

15.

Шредингерова једначина за молекуле

Главни задатак квантне хемије је наћи приближно решење нерелативистичке временски независне Шредингерове једначине $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ за молекуле, где је \hat{H} хамилтонијан за систем језгара и електрона са векторима положаја, \vec{R}_A и \vec{r}_i , редом. Означимо растојање између i -тог електрона и A -тог језгара са $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$, растојање између i -тог и j -тог електрона са $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, и растојање између A -тог и B -тог језгара са $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Хамилтонијан за N електрона и M језгара неког молекула је

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \Delta_A - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (15.1)$$

где је \hat{T}_e оператор кинетичке енергије свих електрона, \hat{T}_n оператор кинетичке енергије свих језгара, \hat{V}_{en} представља Кулоново привлачење између електрона и језгара, \hat{V}_{ee} међусобно одбијање електрона и \hat{V}_{nn} међусобно одбијање језгара.

15.1. Атомске јединице

У молекулској физици се често користе атомске јединице, са којима израз (15.1) изгледа једноставније. У атомским јединицама нумеричка вредност четири фундаменталне константе: масе електрона m_e , елементарног наелектрисања e , редуковане Планкове константе \hbar и Кулонове константе силе ($1/4\pi\epsilon_0$) једнаке су јединици.

Да бисмо видели како се ове јединице појављују на природан начин, приказаћемо прво Шредингеру једначину за атом водоника у SI систему: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$. Да би се

ова једначина приказала *бездимензионо*, заменимо x, y, z са $\lambda x', \lambda y', \lambda z'$, где λ има јединицу дужине, а x', y', z' су бездимензионе координате. Тада добијамо:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \Delta' - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \psi' = E \psi' . \quad (15.2)$$

Ако сад желимо и енергију да представимо бездимензионо преко величине $E' = E/E_h$, да би се добила бездимензиона једначина

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta' - \frac{1}{r'} \right] \psi' = E' \psi' \quad (15.3)$$

потребно је изабрати λ тако да је:

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_h . \quad (15.4)$$

Заиста, заменом (15.4) у (15.2) добија се једначина (15.3). Што се тиче дужине λ , њена се вредност може добити из једнакости (15.4):

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 . \quad (15.5)$$

Према томе, дужина λ је Боров радијус a_0 .

Енергија E_h из једнакости (15.4) једнака је приближно $4,36 \times 10^{-18} \text{ J}$ или $27,2 \text{ eV}$. E_h је атомска јединица енергије која се зове *хартри* (*hartree*, енгл.). Дужина λ из једнакости (15.5) је атомска јединица за дужину која се зове *бор* (*bohr*, енгл.) и једнака је $5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$. Однос између њих је одређен релацијама (15.4) и (15.5):

$$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} . \quad (15.6)$$

Као што видимо, енергији од 1 *а.м.* (то је скраћеница за атомску јединицу, енгл. *atomic unit*) одговара дужина од 1 *а.м.*, $m_e = 1 \text{ а.м.}$, $e = 1 \text{ а.м.}$, $\hbar = 1 \text{ а.м.}$ и $4\pi\epsilon_0 = 1 \text{ а.м.}$. Нагласимо да су јединице за дужину и за енергију *изведене* атомске јединице, а *фундаменталне* су m_e , e , \hbar и $4\pi\epsilon_0$.

У бездимензионој једначини (15.3) фигуришу релативне величине: E' која се добија када се енергија E подели са атомском јединицом енергије E_h и координате x', y', z' које се добијају када се x, y, z поделе са атомском јединицом дужине a_0 . Другим речима, једначина (15.3) је Шредингерова једначина у атомским јединицама. Решавање ове једначине за основно стање атома водоника даје енергију E' од -0.5 . E је тада једнака -0.5 hartree или -0.5 а.м.

Као што видимо, употреба атомских јединица је нешто другачија него SI јединица. На пример, атомска јединица масе је маса електрона, тако да ако нека честица има масу која је 2000 пута већа од масе електрона, то се може записати на више начина: $m = 2000 \cdot m_e$ (прецизно написано), или $m = 2000 \text{ а.м.}$ (*а.м.* значи „изражено у атомским јединицама“) када се формално постави да је $m_e = 1 \text{ а.м.}$

У табели су приказани фактори конверзије X између атомских јединица и SI јединица, тако да се SI вредност било које величине Q добија из њене *нумеричке вредности* у атомским јединицама Q' помоћу $Q = XQ'$.

| Физичка величина | Фактор конверзије X | Вредност X (SI) |
|---------------------------|-------------------------|---|
| дужина | a_0 | $5,2918 \times 10^{-11}$ m |
| маса | m_e | $9,1095 \times 10^{-31}$ kg |
| наелектрисање | e | $1,6022 \times 10^{-19}$ C |
| енергија | E_h | $4,359\,748\,2(26) \times 10^{-18}$ J |
| момент импулса | \hbar | $1,0546 \times 10^{-34}$ Js |
| електрични диполни момент | ea_0 | $8,4784 \times 10^{-30}$ Cm |
| магнетни диполни момент | $\mu_B = e\hbar / 2m_e$ | $9,2740 \times 10^{-24}$ JT ⁻¹ |
| таласна функција | $a_0^{-3/2}$ | $2,5978 \times 10^{15}$ m ^{-3/2} |
| време | $\tau_0 = \hbar / E_h$ | $2,4189 \times 10^{-17}$ s |

$$1 \text{ hartree} = E_h = 4,359\,748\,2(26) \times 10^{-18} \text{ J} = 27,211\,396\,641 \text{ eV}$$

$$1 \text{ bohr} = 0,529\,18 \text{ \AA}$$

Хамилтонијан молекула (15.1) је написан у SI систему. У атомским јединицама хамилтонијан је једноставнији:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (15.7)$$

где је M_A однос масе језгра A (m_A) према маси електрона m_e , док је Z_A атомски број језгра A .

15.2. Борн–Опенхајмерова апроксимација

Борн–Опенхајмерова (БО) апроксимација има централну улогу у квантној хемији. Будући да су електростатичке интеракције између честица које чине молекула (језгара и електрона) упоредиве по величини, а да језгра имају много веће масе од електрона, у оквиру класичног модела језгра се крећу спорије од електрона. У доброј апроксимацији може се сматрати да се електрони у молекулу крећу у пољу језгара тренутно фиксираних у одређеним положајима.¹ Када разматрамо електроне и њихова стања и енергије у оквиру те апроксимације, узимамо да је кинетичка енергија језгара у изразу (15.7) једнака нули, док се последњи члан, међусобно одбијање језгара, сматра константом. Било која константа која се додаје оператору само се сабира са својственим вредностима оператора и нема утицаја на његове својствене функције.

¹ Нисмо само могли рећи да су положаји језгара «фиксирани» – они се сматрају таквим само у временским интервалима доста мањим од периода вибрација.

Све осим \hat{T}_n у релацији (15.7) чини *електронски хамилтонијан*, тј. хамилтонијан који описује кретања N електрона у пољу M непокретних језгара:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (15.8)$$

Електронска Шредингерова једначина је тада

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = E_e(\{\vec{R}_A\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}), \quad (15.9)$$

где је електронска таласна функција Ψ_e експлицитна функција координата електрона $\{\vec{r}_i\}$, која, међутим, *параметарски* зависи и од координата језгара $\{\vec{R}_A\}$. Другачије је можемо написати као $\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$. И електронска енергија E_e параметарски зависи од координата језгара. Под параметарском зависношћу подразумевамо да је за различите распореде језгара, Ψ_e другачија функција електронских координата. Једначину (15.9) једноставније можемо писати у облику:

$$\hat{H}_e \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) = E_e(\vec{R}) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}). \quad (15.10)$$

Релације (15.8) и (15.10) представљају „електронски проблем“, другим речима решавањем електронске Шредингерове једначине се добијају електронске енергије и електронске таласне функције у зависности од положаја језгара.

Борн–Опенхајмерова апроксимација тако омогућава да се проблем описивања молекула подели на два дела: описивање електронских стања молекула и третирање кретања језгара (вибрација и ротација). Када се реши електронски проблем могуће је решити нуклеарни проблем. Наиме, нека је укупна (егзактна) Шредингерова једначина за цео молекул:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (15.11)$$

где је $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n$, а E укупна енергија молекула (осим транслационе). Ову једначину је немогуће решити аналитички. Унутар БО апроксимације укупну таласну функцију представљамо у облику производа

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \quad (15.12)$$

где је $\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ електронска таласна функција за фиксирани положај језгара, док је $\Phi(\vec{R})$ таласна функција која описује кретање (стање) језгара и зависи само од координата језгара. Оправдање за овакав облик укупне функције, тј. за то што је представљамо производом електронске и језгарне функције, лежи у спектроскопским емпиријским запажањима да се укупна енергија може представити збиром приближно независних делова: $E = E_e + E_{vib} + E_{rot}$.

Уврстимо сада таласну функцију (15.12) у егзактну једначину (15.11) користећи укупни хамилтонијан (15.7):

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) = \quad (15.13)$$

$$= E \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R})$$

Затим израчунајмо како лапласови оператори делују на производ $\Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R})$:

$$\Delta_i \left[\Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \right] = \left[\Delta_i \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{R}) \quad (15.14)$$

$$\Delta_A \left[\Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \right] = \nabla_A \cdot \nabla_A \left[\Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \right] = \quad (15.15)$$

$$= \left[\Delta_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{R}) + \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \left[\Delta_A \Phi(\vec{R}) \right] + 2 \nabla_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \nabla_A \Phi(\vec{R})$$

Из (15.13) се добија:

$$\begin{aligned} & -\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left[\nabla_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \nabla_A \Phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} (\Delta_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r})) \Phi(\vec{R}) \right] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \Delta_A \Phi(\vec{R}) \\ & - \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{R}) \\ & + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) = E \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \end{aligned} \quad (15.16)$$

Први члан $-\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left[\nabla_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \nabla_A \Phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} (\Delta_A \Psi_{\vec{R}}(\vec{r})) \Phi(\vec{R}) \right]$ садржи изводе $\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ по координатама језгара, па га у складу са БО апроксимацијом занемарујемо, посебно што се још дели са M_A ($\gg 1$). Из (15.16) се добија:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \Delta_A \Phi(\vec{R}) + \left[\hat{H}_e \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{R}) = E \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}), \quad (15.17)$$

односно:

$$\left[\hat{T}_n \Phi(\vec{R}) \right] \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) + \left[E_e(\vec{R}) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{R}) = E \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}). \quad (15.18)$$

Ако сад поделимо обе стране једнакости са $\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$, добија се на крају

$$\left[\hat{T}_n + E_e(\vec{R}) \right] \Phi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{R}). \quad (15.19)$$

Ради се о једначини која описује кретање језгара. Ефективни хамилтонијан садржи кинетичку енергију језгара, а улогу *потенцијалне енергије има електронска енергија*. Према томе, да бисмо решили (15.19) потребно је претходно решити електронски проблем (15.10) за низ положаја језгара, затим представити електронску енергију у облику неке погодне функције координата језгара и уврстити је у својствени проблем (15.19). Он се затим решава варијационом или пертурбационом методом.

Наведимо као најједноставнији пример двоатомски молекул; у првој апроксимацији, за фиксирано растојање између језгара R , добија се низ стационарних стања за електронски систем, са енергијама $E_1(R)$, $E_2(R)$, ... Затим се разматра основно стање електронског система енергије $E_1(R)$; када се мења R услед кретања језгара, електронски систем увек остаје у свом основном стању, за све вредности R . То значи да се таласна функција система моментално адаптира било којој промени R : каже се да електрони „адијабатски“ следе кретање језгара. Растојање између језгара R_e за које електронска енергија има минималну вредност назива се *равнотежно растојање*.

У већини случајева Борн-Опенхајмерова апроксимација представља добру полазну основу за третирање молекула. Њена ваљаност се доводи у питање у случајевима када енергетска разлика између различитих електронских стања није много већа од разлика између вибрационих нивоа. Тада кажемо да долази до нарушавања БО апроксимације и до тзв. неадијабатских ефеката

Ако се игде може рећи где отпочиње квантна хемија, то би можда било разматрање питања „хемијске везе“ између атома и молекула помоћу два генерална приступа: методом валентне везе и методом молекулских орбитала. Управо се разматрањем електронског проблема код молекула долази до одговора на питања како и зашто долази до хемијског везивања. Решавање електронске, као и језгарне Шредингерове једначине, остављамо за неку другу књигу.