

468417

ION PETRE

**METODE CUANTICE
ÎN CHIMIE**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
- 1997 -**



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota 468417

Inventar CO617597

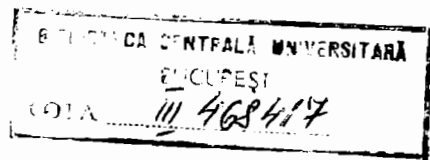
ION PETRE

**METODE CUANTICE
ÎN CHIMIE**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

Referenți științifici: Prof. dr. C-TIN CIOACĂ
Lector dr. C. STĂNESCU



B.C.U. București



C 06175 97

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 170- 4

<https://biblioteca-digitala.ro/> / <https://unibuc.ro>

CUPRINS

INTRODUCERE	5
I. METODE APROXIMATIVE DE CALCUL ÎN MECANICA CUANTICĂ	7
II. METODE EMPIRICE UTILIZATE ÎN STUDIUL SISTEMELOR	18
III. ATOMUL DE HELIU	24
IV. APROXIMAȚIA BORN - OPPENHEIMER	35
V. MOLECULA DE HIDROGEN	40
VI. METODA HARTREE - FOCK	48
VII. METODA LCAO - MO. APROXIMAȚIA HÜCKEL. APLICAȚII	69
CONCLUZII	94
BIBLIOGRAFIA	95
ANEXĂ	96

INTRODUCERE

Soției mele, Beatrice

Acest material constituie o continuare logică a ideilor expuse de autor în cadrul cursului de Mecanică Cuantică (vezi bibliografia).

Se adresează în special studenților anului IV, secția Chimie - Fizică și studenților anului II Chimie. Poate fi consultat de toți cei care doresc să se inițieze în aplicațiile elementare ale mecanicii cuantice, în particular în chimie.

Ideea de bază a autorului a fost aceea de a justifica corelația dintre fizică și chimie, precum și fundamentarea unor legități riguroase, prin metode elementare.

Considerăm principale, în acest sens, cugetările cunoscutului fizician englez P. A. M. Dirac, care scria (Proc. Roy. Soc. A123, 714, 1929): "Legile fundamentale ale fizicii, formulate riguros pe baza unui aparat matematic adecvat, sunt deja cunoscute, atât pentru fizică cât și pentru chimie. Singura dificultate apare în aplicarea lor, deoarece se obțin ecuații foarte complicate. Este de dorit să fie dezvoltate metode riguroase, simplificate, care să poată explica caracteristicile și stabilitatea sistemelor complexe, fără a se recurge la calcule extrem de dificile".

Aceste idei au constituit "crezul didactic și științific" al autorului, în întreaga sa activitate. Considerăm că utilizarea ecuațiilor cu diferențe finite (capitolul VII) este sugestivă în acest sens.

Deoarece capitolul VII este mai dificil, din punct de vedere matematic, la prima citire a acestui material, el poate fi omis. Din acest considerent, la începutul capitolului VI au fost reluate o serie de noțiuni principale, expuse și în capitolul precedent.

Eventualele observații și propuneri de îmbunătățire vor fi binevenite.

Autorul

I. METODE APROXIMATIVE DE CALCUL ÎN MECANICA CUANTICĂ

Ecuția Schrödinger, ca și alte ecuații pentru valori și funcții proprii, este rezolvabilă pentru un număr limitat de cazuri simple (atomul hidrogenoid, oscilatorul cuantic, rotatorul rigid, etc.).

În cazul unui sistem de mai multe particule (începând cu trei), se aplică o serie de metode aproximative de calcul, a căror simplă enumerare ar ocupa cel puțin o pagină. În cadrul acestui capitol, vom aborda numai două și anume: metoda variațională și metoda perturbațiilor.

a) Metoda variațională

Dacă ecuația pentru valori și funcții proprii:

$$\hat{L}\Psi = L\Psi \quad [1. 1]$$

nu poate fi rezolvată ($\hat{L}\Psi \neq L\Psi$), prin intermediul unui set (grup) de funcții $\{\Psi_j\}_{j=1,2,\dots,n}$, soluții ale unei probleme asemănătoare cu [1. 1], vom scrie funcția inițială Ψ ca o combinație liniară

$$\Psi = \sum_{j=1}^n c_j \Psi_j \quad [1. 2]$$

și vom calcula valoarea medie (\bar{L}) a operatorului \hat{L} , conform postulatului trei al mecanicii cuantice.

$$\bar{L} = \frac{\int \Psi^* \hat{L} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \xrightarrow{\text{substituim (I. 2)}} \frac{\int \sum_i c_i^* \Psi_i^* \hat{L} \sum_j c_j \Psi_j dv}{\int \sum_i c_i^* \Psi_i^* \sum_j c_j \Psi_j dv} =$$

$$= \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \Psi_i^* \hat{L} \Psi_j d\nu}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\nu} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j L_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \quad [I. 3]$$

unde am notat prin $L_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{L} \Psi_j d\nu$ [I. 4]

elementul matricial al operatorului \hat{L} , calculat prin setul dat, și

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\nu \quad [I. 5]$$

integrala de acoperire (neortogonalitate) între funcțiile Ψ_i și Ψ_j .

Evident, $0 \leq S_{ij} \leq 1$.

Obs. Asterisc (*) înseamnă complex conjugat.

Esența metodei variaționale, în cazul de față, constă în alegerea celor mai buni coeficienți de dezvoltare (c_j), astfel încât se asigură extremumul valorii

$$\bar{L} \text{ (de regulă minimul!). Aceasta este echivalent cu } \frac{\delta \bar{L}}{\delta c_j^*} = 0 \quad [I. 6]$$

Pentru a nu ne complica cu derivarea expresiei [I. 3], amintim că o

funcție raport $f = \frac{u}{v}$ are derivata în extremum $f' = \frac{u'v - uv'}{v^2} = 0$ și deci

$u'v = uv'$ sau $\frac{u}{v} = \frac{u'}{v'}$. În final,

$$f = \frac{u}{v} = \frac{u'}{v'} \text{ (în extremum).} \quad [I. 7]$$

Aplicând [I. 7] relației [I. 3], ca și cum am simplifica cu c_j^* , obținem:

$$\bar{L} = \frac{\sum_j c_j L_{ij}}{\sum_j c_j S_{ij}} \quad [I. 8]$$

Aducem la același numitor și grupăm. Rezultă:

$$\sum_{j=1}^n (L_{ij} - \bar{L}S_{ij})c_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [\text{I. 9}]$$

[I. 9] reprezintă un sistem liniar și omogen de n ecuații cu n necunoscute (coeficienții c_1, c_2, \dots, c_n). Condiția necesară și suficientă ca sistemul să aibă soluții netriviiale ($\neq 0$), este ca determinantul factorilor de multiplicare ai coeficienților c_j să fie zero, adică:

$$\begin{vmatrix} L_{11} - S_{11}\bar{L} & L_{12} - S_{12}\bar{L} & \dots & L_{1n} - S_{1n}\bar{L} \\ L_{21} - S_{21}\bar{L} & L_{22} - S_{22}\bar{L} & \dots & L_{2n} - S_{2n}\bar{L} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} - S_{n1}\bar{L} & L_{n2} - S_{n2}\bar{L} & \dots & L_{nn} - S_{nn}\bar{L} \end{vmatrix} = 0 \quad [\text{I. 10}]$$

Dacă setul $\{\Psi_i\}$ este ortonormat, adică

$$\int \Psi_i^* \Psi_j dv = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad [\text{I. 11}]^*$$

atunci [I. 10] devine:

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \bar{L} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} - \bar{L} & \dots & L_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} - \bar{L} \end{vmatrix} = 0 \quad [\text{I. 12}]$$

Dezvoltând acest determinant (sau [I. 10]), în raport cu necunoscuta \bar{L} , obținem o ecuație de gradul n în \bar{L} . Rezolvând această ecuație, cea mai mică soluție, s-o numim $\bar{L}_{(k)}$ va corespunde stării de minim a valorii medii (care include și valoarea proprie!).

Pe lângă alegerea celor mai buni coeficienți de dezvoltare c_j în [I. 2], putem varia (deriva) funcția Ψ , care poate să depindă de un parametru variabil. Ca un exemplu în acest sens, să rezolvăm următorul exercițiu.

Folosind metoda variațională, să se determine energia stării fundamentale a unei particule, aflată într-un potențial de forma:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ cx & x > 0 \quad (c = \text{const}) \end{cases} \quad [\text{I. 13}]$$

Ca funcție de undă se va folosi:

$$\Psi(x) = xe^{-ax} \quad [\text{I. 14}]$$

unde a - parametru care va fi determinat.

Se consideră cunoscută integrala [vezi I]):

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad [\text{I. 15}]$$

Obs. Această integrală se poate calcula, ușor, prin părți.

Rezolvare

Valoare medie a energiei este dată de (postulatul III)

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad \text{în cazul nostru} \quad \frac{\int_0^{\infty} xe^{-ax} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + cx \right] xe^{-ax} \cdot dx}{\int_0^{\infty} x^2 e^{-2ax} dx} =$$

$$\text{utilizând (I. 15)} \quad \frac{3c}{2a} + \frac{\hbar^2}{2m} a^2 \quad [\text{I. 16}]$$

De aici:

$$\frac{dE}{da} = -\frac{3c}{2a^2} + \frac{\hbar^2}{2m} a = 0$$

$$\text{În final} \quad -a = \left(\frac{3cm}{2\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad [\text{I. 17}]$$

Introducând [I. 17] în [I. 16], după calcule elementare, găsim energia stării fundamentale:

$$E = \frac{9}{4} \left(\frac{2\hbar^2 c^2}{3m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad [\text{I. 18}]$$

b) Metoda perturbațiilor

Această metodă se aplică stărilor excitate, perturbate (scoase din starea de echilibru), prin introducerea sistemului într-un câmp extern (electric, magnetic), sau luarea în considerație a altor factori, neglijați în prima abordare.

Examinarea, în detaliu, prin această metodă, presupune cunoașterea stărilor inițiale (simplă sau degenerată), staționare sau nestaționare. O stare este simplă dacă unei valori proprii îi corespunde o funcție proprie. Dacă unei valori proprii îi corespund mai multe funcții liniar independente, starea este degenerată.

O schemă oarecum simplificată ar fi următoarea:

Metoda perturbațiilor -	- stări staționare (constante în timp)	-	- simple - degenerate
	- stări nestaționare (dependente de timp)		

Să examinăm, separat, aceste metode:

b1. Metoda perturbațiilor pentru stări staționare nedegenerate

Deoarece principala mărime fizică care apare în această metodă este energia, vom considera cunoscute valorile proprii E_i^o și funcțiile proprii Ψ_i^o ale operatorului neperturbat \hat{H}^o (atenție la indicele zero, caracteristic dreapta sus), adică:

$$\hat{H}^o \Psi_i^o = E_i^o \Psi_i^o \quad [I. 19]$$

funcțiile proprii alcătuind un set ortonormat (vezi [I. 11]).

$$\int \Psi_i^{o*} \cdot \Psi_j^o dv = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad [I. 19']$$

Dacă sistemul este scos din starea de echilibru, operatorul asociat noii stări va fi:

$$\hat{H} = \hat{H}^o + \hat{u} \quad [I. 20]$$

unde \hat{u} - operatorul de perturbare (evident, cunoscut).

Noile valori și funcții proprii vor fi:

$$E_i = E_i^o + E_i^{(1)} \quad [I. 21]$$

$$\Psi_i = \Psi_i^o + \Psi_i^{(1)} \quad [I. 22]$$

unde: $E_i^{(1)}$ - corecția de ordinul unu la energie;

$\Psi_i^{(1)}$ - corecția corespunzătoare la funcția de undă.

Ecuția Schrödinger, pentru starea perturbată, prin analogie cu [I. 19], este următoarea:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [I. 23]$$

$$\text{sau} \quad [\hat{H}^o + \hat{u}] \cdot [\Psi_i^o + \Psi_i^{(1)}] = [E_i^o + E_i^{(1)}] \cdot [\Psi_i^o + \Psi_i^{(1)}] \quad [I. 24]$$

Dezvoltând, obținem:

$$\underbrace{\hat{u}\Psi_i^{(1)}} + \underbrace{\hat{H}^o\Psi_i^o + \hat{u}\Psi_i^o + \hat{H}^o\Psi_i^{(1)}} = \underbrace{E_i^o\Psi_i^o + E_i^{(1)}\Psi_i^o + E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)}} + \underbrace{E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)}} \quad [I. 25]$$

În [I. 25], conform [I. 19] se simplifică $\hat{H}^o\Psi_i^o = E_i^o\Psi_i^o$. De asemenea, se neglijează produsele în $\hat{u}\Psi_i^{(1)}$ și $E_i^{(1)}\Psi_i^{(1)}$ care reprezintă produse de corecții, care sunt mici în comparație cu ceilalți termeni (infiniți mici de ordinul doi în matematică). Rămâne:

$$\hat{u}\Psi_i^o + \hat{H}^o\Psi_i^{(1)} = E_i^{(o)}\Psi_i^{(1)} + E_i^{(1)}\Psi_i^o \quad [I. 26]$$

Corecția la funcție $\Psi_i^{(1)}$ o vom dezvolta pe setul ortonormat, neperturbat $\{\Psi_j^o\}_{j=1,2,\dots,n}$ (a se vedea și [I. 2]), considerat cunoscut

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^n c_j \Psi_j^o \quad [I. 27]$$

Introducem [I. 27] în [I. 26] și ținem seama de faptul că $\hat{H}^o \Psi_j^o = E_j^o \Psi_j^o$ (echivalentă cu [I. 19]). Se obține

$$\hat{u} \Psi_i^o + \sum_{j=1}^n c_j E_j^o \Psi_j^o = E_i^o \sum_{j=1}^n c_j \Psi_j^o + E_i^{(1)} \Psi_i^o \quad [I. 28]$$

Această egalitate o înmulțim la stânga cu o funcție din set Ψ_k^{o*} și apoi integrăm (acest procedeu are un înalt grad de repetabilitate în mecanica cuantică).

Rezultă (se va ține seama de [I. 19']):

$$\int \Psi_k^{o*} \hat{u} \Psi_i^o dv + \sum_{j=1}^n c_j E_j^o \delta_{kj} = \sum E_i^o c_j \delta_{kj} + E_i^{(1)} \delta_{ki} \quad [I. 29]$$

Vom nota:

$$U_{ki} = \int \Psi_k^{o*} \hat{u} \Psi_i^o dv \quad [I. 30]$$

Acesta reprezentând elementul matricial al operatorului de perturbare, calculat cu funcțiile neperturbate.

Cu aceste observații, egalitatea [I. 29] devine:

$$U_{ki} + c_k E_k^o = E_i^o c_k + E_i^{(1)} \cdot \delta_{ki} \quad [I. 31]$$

Dacă $i = k$, atunci:

$$E_i^{(1)} = U_{ii} = \int \Psi_i^{o*} \hat{u} \Psi_i^o dv \quad [I. 32]$$

Concluzia. Prima corecție la energie a nivelului i este egală cu valoarea medie a operatorului de perturbare, calculată cu funcțiile neperturbate $\{\Psi_i^o\}$.

Pentru $i \neq k$, din [I. 31], găsim ($\delta_{ki} = 0$)

$$c_k = \frac{U_{ki}}{E_i^o - E_k^o} \quad [I. 33]$$

Introducând coeficienții de dezvoltare [I. 33] în [I. 27], obținem corecția la funcția de undă

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{j=1}^n \frac{U_{ij}}{E_i^o - E_j^o} \Psi_j^o \quad [I. 34]$$

asteriscul (virgula de la sumă) având semnificația că se omite $i = j$ (în acest caz numitorul ar fi zero!).

Evident, se pot calcula corecții de ordin superior, doi ($E_i^{(2)}$) sau trei ($E_i^{(3)}$) la energie sau la funcția de undă .

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^o + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)} \\ \Psi_i &= \Psi_i^o + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \Psi_i^{(3)} \end{aligned} \quad [1. 35]$$

repetând procedeul indicat mai înainte.

Fără demonstrație, redăm corecțiile de ordinul doi și trei ale energiei [*].

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \sum_{j=1}^n \frac{U_{ij} \cdot U_{ji}}{E_i^o - E_j^o} \\ E_i^{(3)} &= \sum_{\substack{j=1 \\ k=1}}^n \frac{U_{ij} U_{jk} U_{ki}}{(E_i^o - E_j^o)(E_i^o - E_k^o)} - U_{ii} \sum_{j=1}^n \frac{U_{ij} \cdot U_{ji}}{(E_i^o - E_j^o)^2} \end{aligned} \quad [1. 36]$$

b2. Metoda perturbațiilor pentru stări staționare degenerate

Vom considera că operatorului neperturbat \hat{H}^o îi corespunde valoarea proprie a stării i , să o numim E_i^o . Acesteia îi sunt asociate funcțiile proprii Ψ_{ij}^o cu $j = 1, 2 \dots n$, adică starea este degenerată, ordinul de degenerare fiind

$$n. \text{ În acest caz } \quad \hat{H}^o \Psi_{ij}^o = E_i^o \Psi_{ij}^o \quad (j = 1, 2 \dots n) \quad [1. 37]$$

Evident, funcțiile proprii alcătuiesc un set ortonormat

$$\int \Psi_{ij}^{o*} \cdot \Psi_{ik}^o dv = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & j = k \\ 0 & j \neq k \end{cases} \quad [1. 38]$$

Dacă sistemul este perturbat (operatorul de excitare fiind \hat{u}), atunci (vezi cazul precedent):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^o + \hat{u} \\ E_i &= E_i^o + E_i^{(1)} \end{aligned} \quad [1. 39]$$

[*] Landau, L. D. - Kvantovaia Mehanika M - 1975

Funcția de undă corespunzătoare acestei stări o vom dezvolta pe funcțiile neperturbate asociate nivelului i

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o \quad [I. 40]$$

Substituim [I. 39] și [I. 40] în ecuația Schrödinger, pentru stări excitate

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad [I. 41]$$

Se obține

$$\hat{H}^o \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o + \hat{u} \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o = E_i^o \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o + E_i^{(1)} \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o \quad [I. 42]$$

Primul termen din stânga devine:

$$\hat{H}^o \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o = \sum_{j=1}^n c_{ij} \hat{H}^o \Psi_{ij}^o = \sum_{j=1}^n c_{ij} E_i^o \Psi_{ij}^o$$

El se simplifică cu primul din dreapta, în conformitate cu [I. 37].

Rămâne

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \hat{u} \Psi_{ij}^o = E_i^{(1)} \sum_{j=1}^n c_{ij} \Psi_{ij}^o \quad [I. 43]$$

Înmulțim [I. 43] la stânga cu Ψ_{ik}^{o*} (funcție din grup) și integrăm. Rezultă

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \int \Psi_{ik}^{o*} \hat{u} \Psi_{ij}^o dv = \sum_{j=1}^n E_i^{(1)} c_{ij} \int \Psi_{ik}^{o*} \Psi_{ij}^o = E_i^{(1)} \sum_{j=1}^n c_{ij} \delta_{kj} = E_i^{(1)} c_{ik} \quad [I. 44]$$

Vom nota (vezi și [I. 4]) prin

$$U_{kj} = \int \Psi_{ik}^{o*} \hat{u} \Psi_{ij}^o dv \quad [I. 45]$$

elementul matricial al operatorului de perturbare (\hat{u}), calculat în starea i , prin funcțiile neperturbate (Ψ_{ij}^o). Trecând totul într-o parte, din [I. 44] obținem:

$$\sum_{j=1}^n [U_{kj} - E_i^{(1)} \cdot \delta_{jk}] c_{ij} = 0 \quad [I. 46]$$

$k = 1, 2 \dots n$, $i =$ ordinul stării

[I. 46] reprezintă un sistem liniar și omogen de n ecuații cu n necunoscute (coeficienții c_n). Condiția ca sistemul să aibă soluții diferite de zero (se repetă raționamentul [I. 9]) este ca determinantul

$$\begin{vmatrix} U_{11} - E_i^{(1)} & U_{12} & U_{1n} \\ U_{21} & U_{22} - E_i^{(1)} & U_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{n1} & U_{n2} & U_{nn} - E_i^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad [\text{I. 47}]$$

Dezvoltând acest determinant, găsim o ecuație de gradul n în necunoscuta $E_i^{(1)}$, de tipul

$$(-1)^n \cdot [E_i^{(1)}]^n - (-1)^{n-1} (U_{11} + U_{22} + \dots + U_{nn}) [E_i^{(1)}]^{n-1} \dots = 0 \quad [\text{I. 48}]$$

Rezolvarea acestei ecuații (numită și seculară, deoarece a apărut prima dată în astronomie) conduce la soluții de tipul

$$E_{i,1}^{(1)}, E_{i,2}^{(1)}, \dots$$

Dacă soluțiile sunt distincte (diferite), atunci vom avea

$$E_{i,1}^{(1)}, E_{i,2}^{(1)}, \dots, E_{i,n}^{(1)} \quad [\text{I. 49}]$$

Substituind aceste valori în cea de-a doua relație [I. 39], obținem pentru energia E_i , n valori diferite. În acest caz, degenerarea dispare total (n nivele cu n funcții).

Dacă apar soluții multiple (de exemplu $E_{i,p}^{(1)} = E_{i,p+1}^{(1)}$), atunci degenerarea dispare parțial, deoarece valorii E_i^o în [I. 39] se adaugă aceeași mărime.

În cazul efectului Stark, pentru atomul de hidrogen ($i = 2, n = 4$), aflat într-un câmp electric de intensitate \mathcal{E} (îndreptat în lungul axei oz), într-o primă aproximație, degenerarea dispare parțial [*]. Efectuând calculele din [I.47], rezultă:

[*] I. Petre, *Culegere de probleme*, I. P. B., 1985.

$$E_2^{\circ} \equiv \equiv \equiv \equiv$$

În absența câmpului electric

$$E_2^{\circ} \begin{array}{c} \text{---} \\ \updownarrow 3ea_0 \frac{\hbar}{\epsilon} \\ \text{---} \\ \updownarrow 3ea_0 \frac{\hbar}{\epsilon} \\ \text{---} \end{array}$$

În prezența câmpului electric .

Se vede că scindarea este proporțională cu intensitatea câmpului electric (e - sarcina electronului, a_0 - prima rază Bohr), două nivele rămânând nescindate. Deci degenerarea dispare parțial, nivelele fiind:

$$E_2^{\circ}, E_2^{\circ}, E_2^{\circ} + \frac{3e}{a_0}, E_2^{\circ} - \frac{3e}{a_0}$$

În prezența unui câmp electric puternic, folosind pe lângă funcțiile fundamentale ale nivelului doi și pe cele ale nivelelor apropiate (unu și trei), autorul [*] a demonstrat scindarea totală a nivelului energetic E_1° . Această scindare este proporțională cu pătratul intensității câmpului electric extern, fapt confirmat experimental.

[*] I. Petre, C. Cioacă, *Bul. Inst. Politehnic București.*, XLI - 1979, 3 (15 - 17)

II. METODE EMPIRICE FOLOSITE ÎN STUDIUL ATOMILOR

Pe lângă metodele riguroase de calcul, pe care le folosește mecanica cuantică în studiul atomilor și moleculelor, adeseori pot fi utilizate, cu succes, o serie de relații empirice, "rodul ingeniozității spiritului uman".

În continuare, vom expune câteva din acestea.

a) Apariția într-un atom a unui electron cu un l (număr cuantic secundar) dat, se obține prin formula

$$Z = 0,17 (2l + 1)^3 \quad [\text{II. 1}]$$

Exemple

Numărul cuantic secundar	Starea	Relația [II. 1]	Numărul de ordine	Elementul
$l = 1$	p	$Z = 0,17 \times 27 = 4,59$	$Z \cong 5$	B
$l = 2$	d	$Z = 0,17 \times 125 = 21,25$	$Z \cong 21$	Sc
$l = 3$	f	$Z = 0,17 \times 34,3 = 8,31$	$Z \cong 58$	Ce
$l = 4$	g	$Z = 0,17 \times 729 = 123,93$	$Z \cong 124$	Element ipotetic

b) Numărul maxim de elemente (N) dintr-o perioadă este dat de formula:

$$N = \frac{[2n + 3 + (-1)^n]^2}{8} \quad [\text{II. 2}]$$

Exemple

$n = 1$	$N = 2$
$n = 2,3$	$N = 8$
$n = 4,5$	$N = 16$
$n = 6,7$	$N = 32$

c) Coeficienții de ecranare Slater

După cum se știe, J. Slater și alții (Clara Zener, Agnus etc.) au propus ca numărul de ordine Z , care apare în expresia energiei dintre nucleu și un electron să fie înlocuit cu un număr de ordine efectiv

$$Z^* = Z - S \quad [\text{II. 3}]$$

unde S reprezintă coeficientul de ecranare al nucleului, ecranare datorată electronilor interiori.

Pentru determinarea lui S s-a propus împărțirea electronilor atomilor în grupe (pături) n (sp), n (d), n (f) - prin intermediul unor formule complicate, se calculează acești coeficienți.

În locul relațiilor date de Slater, noi propunem două formule echivalente și anume [*]:

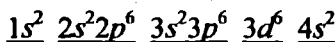
$$S_{n(sp)} = \sum_{i=1}^{n(sp)} q_i - \frac{7 + 3q_{n-1} + 13q_n}{20} \quad [\text{II. 4}]$$

$$S_{n(d),n(f)} = \sum_{i=1}^{n(d),n(f)} q_i - \frac{7 + 13q_n}{20} \quad [\text{II. 5}]$$

unde: sumele reprezintă numărul sarcinilor până la grupele $n(sp)$, $n(d)$, $n(f)$, inclusiv ale acestora; q_{n-1} este numărul sarcinilor pe $n-1$ iar q_n este numărul sarcinilor pe pătura n .

Să exemplificăm modul cum se aplică aceste formule pe câteva cazuri concrete.

Pentru atomul de Fe ($Z = 26$), distribuția electronilor pe straturi este următoarea:



Utilizând formulele [II. 4] și [II. 5], obținem

[*] I. Petre - Analele Universității 1, 143 (1970)

$$S_{1s} = 2 - \frac{7 + 3 \times 0 + 13 \times 2}{20} = 0,35$$

$$S_{3(sp)} = 18 - \frac{7 + 3 \times 8 + 13 \times 8}{20} = 11,25$$

$$S_{3(d)} = 24 - \frac{7 + 13 \times 6}{20} = 19,75$$

$$S_{4(s)} = 26 - \frac{7 + 3 \times 14 + 13 \times 2}{20} = 22,25$$

Prin relațiile propuse de noi ([II. 4], [II. 5]), calculele se fac mult mai rapid, evitându-se coeficienții fracționari introduși de Slater. În plus, pentru atomul cu un singur electron rezultă automat $S = 0$.

În cazul atomului de Sc ($Z = 21$), distribuția este

$$\underline{1s^2} \quad \underline{2s^2 2p^6} \quad \underline{3s^2 3p^6} \quad \underline{3d^1} \quad \underline{4s^2}$$

Pentru coeficienți obținem (calculăm ultimele grupe)

$$S_{3(d)} = 19 - \frac{7 + 13}{20} = 18$$

$$S_{4(s)} = 21 - \frac{7 + 3 \times 9 + 13 \times 2}{20} = 18$$

Deci, ecranarea este totală.

$$Z^* = Z - S = 3$$

În plus, se observă că nivelele energetice $(n-1)d$ și ns sunt apropiate.

Ca exemple suplimentare, sugerăm calculul coeficienților de ecranare

$[S_{4(f)}, S_{3(d)}]$ pentru Ce ($Z = 58$) cu

$$\underline{1s^2} \quad \underline{2s^2 2p^6} \quad \underline{3s^2 3p^6} \quad \underline{3d^{10}} \quad \underline{4s^2 4p^6} \quad \underline{4d^{10}} \quad \underline{4f} \quad \underline{5s^2 5p^6} \quad \underline{5d} \quad \underline{6s^2}$$

și pentru Th ($Z = 90$), având

$$\underline{1s^2} \quad \underline{2s^2 2p^6} \quad \underline{3s^2 3p^6} \quad \underline{3d^{10}} \quad \underline{4s^2 4p^6} \quad \underline{4d^{10}} \quad \underline{4f^{14}} \quad \underline{5s^2 5p^6} \quad \underline{5d^{10}} \quad \underline{5f} \quad \underline{6s^2 6p^6} \quad \underline{6d} \quad \underline{7s^2}$$

În acest caz, calculați $S_{5(f)}$ și $S_{6(d)}$. Se vor obține numere întregi (46, 56; 78, 77). Concluziile le trageți singuri.

d) Substituirea în formula energiei cuantice a electronilor atomului a numărului cuantic principal (n) cu un număr fracționar (n^*).

Rezolvând ecuația Schrödinger pentru atomul hidrogenoid ($Ze, -e$), pentru energie se obține expresia:

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad [\text{II. 6}]$$

În cazul atomului cu mai mulți electroni, numărul de ordine Z se va înlocui cu $Z^* = Z - S$, calculat mai înainte.

Rezultate mai bune se pot obține dacă numărul cuantic principal se înlocuiește cu un număr cuantic fracționar n^* . Diferența dintre aceste numere este dată în tabelul alăturat.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

[II. 7]

Deci apar diferențe începând cu $n = 4$.

e) Distribuția nivelelor energetice în cazul atomilor cu mai mulți electroni (Schema Goldanski).

Analiza spectrelor atomice, precum și modelele teoretice (de exemplu metoda Hartree - Fock), arată că energiile orbitale \mathcal{E}_j depind de numărul cuantic principal n , de sarcina nucleului Z și de numărul cuantic secundar l . Dacă efectul de ecranare exercitat de electronii interiori asupra nucleului ar fi complet, nivelele energetice ale electronilor exteriori ar fi identice cu cele ale atomului de hidrogen. Diferența, în raport cu nivelele hidrogenului, face

posibilă evaluarea directă a efectului de ecranare incompletă (efect de penetrare). De exemplu, nivelele atomului de litiu sunt situate mai jos decât nivelele corespunzătoare ale hidrogenului, diferența pentru nivelul s este mai mare decât cea a nivelului p ; cea a nivelului p este superioară nivelului d , etc.

Studiul exact, experimental și teoretic, conduce la următoarea distribuție a nivelelor energetice, pentru atomii cu mai mulți electroni.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < \\ < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d \text{ etc.} \quad [\text{II. 8}]$$

Această distribuție se reține, ușor, folosind schema empirică Goldanski de distribuție a nivelelor energetice pe o tablă de șah.

1s								
	2s							
2p		3s						
	3p		4s					
3d		4p		5s				
	4d		5p		6s			
4f		5d		6p		7s		
	5f		6d		7p		8s	
5g		6f		7d		8p		9s

[II. 9]

Distribuția nivelelor se face pe orizontală (stânga - dreapta), de sus în jos. Schema coincide cu cea de mai înainte și anume:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < \\ < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s \dots \text{ deduse riguros.}$$

f) Numărul maxim de electroni care, conform principiului lui Pauli, se poate găsi pe același substrat (caracterizat de l), este dat de

$$N = 2(2l + 1)$$

[II. 10]

Exemple

	starea	N
$l = 0$	s	2
$l = 1$	p	6
$l = 2$	d	10
$l = 3$	f	14
$l = 4$	g	18

g) Numărul maxim de electroni dintr-un strat (ordinul de degenerare) este egal cu

$$N = 2n^2$$

[II. 11]

Exemple

$n = 1$	$N = 2$
$n = 2$	$N = 8$
$n = 3$	$N = 18$
$n = 4$	$N = 32$
$n = 5$	$N = 50$
$n = 6$	$N = 72$

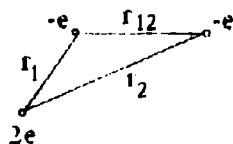
Obs. În cadrul mecanicii cuantice vechi (Bohr - Sommerfeld), ordinul de degenerare (numărul traiectoriilor posibile, corespunzătoare aceleiași energii - un cerc și $n-1$ elipse) este

$$N = n$$

III. ATOMUL DE HELIU

Energia totală, ca funcție Hamilton, a celor doi electroni ai atomului de heliu, este egală cu

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V_1 + V_2 + V_{12} \quad [\text{III.1}]$$



unde: $p = mv$ este impulsul unui electron; $V_1 = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$ este energia potențială de interacție coulombiană între primul electron și nucleu; $V_2 = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$ este energia celui de-al doilea; $V_{12} = \frac{(-e)(-e)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ este energia coulombiană de repulsie între electroni.

Deoarece $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\delta}{\delta x}$, etc., operatorul energiei totale va fi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + V_1 + V_2 + V_{12} \quad [\text{III.2}]$$

Ecuția Schrödinger, pentru stări staționare se scrie astfel:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [\text{III.3}]$$

unde: E - energia cuantică a celor doi electroni, iar

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) \quad [\text{III.4}]$$

este funcția de undă a sistemului.

În cazul când se neglijează interacția $V_{12} = 0$, substituind [III.2] în [III.3], după operații elementare, obținem

$$\Delta\Psi_1 + \Delta\Psi_2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_1 - V_2)\Psi = 0 \quad [\text{III.5}]$$

Pentru această ecuație vom încerca să separăm variabilele, adică vom scrie funcția de undă ca un produs

$$\Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) = \Psi_a(x_1, y_1, z_1) \Psi_b(x_2, y_2, z_2) \quad [\text{III.6}]$$

unde a și b vor reprezenta, se va vedea spre final, ansamblul numerelor cuantice.

Introducând [III.6] în [III.5] și împărțind cu Ψ rezultă

$$\frac{\Delta_1 \Psi_a(1)}{\Psi_a(1)} + \frac{\Delta_2 \Psi_b(2)}{\Psi_b(2)} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_1 - V_2) = 0 \quad [\text{III.7}]$$

Pe parcurs, am notat, prescurtat, [III.4], astfel

$$\Psi(1,2) = \Psi_a(1) \Psi_b(2) \quad [\text{III.4}']$$

Vom încerca să scriem energia totală ca o sumă, adică

$$E = E_a + E_b \quad [\text{III.8}]$$

Separând variabilele în [III.7], folosind pe parcurs și [III.8], găsim

$$\frac{\Delta_1 \Psi_a(1)}{\Psi_a(1)} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_a - V_1) = - \left[\frac{\Delta_2 \Psi_b(2)}{\Psi_b(2)} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_2) \right] = C \quad [\text{III.9}]'$$

unde C - constanta de separare a variabilelor

Din [III.9], rezultă

$$\Delta_1 \Psi_a(1) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - V_1) - C \right] \Psi_a(1) = 0 \quad [\text{III.10}]$$

$$\Delta_2 \Psi_b(2) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_2 - V_2) + C \right] \Psi_b(2) = 0 \quad [\text{III.11}]$$

În felul acesta s-au separat variabilele, adică s-a obținut o ecuație dependentă de x_1, y_1, z_1 , iar alta de x_2, y_2, z_2 .

Dacă

$$(1) \leftrightarrow (2)$$

$$(a) \leftrightarrow (b)$$

particulele fiind indiscernabile, atunci $C = 0$, egalitățile [III.10] și [III.11] devenind ecuații ale atomului hidrogenoid.

Din ele putem obține (vezi starea s a hidrogenului) $\Psi_a(1); \Psi_b(2) E_a; E_b$.

Relațiile [III.4'] și [III.8] ne dau funcția totală și energia sistemului.

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \Psi_a(1)\Psi_b(2) \\ E &= E_a + E_b \end{aligned} \quad \text{[III.12]}$$

Deoarece electronii sunt particule indiscernabile și datorită relațiilor de nedeterminare Heisenberg, soluție a ecuației [III.3], pentru aceeași valoare a energiei va fi și $\Psi(2,1) = \Psi_a(2)\Psi_b(1)$ [III.13]

Din funcțiile [III.4'] și [III.13], până la o constantă de multiplicare (factor de normare), putem scrie combinațiile liniare

$$\Psi_s(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \text{[III.14]}$$

$$\Psi_A(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$

cele două funcții fiind simetrice (S), respectiv antisimetrice (A), în raport cu permutarea celor electroni.

Obs. Pentru a evita confuzia cu spinul s , vom nota cele două funcții cu $\Psi_+(1,2)$ și $\Psi_-(1,2)$.

Din [III.14], rezultă

$$\begin{aligned} \Psi_+(1,2) &= \Psi_+(2,1) \\ \Psi_-(1,2) &= -\Psi_-(2,1) \end{aligned} \quad \text{[III.15]}$$

Concluzia care se desprinde din cele de mai înainte este următoarea: în absența interacției dintre particule, energia sistemului este suma energiilor părților, iar funcția de undă, ca produs, poate fi simetrică sau antisimetrică în variabilele spațiale ([III.8] și [III.15]).

Pentru atomul de heliu apar două funcții de undă corespunzătoare aceleiași energii. Apare deci o degenerare, numită degenerare de schimb.

Funcții de spin. Prin analogie cu funcțiile proprii ale operatorului proiecției momentului cinetic \hat{L}_z și anume

$\Psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ ($m = 0, \pm 1 \dots \pm l$), pentru gradul intern de libertate al electronului (să-l numim *grosso modo* rotație în jurul unei axe proprii), se introduc funcțiile de spin α și β ale căror proiecții, pe axa z , în unități \hbar , sunt $\pm \frac{1}{2}$ (vezi schema alăturată)

$$\begin{aligned} \alpha \uparrow m_{sz} &= \frac{1}{2} \\ \beta \downarrow m_{sz} &= -\frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{[III.16]}$$

Dacă se neglijează interacția spin - orbită, funcția de undă totală va fi un produs dintre funcția orbitală [$\Psi(x,y,z)$] și cea de spin (α, β), adică

$$\begin{aligned} \Psi(x,y,z) \cdot \alpha \uparrow \\ \Psi(x,y,z) \cdot \beta \downarrow \end{aligned} \quad \text{[III.17]}$$

Pentru atomul cu doi electroni, funcția ansamblului de spin va fi de forma următoare

	<u>Electron 1</u>	<u>Electron 2</u>	
$\alpha(1)\alpha(2)$	↑	↑	[III.18]
$\beta(1)\alpha(2)$	↓	↑	
$\alpha(1)\beta(2)$	↑	↓	
$\beta(1)\beta(2)$	↓	↓	

Din [III.18] putem forma o serie de combinații liniare arbitrare. În virtutea indiscernabilității electronilor, ca și în [III.14], obținem funcții de spin simetrice și antisimetrice.

m , - nr. cuantic al spinului
(proiecția pe axa z)

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & 1 \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & 0 \\ \beta(1)\beta(2) & -1 \end{cases} \quad \text{[III.19]}$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \quad 0 \quad \text{[III.20]}$$

Primul grup [III.19] corespunde spinului total $s = 1$, cu proiecțiile 1, 0, -1, adică stării de triplet, iar cel de-al doilea $s = 0$ - asociat stării de singlet (spini opuși).

Deci

	s	m_{sz}
$\uparrow\uparrow$	1	1, 0, -1
$\uparrow\downarrow$	0	0

Funcția de undă totală a celor doi electroni (spinorbitala) va fi o combinație liniară dintre [III.12], [III.19] și [III.20].

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \cdot \begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix} \quad \text{[III.21]}$$

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \text{[III.22]}$$

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \cdot \begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix} \quad \text{[III.23]}$$

$$[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \text{[III.24]}$$

Funcțiile [III.21] și [III.24] sunt simetrice, iar [III.22] și [III.23] sunt antisimetrice în raport cu permutarea celor doi electroni.

Pentru a vedea care dintre aceste funcții sunt corecte, vom examina o serie de cazuri particulare.

- Dacă $a = b$ cei doi electroni se află pe aceeași orbită spațială (au numerele cuantice n, l, m_l egale). În acest caz, conform principiului lui Pauli, spinii sunt opuși, realizându-se starea de singlet. Funcțiile [III.23] și [III.24] se anulează (vezi prima paranteză) iar [III.21] se elimină deoarece corespunde stării de triplet (funcția [III.21] cade definitiv, deoarece nu

verifică un caz particular). Singura funcție corectă este [III.22] care este antisimetrică.

– Dacă $a \neq b$, electronii se pot găsi pe orbitale spațiale diferite. În acest caz, spinii pot fi paraleli (stare de triplet) sau opuși (singlet). Cu excepția funcției [III.21] sunt posibile celelalte, adică [III.22], [III.23], [III.24].

Evident, starea de triplet va fi dată de [III.23] care este antisimetrică (în variabilele spațiale). Starea de singlet poate fi descrisă de [III.22] sau [III.24]. Pentru a vedea care este corectă vom reveni la cazul $a = b$.

Atunci [III.24] se anulează și rămâne [III.22].

Concluzia: singurele combinații liniare care descriu corect starea cuantică a atomului de heliu, sunt funcțiile de undă (spinorbitalele) de tip [III.22] și [III.23] care sunt antisimetrice.

Evident, această idee se poate generaliza și după cum se va vedea, în continuare, funcția de undă a unui sistem de n electroni se poate scrie sub forma unui determinant, numit determinant Slater (indicii a, b, \dots au fost înlocuiți cu $1, 2, \dots, n$).

Vom scrie

$$\Psi(1,2\dots n) = |\Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n)| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix}$$

[III.25]

unde: prima parte reprezintă scrierea simbolică a determinantului, prin elementele diagonalei principale (!); factorul $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ reprezintă constanta de normare.

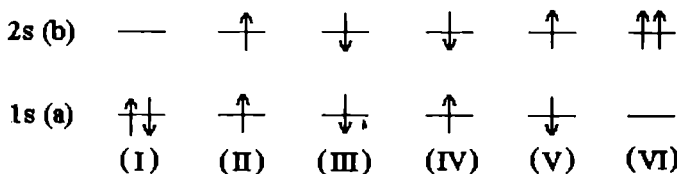
Dacă ansamblul numerelor cuantice (n, l, m_l, m_s) pentru doi electroni nu diferă, determinantul are două linii egale, ambele anulându-se [se verifică în felul acesta principiul lui Pauli]. Pentru (1) \leftrightarrow (2), se schimbă două

coloane și deci funcția este antisimetrică (se multiplică cu minus unu, care nu influențează condiția de normare).

Pentru pături închise (ansamblul de $2n$ electroni), funcția de undă (determinantul Slater) se scrie

$$\Psi(1,2\dots 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_1(n)\alpha(n) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) & \dots & \Psi_2(n)\beta(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1)\beta(1) & \Psi_n(2)\beta(2) & \dots & \Psi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad \text{[III.26]}$$

Pentru a ne convinge că [III.26] coincide cu [III.21] - [III.24], să examinăm cazurile particulare



Pentru variație, am notat stările a și b cu $1s$ ($n=1, l=0\dots$) și $2s$ ($n=2, l=0\dots$).

Din [III.26], obținem

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(1)\Psi_1(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Această formulă coincide cu [III.22] când $a = b = 1$ (!)

În cazul II, [III.26] ne conduce la

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) \\ \Psi_2(1)\beta(1) & \Psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)]$$

Această relație coincide cu [III.21], prima variantă.

Cea de-a treia stare are asociată formula

$$\Psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) \\ \Psi_2(1)\beta(1) & \Psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) [\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)]$$

adică [III.21], ultima variantă.

Celelalte stări (IV) și (V) ne conduc la

$$\Psi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) \\ \Psi_2(1)\beta(1) & \Psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) \\ \Psi_2(1)\alpha(1) & \Psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

Luând combinații liniare, stările sunt indiscernabile, de tipul

$$[\Psi_{IV} + \Psi_V] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] [\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)]$$

se obține [III.23] a doua variantă.

Dacă se ia

$$[\Psi_{IV} - \Psi_V] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] [\Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_1(2)\Psi_2(1)]$$

rezultă [III.22] cu $a \neq b$.

În sfârșit, ultima distribuție ne conduce la

$$\Psi_{VI} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_2(1)\alpha(1) & \Psi_2(2)\alpha(2) \\ \Psi_2(1)\beta(1) & \Psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_2(1)\Psi_2(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Pentru familiarizarea cu formula [III.25], prima variantă, vom scrie funcțiile de undă ale atomului de litiu, aflat în stările:

$$2s \uparrow \quad \Psi_I = |\Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_1(2)\beta(2)\Psi_2(3)\alpha(3)| =$$

$$1s \uparrow \downarrow \quad (I) \quad \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(2)\alpha(2) & \Psi_1(3)\alpha(3) \\ \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_1(2)\beta(2) & \Psi_1(3)\beta(3) \\ \Psi_2(1)\alpha(1) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \Psi_2(3)\beta(3) \end{vmatrix}$$

$$2s \downarrow \quad \Psi_{II} = |\Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_1(2)\beta(2)\Psi_2(3)\alpha(3)| = \dots$$

$$1s \uparrow \downarrow \quad (II)$$

$$2s \uparrow \downarrow \quad \Psi_{III} = |\Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_2(2)\alpha(2)\Psi_2(3)\beta(3)| = \dots$$

$$1s \uparrow \quad (III)$$

$$\begin{array}{l}
 2s \uparrow\downarrow \\
 1s \downarrow \\
 \text{(IV)}
 \end{array}
 \quad
 \Psi_{II'} = |\Psi_1(1)\beta(1)\Psi_2(2)\alpha(2)\Psi_2(3)\beta(3)| = \dots$$

cu $\Psi_1(1) = \Psi_1(r_1)$; $\Psi_2(2) = \Psi_2(r_2)$ - pentru $2s$.

Energia de schimb. Aspecte calitative

După cum s-a arătat mai înainte, în absența interacției, funcția de undă a atomului de heliu are expresia (partea spațială) (vezi [III.14]):

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad \text{[III.27]}$$

semnul minus corespunzând stării de triplet [III.23], iar plus stării de singlet [III.22]; $\frac{1}{\sqrt{2}}$ este factorul de normare.

În cadrul metodei perturbațiilor, s-a demonstrat că prima corecție la energie (în cazul nostru operatorul V_{12}) este egală cu valoare medie a operatorului de perturbare, calculată cu funcțiile neperturbate,

$$\Delta E = \int \Psi(1,2) \cdot V_{12} \cdot \Psi(1,2) dv_1 dv_2 = \quad \text{[III.28]}$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [\Psi_a^2(1)\Psi_b^2(2) \pm 2\Psi_a(1)\Psi_a(2)\Psi_b(1)\Psi_b(2) + \Psi_a^2(2)\Psi_b^2(1)] dv_1 dv_2$$

Dacă $1 \leftrightarrow 2$, atunci $r_{12} = r_{21}$, prima integrală fiind egală cu cea de a treia. Simplificând cu doi, obținem:

$$\begin{aligned}
 \Delta E = & \int \frac{(-e)\Psi_a^2(1) \cdot (-e)\Psi_b^2(2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 \pm \\
 & \pm \int \frac{(-e)\Psi_a(1)\Psi_b(1) \cdot (-e)\Psi_a(2)\Psi_b(2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 = C \pm A \quad \text{[III.29]}
 \end{aligned}$$

unde am notat prin C prima integrală și cu A pe cea de a doua.

Deoarece $\Psi^2 dv_1$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în elementul de volum dv_1 , prin extindere $-e\Psi_a^2(1)dv_1$ reprezintă densitatea de sarcină electronică în starea a .

Analog $-e\Psi_b^2(2)dv_2$.

În aceste cazuri se spune că sarcinile sunt distribuite spațial (nor electric). Aceste sarcini, extinse în spațiu, se resping conform legii lui Coulomb. (Pentru două sarcini punctiforme q_1, q_2 aflate la distanța r_{12} ,

energia electrostatică este $V_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$)

Integrala C reprezintă energia de interacție a electronilor, extinși spațial.

Cea de a doua integrală

$$A = \frac{\int (-e)\Psi_a(1)\Psi_b(1)dv_1 \cdot (-e)\Psi_a(2)\Psi_b(2)dv_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad [\text{III.30}]$$

reprezintă, prin analogie, o interacție în care electronul unu, parțial se află în starea 1 și parțial în starea 2. În mod asemănător se prezintă situația celui de-al doilea electron (cu alte cuvinte, electronii își schimbă locurile!). De aici și denumirea pentru A , și anume integrală de schimb. În fizica clasică nu avem asemenea analogie, care este consecința relațiilor Heisenberg (imposibilitatea urmării electronilor pe traiectorie).

Energia de schimb (A) are o importanță foarte mare în explicarea spectrelor atomice și mai ales în chimie.

Evident, cele două integrale sunt pozitive și o examinare mai atentă a distribuției electronice ne convinge că $A > C$.

Să vedem, în continuare, cum se interpretează formula [III.29].

– În starea de singlet ($s = 0$), funcția spinorbitală este antisimetrică în spin și simetrică (apare plus) în variabilele spațiale. Deci

$$\Delta E = C + A \quad s = 0 \quad [\text{III.31}]$$

– În starea de triplet ($s = 0$), spinorbitala este simetrică în variabilele de spin și antisimetrică în variabilele spațiale [III.23]. Apare semnul minus la funcția spațială. În acest caz

$$\Delta E = C - A \quad s = 1 \quad \text{[III.32]}$$

Energia totală va fi egală cu $E = E_a + E_b + \Delta E$ [III.33]

Dacă electronii se află pe același nivel energetic ($E_a = E_b$), starea va fi de singlet (spini opuși).

$$E = 2E_a + C + A \quad \text{[III.34]}$$

Când electronii sunt pe nivele diferite, sunt posibile două cazuri:

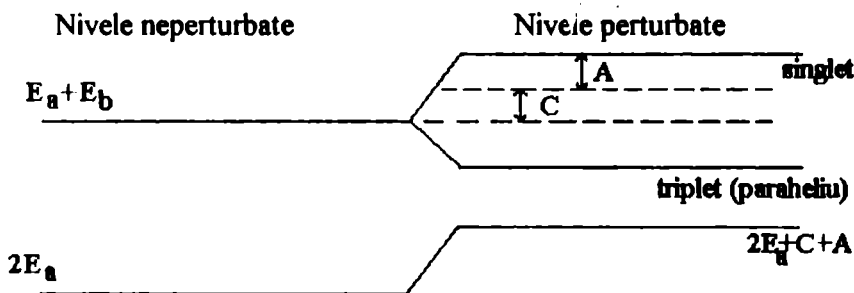
– singlet (ortoheliu) cu spini opuși

$$E = E_a + E_b + C + A \quad \text{[III.35]}$$

– triplet (paraheliu) cu spini paraleli

$$E = E_a + E_b + C - A \quad \text{[III.36]}$$

Graficul nivelelor energetice este următorul:

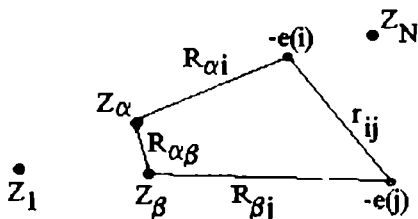


Formula [III.36] exprimă (mai exact explică) celebra regulă a lui Hund: pe nivele energetice diferite energia este mai mică atunci când spinii sunt paraleli.

IV. APROXIMAȚIA BORN - OPPENHEIMER

Mecanica cuantică permite o descriere completă a structurii electronice și a spectrelor atomilor. De asemenea ea dă răspunsuri la problemele esențiale referitoare la teoria structurii chimice și anume: a) de ce anumiți atomi se asociază în molecule stabile; b) care este structura chimică și distribuția spațială a atomilor; c) care sunt proprietățile chimice.

Pentru o moleculă formată din N atomi și n electroni (vezi figura alăturată)



energia totală se compune din: energiile cinetice ale electronilor $\left(\frac{p_i^2}{2m}\right)$ și nucleelor $\left(\frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha}\right)$; interacțiile dintre nuclee $\left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e_0^2}{R_{\alpha\beta}}\right)$, nuclee - electroni $\left(-\frac{Ze_0^2}{R_{\alpha i}}\right)$ și repulsiile electronice $\left(\frac{e_0^2}{r_{ij}}\right)$, unde $e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

Operatorul hamiltonian al moleculei (vezi postulatele mecanicii cuantice) este egal cu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha \cdot Z_\beta e_0^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e_0^2}{R_{\alpha i}} + \sum_{i>j=1}^n \frac{e_0^2}{r_{ij}} \quad [\text{IV.1}]$$

unde indicii α și β sunt asociați nucleelor cu numerele de ordine Z_α, Z_β iar i și j sunt indicii asociați electronilor.

După cum se vede, hamiltonianul [IV.1] depinde de coordonatele electronilor (i) și ale nucleelor (α). Funcția de undă a sistemului va depinde de variabilele electronilor (r) și de ale nucleelor (R). Deci $\Psi(r,R)$. În calculele practice se poate pune în evidență separarea mișcării electronilor de a nucleelor. Deoarece masele nucleelor sunt mari în raport cu masele electronilor (masa protonului - cel mai ușor nucleu, este de 1836 ori masa electronului), viteza nucleelor este mică în comparație cu a electronilor. De aceea, într-o primă aproximație, mișcarea electronilor poate fi considerată independentă de mișcarea lentă a nucleelor, presupuși practic în repaus.

Aceasta înseamnă că funcția de undă totală a unei molecule $\Psi(r,R)$, poate fi scrisă ca un produs de funcții: funcția electronică $\Psi_E(r,R)$ și cea a nucleului $\Psi_N(R)$, adică (atenție la indicii funcțiilor)

$$\Psi(r,R) = \Psi_E(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad \text{[IV.2]}$$

Obs. Coordonatele nucleelor R participă în Ψ_E ca parametri. Să vedem în ce condiții ipoteza [IV.2] este corectă.

Compunem ecuația Schrödinger pentru operatorul [IV.1] și funcția [IV.2].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

care capătă forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + V_{NN} + V_{NE} + V_{EE} \right) \Psi_E(r,R) \cdot \Psi_N(R) = E\Psi_E(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad \text{[IV.3]}$$

unde E este energia ca valoare proprie a moleculei.

Pe parcurs, pentru a scrie mai compact, am notat

$$V_{NN} = \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e_0^2}{R_{\alpha\beta}} \quad \text{- energia de repulsie a nucleelor;}$$

$$V_{NE} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e_0^2}{R_{i\alpha}} \quad \text{- energia de atracție dintre electroni și nuclee;}$$

$$V_{EE}^r = - \sum_{j>i=1}^n \frac{e_0^2}{r_{ij}} - \text{energia de repulsie dintre electroni.}$$

Atragem atenția că indicii de jos (V_{NE} , V_{NN} , V_{EE}) se referă la nucleu (N) sau electron (E) iar indicele din sumă $\left(\sum_{\alpha=1}^N \right)$ arată numărul nucleelor (N). De asemenea, reținem notația obișnuită

$$e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Operatorul \hat{H} din [IV.3] îl separăm în

$$\hat{H}_E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + V_{NE} + V_{EE} + V_{NN} \quad [\text{IV.4}]$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad [\text{IV.5}]$$

Primul include energia cinetică a electronilor, interacția acestora cu nucleele, interacția dintre electroni, precum și repulsia nucleelor. Cel de-al doilea conține energia cinetică a nucleelor.

Funcția electronică Ψ_E este funcție proprie a operatorului \hat{H}_E :

$$\hat{H}_E \Psi_E = E_E \cdot \Psi_E \quad [\text{IV.6}]$$

unde E_E este valoarea proprie a energiei electronilor, care conține energia de mișcare a celor n electroni în câmpul coulombian a N nucleee, la care se adaugă energia de interacțiune dintre nucleee. Deoarece aceasta se modifică lent, se mai numește potențial adiabatic.

Expresia operatorului gradient este următoarea:

$$\text{grad} \equiv \nabla = \vec{i} \frac{\delta}{\delta x} + \vec{j} \frac{\delta}{\delta y} + \vec{k} \frac{\delta}{\delta z} \quad [\text{IV.7}]$$

unde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sunt versorii axelor.

Laplaceanul

$$\Delta = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \quad \text{[IV.8]}$$

se poate obține din produsul scalar al operatorilor [IV.7], adică

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla \quad \text{[IV.9]}$$

De acest lucru ne putem convinge, substituind [IV.7] în [IV.9].

Am reamintit toate acestea pentru a putea efectua, corect, următorul calcul.

$$\begin{aligned} \Delta_\alpha \Psi_E \Psi_N &= \Psi_E \Delta_\alpha \Psi_N + 2 \nabla_\alpha \Psi_E \cdot \nabla_\alpha \Psi_N + \Psi_N \Delta_\alpha \Psi_E \\ \Delta_i \Psi_E \Psi_N &= \Psi_N \Delta_i \Psi_E \end{aligned} \quad \text{[IV.10]}$$

Operațiile s-au realizat ținând seama de [IV.2] și de variabilele operatorilor $\Delta_i(r)$, $\Delta_\alpha(R)$.

Cu aceste observații, egalitatea [IV.3] devine

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Psi_N \Delta_\alpha \Psi_E - \hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_E \cdot \nabla_\alpha \Psi_N \right) - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_E \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Delta_\alpha \Psi_N - \\ &- \frac{\hbar^2}{2m} \Psi_N \sum_{i=1}^n \Delta_i \Psi_E + (V_{NN} + V_{NE} + V_{EE}) \Psi_N \Psi_E = E \Psi_E \Psi_N \end{aligned} \quad \text{[IV.11]}$$

În conformitate cu ipoteza amintită, adică mișcarea nucleelor este lentă în comparație cu aceea a electronilor, prima paranteză se poate neglija.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Psi_N \Delta_\alpha \Psi_E - \hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_E \cdot \nabla_\alpha \Psi_N \right) = 0 \quad \text{[IV.12]}$$

Folosind [IV.4] și [IV.6] din [IV.11] rezultă

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_E \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Delta_\alpha \Psi_N + \Psi_N E_E \Psi_E - E \Psi_N \Psi_E = 0 \quad \text{[IV.13]}$$

Simplificând cu Ψ_E și având în vedere [IV.5] găsim

$$\left(\hat{H}_N + E_E \right) \Psi_N = E \Psi_N \quad \text{[IV.14]}$$

Condiția [IV.12] ne arată în ce condiții funcția Ψ_E depinde de variabilele nucleelor R . Dacă acestea se modifică lent, atunci derivatele de ordinul unu și doi pot fi neglijate.

În anul 1927, fizicienii M. Born și R. Oppenheimer au arătat că funcția de undă a electronilor satisface, cu suficientă precizie, o asemenea condiție.

Aproximația [IV.2], de mare importanță pentru mecanica cuantică a sistemelor moleculare, se numește aproximația Born-Oppenheimer (adiabatică).

În acest cadru, energia totală a unei molecule este egală cu suma energiilor electronilor, calculată considerând nucleele în repaus (E_E), la care se poate adăuga energia de vibrație - rotație a nucleelor (T_N), calculată separat

$$E = E_E + T_N \quad \text{[IV.15]}$$

În cazul stărilor fundamentale ale moleculelor, calculele în această aproximație sunt suficient de exacte. Pentru stări excitate, trebuie pornit de la [IV.6]. Aproximația Born - Oppenheimer nu se verifică pentru stări degenerare sau cuasidegenerate. Deci, în aceste ultime cazuri, punctul de pornire rămâne tot [IV.6].

Energia potențială de repulsie între nuclee, fiind practic constantă, nu conduce la o variație a energiei totale.

V. MOLECULA DE HIDROGEN

Una din problemele fundamentale pe care nu au putut să o rezolve complet fizicienii și chimiștii, înainte de apariția mecanicii cuantice, a fost problema legăturii chimice.

Deși nu abordăm în detaliu această problemă, reamintim că există o clasificare a tipurilor de legături chimice care conduc la atracția atomilor în molecule.

a) Legătura heteropolară sau ionică, constă în atracția ionilor cu sarcini opuse (Na^+ și Cl^-).

b) Forțele van der Waals - mici în comparație cu cele chimice, apar în solide sau lichide, condiționând menținerea moleculelor una în apropierea alteia.

Aceste două tipuri, precum și legătura metalică, nu constituie obiectul preocupărilor noastre.

c) Legătura homeopolară sau covalentă. Este imposibil de înțeles pe baza conceptelor fizicii clasice, de ce doi atomi neutri, de exemplu, doi atomi de H, formează o moleculă. Mai mult, acest tip de legătură posedă proprietatea de saturație, exprimată prin noțiunea de valență. Atomul de H poate fi legat de un alt atom și nu de mai mulți. Carbonul poate fi legat de patru atomi de H și nu de doi sau trei etc.

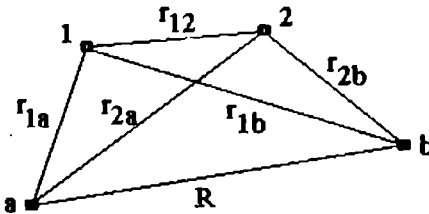
Această problemă a fost rezolvată pe baza mecanicii cuantice de W. Heitler și F. London în 1927, extinzând la molecula de hidrogen o lucrare celebră a lui W. Heisenberg, apărută cu un an înainte, referitoare la atomul de heliu.

Vom aborda, în continuare, oarecum calitativ, această metodă.

Metoda Heitler - London sau metoda schemelor de valență se bazează pe metoda perturbațiilor stărilor staționare.

Calculul funcției proprii a moleculei de hidrogen, în starea fundamentală, se efectuează în aproximația de ordinul zero, iar energia, în prima aproximație. Deși rezultatele cantitative nu sunt suficient de exacte, ele au o importanță principală.

Molecula de hidrogen este alcătuită din două nuclee, a și b (vezi figura alăturată), în jurul cărora se deplasează doi electroni 1 și 2 (atenție la notațiile distanțelor).



[Fig. 1]

Ecuția Schrödinger se scrie (vezi extinderea de la H_2)

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V] \Psi = 0 \quad [\text{V.1}]$$

unde

$$V = V_a + V_b + V_0 = -\frac{e_0^2}{r_{1a}} - \frac{e_0^2}{r_{2a}} - \frac{e_0^2}{r_{1b}} - \frac{e_0^2}{r_{2b}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} \quad [\text{V.2}]$$

este energia potențială a moleculei, cu

$$V_a = -\frac{e_0^2}{r_{1a}} - \frac{e_0^2}{r_{2a}} \quad [\text{V.3}]$$

$$V_b = -\frac{e_0^2}{r_{1b}} - \frac{e_0^2}{r_{12}} \quad [\text{V.4}]$$

care reprezintă energia de interacție a celor doi electroni cu nucleele a și b , iar

$$V_0 = \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} \quad [\text{V.5}]$$

reprezintă energia de interacție dintre cei doi electroni și respectiv nuclee (a are $+e$ și b tot $+e$).

Obs. Pentru prescurtare s-a notat $e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

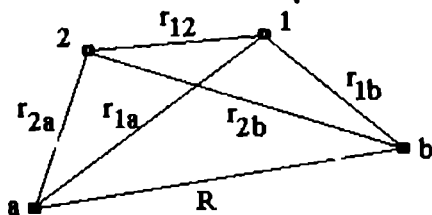
Evident, [V.1] reprezintă ecuația stării perturbate. În starea neperturbată, se consideră că electronul 1 se află în câmpul numai al nucleului a , iar electronul 2 în cel al nucleului b și se neglijează interacția între electroni și respectiv nuclee ($V_0 = 0$).

În această situație, funcția de undă este egală cu produsul funcțiilor de undă hidrogenoide, electronii aflându-se în starea fundamentală

$$\Psi_I = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \quad [\text{V.6}]$$

$$\Delta_1\Psi_I + \Delta_2\Psi_I + \frac{2m}{\hbar^2}\left(2E_0 + \frac{e_0^2}{r_{1a}} + \frac{e_0^2}{r_{2b}}\right)\Psi_I = 0 \quad [\text{V.7}]$$

În virtutea indiscernabilității electronilor ($1 \leftrightarrow 2$), putem avea situația



[Fig. 2]

căreia îi corespund funcția de undă și respectiv ecuația

$$\Psi_{II} = \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad [\text{V.8}]$$

$$\Delta_1\Psi_{II} + \Delta_2\Psi_{II} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(2E_0 + \frac{e_0^2}{r_{2a}} + \frac{e_0^2}{r_{1b}}\right)\Psi_{II} = 0 \quad [\text{V.9}]$$

unde: E_0 - energia stării fundamentale a hidrogenului în absența perturbației;
 $2E_0$ - energia celor 2 electroni.

Deoarece ecuația Schrödinger este liniară și omogenă, din funcțiile [V.6] și [V.8] putem forma combinațiile liniare

$$\Psi_{\pm} = C_{\pm} [\Psi_I + \Psi_{II}] = C_{\pm} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad [\text{V.10}]$$

C_{\pm} este constanta de normare.

După cum se știe (vezi metoda perturbațiilor), prima corecție la energie este dată de valoarea medie a operatorului de perturbare, calculată cu funcțiile neperturbate.

În primul caz [fig. 1], operatorul de perturbare va fi

$$\hat{u} = \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_{2a}} - \frac{e_0^2}{r_{1b}} \quad [\text{V.11}]$$

iar în cel de-al doilea [fig. 2]

$$\hat{u}' = \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_{1a}} - \frac{e_0^2}{r_{2b}} \quad [\text{V.12}]$$

Energia de perturbare va fi dată de (postulatul III)

$$\Delta E(R) = \frac{\int \Psi \hat{u} \Psi dv}{\int \Psi \cdot \Psi dv} \quad [\text{V.13}]$$

Funcției $\Psi_a(1)\Psi_b(2)$ îi corespunde \hat{u} iar pentru $\Psi_a(2)\Psi_b(1)$ vom lua \hat{u}' .

Deci (atenție la calcule)

$$\begin{aligned} \int \hat{u} \Psi^2 dv &= \int u \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) dv_1 dv_2 + \int u' \Psi_a^2(2) \Psi_b^2(1) dv_1 dv_2 \pm \\ &\pm 2 \int u \Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad [\text{V.14}]$$

În cea de-a doua integrală din [V.14], dacă $1 \leftrightarrow 2$, atunci $u' \rightarrow u$. Se vede că primele două integrale sunt egale. Le vom nota prin

$$C = \int \left(\frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{r_{12}} - \frac{e_0^2}{r_{1b}} - \frac{e_0^2}{r_{2a}} \right) \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) dv_1 dv_2 \quad [\text{V.15}]$$

Prin analogie cu atomul de heliu, aceasta reprezintă energia de interacție coulombiană, dintre nuclee (R), electroni (r_{12}) și dintre electroni cu nuclee (r_{1b} și r_{2a}).

Cea de-a treia integrală, când $1 \leftrightarrow 2$, $u \rightarrow u'$, reprezintă integrala de schimb.

$$A = \int \Psi_a(1)\Psi_b(2) \left[\frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_{2a}} - \frac{e_0^2}{r_{1b}} \right] \Psi_a(2)\Psi_b(1) dv_1 dv_2 \quad [\text{V.16}]$$

este consecința indiscernabilității electronilor ($1 \leftrightarrow 2$).

La numitor, vom avea

$$\begin{aligned} \int \Psi^2 dv &= \int \Psi_a^2(1) dv_1 \int \Psi_b^2(2) dv_2 \pm 2 \int \Psi_a(1)\Psi_b(1) \int \Psi_a(2)\Psi_b(2) dv_2 + \\ &+ \int \Psi_b^2(1) dv_1 \int \Psi_a^2(2) dv_2 \end{aligned} \quad [\text{V.17}]$$

Aici

$$\int \Psi_a^2(1) dv_1 = \int \Psi_b^2(2) dv_2 = \int \Psi_b^2(1) dv_1 = \int \Psi_a^2(2) dv_2 = 1$$

consecință a condiției de normare, iar

$$\int \Psi_a(1)\Psi_b(1) dv_1 \equiv S = \int \Psi_a(2)\Psi_b(2) dv_2 \quad (0 < S < 1) \quad [\text{V.18}]$$

reprezintă integrala de acoperire (acoperirea - suprapunerea funcțiilor de undă centrate pe cei doi atomi).

Simplificând cu doi precum și cu C_{\pm} și folosind [V.15], [V.16], [V.17] și [V.18], din [V.13] rezultă

$$\Delta E = \frac{C \pm A}{1 \pm S^2} \quad [\text{V.19}]$$

Deoarece termenii cu semnul minus, în [V.15] și [V.16] sunt mai mari, integralele C și A sunt negative.

În plus, se poate arăta că în modul, integrala de schimb este mai mare decât cea coulombiană.

Evident

$$\begin{cases} \Delta E \rightarrow 0 \\ R \rightarrow \infty \end{cases} \quad [\text{V.20}]$$

$$\text{și} \quad \begin{cases} \Delta E \rightarrow \infty \\ R \rightarrow 0 \end{cases} \quad [\text{V.21}]$$

deoarece $\frac{e_0^2}{R}$ este precumpănitor.

Funcția simetrică cu variabilele spațiale este antisimetrică în variabilele de spin și invers.

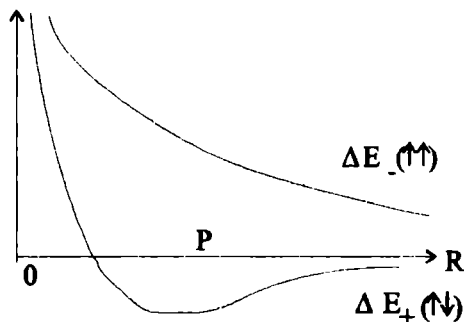
Cu aceste observații

$$\Delta E_+ = \Delta E(R) = \frac{C+A}{1+S^2} \quad (\uparrow\downarrow) \quad [\text{V.22}]$$

$$\Delta E_- = \Delta E(R) = \frac{C-A}{1-S^2} \quad (\uparrow\uparrow) \quad [\text{V.23}]$$

În funcție de distanța dintre nuclee, contribuția la energia neperturbată se vede din graficele date în figura alăturată.

După cum se poate observa, prin apropierea a doi atomi de hidrogen de la distanțe mari ei încep să se atragă (respingă) dacă spinii lor sunt antiparaleli (paraleli). Pentru spini antiparaleli $\Delta E_+(R)$ are un minim (P) la o distanță comparabilă cu raza Bohr. La distanțe mai mici, atracția trece în repulsie (vezi tot graficul).



Aceste raționamente calitative coincid cu calculele cantitative.

Evaluarea integralelor C , A , S nu reprezintă o dificultate majoră, ci o serie de calcule lungi.

Dacă spinii sunt opuși, atomii de hidrogen pot forma un sistem stabil și anume molecula de hidrogen. Minimul funcției ΔE_- determină starea de echilibru și energia de legătură (sau energia de disociere) a moleculei de hidrogen. (Punctat s-a trasat valoarea experimentală a energiei de interacție).

În tabelul alăturat sunt date, spre comparație, valorile experimentale și cele teoretice (date de această metodă).

Molecula de hidrogen

	Experimental	Teoretic
Energia de disociere (eV)	4,5	3,2
Distanța de echilibru R_{a_0} (α_0 - prima rază)	1,4	1,6

După cum se vede, cauza formării moleculei o reprezintă efectul cuantic al energiei de schimb.

Când doi atomi de H se apropie, nu întotdeauna se formează o moleculă. Atomii se resping dacă spinii electronilor lor sunt paraleli și se atrag când spinii sunt opuși.

Deoarece noi nu știm la început direcțiile spinilor, probabilitatea de atracție este $\frac{1}{4}$ (spini opuși), iar cea de respingere $-\frac{3}{4}$ (spini paraleli). După cum se știe, (vezi atomul de heliu), stății de triplet ($s = 1, s_z = 1, 0, -1$) îi corespund trei funcții de spin.

În conformitate cu cele expuse, molecula de hidrogen are spinul total zero. Într-adevăr, experimental s-a constatat că molecula H_2 este diamagnetică și are momentul magnetic zero. Deci legătura covalentă se bazează pe efectul cuantic de schimb.

Proprietatea de saturație a legăturii chimice

Pe lângă faptul că atomii neutri se atrag, formând molecule, să arătăm că forțele chimice au proprietatea de saturație.

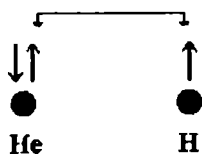
Fără a intra în detalii cantitative (calculare numerice), vom justifica proprietățile legăturii chimice și ale valenței pe baza unor raționamente calitative care decurg din interacția atomilor de hidrogen.

Să examinăm un exemplu simplu și anume interacția atomului de He cu cel de H. În starea fundamentală, heliul are cei doi electroni pe nivelul minim, spinii fiind opuși. Dacă atomul de hidrogen începe să se apropie, interacționând, trebuie să apară efectul de schimb. Spre deosebire de cazul

celor doi atomi de H, aici apare numai un singur tip de interacție. Compunerea spinilor ne arată că există o singură valoare a spinului total și anume $\frac{1}{2}$, deoarece spinul atomului de He este zero.

Va fi interacție de atracție sau de respingere?

Întrebarea se rezolvă în felul următor. Dacă spinul atomului de H este îndreptat în sus, el poate fi schimbat cu unul din cei doi electroni ai atomului de heliu. În realitate, situația este alta.



Interacția atomilor de heliu și hidrogen

Dacă electronul atomului de H este schimbat cu electronul atomului de He, având spinul în jos, apare starea în care He are spinii paraleli, fapt contrazis de principiul lui Pauli. Deci electronul atomului de H poate fi schimbat numai cu cel orientat în același sens al He (vezi figura).

După cum am văzut în exemplul celor doi atomi de H, schimbul a doi electroni cu spini paraleli conduce la repulsie. Concluzia: atomii de He și de H se resping. Aceste raționamente se generalizează la toate gazele nobile, care au pături închise, cu spinul total zero. Gazele nobile nu interacționează cu alți atomi.

Ca al doilea exemplu, să examinăm interacția atomului de H cu molecula H_2 , considerată formată. Aceasta are spinul total zero. Raționamentul, în continuare, este identic cu cel de mai înainte. În final conchidem că H și H_2 se resping, efectul fiind de saturație.

VI. METODA HARTREE - FOCK. EXTINDERI

Cu riscul de a ne repeta, amintim că ecuația Schrödinger se rezolvă exact pentru cazuri simple (cel mult pentru două particule). Pentru un atom cu mai mulți electroni, rezolvarea nu este posibilă datorită interacției dintre electroni, care nu permite separarea variabilelor.

Au fost propuse o multitudine de metode aproximative de rezolvare, dintre care, în cadrul acestui capitol, vom expune pe cele mai importante.

a) Metoda Hartree

Cunoscută și sub numele de metoda câmpului self-consistent (SCF = Self Consistent Field), această metodă propusă de Hartree [*] în 1927, face posibilă rezolvarea practică, oarecum simplificată, a ecuației de valori și funcții proprii (mai exact de valori medii). Pentru un atom cu numărul de ordine Z , care are N electroni, în cazul nerelativist, când se neglijează interacția spin-orbită și în absența câmpurilor externe, expresia operatorului hamilton este următoarea (vezi atomul de heliu extins)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \sum_{k=1}^N \frac{Ze_0^2}{r_k} + \sum_{1=k<l}^N \frac{e_0^2}{r_{kl}} = \sum_{k=1}^N \hat{h}_k + \sum_{1=k<l}^N \frac{e_0^2}{r_{kl}} \quad [\text{VI.1}]$$

unde
$$\hat{h}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \frac{Ze_0^2}{r_k} \quad [\text{VI.2}]$$

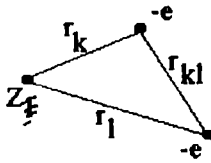
\hat{H} reprezintă operatorul energiei totale a electronilor, alcătuit din operatorii energiilor cinetice ai electronilor, interacțiilor acestora cu nucleul (termenul al doilea) și repulsiilor electronice (ultimul termen).

Notățiile sunt cele de la heliu, iar $e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

[*] D. R. Hartree - Proc. Cambridge Phys. Soc. **24**, 89, 111 (1928)

În [VI.2] s-a introdus operatorul mono-electronic cu indicele k .

Sintetic, schema atomului arată astfel:



Ultimul termen din [VI.1] se poate scrie și astfel

$$\sum_{l: k \neq l} \frac{e_0^2}{r_{kl}} = \frac{1}{2} \sum_{k, l=1}^N \frac{e_0^2}{r_{kl}} \quad [\text{VI.3}]$$

unde, în ultima parte suma se ia de două ori și deci apare $\frac{1}{2}$ (de exemplu,

$k=5, l=7$ și $k=7, l=5$), exceptând cazul $k=l$.

Metoda Hartree se bazează pe înlocuirea interacției dintre electronul k cu ceilalți, printr-o valoare medie. În acest caz, în final, interacția bielectronică va depinde de coordonatele unui electron (concret, se va vedea mai departe).

Vom alege funcția de undă totală a atomului, ca un produs de funcții mono-electronice (vezi [III.6]), acestea fiind considerate reale.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_k(k) \dots \Psi_N(n) \quad [\text{VI.4}]$$

Obs. Indicii de jos indică ansamblul numerelor cuantice (notate anterior prin a, b, c, \dots) iar cei din paranteză variabilele spațiale ale electronilor

$$(k) = (r_k) = (x_k, y_k, z_k) \quad [\text{VI.5}]$$

Evident, indicii pot diferi, ca de exemplu $\Psi_i(k)$.

Forma funcției [VI.4] exprimă, în esență, independența mișcării electronilor, unul în raport cu celălalt.

Valoarea medie a operatorului [VI.1], calculată cu funcția [VI.4], considerată normată la unitate, este următoarea (a se vedea postulatul III al mecanicii cuantice)

$$\begin{aligned}
 E &= \int \Psi \hat{H} \Psi dv = \\
 & \int \Psi_1(1) \dots \Psi_k(k) \dots \Psi_N(N) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k - \sum_k \frac{Ze_0^2}{r_k} + \sum_{k < l} \frac{e_0^2}{r_{kl}} \right] \Psi_1(1) \dots \Psi_k(k) \dots \\
 & \dots \Psi_N(N) dv_1 \dots dv_N = \\
 &= \sum_{k=1}^N \int \Psi_k(k) \hat{h}_k \Psi_k(k) dv_k \cdot \int \Psi_1(1) \Psi_1(1) dv_1 \dots \int \Psi_N(N) \Psi_N(N) dv_N + \\
 & + \sum_{k < l} \int \Psi_k^2(k) \frac{e_0^2}{r_{kl}} \Psi_l^2(l) dv_k dv_l \cdot \int \Psi_1^2(1) dv_1 \dots \int \Psi_N^2(N) dv_N \quad [\text{VI.6}]
 \end{aligned}$$

Deoarece funcțiile sunt normate

$$\int \Psi_k^2(k) dv_k = 1 \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

din [VI.6] rezultă

$$E = \sum_{k=1}^N \int \Psi_k(k) \hat{h}_k \Psi_k(k) dv_k + \sum_{k < l} \int \Psi_k^2(k) \frac{e_0^2}{r_{kl}} \Psi_l^2(l) dv_k dv_l \quad [\text{VI.7}]$$

Pentru a scrie mai puțin și a explica mai bine cei doi termeni introducem notațiile

$$h_k = \int \Psi_k(k) \hat{h}_k \Psi_k(k) dv_k \quad [\text{VI.8}]$$

$$u_{kl} = \iint \frac{(-e)\Psi_k^2 dv_k \cdot (-e)\Psi_l^2 dv_l}{r_{kl}} \quad [\text{VI.9}]$$

Prima integrală, numită "integrala de miez" (*coeur* în franceză), conține, ca valoare medie, energia cinetică a unui electron aflat pe orbitala Ψ_k , precum și energia potențială de atracție a acestuia cu nucleul (pentru justificare vezi [VI.2]).

Cea de-a doua expresie [VI.9], numită "integrala coulombiană", reprezintă energia potențială medie de repulsie dintre electronii aflați pe orbitalele Ψ_k și Ψ_l .

După cum se știe, $\Psi^2 dv$ (funcție reală), reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în elementul de volum dv . Produsul $-e\Psi^2 dv$ arată distribuția norului electronic în elementul de volum respectiv. Integrala [VI.9] arată

cum se calculează energia potențială de repulsie dintre electroni, în cadrul mecanicii cuantice.

Esența metodei constă în determinarea celor mai bune funcții, care să permită obținerea energiei cât mai apropiată de valoarea experimentală. Ea se bazează pe o idee matematică, cunoscută sub numele de metoda variațională cu coeficienți Lagrange. Deoarece la cursurile de matematică această metodă nu a fost abordată, noi nu vom expune aici [cei interesați pot consulta 2)] cum se obțin ecuațiile, ci le vom scrie direct. În final, rezultă

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \frac{Ze_0^2}{r_k} \right] + \sum_{k \neq l} \frac{e_0^2 \Psi_l^2 dv_l}{r_{kl}} \right\} \Psi_k = \varepsilon_k \Psi_k \quad [\text{VI.10}]$$

$$(k = 1, 2, \dots, n)$$

care reprezintă ecuațiile Hartree (ecuații monoelectronice).

În [VI.10], ε_k este energia electronului k , în atom cu hamiltonianul Hartree

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \frac{Ze_0^2}{r_k} + e_0^2 \int \frac{\Psi_l^2(l) dv_l}{r_{kl}} \quad [\text{VI.11}]$$

Acesta diferă de hamiltonianul exact al electronului k prin faptul că interacția electrostatică dintre electroni (ultimul termen din [VI.1]) este înlocuită cu o energie potențială efectivă.

$$U_{ef}(r_k) \equiv V_{ef}(r_k) = \sum_{k \neq l} e_0^2 \int \frac{\Psi_l^2(l) dv_l}{r_{kl}} \quad [\text{VI.12}]$$

egală cu interacția medie a electronului k , cu ceilalți electroni, aflați pe nivele diferite (l).

Pentru a obține energia ε_k înmulțim la stânga pe [VI.10] cu Ψ_k și integrăm (dv_k). Utilizând notații [VI.8], [VI.9], obținem

$$\varepsilon_k = h_k + \sum_{l \neq k} U_{kl} \quad [\text{VI.13}]$$

Energia totală (nu se ia în considerație spinul) va fi egală cu

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k = \sum_{k=1}^N h_k + \sum_{l=k+1}^N U_{kl} = \sum_{k=1}^N h_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N U_{kl} \quad [\text{VI.14}]$$

Obs. Pentru înțelegerea factorului $\frac{1}{2}$, vezi ce s-a spus la [VI.3].

Deși principial problema pare ușoară, rezolvarea practică este destul de dificilă, deoarece nu se cunosc funcțiile $\Psi_i(I)$ din [VI.12]. Pentru început se ia o funcție oarecare, s-o numim $\Psi_i(0)$. Prin intermediul acesteia se calculează [VI.12] și apoi se rezolvă ecuația [VI.10]. Funcția Ψ_k , s-o notăm $\Psi_i(I)$, găsită în această aproximație, este folosită, din nou, în [VI.12]. Se trece la aproximația următoare $\Psi_i(2)$, etc.

Procedeeul se repetă până când funcțiile obținute sunt apropiate de cele anterioare. De aceea apare denumirea de self-consistență (autocoerență).

b) Metoda Hartree - Fock

Fock a extins metoda propusă de Hartree, înlocuind funcția de undă [VI.4] cu un determinant Slater ([III.25], [III.26]).

Dacă notăm cu $x_k = (\vec{r}_k, \sigma_k)$ ansamblul coordonatelor spațiale (\vec{r}_k) și de spin (σ_k) ale electronului k , funcția de undă totală (spin-orbitală), care caracterizează acest electron pe nivelul energetic i este de forma (a se vedea atomul de heliu, [III.21] - [III.24])

$$\Psi_i(k) = \varphi_i(\vec{r}_k) \cdot \eta_i(\sigma_k) \quad [\text{VI.15}]$$

unde

$$\eta_i(\sigma_k) = \begin{cases} \alpha(\sigma_k) = \alpha\left(\frac{1}{2}\hbar\right) \\ \beta(\sigma_k) = \beta\left(-\frac{1}{2}\hbar\right) \end{cases} \quad [\text{VI.16}]$$

[*] V. J. Fock - Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 759(1930)

$\varphi_i(\vec{r}_k)$ este funcția de undă spațială; $\eta_i(\sigma_k)$ este funcția de spin. Celor două valori posibile ale proiecției spinului pe o direcție oarecare z , le corespund funcțiile de spin α și β ([III.16], [III.17], ...). Forma concretă a funcțiilor [VI.16] nu ne interesează. Important este doar faptul că ele sunt ortonormate iar includerea lor în [VI.15] asigură satisfacerea principiului lui Pauli. Ansamblul funcțiilor spațiale se consideră de asemenea ortonormat.

În cadrul metodei Hartree - Fock, limitată la o singură configurație (o singură distribuție a electronilor), funcția de undă totală, antisimetrică, a atomului (sistemului) cuantic cu N electroni va fi [III.25]:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_i(x_1) & \Psi_j(x_1) & \Psi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_k) & \Psi_i(x_k) & \Psi_j(x_k) & \Psi_N(x_k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_l) & \Psi_i(x_l) & \Psi_j(x_l) & \Psi_N(x_l) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi(x_N) & \Psi_j(x_N) & \Psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad [VI.17]$$

Coeficientul $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ asigură normarea funcției totale la unitate. Despre această funcție se spune că reprezintă o configurație ordonată și ea constituie punctul de plecare în metoda interacției configurațiilor, despre care se va reaminti mai departe.

Folosind procedeele obișnuite de dezvoltare a determinanților, printre care și cunoscuta teoremă Laplace, funcția [VI.17] se poate scrie astfel

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N D_{ik} \Psi_i(x_k) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i < j}^N D_{ij,kl} \begin{vmatrix} \Psi_i(x_k) & \Psi_j(x_k) \\ \Psi_i(x_l) & \Psi_j(x_l) \end{vmatrix} \quad [VI.18]$$

unde D_{ik} este un determinant de ordinul $N-1$ (mai precis complementul algebric), obținut din [VI.17] prin suprimarea liniei și a coloanei care se intersectează pe spinorbitala $\Psi_i(x_k)$. În mod analog, $D_{ij,kl}$ este un

determinant de ordinul $N-2$, obținut tot din [VI.17] prin scoaterea i și j și a liniilor k și l .

Din condiția de normare $\int |\Psi|^2(dx) = N!$

obținem $\int |D_{ik}|^2 \cdot (dx'_k) = (N-1)!$

$$\int |D_{ij,kl}|^2 \cdot (dx'_{kl}) = (N-2)! \quad [\text{VI.19}]$$

Pentru elementele de integrare (însurabile) s-au folosit cunoscutele notații Löwdin [*] și anume:

$$(dx) = dx_1 dx_2 \dots dx_N = \prod_{i=1}^N dx_i$$

$$(dx'_k) = \frac{(dx)}{dx_k}$$

$$(dx'_{kl}) = \frac{(dx)}{dx_k dx_l}$$

Cu operatorul [VI.1] și funcția [VI.18], vom calcula valoarea medie (analogie cu [VI.6]).

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi(dx) = \sum \int \Psi^* \hat{h}_k \Psi(dx) + \frac{1}{2} \sum \Psi^* \frac{e_0^2}{r} \Psi(dx) = \sum_{k=1}^N W_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N U_{kl}$$

[VI.20]

După cum se poate observa, s-a ținut seama de expresia operatorului [VI.1] cu variantele [VI.2], [VI.3], iar în ultima parte a egalității s-au introdus notațiile (asemănătoare cu [VI:8], [VI.9])

$$W_k = \int \Psi^* \hat{h}_k \Psi(dx) \quad [\text{VI.21}]$$

$$U_{kl} = \int \Psi^* \frac{e_0^2}{r_{kl}} \Psi(dx) \quad [\text{VI.22}]$$

[*] P. O. Löwdin - Phys. Rev. **97**, 1474, 1490, 1509 (1956)

ale căror semnificații (pentru fixare le repetăm) sunt:

W_k - valoarea medie a energiilor cinetică și potențială ale electronului k (cu nucleul); U_{kl} - energia potențială de repulsie dintre electronii k și l , ambele calculate cu funcția antisimetrică [VI.18].

Substituind [VI.18] în [VI.21] și ținând seama de [VI.19], obținem

$$\begin{aligned} W_k &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int |D_{ik}|^2 (dx'_k) \cdot \int \Psi_i^*(x_k) \hat{h}_k \Psi_i(x_k) dx_k = \\ &= \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}_k) \hat{h}_k \varphi_i(\vec{r}_k) dv_k \int |\eta_i(\sigma_k)|^2 d\sigma_k = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}_k) \hat{h}_k \varphi_i(\vec{r}_k) dv_k \end{aligned}$$

Deoarece în [VI.20] apare însumarea pe k , atunci

$$\sum_{k=1}^N W_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}_k) \hat{h}_k \varphi_i(\vec{r}_k) dv_k = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) \hat{h} \varphi_i(r) dv \quad [\text{VI.23}]$$

Ultima relație s-a obținut considerând că toate integralele cu indicele k sunt egale și din acest motiv, în final, indicele a fost omis. Subliniem că, în cadrul metodei, operatorul mono-electronic (\hat{h}_k) se consideră practic același pentru toți electronii, caracteristica esențială a acestora fiind nivelul energetic pe care se află.

Pentru repulsia coulombiană [VI.22], folosind [VI.18] și [VI.19], precum și anexa [A1], obținem

$$\begin{aligned} U_{ul} &= \frac{1}{N!} \sum_{i < j} \int |D_{ij}|^2 (dx'_i) \int \begin{vmatrix} \Psi_i^*(x_i) & \Psi_j^*(x_i) \\ \Psi_i^*(x_j) & \Psi_j^*(x_j) \end{vmatrix} \frac{e_0^2}{r_{ij}} \begin{vmatrix} \Psi_i(x_i) & \Psi_j(x_i) \\ \Psi_i(x_j) & \Psi_j(x_j) \end{vmatrix} \\ &\cdot dv_i dv_j d\sigma_i d\sigma_j = \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left[\sum_{i=1}^N |\varphi_i(r_k)|^2 \cdot |\eta_i(\sigma_k)|^2 \cdot \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r_l)|^2 \cdot |\eta_j(\sigma_l)|^2 - \right. \\ &\left. - \left| \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(r_k) \varphi_i(r_l) \eta_i^*(\sigma_k) \eta_i(\sigma_l) \right|^2 \right] dv_k dv_l d\sigma_k d\sigma_l \quad [\text{VI.24}] \end{aligned}$$

După cum se poate observa, interacția depinde de spinii electronilor (mai exact de funcțiile de corespunzătoare acestora). Pentru a da o formă mai concretă a ultimei părți a acestor interacții, vom considera că primii p electroni au spinul îndreptat în lungul axei oz , iar ceilalți $N - p$, îndreptat în sens invers. În acest caz, din [VI.15] și [VI.16] vom scrie

$$\begin{aligned}\Psi_i(x) &= \varphi_i(\vec{r})\alpha(\sigma) & i = 1, 2, \dots, p \\ \Psi_i(x) &= \varphi_i(\vec{r})\beta(\sigma) & i = p + 1, \dots, n\end{aligned}\quad [\text{VI.25}]$$

Să calculăm cu aceste funcții suma care apare în [VI.24], și anume

$$\begin{aligned}\left| \sum_{i=1}^N \dots \right|^2 &= \left[\sum_{i=1}^p \varphi_i(r_k)\varphi_i^*(r_l)\alpha(\sigma_k)\alpha^*(\sigma_l) + \sum_{i=p+1}^N \varphi_i(r_k)\varphi_i^*(r_l)\beta(\sigma_k)\beta^*(\sigma_l) \right] \times \\ &\times \left[\sum_{i=1}^p \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l)\alpha^*(\sigma_k)\alpha(\sigma_l) + \sum_{i=p+1}^N \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l)\beta^*(\sigma_k)\beta(\sigma_l) \right] = \\ &= \left| \sum_{i=1}^p \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l) \right|^2 \cdot |\alpha(\sigma_k)|^2 \cdot |\alpha(\sigma_l)|^2 + \left| \sum_{i=p+1}^N \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l) \right|^2 \cdot |\beta(\sigma_k)|^2 \cdot |\beta(\sigma_l)|^2 + \\ &+ [\dots]\alpha(\sigma_k)\beta^*(\sigma_l)\alpha^*(\sigma_l)\beta(\sigma_k) + [\dots]\alpha^*(\sigma_k)\beta(\sigma_l)\alpha(\sigma_l)\beta^*(\sigma_k) \quad [\text{VI.26}]\end{aligned}$$

Ultimele două sume nu le-am mai scris explicit, deoarece prin integrare (însurmare) se anulează, în conformitate cu condiția de ortonormalitate

$$\int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 0 = \int \alpha(\sigma)\beta^*(\sigma)d\sigma \quad [\text{VI.27}]$$

Condiția de normare pe spin se scrie astfel

$$\int |\alpha(\sigma)|^2 d\sigma = 1 = \int |\beta(\sigma)|^2 d\sigma \quad [\text{VI.28}]$$

Substituind [VI.26] în [VI.27] și ținând seama de [VI.27], [VI.28], găsim

$$\begin{aligned}U_H &= \frac{1}{N(N-1)} \left[\int \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r_k)|^2 \frac{e_0^2}{r_{kl}} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r_l)|^2 dv_k dv_l - \right. \\ &\quad \left. - \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left| \sum_{i=1}^p \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l) \right| dv_k dv_l - \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left| \sum_{i=p+1}^N \varphi_i^*(r_k)\varphi_i(r_l) \right|^2 dv_k dv_l \right]\end{aligned}$$

Pentru a fi consecvenți, în cadrul metodei vom extinde observația făcută în ultima parte a egalității [VI.23] și asupra termenilor U_{kl} . În acest caz

$$\sum_{k,l=1}^N U_{kl} = \frac{N(N-1)}{2} U$$

Cu alte cuvinte, toate integralele coulombiene în raport cu indicii k și l sunt considerate egale.

Deoarece acestea depind de pozițiile a doi electroni, pentru a păstra un formalism similar cu [VI.24], vom nota

$$\vec{r}_k = \vec{r}_1; \quad \vec{r}_l = \vec{r}_2; \quad r_{kl} = r_{12}$$

Cu aceste observații, energia totală [VI.20], devine

$$E = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r) \hat{h} \varphi_i(r) dv + \frac{1}{2} \left\{ \int \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r')|^2 dv_1 dv_2 - \right. \\ \left. - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \left| \sum_{i=1}^P \varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 dv_1 dv_2 - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \left| \sum_{i=p+1}^N \varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 dv_1 dv_2 \right\} \quad [VI.30]$$

Dacă ne amintim că $|\varphi_i(r)|^2$ reprezintă densitatea de probabilitate de a găsi particula descrisă de $\varphi_i(r)$ în jurul perimetrului r , atunci

$$\rho(r) = -e \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad [VI.31]$$

constituie densitatea de sarcină electronică. Această relație poate fi scrisă și astfel

$$\rho(r) = -e \sum_{i=1}^P |\varphi_i(r)|^2 - e \sum_{i=p+1}^N |\varphi_i(r)|^2 = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad [VI.32]$$

unde ρ_α este densitatea de sarcină electronică pentru $\sigma = \frac{1}{2} \hbar$ iar ρ_β este

densitatea de sarcină corespunzătoare valorii $\sigma = -\frac{1}{2} \hbar$.

Putem generaliza [VI.32] introducând noțiunea de densitate de sarcină electronică de schimb, pentru cele două grupuri de electroni.

$$\rho_{\alpha}(r_1, r_2) = -e \sum_{i=1}^p \varphi_i(r_1) \cdot \varphi_i(r_2) \quad [\text{VI.33}]$$

$$\rho_{\beta}(r_1, r_2) = -e \sum_{i=p+1}^N \varphi_i(r_1) \cdot \varphi_i(r_2) \quad [\text{VI.34}]$$

Cu aceste notații, [VI.30] se poate scrie

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^p \int \varphi_i^*(r) \hat{h} \varphi_i(r) dv + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\alpha}(r_1) \rho_{\alpha}(r_2) - |\rho_{\alpha}(r_1, r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \\ & + \sum_{i=p+1}^N \int \varphi_i^*(r) \hat{h} \varphi_i(r) dv + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\beta}(r_1) \rho_{\beta}(r_2) - |\rho_{\beta}(r_1, r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \\ & + \int \frac{\rho_{\alpha}(r_1) \rho_{\beta}(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad [\text{VI.35}]$$

Primul termen reprezintă suma energiilor cinetice și potențiale de interacție cu nucleul a electronilor cu $\sigma = \frac{1}{2} \hbar$. În mod analog termenii trei și patru pentru $\sigma = -\frac{1}{2} \hbar$. Ultimul termen reprezintă interacția dintre cele două grupuri de electroni.

Evident, [VI.34] se poate transcrie și astfel

$$E = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r) \hat{h} \varphi_i(r) dv + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) - |\rho_{\alpha}(r_1, r_2)|^2 - |\rho_{\beta}(r_1, r_2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad [\text{VI.36}]$$

Atât din [VI.34] cât și din [VI.35] se vede că energia totală a unui atom cu N electroni (p cu $\sigma = \frac{1}{2} \hbar$, $N - p$ cu $\sigma = -\frac{1}{2} \hbar$) conține, pe lângă repulsia obișnuită a electronilor și interacții de schimb. (Pentru electronii cu spini paraleli). Existența unor asemenea termeni, care micșorează energia

atomului, este o consecință a indiscernabilității electronilor, a imposibilității numerotării acestora.

Aplicând metoda variațională, cu factorii de multiplicare Lagrange, prin analogie cu [VI.10], rezultă sistemul de ecuații integro-diferențiale Hartree - Fock [*].

$$\left[\hat{h} + \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r_2)|^2 dv_2 - \sum_{j=1}^p \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_2) dv_2 \right] \varphi_j(r_1) = \varepsilon_j \varphi_j(r_1)$$

$$(j = 1, 2, \dots, p) \quad \text{[VI.37]}$$

$$\left[\hat{h} + \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^p |\varphi_j(r_2)|^2 dv_2 - \sum_{j=p+1}^N \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_2) dv_2 \right] \varphi_j(r_1) = \varepsilon_j \varphi_j(r_1)$$

$$(j = p+1, \dots, N) \quad \text{[VI.38]}$$

În cazul când matricea este adusă la forma diagonală ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$) și se neglijează interacțiile de schimb, se obțin ecuațiile Hartree [VI.10]. Metoda practică de rezolvare este similară cu cea expusă la [VI.10]. Remarcăm că, în cadrul acestei metode, funcțiile de undă se obțin sub formă de tabele. Vom arăta, spre sfârșitul acestui capitol, că pornind de la metoda SCF Hartree - Fock, putem obține variante rezonabile pentru sistemele moleculare, în care calculele se efectuează mult mai simplu.

În cazul unui atom cu $N = 2n$ electroni, distribuiți astfel încât să formeze pățuri închise (starea fundamentală) numărul orbitalelor este n , deoarece fiecare orbitală este ocupată de doi electroni cu spini opuși. Pentru o asemenea distribuție

$$\sum_{i=1}^N = 2 \sum_{i=1}^n ; \quad \sum_{i=1}^p = \sum_{i=p+1}^N = \sum_{i=1}^n$$

Cu aceste observații, formula [VI.20] devine

[*] I. Petre - Teza de doctorat

$$\begin{aligned}
 E &= 2 \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i dv + \frac{1}{2} \left[\int 2 \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{e_0^2}{r_{12}} 2 \sum_{j=1}^n |\varphi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \left| \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 dv_1 dv_2 - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \left| \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 dv_1 dv_2 \right] = \\
 &= 2 \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i dv + 2 \int \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^n |\varphi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 - \\
 &\quad - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \left| \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 dv_1 dv_2 \quad [\text{VI.39}]
 \end{aligned}$$

Ecuțiile Fock [VI.36], [VI.37], când matricea \mathcal{E}_{ij} este diagonalizată ($\mathcal{E}_{ij} = \mathcal{E}_i \delta_{ij}$), capătă forma

$$\left[\hat{h} + 2 \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^n |\varphi_j(r_2)|^2 dv_2 - \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \sum_{j=1}^n \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) dv_2 \right] \varphi_j(r) = \mathcal{E}_j \varphi_j$$

($i = 1, 2, \dots, n$) [VI.40]

Acest sistem poate fi scris mai compact, introducând operatorii de interacție coulombiană și de schimb [*]

Operatorul de interacție coulombiană se definește în felul următor

$$\hat{H}_j(r) = \int \frac{e_0^2}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 dv_2 \quad [\text{VI.41}]$$

După cum se poate observa, acest operator are semnificația repulsiei coulombiene între un electron (-e), aflat în punctul r , și distribuția staționară Schrödinger a altui electron ($-e|\Psi_j|^2 dv_2$), care se găsește pe nivelul energetic j

Luând în considerație interacția de schimb dintre electronii cu spini

[*] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 61 (1950)

paraleli, vom defini operatorul de schimb (\hat{k}_j) ca acționând asupra unei funcții și anume

$$\hat{k}_j \varphi_i(r) = \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) dv_2 \varphi_j(r) \quad [\text{VI.42}]$$

Prin intermediul acestor două formule, se poate introduce operatorul lui Fock (fochianul!) \hat{f} , astfel [*]

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{k}_j) \quad [\text{VI.43}]$$

Acest operator ne permite să scriem sistemul de ecuații [VI.40] într-o formă care amintește ecuația Schrödinger în forma inițială $\hat{H}\Psi = E\Psi$, și anume

$$\hat{f}\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [\text{VI.44}]$$

Dacă baza de funcții este finită (n), metoda se numește Hartree - Fock limitată.

În cadrul acestei metode energia totală a atomului poate fi calculată prin două metode, și anume: pornind de la [VI.39] sau [VI.44].

Din [VI.39], prin [VI.41] și [VI.42], obținem

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n (2\hat{J}_{ij} - k_{ij}) \quad [\text{VI.45}]$$

Obs. Calculele intermediare sunt elementare și nu le mai reproducem.

Față de [VI.14], unde $k = i$, $N = 2n$, în [VI.41] apare integrala de schimb

$\left(\sum_{i,j=1}^n k_{ij} \right)$ numită integrală de schimb. Aceasta este o consecință a condiției de

antisimetrie a funcției de undă (a se revedea atomul de heliu).

Care este sensul fizic al energiei de schimb? Dacă se ia în considerație principiul lui Pauli, doi electroni cu spinii paraleli nu se pot găsi în același punct al spațiului.

[*] V. I. Fock - Z. Phys., 62, 759 (1930)

În consecință, distanța medie ce separă electronii va fi în acest caz mai mare și energia de repulsie electrostatică va fi mai mică, cu cantitatea corespunzătoare energiei de schimb. Pentru atomi, integralele k_{ij} și y_{ij} sunt pozitive.

Pentru o scriere mai simplă și mai elegantă, în același timp, se introduce notația (asemănătoare, dar extinsă, cu cea propusă de Dirac)

$$(ij|kl) = \int \varphi_i^*(r_1) \varphi_j(r_1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_k^*(r_2) \varphi_l(r_2) dv_1 dv_2 \quad [\text{VI.46}]$$

atunci

$$I_{ij} = \int \varphi_i^*(r_1) \hat{y}_j(r_2) \varphi_i(r_1) dv_1 = \int \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) dv_1 dv_2 = (ii|jj) \quad [\text{VI.47}]$$

$$\begin{aligned} \text{iar } k_{ij} &= \int \varphi_i^*(r_1) \hat{k}_j \varphi_i(r_1) dv_1 = \int \varphi_i^*(r_1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) dv_1 dv_2 = \\ &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) dv_1 dv_2 = (ij|ji) \end{aligned} \quad [\text{VI.48}]$$

Important. Pentru aprofundarea acestor notații, obțineți inegalitățile

$$I_{ij} \geq k_{ij}; I_{ij} \leq \frac{1}{2}(I_{ii} + I_{jj}); I_{ij}^2 \leq I_{ii} \cdot I_{jj} \quad [\text{VI.49}]$$

Aceste rezultate se obțin prin integrarea inegalității

$$\left| \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) - \varphi_j(r_1) \varphi_i(r_2) \right|^2 \cdot \frac{e_0^2}{r_{12}} \geq 0 \quad [\text{VI.50}]$$

După calcule elementare, rezultă

$$(ii|jj) - (ik|jl) - (kj|lj) + (kk|ll) \geq 0$$

Dacă nu reușiți, le vom rezolva la seminar!

Din [VI.44], înmulțind la stânga cu φ_i^* și integrând, obținem

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^* \hat{f} \varphi_i dv \quad [\text{VI.51}]$$

Prin însumare, datorită faptului că nivelele energetice sunt dublu ocupate ($n_i = 2$), găsim

$$E = \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i = 2 \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{f} \varphi_i dv \stackrel{[VI.39]}{=} 2 \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i dv + 2 \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^* \left[\sum_{j=1}^n (2 \hat{J}_j - \hat{k}_j) \right] \varphi_i dv \quad [VI.52]$$

Important Diferența dintre [VI.39] ultima egalitate și [VI.52] este evidentă. În ultima egalitate, termenul al doilea este dublu față de [VI.39]. Aceasta este o caracteristică intrinsecă a metodei. Evident, starea mai stabilă corespunde energiei mai mici.

Deci, formula [VI.35] este mai corectă!

Apariția termenului de interacție coulombiană (repulsie - schimb) de două ori mai mare în cadrul metodei Hartree - Fock, în comparație cu energia ca valoare medie, se explică în felul următor:

– cu un set de orbitale φ_i se calculează \hat{J}_j și \hat{k}_j iar în continuare se însumează pe indicii i și j ;

– calculul energiei prin [VI.52] implică însumarea pe i și j , în cadrul aceluiași diapazon de variație. Deci în final apare o dublă însumare pe i și j , în care termenii apar de două ori, datorită posibilității de însumare pe acești indici.

În definirea energiei, ca valoare medie, se ia de la început în considerație această permutare și de aceea se introduce factorul $\frac{1}{2}$ (a se vedea [VI.3]).

Deci, pentru a obține rezultate corecte în cadrul metodei Hartree - Fock, energia de interacție bielectronică trebuie împărțită la doi.

c) Sisteme moleculare.

Evident, metoda SCF Hartree - Fock poate fi aplicată unor sisteme mai complexe (molecule, cristale, etc.). În asemenea cazuri, apar o serie de

dificultăți suplimentare, ca de exemplu absența în sistem a unei simetrii centrale (la atom toate orbitalele atomice sunt centrate pe nucleu) iar distribuția staționară Schrödinger are o altă simetrie, ceea ce complică foarte mult calculele.

Există totuși o serie de considerații logice, de principiu, care simplifică studiul comportării electronilor în sistemele moleculare. De exemplu, mișcarea unui electron în moleculă se efectuează, practic, în jurul atomilor (mai exact în jurul nucleelor). În limbajul mecanicii cuantice înseamnă că funcția de undă ce caracterizează mișcarea unui electron în moleculă, numită orbitală moleculară, poate fi scrisă ca o combinație liniară de orbitale atomice. De aici și denumirea metodei și anume: MO - LCAO (Molecular Orbital - Linear Combination of Atomice Orbital) [*].

Dacă vom nota prin φ_μ orbitala atomică ce caracterizează mișcarea electronului în jurul atomului μ , orbitala moleculară Ψ_i , corespunzătoare aceluiași electron pe nivelul energetic i în moleculă, atunci

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad [VI.53]$$

sau
$$\Psi = \varphi \cdot C \quad [VI.53']$$

unde: Ψ și φ sunt matrici linie, iar C o matrice pătrată. De exemplu,

$$(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_i, \dots) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{\mu}, \dots) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots \\ c_{21} & c_{22} & \dots \\ c_{\mu 1} & c_{\mu 2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Obs. Evident, [VI.53] și [VI.53'] pot fi scrise prin matrici coloane și o matrice pătrată

[*] R. S. Mulliken - J. Chem. Phys. 17, 510 (1950)

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots \\ c_{i1} & c_{i1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Aici noi am abordat cea de a doua variantă. În capitolul VII, pentru variație, vom utiliza prima variantă.

Coefficienții de transformare ai orbitalelor atomice în orbitale moleculare ($c_{\mu i}$) ne indică ponderea $\left(|c_{\mu i}|^2\right)$ cu care electronul care se deplasează în jurul atomului μ se găsește pe nivelul energetic j . Deoarece orbitalele atomice aparțin diferiților atomi în moleculă, ele nu mai alcătuiesc un ansamblu ortogonal.

În acest caz, vom avea

$$\int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} dv \equiv (\mu | \nu) = S_{\mu\nu} \quad [\text{VI.54}]$$

unde $S_{\mu\nu}$ este integrala de acoperire dintre orbitalele μ și ν ($0 \leq S_{\mu\nu} \leq 1$).

Pentru o moleculă ai cărei electroni sunt distribuiți în pături închise (câte doi electroni pe fiecare nivel energetic), energia totală, ca valoare medie, se obține substituind [VI.53] în [VI.30]. Din motive de comoditate, vom calcula separat fiecare termen.

Pentru primul obținem [atenție la noile notații]

$$h_{ii} = \int \Psi_i^* \hat{h} \Psi_i dv = \sum C_{i\mu}^* C_{i\nu} \int \varphi_{\mu}^* \hat{h} \varphi_{\nu} dv = \sum_{\mu,\nu} C_{i\mu}^* C_{i\nu} h_{\mu\nu} \quad [\text{VI.55}]$$

$$\text{unde } h_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \hat{h} \varphi_{\nu} dv = (\mu | \hat{h} | \nu) \quad [\text{VI.56}]$$

În ultima egalitate, am folosit formalismul Dirac cu paranteze rotunde.

Cel de-al doilea termen, în baza φ_{μ} , capătă forma

$$\int |\Psi_i(r_1)|^2 \frac{e_0^2}{r_{12}} |\Psi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 = \sum_{\mu,\nu,\lambda,\rho} C_{i\mu}^* C_{i\nu} C_{j\lambda}^* C_{j\rho}$$

$$\int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\rho}(2) dv_1 dv_2 = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho} C_{i\mu}^* C_{iv} C_{j\lambda}^* C_{j\rho} (\mu\nu | \lambda\rho)$$

[VI.57]

unde am notat prin

$$(\mu\nu | \lambda\rho) = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\rho}(2) dv_1 dv_2$$

[VI.58]

repulsia coulombiană bielectronică, în baza orbitalelor atomice.

În sfârșit, pentru cel de-al treilea termen din [VI.30], găsim (deocamdată omitem însumările pe i și j)

$$\begin{aligned} \int \frac{e_0^2}{r_{12}} |\Psi_i^*(1) \Psi_j(2)|^2 dv_1 dv_2 &= \int \Psi_i(1) \Psi_i^*(2) \frac{e_0^2}{r_{12}} \Psi_j^*(1) \Psi_j(2) dv_1 dv_2 = \\ &= \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho} C_{i\mu} C_{iv}^* C_{j\lambda}^* C_{j\rho} \int \varphi_{\lambda}^*(1) \varphi_{\mu}(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}^*(2) \varphi_{\rho}(2) dv_1 dv_2 = \\ &= \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho} C_{i\mu} C_{iv}^* C_{j\lambda}^* C_{j\rho} (\lambda\mu | \nu\rho) \end{aligned}$$

[VI.59]

unde am notat prin

$$(\lambda\mu | \nu\rho) = \int \varphi_{\lambda}^*(1) \varphi_{\mu}(1) \frac{e_0^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}^*(2) \varphi_{\rho}(2) dv_1 dv_2$$

[VI.60]

repulsia coulombiană de schimb în baza φ_{μ} .

Deoarece fiecare orbitală este dublu ocupată ($n_i = 2$), prin matricea coeficienților de transformare a orbitalelor atomice în orbitale moleculare ($C_{i\mu}$) se definesc indicii de sarcină pe atomi

$$P_{\mu\mu} \equiv q_{\mu} = \sum_i n_i C_{i\mu}^* C_{i\mu} = 2 \sum_i C_{i\mu}^* C_{i\mu}$$

[VI.61]

și ordinele de legătură între atomi

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i C_{i\mu}^* C_{i\nu} = 2 \sum_i C_{i\mu}^* C_{i\nu}$$

[VI.62]

Ținând seama de factorii de multiplicare și de însumările care se efectuează în [VI.30], obținem ($N = 2n$)

$$2 \sum_i n_i h_{ii} = \sum_{\mu, \nu} h_{\mu\nu} \sum_i n_i C_{i\mu}^* C_{i\nu} = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu\nu} h_{\mu\nu} = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu\nu} (\mu | h | \nu) \quad [\text{VI.63}]$$

Cel de-al doilea termen din [VI.30], prin [VI.57], devine ($N = 2n$, $n_i = 2$)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} 2 \sum_i 2 \sum_j \sum_{\mu\nu\lambda\rho} C_{i\mu}^* C_{i\nu} C_{j\lambda}^* C_{j\rho} (\mu\nu | \lambda\rho) = \\ & = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} (\mu\nu | \lambda\rho) \sum_i n_i C_{i\mu}^* C_{i\nu} \sum_j n_j C_{j\lambda}^* C_{j\rho} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} p_{\mu\nu} \cdot p_{\lambda\rho} (\mu\nu | \lambda\rho) \end{aligned} \quad [\text{VI.64}]$$

Ultimul termen din [VI.30], utilizând [VI.59], capătă forma

$$\sum_{\mu\nu\lambda\rho} (\lambda\mu | \nu\rho) \frac{1}{2} \sum_i n_i C_{i\mu}^* C_{i\nu} \sum_j \frac{1}{2} n_j C_{j\lambda}^* C_{j\rho} = \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} p_{\nu\mu} p_{\lambda\rho} (\lambda\mu | \nu\rho) \quad (\mu \leftrightarrow \nu) \quad [\text{VI.65}]$$

Ca valoare medie, energia este egală cu

$$E = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} p_{\mu\nu} \cdot p_{\lambda\rho} [2(\mu\nu | \lambda\rho) - (\lambda\nu | \mu\rho)] \quad [\text{VI.66}]$$

Această expresie se simplifică în cadrul cunoscutei aproximații ZDO (Zero Differential Overlap) [*] în care se consideră

$$\varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1) = |\varphi_{\mu}(1)|^2 \delta_{\mu\nu} \quad [\text{VI.67}]$$

În această aproximație, rezultă

$$\begin{aligned} E & = \sum_{\mu, \nu} p_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} [2p_{\mu\mu} p_{\nu\nu} - p_{\mu\nu} p_{\nu\mu}] (\mu\mu | \nu\nu) = \\ & = \sum_{\mu, \nu=1}^n p_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{4} \sum_{\mu, \nu=1}^n (2q_{\mu} q_{\nu} - p_{\mu\nu}^2) (\mu\mu | \nu\nu) \end{aligned}$$

deoarece $q_{\mu} \equiv p_{\mu\mu}$ iar $p_{\mu\nu} = p_{\nu\mu}$.

Evident, în cadrul acestei aproximații putem obține elementele matriciale ale operatorului Fock [VI.43]. Pentru obținerea riguroasă, vezi 2).

[*] R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)

Aici vom da rezultatele finale, și anume

$$f_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1} (2\gamma_{\mu\lambda} P_{\lambda\lambda} - \gamma_{\mu\mu} P_{\mu\mu}) \quad [\text{VI.69}]$$

$$f_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \gamma_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad [\text{VI.70}]$$

cu $\gamma_{\mu\mu} = (\mu\mu | \mu\mu)$ și $\gamma_{\mu\nu} = (\mu\mu | \nu\nu)$ integrale coulombiene de repulsie sau schimb, mono sau bicentrice. Pentru aplicații interesante și detaliate, recomandăm monografiile 5) și 8).

După cum se poate observa, există o multitudine de metode de abordare a sistemelor moleculare. În capitolul următor vom aborda o metodă semiempirică, simplificatoare, care prin rezultatele finale este foarte utilă și sugestivă.

VII. METODA LCAO - MO. APROXIMAȚIA HÜCKEL

În mecanica cuantică, ca și în cea clasică, sunt rezolvate exact numai situațiile simple care apar. Acest fapt a fost subliniat și în capitolul "metode aproximative de calcul". Vezi, de asemenea, atomul de heliu sau molecula H_2 .

Pentru sisteme moleculare complexe, au fost propuse extrem de multe metode aproximative de calcul. Una dintre acestea, cu o variantă simplificată, este expusă în cadrul acestui capitol. Să trecem la fapte.

Important. Pentru variație, față de capitolul VI, vom folosi o serie de notații oarecum diferite. De aceea, reamintim ideile de bază.

Vom nota cu φ_μ funcția de undă (orbitala atomică - Atomical Orbital), ce caracterizează un electron care se deplasează în jurul atomului μ , iar prin Ψ_j funcția de undă asociată aceluiași electron, aflat pe nivelul energetic j , molecula fiind formată din mai mulți atomi. (Molecular Orbital - orbitala moleculară).

Esența metodei LCAO - MO (Linear Combination of Atomical Orbital - Molecular Orbital), după cum spune și expresia englezească, indică faptul că o combinație liniară de orbite atomice, conduce la o orbitală moleculară, adică

$$\Psi_j = \sum_{\mu=1}^n \varphi_\mu C_{\mu j} \quad [\text{VII.1}]$$

unde $C_{\mu j}$ sunt coeficienți de dezvoltare, care vor fi determinați. Se consideră molecula formată din n atomi ($\mu = 1, 2, 3 \dots n$).

Pentru electronul examinat, vom nota cu \hat{h}_{ef} operatorul efectiv al energiei totale, a cărui formă explicită deocamdată nu ne interesează.

Energia electronului pe nivelul j (ca valoare medie) va fi dată de relația (omitem bara de valoare medie - $\bar{\epsilon}_j$). A se vedea postulatele mecanicii cuantice.

$$\varepsilon_j = \frac{\int \Psi_j^* \hat{h}_{ef} \Psi_j dv}{\int \Psi_j^* \Psi_j dv} = \frac{\sum_{\mu,\nu} C_{\nu j}^* C_{\mu j} \int \varphi_{\mu}^* \hat{h}_{ef} \varphi_{\nu} dv}{\sum_{\mu,\nu} C_{\nu j}^* C_{\mu j} \int \varphi_{\nu}^* \varphi_{\mu} dv} \quad [\text{VII.2}]$$

Obs. Ψ_j este dată de [VII.1] iar $\Psi_j^* = \sum_{\nu=1}^n \varphi_{\nu}^* C_{\nu j}^*$ (asterisc - complex conjugat).

Pentru simplificarea calculului în [VII.2], vom nota

$$h_{\nu\mu} = \int \varphi_{\nu}^* \hat{h}_{ef} \varphi_{\mu} dv \quad [\text{VII.3}]$$

$$S_{\nu\mu} = \int \varphi_{\nu}^* \varphi_{\mu} dv \quad [\text{VII.4}]$$

Relația [VII.3] reprezintă elementul matricial al operatorului mono-electronic efectiv, calculat cu setul de orbitale atomice date.

Egalitatea [VII.4], în cazul general, constituie integrala de acoperire (neortogonalitate), dintre funcțiile φ_{μ} și φ_{ν} . Evident, $0 \leq S_{\nu\mu} \leq 1$.

Cu aceste notații, [VII.2] devine

$$\varepsilon_j = \frac{\sum_{\nu,\mu=1}^n C_{\nu j}^* C_{\mu j} h_{\nu\mu}}{\sum_{\nu,\mu=1}^n C_{\nu j}^* C_{\mu j} S_{\nu\mu}} \quad [\text{VII.5}]$$

Cei mai buni coeficienți de dezvoltare (de exemplu $C_{\nu j}^*$), asigură minimul energiei, adică

$$\frac{\delta \varepsilon_j}{\delta C_{\nu j}^*} = 0 \quad [\text{VII.6}]$$

Operația [VII.6] se poate efectua printr-o metodă mai simplă, reamintim că o funcție raport $f = \frac{u}{v}$ are extremum (minim) dacă $f' = \frac{u'v - uv'}{v^2} = 0$.

De aici $\frac{u}{v} = \frac{u'}{v'}$, adică minimul se realizează derivând numărătorul și numitorul.

În cazul nostru [VII.5] - ca și cum am simplifica cu C_{vj}^* - obținem

$$\varepsilon_j = \frac{\sum_{\mu=1}^n h_{v\mu} C_{j\mu}}{\sum_{\mu=1}^n S_{v\mu} C_{j\mu}} \quad (v = 1, 2, 3 \dots n) \quad [\text{VII.7}]$$

Aducând la același numitor, rezultă

$$\sum_{\mu=1}^n (h_{v\mu} - \varepsilon_j S_{v\mu}) C_{j\mu} = 0 \quad (v = 1, 2, 3 \dots n) \quad [\text{VII.8}]$$

Această egalitate, pentru diferite valori ale lui v , reprezintă - în fapt - un sistem liniar și omogen de n ecuații cu n necunoscute ($C_{j\mu}$):

$$\begin{aligned} v = 1 & \quad (h_{11} - \varepsilon_j S_{11})C_{1j} + (h_{12} - \varepsilon_j S_{12})C_{2j} + \dots + (h_{1n} - \varepsilon_j S_{1n})C_{nj} = 0 \\ v = 2 & \quad (h_{21} - \varepsilon_j S_{21})C_{1j} + (h_{22} - \varepsilon_j S_{22})C_{2j} + \dots + (h_{2n} - \varepsilon_j S_{2n})C_{nj} = 0, \\ & \dots \dots \dots \\ v = n & \quad (h_{n1} - \varepsilon_j S_{n1})C_{1j} + (h_{n2} - \varepsilon_j S_{n2})C_{2j} + \dots + (h_{nn} - \varepsilon_j S_{nn})C_{nj} = 0 \end{aligned} \quad [\text{VII.9}]$$

Condiția necesară și suficientă pentru a obține soluții netriviiale (diferite de zero) va fi (vă mai amintiți!)

$$\text{Determinant } (h_{v\mu} - \varepsilon_j S_{v\mu}) = 0 \quad [\text{VII.10}]$$

De aici se obțin, principial, nivelele energetice ε_j . Valoarea cea mai mică corespunde stării fundamentale.

Calculule, prin această metodă, se efectuează extrem de ușor, prin simplificările propuse de E. Hückel. Să le abordăm în detaliu.

Integrala $h_{v\mu}$ [VII.3], care are întotdeauna o valoare negativă (operatorul energiei potențiale < 0 , este mai mare decât cel al energiei cinetice > 0), este notat în aproximația indicată, prin

$$\alpha_{\mu} = h_{\mu\mu} \quad \text{[VII.11]}$$

$$v = \mu$$

numită integrală coulombiană, sau

$$\beta_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} \quad \text{[VII.12]}$$

$$v \neq \mu$$

care se numește integrală de rezonanță (de legătură) între atomii μ și ν .

Mărima $S_{\nu\mu}$, numită integrală de neortogonalitate (de acoperire), este aproximată prin valorile extreme

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\nu\mu} \equiv \begin{cases} 1 & v = \mu \\ 0 & v \neq \mu \end{cases} \quad \text{[VII.13]}$$

Deci funcțiile sunt considerate ortonormate.

Cu aceste simplificări, [VII.8] capătă forma

$$(\alpha_{\mu} - \epsilon_j)C_{\mu j} + \sum_{\mu \neq \nu} \beta_{\mu\nu} C_{\nu j} = 0 \quad \text{[VII.14]}$$

suma făcându-se pe atomii legați direct de μ .

Egalitatea [VII.14] este o ecuație cu diferențe finite de tipul

$$A \cdot x_{\mu-1,j} + B \cdot x_{\mu,j} + A \cdot x_{\mu+1,j} = 0 \quad \text{[VII.15]}$$

unde: x - variabila; μ - pasul variabilei iar A și B - coeficienți constanți.

Soluția ecuației [VII.15] poate fi scrisă astfel

$$x_{\mu j} = x_{\mu j}^{(1)} \cos \mu j + x_{\mu j}^{(2)} \sin \mu j \quad \text{[VII.16]}$$

sau

$$x_{\mu j} = x_{\mu j}^{(0)} e^{i\mu j} \quad \text{[VII.17]}$$

unde: $x_{\mu j}^{(0)}$, $x_{\mu j}^{(1)}$, $x_{\mu j}^{(2)}$ sunt coeficienții constanți ai soluțiilor.

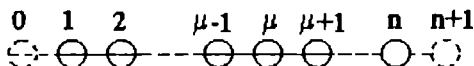
Pentru a înțelege mai bine teoria, să trecem la exemple concrete.

A) Moleculă liniară formată din n atomi identici

Vom considera (vezi figura următoare) o moleculă alcătuită din n atomi identici, fiecare având un singur electron de valență. În acest caz integralele

coulombiene sunt egale $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_\mu = \dots = \alpha_n = \alpha$. La fel și cele de rezonanță $\beta_{12} = \beta_{23} = \dots = \beta_{n-1, n} = \beta$.

Centrându-ne pe atomul μ



egalitatea [VII.14] se scrie

$$\beta C_{\mu-1, j} + (\alpha - \epsilon_j) C_{\mu j} + \beta C_{\mu+1, j} = 0 \quad [\text{VII.18}]$$

Pentru această ecuație, căutăm o soluție de tipul [VII.16]

$$C_{\mu j} = A \sin \mu j + B \cos \mu j \quad [\text{VII.19}]$$

unde A și B constante.

În punctul $\mu = 0$ nu există atom și deci

$$C_{0j} = 0 = A \cdot 0 + B \cdot 1 \rightarrow B = 0$$

În $n+1$, de asemenea, nu apare atom.

$$C_{n+1, j} = 0 = A \sin(n+1)j$$

Deoarece ne interesează soluția nebanală ($A \neq 0$), rezultă că

$$(n+1)j = k\pi$$

sau

$$j = \frac{k\pi}{n+1} \quad k = \text{nr. întreg} \quad [\text{VII.20}]$$

Revenind la notația anterioară ($k \rightarrow j$), soluția [VII.19] devine

$$C_{\mu j} = A \cdot \sin \frac{\mu j \pi}{n+1} \quad [\text{VI.21}]$$

Constanta A se determină din condiția de normare, echivalentă cu

$$\sum_{\mu=1}^n C_{\mu j}^2 = 1 \quad [\text{VII.22}]$$

și este egală cu $A = \sqrt{\frac{2}{n+1}}$

Substituind [VII.21] în [VII.18], după simplificarea cu $\sin \frac{\mu j \pi}{n+1} \neq 0$, pentru nivelele energetice, obținem formula analitică

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad [\text{VII.23}]$$

$$(j = 1, 2, \dots, n)$$

iar coeficienții de dezvoltare

$$C_{\mu j} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\mu j \pi}{n+1} \quad [\text{VII.24}]$$

$$\mu = 1, 2, \dots, n \text{ atomi}$$

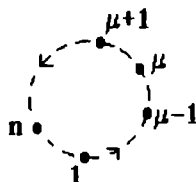
$$j = 1, 2, \dots, n \text{ nivele energetice}$$

B) Moleculă ciclică formată din n atomi identici

Pentru o asemenea moleculă (vezi figura) a cărei ecuație este tot [VII.18], căutăm o soluție de tipul [VII.17], adică

$$C_{\mu j} = A e^{i\mu j} \quad [\text{VII.25}]$$

$$(i = \sqrt{-1})$$



Condiția de ciclitare (univocitate a soluției)

$$C_{\mu, j} = C_{\mu+n, j}$$

ne conduce la

$$1 = e^{i n \mu} = \cos n \mu + i \sin n \mu \quad [\text{VII.26}]$$

din care rezultă

$$n \mu = 2k\pi$$

sau
$$j = \frac{2k\pi}{n} \quad (k - \text{nr. \u00intreg}) \quad [\text{VII.27}]$$

Condi\u021bia de normare

$$\sum_{\mu=1}^n |C_{\mu j}|^2 = 1$$

este echivalent\u0103 cu [VII.25].

$$A^2 (1 + 1 + \dots + 1) = 1$$

\u0219i deci

$$A = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad [\text{VII.28}]$$

Func\u021bia (coeficien\u021bii de dezvoltare) sunt da\u021bi de [VII.25]

$$C_{\mu j} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i \frac{2\pi j \mu}{n}} \quad [\text{VII.29}]$$

Substituind [VII.29] \u00een [VII.18], dup\u0103 simplific\u0103ri elementare, pentru nivelele energetice ob\u021binem expresia analitic\u0103

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{n} \quad [\text{VII.30}]$$

Pentru simplificarea calculelor, valorile lui j pot fi luate astfel ($j = n$ este echivalent cu $j = 0$, etc). Convinge\u021bi-v\u0103!

$$\begin{aligned} j &= 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{n-1}{2} \right) \text{ cu } n \text{ impar} \\ j &= 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{n}{2} \right) \text{ cu } n \text{ par} \end{aligned} \quad [\text{VII.31}]$$

Prin num\u0103rul de ocupare al nivelului energetic

$$n_j = \begin{cases} 2 & - 2 \text{ electroni cu spini opu\u0219i} \\ 1 & - 1 \text{ electron de valen\u021b\u0103} \\ 0 & - \text{neocupat} \end{cases}$$

- \u0219i coeficien\u021bii de dezvoltare $C_{\mu j}$, Coulson [*] a introdus m\u0103rimile:

[*] C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. A169, 413 (1939)

- indice de sarcină pe atomul μ

$$q_{\mu} = \sum_{j \text{ ocupat}} n_j C_{j\mu}^2 \quad [\text{VII.32}]$$

- ordin de legătură între atomii μ și ν

$$p_{\mu\nu} = \sum_{j \text{ ocupat}} n_j C_{j\mu} C_{j\nu} \quad [\text{VII.33}]$$

Această relație ne arată "teoria" legăturii chimice dintre atomii μ și ν .

În continuare vom calcula energia totală a moleculei. Dacă funcția Ψ_j este normată, numitorul în [VII.2] este unu, iar coeficienții de dezvoltare sunt reali ($C_{j\nu}^* = C_{j\nu}$), din [VII.7] rezultă

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \sum_{\mu, \nu=1}^n C_{j\mu} C_{j\nu} h_{\nu\mu} \stackrel{[\text{VII.11}], [\text{VII.12}]}{=} \sum_{\mu=1}^n \alpha_{\mu} C_{j\mu}^2 + \sum_{\mu \neq \nu} \beta_{\mu\nu} C_{j\mu} C_{j\nu} = \\ &= \sum_{\mu=1}^n \alpha_{\mu} C_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} C_{j\mu} C_{j\nu} \beta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad [\text{VII.34}]$$

În acest caz energia totală va fi egală cu

$$E = \sum_{j \text{ ocupat}} n_j \varepsilon_j \stackrel{\text{prin } [\text{VII.34}]}{=} \sum_{\mu=1}^n \alpha_{\mu} \sum_j n_j C_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} \beta_{\mu\nu} \sum_j n_j C_{j\mu} C_{j\nu} =$$

$$E \stackrel{\text{prin } [\text{VII.32}], [\text{VII.33}]}{=} \sum_{\mu=1}^n q_{\mu} \alpha_{\mu} + 2 \sum_{1 \leq \mu < \nu} \beta_{\mu\nu} p_{\mu\nu} \quad [\text{VII.34}']$$

Din [VII.34], rezultă o nouă interpretare pentru coeficienții q_{μ} și $p_{\mu\nu}$.

Astfel:

- indicele de sarcină pe atomul μ caracterizează variația energiei totale a moleculei, când se modifică integrala coulombiană pe acest atom.

$$q_{\mu} = \frac{\delta E}{\delta \alpha_{\mu}} \quad [\text{VII.35}]$$

- ordinul de legătură între doi atomi μ și ν , egal cu

$$p_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \beta_{\mu\nu}} \quad [\text{VII.36}]$$

caracterizează variația energiei totale, când se modifică integrala de legătură.

Pe lângă acești doi coeficienți, pe care îi vom numi polarizabilități de ordinul zero, au fost introduși și alții.

Mărimea

$$\Pi_{\mu,\nu} = \frac{\delta q_{\mu}}{\delta \alpha_{\nu}} = \frac{\delta^2 E}{\delta \alpha_{\mu} \delta \alpha_{\nu}} \quad [\text{VII.37}]$$

reprezintă polarizabilitatea atom - atom. Aceasta caracterizează modificarea sarcinii pe atomul μ , când variază parametrul coulombian (α_{ν}) al unui atom vecin.

Coeficientul de polarizabilitate atom - legătură

$$\Pi_{\mu,\lambda\nu} = \frac{\delta q_{\mu}}{\delta \beta_{\lambda\nu}} = \frac{\delta^2 E}{\delta \alpha_{\mu} \delta \beta_{\lambda\nu}} \quad [\text{VII.38}]$$

caracterizează modificarea sarcinii pe atomul μ , când se modifică legătura dintre atomii vecini ν și λ .

În sfârșit

$$\Pi_{\mu\nu,\lambda\rho} = \frac{\delta p_{\mu\nu}}{\delta \beta_{\lambda\rho}} = \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta \beta_{\mu\nu} \delta \beta_{\lambda\rho}} = \Pi_{\lambda\rho,\mu\nu} \quad [\text{VII.39}]$$

definește polarizabilitatea legătură - legătură.

Pentru extindere, autorul [*] a introdus conceptul de superpolarizabilități, și anume

– polarizabilitate atom - atom - atom

$$\tau_{\mu,\nu,\lambda} = \frac{\delta \Pi_{\mu,\nu}}{\delta \alpha_{\lambda}} = \frac{\delta^2 q_{\mu}}{\delta \alpha_{\nu} \delta \alpha_{\lambda}} = \frac{\delta^3 E}{\delta \alpha_{\mu} \delta \alpha_{\nu} \delta \alpha_{\lambda}} \quad [\text{VII.40}]$$

= polarizabilitate atom - atom - legătură

$$\tau_{\mu,\nu,\lambda\rho} = \frac{\delta \Pi_{\mu,\nu}}{\delta \beta_{\lambda\rho}} = \frac{\delta^2 q_{\mu}}{\delta \alpha_{\nu} \delta \beta_{\lambda\rho}} = \frac{\delta^3 E}{\delta \alpha_{\mu} \delta \alpha_{\nu} \delta \beta_{\lambda\rho}} \quad [\text{VII.41}]$$

[*] I. Petre - Teză de doctorat (Cluj, 1979)

- polarizabilitate atom - legătură - legătură

$$\tau_{\mu, \nu, \lambda, \rho \sigma} = \frac{\delta \Pi_{\nu \lambda, \rho \sigma}}{\delta \alpha_{\mu}} = \dots \quad [\text{VII.42}]$$

- polarizabilitate legătură - legătură - legătură

$$\tau_{\mu \nu, \lambda \rho, \sigma \delta} = \frac{\delta \Pi_{\lambda \rho, \sigma \delta}}{\delta \beta_{\mu \nu}} = \dots \quad [\text{VII.43}]$$

Evident, aceste polarizabilități pot fi exprimate prin numărul de ocupare (n_j) și coeficienții de dezvoltare ai orbitalelor moleculare ($C_{\mu j}$).

Fără demonstrație, care nu este nici grea, nici ușoară, dăm expresiile finale ale câtorva coeficienți

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu, \lambda} &= 2 \sum_{j, k} n_j \frac{C_{\mu j} C_{\mu k} C_{\nu j} C_{\nu k}}{\epsilon_j^0 - \epsilon_k^0} \\ \Pi_{\mu, \lambda \rho} &= 2 \sum_{j, k} n_j \frac{C_{\mu j} C_{\mu k} (C_{\lambda k} C_{\rho j} + C_{\lambda j} C_{\rho k})}{\epsilon_j^0 - \epsilon_k^0} \\ \Pi_{\mu \nu, \lambda \rho} &= 2 \sum_{j, k} n_j \frac{(C_{\mu j} C_{\nu k} + C_{\mu k} C_{\nu j})(C_{\lambda j} C_{\rho k} + C_{\lambda k} C_{\rho j})}{\epsilon_j^0 - \epsilon_k^0} \end{aligned} \quad [\text{VII.44}]$$

Obs. Asteriscul la sumă indică faptul că $j \neq k$. Indicele zero la energie înseamnă că stările sunt neperturbate.

Pentru detalii vezi bibliografia indicată mai înainte [I. Petre - Teză de doctorat (Cluj, 1979)].

Sistemul [VII.9] sau determinantul [VII.10], pot fi rezolvate și direct. În cazul atomilor identici $\alpha_{\mu} = \alpha$, pentru legături asemănătoare $\beta_{\mu \nu} = \beta$, valabilă pentru atomii legați direct, determinantul se simplifică introducând notația (se împart liniile acestuia cu β).

$$x = \frac{\alpha - \epsilon_j}{\beta} \quad [\text{VII.45}]$$

Câteva aplicații vor fi, credem, convingătoare.

Aplicații

Formulele obținute mai înainte ([VII.23], [VII.24]) vor fi aplicate la o serie de molecule concrete.

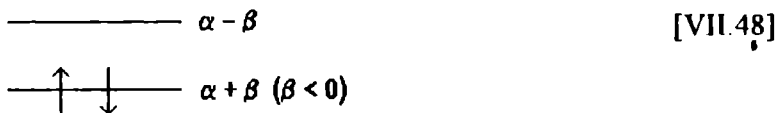
A) Structuri liniare

În acest caz, $n = 2$ și din [VII.23] rezultă

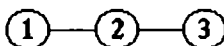
$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta$$
 [VII.47]

Diagrama energetică este următoarea

**b) Alil**

Structura este următoarea



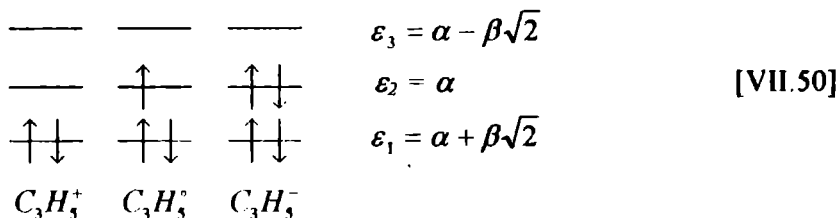
În acest caz $n = 3$ și din $\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}$ [VII.23], obținem

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{4} = \alpha + \beta\sqrt{2} \quad (j = 1)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{4} = \alpha \quad (j = 2)$$
 [VII.49]

$$\varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{4} = \alpha - \beta\sqrt{2} \quad (j = 3)$$

În diagrama energetică, pentru lângă elementul neutru, vom examina și radicalii cation \oplus și anion \ominus , reprezentați în figura alăturată.



Energiile totale ale celor trei structuri vor fi egale cu

$$E_{\oplus} = 2\varepsilon_1 = 2(\alpha + \beta\sqrt{2}) = 2\alpha + 2,82\beta$$

$$E_o = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2(\alpha + \beta\sqrt{2}) + \alpha = 3\alpha + 2,82\beta \quad \text{[VII.51]}$$

$$E_- = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2(\alpha + \beta\sqrt{2}) + 2\alpha = 4\alpha + 2,82\beta$$

Determinantul secular [VII.10] prin notația [VII.46], capătă forma

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

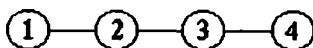
Dezvoltând, pe prima linie, obținem

$$x(x^2 - 1) - 1 \cdot x = x(x^2 - 2) = 0 \rightarrow \begin{cases} x = 0 \\ x = \pm\sqrt{2} \end{cases}$$

Substituind aceste valori în [VII.45], obținem din nou [VII.49].

c) Butadiena

Structura moleculară este următoarea



În acest caz, formulele [VII.23] și [VII.24], anume

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}$$

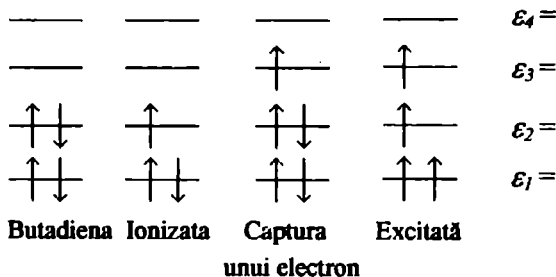
$$C_{\mu j} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\mu j \pi}{n+1} \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

ne permit să obținem nivelele energetice (ε_j) și coeficienții de dezvoltare ($C_{\mu j}$).

Pentru nivelele energetice, rezultă

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{5} = \alpha + 1,618\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{5} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{5} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_4 &= \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{5} = \alpha - 1,618\beta\end{aligned}\quad [\text{VII.52}]$$

Diagramele energetice, unde, în afară de molecula neutră, vom examina și moleculele ionizate, care se obțin prin captarea sau pierderea unui electron, sunt date în figura alăturată.



Energia totală a moleculei neutre este egală cu

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta \quad [\text{VII.53}]$$

Determinantul secular [VII.10], prin [VII.11], [VII.12] și [VII.45],

capătă forma (se pune x pe diagonala principală $X = \frac{\alpha - \varepsilon_j}{\beta}$ și 1 la atomii

legați direct)

$$\Delta := \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Dezvoltând, pe prima linie, obținem

$$\Delta = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x[x(x^2 - 1) - x] - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

[VII.54]

Soluțiile acestei ecuații bipătrate ($x^2 = y$) sunt următoarele

$$x_{1,2,3,4} = \begin{cases} \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \\ \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \\ -\frac{\sqrt{5} - 1}{2} \\ -\frac{\sqrt{5} + 1}{2} \end{cases} \quad \text{[VII.55]}$$

Substituind x în [VII.45], rezultă [VII.52]. Pentru a vedea cum se obțin mai ușor nivelele energetice vă rugăm să comparați [VII.23] cu [VII.10]. Convingerea noastră este că ecuațiile cu diferențe finite fac calculul mai rapid!

Din
$$C_w = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\mu j \pi}{n+1} \quad \text{[VII.24]}$$

unde: $\mu = 1, 2, 3, 4$ - atomii, iar $j = 1, 2, 3, 4$ - nivelele energetice, rezultă ($n = 4$)

$$C_{11} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{\pi}{6} = 0,379; \quad C_{21} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{2\pi}{5} = 0,600 \quad \text{[VII.56]}$$

Din proprietățile funcțiilor trigonometrice [VII.24], se deduc ceilalți coeficienți

$$C_{11} = C_{22} = C_{41} = -C_{32} = C_{23} = C_{14} = -C_{44} = 0,379 \quad [\text{VII.57}]$$

$$C_{12} = C_{21} = C_{31} = C_{13} = -C_{42} = -C_{24} = C_{34} = 0,600 \quad [\text{VII.58}]$$

Cu acești coeficienți și numărul de electroni pe nivele n_j ($n_1 = 2 = n_2$), calculăm ordinele de legătură între atomi

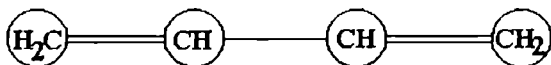
$$P_{\mu\nu} = \sum_j n_j C_{\mu j} C_{\nu j} \quad [\text{VII.33}]$$

$$P_{12} = 2C_{11}C_{21} + 2C_{12}C_{22} = 4C_{11}C_{21} = 0,894$$

$$P_{23} = 2C_{21}C_{31} + 2C_{22}C_{32} = 2 \times 0,600 \times 0,600 + 2 \times 0,371 \times (-0,371) = 0,447$$

$$P_{34} = 2C_{31}C_{41} + 2C_{32}C_{42} = 2C_{21}C_{11} + 2(-C_{11})(-C_{21}) = 4C_{11}C_{21} = 0,894 \quad [\text{VII.59}]$$

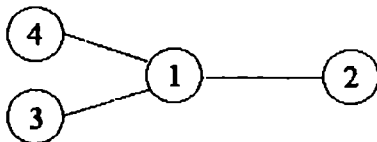
Deci structura moleculară a butadienei este următoarea



În acest mod se demonstrează că apar legături simple și duble. Se vede, deci, că chimia este un capitol al fizicii (!!!).

d) Trimetilmetan

Structura moleculară este următoarea



Într-un asemenea caz, singura metodă este aceea a determinantului secular [VII.10], a cărei formă este următoarea

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = x(x \cdot x^2) - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= x^4 - x^2 - x^2 - x^2 = x^2(x^2 - 3) = 0$$

Rădăcinile acestei ecuații sunt

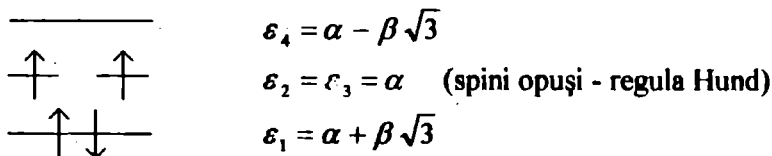
$$x = 0 - \text{rădăcină dublă}$$

$$x = \pm\sqrt{3} \quad [\text{VII.60}]$$

Nivelele energetice ($\mathcal{E}_j = \alpha - \beta x_j$) vezi [VII.45], sunt următoarele

$$\begin{cases} \mathcal{E}_1 = \alpha + \beta\sqrt{3} \\ \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = \alpha \\ \mathcal{E}_4 = \alpha - \beta\sqrt{3} \end{cases} \quad [\text{VII.61}]$$

Diagrama energetică este dată în figura alăturată

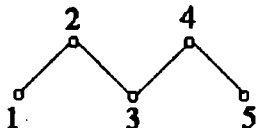


Energia totală are expresia

$$E = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 4\alpha + 3,46\beta \quad [\text{VII.62}]$$

e) Pentadiena (pentatrienil)

Structura este următoarea

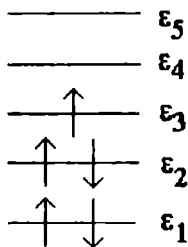


Nivelele energetice date de $\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}$ cu $n = 5$ și

$j = 1, 2, 3, 4, 5$ au valorile

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{6} = \alpha + \beta\sqrt{3} \\ \varepsilon_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} = \alpha + \beta \\ \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{6} = \alpha \\ \varepsilon_4 = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{6} = \alpha - \beta \\ \varepsilon_5 = \alpha + 2\beta \cos \frac{5\pi}{6} = \alpha - \beta\sqrt{3} \end{array} \right. \quad [\text{VII.63}]$$

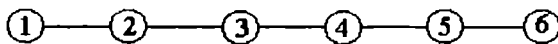
Diagrama energetică (reamintim că $\alpha < 0$, $\beta < 0$) este următoarea



Energia moleculei este egală cu

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 5\alpha + 5,464\beta \quad [\text{VII.64}]$$

f) Hexatrienil, a cărui structură este

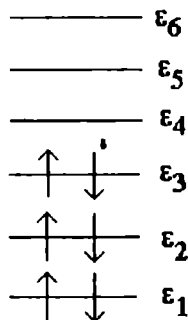


Nivelele energetice, calculate cu formula $\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}$ pentru

$n = 6$, sunt următoarele:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{7} = \alpha + 2\beta \cos 25^\circ 43' = \alpha + 1,819\beta \\ \varepsilon_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{7} = \dots = \alpha + 1,267\beta \\ \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{7} = \dots = \alpha + 0,446\beta \\ \varepsilon_4 = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{7} = \dots = \alpha - 0,446\beta \\ \varepsilon_5 = \alpha + 2\beta \cos \frac{5\pi}{7} = \dots = \alpha - 1,267\beta \\ \varepsilon_6 = \alpha + 2\beta \cos \frac{6\pi}{7} = \dots = \alpha - 1,819\beta \end{array} \right. \quad \text{[VII.65]}$$

Diagrama energetică ($\beta < 0$)



După cum se poate observa, toate nivelele de legătură (liante - care au energii negative) sunt ocupate, cele antiliante fiind libere.

Energia totală

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 = 6\alpha + 7,064\beta \quad \text{[VII.66]}$$

Evident, pot fi calculate ordinele de legătură P_{12} , P_{23} , P_{56} prin intermediul relației [VII.62]. Desigur, exemplele pot continua. Noi ne vom opri aici.

B) Structuri ciclice

Vom obține nivelele energetice, diagramele moleculare, pentru structurile ciclice și vom compara gradul de stabilitate al acestora, în raport cu cele liniare. Evident, gradul de stabilitate este dat de energia sistemului. Acesta este mai stabil dacă energia este mai mică.

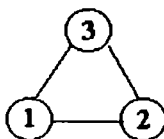
După cum s-a văzut mai înainte, nivelele energetice vor fi calculate cu formula [VII.30], prin condițiile [VII.31], adică

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} \begin{cases} j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2} & \text{cu } n \text{ impar} \\ j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n}{2} & \text{cu } n \text{ par} \end{cases}$$

Vom începe cu $n = 3$ ($n = 2$ nu are sens!). Pentru a compara cu A) vom nota cu prim noile structuri.

b') Ciclopropanul

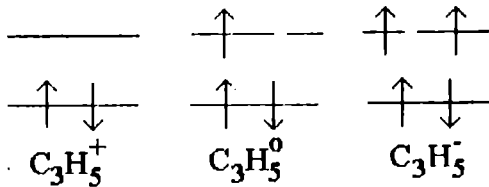
Structura este următoarea.



Din formula de mai sus rezultă

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta; & j = 0 \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta; & j = \pm 1 \end{cases}$$

Diagrama energetică, care cuprinde și stările de cation și anion, este dată în figura alăturată



Energia totală a celor trei structuri va fi

$$\begin{cases} E_{\oplus} = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 4\beta \\ E_{\ominus} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 3\alpha + 3\beta \\ E_{\ominus} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 4\alpha + 2\beta \end{cases} \quad [\text{VII.67}]$$

Comparând [VII.49] cu [VII.67] conchidem că:

$$E_{\oplus \text{ ciclu}} - E_{\oplus \text{ linie}} = 1,18\beta < 0 \quad (\beta < 0) \quad [\text{VII.68}]$$

Concluzia: structura ciclică este mai stabilă.

$$E_{\ominus \text{ ciclu}} - E_{\ominus \text{ linie}} = 0,18\beta < 0 \quad [\text{VII.71}]$$

Și aici structura ciclică este puțin mai stabilă.

În sfârșit

$$E_{\ominus \text{ ciclu}} - E_{\ominus \text{ linie}} = -0,82\beta < 0 \quad [\text{VII.72}]$$

Aici, structura liniară (a anionului) este mai stabilă.

Pentru a ne convinge mai profund de acest fapt, vom calcula pentru structura liniară coeficienții de dezvoltare [VII.24] și ordinele de legătură [VII.33] pentru structura liniară.

Din

$$C_{\mu j} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\mu j \pi}{n+1}$$

găsim

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} = \sqrt{\frac{2}{4}} \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2}; \quad C_{12} = C_{21} = \sqrt{\frac{2}{4}} \sin \frac{\pi}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ C_{22} = \sqrt{\frac{2}{4}} \sin \pi = 0; \quad C_{13} = C_{31} = \sqrt{\frac{2}{4}} \sin \frac{3\pi}{4} = \frac{1}{2} \\ C_{32} = C_{23} = \sqrt{\frac{2}{4}} \sin \frac{6\pi}{4} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right. \quad [\text{VII.71}]$$

Ordinele de legătură

$$P_{\mu\nu} = \sum_{j \text{ ocupat}} n_j C_{j\mu} C_{j\nu}$$

sunt egale cu

$$\begin{array}{l} \text{Cation} \\ \text{Neutru} \\ \text{Anion} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \oplus \left\{ \begin{array}{l} P_{12} = 2C_{11}C_{21} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \\ P_{23} = 2C_{21}C_{31} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \\ P_{12} = P_{23} \\ P_{13} = 2C_{11}C_{31} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0,5 \end{array} \right. \\ \odot \left\{ \begin{array}{l} P_{12} = 2C_{11}C_{21} + 1 \cdot C_{12}C_{22} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \\ P_{23} = 2C_{21}C_{31} + 1 \cdot C_{22}C_{32} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2} = 0,707 \\ P_{12} = P_{23} \\ P_{13} = 2C_{11}C_{31} + 1 \cdot C_{12} \cdot C_{32} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0 \end{array} \right. \\ \ominus \left\{ \begin{array}{l} P_{12} = 2C_{11}C_{21} + 2C_{22}C_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \\ P_{23} = 2C_{21}C_{31} + 2C_{22}C_{32} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \\ P_{13} = 2C_{11}C_{31} + 2C_{12}C_{32} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = -0,5 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

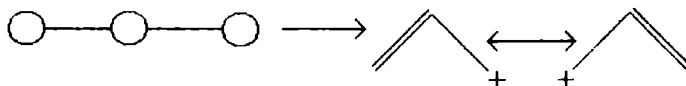
[VII.72]

Analizând aceste relații, conchidem:

- există o perfectă egalitate a ordinelor de legătură între atomii vecini ($P_{12} = P_{23}$) ai cationului, neutrului și anionului;

- în cation apare o legătură pronunțată între atomii extremi ($P_{13} = 0,5$).

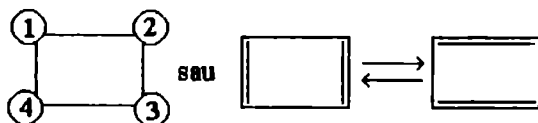
Se manifestă tendința de a se forma un sistem ciclopropanilic, tendință justificată de formula [VII.69]. Structura, schematic, se prezintă astfel:



- în anion, ordinul de legătură este negativ ($P_{13} = -0,5$), ceea ce corespunde unei stări de antilegătură. Deci trecerea la sistemul ciclic este dezavantajoasă.

c') Ciclobutadiena

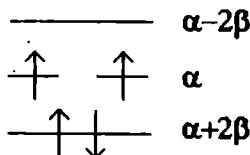
Schematic, structura se prezintă astfel.



Prin intermediul relației [VII.30], nivelele energetice ($n = 4$), vor fi egale cu

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{4} = \alpha & \text{— radacina dubla} \\ \varepsilon_4 = \alpha + 2\beta \cos \pi = \alpha - 2\beta \end{cases} \quad \text{[VII.73]}$$

Diagrama energetică și distribuția electronilor se prezintă astfel



Energia totală

$$E_{\text{butadienă ciclu}} = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta \quad [\text{VII.74}]$$

Comparând energia butadienei (structura liniară) dată de [VII.53] cu structura ciclică [VII.74], deoarece $\beta < 0$, rezultă

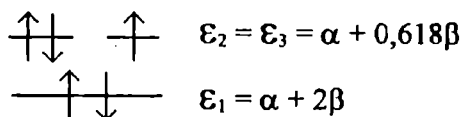
$$E_{\text{linie}} < E_{\text{ciclu}} \quad [\text{VII.75}]$$

Deci, structura liniară este mai stabilă.

e') **Ciclopentadiena** ($n = 5$), a cărei structură schematică este ușor de reprezentat, are nivelele energetice [VII.30] egale cu

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta & j = 0 \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{5} = \alpha + 2\beta \cos 72^\circ = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{5} = \alpha + 2\beta \cos(180 - 36) = \alpha - 1,618\beta \end{cases} \quad [\text{VII.76}]$$

Diagrama energetică va fi



Energia totală a celor 5 electroni este egală cu,

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 3(\alpha + 0,618\beta) = \underline{5\alpha + 5,854\beta} \quad [\text{VII.77}]$$

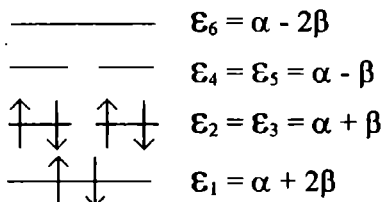
f) **Benzen**

În cazul benzenului, structură importantă în chimia organică, nivelele energetice ($n = 6, j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) date de formula

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n}$$

$$\text{vor fi } \begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha - \beta \\ \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta \end{cases} \quad [\text{VII.78}]$$

Distribuția electronilor pe nivele este dată în figura alăturată



Energia totală este egală cu

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = \underline{6\alpha + 8\beta} \quad [\text{VII.79}]$$

Comparând cu [VII.66], se vede că ,

$$E_{\text{benzen}} - E_{\text{hexatrienil}} = 0,936\beta < 0 \quad [\text{VII.80}]$$

Concluzia: structura ciclică este mai stabilă decât cea liniară.

* **Determinarea grafică a energiei orbitalelor moleculare pentru polienele ciclice**

Expresia nivelelor energetice pentru structuri ciclice [VII.30] poate căpăta forma

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} = \alpha - \beta x_j$$

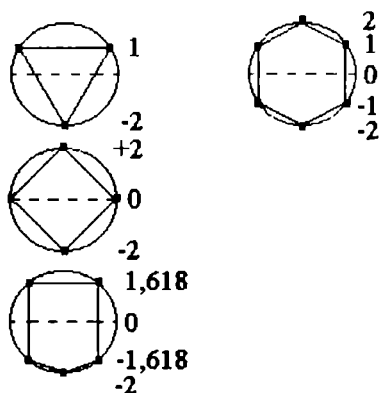
cu

$$x_j = -2 \cos \frac{2\pi j}{n}; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

[VII.81]

Simplu și practic, ecuația [VII.81] poate fi reprezentată grafic ca în figura următoare. Într-un cerc cu raza 2 (în unități $\frac{\alpha - \epsilon_j}{\beta}$) se înscrie un poligon regulat, asociat moleculei, astfel că vârfurile poligonului să fie separate de diametrul orizontal (punctat) prin distanțe egale cu raza. Diametrul orizontal corespunde nivelului zero: $x = 0$, $\epsilon = \alpha$.

Distanțele de la acest nivel la nivelele de intersecție a cercului corespund valorilor posibile ale ecuației [VII.81].



După cum se vede din figura stânga jos, sistemul ciclopentadienic posedă trei nivele de legătură (sub $x = 0$) pe care pot fi plasați 6 electroni π , număr ce corespunde anionului. În sistemul neutru, cu 5 electroni π , una din orbitalele moleculare va fi incompletă și sistemul va fi mai puțin stabil decât anionul.

Cationul prezintă un interes deosebit, deoarece se află în starea fundamentală de triplet există doi electroni pe nivelul $\beta = -2$ și câte unul, cu spini paraleli, pe $\beta = -1,618$. Rămân două locuri libere pe orbitalele moleculare și deci un asemenea sistem este puțin stabil.

CONCLUZII

După cum am subliniat și în introducere, abordarea modernă a structurii sistemelor moleculare este o problemă complexă și complicată.

În cea de a doua jumătate a secolului nostru au fost dezvoltate metode cuantice riguroase, prin intermediul cărora o serie de mărimi caracteristice asociate sistemelor, calculate teoretic, concordă cu datele experimentale chiar la a doua zecimală!

Noi am dorit să punem în evidență o serie de idei simple care să justifice, principal, structura și stabilitatea sistemelor moleculare.

Pentru cei care doresc să aprofundeze acest domeniu, există o bibliografie foarte vastă. Cu riscul de a omite, recomandăm câteva. De asemenea sunt folosite, cu succes, metode numerice în care rolul calculatoarelor este esențial. Nu trebuie exagerată această direcție.

Eventualele erori, precum și propuneri de îmbunătățire a materialului expus, sunt binevenite.

Autorul

BIBLIOGRAFIA

- 1) I. Petre - *Mecanică cuantică*, Edit. Universității București, 1997
- 2) I. Petre - *Contribuții teoretice la studiul atomilor și moleculelor*. Teza de doctorat, Cluj - Napoca, 1979
- 3) A. Streiweiser - *Molecular Orbital Theory*, New York, 1971
- 4) K. Yates - *Hückel Orbital Theory*, Academic Press, 1978
- 5) M. Șerban, A. Savin - *Metoda orbitalelor moleculare*, Edit. Academiei, București, 1978
- 6) V. Minkin - *Théorie de la structure moléculaire*, Edit. Mir, Moscou, 1983
- 7) C. Mandravel - *Metode de studiu ale structurii moleculare*, Edit. Universității, București, 1996
- 8) V. Sahini, M. Hillebrand - *Chimie Cuantică*, Edit. Academiei, București, 1985

ANEXĂ

Efectuând în U_{kl} [VI.20] integrala pe minorul de ordinul $N-2$ și înmulțind cei doi determinanți, obținem

$$U_{kl} = \frac{(N-2)!}{N!} \cdot \sum_{i < j} \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left| \begin{array}{cc} |\Psi_i(x_k)|^2 + \Psi_j^*(x_k)\Psi_i(x_l) & \Psi_i^*(x_k)\Psi_j(x_k) \cdot \Psi_j^*(x_k)\Psi_i(x_l) \\ \Psi_i^*(x_l)\Psi_i(x_k) + \Psi_j^*(x_l)\Psi_i(x_l) & \Psi_i^*(x_l)\Psi_j(x_k) + |\Psi_j(x_l)|^2 \end{array} \right| dx_k dx_l \quad [A1]$$

Din dezvoltarea determinantului aflat în integrală, rezultă

$$U_{kl} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{j>i} \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left[|\Psi_i(x_k)|^2 |\Psi_j(x_l)|^2 - \Psi_i^*(x_k)\Psi_i(x_l)\Psi_j(x_k)\Psi_j^*(x_l) \right] dx_k dx_l \quad [A2]$$

Factorul de multiplicare doi care apare, este consecința permutării indicilor k și l .

Folosind identitățile evidente

$$\sum_{i=1}^N |a_{ik}|^2 \sum_{j=1}^N |a_{jl}|^2 = \sum_{i=1}^N |a_{ik}|^2 |a_{il}|^2 + 2 \sum_{i < j} a_{ik}^* a_{ik} a_{jl} a_{jl}^*$$

$$\left(\sum_{i=1}^N a_{ik}^* a_{il} \right)^2 = \sum_{i=1}^N |a_{ik}|^2 |a_{il}|^2 + 2 \sum_{i < j} a_{ik}^* a_{il} a_{jk} a_{jl}^*$$

care prin scădere ne conduc la

$$\sum_{i=1}^N |a_{ik}|^2 \sum_{j=1}^N |a_{jl}|^2 - \left| \sum_{i=1}^N a_{ik}^* a_{jl} \right|^2 = 2 \sum_{i < j} \left\{ |a_{ik}|^2 |a_{jl}|^2 - a_{ik}^* a_{il} a_{jk} a_{jl}^* \right\}$$

formula [A2] devine

$$U_{kl} = \frac{1}{N(N-1)} \int \frac{e_0^2}{r_{kl}} \left\{ \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r_k)|^2 |\eta_i(\sigma_k)|^2 \cdot \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r_l)|^2 |\eta_j(\sigma_l)|^2 - \left| \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(r_k) \varphi_i(r_l) \eta_i^*(\sigma_k) \eta_i(\sigma_l) \right|^2 \right\} dv_k dv_l d\sigma_k d\sigma_l$$

Această egalitate coincide cu [VI.24].



**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 359/1997,
la Tipografia Editurii Universității din București**

ISBN 973 - 575 - 170 - 4

Lei 4400