

Molekule

V sistemu imamo sedaj N jeder z različnimi naboji in okoli njih se giblje n elektronov. Ta sistem je podobno kot večelektronski atom že dovolj kompliciran, da analitična rešitev ni več možna. Hamiltonov operator je sestavljen iz kinetičnih energij za vsa jedra in vse elektrone, potencialnih energij vseh elektronov v polju jeder in medsebojnega odboja med elektroni ter medsebojnega odboja med jedri

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_j}^2}{2M_j} \right) + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} \right) - \sum_{i,j=1}^{n,N} \frac{Z_j e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i>k}^n \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \sum_{j>l}^N \frac{Z_j Z_l e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_l|}$$

M_j predstavlja maso jedra z indeksom j ter Z_j naboj jedra. \vec{R}_j je krajevni vektor položaja jedra z indeksom j in \vec{r}_i krajevni vektor elektrona z indeksom i . Rešitev molekulske stacionarne Schrödingerjeve enačbe bil sistem valovnih funkcij, vsaka s svojo energijo. Valovna funkcija z najnižjo energijo bi opisovala osnovno stanje, ostale pa vzbujena stanja, podobno kot v atomih. Ker imamo v Hamiltonovem operatorju koordinate jeder in elektronov, bi bila večelektronska valovna funkcija odvisna od koordinat vseh jeder in vseh elektronov $\psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$. Žal je sklopitev med gibanji jeder in elektronov preko coulombskega potencial razlog, ki prepreči, da bi našli analitično rešitev Schrödingerjeve enačbe. Prav tako ne moremo ločiti dela za elektrone in jedra, kot po navadi naredimo pri reševanju parcialnih diferencialnih enačb zaradi coulombskega privlačnega potenciala. Rešitev moramo poiskati na drug način. Če primerjamo mase jeder in elektronov so elektroni mnogo lažji kot jedra in se zato hitreje prilagodijo na nov položaj sistema kot jedra. To dejstvo uporabimo v Born-Oppenheimerjevem približku. V okviru tega približka lahko ločimo gibanje elektronov in gibanje jeder. V Born-Oppenheimerjevem približku zanemarimo gibanje jeder, ko opisujemo gibanje elektronov v molekuli. Zaradi večje mase jeder se le-ta gibljejo mnogo počasneje kot elektroni. Če si pogledamo jedro in elektron in njuno medsebojno silo, na njiju deluje enako velika sila, ki pa je nasprotna zaradi zakona o akciji in reakciji. Elektron ima manjšo maso in zato na njega deluje večji pospešek kot na jedro. Elektroni se zato hitreje pospešujejo in spreminjajo gibanje kot jedra. Zaradi teh dejstev lahko opišemo elektronska stanja v molekuli za fiksna jedra, so pa elektronske valovne funkcije odvisne od položaja jeder. Celotno valovno funkcijo molekule zapišemo kot produkt elektronskega dela, ki je odvisen od koordinat elektronov in jeder, ter od dela, ki opisuje jedra in je odvisen le od koordinat jeder

$$\psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

Sedaj v Hamiltonovem operatorju zanemarimo gibanje jeder (člene, ki opišejo kinetično energijo) ter odboj med jedri, ki so konstantni in lastne vrednosti premaknejo samo za konstanto, in dobimo

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} \right) - \sum_{i,j=1}^{n,N} \frac{Z_j e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i>k}^n \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|}$$

Položaji jeder \vec{R}_j so sedaj konstantni, se pravi so parametri. Poglejmo sedaj, kaj ta operator naredi na valovno funkcijo

$$\hat{H}_e \psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \hat{H}_e \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \psi_n(\vec{R}_j) \hat{H}_e \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

V Born-Oppenheimerjevem približku moramo tako najprej poiskati lastne funkcije in energije elektronskega dela

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

Sedaj jedrski del Hamiltonovega operatorja označimo kot

$$\hat{H}_n = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_j}^2}{2M_j} \right) + \sum_{j>l}^N \frac{Z_j Z_l e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_l|}$$

V nadaljevanju rešimo še del za gibanje jeder. Poglejmo si najprej, kaj naredi celoten Hamiltonov operator na celotno valovno funkcijo

$$\hat{H} \psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \hat{H}_n \psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) + \hat{H}_e \psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) + \hat{H}_e \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) + \psi_n(\vec{R}_j) \hat{H}_n \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) + \psi_n(\vec{R}_j) \hat{H}_e \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

Sedaj upoštevamo, da so odvodi elektronske funkcije po koordinatah jeder manjši od odvodov jedrskega dela

$$\psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) \gg \psi_n(\vec{R}_j) \hat{H}_n \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

in dobimo

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i) &= \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) + \psi_n(\vec{R}_j) \hat{H}_e \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \\ &= \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) + \psi_n(\vec{R}_j) E_e(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) = E \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{R}_j, \vec{r}_i) \end{aligned}$$

kar nam da enačbo gibanja za jedra

$$\hat{H}_n \psi_n(\vec{R}_j) + \psi_n(\vec{R}_j) E_e(\vec{R}_j) = E \psi_n(\vec{R}_j)$$

Rešitev elektronskega dela nam vrne energijsko ploskev $E_e(\vec{R}_j)$, katera določa, kako se gibljejo jedra (vibracije in rotacije).

Reševanje elektronske Schrödingerjeve enačbe poteka v okviru teorije molekularskih orbital ali teorije valenčnih vezi. Obe teoriji sta enakovredni, imata pa različne predpostavke.

Teorija molekularskih orbital

Pri teoriji molekularskih orbital predpostavimo, da stanje elektrona v molekuli opisuje valovna funkcija, ki se razprostira po celotni molekuli. Tej valovni funkciji rečemo molekularska orbitala in je analogna atomski, le da ima več centrov (pokriva več kot 1 atom). Rešitev Schrödingerjeve enačbe so molekularske orbitale in njihove energije. Te orbitale razvrstimo po njihovih energijah in jih potem polnimo po istih pravilih kot polnimo orbitale pri atomih (Paulijevo pravilo, Hundovo pravilo in princip izgradnje). Pri tej

teoriji lahko na enostaven način razložimo, kdaj je kakšna molekula paramagnetna ali diamagnetna, izgubimo pa opis lokalnega gledanja kemijskih vezi, saj se stanje elektrona nahaja kjerkoli na področju molekule. Metoda je tudi enostavnejša za uporabo pri numeričnih izračunih in se danes v kvantno kemijskih programih večinoma uporablja le-ta.

Teorija valenčnih vezi

Pri teoriji valenčnih vezi dobimo kovalentno vez med dvema atomoma s prekrivanjem dveh valenčnih orbital, ki sta polovično zasedeni. Pri teoriji valenčnih vezi gledamo na molekulo kot skupek atomov, ki do neke mere obdržijo atomske lastnosti. Pri teoriji valenčnih vezi uporabljamo Lewisove strukture. Kjer ne moremo imeti ene same Lewisove strukture, moramo napisati več takšnih struktur, ki jih imenujemo tudi kanonske strukture. V naslednjem koraku napišemo valovno funkcijo za vsako kanonsko strukturo in potem minimiziramo energijo. Teorija valenčnih vezi upošteva, da prekrivanje atomskih orbital vodi do tvorjenja kemijske vezi med sodelujočima atomoma v vezi. Zaradi prekrivanja orbital imata elektrona večjo verjetnost, da se nahajata v prostoru med atomoma, ki sodelujeta v kemijski vezi. Pri opisu s teorijo valenčnih vezi upoštevamo samo valenčne elektrone, notranjih elektronov pa ne. Prednost te metode je, da upošteva kemijski način gledanja vezi med atomoma, slabost pa, da z številom atomov v molekuli hitro narašča število možnih kanonskih struktur in je zaradi tega oteženo računanje.