

24. Osnovi kvantne teorije hemijskog vezivanja

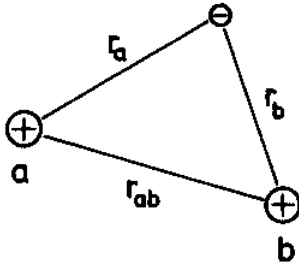
24.1. Uvodna zapažanja

Kao što znamo iz hemije, mnogi atomi se mogu kombinovati gradeći molekule; na primer, atomi hlora i natrijuma grade molekul NaCl. Takodje mogu da se vezuju i atomi iste vrste, kao na primer u slučaju vodonika, H_2 . Pre razvoja kvantne teorije, objašnjenje hemijskog vezivanja je bila zagonetka za hemičare i fizičare. Vezivanje između jona, kao što je negativno naelektrisan hlor i pozitivno naelektrisan jon natrijuma, se može, svakako, razumeti u okviru Kulonovog privlačenja između suprotno naelektrisanih tela; međutim ostaje neobjašnjivo da dva slična atoma, koji su električno neutralni (kao na primer dva vodonikova atoma) mogu da grade vezano stanje (homopolarno vezivanje). Jedino pomoću kvantne mehanike je moguće postići suštinsko razumevanje. Čak i u slučaju vezivanja jona (nazvano heteropolarno vezivanje) novi fundamentalni uvid je dobijen kroz kvantnu teoriju. Na primer, mora se razumeti zašto se prvo formiraju joni, i zašto elektron koji se prenosi sa natrijuma na hlor tako nalazi energetski povoljnije stanje.

Na dalje, želimo da razvijemo neke važne osnovne ideje kvantne teorije hemijskog vezivanja. Ovde je potrebno ukazati da su fizičari i hemičari još uvek daleko od kompletnog rešenja problema. Ovo je rezultat sledeće činjenice; da bi se razumelo hemijsko vezivanje, mora se uzeti u obzir interakcija nekoliko čestica; bilo bi potrebno naći kompletnu talasnu funkciju i energije celokupnog sistema od n atomskih jezgara i m elektrona. Da bi se razvio pogodan pristup rešenju u takvim problemima, mora se prvo do izvesnog stepena verovati intuiciji s ciljem postepenog razvoja sistematičkih metoda. U napadu na ovaj problem mora se uzeti u obzir da je masa jezgra znatno veća od masa elektrona. Ova činjenica čini razumno u prvom koraku da se masa jezgra tretira kao beskonačna. Onda možemo da zanemarimo kretanje jezgra i da ga tretiramo kao nepokretno. U atomskoj fizici, bili smo u mogućnosti da dobijemo puno informacija iz spektroskopskih opažanja i mogli smo da proučavamo i osnovna i pobudjena stanja; u proučavanju hemijskih veza određivanje talasnih funkcija osnovnih stanja pojedinih molekula je značajno. Zato ćemo obratiti pažnju na to pitanje, koje je od fundamentalne važnosti za hemiju. Pogledajmo sada konkretan problem.

24.2. Jon molekula vodonika H_2^+

Svakako najprostiji slučaj hemijskog vezivanja se događa u jonu molekula vodonika H_2^+ . Ova hemijska vrsta se opaža kao vezano stanje u gasnim pražnjenjima u atmosferi vodonika; u takvim gasnim pražnjenjima molekul vodonika može da ima jedan izgubljen elektron. Vezivna energija, ekvivalentna energiji disocijacije, je određena kao 2.65 eV za H_2^+ . Ovde imamo posla sa dva vodonikova jezgra, tj., dva protona, ali samo jedan elektron. Dva jezgra se mogu označiti indeksima a i b , (slika 24.1). Ako su dva jezgra uklone daleko jedno od drugog, možemo zamisliti da je elektron lokalizovan na jednom ili na drugom jezgru. Onda je talasna funkcija ona t.f. vodonikovog atoma u osnovnom stanju. Na dalje, označićemo rastojanje od elektrona do jezgra a ili jezgra b sa r_a ili r_b .



Slika 24.1. Jon molekula vodonika. Dva jezgra su označena sa a i b , i rastojanje izmedju njih je r_{ab} . r_a i r_b su rastojanja od elektrona do jezgra a i b , respektivno.

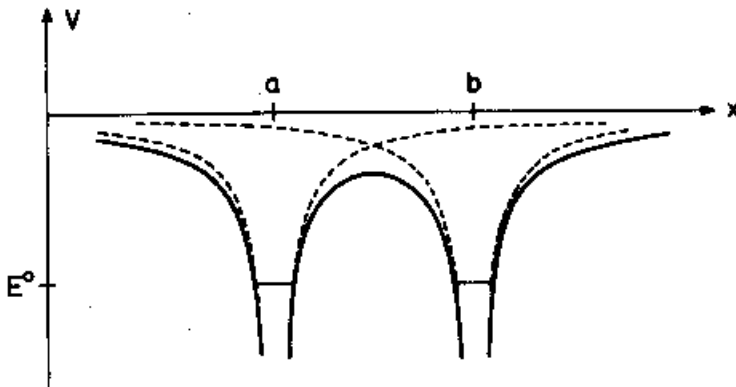
Talasna funkcija vodonikovog atoma a u osnovnom stanju je Φ_a i zadovoljava Šredingerovu jednačinu

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right)}_{\mathcal{H}_a} \Phi_a(r_a) = E_a^0 \Phi_a(r_a) \quad (24.1)$$

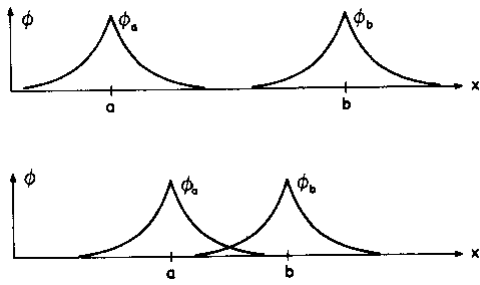
i odgovarajuće talasne funkcije Φ_b sa energijama E_a^0 i E_b^0 koje su medjusobno jednake

$$E_a^0 = E_b^0 = E^0 \quad (24.2)$$

Ako sada dozvolimo da se dva jezgra približe jedno drugom, elektron koje je bio vezan za jezgro a , počće da oseća Kulonovo privlačenje jezgra b . Isto tako, elektron koji je prvo bio vezan za jezgro b osećaće Kulonovu silu jezgra a . Moramo da postavimo Šredingerovu jednačinu koja sadrži Kulonove potencijale oba jezgra (Slika 24.2).



Slika 24.2. Jon molekula vodonika. Na slici je predstavljena potencijalna energija V koja deluje na elektron i potiče od privlačnih sila jezgara a i b . Tačkasta kriva pokazuje energiju elektrona samo u polju jezgra a ili samo u polju jezgra b . Neprekidna kriva je ukupna potencijalna energija. Abscisa je položaj koordinate x . Takođe je naznačena vezivna energija elektrona u polju jednog jezgra E^0 .



Slika 24.3. Gornji deo: Talasna funkcija Φ_a elektrona koji se kreće u polju jezgra a i odgovarajuća talasna funkcija Φ_b elektrona u blizini jezgra b . Donji deo: Ako se rastojanje između dva jezgra smanji, talasne funkcije Φ_a i Φ_b počinju da se preklapaju

Štaviše, da bi smo izračunali ukupnu energiju sistema, moramo uzeti u obzir Kulonovo odbijanje dva jezgra. Ako obeležimo rastojanje između dva jezgra sa r_{ab} , dodatna energija je $e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ab})$. Kako ova dodatna energija nije direktno vezana sa energijom elektrona, ona će izazvati samo konstantan pomeraj svih svojstvenih vrednosti energije. Zato ćemo ovu konstantu izbaciti iz računa u prvom koraku, i uvesti je na kraju razmatranja.

Tako stižemo do sledeće Šredingerove jednačine

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \psi = E \psi \quad (24.3)$$

u kojoj treba izračunati talasne funkcije i odgovarajuće energije E .

Sada ćemo odrediti talasne funkcije ψ aproksimativno. U tu svrhu koristićemo ideju koju pozajmljujemo iz teorije perturbacije sa degeneracijom (Sekcija 15.2.3). U principu, elektron može biti blizu jezgra a ili jezgra b (Slika 24.3) sa istom energijom u oba slučaja, kao u (24.1) i (24.2). Ova dva stanja Φ_a i Φ_b su tako degenerisana. Sada, drugo jezgro od koga je elektron na većem rastojanju, deluje kao perturbacija na elektronsko stanje. Možemo očekivati da se degeneracija ukida ovom perturbacijom. Kao i u teoriji perturbacija u prisustvu degeneracija, gradimo rešenje (24.3) kao linearnu kombinaciju

$$\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b \quad (24.4)$$

gde treba odrediti dva koeficijenta c_1 i c_2 . Da bi se našle njihove vrednosti nastavljamo na uobičajeni način. Prvo umetnemo probno rešenje (24.4) u (24.3) i dobijamo

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}}_{\mathfrak{H}_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \phi_a + \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}_{\mathfrak{H}_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \phi_b = E(c_1 \phi_a + c_2 \phi_b) \quad (24.5)$$

Prva dva člana u prvoj zagradi su \mathfrak{N}_a , a druga dva su \mathfrak{N}_b . Izrazi u zagradama u (24.5) su sakupljeni tako da operator \mathfrak{N}_a deluje na Φ_a , a \mathfrak{N}_b na Φ_b . Možemo uprostiti ove izraze pomoću (24.1) i odgovarajućih jednačina za \mathfrak{N}_b postavljajući $E_a^0 \Phi_a$ na mesto $\mathfrak{N}_a \phi_a$.

Premeštajući desnu stranu na levu u (24.5) dobijamo

$$\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \phi_a + \left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \phi_b = 0. \quad (24.6)$$

Funkcije Φ_a i Φ_b su zavisne od položaja, a konstante c_1 i c_2 nisu. Da bi se našla jednačina za c_{12} nezavisna od položaja, množimo (24.6) sa Φ_a^* ili Φ_b^* kao što smo uobičajili u teoriji perturbacija, i integralimo preko koordinata elektrona. Pretpostavimo da su funkcije Φ_a i Φ_b realne, kao što je slučaj u osnovnom stanju atoma vodonika. Mora se uzeti u obzir da funkcije Φ_a i Φ_b nisu ortogonalne, tj integral

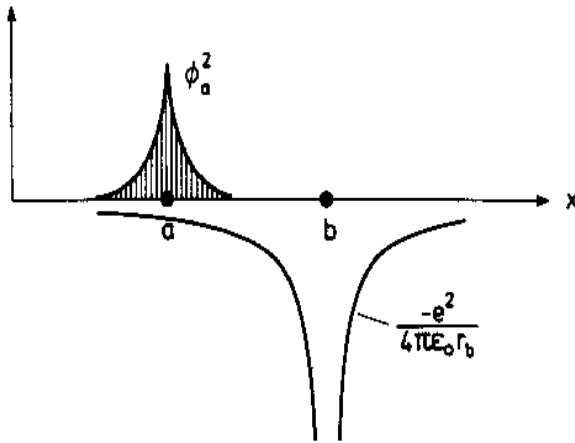
$$\int \phi_a \phi_b dV = S \quad (24.7)$$

se ne anulira. Ako pomnožimo (24.6) sa Φ_a i onda integralimo preko koordinata elektrona, dobijaju se izrazi koji imaju formu matičnih elemenata, naime integrale

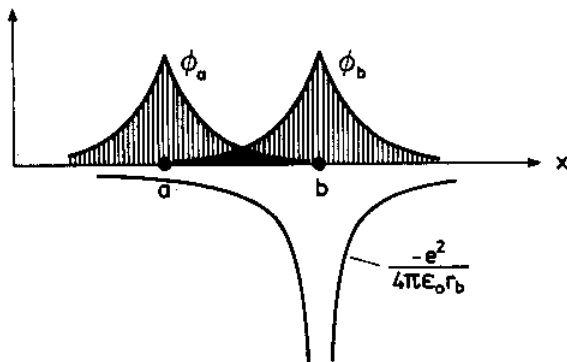
$$\int \phi_a(r_a) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \phi_a(r_a) dV = C \quad (24.8)$$

$$\int \phi_a(r_a) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \phi_b(r_b) dV = D \quad (24.9)$$

pri čemu uvodimo skraćenice C i D. Značenje prvog integrala postaje neposredno jasnije ako se podsetimo da $-e|\phi_a|^2$ označava gustinu naelektrisanja elektrona. Izraz (24.8) nije ništa drugo nego energija Kulonove interakcije između elektronskog naelektrisanja i nuklearnog naelektrisanja jezgra b (Sl. 24.4). Nasuprot tome, u integralu (24.9) umesto gustine naelektrisanja elektrona pojavljuje se $-e\Phi_a\Phi_b$. Ovo znači da je elektron u izvesnom smislu delimično u stanju a , a delimično u stanju b , ili drugim rečima dešava se izmena između dva stanja. Iz ovog razloga $\Phi_a\Phi_b$ se naziva izmena gustine, i integrali u kojima se pojavljuje $\Phi_a\Phi_b$ se nazivaju integrali izmene (Sl. 24.5). Ovi integrali predstavljaju poseban kvantno mehanički efekat.



Slika 24.4. Intuitivno objašnjenje integrala (24.8). Ovaj integral predstavlja energiju Kulonove interakcije elektronskog oblaka sa raspodelom gustine verovatnoće Φ_a^2 u Kulonovom polju jezgra. Raspodela gustine je pokazana kao osenčena oblast, dok neprekidna kriva daje potencijalnu energiju tačkastog naelektrisanja u Kulonovom polju jezgra b. Da bi se izračunao integral, u svakoj tački prostora vrednost Φ_a^2 se mora pomnožiti sa odgovarajućom vrednošću $-e^2/(4\pi\epsilon_0r_b)$, i proizvodi se moraju sabrati (integraliti) preko celokupne zapremine.



Slika 24.5. Intuitivno objašnjenje integrala (24.8). Nacrtane su tri funkcije Φ_a , Φ_b i $-e^2/(4\pi\epsilon_0r_b)$ koje se pojavljuju u integralu. Kako proizvod ovih funkcija figuriše u integralu, nenulti doprinosi su mogući samo kada se talasne funkcije $\Phi_a\Phi_b$ preklapaju, kako je indicirano jako osenčenom oblašću. Integral se dobija množenjem vrednosti funkcija Φ_a , Φ_b i $-e^2/(4\pi\epsilon_0r_b)$ u svim tačkama prostora i sabiranjem po celoj zapremini.

Ako pomnožimo (24.6) sa Φ_b umesto sa Φ_a i integralimo, dobijamo izraze koji su sasvim slični sa (24.8) i (24.9), osim što su indeksi a i b zamenjeni. Kako je problem potpuno simetričan u odnosu na indekse a i b, novi integral mora da ima istu vrednost kao i stari. Ako sakupimo sve izraze koji rezultuju iz množenja sa Φ_a i integralimo (24.6) dobijamo

$$(-\Delta E + C)c_1 + (-\Delta E \cdot S + D)c_2 = 0. \quad (24.10)$$

i isto tako dobijamo nakon množenja sa Φ_b i integraljenja

$$(-\Delta E \cdot S + D)c_1 + (-\Delta E + C)c_2 = 0. \quad (24.11)$$

Ovo su dve sasvim slične algebarske jednačine po nepoznatim koeficijentima c_1 i c_2 . Da bi ove jednačine imale netrivialna rešenja, determinanta sistema treba da je jednaka nuli, što dovodi do

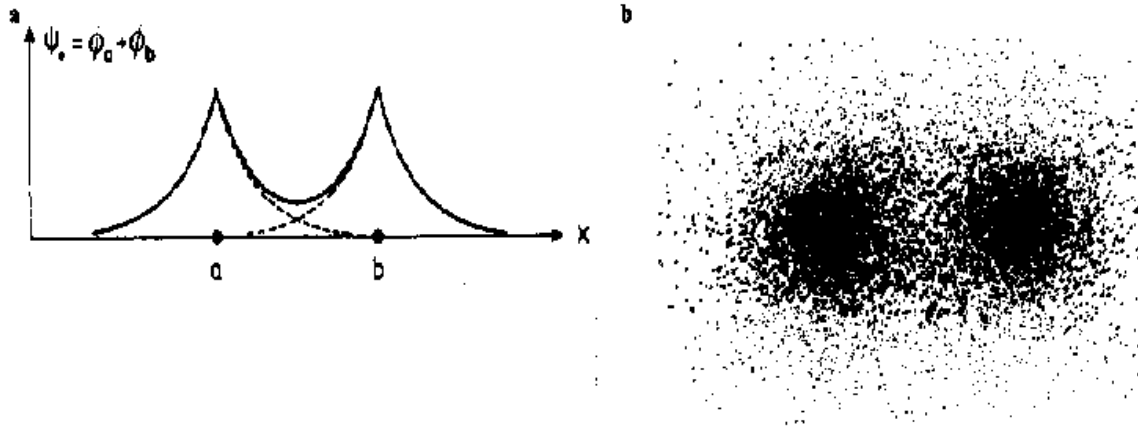
$$(-\Delta E + C)^2 - (-\Delta E \cdot S + D)^2 = 0. \quad (24.12)$$

Ovo je kvadratna jednačina po energetsom pomeraju ΔE i može se rešiti neposredno

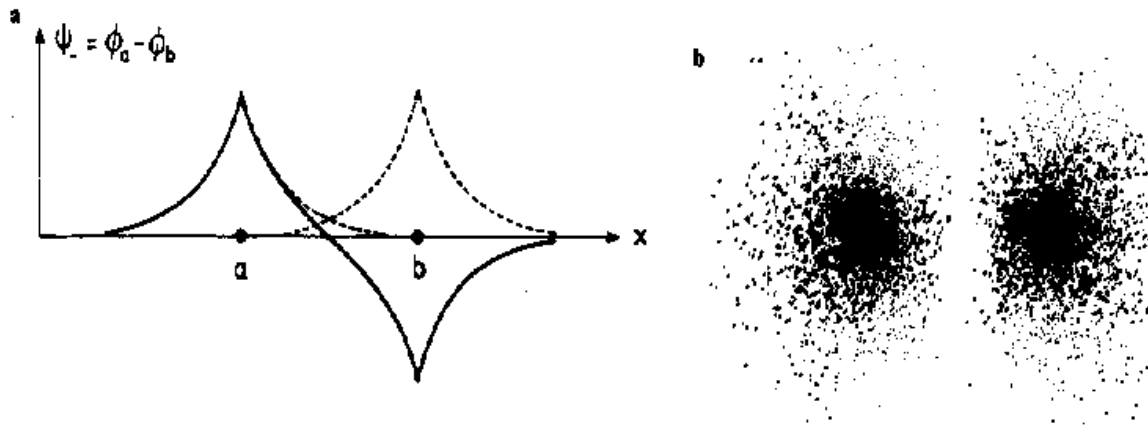
$$E = E^0 + \Delta E = E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S} \quad (24.13)$$

gde dva moguća znaka slede zbog kvadratnog korena koji ulazi u rešenje (24.12). Ako umetnemo ΔE iz (24.10) vidimo da gornji znak odgovara rešenju sa

$$c_2 = -c_1 = -c \quad (24.14)$$



Slika 24.6 a) Simetrična talasna funkcija ψ_+ se gradi superpozicijom talasnih funkcija Φ_a i Φ_b . Usled preklapanja ovih funkcija, verovatnoća zauzetosti za ψ_+ između dva jezgra je povećana. B) Ilustracija raspodele gustine za ψ_+ stanje.



Slika 24.7. a) Antisimetrična talasna funkcija ψ_- izgradjena kao razlika Φ_a i Φ_b . Verovatnoća zauzetosti je nula u ravni simetrije između dva jezgra. B) Ilustracija raspodele gustine elektrona u jonu molekula vodonika u slučaju antisimetrične talasne funkcije ψ_- .

U ovom slučaju dobija se ukupna talasna funkcija

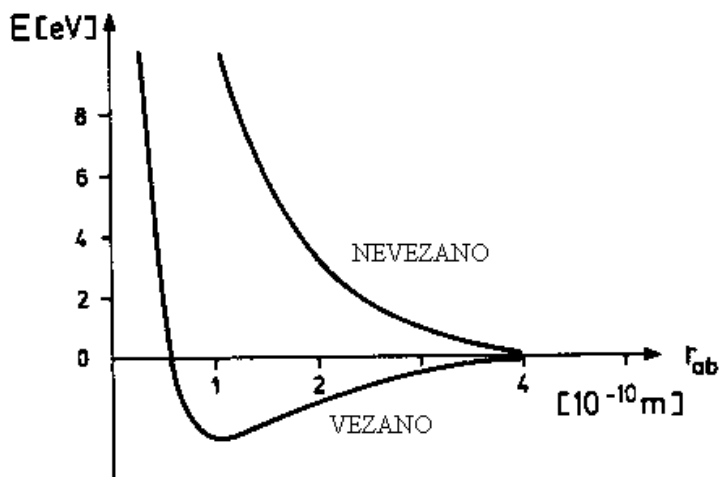
$$\psi = c(\phi_a - \phi_b) \quad (24.15)$$

Konstantu c treba odrediti iz uslova normiranja talasne funkcije. Ova talasna funkcija je predstavljena na Slici 24.6. Ako koristimo donje znake u (24.13) dobijamo $c_2=c_1=c$ i u ovom slučaju ukupna talasna funkcija je

$$\psi = c(\phi_a + \phi_b) \quad (24.16)$$

Kao što se može videti na slikama 24.4 i 24.5, veličine S, C i D zavise od rastojanja između jezgara r_{ab} . Ako se dva jezgra približavaju jedno drugom, elektronska energija E se cepa na način zavisen od toga da li se radi sa simetričnim stanjem (24.16) ili antisimetričnim stanjem (24.15). U simetričnom slučaju energija se smanjuje: ovde možemo da govorimo o vezanom stanju ili vezanim orbitalama. U slučaju antisimetričnih talasnih funkcija energija se povećava i možemo da govorimo o nevezanom stanju (Slika 24.8).

Da bi smo odredili da li je jon molekula vodonika, vezan, moramo dodati Kulonovu odbojnu energiju između dva jezgra a i b elektrostatičkoj energiji E . Onda nalazimo za vezano stanje da ukupna energija zavisi od medju nuklearnog rastojanja kao što je pokazano na slici 24.8. Sa ove slike se može sagledati da postoji izvesno medju nuklearno rastojanje na kome ukupna energija sistema ima minimum; tako, postoji vezano stanje.



Slika 24.8. Energija E jona molekula vodonika, uzimajući u obzir Kulonovo odbijanje između dva jezgra. Nacrane su energetske krive da bi se pokazala njihova zavisnost od medju nuklearnog rastojanja r_{ab} za vezano i nevezano stanje.

Kao što se može videti na Slici 24.6, u vezanom stanju je gustina verovatnoće elektrona relativno velika između dva jezgra. Elektron, tako može, sa energetske tačke gledišta, da koristi Kulonovo privlačenje oba jezgra, što snižava ukupnu potencijalnu energiju celog sistema. U nevezanom stanju (Slika 24.6) gustina verovatnoće elektrona između dva jezgra je mala, u sredini ona je de fakto jednaka nuli, što znači da elektron oseća samo privlačnu silu jednog jezgra u jednom momentu.

24.3. Tunel efekat¹

Koristeći primer jona molekula vodonika, možemo da dobijemo odličan opis efekta koji je poznat kao “tunel efekat”, i koji predstavlja tipičan kvantno mehanički fenomen. Razmotrimo prvo ponašanje klasične čestice u potencijalnom polju pokazanom na slici 24.2. Ako je čestica prvo u oblasti levo od potencijalna jame sa energijom predstavljenom horizontalnom linijom na slici, ona ne može da predje potencijalnu barijeru između levog i desnog regiona; ona zauvek ostaje zarobljena u levom delu potencijala. Sada ćemo pokazati da ovo nije tačno u kvantnoj teoriji; čestica koja je početno u levoj oblasti potencijala može preći u desni deo posle izvesnog vremena. Da bi smo uprostiti diskusiju, pretpostavićemo da je integral preklapanja S mali ($S \ll 1$) i da se može zanemariti. Energija elektrona se onda može napisati u formi

$$E = E^0 + C \pm D \quad (24.17)$$

Razmotrimo rešenje vremenski zavisne Šredingerove jednačine, koje je generalno u obliku

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad (24.18)$$

Za $\psi(r)$ koristićemo aproksimativne talasne funkcije (24.15,6) i za E odgovarajuće energije (24.17). Da bi uprostiti obeležavanje, umesto energija uvešćemo frekvencije povezane preko $E = \hbar\omega$:

$$(E^0 + C)/\hbar = \omega_0 \quad (24.19)$$

$$D/\hbar = \omega_T/2. \quad (24.20)$$

Faktor 1/2 i indeks T su u (24.20) uvedeni sa dobrim razlogom, što će se videti nešto malo kasnije. U skladu sa različitim rešenjima (24.15) i (24.16) dobijamo rešenja vremenski zavisne Šredingerove jednačine u obliku

$$\psi_+ = (\Phi_a + \Phi_b) \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\omega_0 - \omega_T/2)t} \quad (24.21)$$

i

$$\psi_- = (\Phi_a - \Phi_b) \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(\omega_0 + \omega_T/2)t} \quad (24.22)$$

Iz ovakva dva vremenski zavisna rešenja možemo da konstruišemo takozvani talasni paket superpozicijom dve funkcije (24.21) i (24.22):

$$\psi(\vec{r}, t) = d_1 \psi_+ + d_2 \psi_- \quad (24.23)$$

¹ Čitalac zainteresovan samo za hemijsko vezivanje može da preskoci ovu sekciju.

gde su koeficijenti d_1 i d_2 vremenski zavisne konstante. Umetajući (24.23) u vremenski zavisnu Šredingeorvu jednačinu

$$\mathfrak{H}\psi = i\hbar\dot{\psi}$$

gde je Hamiltonijan \mathfrak{H} isti kao i u Šredingerovoj jednačini (24.3), postaje moguće ubediti se da trivijalno rešenje (24.23) je aproksimativno rešenje (24.24). Izaberimo sada d_1 i d_2 na takav način da je u inicijalnom momentu $t=0$, elektron u stanju Φ_a u atomu a; ovo činimo tako da podesimo $d_1=d_2$ i birajući da su oba jednaka $1/\sqrt{2}$ radi normalizacije. Onda je talasna funkcija data sa

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\underbrace{(\Phi_a + \Phi_b)}_{\psi_+} + \underbrace{(\Phi_a - \Phi_b)}_{\psi_-} \right] e^{-i\omega_T t} e^{-i\omega_0 t + i\omega_T t/2} \quad (24.25)$$

Ako dozvolimo da se vreme t menja, onda će se menjati i relativna faza izmedju stanja ψ_+ i ψ_- , što se može videti iz (24.25). Podsetimo se matematičke relacije

$$e^{i\omega_T t} = \cos \omega_T t + i \sin \omega_T t$$

Ako izaberemo vreme $t=t_0$ tako da je $\omega_T t = \pi$ kosinus će biti jednak -1 i sinus nuli. Za ovo t_0 dobijamo umesto (24.25)

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [(\Phi_a + \Phi_b) - (\Phi_a - \Phi_b)] e^{-i\omega_0 t_0 + i\omega_T t_0/2} = \Phi_b e^{-i\omega_0 t_0 + i\omega_T t_0/2}$$

Elektron je sada u stanju Φ_b u atomu b! On se tunelovao kroz potencijalnu barijeru. Posle dvostrukog vremena $2t_0$ on se vraća natrag u atom a. Kružna frekvencija procesa tunelovanja je tako data sa $2\pi/2t_0$, koja je upravo frekvencija uvedena u (24.20) kao ω_T . Prema (24.20), bez konstantnog faktora, ω_T je data integralom izmene (24.9). Što je veće preklapanje izmedju talasnih funkcija ψ_a i ψ_b to elektron brže tuneluje napred nazad.

Tunel efekat igra važnu ulogu u mnogim oblastima moderne fizike. Naročito je poznat primer α raspada atomskih jezgara, gde je α čestica sposobna da prevaziđe privlačnu nuklearnu potencijalnu barijeru pomoću tunel efekta.

24.4. Molekul vodonika H_2

Sada ćemo se vratiti problemu hemijskog vezivanja kada učestvuje više elektrona. Pre nego što predjemo na najprostiji mogući slučaj, vodonikov molekul, načinićemo generalno zapažanje od fundamentalne važnosti za mnoge probleme u kvantnoj teoriji.

Još jednom se srećemo sa zadatkom rešavanja Šredingerove jednačine opšteg tipa

$$\mathfrak{H}\psi = E\psi \quad (24.26)$$

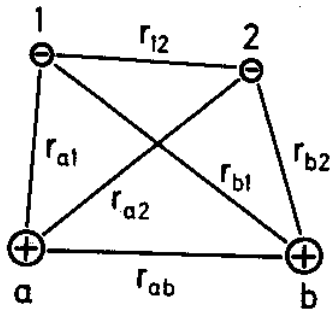
koju često nije moguće dobiti u eksplicitnom obliku. Metodi koji su tretirani do sada su zasnovani na teoriji perturbacija, ali postoji fundamentalno različit metod koji je zasnovan na varijacionom principu.

Da bi objasnili ovaj metod pomnožimo Šredingerovu jednačinu (24.26) sa ψ^* i integralimo preko svih koordinata od kojih ψ zavisi. Dobijamo

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi dV_1 \dots dV_n}{\int \psi^* \psi dV_1 \dots dV_n} \quad (24.27)$$

Kako je Hamiltonijan \mathcal{H} operator ukupne energije, ovde imamo očekivanu vrednost energije, koja je u ovom slučaju isto što i svojstvena vrednost Šredingerove jednačine. Šta bi se sada desilo ako bismo umesto pravog rešenja Šredingerove jednačine zamenili neku drugu funkciju za ψ . Oda izraz (24.27) još uvek ima dimenzije energije, ali ne mora predstavljati korektnu svojstvenu vrednost Šredingerove jednačine, koja se u stvari i traži. Matematički se može dokazati veoma važna relacija: ako se umesto korektno svojstvene funkcije ψ , osnovnog stanja koristi neka druga funkcija, očekivane vrednosti energije koje se dobijaju će uvek biti veće nego svojstvene vrednosti rešenja (24.26). U ovom smislu možemo definisati kriterijum kvaliteta naših aproksimativnih funkcija: one su bolje i bolje što je niža odgovarajuća vrednost očekivane vrednosti energije.

Ovaj kriterijum će se koristiti više puta u kasnijim poglavljima. Sada ćemo se vratiti problemu određivanja aproksimativnih talasnih funkcija i energije vodonikovog molekula u osnovnom stanju.



Slika 24.9 Molekul vodonika. Dva jezgra su obeležena indeksima a i b , a dva elektrona indeksima 1 i 2 . Naznačena su rastojanja izmedju jezgara, izmedju elektrona i jezgara i izmedju elektrona.

Dva atomska jezgra (protoni) su označena indeksima a i b , a elektroni sa 1 i 2 . Kako Kulonova sila deluje na sve čestice, moraju se uvesti odgovarajuća rastojanja, koja su definisana na Slici 24.9. Da bi se napisao Hamiltonijan, ponovo se pozivamo na energetski balans klasične fizike; bavimo se kinetičkim energijama elektrona 1 i 2 , kao i raznim doprinosima Kulonove energije. Ako izrazimo kinetičke energije kao kvantno mehantičke operatore, dobijamo izraz za Hamiltonijan kao

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}}_{\mathcal{H}_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}}_{\mathcal{H}_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$(24.28)$$

Laplace ovi operatori ∇_1^2, ∇_2^2 (19.3) upućuju na koordinate elektrona 1 i 2 respektivno. Još jednom pretpostavljamo da su jezgra beskonačnih masa. Sada imamo za zadatak da rešimo Šredingerovu jednačinu

$$\mathfrak{H} \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2) \quad (24.29)$$

sa Hamiltonijanom (24.28). Ako su jezgra beskonačno udaljena dovoljno je tretirati svaki atom nezavisno, tj. rešiti jednačine

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} \right) \Phi_a(r_1) = E_0 \Phi_a(r_1) \quad (24.30)$$

i

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} \right) \Phi_b(r_2) = E_0 \Phi_b(r_2) \quad (24.31)$$

Kako ovde radimo sa dvo elektronskim problemom, moramo uzeti u obzir Paulijev princip (Sekcija 17.2), koji uzima u obzir činjenicu da elektroni poseduju spinove. Ako dva atoma vodonika ne interaguju medjusobno, mogli bi smo odmah da napišemo ukupne talasne funkcije Φ_a i Φ_b koje se pojavljuju u (24.30) i (24.31). Kao što se može pokazati zamenjujući u Šredingerovoj jednačini $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2$, rešenje će biti

$$\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \quad (24.32)$$

Da bi se uzeli u obzir i spinovi elektrona, moramo pomnožiti ovo rešenje sa spinskim funkcijama. Čitalac koji nije upoznat sa spinskim formalizmom ne treba da se razočara na ovom mestu, jer ćemo ovde koristiti samo ograničen broj osobina spinskih funkcija i zatim ih ignorisati u daljem toku računanja.

Označimo funkciju koja predstavlja elektron sa spinom nagore sa α ; spinska talasna funkcija ovog tipa je nazvana Φ_\uparrow . Ako je elektron o kome je reč, elektron broj 1, onda se ova spinska funkcija naziva $\alpha(1)$. Ako su oba spina usmerena u istom smeru (na gore), naša talasna funkcija je onda data sa

$$\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)\alpha(1)\alpha(2) \quad (24.33)$$

Ovo medjutim ne zadovoljava Paulijev princip, koji u matematičkoj interpretaciji zahteva da su talasne funkcije antisimetrične po svim koordinatama elektrona, ili drugim rečima, da talasna funkcija menja znak kada indeksi 1 i 2 izmene mesta svuda u celom izrazu. Talasna funkcija (24.33) ne zadovoljava ovu osobinu. Nasuprot tome, talasna funkcija

$$\psi = \phi_a(r_1)\alpha(1)\phi_b(r_2)\alpha(2) - \phi_a(r_2)\alpha(2)\phi_b(r_1)\alpha(1) \quad (24.34)$$

zadovoljava. Ako izvučemo ispred faktore $\alpha(1)$ i $\alpha(2)$, ova talasna funkcija se redukuje u jednostavniju formu

$$\psi = \alpha(1)\alpha(2) \left[\underbrace{\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)}_{\psi_u} \right], \quad (24.35)$$

koja je proizvod spinskih funkcija i funkcija koje zavise samo od prostornih koordinata. ŠU kvantnoj teoriji, talasne funkcije simetrične u odnosu na izmenu prostornih koordinata elektrona, nazivaju se “parne” (simbol “g” iz Nemačke reči “gerade”), dok se one koje su antisimetrične nazivaju “neparne” (u od Nemačke reči “ungerade”).

Kao što znamo iz proučavanja atoma, energetski najniža stanja, lakših atoma, se grade u više elektronskom sistemu popunjavanjem stanja od najnižeg pa naviše, elektronima sa antiparalelnim spinovima. Zato ovde očekujemo, i očekivanje se potvrđuje računanjem, da talasna funkcija u (24.35) ne predstavlja energetski najniže stanje, jer su ovde spinovi paralelni. Umesto toga moramo razmatrati talasnu funkciju u kojoj su spinovi antiparalelni, u kome je jedan elektron opisan funkcijom spina “na gore”, α , a drugi spinom “na dole” funkcijom β . Ovde postoji veći broj različitih mogućnosti dobijenih kombinovanjem izraza oblika (24.33). Jedna takva mogućnost bi bila

$$\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)\alpha(1)\beta(2) \quad (24.36)$$

Ostale trivijalne funkcije se mogu dobiti iz (24.36) izmenom koordinata r_1 i r_2 ili argumenata α i β , tj. 1 i 2 ili izmenom koordinata jednih sa drugim. Ni jedna od ovih kombinacija sama po sebi nije antisimetrična. Pokušaćemo da nadjemo kombinaciju (24.36) i sličnih probnih funkcija ove vrste upravo pomenutih koje bi bile antisimetrične i omogućile faktorizaciju talasne funkcije u spinski i prostorni deo kao u (24.35). Ovo je u suštini moguće, (čitalac se može uveriti nakon izvesnog broja pokušaja i greški) u formi

$$\psi = \left[\underbrace{\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)}_{\psi_g} \right] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (24.37)$$

Spinska talasna funkcija je vidljivo antisimetrična, dok je prostorni deo simetričan. Ako zamenimo sve prostorne i spinske koordinate dva elektrona istovremeno, nalazimo slaganje sa Paulijevim principom. Spinske funkcije su jedino bile pomoćno sredstvo koje su nam pomogle da uzmemo u obzir celokupnu simetričnost talasnih funkcija u obzir. Kako se, međjutim u Hamiltonijanu (24.28), ne pojavljuju operatori koji bi delovali na spinske funkcije, one se mogu u potpunosti zanemariti u sledećem računanju energije. Ovo znači da se u korišćenju aproksimaciji, interakcija između spinova (spin-spin interakcija) i interakcija spinova sa prostornim funkcijama (spin – orbit interakcije) ne uzimaju u obzir. Na dalje radimo samo sa prostornim talasnim funkcijama ψ_u i ψ_g .

Prateći sugestiju *Heitlera i Londona*, zamislimo da su ove talasne funkcije ψ_u i ψ_g aproksimativna rešenja redingerove jednačine koja uzima u obzir sve Kulonove interakcije između elektrona i protona, i pretpostavimo da se korišćenjem ovih talasnih funkcija približavamo tačnoj vrednosti energije pomoću (24.27). Imamo zadatak da izračunamo očekivanu vrednost energije ovih talasnih funkcija

Kao prvi korak u računanju očekivanih vrednosti, razmotrimo integral normalizacije koji se pojavljuje u imeniocu (24.27). On ima oblik

$$\iint |\psi(r_1, r_2)|^2 dV_1 dV_2 = \iint [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \pm \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)]^2 [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \pm \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)] dV_1 dV_2 \quad (24.38)$$

gde smo pretpostavili da su Φ_a i Φ_b realne.

Nakon množenja izraza dobija se

$$\begin{aligned} & \int |\phi_a|^2 dV_1 \int |\phi_b|^2 dV_2 + \int |\phi_a|^2 dV_2 \int |\phi_b|^2 dV_1 \pm \int \phi_a(r_1)\phi_b(r_1) dV_1 \int \phi_a(r_2)\phi_b(r_2) dV_2 \pm \\ & \int \phi_a(r_2)\phi_b(r_2) dV_2 \int \phi_b(r_1)\phi_a(r_1) dV_1 \end{aligned} \quad (24.39)$$

Prva dva izraza se mogu svesti zbog normalizacije talasnih funkcija Φ_a i Φ_b na

$$\int |\phi_a|^2 dV_1 = \int |\phi_b|^2 dV_2 = 1 \quad (24.40)$$

dok su preostali izrazi kvadrati integrala preklapanja

$$\int \phi_a(r_1)\phi_b(r_1) dV_1 = S \quad (24.41)$$

Integral (24.38) se pomoću ovih rezultata može pisati u sledećoj jednostavnoj formi

$$2(1 \pm S^2) \quad (24.42)$$

U proceni brojioca očekivane vrednosti energije (24.27), srećemo slične izraze za koje ovde dajemo dva primera.

Počinjemo sa izrazom

$$\iint \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \left(\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) dV_1 dV_2 \quad (24.43)$$

Kako Hamiltonijan \mathcal{H}_1 u (24.43) deluje samo na Φ_a možemo za dalju procenu (24.43) da iskoristimo činenicu da Φ_a jeste rešenje Šredingerove jednačine (24.30).

Izraz sa \mathcal{H}_2 se može proceniti na sličan način, te tako dolazimo da izraza

$$\iint |\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2 \left(\underbrace{2E_0}_1 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}}}_2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}}}_3 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}}_4 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_5 \right) dV_1 dV_2 \quad (24.44)$$

Na dalje je korisno izučiti značenje pojedinih izraza (1-5).

$$(1) 2E_0 \text{ je energija beskonačno udaljenih vodonikovih atoma} \quad (24.45)$$

$$(2) \int |\phi_a(r_1)|^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \right) dV_1 = A < 0 \quad (24.46)$$

Ovaj izraz predstavlja energiju Kulonove interakcije elektrona 1 u stanju a i jezgra b .

$$(3) \int |\phi_b(r_2)|^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} \right) dV_2 = A < 0 \quad (24.47)$$

Ovaj integral predstavlja energiju interakcije elektrona 2 u stanju b sa jezgrom a . Iz simetrije problema sledi da su dva integrala (2) i (3) jednaka.

(4) Usled normalizacije talasnih funkcija Φ_a i Φ_b ovde se dobija

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.48)$$

Ovo je Kulonovo odbijanje dva jezgra.

$$(5) \iint |\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_1 dV_2 = E_{\text{int}} \quad (24.49)$$

Ovaj integral predstavlja odbojnu Kulonovu energiju izmedju dva elektronska oblaka.

Sumirajući doprinose (24.45-49), nalazimo izraz za očekivanu vrednost energije (24.43)

$$\hat{E}/2 = 2E_0 + 2A + E_{\text{int}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.50)$$

Ovo još uvek nije ukupna očekivana vrednost energije, jer zamenjujući ψ_u i ψ_g u (24.27), nalazimo član izmene koji je oblika

$$\iint \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)(\dots)\phi_b(r_2)\phi_a(r_1)dV_1dV_2 \quad (24.51)$$

u kome je izraz u zagradama (...) isti kao i u (24.43). Eksplicitno (24.51) je dat sa

$$\iint \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)\phi_b(r_2)\phi_a(r_1)dV_1dV_2 \times \left(\underbrace{2E_0}_1 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}}}_2 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}}}_3 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}}_4 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_5 \right) dV_1dV_2 \quad (24.52)$$

Izrazi imaju sledeću formu i značenje:

$$(1) \pm 2E_0 S^2 \quad (24.53)$$

je energija dva odvojena vodonikova atoma pomnožena sa kvadratom integrala preklapanja S, koji smo već sreli u (24.7).

$$(2) \pm \iint \phi_a(r_2)\phi_b(r_2)dV_2 \underbrace{\int \phi_b(r_1) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \right) \phi_a(r_1)dV_1}_D \quad (24.54)$$

Ovaj integral izmene je proizvod integrala preklapanja S sa integralom izmene jednog elektrona D (24.9).

$$(3) \pm SD \quad (24.55)$$

Rezultat je isti kao i (24.54), osim što su indeksi elektrona i atoma izmenjeni.

$$(4) \pm S^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.56)$$

Kvadrat integrala preklapanja je pomnožen sa energijom Kulonove interakcije izmedju dva jezgra.

$$(5) \pm \iint \phi_b(r_1)\phi_a(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)dV_1dV_2 = \pm E_{CE} \quad (24.57)$$

Ovaj integral predstavlja Kulonovu interakciju izmedju dva elektrona, u kome se medjutim ne odigrava izmena naelektrisanja, već umesto toga, dolazi do izmene gustine.

Zato se to naziva Kulonova interakcija izmene (Coulombic exchange interaction).

Ukupan doprinos od (24.53-57) je

$$\bar{E}/2 = \pm 2E_0 S^2 \pm 2DS \pm E_{CE} \pm S^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.58)$$

Na ovom mestu podsetićemo se našeg početnog zadatka, računanja brojioca (24.27) koristeći talasne funkcije ψ_u i ψ_g . Ako izmnožimo sve izraze u ψ_u i ψ_g dobijamo integrale oblika (24.43) po dva puta, i integrale tipa (24.51) po dva puta. Konačno, moramo podeliti rezultat integralom normalizacije, onda se dobija ukupna energija molekula vodonika

$$E_{g,u} = \frac{\hat{E} + \bar{E}}{2(1 \pm s^2)} \quad (24.59)$$

u kome se za funkcije ψ_g ili ψ_u biraju gornji i donji znak

$$E_g = 2E_0 + \frac{2A + E_{\text{int}}}{1 + S^2} + \frac{2DS + E_{CE}}{1 + S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.60)$$

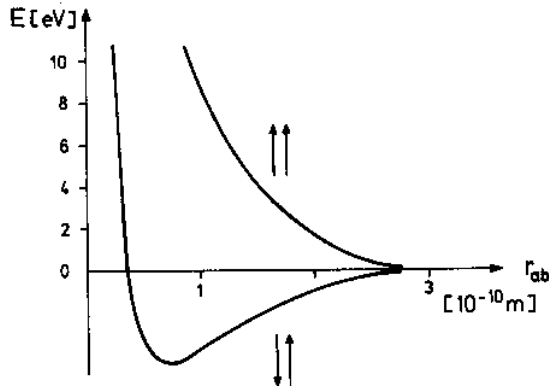
$$E_u = 2E_0 + \frac{2A + E_{\text{int}}}{1 - S^2} - \frac{2DS + E_{CE}}{1 - S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (24.61)$$

Da bi se odredilo da li je molekul hemijski vezan ili ne, integrali u (24.60,61) se moraju numerički izračunati, jer su različiti efekti u kompeticiji i nije neposredno jasno koji je predominantan. Imamo delimično negativne i delimično pozitivne doprinose od Kulonove interakcije između samih elektrona, samih jezgara i elektrona sa jezgrima. Pojavljuju se tipično kvantno mehanički efekti, to su interakcija izmene koje se mogu kombinovati u izrazu

$$K = 2DS + E_{CE} < 0 \quad (24.62)$$

Naš cilj ovde nije numerička procena integrala. Takva procena pokazuje da su doprinosi izmene, na primer (24.62) negativni. Ovo dovodi do efekta da su parne talasne funkcije niže energetski nego neparne funkcije. Štaviše, nalazi se da je neto efekat raznih Kulonovih interakcija takav da snižavaju ukupnu energiju vodonikovog molekula u odnosu na dva slobodna vodonikova atoma; ovo snižavanje zajedno sa efektom izmene (24.62) dolazi jer se elektroni mogu istovremeno naći između dva jezgra. Oni tako mogu koristiti privlačni Kulonov potencijal oba jezgra, i na takav način, do izvesne mere kompenzovati Kulonovo odbijanje dva elektrona i dva jezgra. Ukupno smanjenje energije zavisi od medjunuklearnog rastojanja r_{ab} .

Na vrlo malim rastojanjima, pozitivna energija odbijanja dva jezgra konačno postaje dominantna. Zato, ukupna energija pokazuje minimum na izvesnom rastojanju r_{ab} (Sl.24.10).



Slika 24.10. Vezivna energija molekula vodonika kao funkcija međunuklearnog rastojanja, uzimajući u obzir Kulonovo odbijanje između jezgara. Gornja kriva: spinovi elektrona su paralelni. Donja kriva: elektronski spinovi su antiparalelni.

Energija disocijacije, koja je jednaka razlici između minimuma energije ravnotežnog rastojanja i energije na rastojanju $r_{ab}=\infty$, je prema računanju 3.14 eV. Opažena vezivna energija, koja je jednaka energiji disocijacije je, međutim 4.48 eV, jer se mora uzeti u obzir da jezgra doprinose nekoj vezivnoj energiji preko njihove kinetičke energije. Ako se ovi doprinosi, čije se vrednosti neće ovde izračunavati, oduzmu, vezivna energija će čak prevazići 4.75 eV. Vidimo tako da znatno neslaganje postoji između izračunate i merene energije veze. Ovo znači da su talasne funkcije u Heitler-London ovom modelu još uvek, relativno netačne. Dok one pokazuju da je vodonikov molekul, u suštini vezano stanje, one ipak daju oblik talasnih funkcija vrlo aproksimativno. Da bi poboljšali ove talasne funkcije nekoliko drugih efekata se mora uzeti u obzir preciznije; ovde ćemo diskutovati jedan tipičan primer, koji je poznat kao kovalentno-jonska rezonanca.

24.5. Kovalentno-jonska rezonanca

U prethodnoj sekciji koristili smo talasnu funkciju dva elektrona u kome je jedan elektron uvek u blizini suprotnog jezgra u odnosu na drugi elektron. U ovom slučaju, poznatom, kao kovalentno vezivanje, talasna funkcija je oblika

$$\psi_{\text{cov}} = N[\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)], \quad (24.63)$$

gde je N faktor normalizacije.

Naravno, moguće je -barem sa izvesnom verovatnoćom- da su dva elektrona u istom momentu vremena lokalizovana blizu jednog atoma; ako je to atom a talasna funkcija bi bila u obliku

$$\phi_a(r_1)\phi_a(r_2). \quad (24.64)$$

Kako su dva atomska jezgra ekvivalentna, oba elektrona mogu biti blizu jezga atoma b što bi vodilo do talasne funkcije

$$\phi_b(r_1)\phi_b(r_2). \quad (24.65)$$

Funkcije (24.64,65) opisuju stanja u kojima su prisutni negativno naelektrisani atomi vodonika; iz ovog razloga ona se nazivaju "jonska". Kako su stanja (24.64,65) energetski

degenerisana, moramo da gradimo linearnu kombinaciju od njih, koju želimo u simetričnoj formi:

$$\psi_{ion} = N[\phi_a(r_1)\phi_a(r_2) + \phi_b(r_1)\phi_b(r_2)] \quad (24.66)$$

tako da (24.66) ima istu simetriju kao (24.63). Sada možemo očekivati da se u prirodi ne događa jedino talasna funkcija (24.63) niti se realizuje jedino talasna funkcija (24.66), jer elektroni izbegavaju jedan drugog najvećim delom vremena, ali se još uvek mogu naći u blizini istog jezgra u nekom drugom momentu vremena. Kako postoje obe mogućnosti, moramo -prema osnovnim pravilima kvantne mehanike- konstruisati talasnu funkciju koja najbolje fituje opažanjima, uzimajući linearnu kombinaciju (24.63) i (24.66)

$$\psi = \psi_{cov} + c\psi_{ion} \quad (24.67)$$

gde je konstanta c parametar koji se mora odrediti korišćenjem uslova da je očekivana vrednost energije koja pripada (24.67) minimalna.

24.6. Hund-Milliken-Bloch teorija veze u vodoniku

Kao i *Heitler-Londonov* metod, koji je diskutovan u prethodnoj sekciji, postoji još jedna tehnika, koja se takodje koristi u molekularnoj fizici; ona ne daje tako dobre rezultate za vezivnu energiju kao *Heitler-Londonov* metod, ali omogućuje bliže opisivanje talasnih funkcija individualnih elektrona. Ovo je od posebnog interesa u molekularskoj spektroskopiji, gde se generalno menja jednoelektronsko stanje u opaženom prelazu i gde se želi upravo teorijski tretman ove promene.

U ovoj metodi, prvo se ignoriše činjenica da učestvuju dva elektrona. Razmatra se kretanje jednog elektrona u polju atomskog jezgra, ili drugim rečima polazimo od rešenja problema jona molekula vodonika. Ovo rešenje je izvedeno u Sekciji 24.2; rezultat ima oblik

$$\psi_g(r) = N[\phi_a(r) + \phi_b(r)] \quad (24.68)$$

Ideja je sada da se umetnu oba elektrona u vodonikov molekul jedan za drugim i to u stanje (24.68). Kao trivijalno rešenje Šredingerove jednačine sa Hamiltonijanom (24.28) za oba elektrona koristimo

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_g(r_1)\psi_g(r_2) \cdot \text{spinska funkcija}, \quad (24.69)$$

u kome se ograničavamo na slučaj da su spinovi antiparalelni; spinska funkcija je antisimetrična i ima oblik

$$\text{spinska funkcija} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (24.70)$$

Ukupna talasna funkcija (24.69) treba da je antisimetrična u odnosu na elektronske prostorne i spinske koordinate. Sa probnim rešenjem (24.69) možemo ponovo izračunati očekivane vrednosti ukupne energije; rezultat nije tako tačan kao u

Heitler-Londonovom metodu. Procedura koja je opisana se naziva metod “*Linearne kombinacije atomskih orbitala*” skraćeno LCAO. Linearna kombinacija kao ova data u (24.68) predstavlja talasnu funkciju jednog elektrona u molekulu i iz ovog razloga se naziva *molekulska orbitala*.

Ova tehnika se može proširiti na druge komplikovanije molekule, gde se prvo konstruiše talasna funkcija za svaki par centara (atomskih jezgara) i onda se popunjava parom elektrona. Metod zahteva neke modifikacije za mnoge molekule, a neke najvažnije i široko primenjive su opisane na dalje.

24.7. Hibridizacija

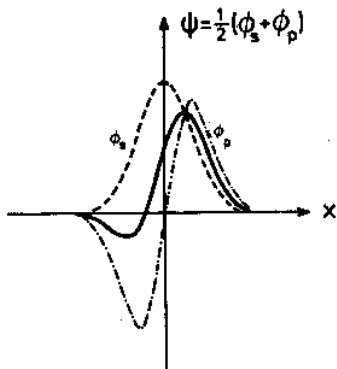
Naročito važan slučaj, koji je od specijalnog interesa u organskoj hemiji je hibridizacija. Da bi smo je tretirali, moramo da razmatramo atome sa nekoliko elektrona. U formiranju hemijskih veza i molekula, elektroni bliži unutrašnjim ljuskama nisu pod velikim uticajem. Hemijsko vezivanje se odigrava preko spoljašnjih elektrona (valentni elektroni), koji su najslabije vezani za jezgro. U slučaju ugljenikovog atoma, od šest elektrona, dva su u 1s stanju, dva u 2s stanju i preostala dva su u dva od tri stanja $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ (Sekcija 19.2). Degeneracija stanja sa glavnim kvantnim brojem $n=2$ sa kojom smo familijarni iz vodonikovog atoma, se ovde ukida, zasigurno, razlika energije 2s i 2p stanja od 4 eV nije tako velika, i postoji ekscitovano stanje ugljenikovog atoma u kome je elektron ekscitovan iz 2s stanja u 2p nivo (Sekcija 19.2). Stanja 2s, $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ su potpuno popunjena. Razmotrimo sada pažljivije ova stanja, od koji svako sadrži jedan elektron, dozvoljavajući da spoljašnja sila deluje na elektrone, što se na primer može realizovati donoseći vodonikov atom blizu ugljenikovog atoma. Sada energetsko cepanje koje postoji između 2s i 2p stanja može manje ili više biti kompenzovano spoljašnjim silama, tako da su 2s i 2p praktično degenirana.

Kao što znamo iz teorije perturbacija u prisustvu degeneracije, moramo u ovakvoj situaciji napraviti linearnu kombinaciju starih degenerisanih funkcija. Na primer, umesto 2s i $2p_x$ funkcija možemo da konstruišemo dve nove talasne funkcije oblika

$$\psi_+ = \phi_s + \phi_{p_x} \quad (24.71)$$

$$\psi_- = \phi_s - \phi_{p_x}$$

Kao što smo pokazali ranije, linearne kombinacije ovog tipa znače da je centar naelektrisanja pomeren u odnosu na s funkciju (Slika 24.11). Upravo se ovakav fenomen pojavljuje u hibridizaciji. Diskutujmo sada neke tipove hibridizacije, počevši sa najpoznatijim slučajem metana, CH_4 , gde je ugljenikov atom okružen sa 4 vodonikova atoma.



Slika 24.11. Oblik talasnih funkcija dijagonalne hibridizacije (sp hibridizacije). S funkcija je pokazana isprekidanom linijom, p funkcija tačka-crta linija i funkcija koja je rezultat njihove superpozicije neprekidnom krivom. Slika jasno pokazuje kako je centar gravitacije pomeren udesno zbog superpozicije talasnih funkcija ϕ_s i ϕ_p .



Slika 24.12. Levo: raspodela gustine četiri elektrona u slučaju tetragonalne (sp^3) hibridizacije ugljenika. Desno: slika sa rastavljenim elementima radi preglednosti.



Slika 24.13. Levo: raspodela gustine tri elektrona u trigonalnoj (sp^2) hibridizaciji. Desno rastavljeni elementi radi uvida

Eksperimentalno je poznato da je ugljenikov atom smešten u centru tetrahedrona na čijim su uglovima vodonikovi atomi. Interesantno je, četiri degenerisane talasne funkcije sa glavnim kvantnim brojem $n=2$ u ugljenikovom atomu mogu da grade četiri linearne kombinacije, čiji su centri naelektrisanja pomereni u pravcu ovih četiri temena. Ako se sada podsetimo da talasne funkcije p stanja imaju oblik $f(r)x$, $f(r)y$ i $f(r)z$, možemo na elementaran način da, prateći linearne kombinacije generišemo pomeraj naelektrisanja pomenut gore:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} + \phi_{p_y} + \phi_{p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} - \phi_{p_y} - \phi_{p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} - \phi_{p_y} + \phi_{p_z})$$

(24.72)

Sa ovim novim linearnim kombinacijama, elektroni ugljenikovog atoma su »namešteni« tetrahedralnom okruženju. Svaka od četiri talasne funkcije (24.72) može učestvovati u formiranju veze sa odgovarajućim atomom vodonika (Slika 24.12). Na primer, izaberemo pravac temena 1 i označimo talasnu funkciju ψ_1 iz (24.72) u atomu ugljenika preciznije

kao ψ_{C1} i vodonikov atom sa Φ_{H1} . Slično vodonikovom molekulu, prema LCAO metodi, talasne funkcije za svaki elektron koji učestvuje u vezivanju se može napisati u obliku

$$\psi(r) = \psi_{C1}(r) + \alpha\phi_{H1}(r) \quad (24.73)$$

Kako su ugljenikov i vodonikov atom različiti, koeficijent α nije jednak 1 (nasuprot molekulu vodonika) i mora biti određen varijacionom metodom.

U ovom slučaju rukovodili smo se eksperimentalnim potvrdama koje indiciraju da su četiri vodonikova atoma smeštena na temenima tetrahedrona. Može se pitati, da li su u teorijskom tretmanu ovog problema talasne funkcije (24.27) date unapred i da li se vodonikovi atomi sami vezuju na temenima (pre existing) tetrahedrona, ili se vodonikovi atom prvo smeste na temenima tetrahedrona i onda se talasne funkcije ugljenika podese prema postojećoj situaciji. Sa tačke gledišta kvantne mehanike, takva razmatranja su suvišna. Položaj vodonikovih atoma i orijentacija talasnih funkcija uzajamno utiču jedni na druge. Celokupna konfiguracija izabrana od CH_4 molekula je takva da se minimizira ukupna energija.

Tetragonalna hibridizacija diskutovana gore, tj. uređivanje talasnih funkcija u tetrahedralnoj simetriji, nije jedino moguća forma hibridizacije u atomu ugljenika. Drugi oblici su takodje anticipirani, naime dijagonalna hibridizacija, koja se izražava talasnim funkcijama (24.71) (Slika 24.11).

U ugljeniku, moguć je i treći tip hibridizacije, triagonalna forma, u kojoj talasne funkcije s -, p_x - i p_y generišu orijentacije u tri pravca u ravni nagradjenoj pogodnom linearnom kombinacijom. Da bi smo čitaocu dali impresiju o obliku koji takva linearna kombinacija uzima, dajemo ih ovde eksplicitno (Slika 24.13).

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}(\phi_s + \sqrt{2}\phi_{p_x}) \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\phi_s + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}\right) \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\phi_s - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}\right) \end{aligned} \quad (24.74)$$

Jasno, četvrta originalna talasna funkcija p_z se ne koristi u ovim trima talasnim funkcijama. Ona igra dodatnu ulogu u hemijskom vezivanju kao što ćemo videti; razmatramo slučaj etena C_2H_4 . Ovde, dva ugljenikova atoma svaki gradi trigonalnu konfiguraciju tipa (24.73), gde za ψ_{C1} sada uzmemo ψ_2 iz (24.74). Ugljenik-ugljenik veza se gradi prvom od ovih talasnih funkcija, sa po jednim elektronom d svakog ugljenikovog atoma. Elektroni u p_z orbitali ostaju nekorisćeni; ove orbitale se mogu iskoristiti u obliku linearnih kombinacija prateći Hund-Mulliken-Bloch metod analogno vodonikovom molekulu, što dovodi do dodatne veze između dva ugljenikova atoma. Tako konačno vidimo da radimo sa dvostrukom ugljenik – ugljenik vezom (Slika 24.14).



Slika 24.14. Raspodela gustine hibridiziranih elektrona ugljenika u eten C_2H_4 . Levo, Dva ugljenikova atoma su locirana na dva čvora zajedno sa njihovim vezanim elektronima. Desno: p_z funkcija dva atoma ugljenika, koji su orijentisani normalno na ravan trigonalne veze, grade sekundarnu ugljenik-ugljenik vezu.

24.8. π elektroni benzena C_6H_6

Da bismo zaključili našu kratku ekskurziju u kvantnu mehaniku hemijskog vezivanja, tretiraćemo drugi tipičan slučaj, benzen C_6H_6 . Kako eksperimenti pokazuju ovaj molekul je planarni. Vodonikovi atomi leže u istoj ravni kao i ugljenikovi atomi koji su spojeni i grade šestočlani prsten (Slika 24.15). Ako pogledamo jedan ugljenikov atom vidimo ponovo da gradi triagonalu u odnosu na projektovani vodonikov atom i dva susedna ugljenikova atoma. Vidimo da na sasvim sličan način etenu, jedna p_z orbita po ugljenikovom atomu, sadržeći jedan elektron više. Sve takve p_z orbitale na šest raznih ugljenikovih atoma su energetske ekvivalentne. Elektron tako može biti u bilo kojoj od orbitala.



Slika 24.15. Raspodela gustine elektrona u benzenu, C_6H_6 . Levo, niz trougaonih sistema u šestočlanom prstenu benzena (σ veza). Desno, raspodela gustine π stanja, koja se grade od p_z orbitala sa šest ugljenikovih atoma.

Primenimo sada fundamentalnu ideju LCAO metode, tj. metod linearne kombinacije atomskih orbitala. Ona nam kaže da tražimo talasnu funkciju jednog elektrona u polju svih atomskih jezgara, ovde u polju šest ugljenikovih jezgara. Treba da radimo sa generalizacijom vodonikovih molekula, gde, međutim, elektroni nisu deljeni između dva već između šest raznih pozicija. Ako označimo p_z orbitalu na šest pozicija sa $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5, \pi_6$ dolazimo do talasne funkcije oblika

$$\psi = c_1\pi_1 + c_2\pi_2 + \dots + c_6\pi_6 \quad (24.75)$$

Da bi smo odredili koeficijente c_j možemo da koristimo simetriju problema. Ako pokrenemo svaki od ugljenikovih atoma jedan korak napred u prstenu, celokupno

potencijalno polje koje deluje na elektrone koje razmatrano će ostati nepromenjeno. Imamo primer rotacione simetrije, u kome potencijalno polje ostaje nepromenjeno kada molekul rotiramo za 60^0 , ili za umnožak toga, oko ose normalne na ravan molekula. Na ovom mestu možemo da koristimo rezultat Sekcije 16.1.2. Tamo je nadjeno da talasne funkcije u atomu moraju da imaju izvesnu formu kada Hamiltonijan ima rotacionu simetriju. Može se pokazati, kao koristeći diskusiju u toj sekciji, da talasna funkcija (24.75) mora biti pomnožena faktorom oblika

$$e^{2im\pi/6} \quad (24.76)$$

kada se molekul rotira za ugao od 60^0 . Ovde kvantni broj m može da uzme vrednosti $m=0,1,\dots, 5$. Relacija

$$\psi_{rotated} = e^{2im\pi/6} \psi_{nerotirano} \quad (24.77)$$

rezultira u vezi izmedju koeficijenata c_j u (24.75); pri rotaciji molekula za 60^0 talasne funkcije se permutuju medjusobno

$$\pi_2 \rightarrow \pi_1, \pi_3 \rightarrow \pi_2, \dots, \pi_1 \rightarrow \pi_6$$

Onda dobijamo iz (24.77)

$$c_1\pi_6 + c_2\pi_1 + c_3\pi_2 + \dots + c_6\pi_5 = e^{2im\pi/6} (c_1\pi_1 + c_2\pi_2 + c_3\pi_3 + \dots + c_6\pi_3) \quad (24.78)$$

Kako su talasne funkcij π_j linearno nezavisne medjusobno (24.78) se može ispuniti jedino kada važi

$$c_2 = e^{2im\pi/6} c_1, c_3 = e^{2im\pi/6} c_2, \text{ itd..} \quad (24.79)$$

Rešenje ovih jednačina je

$$c_j = e^{2im\pi/6} \quad (24.80)$$

sa kojim smo odredili koeficijente u (24.75) sa tačnošću do faktora normalizacije.

Ako proučimo rezultat ovih razmatranja, vidimo da u benzenu, nema elektrona koji su lokalizovani samo izmedju C i H atoma, i izmedju C i C atoma, već ima i elektrona koji se mogu kretati po celom molekulu. Kako fazni faktor u (24.78) predstavlja talas, svaki od π elektrona koje razmatramo može da propagira oko molekula benzena kao talas.

Metodi kvante mehanike koji su uvedi ovde, ne samo da su primenjivi na još komplikovanije molekule- oni grade osnovu kvantne teorije elektronskih stanja u čvrstim telima. Posebno, talasne funkcije elektrona u provodnim zonama kristala se mogu razmatrati kao direktna generalizacija benzenovih talasnih funkcija (24.75) i (24.80).

Problemi

24.1. Problem jona molekula vodonika se može pojednostaviti posmatrajući kretanje elektrona u jednoj dimenziji i predstavljajući privlačni potencijal jezgra sa $-\beta\delta(x-x_a)-\beta(x-x_b)$. Izračunati talasne funkcije za (dva) vezana stanja i diskutuj njihove osobine simetrije. Kako vezivna energija zavisi od rastojanja.

Napomena. Postupi kao i kod problema 9.3. Za definiciju δ funkcije vidi Appendix A.

24.2. Ponovi računanje Problema 24.1. za slučaj kada su privlačne sile β dva jezgra različite i diskutuj kako ovo utiče na raspodelu verovatnoće položaja dva elektrona.

24.3. Da bi stigli do modova π elektrona benzena, može se razmišljati o šest δ potencijala jednake β periodično uređenih. Da bi se uspostavio prsten, potrebno je u jednodimenzionalnom računju da se talasna funkcija $\psi(x)$ ponovi posle šest dužina između potencijala:

$$\psi(x+6a) = \psi(x)$$

Izračunati $\psi(x)$ i E za stanja sa $E > 0$.

Napomena: koristi Zadatak 24.1 i (24.77).