

VODÍKOVÁ VAZBA MEZI MOLEKULAMI VODY

Základy modelování prstencové struktury elementárních částic hmoty

Pavel Werner



„Vodíkový můstek“

Úvod

Je známo, že pokud dojde u dvou subsystémů s neúplně obsazenými elektronovými obaly k překryvu jejich elektronových sfér, může dojít ke vzniku kovalentní vazby. Nezbytnou podmínkou je, aby vzdálenost dvou atomů byla menší než 2 Å.

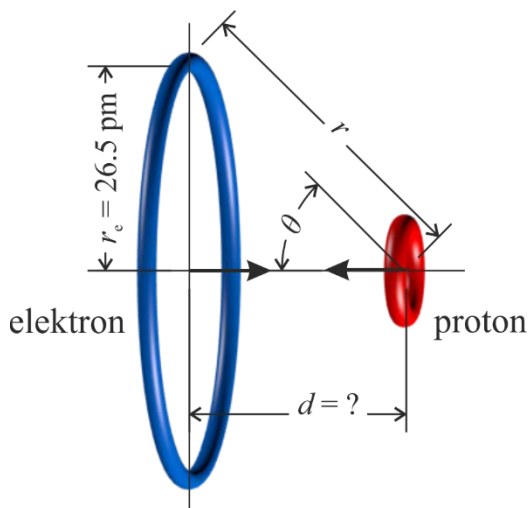
Mezi atomy však může vzniknout vazba i na mnohem větší vzdálenost (až 10 Å), kde se atomové orbitály již nepřekrývají. Na této nekovalentní vazbě se podílejí jak elektrostatické, tak i dynamické elektromagnetické síly. Jednou z takových vazeb mezi molekulami je vodíková vazba.

Co to je vodíková vazba? Je to nekovalentní vazba mezi vodíkovým atomem s deficitem elektronů a místem s vysokou elektronovou hustotou. Vodíková vazba je nejčastěji typu $XH\cdots Y$, kde X a Y jsou elektronegativní atomy ($X = F, O, N$, ale i C) a Y navíc obsahuje volné elektronové páry. Kromě vodíkových vazeb $OH\cdots O$, $NH\cdots O$, $FH\cdots F$, známe také vazby, kde protonovým akceptorem jsou systémy s delokalizovanými elektrony. Příkladem je poměrně silná vodíková vazba (stabilizační energie kolem 1 kcal mol⁻¹) mezi vodou a benzenem ($OH\cdots\pi$), [10].

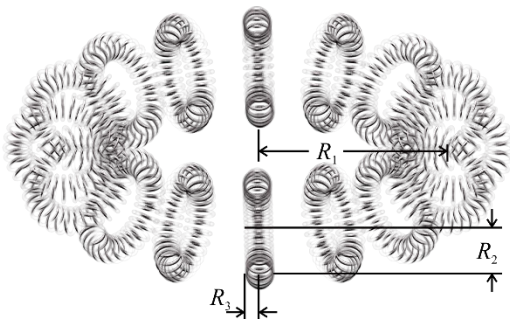
Na model vodíkové vazby mezi molekulami vody se můžeme podívat pomocí základů modelování prstencové struktury elementárních částic (Ring theory - RT), [1], [2], [3], [4]. Rozebereme jednotlivé prvky vodíkové vazby, určíme jejich vzájemné vztahy a vypočítáme vzdálenosti prvků vodíkové vazby mezi molekulami vody.

Model atomu vodíku

Nejjednodušším subsystémem v soustavě vodíkové vazby je model atomu vodíku H, obr. 1. Model atomu vodíku se podle Prstencové teorie (RT) skládá z prstencového modelu protonu a prstence elektronu, který se dále skládá z prstencových podstruktur (obr. 2), držených pohromadě elektromagnetickými silami [4]. Prstavec protonu a prstavec elektronu se nacházejí na společné ose prstenců ve vzdálenosti d , která odpovídá dynamické rovnováze mezi přitažlivou silou elektrickou a odpudivou silou magnetickou mezi protonem a elektronem.

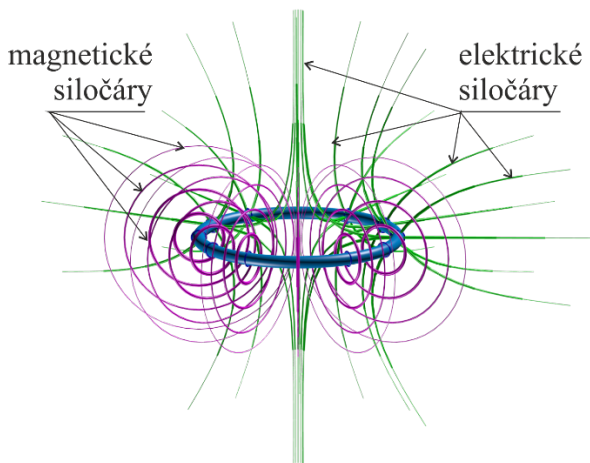


Obr. 1 Model atomu vodíku podle RT

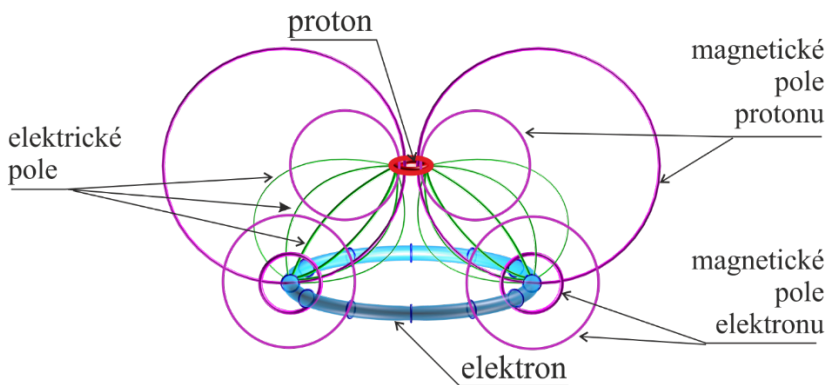


Obr. 2 Základní struktura modelu elektronu a jeho parametry

Při pohybu elektrického náboje po obvodu prstence elektronu i protonu a neutronu dochází ke vzniku magnetického pole (obr. 3). Elektrická pole protonu a elektronu se přitahují, zatímco jejich magnetická pole se odpuzují. Podmínkou je, aby magnetické momenty protonu a elektronu byly antiparalelní. Vzdálenost d mezi protonem a elektronem kmitá kolem rovnovážné polohy mezi přitažlivou silou elektrickou a odpudivou silou magnetickou (obr. 4).



Obr. 3 Model podoby elektrických a magnetických siločar kruhové smyčky, po které se pohybuje elektrický náboj



Obr. 4 Model atomu vodíku se schématickým zobrazením elektrických a magnetických siločar protonu a elektronu podle RT

Výpočet parametrů modelu atomu vodíku

Poloměr modelu vázaného elektronu atomu vodíku na základní energetické hladině vychází z Termů jednotlivých sérií spektrálních čar:

Term Lymanovy série (ultrafialová část spektra)

$$T_L = 91.1 \cdot 10^{-9} m \quad (1)$$

K výpočtu poloměru r_e základní velikosti modelu elektronu atomu vodíku použijeme vztah odvozený ze spektra atomu vodíku [6]:

$$r_e = \frac{T_1 \cdot \alpha}{8\pi \cdot n} = \frac{91.2324 \cdot 10^{-9}}{8\pi \cdot 137} = 2.651 \cdot 10^{-11} m \quad (2)$$

Čas, který foton potřebuje na předání své energie elektronu, je delší o hodnotu konstanty α než ten, za který urazí vzdálenost své vlnové délky rychlostí světla.

$$t_e = \frac{T_1}{c \cdot \alpha} = \frac{91.1 \cdot 10^{-9} \cdot 137}{3 \cdot 10^8} = 4.16 \cdot 10^{-14} s \quad (3)$$

Proud elektronu i_e , který vzniká rotací elektrického náboje q_e po obvodu elektronu za jednu otáčku vypočteme:

$$i_e = \frac{q_e}{t_e} = \frac{1.62 \cdot 10^{-19}}{4.16 \cdot 10^{-14}} = 3.846 \cdot 10^{-6} \text{ A.} \quad (4)$$

Náboje i magnetické pole protonu a elektronu na sebe působí ve vzdálenosti přepony r .

$$r = \sqrt{r_e^2 + d^2} \quad (5)$$

Pro výpočet přitažlivé elektrické síly v ose z $F_{el,z}$ použijeme Coulombův zákon:

$$F_{el,x} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{r^2} \cdot \cos \theta \quad (6)$$

Pro vyjádření magnetické síly $F_{mg,z}$ v ose x použijeme vztah pro uzavřený prstenec, kterým protéká proud i_e a v místě prstence svírá magnetická indukce \mathbf{B} s normálou úhel 2θ .

$$F_{mg,x} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \sin 2\theta}{4\pi \cdot r^3}. \quad (7)$$

Levitační vzdálenost d protonu a elektronu u atomu vodíku na základní energetické úrovni je dána rovnováhou mezi elektrickou silou přitažlivou a magnetickou silou odpudivou:

$$F_{el,x} = F_{mg,x} \quad (8)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{r^2} \cdot \cos \theta = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \sin 2\theta}{4\pi \cdot r^3}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2 \cdot d}{\sqrt{(r_e^2 + d^2)^3}} = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot 2 \cdot r_e \cdot d}{4\pi \cdot \sqrt{(r_e^2 + d^2)^5}}. \quad (10)$$

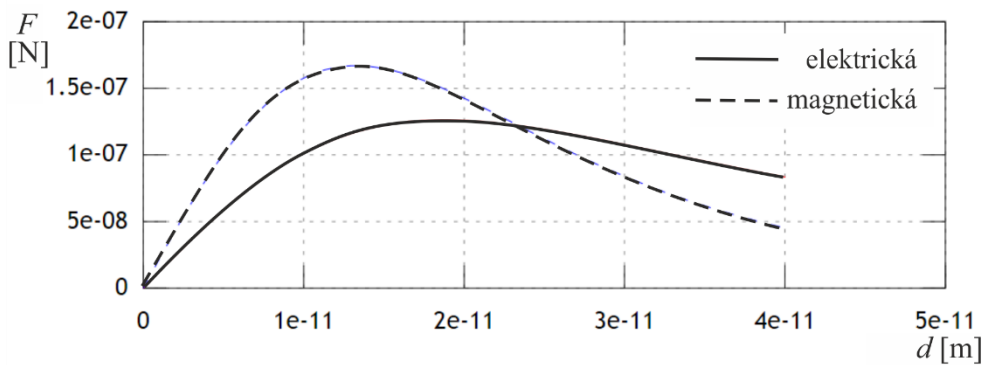
Z těchto vztahů vyjádříme levitační vzdálenost d_l :

$$d_l^2 = \frac{i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \epsilon_0 \cdot 2 \cdot r_e}{q_e^2} - r_e^2 \quad (11)$$

$$d_l = \left(\frac{3.85 \cdot 10^{-6} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.41 \cdot 10^{-26} \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 2.65 \cdot 10^{-11}}{(1.6 \cdot 10^{-19})^2} - (2.65 \cdot 10^{-11})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Po dosazení známých konstant a vypočtených hodnot dostaneme rovnovážnou polohu – levitační vzdálenost elektronu od protonu atomu vodíku na základní úrovni:

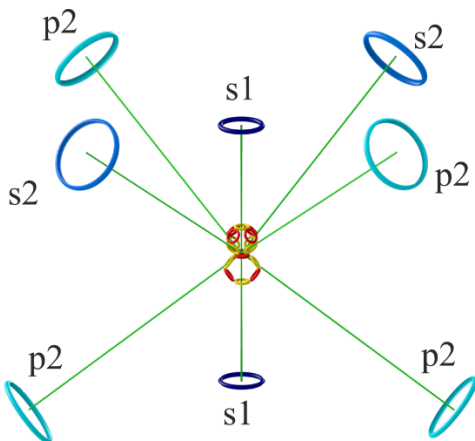
$$d_l = 2.34 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (13)$$



Obr. 5 Graf sil a levitační vzdálenosti atomu vodíku na základní úrovni

Graf průběhu elektrické a magnetické síly v modelu atomu vodíku na základní energetické hladině v závislosti na vzájemné vzdálenosti, obr. 5, ukazuje v průsečíku sil jeho vzdálenost při dynamické rovnováze – levitaci.

Model atomu kyslíku O



Obr. 6 Grafické znázornění struktury modelu atomu kyslíku podle RT

Výpočet

K výpočtu poloměru r_e velikosti modelu elektronu na druhé energetické hladině 2p atomu kyslíku použijeme vztah odvozený ze spektra atomu kyslíku [6].

Ionizační energie elektronu 2p atomu kyslíku je uvedena v Databázi spekter NIST [6].

$$E_i = 13.6181 \text{ eV}$$

Z ionizační energie můžeme vypočítat Term a určit poloměr elektronu 2p atomu kyslíku:

$$r_e = \frac{T_1 \cdot \alpha}{8\pi \cdot n} = \frac{91.101365 \cdot 10^{-9} \cdot 2}{8\pi \cdot 137 \cdot 2} = 2.6472 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (14)$$

Z uvedených hodnot vidíme, že jak ionizační energie, tak i poloměr elektronu $2p$ jsou velmi blízké hodnotám elektronu vodíkového atomu na základní hladině $1s$, a proto se budou moci snadno spolu vázat v kovalentní vazbě bez nutnosti přizpůsobování velikosti elektronů.

Budou však mít rozdílné hodnoty velikosti magnetického pole, což se projeví ve velikosti odpudivé síly vůči protonu. Podle RT má elektron na energetické hladině $2p$ magnetické pole třikrát silnější než elektron atomu vodíku na základní hladině $1s$, a tím i velikost odpudivé síly vůči protonu je třikrát větší.

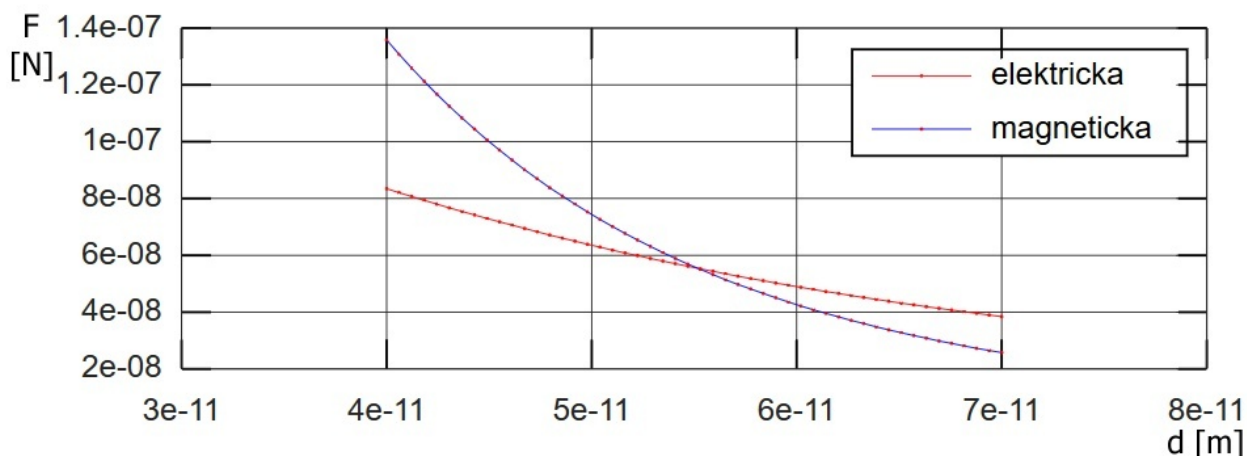
$$F_{el,x} = 3 \cdot F_{mg,x} \quad (15)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_e^2}{r^2} \cdot \cos\theta = \frac{3 \cdot i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \sin 2\theta}{4\pi \cdot r^3} \quad (16)$$

Z těchto vztahů vyjádříme levitační vzdálenost d_l pro elektron $2p$ atomu kyslíku:

$$d_l^2 = \frac{3 \cdot i_e \cdot \mu_0 \cdot \mu_p \cdot \epsilon_0 \cdot 2 \cdot r_e}{q_e^2} - r_e^2 \quad (17)$$

$$d_l = 5.516 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (18)$$



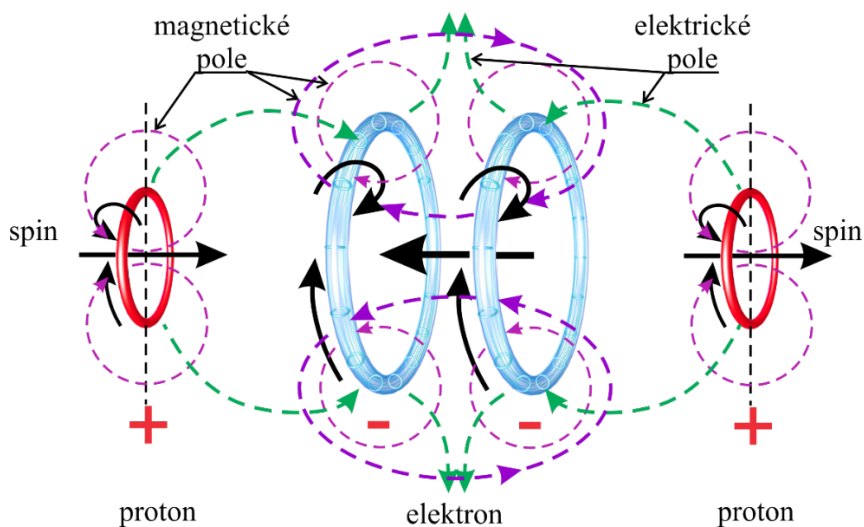
Obr. 7 Graf sil a levitační vzdálenosti elektronu $2p$ modelu atomu kyslíku

Z levitační vzdálenosti (18) je patrné, že i když jsou poloměry elektronů téměř stejně velké, levitační vzdálenost je u modelu atomu kyslíku kvůli silnějšímu odpudivému magnetickému poli mnohem větší než u atomu vodíku.

Kovalentní vazba

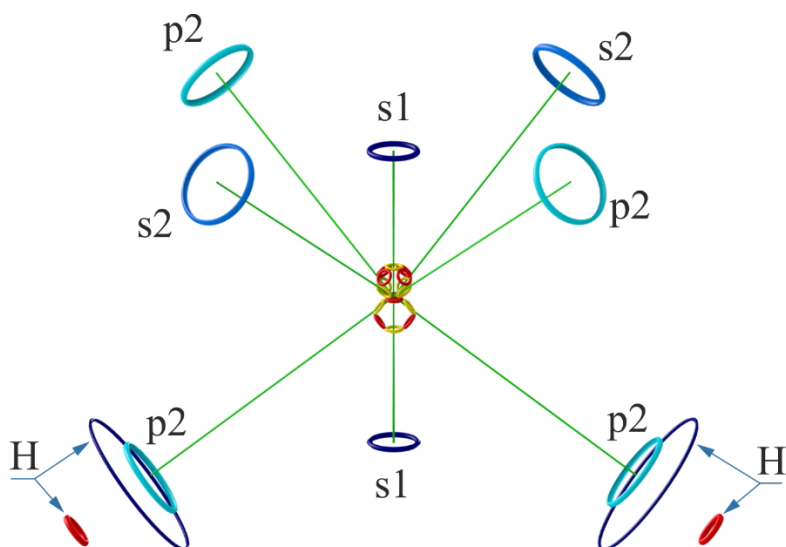
Pro vznik kovalentní vazby je nezbytné, aby magnetické momenty vazebních elektronů byly paralelní, (obr. 8). Pokud se elektrony dostanou k sobě dostatečně blízko, dostane se do dynamické

rovnováhy odpudivá síla elektrických polí a přitažlivá síla magnetických polí obou elektronů. Vzdálenost prstenců modelů elektronů takto vzniklé kovalentní vazby je $d_k = 3.2 \cdot 10^{-13} \text{ m}$ [4].



Obr. 8 Schéma elektrických a magnetických siločar a orientace spinů při vzniku kovalentní vazby

Model molekuly H₂O



Obr. 9 Schéma modelu molekuly vody H₂O podle RT

Výpočet vzdáleností pro samostatnou molekulu vody

Pro výpočet vzdáleností $d1 + d2$ (obr. 11) molekuly vody potřebujeme spojit do kovalentní vazby elektron atomu vodíku $1s$ s elektronem atomu kyslíku $2p$. Ve vazbě O-H bude hrát nepatrnou roli i odpudivá elektrická síla mezi svázanými protony vodíku a kyslíku F_{pp} . Sílu elektrického pole F_{el}

v ose x budeme počítat podle vzorce (6) a sílu magnetického pole F_{mg} v ose x budeme počítat podle vzorce (7).

Rovnice pro výpočet dynamické rovnováhy sil tak bude obsahovat členy:

$$2F_{1el,x} - 4 \cdot F_{1mg,x} - (2F_{2el,x} - 4 \cdot F_{2mg,x}) - F_{pp,x} = 0 \quad (19)$$

Po provedení výpočtu optimalizace vzdáleností pro minimální sílu vychází vzdálenost $d1$:

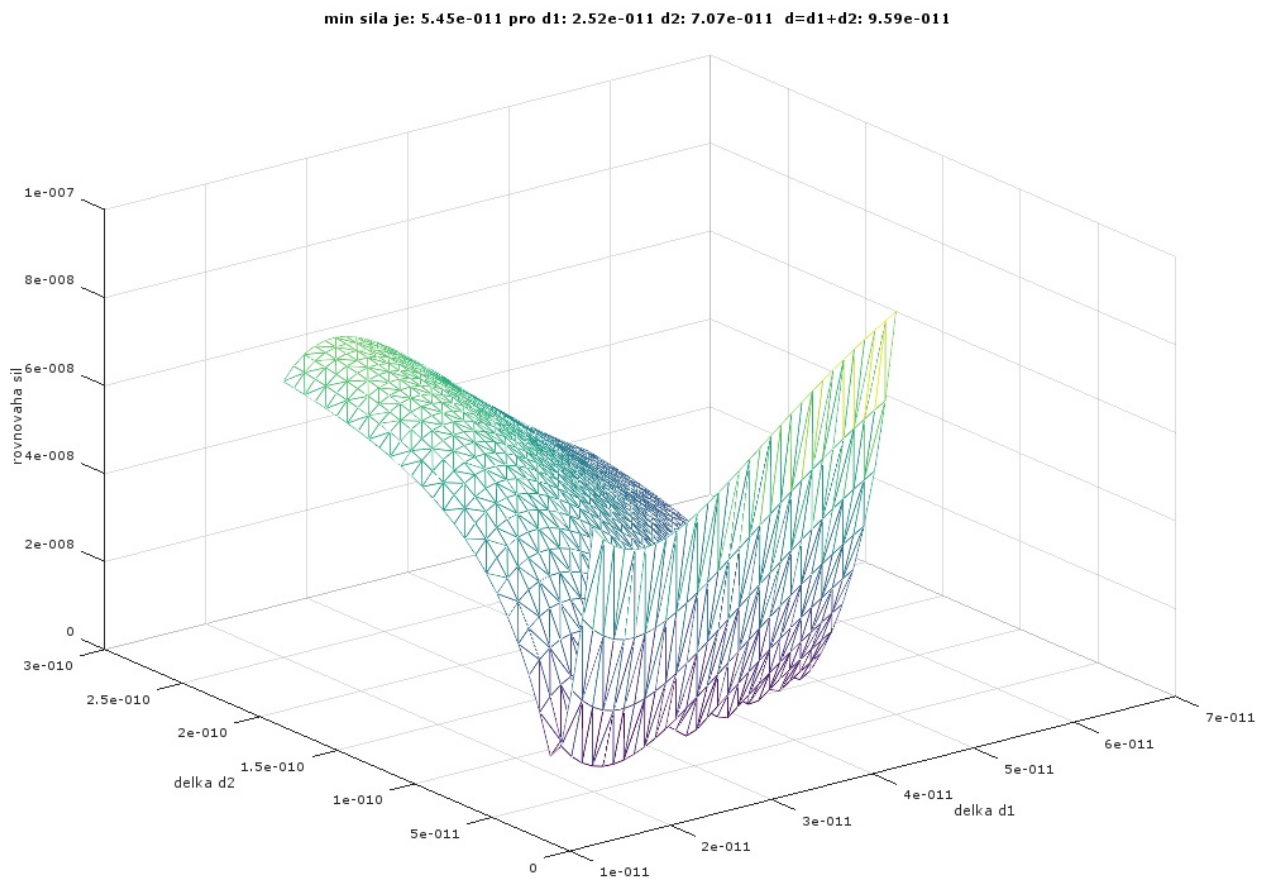
$$d1 = 7.07 \cdot 10^{-11} m, \quad (20)$$

a vzdálenost $d2$:

$$d2 = 2.52 \cdot 10^{-11} m \quad (21)$$

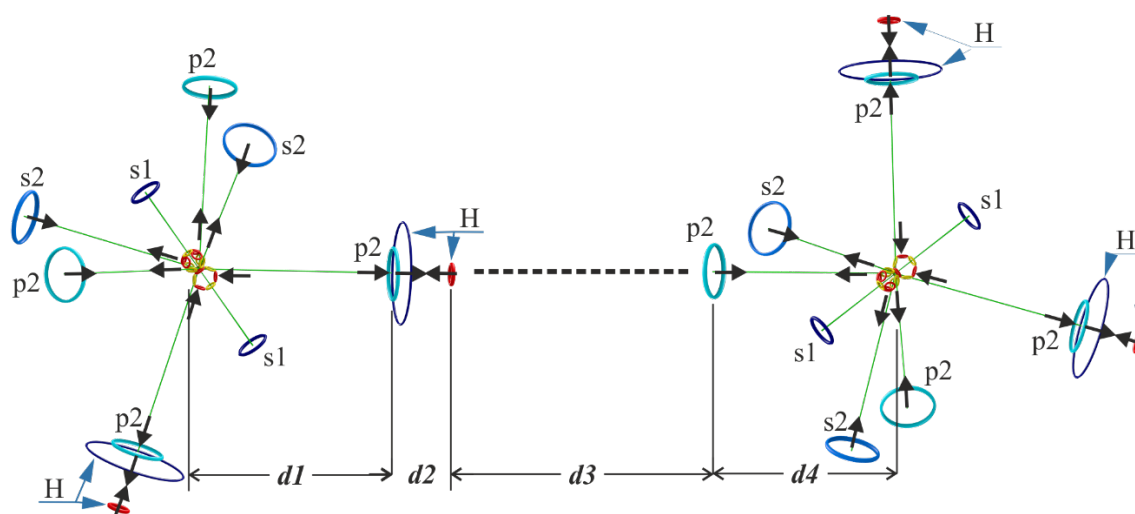
Celková vypočítaná velikost vazby O-H je zobrazena v grafu obr. 10:

$$d1 + d2 = 9.59 \cdot 10^{-11} m. \quad (22)$$



Obr. 10 Graf sil a vzdáleností $d1$ a $d2$ modelu molekuly vody

Model vodíkové vazby



Obr. 11 Model vodíkové vazby mezi molekulami vody podle RT

Co to je vodíková vazba? Je definována jako nekovalentní vazba mezi vodíkovým atomem s deficitem elektronů a místem s vysokou elektronovou hustotou. Vodíková vazba je nejčastěji typu $X-H \cdots Y$, kde X a Y jsou elektro-negativní atomy ($X = F, O, N$, ale i C) a Y navíc obsahuje volné elektronové páry. Kromě vodíkových vazeb $O-H \cdots O$, $N-H \cdots O$, $F-H \cdots F$, známe také vazby, kde protonovým akceptorem jsou systémy s delocalizovanými elektrony. Příkladem je poměrně silná vodíková vazba mezi vodou a benzenem ($O-H \cdots \pi$). Při tvorbě vodíkové vazby $X-H \cdots Y$ dojde k prodloužení vazby X-H. Pás příslušející valenční vibraci vazby X-H se posune směrem k delším vlnovým délkám a tento velmi charakteristický jev se nazývá červený posun. [10]

Vodíková vazba je nejsilnější, jestliže atomy X, H a Y ve vazbě $X-H \cdots Y$ mají lineární uspořádání.

Dva teoretické modely podávají teoretickou interpretaci vodíkové vazby. Elektrostatický model popisuje vznik vodíkové vazby na energetickém základě. Druhý model, založený na přenosu elektronu mezi systémy předložil Coulson v polovině minulého století.

Vysvětlení modelu vodíkové vazby podle Prstencové teorie (RT) budeme popisovat pomocí přitažlivých a odpuzivých elektromagnetických sil, kterými na sebe vzájemně působí prvky celé soustavy. Výpočet parametrů vzdáleností provedeme postupně v několika krocích, obr. 11.

1. Určení vzdálenosti proton – elektron u atomu vodíku (13)
2. Určení vzdálenosti proton – elektron $2p$ u atomu kyslíku (18)
3. Určení vzdálenosti $d1 + d2$ mezi protonem vodíku a protonem kyslíku u molekuly vody (22)
4. Určení vzdálenosti $d2 + d3$ mezi elektronem vodíku donoru a elektronem $2p$ akceptoru molekuly kyslíku
5. Určení vzdálenosti $d4$ proton – elektron $2p$ u atomu kyslíku (18)

Pro výpočet vzdálenosti $d2 + d3$ (obr. 11) mezi elektronem a protonem vodíku donoru a elektronem $2p$ akceptoru molekuly kyslíku potřebujeme spojit vazby protonu atomu vodíku se svým $1s$ elektronem a kovalentně svázaným elektronem $2p$ atomu kyslíku, a na druhé straně vazbu s

elektronem $2p$ atomu kyslíku akceptoru. V celkové vazbě bude hrát nepatrnou roli i odpuzivá elektrická síla mezi svázanými protony vodíku a kyslíku F_{pp} . Sílu elektrického pole F_{el} v ose x budeme počítat podle vzorce (6) a sílu magnetického pole F_{mg} v ose x budeme počítat podle vzorce (7).

Rovnice pro výpočet dynamické rovnováhy sil tak bude obsahovat členy:

$$F_{1el,x} - 4 \cdot F_{1mg,x} - (F_{2el,x} - 4 \cdot F_{2mg,x}) - F_{pp,x} = 0 \quad (23)$$

Po provedení výpočtu optimalizace vzdáleností pro minimální sílu vychází vzdálenost $d2$:

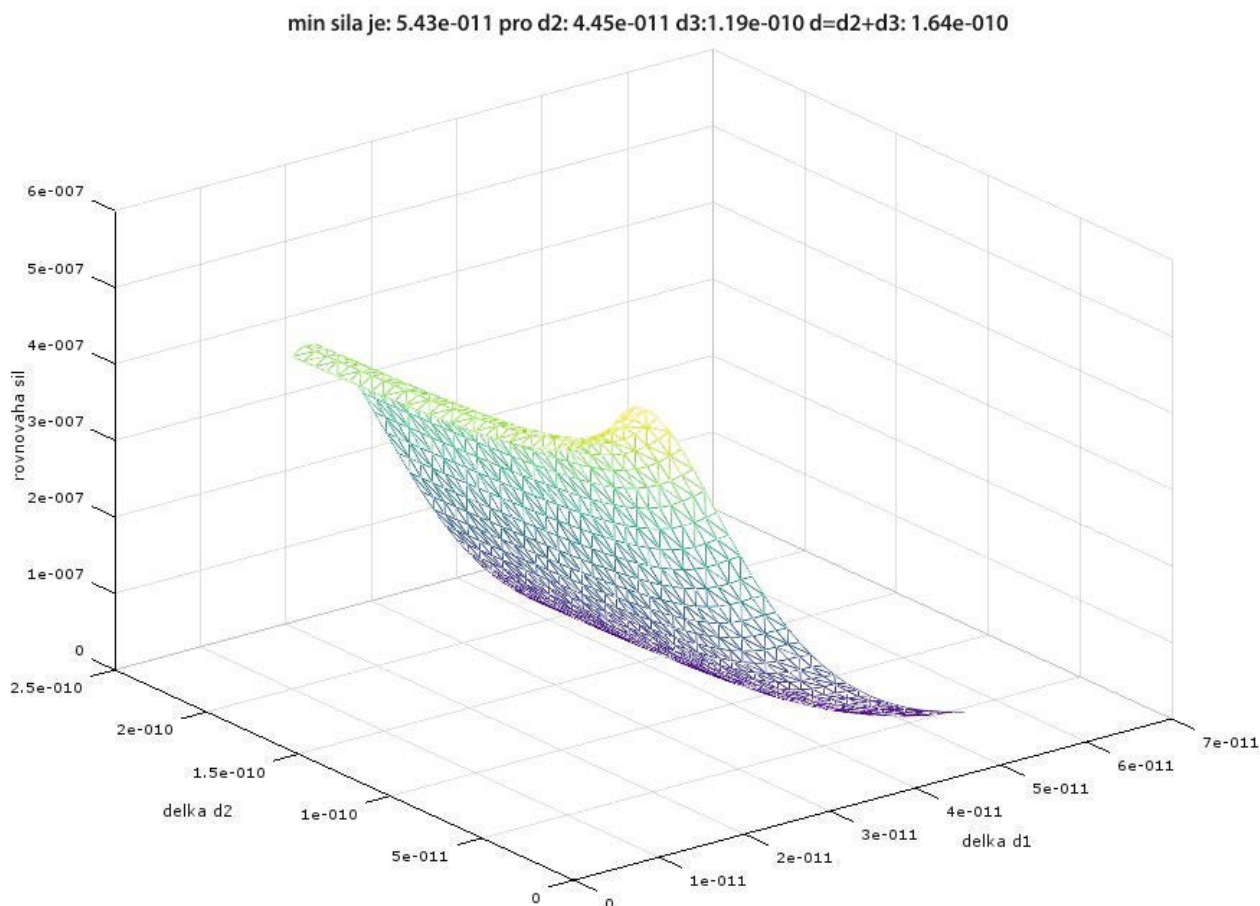
$$d2 = 4.45 \cdot 10^{-11} m, \quad (24)$$

a vzdálenost $d3$:

$$d3 = 11.9 \cdot 10^{-11} m \quad (25)$$

Celková vypočítaná velikost vazby $d2 + d3$ je znázorněna na grafu obr. 12:

$$d2 + d3 = 16.4 \cdot 10^{-11} m. \quad (26)$$



Obr. 12 Graf sil a levitační vzdálenosti modelu vodíkové vazby vody $d2+d3$

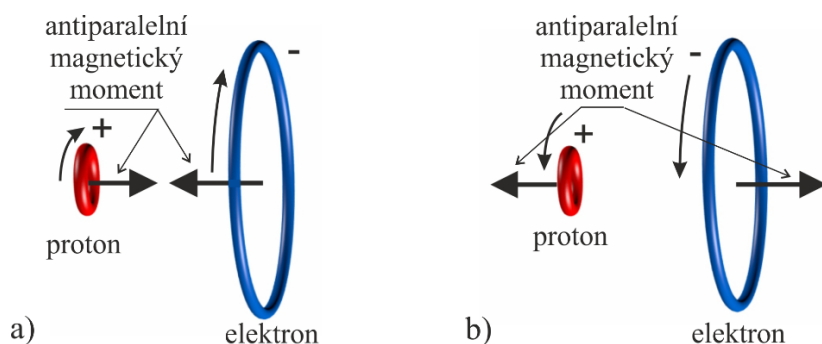
Celková vzdálenost d vodíkové vazby u molekul vody je součtem jednotlivých vzdáleností:

$$d = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = (7.07 + 4.45 + 11.9 + 5.52) \cdot 10^{-11} \text{ m} = 28.94 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (27)$$

Z uvedených výpočtů vidíme, že při vzniku vodíkové vazby vzroste velikost vazby $d_1 + d_2$ u molekuly vody o $\Delta d = 1.93 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, což se projeví červeným posunem valenční vibrace vazby X-H.

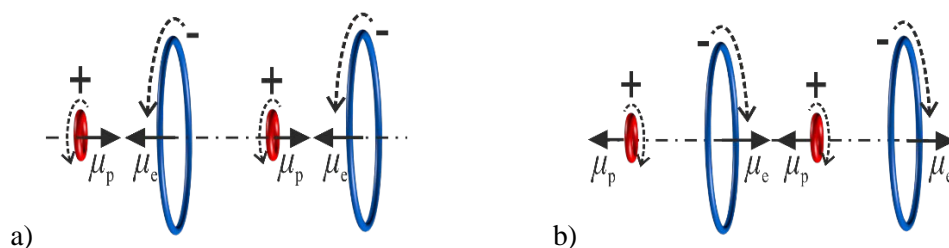
Ortho-voda, para-voda

Podle RT [4] je možné sestavit atomy vodíku se shodnou orientací rotací protonu a elektronu v antiparalelním postavení jejich magnetických momentů dvěma způsoby, obr. 13. Strukturu atomu vodíku s magnetickými momenty protonu a elektronu orientovanými k sobě můžeme nazvat in-hydrogen, a strukturu atomu vodíku s magnetickými momenty protonu a elektronu orientovanými od sebe můžeme nazvat out-hydrogen. Vzájemný poměr výskytu „in“ a „out“ atomů vodíku je závislý na teplotě.



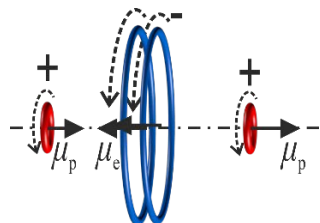
Obr. 13 Model atomu vodíku a) in-hydrogen, b) out-hydrogen

Tyto dva typy atomů vodíku pak tvoří dva typy dvouatomových molekul. *Ortho*-vodík je tvořen dvěma atomy stejného typu, které jsou řazeny lineárně za sebou se střídavým pořadím proton-elektron-proton-elektron.



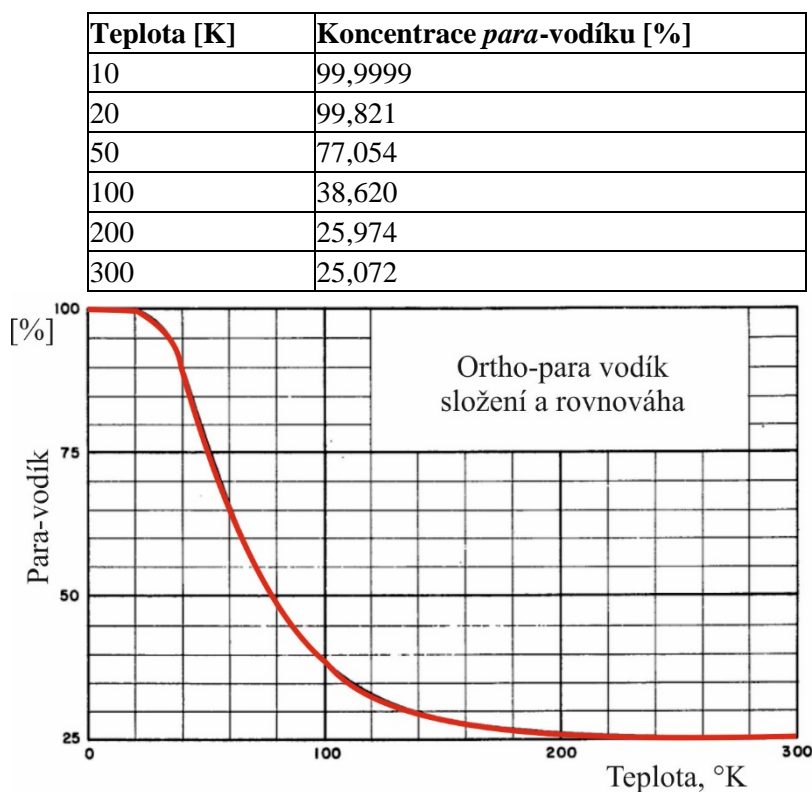
Obr. 14 Model molekuly ortho-vodíku H_2 tvořený atomy typu a) „in“, b) „out“

Para-vodík je tvořen oběma typy atomů v lineárním uspořádání proton-elektron-elektron-proton.



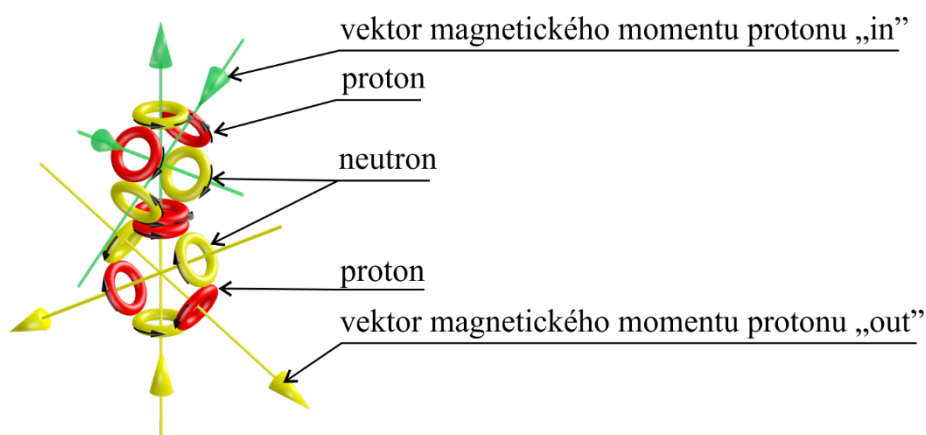
Obr. 15 Model molekuly para-vodíku H_2 tvořený jedním atomem vodíku typu „in“ a druhým atomem typu „out“

Nutnou podmínkou pro vznik těchto struktur je shodný směr rotace protonů a elektronů na společné ose prstenců a antiparalelní orientace magnetických momentů mezi protony a elektrony. Za nižších teplot je pravděpodobnější vznik *para*-vodíku, se stoupající teplotou roste i koncentrace *ortho*-vodíku. [11]



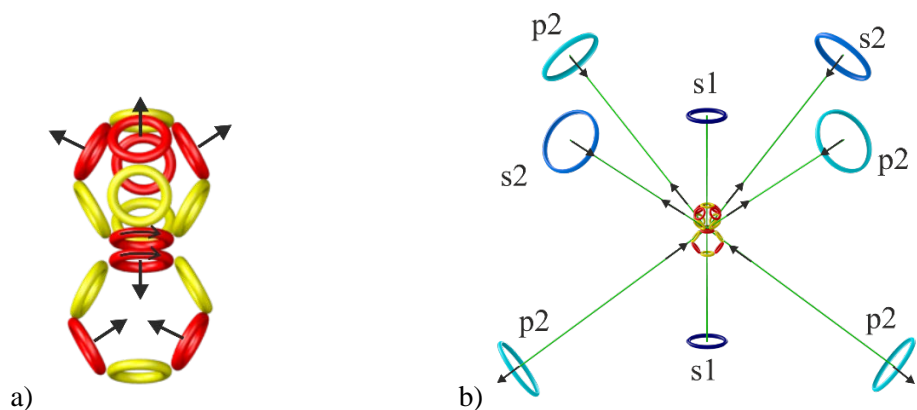
Obr. 16 Tabulka a graf poměru ortho:para vodíku H₂ v závislosti na teplotě [11]

Podle RT [4] jsou jádra atomů sestavena z globulí tak, že sousední globule mají magnetické momenty protonů orientovány opačně. Jestliže u jedné globule jsou magnetické momenty protonů orientovány dovnitř, pak u sousední globule jsou orientovány z globule ven, obr. 17.



Obr. 17 Model struktury jádra atomu uhlíku s dvojím směrem vektorů magnetických momentů

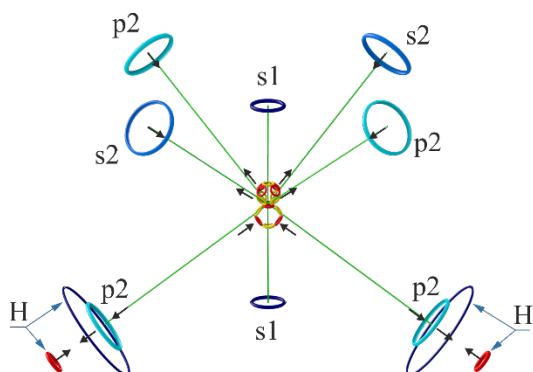
Důsledkem takové struktury jádra je dvojí orientace vektorů magnetických momentů elektronů vždy tak, aby magnetické momenty protonů a elektronů na společné ose byly vždy v antiparalelním postavení. Pokud u globule směřují magnetické momenty protonů dovnitř, pak magnetické momenty elektronů vázané k těmto protonům musí směřovat ven, obr. 18.



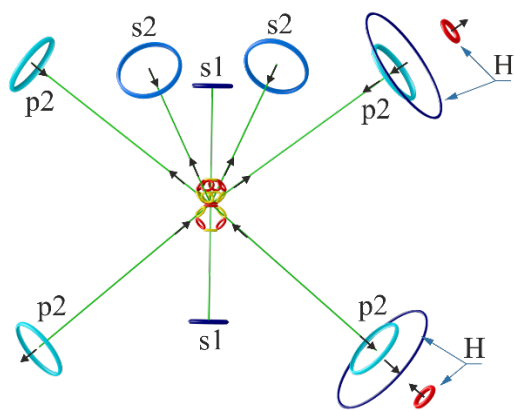
Obr. 18 Model struktury a vektory magnetických momentů a) jádra atomu kyslíku, b) elektronového obalu atomu kyslíku

Pokud má atom kyslíku reagovat s vodíkem a vytvořit kovalentní vazbu, musí mít v místě vazby oba elektrony stejný směr rotace na společné ose a jejich vektory magnetických momentů musí být paralelní, obr. 8.

Na základě výše popsané struktury atomového jádra kyslíku a jeho elektronového obalu existuje molekula vody ve formě dvou „izomerů“, ortho a para – podle toho, zda magnetické momenty obou vodíkových atomů mají stejnou orientaci magnetických momentů vůči jádru kyslíku (obr. 19), nebo každý atom vodíku má vůči jádru kyslíku opačnou orientaci magnetických momentů svých elektronů (obr. 20).



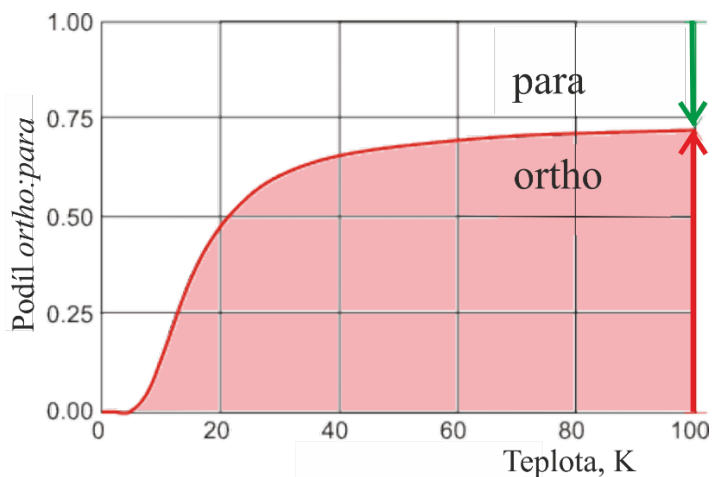
Obr. 19 Model struktury jádra a elektronového obalu molekuly ortho-H₂O



Obr. 20 Model struktury jádra a elektronového obalu molekuly para-H₂O

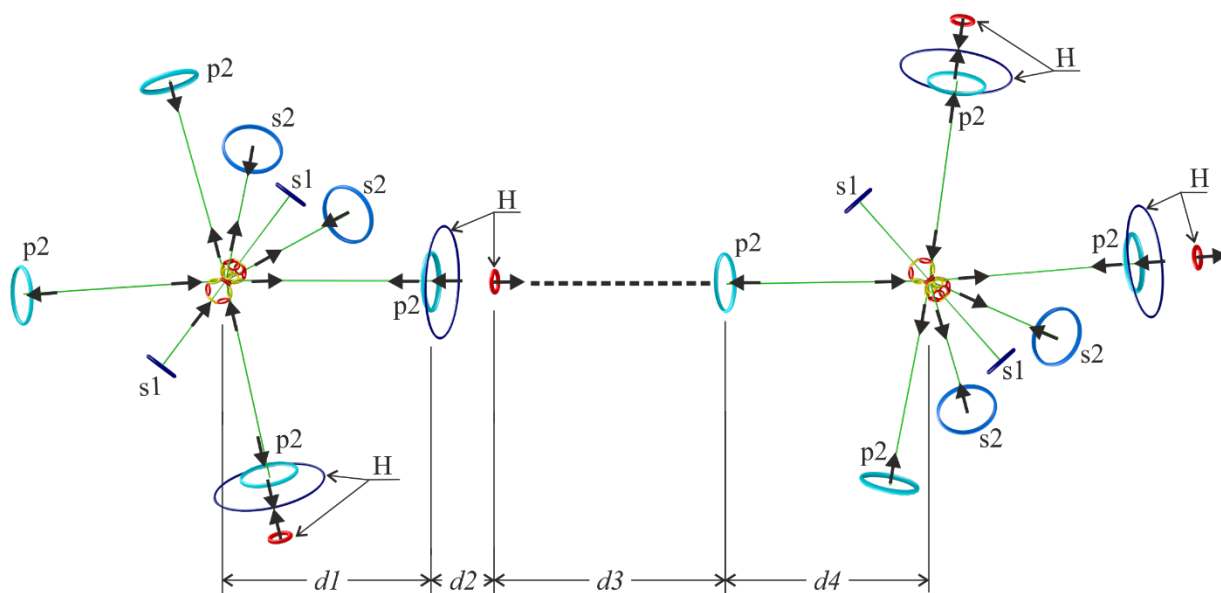
Fyzikální vlastnosti obou těchto forem vody jsou prakticky totožné. Kvůli prakticky identickým vlastnostem je velký problém od sebe obě formy vůbec oddělit, nakonec se to podařilo elektrickým polem. Obě pak byly podrobeny pokusům, během kterých se zjistilo, že para-voda reaguje přibližně o 25 % rychleji než ortho-voda. [12]

Pozorovaný fenomén byl interpretován na základě navrženého modelu dvou-kapalné vody jako roztoku dvou smíšených tekutin sestávajících z komplexů molekul s vodíkovými vazbami, které se liší koncentrací a strukturou vodíkové vazby. [13] Podíl molekul vody ortho ku para se mění v závislosti na teplotě. Při teplotě blízké 0°K je 100 % molekul vody typu para. Se zvyšující se teplotou narůstá podíl ortho vody a v tekuté vodě je při pokojové teplotě tento podíl zhruba 3:1 ve prospěch ortho vody, obr. 21. [14]



Obr. 21 Graf podílu molekul ortho:para H₂O v závislosti na tplotě [14]

Molekuly para-vody se podle RT liší strukturou molekuly, nemají rotaci základního stavu, nereagují na magnetické pole a liší se odlišným rozmístěním hustoty elektrického náboje.

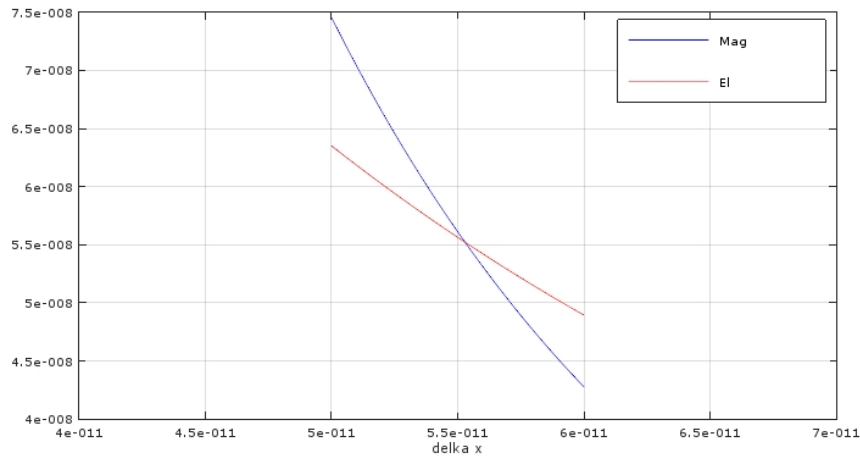


Obr. 22 Model struktury vodíkové vazby mezi dvěma molekulami para H₂O

Pro výpočet vodíkové vazby mezi dvěma molekulami para-H₂O použijeme model molekuly para-H₂O (obr. 20), kde bude vodíková vazba tvořena mezi donorem i akceptorem stejnými molekulami para-H₂O, obr. 22.

Vzdálenost d_1 je pro atom kyslíku tvořena elektronem na hladině $2p$ a je podle (18)

$$d_1 = 5.516 \cdot 10^{-11} m$$



Obr. 23 Graf výpočtu vzdáleností rovnovážného stavu d_1 u atomu kyslíku

Pokud však přidáme k atomu kyslíku atom vodíku v kovalentní vazbě, změní se rozložení elektromagnetických sil a tím i vzdálenost d_1 . Rovnice pro výpočet dynamické rovnováhy sil tak bude obsahovat členy:

$$2F_{1el,x} - 4 \cdot F_{1mg,x} - (2F_{2el,x} - 4 \cdot F_{2mg,x}) - F_{pp,x} = 0 \quad (28)$$

Po provedení výpočtu optimalizace vzdáleností pro minimální sílu vychází vzdálenost d_1 :

$$d_1 = 7.18 \cdot 10^{-11} m, \quad (29)$$

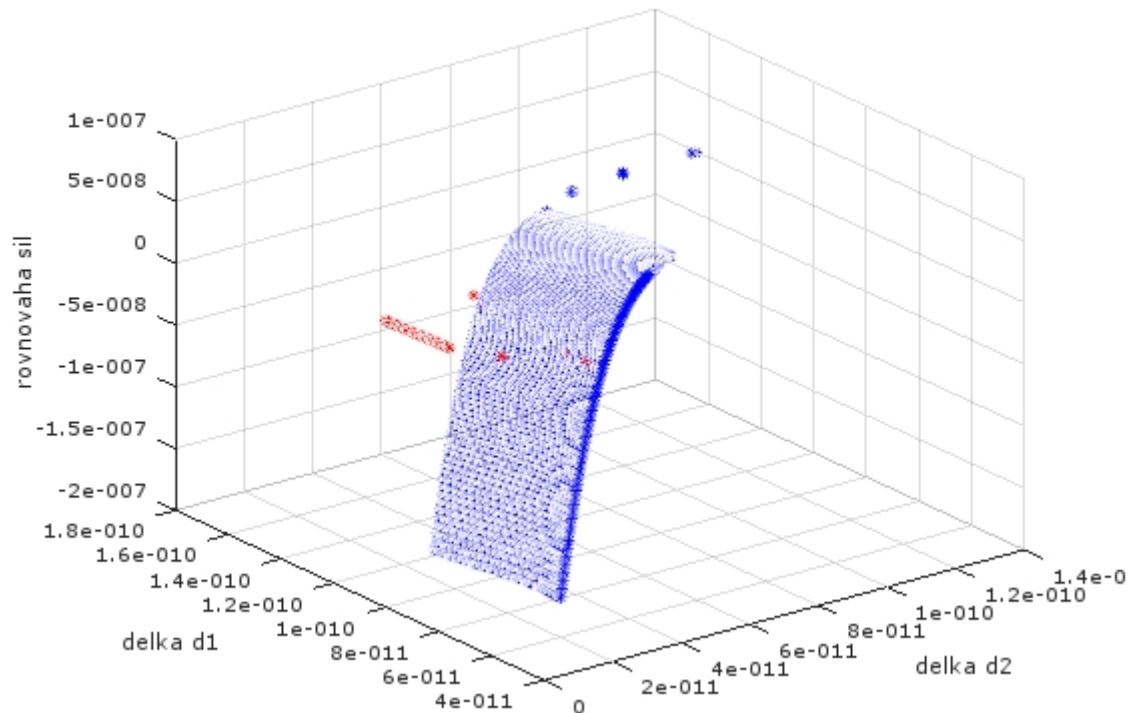
a vzdálenost d_2 mezi elektronem a protonem atomu vodíku:

$$d_2 = 3.77 \cdot 10^{-11} m \quad (30)$$

Celková vypočítaná velikost vazby O-H je zobrazena v grafu obr. 24:

$$d_1 + d_2 = 11.0 \cdot 10^{-11} m. \quad (31)$$

min sila je: 1.11e-009 pro d2: 3.77e-011 d1: 7.18e-011 d=d1+d2: 1.10e-010



Obr. 24 Graf výpočtu vzdáleností rovnovážného stavu $d1$ a $d2$ u molekuly H_2O

Pro výpočet vzdálenosti $d2 + d3$ (obr. 22) mezi elektronem a protonem vodíku donoru a elektronem 2p akceptoru molekuly kyslíku použijeme rovnici:

$$F_{1el,x} - 4 \cdot F_{1mg,x} - (F_{2el,x} - 4 \cdot F_{2mg,x}) - F_{pp,x} = 0 \quad (32)$$

Po provedení výpočtu optimalizace vzdáleností pro minimální sílu vychází vzdálenost $d2$:

$$d2 = 4.18 \cdot 10^{-11} m, \quad (33)$$

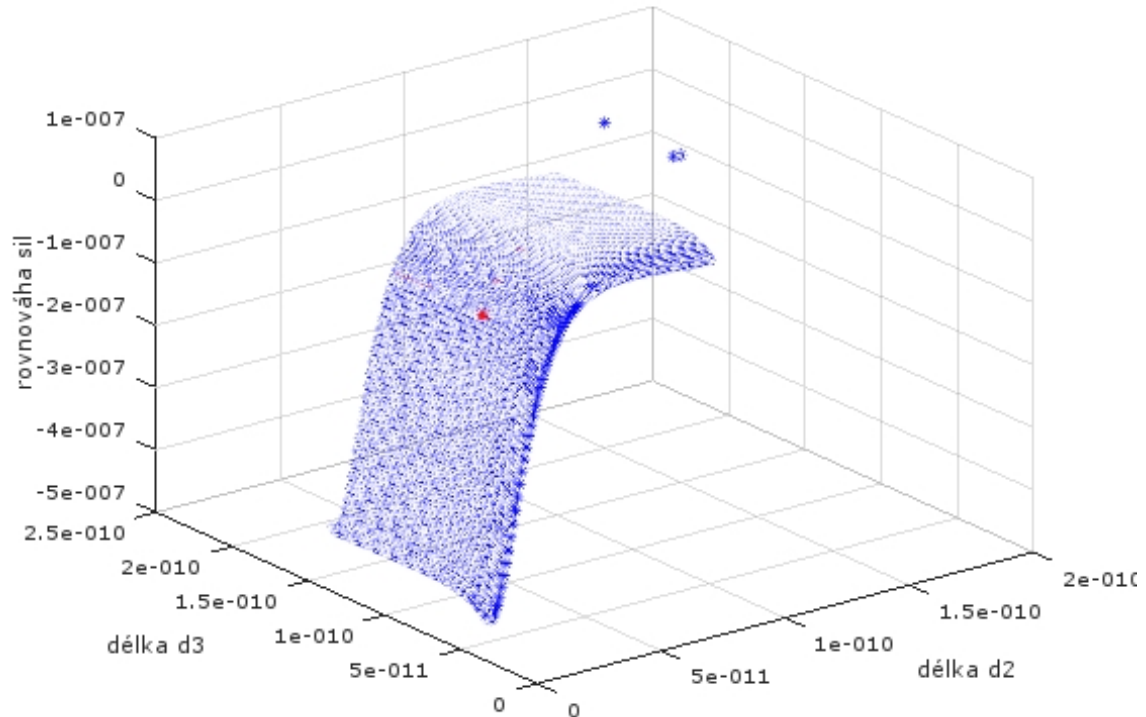
a vzdálenost $d3$:

$$d3 = 9.14 \cdot 10^{-11} m \quad (34)$$

Celková vypočítaná velikost vazby $d2 + d3$ je znázorněna na grafu obr. 25:

$$d2 + d3 = 13.3 \cdot 10^{-11} m. \quad (35)$$

min síla je: 2.53e-009 pro d2: 4.18e-011 d3: 9.14e-011 d=d2+d3: 1.33e-010



Obr. 25 Graf výpočtu vzdáleností rovnovážného stavu $d2$ a $d3$ u molekul para- H_2O

Pro výpočet vzdálenosti $d3 + d4$ (obr. 22) mezi protonem vodíku donoru a elektronem 2p akceptoru molekuly kyslíku a protonem atomu kyslíku použijeme rovnici pro výpočet dynamické rovnováhy sil, která bude obsahovat členy:

$$F_{1el,x} - 3 \cdot F_{1mg,x} - (F_{2el,x} - 3 \cdot F_{2mg,x}) - F_{pp,x} = 0 \quad (36)$$

Po provedení výpočtu optimalizace vzdáleností pro minimální sílu vychází vzdálenost $d3$:

$$d3 = 8.45 \cdot 10^{-11} m, \quad (37)$$

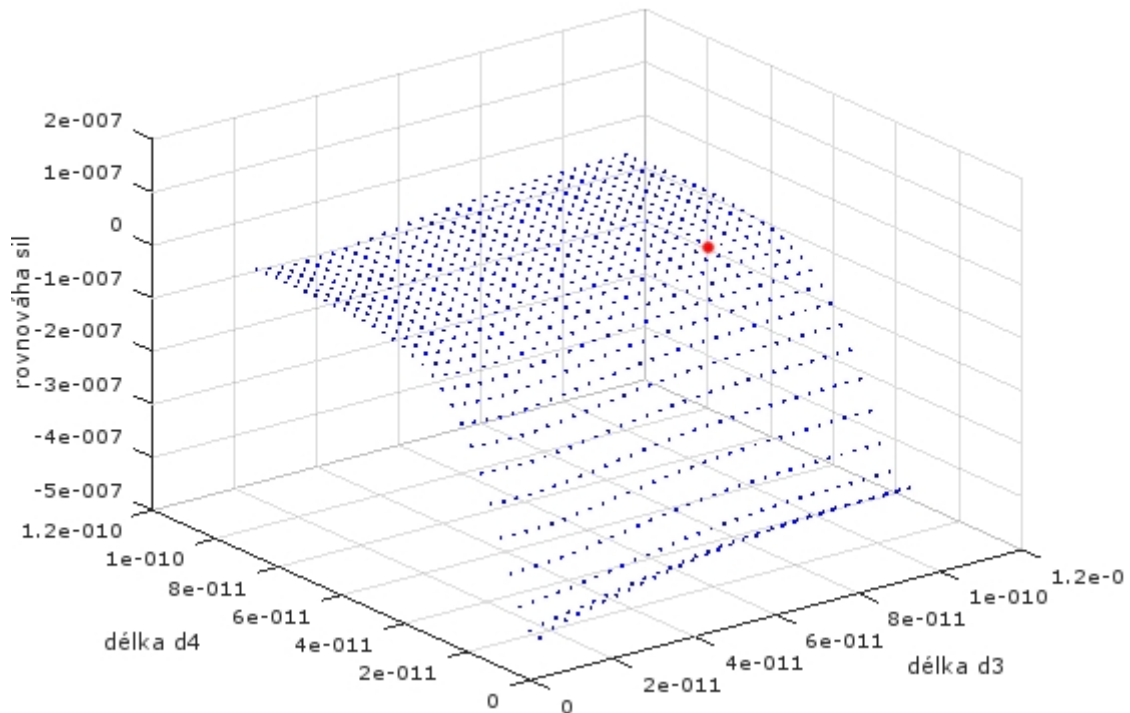
a vzdálenost $d4$:

$$d4 = 5.34 \cdot 10^{-11} m \quad (38)$$

Celková vypočítaná velikost vazby $d3 + d4$ je znázorněna na grafu obr. 26:

$$d3 + d4 = 13.8 \cdot 10^{-11} m. \quad (39)$$

min síla je: 9.24e-012 pro d3: 8.45e-011 d4: 5.34e-011 d=d3+d4: 1.38e-010



Obr. 26 Graf výpočtu vzdáleností rovnovážného stavu d_3 a d_4 u molekul para- H_2O

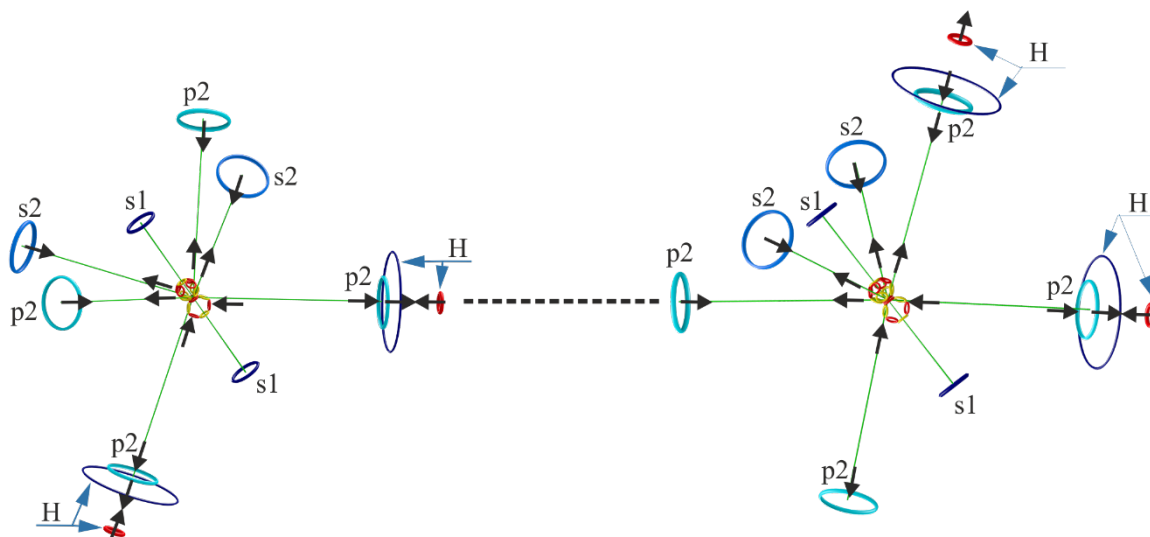
Celková vzdálenost d vodíkové vazby u molekul para-vody je součtem jednotlivých vzdáleností:

$$d = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = (7.18 + 4.18 + 8.45 + 5.34) \cdot 10^{-11} m = 25.15 \cdot 10^{-11} m \quad (40)$$

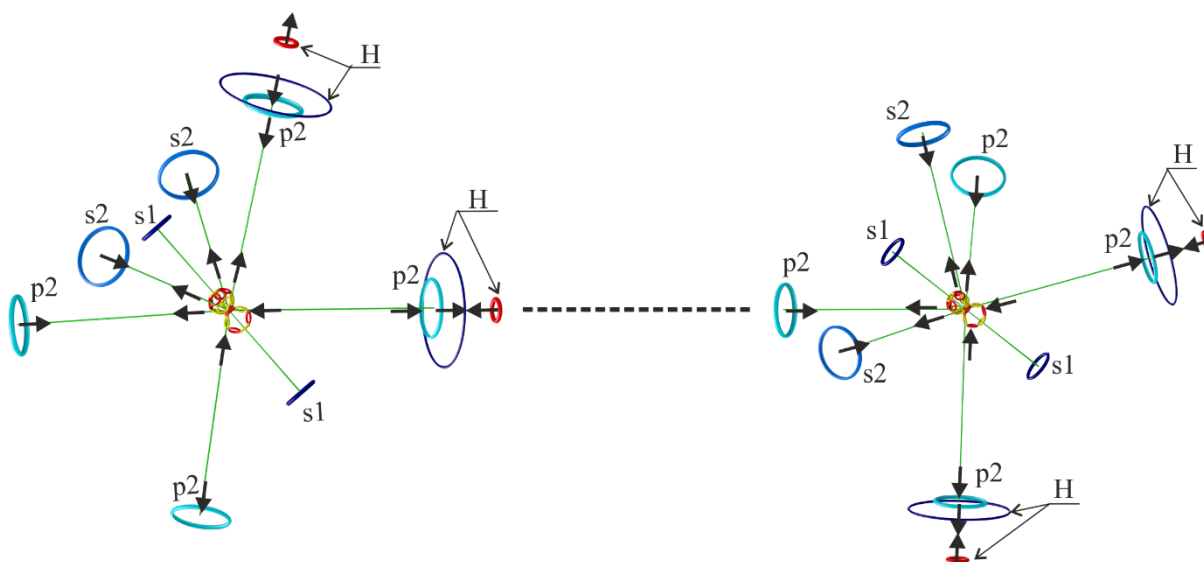
Z uvedených výpočtů vidíme, že při vzniku vodíkové vazby vzroste velikost vazby $d_1 + d_2$ u molekuly vody o $\Delta d = 0.41 \cdot 10^{-11} m$, což se projeví červeným posunem valenční vibrace vazby O-H.

Naopak můžeme pozorovat zkrácení celkové délky vodíkové vazby mezi molekulami para- H_2O o $\Delta d = 3.79 \cdot 10^{-11} m$ a vlastního vodíkového můstku o $\Delta d = 3.45 \cdot 10^{-11} m$ oproti délce vazeb u ortho- H_2O (27).

Na základě zkrácení vazby se můžeme domnívat, že vodíkové vazby mezi para- H_2O jsou silnější a trvají déle než vodíkové vazby mezi orto- H_2O [13]. Je tedy možné, že orto- H_2O a para- H_2O tvoří oddělené kyslíkové vazby s para H_2O , přičemž výhodné jsou v tetrahedrálně uspořádaných klastrech s nízkou hustotou a ve skupinách s vysokou hustotou jsou preferovány orto- H_2O , kde je snadnější jejich rotace, obr. 22, 27, 28.

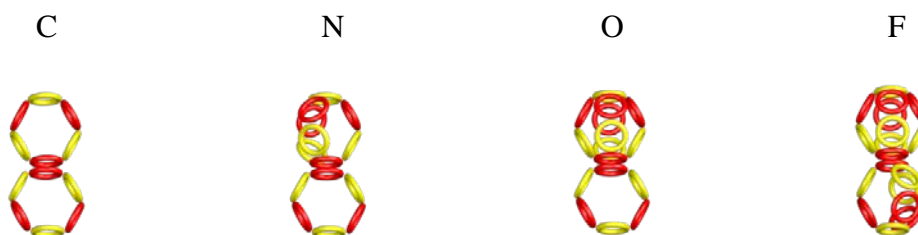


Obr. 27 Model struktury vodíkové vazby mezi molekulou ortho H_2O jako donorem a para H_2O jako akceptorem vodíkové vazby

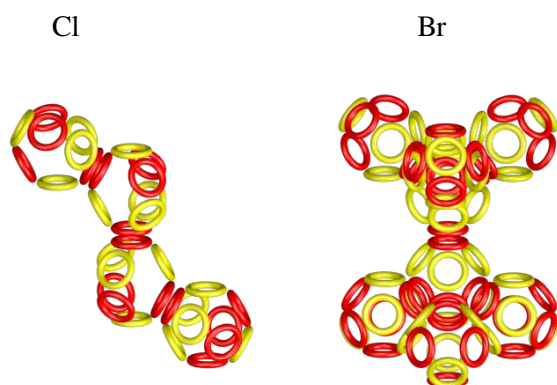


Obr. 28 Model struktury vodíkové vazby mezi molekulou para H_2O jako donorem a para H_2O

Na základě struktury jader (podle RT) prvků C, N, O a F (obr. 29) se můžeme domnívat, že i tyto prvky vytvářejí dvojí typ vodíkových vazeb jako molekuly vody. Podobná možnost dvojích vazeb může být i u molekul s Cl a Br, obr. 30.



Obr. 29 Model struktury jader atomů C, N, O a F



Obr. 30 Model struktury jader atomů Cl a Br

Nepravá vodíková vazba

Vodíková vazba je charakterizována především červeným posunem valenční vibrace vazby X-H. V literatuře nalezneme několik experimentálních i teoretických studií, které ukazují, že tvorba komplexu není provázána červeným posunem valenční vibrace, ale opačným, tj. modrým posunem. To značí, že frekvence valenční vibrace při tvorbě komplexu vzroste.

Nepravá vodíková vazba se vyskytuje velmi často a prakticky všechny typy vazeb ($X-H \cdots Y$, $X = C, N, F, O, \dots$; $Y = \pi, O, F, \dots$) byly nalezeny pokusně nebo předpověděny teoreticky, a to v plynné, kapalně i pevné fázi. Elektrostatický model vysvětluje prodloužení vazby X-H charakteristické pro vodíkovou vazbu zvětšením dipólového momentu protonového donoru při protažení vazby X-H. Velká většina systémů se takto chová. Jsou ale třídy molekul, které se chovají právě naopak a halogenuhlovodíky k nim patří. Prodloužíme-li např. vazbu C-H v chloroformu, tak se dipólový moment molekuly zmenší. Naopak, jestliže vazbu C-H zkrátíme, dojde ke zvětšení příslušného dipólového momentu.

Je zřejmé, že charakteristiky vazeb (stabilizační energie, velikost elektronového přenosu, absolutní změna vazebné délky a valenční frekvence vazby X-H) se v zásadě neliší. Rozdílné jsou jen směry: prodloužení a červený posun u vodíkové vazby, naopak zkrácení a modrý posun u nepravé vodíkové vazby.

Shrneme-li pojednání o vodíkových vazbách, můžeme konstatovat, že tvorba komplexu s vodíkovou vazbou $X-H \cdots Y$ může být provázána jak poklesem vazebné frekvence (červený posun), tak jejím vzrůstem (modrý posun), ale může také dojít k situaci, kdy nedojde k žádné změně vazebné frekvence X-H a to přesto, že vazba X-H se účastní vzniku poměrně stabilní vodíkové vazby [7], [8].

Literatura

- [1] Osmera, P. (2006), *Chaotic system with vortex- fractal structures*. In Proceedings of 13th Zittau East – West Fuzzy Colloquium. ISBN: 3-9808089-8-X, pp. 182, 2006.
- [2] Ošmera P. (2009), *The Vortex – ring - fractal Structure of Hydrogen Atom*, in Proceedings of WCECS2009, San Francisco, USA, pp.89-94., October 20-22, 2009
- [3] Osmera, P., Werner,P. and Osmera,P. jun., 2015, *Ring structures of atoms and molecules*. In Roychoudhuri, C; Kracklauer, A; DeRaedt, H. *Proceedings of SPIE : Nature of Light : What are Photons? VI*. Bellingham: SPIE, 2015. pp.1-15, 15 p. ISBN 978-1-62841-736-4. doi:10.1117/12.2207303.
- [4] Werner, P. (2017), *Základy modelování prstencové struktury elementárních částic*. VUT ISBN 978-80-214-5620-4.
- [5] <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=52250>
- [6] NIST Atomic Spectra Database Lines Form: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [7] Hobza P., Zahradník R., Møller-Dethlefs K.: Coll. Czech. Chem. Commun. 71, 443 (2006).
- [8] Hobza P., Špirko V., Selzle H. L., Schlag E. W.: J. Phys. Chem. A 102, 2501(1998).
- [9] Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca 1939.
- [10] Hobza P., *Nekovalentní interakce s přímou participací vodíku, vodíková vazba, nepravá vodíková vazba a dvouvodíková vazba*, Chem. Listy 102, 884–888 (2008)
- [11] <https://www.bnl.gov/magnets/staff/gupta/cryogenic-data-handbook/Section3.pdf>
- [12] Ardita Kilaj et al, *Observation of different reactivities of para and ortho-water towards trapped diazenylium ions*, Nature Communications (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-04483-3
- [13] S. M. Pershin, *Two-liquid water*, *Physics of Wave Phenomena*, **13** (2005) 192-208; S. M. Pershin. *Harmonic oscillations of the concentration of H-bonds in liquid water*, *Laser Phys.*, 16 (2006) 1184-1190
- [14] B. Meier, K. Kouril, C. Bengs, H. Kourilová, T. J. Barker, S. J. Elliott, S. Alom, R. J. Whitby and M. H. Levittz, *Spin-isomer conversion of water at room temperature, and quantum-rotor-induced nuclear polarization, in the water-endofullerene H₂O@C₆₀*, arXiv:1802.00676v1 [physics.chem-ph] 2 Feb 2018.