Jon molekula vodonika



Metod orbitala

***Opisuje se fizički sadržaj aproksimacije koja se primenjuje u teoriji molekula i izlažu se osnovni pojmovi metoda orbitala.***

Aproksimacija Borna-Openhajmera

 Fizika molekula se u principijelnom smislu ništa ne razlikuje od fizike atoma. Ali, pokazuje se da se Šredingerova jednačina kod najprostijeg molekula, koji se sastoji iz tri čestice, nemože rešiti analitički. Takav najprostiji sistem je jon molekula vodonika koji se sastoji od dva protona i jednog elektrona (slika gore). Sa teorijskog aspekta u fizici molekula, jon molekula vodonika igra isto takvu važnu ulogu kao i atom vodonika u atomskoj fizici. Zato je poželjno za njega imati makar približno analitičko rešenje.

Rešenje Šredingerove jednačine kod složenijih molekula je još teže. Zato se u fizici molekula koristi aproksimacija Borna-Openhajmera, zasnovana na velikoj razlici masa elektrona i jezgra atoma. Jezgra se kreću značajno sporije od elektrona i zato se stanje elektrona, praktično trenutno uspostavlja kao stacionarno stanje koje odgovara trenutnom položaju jezgara u molekulu. To znači: za određivanje elektronskih stanja u svakom momentu vremena možemo uzeti da jezgra miruju i razmatrati elektrone koji se kreću u stacionarnom polju nepokretnih jezgara. Kao rezultat se dobijaju rešenja za konkretnu strukturu molekula.

Za dvoatomske molekule struktura je određena rastojanjem između jezgara a poliatomske molekule- uzajamnim položajem jezgara. Za svaku strukturu molekula može se izračunati njegova potencijalna energija koja se može izraziti u vidu parametara koji karakterišu tu strukturu.

Kod dvoatomskih molekula se dobija kriva linija koja odražava zavisnost potencijalne energije od rastojanja između jezgara dok je kod mnogo-atomskih molekula to površ čija geometrija zavisi od nekoliko parametara. Minimum potencijalne energije odgovara ravnotežnoj strukturi molekula.

 Molekularni jon

Najprostiji od svih molekula je jon, koji se sastoji od dva identična jezgra (protona) i jednog elektrona (slika niže) . U aproksimaciji Borna-Openhajmera za jon molekula vodonika se može dobiti tačno rešenje Šredingerove jednačine.



Potencijalna energija interakcije između tri čestice je data gornjom jednačinom.

Kada izaberemo centar mase od dva protona kao referentni sistem (zbog svoje male mase elektroni ne menjaju primetno centar mase), dobićemo iz gornje slike sledeće relacije:

 jer je . Sa , možemo zameniti i sa

 i .

Šredingerova jednačina za problem tri tela je:

Sa , gde dva prva člana reprezentuju kinetičke energije jezgara a treći elektrona. Jezgra i elektron se kreću u polju

Tačno rešenje za kruti molekul

Gornja Šredingerova jednačina se ne može rešiti analitički i zato se moraju koristiti aproksimacije. Pošto je masa jezgara značajno veća od mase elektrona , njihove brzine i njihova kinetička energija je znatno manja nego kod elektrona. U prvoj aproksimaciji mi je možemo zanemariti. U toj aproksimaciji dva jezgra se nalaze na određenom rastojanju (kruti nuklearni sistem). Dakle, distancu među jezgrima , možemo uzeti u svojstvu slobodnog parametra. To znači da Šredingerovu jednačinu rešavamo za sve relevantne vrednosti To će nam dati talasne funkcije i energije elektrona plus odbojnu potencijalnu energiju između dva jezgra za svaku izabranu vrednost , tj., kao funkciju od parametra

U toj aproksimaciji Šredingerova jednačina postaje:

gde i zavise i od koordinata elektrona i jezgara.

Gornja jednačina se može rešiti na sličan način kao kod atoma vodonika. Pošto potencijalna energija nije više sferno simetrična već ima cilindičnu simetriju, pogodno je koristiti eliptičke koordinate:

 ;

gde je lokacija jezgara u žižama elipsoida sa cilindričnom simetrijom i z-osom kao osom simetrije, koja se poklapa sa linijom koja spaja jezgra (slika niže), a azimumutalni ugao oko ose molekula. U ovom slučaju zadatak je aksijalno simetričan i rešenje ne zavisi od .





U eliptičkom koordinatnom sistemu se tada talasna funkcija može razdeliti na proizvod tri nezavisne funkcije

.

 Dobijanje tačnog rešenja Šredingerove jednačine ima važan značaj za upoređivanje sa rezultatima eksperimenta i provera primene kvantne mehanike na molekule. Tačno rešenje omogućava proveru Born-Openhajmerove aproksimacije u čijim okvirima se gradi teorija složenijih molekula. Tačno rešenje u eliptičkim koordintama potpuno potvrđuje kako, primenu kvantne mehanike na molekule, tako i ispravnost Born-Openhajmerove aproksimacije. Zbog složenosti izračunavanja ovde se to izvođenje ne navodi.

Kako u atomskoj tako i u molekularnoj fizici, glavnu ulogu igraju približne metode rešavanja problema. Zato ćemo razmatrati jon molekula vodonika približnim metodom koji se naširoko primenjuje u fizici molekula.

*Kvalitativno razmatranje*

Veza u molekulskom jonu vodonika je kovalentna. Ona se javlja kao rezultat značajnog uvećanja gustine elektronskog oblaka između protona. Za veliko , (slika niže) u blizini jezgra *a,* za jednačina



prelazi u jednačinu za atom vodonika, čije jezgro se nalazi u tački *a*.

Talasnu funkciju osnovnog stanja elektrona blizu *a* označimo sa . Analogna situacija postoji blizu jegra *b*. Na taj našin talasna funkcija , koja predstavlja rešenje za jon molekula vodonika se primetno razlikuje od nule samo blizu tačaka *a* i *b*, a između tačaka *a* i *b* je praktično jednaka nuli. Nikakvo prekrivanja gustina elektronskog oblaka među protonima ne postoji. Pri približavanju protona, raspodela elektronske gustine blizu protona se menja beznačajno, a između protona elektronska gustina se značajno sada razlikuje od nule, doduše u zavisnosti od simetrije talasne funkcije .

Ako je talasna funkcija antisimetrična u odnosu na zamenu to u srednjoj tački između protona ona je jednaka nuli i pri zbližavanju protona se ne obrazuje elektronski oblak koji bi doveo do formiranja kovalentne veze.

Ukupna energija sistema se sastoji iz negativne energije veze elektrona i pozitivne energije odbijajućih, jedan od drugog protona . Za velike vrednosti , energija a Za , protoni se slivaju jedan sa drugim i sistem postaje jon helijuma , kod koga je , a . ( vodoniku sličan atom sa . Na taj način, kada imamo da a kao . Ovi podaci su dovoljni da se nacrta kvalitativno kriva zavisnosti ukupne energije od (slika niže). Ukupna energija ima minimum, koji obezbeđuje postojanje stabilnog stanja jona molekula vodonika. Kako pokazuje eksperiment, energija veze jona je , a rastojanje između protona . Pod energijom veze se podrazumeva neophodna energija za razdvajanje na i Pošto je za obrazovanje potrebno utrošiti energiju od , to je ukupna energija veze jednaka .



Metod orbitala (LCAO aproksimacija)

Jedan od približnih metoda u teoriji molekula polazi od pretpostavke da se talasna funkcija molekula može predstaviti u vidu sume ili razlike talasnih funkcija atoma, tj, linearne kombinacije atomskih orbitala atoma koji čine taj molekul.

U hemiji je prihvaćeno da se, talasna funkcija elektrona koja zavisi od kvantnih brojeva , zove ***orbitala.*** Svaka orbitala može sadržati dva elektrona sa projekcijama spinova i . Metod predstavljanja talasnih funkcija molekula u vidu sume ili razlike atomskih orbitala se naziva ***metod linearnih kombinacija atomskih orbitala (LCAO-Linear Combinations of Atomic Orbitals).*** U tom metodu se tačne molekulske orbitale zamenjuju kombinacijom odgovarajućih atomskih orbitala.

Atomske orbitale sa kojima se pravi talasna funkcija jona , su talasne funkcije osnovnih stanja i koje se odnose na atom vodonika u tačkama *a* i *b*. Pošto nemožemo praviti razliku između te dve mogućnosti moramo ih obe uzeti u obzir. Mi zato i uzimamo da je molekularna talasna funkcija linearna kombinacija atomskih. Orbitale i su po pretpostavci normirane na 1, a talasne funkcije molekula po metodi orbitala se mogu predstaviti kao:

 ili gde su simetrična i antisimetrična talasne funkcije, i normirane konstante. Pošto i talasne funkcije i moraju biti normirane na jedinicu imamo:

Integral

zavisi od prostornog prekrivanja talasnih funkcija atoma i zato se naziva ***integral prekrivanja.*** Njegova vrednost zavisi od međunuklearnog rastojanja i vrednost se menja od za do za Kod jona molekula vodonika u ravnotežnom položaju , gde je Borov radijus u atomu vodonika, .

Pošto su talasne funkcije atoma normirane na 1, iz gornje jednačine imamo da je:

 i

tj.,

.

Energija elektrona u simetričnim i antisimetričnim stanjima se računa kao:

 ,

gde je - Hamiltonijan za kruti molekul. Ne navodeći rezultate tih računanja, primetimo samo da se dobro slažu sa rezultatima eksperimenta.