

Kemijske veze

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2014/2015 (zadnja inačica 28. listopada 2014.)

Pregled predavanja

Kemijske veze

Energija kohezije

Born–Oppenheimerova aproksimacija

Molekula H_2^+

Molekula H_2

Foto galerija

Klasifikacija tijela po tipovima veza

Sve veze među atomima u temeljima imaju kulonsko međudjelovanje i kvantnu mehaniku.

Međutim, elektronska struktura atoma dovodi to različitih načina međusobnog povezivanja atoma u molekule i/ili kristale (tijela), a to se onda odražava i na različita svojstva tih tvari.

Gruba podjela tvari prema svojstvima i načinu povezivanja

▶ Izolatori

- Molekularni kristali i inertni (plemeniti) plinovi
- Ionski kristali
- (Ko)valentni kristali, poluvodiči
- Kristali s vodikovom vezom

▶ Metali

- Alkalijski i srodni metali
- Prijelazni metali

Klasifikacija tijela po tipovima veza

Gruba podjela znači da su mnogi materijali na granici između dviju ili više grupa.

- ▶ Organski metali građeni su od velikih pločastih molekula unutar kojih su atomi povezani kovalentnom vezom. Veze među molekulama mogu biti metalne ili ionske ili Van der Waalsove.
- ▶ Visokotemperaturni supravodiči imaju i kovalentne i ionske veze među atomima.
- ▶ ...

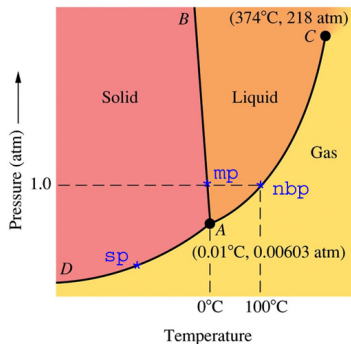
Stanje tvari

Struktura/stanje tvari općenito je određena minimumom Gibbsove energije:

$$G(T, p) = U - TS + pV$$

Možemo imati različite strukture za različite vrijednosti temperature i tlaka. To se može ilustrirati faznim dijagramom.

Fazni dijagram vode



Da bi se mogao objasniti neki fazni dijagram, nije dovoljno odrediti osnovno stanje kvantnomehaničkog problema - treba istražiti i pobuđena stanja, te njihovu degeneraciju jer oni daju entropijski doprinos Gibbsovoj energiji.

Energija kohezije

Kohezijska energija

Kohezijska energija je ukupna energija sustava uspoređena sa energijom istog broja slobodnih atoma međusobno beskonačno udaljenih.

Kohezijska energija nam govori i jačini veze među atomima u nekoj konfiguraciji sustava (razmještaju atoma).

Eksperimentalno se energija kohezije može odrediti iz **topline taljenja**, E_T , i **topline isparavanja**, E_I :

$$E_h = E_T + E_I$$

Energiju kohezije prikazivat ćemo u jedinicama eV/at (ili eV/molekuli).

Prostorne i energijske skale

Elektron koji se giba na prostornoj skali od 1 Å:

$$E_k \sim +\frac{\hbar^2}{2m_e\text{Å}^2} \sim +7.6\text{eV}$$

$$E_p \sim -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\text{Å}} \sim -14.3\text{eV}$$

Tablica podataka za elemente 11-18. u periodnom sustavu

Energije kohezije, vrste veza i rešetki za neke elemente

| | el. konfigur. | E_c (eV/at) | rešetka (prostorna grupa) | vrsta veze |
|----|---------------------------------|---------------|---------------------------|------------------|
| Na | 3s | 1.11 | BCC (229) | metalna |
| Mg | 3s ² | 1.51 | HCP (194) | metalna |
| Al | 3s ² 3p | 3.39 | FCC (225) | metalna |
| Si | 3s ² 3p ² | 4.63 | Dijamant (227) | kovalentna |
| P | 3s ² 3p ³ | 3.43 | Triklinska (2) | kovalentna |
| S | 3s ² 3p ⁴ | 2.85 | FC Ortorombska (70) | kovalentna |
| Cl | 3s ² 3p ⁵ | 1.40 | BC Ortorombska (64) | kovalentna |
| Ar | 3s ² 3p ⁶ | 0.08 | FCC (225) | Van der Waalsova |

Podaci su ekstrapolirani za 0 K i 1 atm.

Podaci o prostornim grupama se mogu naći na [Bilbao kristalografskom serveru](http://www.cryst.ehu.es/):

<http://www.cryst.ehu.es/>.

Periodni sustav elemenata

Periodic Table of the Elements

<http://chemistry.about.com>
©2012 Todd Helmenstine
About Chemistry

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------|--|-----------|--|--|--|
| 1A | | | | | | | | | | | | 8A | | | | | | | | | | | |
| 1 H 1.00794 | | | | | | | | | | | 2 He 4.002602 | | | | | | | | | | | | |
| 2A | | | | | | | | | | | | 3A | | 4A | | 5A | | 6A | | 7A | | | |
| 3 Li 6.941 | 4 Be 9.012182 | | | | | | | | | | | 5 B 10.811 | 6 C 12.0107 | 7 N 14.0067 | 8 O 15.9994 | 9 F 18.9984032 | 10 Ne 20.1797 | | | | | | |
| 11 Na 22.989769 | 12 Mg 24.3050 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.9815386 | 14 Si 28.0855 | 15 P 30.973762 | 16 S 32.065 | 17 Cl 35.453 | 18 Ar 39.948 | | | | | | |
| | | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B | | 1B | 2B | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K 39.0983 | 20 Ca 40.078 | 21 Sc 44.955912 | 22 Ti 47.867 | 23 V 50.9415 | 24 Cr 51.9961 | 25 Mn 54.938045 | 26 Fe 55.845 | 27 Co 58.933195 | 28 Ni 58.6934 | 29 Cu 63.546 | 30 Zn 65.38 | 31 Ga 69.723 | 32 Ge 72.64 | 33 As 74.92160 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.904 | 36 Kr 83.798 | | | | | | |
| 37 Rb 85.4678 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.90585 | 40 Zr 91.224 | 41 Nb 92.90638 | 42 Mo 95.96 | 43 Tc [98] | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.90550 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.8682 | 48 Cd 112.411 | 49 In 114.818 | 50 Sn 118.710 | 51 Sb 121.760 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90447 | 54 Xe 131.293 | | | | | | |
| 55 Cs 132.9054519 | 56 Ba 137.327 | 57-71 Lanthanides | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.94788 | 74 W 183.84 | 75 Re 186.207 | 76 Os 190.23 | 77 Ir 192.217 | 78 Pt 195.084 | 79 Au 196.966569 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.3833 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98040 | 84 Po [209] | 85 At [210] | 86 Rn [222] | | | | | | |
| 87 Fr [223] | 88 Ra [226] | 89-103 Actinides | 104 Rf [267] | 105 Db [268] | 106 Sg [271] | 107 Bh [272] | 108 Hs [270] | 109 Mt [278] | 110 Ds [281] | 111 Rg [280] | 112 Cn [285] | 113 Uut [284] | 114 Ff [289] | 115 Uup [288] | 116 Lv [293] | 117 Uus [294] | 118 Uuo [294] | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Lanthanides | 57 La 138.90547 | 58 Ce 140.116 | 59 Pr 140.90766 | 60 Nd 144.242 | 61 Pm [145] | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.964 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.92535 | 66 Dy 162.500 | 67 Ho 164.93032 | 68 Er 167.259 | 69 Tm 168.93421 | 70 Yb 173.054 | 71 Lu 174.9668 |
| Actinides | 89 Ac [227] | 90 Th 232.03806 | 91 Pa 231.03588 | 92 U 238.02891 | 93 Np [237] | 94 Pu [244] | 95 Am [243] | 96 Cm [247] | 97 Bk [247] | 98 Cf [251] | 99 Es [252] | 100 Fm [257] | 101 Md [258] | 102 No [259] | 103 Lr [262] |

| | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|------------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|
| Alkali Metals | Alkaline Earth | Transition Metal | Basic Metal | Semi Metal | Non Metal | Halogen | Noble Gas | Lanthanides | Actinides |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|------------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|

Energije kohezije za binarne spojeve

| Spoj | E_c (eV/at) | rešetka (prostorna g.) | veza |
|------|---------------|------------------------|--------|
| LiF | 10.74 | FCC (225) | ionska |
| NaF | 9.57 | FCC (225) | ionska |
| LiCl | 8.84 | FCC (225) | ionska |
| NaCl | 8.15 | FCC (225) | ionska |
| KCl | 7.41 | FCC (225) | ionska |
| CsCl | 6.83 | SC (221) | ionska |
| MgO | 9.85 | FCC (225) | ionska |

U literaturi se često prikazuju podaci u kJ/mol, koji su povezani s jedinicama eV/at:

$$1 \text{ eV/at} = 96.4853 \text{ kJ/mol}$$

Vrste veza

- ▶ ionska
 - $E_h \sim 5-10$ eV/at
 - Atomi s različitih strana periodnog sustava (NaCl)
- ▶ kovalentna
 - $E_h \sim 2-10$ eV/at
 - Istovrsni atomi
 - Usmjerenost i zasićenost
- ▶ metalna
 - $E_h \sim 1-5$ eV/at
 - Metali
- ▶ Van der Waalsova
 - $E_h \sim 0.01-0.1$ eV/at
 - Plemeniti plinovi, molekularni kristali
- ▶ vodikova
 - $E_h \sim 0.1-0.5$ eV
 - Voda, DNA, FH, ...

Born–Oppenheimerova aproksimacija

Born–Oppenheimerova aproksimacija

Zbog svoje male mase elektroni se gibaju puno brže nego što se gibaju ioni. \Rightarrow

- ▶ Radi se separacija gibanja elektrona od gibanja iona.
- ▶ Pretpostavka Born–Oppenheimerova aproksimacije:
Gibanje iona je adijabatska (beskonačno spora) smetnja gibanju elektrona. Elektroni se trenutačno (jako brzo) prilagođavaju položajima iona. Položaji iona su parametri u elektronskim jednadžbama gibanja, a ne kvantno-mehaničke dinamičke varijable.
- ▶ Ukupna energija elektronskog podsustava je funkcija položaja iona.
- ▶ Kvantnomehanički doprinos gibanja iona uzima u obzir ukupnu elektronsku energiju kao efektivno međudjelovanje iona.

Born–Oppenheimerova aproksimacija

Hamiltonijan:

$$H_{uk} = H_{el}(\{\vec{r}_i\}) + H_i(\{\vec{R}_a\}) + H_{int}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_a\})$$

Born–Oppenheimerova aproksimacija:

$$\begin{aligned}\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\}) &= \psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\}) \cdot \psi_i(\{\vec{R}_a\}) \\ E_{el}(\{\vec{R}_a\}) \psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\}) &= \left[H_{el}(\{\vec{r}_i\}) + H_{int}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_a\}) \right] \psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\}) \\ E_{Tot} \psi_i(\{\vec{R}_a\}) &= \left[H_i(\{\vec{R}_a\}) + E_{el}(\{\vec{R}_a\}) \right] \psi_i(\{\vec{R}_a\})\end{aligned}$$

gdje su:

$$\begin{aligned}\{\vec{r}_i\}, \quad i = 1 \dots N_{el} &= \text{elektronske koordinate} \\ \{\vec{R}_a\}, \quad a = 1 \dots N_i &= \text{ionske koordinate}\end{aligned}$$

M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457.

Tipična situacija:

- ▶ Riješiti problem gibanja elektrona u potencijalu iona.
- ▶ Pronaći onu optimalnu konfiguraciju iona koja ima minimalnu energiju $E_{el}(\{\vec{R}_a\})$.
- ▶ Odrediti ponašanje $E_{el}(\{\vec{R}_a\})$ za položaje iona oko optimalnih. Razviti $E_{el}(\{\vec{R}_a\})$ u Taylorov red oko minimuma.
- ▶ Izračunati spektar titranja iona (vibracije, fonone) oko položaja u optimalnoj konfiguraciji.
- ▶ Procijeniti efekte elektron-fononskog vezanja (neadijabatski efekti).

Molekula H_2^+

- ▶ Radi se o problemu 3 tijela
- ▶ Prema Born–Oppenheimerovoj aproksimaciji, prvi dio problema znači riješiti gibanje jednog elektrona u potencijalu koji tvore ioni. Hamiltonijan je:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \underbrace{\frac{k_e e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_a|}}_{V_a} - \underbrace{\frac{k_e e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_b|}}_{V_b} + \underbrace{\frac{k_e e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}}_{V_{ab}}$$

\vec{R}_a i \vec{R}_b su položaji jezgre (protona) a

$$k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,987 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$$

Napomena, hamiltonijan se može razložiti na dva načina:

$$H_{el} = \underbrace{H_a}_{T-V_a} - V_b + V_{ab} = \underbrace{H_b}_{T-V_b} - V_a + V_{ab}$$

- ▶ Kada su jezgre udaljene postoje dva moguća degenerirana stanja:
 - elektron je lociran oko prve jezgre
druga jezgra je bez elektrona
 - elektron je lociran oko druge jezgre
prva jezgra je bez elektrona
- ▶ Kada se dvije jezgre približe jedna drugoj, međudjelovanje elektrona i prazne jezgre dovest će do preskakanja elektrona između jezgri.

Problem rješavamo varijacijskom metodom. Varijacijska valna funkcija:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \underbrace{\psi_0(\vec{r} - \vec{R}_a)}_{|a\rangle} \pm \underbrace{\psi_0(\vec{r} - \vec{R}_b)}_{|b\rangle}$$

gdje je ψ_0 valna funkcija vodika u osnovnom stanju:

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B} \quad a_B = \frac{\hbar^2}{k_e e^2 m} = 0.529 \text{ \AA}$$

$$E_{\pm} = \frac{\langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle} = \frac{\langle a | H | a \rangle + \langle b | H | b \rangle \pm (\langle b | H | a \rangle + \langle a | H | b \rangle)}{\langle a | a \rangle + \langle b | b \rangle \pm (\langle b | a \rangle + \langle a | b \rangle)}$$

pri tome je:

$$\langle a | a \rangle = \langle b | b \rangle = 1$$

$$\langle b | a \rangle = \langle a | b \rangle \equiv S$$

$$\begin{aligned} \langle a | H | a \rangle &= \langle b | H | b \rangle = \langle a | H_a - V_b + V_{ab} | a \rangle \\ &= E_0 - \langle a | V_b | a \rangle + V_{ab} \equiv E_0 + Q \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle a | H | b \rangle &= \langle b | H | a \rangle = \langle a | H_b - V_a + V_{ab} | b \rangle \\ &= E_0 \cdot S - \langle a | V_a | b \rangle + V_{ab} \cdot S \equiv E_0 \cdot S + J \end{aligned}$$

Dakle:

$$E_{\pm} = E_0 + \frac{Q \pm J}{1 \pm S}$$

Varijacijska energija:

$$E_{\pm}(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = E_{\pm}(|\vec{R}_a - \vec{R}_b|) = E_0 + \frac{Q \pm J}{1 \pm S}$$

gdje su:

$$E_0 = -13.6 \text{ eV (Rydberg)}$$

$$S = \langle a|b \rangle$$

$$Q = V_{ab} - \langle a|V_b|a \rangle = V_{ab} - \langle b|V_a|b \rangle$$

$$J = V_{ab} S - \langle a|V_b|b \rangle = V_{ab} S - \langle b|V_a|a \rangle$$

- ▶ S je integral prekrivanja atomskih orbitala jednog i drugog stanja.

$$S = \langle a|b \rangle$$

- ▶ Q je kulonska energija međudjelovanja protona s neutralnim atomom vodikom.

$$Q = V_{ab} - \langle a|V_b|a \rangle = V_{ab} - \langle b|V_a|b \rangle$$

Ako elektron ne bi preskakao između jezgri, nego bio lokaliziran na samoj jednoj jezgri, elektronska energija bi bila:

$$E_I = E_0 + Q$$

- ▶ J je **energija izmjene** koja dovodi do preskakanja elektrona s jedne jezgre na drugu.

$$J = V_{ab} S - \langle a|V_b|b \rangle = V_{ab} S - \langle b|V_a|a \rangle$$

Kako izračunati matrične elemente

Za izračun matričnih elemenata pogodno je koristiti eliptički koordinatni sustav:

$$\begin{aligned}x &= \mathbf{e} \cdot \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \phi & (0 \leq \phi < 2\pi) \\y &= \mathbf{e} \cdot \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \phi & (-1 \leq \nu \leq 1) \\z &= \mathbf{e} \cdot \mu \nu & (1 \leq \mu \leq \infty)\end{aligned}$$

Žarišta elipsa su na z-osi u: $\mathbf{z}_{\pm} = \pm \mathbf{e}$. Udaljenost neke točke od žarišta je:

$$r_{\pm} = \mathbf{e}(\mu \pm \nu)$$

Volumni integral u novim koordinatama je:

$$\int dx dy dz = \mathbf{e}^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^{\infty} d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu (\mu^2 - \nu^2)$$

Pogledati: http://en.wikipedia.org/wiki/Prolate_spheroidal_coordinates

Proračun preklopnog integrala: S

Preklopni integral:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\pi a_B^3} \int d\vec{r} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{R}_a|}{a_B} - \frac{|\vec{r} - \vec{R}_b|}{a_B}\right) \\ &= \frac{1}{\pi a_B^3} \frac{R_{ab}^3}{8} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu \int_0^{2\pi} d\phi (\mu^2 - \nu^2) \exp\left(-\frac{R_{ab}}{a_B} \mu\right) \\ &= \frac{\rho^3}{4} \int_1^\infty d\mu e^{-\rho\mu} \left(2\mu^2 - \frac{2}{3}\right) \dots \\ &= \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3}\right) e^{-\rho} \end{aligned}$$

gdje su:

$$R_{ab} = |\vec{R}_a - \vec{R}_b| \quad \text{udaljenost jezgri}$$

$$\rho = \frac{R_{ab}}{a_B} \quad \text{bezdimenzionalna udaljenost jezgri}$$

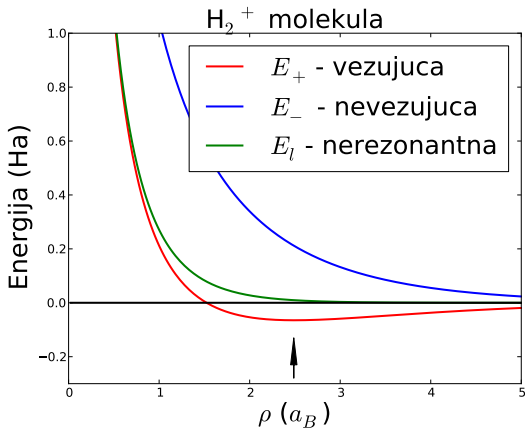
Energija molekule H_2^+

Konačni rezultat:

$$E_{\pm} = E_0 - \frac{2|E_0|}{\rho} \frac{e^{-2\rho}(1+\rho) \pm e^{-\rho}(1 - \frac{2}{3}\rho^2)}{1 \pm e^{-\rho}(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)}$$

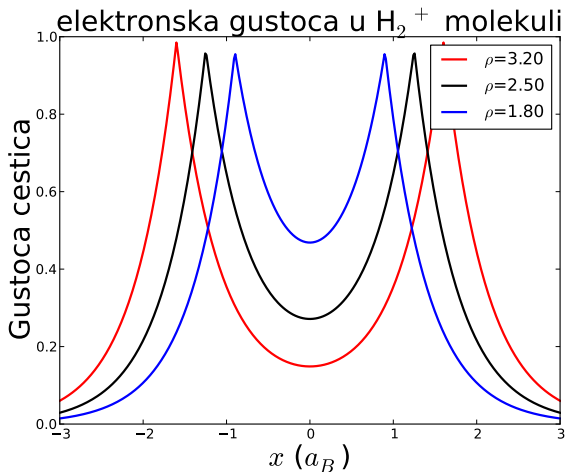
- ▶ E_+ kao funkcija udaljenosti ima minimum za $\rho \approx 2.49283$, tj. $R_{ab} = 1.319 \text{ \AA}$. (\Rightarrow vezano stanje!)
- ▶ E_- kao funkcija udaljenosti nema minimum \Rightarrow nevezujuće stanje!
- ▶ Eksperimentalna vrijednost udaljenosti jezgri u H_2^+ molekuli je $R_{ab}^{(exp)} = 1.06 \text{ \AA}$.

Energija molekule H_2^+



Energija H_2^+ kao funkcija udaljenosti među jezgrama. Energija se mjeri u odnosu na energiju vodikovog atoma u Ha (Ha = 2 Ry). Udaljenost se mjeri u a_B (Bohr radijus). Minimum energije za vezujuću orbitalu (parnu) je za $R_{min} = 2.49283 a_B = 1.319 \text{ \AA}$, što odgovara energiji kohezije od $0.064831 \text{ Ha} = 1.7634032 \text{ eV}$. Eksperimentalna vrijednost optimalne udaljenosti je $R_{ab}^{(exp)} = 1.06 \text{ \AA}$.

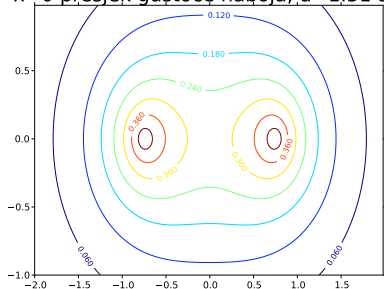
Gustoća naboja u molekuli H_2^+



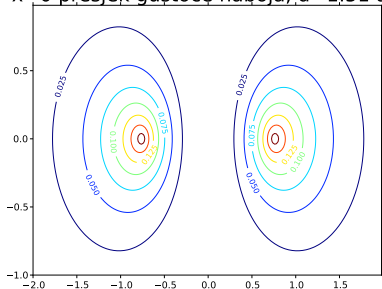
Gustoća naboja uzduž spojnice jezgri za tri različite udaljenosti među jezgrama. (Nije normirano na jedinicu!)

Gustoća naboja u molekuli H_2^+

$x=0$ presjek gustoće naboja, $d=1.51 a_B$



$x=0$ presjek gustoće naboja, $d=1.51 a_B$



Gustoća naboja u ravnini koja sadrži spojnicu između jezgri za vezujuće i nevezujuće stanje. (Nije normirano na jedinicu!)

$$E_{\pm}(\rho) = E_0 - \frac{2|E_0|}{\rho} \frac{e^{-2\rho}(1+\rho) \pm e^{-\rho}(1 - \frac{2}{3}\rho^2)}{1 \pm e^{-\rho}(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)}$$

- ▶ Kulonska energija međudjelovanja Q trne s udaljenošću kao

$$Q \sim e^{-2\rho}$$

- ▶ Kulonsko međudjelovanje jezgri zasjenjeno je elektronskim oblakom. Dužina zasjenjenja je $a_B/2$.
- ▶ Kod malih udaljenosti ($\rho \rightarrow 0$) ne postoji zasjenjenje te dolazi do divergencije međudjelovanja.
- ▶ Energija preskakanja i integral prekrivanja, S i J , eksponencijalno trnu s udaljenošću:

$$S, J \sim e^{-\rho}$$

Na većim udaljenostima energija međudjelovanja eksponencijalno trne:

$$E_{\pm} \sim E_0 - \frac{4|E_0|}{3} \rho e^{-\rho}$$

- ▶ To je pogrešan rezultat. On je posljedica nedovoljno dobrog izbora varijacijske valne funkcije.
- ▶ Varijacijska valna funkcija odgovara osnovnom stanju vodika i ne uzima u obzir mogućnost polarizacije atoma.
- ▶ Da bi se dobili efekti polarizacije atoma moraju se uzeti u obzir i pobuđena stanja.

$$\psi_0 \rightarrow \alpha \psi_0 + \sum_n \beta_n \psi_n$$

Pojednostavljeni izvod utjecaja polarizacije

- ▶ Na većim udaljenostima pozitivna jezgra polarizira neutralni atom, a električni dipolni moment je proporcionalan električnom polju:

$$\vec{p} = \alpha_H \vec{E}(|\vec{R}_a - \vec{R}_b|)$$

- ▶ Inducirani dipol međudjeluje s električnim poljem, a energija međudjelovanja je:

$$\begin{aligned} U(|\vec{R}_a - \vec{R}_b|) &= -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\alpha_H \vec{E}^2 \\ &= -\frac{\alpha_H k_e^2 e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|^4} \end{aligned}$$

Energija međudjelovanja opada kao $|\vec{R}_a - \vec{R}_b|^{-4}$ s udaljenošću, a ne eksponencijalno.

Energija međudjelovanja vodikovog atoma s vanjskim poljem

Ako je druga jezgra dovoljno daleka od neutralnog atoma, tada je njihova energija međudjelovanja:

$$\begin{aligned}H_{int} = V_{ab} - V(|\vec{r} - \vec{R}_b|) &= V_{ab} - V(|\vec{r} - \vec{R}_a + \vec{R}_a - \vec{R}_b|) \\ &\approx V_{ab} - V_{ab} + k_e e^2 \frac{(\vec{r} - \vec{R}_a) \cdot (\vec{R}_a - \vec{R}_b)}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|^3} \\ &= -\vec{p} \cdot \vec{E}\end{aligned}$$

gdje je:

$$\vec{p} = -e(\vec{r} - \vec{R}_a)$$

operator dipolnog momenta, a \vec{E} je električno polje koje stvara druga jezgra u području atoma.

Polarizabilnost

Energija međudjelovanja će polarizirati osnovno stanje:

$$|0\rangle \rightarrow |\psi_0\rangle = |0\rangle - \sum_{n \neq 0} |n\rangle \frac{\langle n|H_{int}|0\rangle}{E_n - E_0}$$

Izračunavamo srednju vrijednost dipolnog momenta u osnovnom stanju:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \vec{p} | \psi_0 \rangle &= \overbrace{\langle 0 | \vec{p} | 0 \rangle}^{=0} \\ &\quad - \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} [\langle 0 | \vec{p} | n \rangle \langle n | H_{int} | 0 \rangle + \langle 0 | H_{int} | n \rangle \langle n | \vec{p} | 0 \rangle] \end{aligned}$$

pa je:

$$\langle p_i \rangle = \sum_j \alpha_{ij} E_j$$

gdje je:

$$\alpha_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} [\langle 0 | p_i | n \rangle \langle n | p_j | 0 \rangle + \langle 0 | p_j | n \rangle \langle n | p_i | 0 \rangle]$$

polarizabilnost atoma. Dobiveni rezultat za α_{ij} vrijedi općenito!

Polarizabilnost vodikovog atoma

Uzimamo u obzir samo najniža pobuđena stanja koja daju rezultat različit od nule. To su $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$, i $|2p_z\rangle$ za koje vrijedi:

$$\langle 1s|p_i|2p_j\rangle = \langle 0|p_i|2p_i\rangle \delta_{ij}$$

Dakle $\langle 1s|p_x|2p_z\rangle = 0$. ($|1s\rangle$ je osnovno stanje $|0\rangle$). \Rightarrow

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} 2 \frac{|\langle 2p_z|p_z|1s\rangle|^2}{E_{2p} - E_{1s}} = \delta_{ij} 1.48 \frac{(a_B e)^2}{|E_0|}$$

Konačni izraz za energiju međudjelovanja jezgre i neutralnog vodikovog atoma u granici velikih udaljenosti je:

$$E_{el} = -5.92|E_0| \left(\frac{a_B}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \right)^4$$

- ▶ Na malim udaljenostima preskakanje elektrona, J , dovodi do efektivnog privlačenja među jezgrama.
- ▶ Na većim udaljenostima postoji privlačenje koje dolazi od polarizacije atoma (Van der Waalsova sila).
- ▶ Na jako malim udaljenostima privlačenje prelazi u odbijanje što je rezultat kulonskog odbijanja jezgri koje elektron ne uspijeva zasjeniti.

Molekula H₂

Kada se promatraju višeelektronski sustavi potrebno je voditi računa o spinu čestica.

- ▶ Dva elektrona mogu tvoriti spinsko stanje $S=0$ (singlet):

$$|\text{singlet}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle)$$

- ▶ ili spinsko stanje $S=1$ (triplet):

$$|\text{triplet}\rangle = \begin{cases} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle) \\ |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \end{cases}$$

Napomena: Singletno je stanje antisimetrično, a tripletno stanje simetrično na zamjenu spinskih koordinata.

Kada su atomi dovoljno daleko, elektroni se mogu nalaziti u 4 različita stanja:

- ▶ $|\psi_a(\uparrow) \rangle > |\psi_b(\downarrow) \rangle >$
(dva neutralna vodika različitih spinova)
- ▶ $|\psi_b(\uparrow) \rangle > |\psi_a(\downarrow) \rangle >$
(dva neutralna vodika koji su zamijenili spinove)
- ▶ $|\psi_a(\uparrow) \rangle > |\psi_a(\downarrow) \rangle >$
(ionsko stanje, prva jezgra ima oba elektrona)
- ▶ $|\psi_b(\uparrow) \rangle > |\psi_b(\downarrow) \rangle >$
(ionsko stanje, druga jezgra ima oba elektrona)

Heitler-Londonova aproksimacija (1927)

U Heitler-Londonovoj aproksimaciji valna funkcija dvaju elektrona se gradi od neutralnih konfiguracija.

W. Heitler & F. London, *Zeitschrift für Physik* **44** (1927) 455

Postoje dvije moguće kombinacije:

- ▶ Simetrična kombinacija orbitalnog dijela valne funkcije;

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \uparrow_1, \downarrow_2) = [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)] \times |\text{singlet} \rangle$$

- ▶ Antisimetrična kombinacija orbitalnog dijela valne funkcije;

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \uparrow_1, \downarrow_2) = [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)] \times |\text{triplet} \rangle$$

jer ukupna valna funkcija mora biti antisimetrična.

- ▶ Kao i u slučaju H_2^+ molekule problem se može rješavati varijacijski.
- ▶ Kao varijacijske valne funkcije mogu se koristiti atomske orbitale osnovnog stanja vodika.
- ▶ Uporaba **linearnih kombinacija atomskih orbitala** kao elektronskih valnih funkcija u molekulama i tijelima poznato je kao LCAO metoda. To je situacije koju smo imali u H_2^+ .
- ▶ U HL aproksimaciji se koristi linearna kombinacija atomskih orbitala para elektrona, ne pojedinih elektrona.

Heitler-Londonova aproksimacija

Kao konačni rezultat za energiju se dobiva:

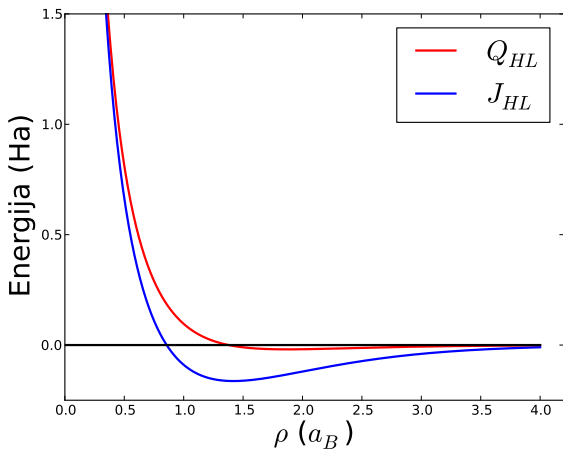
$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{Q_{HL} \pm J_{HL}}{1 \pm S^2}$$

gdje su:

$$\begin{aligned} Q_{HL} &= V_{ab} - 2 \int d\vec{r}_1 \frac{k_e e^2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_b|} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{k_e e^2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_b(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= 2Q - V_{ab} + Q'_{HL} \\ J_{HL} &= V_{ab} S^2 - 2S \int d\vec{r} \frac{k_e e^2 \psi_a(\vec{r}) \psi_b(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_b|} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{k_e e^2 \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= 2J - V_{ab} S^2 + J'_{HL} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = 2E_0 + 2 \frac{Q \pm SJ}{1 \pm S^2} - V_{ab} + \frac{Q'_{HL} \pm J'_{HL}}{1 \pm S^2}$$

Kulonsko međudjelovanje i energija izmjene u HLA

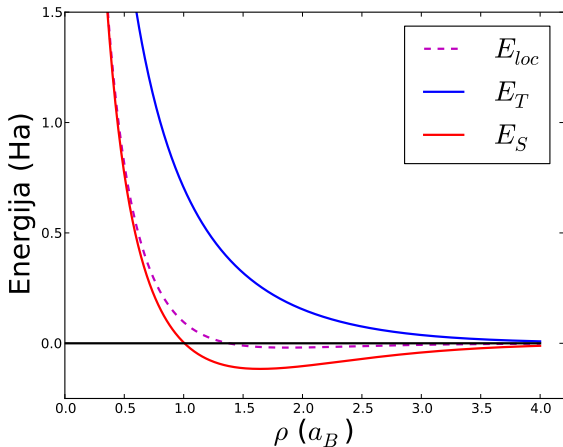


Ovisnost Q_{HL} i J_{HL} o udaljenosti među atomima.

Heitler-Londonova aproksimacija

- ▶ Energija Q_{HL} predstavlja kulonsko međudjelovanje dvaju neutralnih atoma.
- ▶ Na velikim udaljenostima Q_{HL} eksponencijalno trne s udaljenošću.
- ▶ Na malim udaljenostima elektronsko zasjenjenje jezgri nije efektivno te energija međudjelovanja divergira.
- ▶ Energija J_{HL} je energija izmjene (*exchange*) dvaju spinskih stanja.
- ▶ Energija izmjene eksponencijalno trne s udaljenošću.
- ▶ Energija J_{HL} mijenja predznak s udaljenošću.

Energija međudjelovanja vodikovih atoma u HLA



Minimum energije se dobiva za $R_{ab}^{(HL)} = 1.51 a_B = 0.80 \text{ \AA}$. Eksperimentalno izmjerena udaljenost među jezgrama $R_{ab}^{(exp)} = 1.40 a_B = 0.74 \text{ \AA}$.

Heitler-Londonova aproksimacija

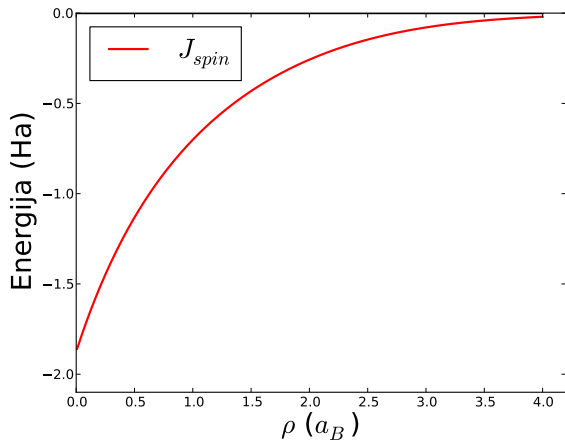
Tripletno stanje ima veću energiju od singletnog zbog povećane kinetičke energije (valna funkcija ima čvor).

Energija međudjelovanja dvaju vodikovih atoma u HL aproksimaciji može se zapisati:

$$E = 2E_0 + \frac{Q_{HL} - J_{HL} S^2}{1 - S^4} - \underbrace{2 \frac{J_{HL} - Q_{HL} S^2}{1 - S^4}}_{J_{spin}} \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{4} \right)$$

- ▶ U početnom hamiltonijanu nema spinskog međudjelovanja.
- ▶ Kao konačni rezultat se dobiva spinski ovisna energija.
- ▶ Spinsko međudjelovanje proizlazi iz energije zamjene J_{HL} .

Energija međudjelovanja spinova



Ovisnost spinskog međudjelovanja o udaljenosti atoma.

Heitler-Londonova aproksimacija

- ▶ Energija privlačenja vodikovih atoma dolazi od međusobnog izmjenjivanja elektrona.
- ▶ Za pojavu razmjene elektrona koristi se termin **rezonancija**. To je mehanizam privlačenja koji postoji u **kovalentnoj vezi**.
- ▶ U HLA zanemarene su ionske konfiguracije.
- ▶ Bolja varijacijska funkcija uzima u obzir i ionske konfiguracije.
- ▶ Tipična situacija da nema **čistih** kovalentnih veza; one uvijek uključuju u određenom postotku i ionska konfiguracije!
- ▶ Kod istovrsnih atoma, ionske konfiguracije imaju mali udio u valnoj funkciji dok kod različitih atoma to može biti i glavni doprinos.

Metoda molekularnih orbitala (MO)

- ▶ Pretpostavlja se da elektronske korelacije nisu jako velike te da je moguće elektronsku strukturu prikazati pomoću jednoelektronskih orbitala.
- ▶ Jednoelektronske orbitale se dobivaju rješavanjem Schrödingerove jednačbe na molekuli ili rešetki.
- ▶ Dobivene orbitale se popunjavaju s elektronima vodeći računa o Paulijevom principu.
- ▶ Efekti elektronskih korelacija se mogu naknadno istražiti uzimajući u obzir i kvantna stanja kada se dva elektrona nalaze na istom atomu (čvorištu) u istoj orbitali. Takove orbitale imaju dodatnu nezasjenjenu kulonsku energiju međudjelovanja.

Metoda molekularnih orbitala za H₂

Ako bi primijenili metodu molekularnih orbitala na H₂, orbitalni dio valne funkcije je:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\sim (\psi_a(\vec{r}_1) + \psi_b(\vec{r}_1))(\psi_a(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_2)) \\ &= \underbrace{[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)]}_{\text{HLA}} + \underbrace{[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)]}_{\text{ionska stanja}}\end{aligned}$$

- ▶ Ukupna valna funkcija uključuje konfiguracije koje su uzete u obzir u HL aproksimaciji ali i ionske konfiguracije.
- ▶ Zbog kulonskog odbijanja elektrona, ionske konfiguracije imaju energiju veću od neutralnih atoma
- ▶ Metoda MO daje lošiji rezultat od HLA jer se ionske konfiguracije pojavljuju s istom težinom kao i one neutralne.
- ▶ Ako se ograničenje na istu težinu ukloni dobivaju se bolji rezultati od HLA.
- ▶ Udio ionskih konfiguracija postaje sve manji što je udaljenost atoma veća.

Polarizabilnost H_2

- ▶ Kao i u slučaju H_2^+ , HLA daje pogrešno međudjelovanje za velike udaljenosti atoma.
- ▶ Razlog je isti - treba uzeti u obzir polarizabilnost atoma, odnosno pobuđena stanja u probnoj varijacijskoj funkciji.

Ako se prvi elektron giba oko a atoma, a drugi oko b atoma, Hamiltonijan se može razložiti:

$$H = H_a(\vec{r}_1) + H_b(\vec{r}_2) + \underbrace{V_{ab} - V_a(\vec{r}_2) - V_b(\vec{r}_1) + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}_{=H_{int}}$$

Polarizabilnost H₂

Ako je udaljenost među atomima dovoljno velika, energija međudjelovanja može se aproksimirati:

$$H_{int} \approx \frac{k_e}{R_{ab}^3} [(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2) - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_{ab})(\vec{p}_2 \cdot \vec{n}_{ab})] = \frac{k_e}{R_{ab}^3} \sum_{ij} A_{ij} p_1^{(i)} p_2^{(j)}$$

gdje su

$$\vec{p}_1 = -e(\vec{r}_1 - \vec{R}_a) \quad \vec{p}_2 = -e(\vec{r}_2 - \vec{R}_b) \quad \vec{n}_{ab} = \frac{\vec{R}_a - \vec{R}_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

operatori dipolnih momenata prvog i drugog atoma.

Polarizabilnost H_2

$$H_{int} \approx \frac{k_e}{R_{ab}^3} \sum_{ij} A_{ij} p_1^{(i)} p_2^{(j)}$$

Prvi red računa smetnje bit će jednak nuli:

$$\langle 0 | H_{int} | 0 \rangle$$

jer su srednje vrijednosti dipolnih momenata u osnovnom stanju jednake nuli. Drugi red računa smetnje dat će rezultat različit od nule:

$$\Delta E = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | H_{int} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0} = konst. |E_0| \left(\frac{a_B}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \right)^6$$

Energija međudjelovanja vodikovih atoma u HLA

Dobiveni rezultat ne može se ekstrapolirati na male udaljenosti kada razvoj energije međudjelovanja više nije dobar, a niti separacija hamiltonijana na nesmetani i međudjelujući dio!

- ▶ Na malim udaljenostima dolazi do odbijanja.
- ▶ Za elektronska stanja različitog spina odbijanje je kulonskog tipa.
- ▶ Za elektronska stanja istog spina postoji dodatno odbijanje zbog Paulijevog principa.

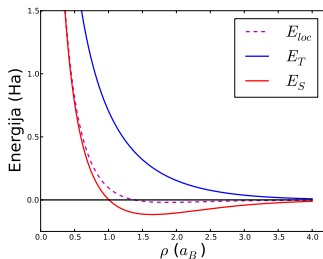
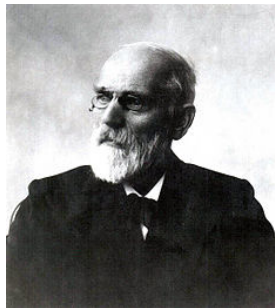


Foto galerija



Johannes Diderik van der
Waals (1837-1923)
Nizozemski fizičar



Max Born (1882–1970)
Njemačk-britanski fizičar
NN 1954
za statističku interpretacija
kvantne mehanike



Julius Robert Oppenheimer
(1904-1967)
Američki fizičar



Walter Heinrich Heitler (1904-1981)
Njemački fizičar



Fritz Wolfgang London (1900-1954)
Njemačko-američki fizičar