

A kémiai kötés eredete; viriál tétel¹

Probléma felvetés

Ha egy molekula atommagjai közötti távolság csökken, akkor a közöttük fellépő elektrosztatikus taszításhoz tartozó energia nő. Ugyanez igaz az elektronokra is. A mag-elektron vonzás energiája csökken, ha az elektronok közelebb kerülnek a magokhoz. A molekula teljes energiájához hozzájárul még a kinetikai energia is, aminek változását nem ismerjük. A teljes energiáról ugyanakkor tudjuk, hogy mélyebb lesz miközben egy molekula kialakul. A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogy ez az energia mélyülés hogyan tevődik össze a kinetiai és potenciális energia változásából.

Néhány hasznos tétel

A homogén függvényekre vonatkozó Euler tétel

Egy n -változós $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ függvény homogén és homogenitásának foka s , ha teljesül rá, hogy

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (1)$$

Példa:

- A 3D harmonikus oszcillátor potenciálja

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$

homogén, a homogenitás foka 2.

- A két töltött részecske elektrosztatikus kölcsönhatását leíró Coulomb potenciál

$$\frac{q_a q_b}{r_{ab}} = \frac{q_a q_b}{\sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}}$$

-1-ed fokú homogén függvény.

Tétel: Az $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ s -ed fokú homogén függvény kielégíti az alábbi összefüggést

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = s f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Bizonyítás:

A homogén függvény (1) definíciójának mindkét oldalát differenciáljuk λ szerint. A bal oldal

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i},$$

a jobb oldal

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n) = s \lambda^{s-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

$\lambda = 1$ -et helyettesítve az utolsó két kifejezésből kapjuk a tételt.

Hellman-Feynman tétel

Legyen $H(\lambda)$ a valós λ paramétertől függő Hamilton operátor, amelynek normált sajátállapota $|\psi(\lambda)\rangle$, a hozzá tartozó sajátérték pedig $E(\lambda)$:

$$\begin{aligned} H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle &= E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \\ \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (2)$$

¹Ez a fejezet Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F. Quantum mechanics, című könyve alapján készült

Tétel:

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle$$

Bizonyítás:

$H(\lambda)$ sajátérték egyenletéből

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle,$$

amit λ szerint deriválva

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left[\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right] \underbrace{H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle}_{E(\lambda) \langle \psi(\lambda) |} + \underbrace{\langle \psi(\lambda) | H(\lambda) \rangle}_{E(\lambda) \langle \psi(\lambda) |} \left[\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right].$$

Ahol felhasználtuk a Hamilton operátor (2) sajátérték egyenletét.

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\{ \left[\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right] | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \left[\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right] \right\}.$$

A kapcsos zárójelben lévő mennyiség éppen $\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$, ami a $|\psi(\lambda)\rangle$ normáltsága miatt zéró, így kapjuk a tétel állítását.

A $[H, A]$ kommutátor várhatóértéke a H sajátállapotán

Legyen $|\psi\rangle$ az önadjungált H operátor E sajátértékhez tartozó, normált sajátállapota. Ekkor tetszőleges A operátorra:

$$\langle \psi | [H, A] | \psi \rangle = 0. \quad (3)$$

A bizonyítás egyszerűen:

$$\langle \psi | HA - AH | \psi \rangle = E \langle \psi | A | \psi \rangle - E \langle \psi | A | \psi \rangle = 0,$$

ahol kihasználtuk a $H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$ összefüggést.

A viriál tétel molekulákra

Molekula potenciális energia operátora

Tekintsünk egy molekulát, ami N elektront és M atommagot tartalmaz. Az elektronok koordinátáit jelölje $\mathbf{r}_i$, $i = 1, \dots, N$ (összefoglaló jelölésként index nélküli $\mathbf{r}$ -t fogunk használni az összes elektron koordináta jelölésére). Az atommagok koordinátáit jelölje $\mathbf{R}_a$, $a = 1, \dots, M$ (röviden $\mathbf{R}$). A molekula elektron Hamilton operátorának sajátérték egyenlete, amint azt a Born-Oppenheimer közelítésnél láttuk

$$H(\mathbf{R}) |\psi(\mathbf{R})\rangle = E(\mathbf{R}) |\psi(\mathbf{R})\rangle. \quad (4)$$

Az itt szereplő $H(\mathbf{R})$ és $|\psi(\mathbf{R})\rangle$ az elektronkoordináták függvénye (amit explicit módon nem jeleztünk az egyenletben) de paraméterként tartalmazza az $\mathbf{R}$ magkoordinátákat (ezt explicit módon is feltüntettük). Az elektron Hamilton operátor alakja

$$H(\mathbf{R}) = T_e + V(\mathbf{R}),$$

ahol $T_e = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ az elektronok kinetikai energiájának operátora,

$$V(\mathbf{R}) = V_{ee} + V_{ne}(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R})$$

pedig a molekula részecskéi közötti Coulomb kölcsönhatás potenciális energia operátora, aminek tagjai az elektron-elektron (V_{ee}), mag-elektron (V_{ne}) és a mag-mag kölcsönhatás. A $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ Coulomb potenciál lévén, -1 -ed fokú homogén függvény, így alkalmazhatjuk rá az Euler tételt:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V + \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V = -V, \quad (5)$$

ahol ∇_i az elektron, ∇_a a magkoordinátákra ható gradiens operátor.

A viriál tétel

Alkalmazzuk a (3) összefüggést a molekula Hamilton operátorára és az elektronkoordináták és impulzusok ($\mathbf{p}_i$) szorzatából felépített

$$A = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{p}_i$$

operátorra. Ehhez számoljuk ki a $[H, A]$ kommutátort.

$$\begin{aligned} [H, A] &= \left[H, \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{p}_i \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \{ [H, r_{i\alpha}] p_{i\alpha} + r_{i\alpha} [H, p_{i\alpha}] \} \\ &= i\hbar \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\mathbf{p}_i^2}{m} + \mathbf{r}_i \nabla_i V \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

A második egyenlőségnél az operátorszorzat kommutátorának kiszámítására vonatkozó szabályt használtuk. Az utolsó kifejezés levezetéséhez pedig az alábbiakat:

- A $[H, r_{i\alpha}]$ kommutátor

$$\begin{aligned} [H, r_{i\alpha}] &= [T_{ee}, r_{i\alpha}] = \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} \left[\frac{p_{j\beta}^2}{2m}, r_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} -\frac{1}{2m} [r_{i\alpha}, p_{j\beta}^2] \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} -\frac{1}{2m} \left\{ p_{j\beta} \underbrace{[r_{i\alpha}, p_{j\beta}]}_{i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}} + \underbrace{[r_{i\alpha}, p_{j\beta}]}_{i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}} p_{j\beta} \right\} = -i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha}}{m} \end{aligned}$$

- A $[H, p_{i\alpha}]$ kommutátor

$$[H, p_{i\alpha}] = [V, p_{i\alpha}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial r_{i\alpha}}.$$

A (6)-ban szereplő $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m}$ tag éppen az elektron kinetikai energia operátor -2 -szerese, így

$$[H, A] = i\hbar \left\{ -2T_{ee} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V \right\}$$

A (5) összefüggés alapján a $[H, A]$ kommutátor kifejtésének utolsó tagja

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \nabla_i V = -V - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V,$$

amit az előző egyenletbe helyettesítve

$$[H, A] = i\hbar \left\{ -2T_{ee} - V - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a V \right\}.$$

(3) szerint ennek a kommutátornak zéró a H tetszőleges sajátállapotán számolt várhatóértéke, amiből

$$2 \langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \langle \nabla_a V \rangle.$$

Kihasználva, hogy H -ban csak a V függ a magkoordinátáktól, a jobb oldalon V -t H -ra cserélhetjük

$$2 \langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \langle \nabla_a H \rangle,$$

amiből a Hellman-Feynman tétel alkalmazásával kapjuk a molekulákra vonatkozó viriál tételt

$$2\langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}).$$

Felhasználva, hogy $\langle T_{ee} \rangle + \langle V \rangle = E(\mathbf{R})$ kaphatjuk a tétel más alakjait

$$\begin{aligned} \langle T_{ee} \rangle &= -E(\mathbf{R}) - \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}), \\ \langle V \rangle &= 2E(\mathbf{R}) + \sum_{a=1}^M \mathbf{R}_a \nabla_a E(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (7)$$

Azaz kiszámolhatjuk egy molekula kinetiai vagy potenciális energiájának várhatóértékét, ha ismerjük a molekula teljes energiáját egy adott elektron állapotban, mint a magkoordináták függvényét.

A kémiai kötés kialakulását kísérő energiaváltozások

A viriál tétel segítségével vizsgáljuk meg, hogyan változik a kinetikai és potenciális energia miközben végtelen távoli atomokból összeáll egy molekula. Ehhez számoljuk ki (7) felhasználásával a $\langle T_{ee} \rangle$ és $\langle V \rangle$ energia várhatóértékeket a nemkölcsonható atomjaira bontott molekulára. Használjuk fel, hogy ebben az esetben az energia nem függ a magok távolságától, így a magkoordináták szerinti derivált nulla lesz.

$$\begin{aligned} \langle T_{ee} \rangle_{\infty} &= -E(\infty) \\ \langle V \rangle_{\infty} &= 2E(\infty) \end{aligned}$$

Számoljuk ki ezeket a várhatóértékeket a molekula egyensúlyi állapotában ($\mathbf{R}_0$) is. Az egyensúlyi állapot energia minimum, így az energia gradiens itt is elűnik, azaz

$$\begin{aligned} \langle T_{ee} \rangle_0 &= -E(\mathbf{R}_0) \\ \langle V \rangle_0 &= 2E(\mathbf{R}_0). \end{aligned}$$

Ebből a molekula kialakulását kísérő energia változások

$$\begin{aligned} \Delta T &= \langle T_{ee} \rangle_0 - \langle T_{ee} \rangle_{\infty} = E(\infty) - E(\mathbf{R}_0) > 0 \\ \Delta V &= \langle V \rangle_0 - \langle V \rangle_{\infty} = -2(E(\infty) - E(\mathbf{R}_0)) < 0. \end{aligned}$$

Azaz a molekula kialakulásakor a kinetikai energia nő, ugyanakkor a potenciális energia kétszer ennyivel csökken

$$\Delta V = -2\Delta T.$$

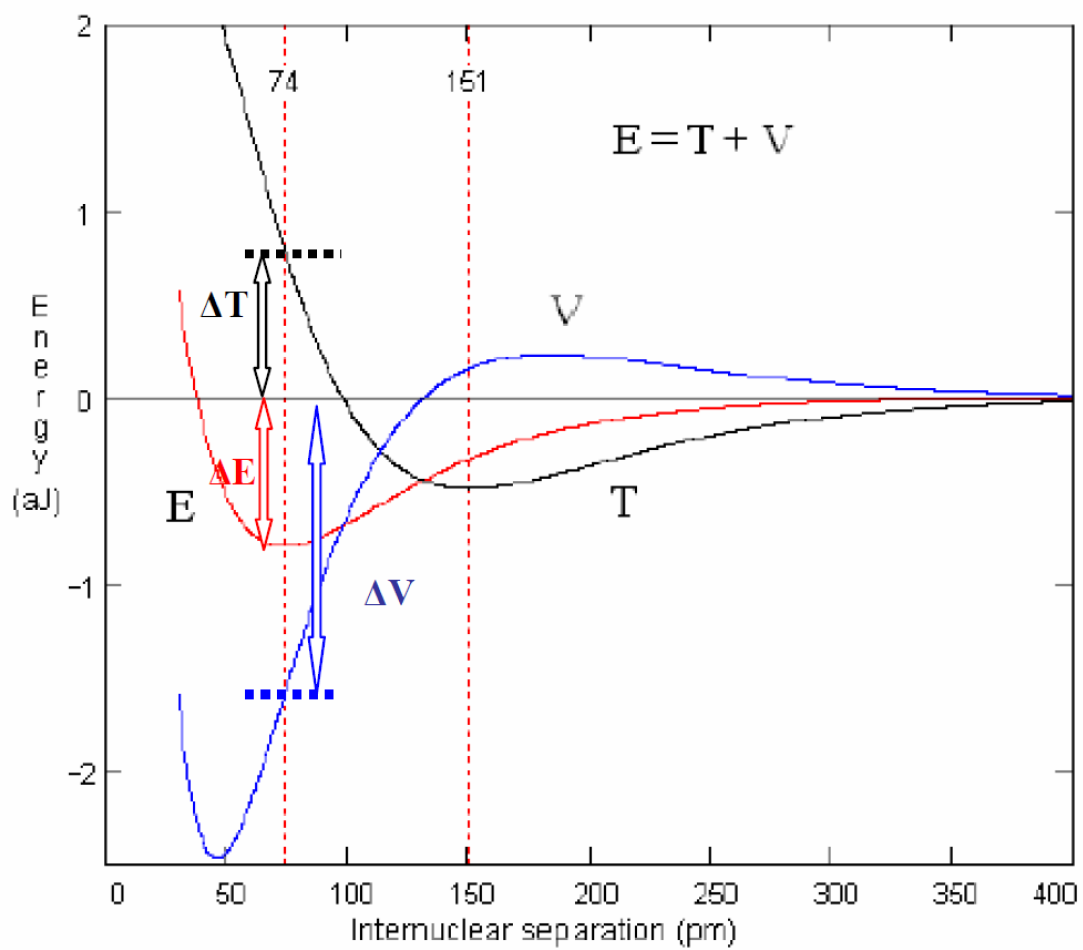
Ez összenergia csökkenéshez, azaz stabil molekulaszervezet kialakulásához vezet.

Egyszerű példa: hidrogén molekula

A H_2 molekula geometriája jellemezhető egyetlen változóval, a két atommag R távolságával. Így az $E(R)$ egyváltozós függvény lesz, az energia gradiens pedig egyszerű R -szerinti derivált. A viriál tétel alakja így leegyszerűsödik

$$\begin{aligned} \langle T_{ee} \rangle &= -E(R) - R \frac{dE(R)}{dR}, \\ \langle V \rangle &= 2E(R) + R \frac{dE(R)}{dR}. \end{aligned}$$

Az energia görbe ebben az esetben kiszámolható (lásd gyakorlat).



A hidrogén molekula kinetikai, potenciális és teljes energiája
a magtávolság (R) függvényében (F. Rioux, Chem. Educator **2003**, 8, 13)