sil $\vec{F}_i = \nabla_{\vec{R}_i} U^{(n)}$, jimiž ostatní atomy působí na daný atom, pro všechny atomy nulové, což lze formulovat také jako

$$dU^{(n)} = 0.$$

- **Podmínka stability** – interakční energie $U^{(n)}$ musí mít pro konfiguraci $(\vec{R}_{1,0}, \vec{R}_{2,0}, \vec{R}_{3,0}, \dots, \vec{R}_{n,0})$ splňující podmínku rovnováhy **lokální minimum**.

Podmínka rovnováhy a stability pro dvouatomovou molekulu



Pro potenciál $U(R)$ dvouatomové molekuly dostáváme **podmínku stability a podmínku rovnováhy** ve tvaru:

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} = 0,$$

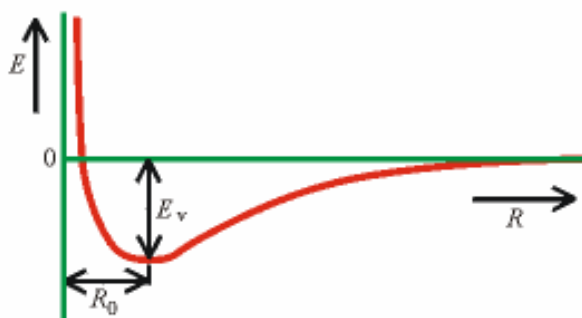
$$\left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0} \geq 0.$$

Délka vazby

Vzdálenost atomů R_0 v dvouatomové molekule se obvykle označuje jako **délka vazby**. Ve víceatomových systémech se spíše používá termín **meziatomová vzdálenost**.

Vazebná energie

Hodnota $E_V = U(R_0)$ se označuje jako **vazebná energie**, nebo též **disociační energie** (vazby, resp. dvouatomové molekuly). Je to energie, která by se uvolnila při vzniku molekuly z volných atomů.



Interakční energie dvouatomové molekuly
Závislost interakční energie (potenciálu) dvou atomů na jejich vzdálenosti. Vzdálenost R_0 představuje délku vazby v dvouatomové molekule a E_V její vazebnou energii.

Nutnou podmínkou existence minima interakční energie je existence **přitažlivých a odpudivých sil** mezi atomy. Jejich význam nejlépe objasníme opět na případu dvouatomové molekuly.

Přitažlivé síly $\vec{F}_{př}$

převládají nad odpudivými na vzdálenostech větších než je délka vazby a hrají důležitou roli při vytváření chemické vazby – pokud se atomy přiblíží na určitou vzdálenost, musí se začít přitahovat.

Podstatu přitažlivých sil objasňují **teorie chemické vazby**, které se liší podle typu vazby v molekule. Původ sil je třeba hledat hlavně v interakci elektronových obalů atomů.

Odpudivé síly \vec{F}_{od}

naopak převládají nad přitažlivými na vzdálenostech menších než je délka vazby a prudce rostou zejména při těsném přiblížení jader, čímž zabraňují splnutí jader atomů a vytvoření tzv. sjednoceného atomu. Ve vzdálenosti R_0 musí dojít k vyrovnání účinku obou typů sil, tak jak to vyžaduje **podmínka rovnováhy**.

Původ těchto sil je třeba hledat zejména v elektrostatickém odpuzování kladně nabitých jader. Při velmi těsném přiblížení odpovídá závislost odpudivých sil alespoň přibližně Coulombovu zákonu, při větších vzdálenostech (řádově rozměr atomu) ubývají podstatně rychleji než coulombické síly, což je dáno tím, že kladný elektrický náboj jader je částečně stíněn záporně nabitým elektronovým obalem atomu.



Analytický popis potenciálu odpudivých sil

Empiricky je možné potenciál odpudivých sil popsat **potenciálem Yukawova typu** (označovaný též jako **stíněný Coulombův potenciál**) :

$$U_{od}(r) = \frac{a}{r} e^{-kr},$$

kde a a k jsou konstanty (a je analogií členu $\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}$ v Coulombickém potenciálu a k je tzv. stínící konstanta). Více se ale používá potenciál mocninný:

$$\frac{\alpha}{r^n},$$

kde α a n jsou konstanty (n bývá většinou přirozeným číslem, nejčastěji 12).



Úkol k zamyšlení.

Proč neuvažujeme v teorii vazby gravitační síly mezi atomy?

1.5.2 DVOUATOMOVÉ MOLEKULY

sestávají ze dvou atomů stejných prvků – homonukleární molekula, nebo dvou různých prvků – heteronukleární molekula. Podle polaritý molekuly můžeme rozlišovat tři typy vazeb.

Typy vazeb dle polaritý



- **Nepolární (homopolární)**, na žádném z atomů není parciální elektrický náboj, jak tomu je u homonukleárních molekul.
- **Polarizovaná (semipolární)**, též **polární**, na každém z atomů je stejně velký částečný parciální náboj opačného znaménka.
- **Silně polarizovaná (heteropolární)**, též **iontová** neboli **elektrovalenční**, na každém z atomů je elektrický náboj s velikostí blížíící se hodnotě elementárního elektrického náboje („elektron přešel od jednoho atomu k druhému“).

Stejným způsobem je možné klasifikovat vazbu ve víceatomových molekulách, pokud u nich lze vyjít z *modelu lokalizovaných vazeb*.

Při objasnění vazby je vhodné zaměřit se nejdříve na oba extrémní případy, tj. na *vazbu iontovou* a *vazbu nepolární*. Druhá z nich se často označuje termínem *kovalentní vazba*.

Upozorňujeme ovšem, že termín *kovalentní vazba* je v literatuře užíván v různém smyslu.

Různé významy termínu kovalentní vazba:

- *kovalentní vazba* v nejobecnějším slova smyslu chápána jako synonymum pro *chemickou vazbu*. Dalším ekvivalentním termínem používaným zejména ve starší literatuře je *atomová vazba*. Kovalentní vazba je zde chápána jako protiklad slabých mezimolekulových interakcí. V tomto smyslu máme tedy kovalentní vazbu nepolární i polarizovanou.
- *kovalentní vazba* jako protiklad *delokalizovaných vazeb* (např. *kovové vazby*) odpovídá klasické Lewisově představě o vzniku vazby sdílením elektronových párů sousedních atomů. Ve starší literatuře se používá ekvivalentní termín *valenční vazba*.
- *kovalentní vazba* ve smyslu *nepolární vazby*, vazba vznikající v důsledku společného sdílení elektronového páru, v tomto smyslu je protikladem vazby iontové, vznikající v důsledku přitažlivé interakce mezi opačně nabitými ionty. V případě, že oba elektrony sdíleného elektronového páru (tj. elektrony v tzv. *vazebném orbitalu*) pochází formálně pouze od jednoho z atomů, hovoříme o vazbě *kovalentní koordinační*, resp. *koordinačně-kovalentní*.

Iontová vazba

Objasnění původu přitažlivých sil v případě iontové vazby nečiní problém, protože je možné dospět ke správné představě i bez uvážení zákonitostí kvantové mechaniky. Nejlépe to pochopíme na příkladu silně polarizované dvouatomové molekuly, u které na každém z atomů je elektrický náboj téměř rovný hodnotě $-|e|$, resp. $+|e|$.

Molekula má tedy dipólový elektrický moment o velikosti přibližně $R_0 |e|$, kde R_0 je délka vazby a e elementární elektrický náboj. Podle zjednodušené modelové představy tak stačí předpokládat, že spolu interagují nikoliv dva elektroneutrální atomy, ale kladně a záporně nabitý iont.



Pro dostatečně vzdálené atomy (vzdálenost rovná řádově lineárnímu rozměru atomu, tj. $a_0 \cong 10^{-10}$ m, nebo větší) můžeme ionty nahradit bodovými náboji v místě jader. Potenciál odpuzivých sil iontů pak lze popsat pomocí Coulombova zákona:

$$U_{od}(R) \doteq -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}, R \geq a_0.$$

**Molekula NaCl**

Typickým představitelem iontové molekuly je molekula chloridu sodného Na^+Cl^- , který se ovšem většinou vyskytuje v krystalické formě s kubickou mřížkou, v níž se střídají ionty Na^+ a Cl^- .

**Úkol k textu**

Spočítejte disociační energii a délku vazby iontové molekuly NaCl za předpokladu, že znáte koeficient odpuzivých sil α a mocnina $n = 12$.

Nepolární vazba

Objasnění nepolární vazby v dvouatomové molekule je na rozdíl od vazby iontové možné teprve na základě kvantové mechaniky. Při řešení se vychází ze Schrödingerovy rovnice pro molekulu, důležitou úlohu při objasnění podstaty nepolární vazby pak hraje princip nerozlišitelnosti identických částic, jehož přímým důsledkem je tzv. výměnná interakce. S využitím kvantové mechanických výpočtů je pak možné objasnit i polární vazbu a zpřesnit popis vazby iontové.

Molekula vodíku

Nejjednodušší je řešení kvantově mechanického problému *molekuly vodíku* – H_2 . (Pokud se neomezíme jen na elektroneutralní molekuly, pak ještě jednodušším systémem je iont H_2^+ , v němž je vazba zprostředkována jediným elektronem, který se vyskytuje se stejnou pravděpodobností v blízkosti obou jader vodíku).

**Polární vazba**

Polární vazbu lze popsat obdobně jako vazbu nepolární, s tím rozdílem, že se u ní výrazně uplatňuje i tzv. *iontový příspěvek k vazbě*, a molekula je vždy heteronukleární.

Molekula HF

Příkladem molekuly s polární vazbou je molekula fluorovodíku (HF). Tuto vazbu chemikové někdy vyznačují čárkou, která se rozšiřuje směrem k atomu, u něhož je větší pravděpodobnost výskytu elektronu ($H \leftarrow F$).

**1.5.3 VÍCEATOMOVÉ MOLEKULY**

Chemickou vazbu mezi atomy ve víceatomové molekule je možné s úspěchem popsat v rámci dvou odlišných modelů.

Model lokalizovaných vazeb

vychází z představy, že vazba mezi dvěma sousedními atomy ve víceatomové molekule není podstatně ovlivněna vazbami zbývajících atomů v molekule. Vazba, resp. vazebné elektrony jsou tedy podle tohoto modelu lokalizovány („vázány“) pouze na dané sousední atomy.

**Poznámky:**

- Toto pojetí odpovídá klasické představě vazby v chemii prostřednictvím sdílení elektronů, jak ji zavedl Lewis.
- Výpočet energie vazby se provádí pro každou dvojici sousedních atomů zvlášť analogicky jako v případě *dvouatomové molekuly*.
- Tento model je úspěšný u řady anorganických látek (s výjimkou kovů) a organických molekul s nasycenými vazbami.

Model delokalizovaných vazeb

je nutné použít v případech, kdy model lokalizovaných vazeb selhává. Vazebné elektrony nejsou lokalizovány u konkrétních atomů. Tento model více odpovídá představám kvantové mechaniky, podle kterých existuje nenulová pravděpodobnost výskytu kdekoli v molekule.



Poznámky:

- Celou molekulu je nutno řešit jako celek např. v rámci *metody LCAO*, kde molekulový orbital základního přiblížení je konstruován jako lineární kombinace všech valenčních atomových orbitalů jednotlivých atomů.
- Tento model je vhodné použít např. u kovů a organických molekul s nenasycenými vazbami (např. tzv. π -elektrony u benzenu, u kterého chemikové museli za předpokladu lokalizovaných vazeb uvažovat v různých situacích různý chemický vzorec – hovoříme zde o *mezomerii*).

1.5.4 MOLEKULA VODÍKU ŘEŠENÁ METODOU VALENČNÍ VAZBY

Tato metoda byla navržena v roce 1927 Heitlerem a Londonem. Poprvé byla použita pro objasnění nepolární vazby v molekule vodíku a i když získané hodnoty vazebné energie nejsou v příliš dobré shodě s experimentem, umožnila metoda v principu objasnit podstatu vazeb v nepolárních dvouatomových molekulách. Pokusme se alespoň naznačit podstatu této metody.

Adiabatická aproximace – Bornovo-Oppenheimerovo přiblížení.

Molekuly jsou systémy skládající se z jader a elektronů. Jádra jsou ve srovnání s elektrony velmi těžká. Budeme tedy v základním přiblížení (obdobně jako v případě atomu vodíku) předpokládat, že jádra jsou nekonečně těžká a tudíž nepohyblivá. Takové přiblížení se v případě molekul a pevných látek označuje jako **adiabatická aproximace** či **Bornovo-Oppenheimerovo přiblížení**.

Molekula vodíku

je systémem dvou jader (zde protonů), označme je A, B, a dvou elektronů, označme je 1 a 2. V rámci *adiabatické aproximace* molekuly vodíku tak postačí řešit SR pro dva elektrony v poli jader. Kromě elektrostatické interakce každého elektronu s oběma jádry (a jader navzájem) musíme v SR uvažovat též odpudivou elektrostatickou interakci elektronů.

Předpokládáme, že jeden atom vodíku byl původně tvořen jádrem A a elektronem 1 a druhý jádrem B a elektronem 2. Interakce mezi atomy vodíku je tedy dána elektrostatickou odpudivou interakcí mezi jádry A a B ($U_{A,B}$), elektrostatickou odpudivou interakcí mezi elektrony 1 a 2 ($U_{1,2} = U(1,2)$), přitažlivou elektrostatickou interakcí mezi elektronem 1 a jádrem B ($U_{1,B} = U_B(1)$) a přitažlivou elektrostatickou interakcí mezi elektronem 2 a jádrem A $U_{2,A} = U_A(2)$. Zbývající elektrostatická interakce mezi elektronem 1 a jádrem A $U_{1,A} = U_A(1)$ a elektrostatická interakce mezi elektronem 2 a jádrem B $U_{2,B} = U_B(2)$ odpovídá interakci elektronu s jádrem v izolovaném atomu vodíku.

Řešením této SR musí být vlnová funkce, která závisí na proměnných \vec{r}_1 a \vec{r}_2 , což jsou polohové vektory prvního a druhého elektronu a na konstantním (leč

libovolným) parametru R , kterým je vzdálenost jader. Vzhledem k existenci interakce mezi elektrony není možné řešit problém separací proměnných.

Původní Heitlerova a Londonova idea

Podle původního návrhu Heitlera a Londona můžeme v základním přiblížení hledat vlnovou funkci molekuly vodíku ve tvaru součinu:

$$\Phi_R^{VB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_R^{VB}(1, 2) = \Psi_A(1)\Psi_B(2),$$

kde funkce v součinu představují atomové orbitály atomu vodíku (ve stavu 1s) vzájemně posunuté o R (místo proměnných píšeme pouze indexy).

Tento tvar vychází ideově z představy, že pokud můžeme v základním přiblížení vzájemnou interakci atomů zanedbat (např. pokud dostatečně daleko vzdálíme jádra obou atomů), představuje systém dva izolované atomy vodíku, přičemž elektron 1 v poli jádra A je popsán atomovým orbitalem $\Psi_A(1)$ a elektron 2 v poli jádra B je popsán atomovým orbitalem $\Psi_B(2)$.

Celková hodnota energie takového systému izolovaných atomů tedy odpovídá součtu hodnot energií obou atomů vodíku:

$$E_{2H} = E_A + E_B = 2E_H.$$

Aby vznikla molekula vodíku, musí být její energie E_{H_2} menší než celková energie obou izolovaných atomů.

Vazebná energie molekuly E_V je tedy záporná: $E_V = E_{H_2} - 2E_H < 0$.

Protože v kvantové mechanice můžeme určit pouze hustotu pravděpodobnosti nalezení částic v nějakém místě, můžeme počítat pouze se středními hodnotami příslušných energií.

Průvodce studiem.

Pro řešení molekuly vodíku byste měli vědět, jak z vlnové funkce spočítat střední hodnotu vazebné energie. Obecný postup lze najít v každé učebnici kvantové mechaniky. Nebojte se, nemusíte ji studovat. Příslušný vztah si samozřejmě uvedeme. Nicméně pokud si chcete přece jen chcete trochu udělat představu o tom, jak počítat střední hodnoty veličin, přečtěte si alespoň následující poznámky.



Poznámky:

- Z teorie pravděpodobnosti víme, že pokud známe hustotu pravděpodobnosti (neboli rozdělení) $\rho(x)$ spojité náhodné veličiny x a závislost nějaké veličiny f na této náhodné veličině $f(x)$, můžeme



spočítat střední hodnotu této veličiny jako $\bar{f} = \int_a^b f(x)\rho(x)dx$, kde integrujeme přes definiční obor náhodné veličiny – interval (a, b) .

Význam vztahu je pochopitelný, pokud si uvědomíme, že při výpočtu střední hodnoty veličiny f musíme sečíst hodnoty $f(x)$ vynásobené jako váhovým faktorem pravděpodobností $\rho(x)dx$, že náhodná veličina bude mít hodnotu z nekonečně malého intervalu $(x, x+dx)$.

Ještě názornější je to v případě diskrétní náhodné veličiny i . Při velkém počtu pozorování n platí, že pravděpodobnost p_i realizace náhodné veličiny i se blíží hodnotě relativní četnosti n_i/n , kde n_i je četnost (počet

realizací) náhodné veličiny i . Tedy $\bar{f} = \frac{\sum_i f_i n_i}{n} = \sum_i f_i p_i$.

- V kvantové mechanice platí analogický, ale poněkud obecnější vztah pro výpočet střední hodnoty fyzikální veličiny:

$$\bar{f} = \int_{V^{(3N)}} \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \hat{f} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N,$$

kde \hat{f} je operátor příslušné fyzikální veličiny a $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ vlnová funkce systému N částic. Integrál představuje N objemových integrálů přes celý prostor, které lze vyjádřit jako $3N$ určitých integrálů přes jednotlivé souřadnice částice.

V případě, že operátor neobsahuje derivace podle souřadnic, tedy $\hat{f} \equiv f(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$, můžeme psát $\bar{f} = \int_{V^{(3N)}} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$,

kde $\rho = \Psi^* \Psi$. Tento vztah je analogický vztahu v bodě 1.

Pokud známe hustotu pravděpodobnosti nalezení dvou částic v příslušných polohách, tedy $\rho(1,2) = \Psi^*(1,2)\Psi(1,2)$ a závislost jejich interakční energie $U_{AB}(1,2)$, můžeme spočítat střední hodnotu této energie.

Střední hodnota interakční energie dvou částic

$$\bar{U}_{1,2} = \iint_{V_1 V_2} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Podle tohoto vztahu bychom mohli spočítat i vazebnou energii molekuly vodíku, u níž známe příslušnou interakční energii (v rámci adiabatické aproximace interakční energie dvou elektronů v molekule závislou na parametru R). Problém je ovšem v tom, že vlnovou funkci (neboli **molekulový orbital**), která by byla přesným řešením SR pro molekulu vodíku, neznáme.

Na základě Heitlerova a Londonova návrhu budeme předpokládat, že skutečná vlnová funkce se příliš neliší od vlnové funkce systému dvou izolovaných atomů a spočteme přibližnou střední hodnotu systému interagujících atomů s pomocí přibližné vlnové funkce – odpovídající izolovaným atomům:

$$\bar{E}_{H_2} \doteq \bar{E}_{H_2}^{VB} = (\bar{E}_{k,1} + \bar{E}_{k,2}) + (\bar{U}_{A,1} + \bar{U}_{B,2} + \bar{U}_{A,2} + \bar{U}_{B,1} + \bar{U}_{A,B} + \bar{U}_{1,2}).$$

Z řešení SR pro atom vodíku známe dovolenou (střední) hodnotu ve stavu 1s.

Pro střední hodnotu celkové energie izolovaných atomů vodíku platí, že je rovna součtu středních hodnot jejich energií

$$\bar{E}_{2H} = \bar{E}_A + \bar{E}_B = (\bar{E}_{k,1} + \bar{U}_{A,1}) + (\bar{E}_{k,2} + \bar{U}_{B,2}),$$

což jsou první čtyři členy předchozího výrazu, protože v obou případech jsou k výpočtu středních hodnot použity atomové orbitály vodíku.

Zbývající čtyři členy tak představují střední hodnotu interakční energie mezi dvěma atomy v rámci metody valenční vazby, můžeme tedy psát

$$\bar{U}^{VB} = (\bar{U}_{A,2} + \bar{U}_{B,1} + \bar{U}_{A,B} + \bar{U}_{1,2}) \text{ a } \bar{E}_{H_2}^{VB} = \bar{E}_{2H} + \bar{U}^{VB}.$$

Interakce obou atomů s jádry ve vzdálenosti R v molekule vodíku je popsána vztahem

$$U_R(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U_{A,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + U_{B,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + U_{AB} + U_{1,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

závisí tedy na polohách elektronů, které nejsou v kvantové mechanice přesně určeny. Jejich poloha je popsána pouze pomocí vlnové funkce – molekulového orbitalu. Pro určení její střední hodnoty se na ni budeme nyní dívat jako na interakci obou elektronů v molekule, kde se pevná (ale zatím libovolná) vzdálenost jader objevuje jako parametr. Střední hodnota této interakční energie

$$\bar{U}^{VB}(R) = \iint_{V_1 V_2} |\Phi_R^{VB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 U_R(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

je rovna tzv. *coulombickému integrálu*.

Coulombický integrál



$$C(R) = \iint_{V_1 V_2} (\Psi_A(1))^2 (\Psi_B(2))^2 U_R(1,2) d1 d2$$

(pro stručnost píšeme místo proměnných indexy).

Podmínkou vzniku vazby je, aby potenciální energie molekuly, tj. interakční energie atomů, měla minimum pro R_0 (délka vazby). Vazebná energie molekuly vodíku je potom $E_V^{VB} = C(R_0)$. Tato hodnota představuje hloubku minima měřenou od nulové hodnoty. Nekonečně vzdálené atomy neinteragují (jedná se o izolované atomy), tedy $\lim_{R \rightarrow \infty} C(R) = 0$.

Bohužel funkce $C(R)$ má jen mělké minimum, což vede k nízké hodnotě neodpovídající experimentu.

Hlavním důvodem neúspěchu byla skutečnost, že do popisu nebyl zahrnut důležitý fyzikální zákon kvantové mechaniky – princip nerozlišitelnosti dvou částic.



Princip nerozlišitelnosti identických částic

V kvantové fyzice nelze ani v principu rozlišit dvě identické částice. Stav systému částic tak nesmí být ovlivněn záměnou dvou identických částic. Protože v kvantové fyzice je stav systému popsán vlnovou funkcí (funkce souřadnic částic), je teoretickým důsledkem tohoto principu požadavek, aby vlnové funkce částic při formální záměně dvou identických částic (jejich souřadnic) zůstaly nezměněny (**symetrické funkce**) nebo pouze změnily znaménko (**antisymetrické funkce**).

Identické částice

jsou takové, jejichž vlastnosti jsou stejné neboli jejichž vnitřní charakteristiky (např. hmotnost, elektrický náboj, v kvantové fyzice též hodnota spinového čísla s aj.) mají stejnou hodnotu.

Identické částice v klasické fyzice

V klasické fyzice je možné částice rozlišit podle jejich stavu, který je určen polohou částice. Protože v klasické fyzice můžeme v každé chvíli určit přesnou polohu částice (její trajektorii), má smysl částice „očíslovat“ a v každém čase můžeme určit, kde se každá částice nachází. Tedy po určité době lze opět v principu říci, která částice je částicí číslo 1, částicí číslo 2 atd.

Identické částice v kvantové mechanice

V kvantové mechanice můžeme určit pouze hustotu pravděpodobnosti toho, že částice se nachází v určitém místě. Z toho důvodu nemůžeme ani v principu po určité době určit, kterou z částic pozorujeme po nějaké době.



Dvě identické částice

V případě dvou identických částic (např. elektronů) musí platit, že hustota pravděpodobnosti se nesmí změnit se záměnou částic. Tedy $\rho(1,2) = \rho(2,1)$ neboli $|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$ a odtud: $\Psi(1,2) = \pm\Psi(2,1)$. (Pro přesnost zdůrazněme, že zde uvažujeme pouze výměnu souřadnic).

Vraťme se k našemu problému molekuly vodíku.

Podstata metody valenční vazby

Jako u původního návrhu popisujeme vlnovou funkci elektronů v molekule pomocí atomových orbitalů. Na základě **principu nerozlišitelnosti identických částic** ale požadujeme, aby byl **molekulový orbital symetrický**, resp. **antisymetrický**. Proto je nutné místo prostého součinu dvou atomových orbitalů uvažovat následující kombinaci.

Molekulový orbital podle metody valenční vazby

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

K je normovací konstanta.

**Úkol k textu**

Jednoduchým výpočtem se přesvědčte, že tato kombinace skutečně vyhovuje výše uvedené podmínce.



V našem případě je normovací konstanta K přibližně rovna $1/\sqrt{2}$ (je to dáno skutečností, že použité AO nemají v žádném místě prostoru současně výrazně nenulové hodnoty, tj. téměř se nepřekrývají). Vyjádříme-li hustotu pravděpodobnosti, vidíme, že oproti původní hustotě pravděpodobnosti máme:

$$\begin{aligned} \rho(1, 2) &= (\Phi_R^{VB\pm}(1, 2))^2 = \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \left((\Psi_A(1))^2 (\Psi_B(2))^2 \pm 2\Psi_A(1)\Psi_B(2)\Psi_A(2)\Psi_B(1) + (\Psi_A(2))^2 (\Psi_B(1))^2 \right) \end{aligned}$$

Pokud s pomocí této hustoty spočteme střední hodnotu interakce, dostaneme ji vyjádřenu jako součet tří integrálů (integrály odpovídají výše uvedeným členům). Vzhledem k tomu, že hodnota určitého integrálu nezávisí na označení integračních proměnných, můžeme provést jejich záměnu u třetího integrálu. Tento integrál přejde na tvar totožný s prvním integrálem. Interakční energii lze tedy napsat ve tvaru součtu, resp. rozdílu dvou integrálů.

Interakční energie získané metodou valenční vazby

$$\bar{U}^{VB\pm}(R) \doteq C(R) \pm X(R),$$

kde C je opět *coumbický integrál*, a druhý člen X se označuje jako *výměnný integrál*. Tento druhý člen se objeví jako důsledek principu nerozlišitelnosti.

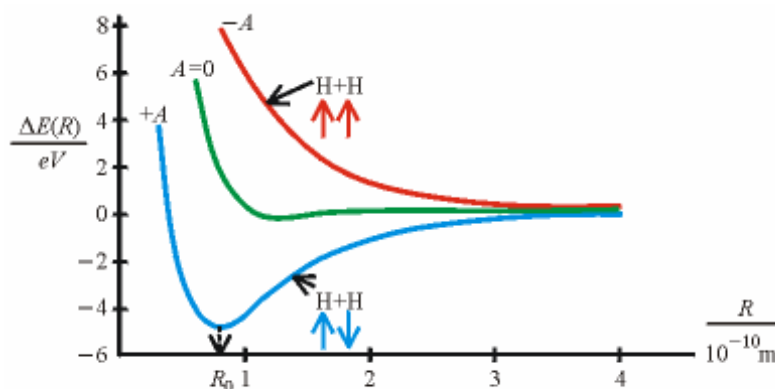
Výměnný integrál

$$X(R) = \iint_{V_1 V_2} U_R(1, 2) \Psi_A(1) \Psi_B(2) \Psi_A(2) \Psi_B(1) d1 d2$$



Vidíme, že v případě *symetrického*, resp. *antisymetrického molekulového orbitalu* musíme v důsledku platnosti *principu nerozlišitelnosti* oproti předchozímu případu přičíst, resp. odečíst hodnotu výměnného integrálu.

Průběh interakce mezi atomy vidíme na následujícím obrázku, kde $A = 0$ odpovídá případu bez započtení výměnného integrálu (neuvažujeme princip nerozlišitelnosti), $-A$, resp. $+A$ pak odpovídá odečtení (antisymetrický MO), resp. připočtení výměnného integrálu (symetrický MO).



- V případě *antisymetrického MO* je střední hodnota interakční energie atomů vždy vyšší a funkce $\bar{U}^{VB-}(R)$ nemá žádné minimum.
- V případě *symetrického MO* má funkce $\bar{U}^{VB+}(R)$ výrazné minimum, což je dáno především závislostí $X(R)$, tedy přítomností *výměnného integrálu*.



Výměnná interakce

- *Výměnný integrál* představující část elektromagnetické interakce mezi atomy se často označuje jako „*výměnná interakce*“.
- *Výměnná interakce* není novou fyzikální interakcí, je to pouze část elektromagnetické interakce mezi atomy. Původ této části vysvětluje až kvantová teorie jako důsledek principu nerozlišitelnosti.
- *Výměnná interakce* objasňuje původ „silné“ chemické vazby v nepolárních molekulách.

1.5.5 SPEKTRA MOLEKUL

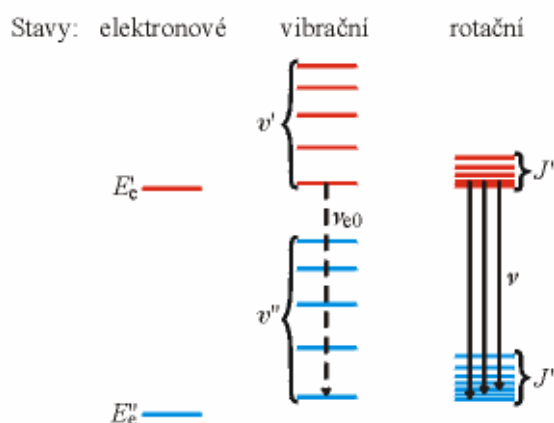
Při řešení molekul (ale též jiných systémů, např. pevných látek) se většinou vychází z *Bornovy-Oppenheimerovy aproximace*, která umožňuje rozdělit řešení kvantového problému pro jádra a elektrony na řešení dvou pohybových rovnic: *Schrödingerovu rovnici elektronového systému* v poli nehybných jader či obecněji iontových zbytků a *pohybovou rovnici těchto iontových zbytků*, v níž jako dodatečný potenciál vystupuje energie elektronového systému.

Pokud tedy chceme určit energetické spektrum molekuly, bývá prvotní spočtení jejího elektronového spektra energií E_e . Při výpočtu energetického spektra je třeba započítat vliv pohybu jader. U izolovaného atomu k tomu postačí např. metoda redukované hmotnosti. U molekuly ovšem mohou jednotlivé iontové zbytky vykonávat v těžišťové soustavě jednak rotační pohyb – **rotace molekuly** jako celku, jednak vibrační pohyby – **vibrace molekuly**, kdy jednotlivé iontové zbytky se pohybují vůči sobě navzájem. Při výpočtu celkové energie molekuly je třeba vzít v úvahu všechny uvedené vlivy.

Celková energie molekuly

je součtem energie elektronového systému a vibrační E_v a rotační E_r energie molekuly:

$$E = E_e + E_v + E_r$$



Spektrum molekuly (elektronové, vibrační a rotační):

Vlevo jsou uvedeny dvě elektronové hladiny dvouatomové molekuly, uprostřed je znázorněno jejich rozštěpení vlivem vibrací molekuly na vibrační hladiny a vpravo je naznačeno štěpení vybraných vibračních hladin vlivem rotace molekuly na rotační hladiny.

Výsledné spektrum je tedy kombinací elektronového, rotačního a vibračního spektra. Pro vzdálenosti dvou sousedních čar elektronového, vibračního a rotačního spektra platí přibližně:

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

Původní degenerované elektronové energetické hladiny se v případě vibrací rozpadají na blízké vibrační hladiny, pokud navíc molekula rotuje, rozpadne se dále každá z vibračních hladin na velmi blízké rotační hladiny, které tvoří kvazispojité pásy rotačně vibračního spektra. Emisní či absorpční spektrum molekuly je v tomto případě pásové.

Rotačně-vibrační elektromagnetická spektra se pozorují v infračervené oblasti, pokud dochází pouze ke změně rotačního stavu, pozorujeme přechody pro rotační spektrum v mikrovlnné oblasti.

1.5.6 VIBRACE MOLEKUL

Popis vibrací v případě víceatomových molekul vyžaduje další aproximativní postupy v rámci kvantověmechanických výpočtů. Jednak se v základním přiblížení uvažují pouze harmonické kmity (síly úměrné výchylkám, tj. kvadratická závislost potenciálu na výchylkách), dále je nutné vhodnou transformací (kanonická transformace) převést popis soustavy N kmitajících jader (či iontových zbytků) – tj. $3N$ vázaných oscilátorů (vzájemné ovlivnění kmitů jader) na popis soustavy $3N$ nezávislých lineárních harmonických oscilátorů (LHO). Naznačme vznik vibračních hladin na příkladu dvouatomové molekuly.



Vibrace dvouatomové molekuly

V případě homonukleární dvouatomové molekuly (např. H_2), ve které konají atomy vibrace ve směru osy x rovnoběžné se spojnicí jader atomů platí pro redukovanou hmotnost

$$M' = \frac{MM}{M+M} = \frac{M}{2} \quad \text{a} \quad k = \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0}.$$

Zde M představuje hmotnost atomu a R_0 je délka vazby odpovídající rovnovážné poloze – „nekmitající atomy“ (pouze z pohledu nekvantové fyziky, v kvantové fyzice musí vykonávat tzv. nulové kmity s energií $\hbar\omega/2$). Pro frekvenci kmitů tedy máme

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M'}} = \sqrt{\frac{2}{M} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0}}.$$

Pro lineární harmonický oscilátor (LHO), který osciluje (kmitá) s frekvencí ω , platí v kvantové mechanice, že jeho energie je kvantována podle vztahu $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, kde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ je kvantové číslo. (Srovnej tento vztah s Planckovým vztahem.)

Pro vibrační energii dvouatomové molekuly tak dostaneme vztah

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{2}{M} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0}} \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

kde v je vibrační kvantové číslo (analogie čísla n).

Rozdíl energií dvou sousedních vibračních hladin je konstantní.

1.5.7 ROTACE MOLEKUL

Předpokládejme obecnou víceatomovou molekulu. Osu rotace procházející těžištěm označme jako osu z . Pokud nebudeme uvažovat vibrace, tzn. jádra atomů s hmotnostmi M_j leží v pevně daných rovnovážných polohách $\vec{R}_{0,j} = (X_{0,j}, Y_{0,j}, Z_{0,j})$, můžeme pro kinetickou energii rotace psát

Rotační energie molekuly

$$E_r = \frac{\vec{J}^2}{2I}, \text{ kde } I = \sum_j M_j (X_j^2 + Y_j^2) = \sum_j M_j (R_j^2 - Z_j^2)$$

je moment setrvačnosti molekuly a \vec{J} je celkový moment hybnosti molekuly. Protože v kvantové mechanice je jeho velikost kvantována podle vztahu $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$, kde J je rotační kvantové číslo, dostáváme kvantovací podmínku pro energii rotace.

Kvantovací podmínka pro energii rotace tuhé molekuly.



$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Úkol k textu

S pomocí výše uvedeného vztahu určete rozdíl energií mezi dvěma sousedními rotačními hladinami.



Rozdíl energií mezi dvěma sousedními rotačními hladinami je úměrný rotačnímu číslu:

$$\Delta E_r = E_r(J) - E_r(J-1) = \frac{\hbar^2}{I} J.$$

Srovnej Landého pravidlo intervalů.

Rotace dvouatomové molekuly



V případě homonukleární dvouatomové molekuly (např. H_2) rotující kolem osy z procházející těžištěm molekuly a kolmé ke spojnici obou atomových jader je moment setrvačnosti

$$I = M \left(\frac{R^2}{2} \right) + M \left(\frac{R^2}{2} \right) = \frac{MR_0^2}{2}.$$

Zde M představuje hmotnost atomu a R_0 je délka vazby. Pro rotační energii této molekuly tak dostaneme vztah

$$E_r = \frac{\hbar^2}{MR_0^2} J(J+1).$$

**Otázky.**

- 1. Chemická vazba.** Objasněte pojem chemická vazba. Uveďte podmínky vzniku chemické vazby. Vysvětlete pojmy: délka vazby, disociační energie vazby, resp. vazebná energie molekuly, přitažlivé a odpudivé síly. Vysvětlete úlohu přitažlivých a odpudivých sil při vzniku vazby. Objasněte podstatu odpudivých sil. Napište vztah pro přibližný popis odpudivých sil. Objasněte podstatu iontové vazby. Které síly hrají úlohu přitažlivých sil v iontové molekule? Napište vztah pro přitažlivé síly v molekule NaCl. Objasněte podstatu nepolární kovalentní vazby a vysvětlete proč není možno tuto vazbu vysvětlit na základě klasické fyziky.
- 2. Klasifikace vazeb podle polarity.** Uveďte jednotlivé typy vazeb. Definujte pojmy ionizační energie, elektronová afinita a elektronegativita. Na příkladu předved'te, jak je možno určit polaritu vazby. Odvod'te vztah pro délku vazby a disociační energii vazby v iontové molekule.
- 3. Klasifikace vazeb podle lokalizace.** Objasněte pojmy lokalizovaná vazba, resp. lokalizované elektrony a delokalizovaná vazba, resp. delokalizované elektrony. Srovnajte oba přístupy popisu vazeb ve víceatomových molekulách. Uveďte příklady lokalizovaných a delokalizovaných vazeb. Objasněte pojem kovová vazba a mezomerii benzenu.
- 4. Spektra molekul.** Definujte pojmy elmg. spektrum a energetické spektrum. Definujte pojem elektronové spektrum. Srovnajte elektronová spektra atomu, molekuly a pevné látky. Objasněte pojem rotační spektrum a vibrační spektrum. Napište vztahy pro energetické vibrační a rotační spektrum dvouatomové molekuly. Seřad'te elektronové, vibrační a rotační spektrum podle vzdálenosti sousedních energetických hladin. V jaké spektrální oblasti můžeme pozorovat elmg. spektrum odpovídající přechodům v rotačně vibračním energetickém spektru molekuly?
- 5. Slabé mezimolekulové interakce.** Objasněte termín slabé mezimolekulové interakce (SMI) a vysvětlete, čím se liší od chemické vazby. Uveďte příklady SMI.

**Korespondenční úkol**

Zpracujte písemně otázky zadané tutorem, řiďte se přitom jeho pokyny.

Shrnutí kapitoly

Atomy mezi sebou mohou interagovat prostřednictvím elektromagnetické interakce. Silnějším projevem této interakce je chemická vazba, slabší projevy je pak zvykem označovat jako slabé mezimolekulové interakce.

Atomy tak mohou vytvářet vázané systémy. Systém několika atomů, které jsou vázány chemickou vazbou, se označuje jako molekula.

Podmínkou vzniku chemické vazby mezi atomy je jednak existence přitažlivých a odpuzivých sil, které musí být navíc pro určitou vzdálenost atomů, označovanou jako délka vazby, v rovnováze. Dále musí být splněna podmínka stability, která zajistí, že vazba nebude zrušena náhodnou malou změnou vnějších sil.

Vazby mezi atomy je možné třídit podle různých hledisek. Například podle polaritity molekuly. Vazba v silně polarizované molekule se označuje obvykle jako iontová, pro vazbu v nepolarizované molekule se pak nejčastěji používá termín kovalentní vazba.

Zatímco podstatu iontové vazby je možno v principu objasnit již na základě představ nekvantové fyziky, a to jako elektrostatické přitahování iontů, pro objasnění kovalentní vazby je nutný kvantově mechanický přístup, v němž důležitou úlohu hraje princip nerozlišitelnosti identických částic.

Podstatu kovalentní vazby v atomu vodíku poprvé objasnili Heitler a London, kteří přitom použili přibližný postup, od té doby označovaný jako metoda valenční vazby. Vazbu je možné objasnit především jako důsledek výměnné interakce, což je kvantově mechanický projev elektrostatické interakce mezi atomy, který je důsledkem platnosti principu nerozlišitelnosti.

Spektrum molekuly je tvořeno jednak elektronovým spektrem, jednak rotačním a vibračním spektrem. Elektronové spektrum molekuly se liší od spektra samostatných atomů v důsledku interakce mezi atomy v molekule. Pokud atomy v molekule začnou vibrovat nebo molekula začne jako celek rotovat, původní elektronové hladiny se rozpadají na vibrační a rotační hladiny.

