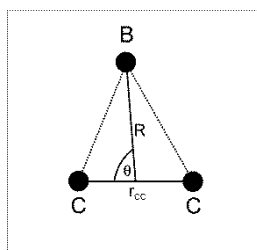


## Концепт површи потенцијалне енергије (PES, *engl*, Potential Energy Surface)

На претходном предавању смо извели нуклеарну Шредингерову једначину у оквиру Борн-Опенхајмерове (БО) апроксимације. Према БО апроксимацији, можемо дефинисати електронску Шредингерову једначину у којој фигурише електронски Хамилтонијан и у којој су нуклеарне координате „замрзнуте“ у неком положају у простору (нема померања језгара). Њеним решавањем се добијају својствене вредности – електронска енергија, и својствене функције – електронске таласне функције.

$$\hat{H}_e \Psi_{e\vec{R}}(\vec{r}) = E_e \Psi_{e\vec{R}}(\vec{r})$$

Електронска Шредингерова једначина се може решавати за било који скуп нуклеарних координата  $\{\vec{R}\}$ . Уколико се електронска енергија  $E_e$  израчуна за више положаја језгара, онда се може представити кривом или површином у функцији нуклеарних координата. На пример, за двоатомски молекул могуће је дефинисати растојање између језгара  $r$ , и ако се електронска енергија израчуна за више вредности  $r$ , добија се КРИВА електронске енергије у функцији координате  $r$ . Уколико се рачуна енергија за неки троатомски молекул који осим растојања између језгара дефинише и угао (Слика 1), ради се о унутрашњим координатама молекула, тада се може конструисати ПОВРШ електронске енергије у функцији две координате језгара. У општем случају, хиперповрш је „површ“ електронске енергије у функцији свих нуклеарних координата (у  $n$ -димензионом простору). Да бисмо је представили површином у 3Д простору, треба изабрати само две нуклеарне координате, а остале држати фиксираним (пример координата које се могу користити у том случају су две од три Ојлерове координате приказане на слици за случај молекула  $C_2B$ ). Пример површи потенцијалне енергије можете видети на Слици 2, где тачке представљају нуклеарне конфигурације за које се рачунала електронска енергија.



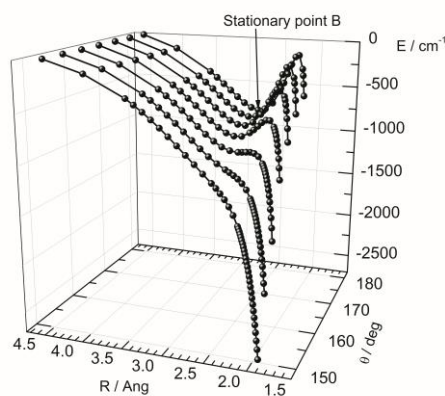
Слика 1. Унутрашње координате троатомског молекула према Ојлеру. Пример молекула  $C_2B$ .

**Стационарне тачке.** На површи потенцијалне енергије се могу приметити *минимуми* и *максимуми* (слика 2 није добар пример за то). Што се минимума тиче, њих може бити доста у случају већих молекула или кластера. Уколико је извод електронске енергије по свим нуклеарним координатама у некој тачки једнак нули ( $\partial E / \partial q_i = 0$ ), а други изводи по свим нуклеарним координатама су већи од нуле (сетите се математичке анализе), ради се о минимуму. Минимуми могу бити локални и глобални. Глобални минимум је најнижи минимум од свих минимума на хиперповрши потенцијалне енергије. Координате језгара у тој тачки одређују *равнотежни положај језгара* тог молекула у основном (најнижем) електронском стању. На пример, за молекул  $H_2O$  који смо учили још у основној школи, угао између Н-О-Н је око  $104^\circ$ , а зашто? Ради се заправо о томе да је при том углу електронска енергија најнижа, тј ради се о глобалном минимуму на површи потенцијалне енергије.

За све стационарне тачке важи да су први изводи потенцијалне енергије једнаки нули дуж свих координата ( $\partial E / \partial q_1 = \partial E / \partial q_2 = \dots = 0$ ). Осим минимума, постоји и друга врста стационарних тачки на површи које се зову *седласте тачке* (прелазна стања). Ради се о тачки која је минимум у свим правцима, осим дуж једне координате за коју је та тачка максимум (математички, први извод ће бити нула, а други извод већи од нуле за све координате осим једне за коју ће бити негативан). Подсећа на седло, па се зове седласта тачка. Она може бити максимум (прелазно стање) дуж реакционе координате, то је координата која повезује реактанте и производе реакције по најнижем енергетском путу. Њена висина у односу на енергију реактаната ће одређивати активациону енергију за одвијање поменуте реакције. Такође, за неке тачке други изводи енергије по више од једне координате су негативни, ради се о седластим тачкама вишег реда.

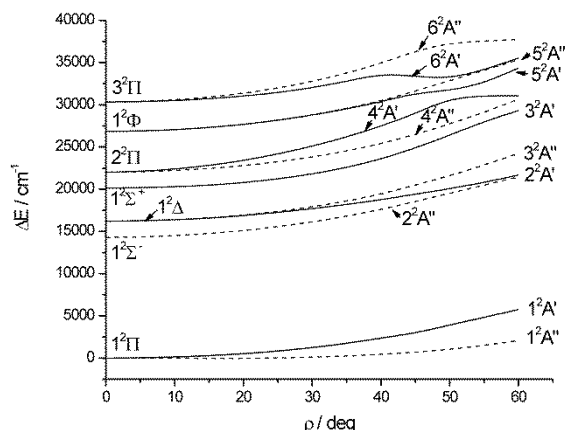
Треба само имати у виду да је електронска енергија хипотетичка, нереалистичка површина у смислу што занемарује вибрациону (и ротациону) енергију молекула. Међутим, будући да су нулте енергије вибрације сличне дуж површи, што се релативних енергија тиче оне се међусобно поништавају, тако да је површ добијена само израчунавањем електронских енергија квалитативно слична вибрационо-коригованој површи.

Оптимизација геометрије заправо је поступак којим се одређују (лоцирају) стационарне тачке на PES. Након оптимизације, обично се одређују у хармонијској апроксимацији константе силе за вибрације у хармонијској апроксимацији и хармонијске фреквенције. Уз електронске енергије добија се низ корисних информација за молекул или реакцију од интереса.



**Слика 2.** Површ потенцијалне енергије основног (најнижег) електронског стања ањона  $\text{HCN}^-$ , где је  $R$  растојање од језгра Н до центра масе  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ , а  $\theta$  упадни угао Н у односу на фрагмент  $\text{CN}^-$ .

На крају, важно је истаћи да се за неки молекул осим основног електронског стања (најнижег БО стања), могу рачунати и ексцитована (побуђена) електронска стања, такође у свакој замрзнутој нуклеарној конфигурацији језгара. Рачунање тих стања може да се одвија истовремено са рачунањем основног стања. Ексцитована стања обично имају сасвим другачије површи потенцијалне енергије од основног стања, па стога и различиту равнотежну конфигурацију језгара, тј тачку где је глобални минимум потенцијалне енергије тог стања. Пример можете видети на Слици 3.



**Слика 3.** За молекула  $C_2P$  представљене су потенцијалне криве више електронских стања. Растојања између С-С и С-Р језгара се држе фиксним (на равнотежним растојањима), док се угао између њих мења; угао  $\rho$  једнак је  $180^\circ$  – угао С-С-Р). Будући да се мења само једна унутрашња координата, добијају се КРИВЕ, а не површи. Најнижа крива одговара основном електронском стању.

Напомињем да дате примере не морате памтити, они су приказани само да би представили графички оно о чему се говори.

Теоријска хемија је у својој основи проучавање стационарних тачака на површима потенцијалних енергија, јер се осим равнотежних геометрија молекула, могу одредити вибрационе фреквенције у хармонијској апроксимацији и тиме нулта енергија вибрација, такође може се одредити реакциони пут почевши од неких реактаната до производа реакције, при чему би се енергија рачунала за читав молекулски комплекс који садржи реактанте плус производе. Будући да се рачунају енергије, може се на тај начин одредити термодинамика реакција (нпр. енергије дисоцијације, енергије изомеризације, итд). Прва потенцијална површ је рачуната 1931. године од стране Ајринга (Eyring) и Поланија (Polanyi), користећи мешавину експеримента и теорије.

Последње питање јесте зашто се површи електронских енергија зову површи потенцијалне енергије? Тј зашто се електронска енергија зове потенцијалном? Одговор можете наћи када погледате језгарну Шредингерову једначину у оквиру БО апроксимације. Ту електронска енергија (која параметарски зависи од координата језгара) игра улогу потенцијалне енергије за кретање језгара.