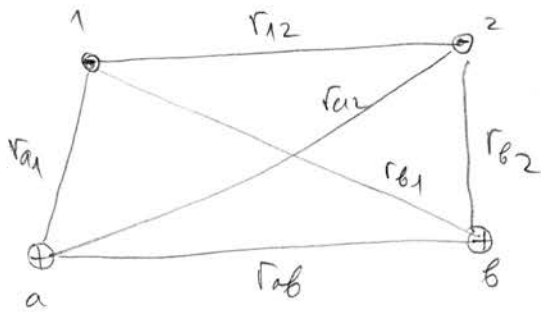


Prvu uspešnu kv. teoriju H<sub>2</sub> dali su Heitler i London 1927.  
 Metod je zasnovan na teoriji perturbacije. Pre izlaganja treba reći  
 da je tačnost relativno vrlo mala ali je važan što je da o  
 u principu kv. teorijy nekak  
 hem. veza



$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}}}_{H_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}}}_{H_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Pretpostavimo da su jezgra nepokretna ( $\infty$  masu)

Tražimo rešenje  $H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Ako su nukleusi  $\infty$  udaljeni imamo slučaj dva nezavisna atoma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}}\right) \psi_a(\vec{r}_1) = E_H \psi_a(\vec{r}_1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}}\right) \psi_b(\vec{r}_2) = E_H \psi_b(\vec{r}_2)$$

Stvar koja bi olakšala proučavanje ali je u nemeru neobična (nerealna) je da se pod neperturbovanim stanjem dva atoma sistema podrazumeva stanje u kojem se pojedini od ta dva e<sup>-</sup> valate samo pod uticajem "svoga" jezgra to znači e<sub>1</sub> pod uticajem "a", a e<sub>2</sub> pod "b".  
 => zanemarujemo interakciju između "a" i "2" tj "b" i "1".  
 kao i e-e interakcije i a-b interakcije.  
 Sve te interakcije bile bi perturbacija tog apstrahovanog stanja i sistema.

Na osnovu toga molekul se može prikazati pomoću dve tal. f-ke

$$\Psi_1 = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2)$$

$$\Psi_2 = \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)$$

Prilog za postojeće dveju t. fja sastoji se u neratlicovanju elektrona u pogledu numerisanja

Ako je  $E_H$  energija osn. stanja H atoma, onda je energija molekula uzeta samo kao superpoziciji  $2E_H$

Onda za neperturbovano stanje možemo pisati šred. j-uu u 2 oblika:

$$\nabla_1^2 \psi_1 + \nabla_2^2 \psi_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( 2E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} \right) \psi_1 = 0 \quad (1)$$

$$\nabla_2^2 \psi_2 + \nabla_1^2 \psi_2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( 2E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \right) \psi_2 = 0 \quad (2)$$

To znači da će i njihova linearna kombinacija

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

Perturbacija za j-uu (1) je

$$H'_{(1)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ob}}$$

a za (2)  $H'_{(2)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ob}}$

Peto predav  
6.10.2011  
↓

Zbog toga operator perturbacije  $H'$  može se uzeti jedva oznaka uz napomenom da se uzimaju indersi koji odgovaraju posmatranim slučajevima.

Prema j-uu  $H\psi = E\psi$

koje  $(H^{(0)} + H') (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = (E^{(0)} + E^{(1)}) (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$  (3)

ili  $H' c_1 \psi_1 + H' c_2 \psi_2 = E^{(1)} c_1 \psi_1 + E^{(1)} c_2 \psi_2$

Možemo sa  $\psi_1^*$  odnosno sa  $\psi_1$  jer su to realne f-je i integriramo po  $c_1$  i  $c_2$  dobijemo

$$\left( \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 \right) c_1 + \left( \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \right) c_2 =$$

$$= \left( E^{(1)} \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 \right) c_1 + \left( E^{(1)} \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \right) c_2$$

Uvedimo oznake:

$$\iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = H'_{11} ; \quad \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 = H'_{12}$$

$$\iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 = S_{12}^2 ; \quad \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = S_{11}^2$$

Možemo (3) sa  $\psi_2$  i integracijom, dobiti dva j-una koja sa prethodnom daje:

$$\left. \begin{aligned} (H'_{11} - S_{11}^2 E^{(1)})c_1 + (H'_{12} - S_{12}^2 E^{(1)})c_2 &= 0 \\ (H'_{21} - S_{21}^2 E^{(1)})c_1 + (H'_{22} - S_{22}^2 E^{(1)})c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\text{Vidi se: } S_{11}^2 = S_{22}^2 = \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = 1$$

Zbog nerazlikovanja e<sup>-</sup> odmah se vidi:

$$H'_{11} = H'_{22} = \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau_1 d\tau_2$$

$$H'_{12} = H'_{21} = \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau_1 d\tau_2$$

$$S_{12}^2 = S_{21}^2 = S^2 = \iint_{\tau_1, \tau_2} \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2$$

⇒ Skalarna j-una glasi:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} - S^2 E^{(1)} \\ H'_{12} - S^2 E^{(1)} & H'_{11} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Odatle dobijamo dva rešenja za prvu popravku energije

$$E_S^{(1)} = \frac{H'_{11} + H'_{12}}{1 + S^2}$$

$$E_A^{(1)} = \frac{H'_{11} - H'_{12}}{1 - S^2}$$

Totalna energija mol.  $H_2$  koja odgovara simetričnom i antisimetričnom stanju je:

$$E_S = 2E_H + E_S^{(1)} = 2E_H + \frac{H_{11}' + H_{12}'}{1 + S^2}$$

$$E_A = 2E_H + E_A^{(1)} = 2E_H + \frac{H_{11}' - H_{12}'}{1 - S^2}$$

Koeficijenti  $c_1$  i  $c_2$  određuju se kada se  $E_S^{(1)}$  i  $E_A^{(1)}$  zamene u (4), onda se dobija  $c_1 = c_2 = c_S$

$$\Psi_S = c_S(\Psi_1 + \Psi_2)$$

Simetričnost ove f-je se ogleda u odnosu na koordinate dva  $e^-$  t. kada se koordinate tih elektrona međusobno zamene onda znak t. f-je se ne menja.

Za  $E_A^{(1)}$  dobija se  $c_1 = -c_2 = c_A$

$$\Psi_A = c_A(\Psi_1 - \Psi_2)$$

$\Psi_S$  i  $\Psi_A$  su normirane na jedinicu. Takođe su normirane i f-je  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$ , ali one nisu ortogonalne

$$\iint_{\tau_1 \tau_2} \Psi_S^2 d\tau_1 d\tau_2 = \iint_{\tau_1 \tau_2} c_S^2 (\Psi_1 + \Psi_2)^2 d\tau_1 d\tau_2 = c_S^2 (2 + 2S^2) = 1$$

$$\Rightarrow c_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$$

$$\iint_{\tau_1 \tau_2} \Psi_A^2 d\tau_1 d\tau_2 = \iint_{\tau_1 \tau_2} c_A^2 (\Psi_1 - \Psi_2)^2 d\tau_1 d\tau_2 = c_A^2 (2 - 2S^2) = 1$$

$$\Rightarrow c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}$$

Tako da sada imamo:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)]$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)]$$

a znamo  $\Psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{a1}}{a_0}}$ ,  $\Psi_b(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{b1}}{a}}$ , ...

---

Sada treba izračunati matr. elemente  $H'_{11}$ ,  $H'_{12}$  kao i  $S^2$

$$\begin{aligned}
 H_{11}' &= \iint \Psi_1 H' \Psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = \iint \left( -\frac{Q^2}{r_{b1}} - \frac{Q^2}{r_{a2}} + \frac{Q^2}{r_{12}} + \frac{Q^2}{r_{ab}} \right) \Psi_1^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \iint \left( -\frac{Q^2}{r_{b1}} - \frac{Q^2}{r_{a2}} + \frac{Q^2}{r_{12}} + \frac{Q^2}{r_{ab}} \right) \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = Q^2 \right) \\
 &= -Q^2 \int \frac{1}{r_{b1}} \Psi_a^2(1) d\tau_1 \underbrace{\int \Psi_b^2(2) d\tau_2}_{=1} - Q^2 \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_b^2(2) d\tau_2 \underbrace{\int \Psi_a^2(1) d\tau_1}_{=1} + \\
 &\quad + Q^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 + Q^2 \iint \frac{1}{r_{ab}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= -Q^2 \int \frac{1}{r_{b1}} \Psi_a^2(1) d\tau_1 - Q^2 \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_b^2(2) d\tau_2 + Q^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{Q^2}{r_{ab}} \text{Fix}
 \end{aligned}$$

Integrali  $I_{b1} = I_{a2}$  su jednaki.

$$Q^2 \int \frac{1}{r_{b1}} \Psi_a^2(1) d\tau_1 = Q^2 \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_b^2(2) d\tau_2 = I_{b1} = I_{a2}$$

Uvedimo:  $Q^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 = I_{12}$

$$\Rightarrow \underline{H_{11}' = \frac{Q^2}{r_{ab}} + I_{12} - 2 I_{b1}}$$

Integrale tipa  $I_{b1}$  i  $I_{a2}$  smo već računali kod  $H_2^+$  ( $I_{aa}$  i  $I_{bb}$ ) sa rezultatom:

$$I_{b1} = I_{a2} = \frac{Q^2}{r_{ab}} [1 - e^{-2R}(1+R)]$$

Integral  $I_{b1} = I_{a2}$  predstavlja energiju privlačenja jedne elektrona i onog jezgra kojem taj  $e^-$  ne "pripada"

$$\begin{aligned}
H'_{12} &= \iint \psi_1 H' \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 = \iint \left( -\frac{Q^2}{r_{b1}} - \frac{Q^2}{r_{a2}} + \frac{Q^2}{r_{12}} + \frac{Q^2}{r_{ab}} \right) \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= -Q^2 \iint \frac{1}{r_{b1}} \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 - Q^2 \iint \frac{1}{r_{a2}} \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad + Q^2 \underbrace{\iint \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2}_{I_{r12}} + \frac{Q^2}{r_{ab}} \iint \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned}$$

Prvi i drugi integral medusobno su jednacni, jer ovi ne zavise od indeksa  $b_1$  i  $a_2$ . Obelježimo ih sa  $I_{b_1}$

$$\Rightarrow H'_{12} = -2I_{b_1} + I_{r12} + \frac{Q^2}{r_{ab}} S^2$$

Za  $I_{r12}$  DI p. 86. 871 i 87). disu su. 872 i 873.

Koristeci eliptične koordinate i ved videti postupac kod  $H_2^+$  dođja se [D. Vuković p. 270]

$$I_{12} = \frac{Q^2}{a} \left[ \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( \frac{1}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}R + \frac{1}{6}R^2 \right) \right]$$

$\Rightarrow$  Za  $H_{11}^1$  sada nakon srednjeg imamo:

$$H_{11}^1 = \frac{Q^2}{a} e^{-2\frac{r_{ab}}{a}} \left( \frac{a}{r_{ab}} + \frac{1}{8} - \frac{3}{4} \frac{r_{ab}}{a} - \frac{1}{6} \frac{r_{ab}^2}{a^2} \right)$$

S

$$S^2 = \iint \psi_1 \psi_2 d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 = \iint \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2$$

$$S = \frac{1}{\pi a^3} \int_{\tilde{r}_1} e^{-\frac{r_{a1} + r_{b1}}{a}} d\tilde{r}_1 = e^{-\frac{r_{ab}}{a}} \left( 1 + \frac{r_{ab}}{a} + \frac{1}{3} \frac{r_{ab}^2}{a^2} \right)$$



da kasnije niko nije uspio da taj integral izračuna jednostavnijim metodom. Ovdje ćemo navesti njegov rezultat za ukupnu energiju  $H_{12}$

$$H_{12} = -\frac{Q^2}{a} \cdot e^{-\frac{2r_{ab}}{a}} + \frac{103}{8} \frac{r_{ab}}{a} + \frac{59}{20} \frac{r_{ab}^2}{a^2} + \frac{11}{15} \frac{r_{ab}^3}{a^3} + \frac{6Q^2}{5r_{ab}} \left[ S^2 \left( \gamma + \ln \frac{r_{ab}}{a} \right) + S'^2 E_1 \left( -\frac{4r_{ab}}{a} \right) - 2SS' E_1 \left( -\frac{2r_{ab}}{a} \right) \right]. \quad (111,65)$$

Ovdje je

$$S' = \left( 1 - \frac{r_{ab}}{a} + \frac{r_{ab}^2}{3a^2} \right) e^{-\frac{r_{ab}}{a}}, \quad (111,66)$$

$\gamma$  Euler-ova konstanta

$$\gamma = \int_0^{\infty} \left( \frac{1}{1+x} - \frac{1}{e^x} \right) dx = 0,5772 \dots, \quad (111,67)$$

$E_1$  integralna eksponencijalna funkcija

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (x < 0). \quad (111,68)$$

Kada se svi dobiveni rezultati zamjene u (111,23) i (111,24) za  $E_S$  i  $E_A$ , dobiće se energija u funkciji od  $r_{ab}$ .

Razlika između energije molekula vodonika i zbira energija dva atoma vodonika napose predstavljaće energiju veze molekula vodonika. Naravno, energija pojedinog atoma napose smatra se za osnovno stanje. Tako će prema (111,23) i (111,24) za simetrično i antisimetrično stanje molekula vodonika popravke za energije  $E_S^{(0)}$  i  $E_A^{(0)}$  biti energija veze  $\Delta E$ , pa je

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_S &= E_S - 2E_H = E_S^{(0)}, \\ \Delta E_A &= E_A - 2E_H = E_A^{(0)}. \end{aligned} \right\} \quad (111,69)$$

Ako se konvencionalno uzme da je energija izolovanih atoma jednaka nuli, onda se numerički dobiva da te energije veze predstavljaju upravo potencijalnu energiju molekula vodonika. To se može prihvatiti, jer je bilo koji nivo energije moguće uzeti za reper od kojeg se energija računa. Krive linije koje prikazuju zavisnost tih energija  $\Delta E_S$  i  $\Delta E_A$  od rastojanja  $r_{ab}$  među jezgrima atoma molekula vodonika imaju iste oblike kao krive linije za jon molekula vodonika koji su prikazani na slici 110—2. Razumljivo je da se ti oblici kvantitativno razlikuju, ali kvalitativno su toliko slični da ih ovdje ne treba prikazivati.

Pri vrlo malim vrijednostima  $r_{ab}$  veličina  $\Delta E_S$  je pozitivna, ali čim se  $r_{ab}$  poveća onda  $\Delta E_S$  naglo opada i u negativnoj oblasti energija dolazi do minimalne svoje vrijednosti. Ta minimalna vrijednost nalazi se pri

$$r_{ab} = 1,518 a \approx 0,80 A. \quad (111,70)$$

Ova vrijednost je nešto malo veća od eksperimentalne, koja je pri 0,7395  $A$ . Iza toga minimuma  $\Delta E_S$  se sa povećanjem  $r_{ab}$  povećava, pa za  $r_{ab} \rightarrow \infty$  dolazi do vrijednosti nula, kojoj se prema tome približava asimptotski. To rastojanje kojem odgovara minimalna energija istovremeno predstavlja ravnotežni položaj jezgra atoma mole-

kula vodonika. To odgovara osnovnom stanju molekula vodonika. Dok  $\Delta E_S$  predstavlja privlačenje dvaju atoma molekula vodonika u procesu održavanja stabilnosti toga molekula, dotle  $\Delta E_A$  prikazuje odbijanje tih atoma. Ta energija se stalno nalazi u oblasti pozitivnih energija. To pokazuje da u antisimetričnom stanju među atomima molekula vodonika postoje isključivo sile odbijanja. Povećavanjem rastojanja  $r_{ab}$  smanjuje se  $\Delta E_A$  i kada  $r_{ab} \rightarrow \infty$  onda  $\Delta E_A \rightarrow 0$ .

Svi dobiveni rezultati pokazuju da jedino simetrična talasna svojstvena funkcija prikazuje stabilno stanje molekula vodonika. Njoj odgovara simetrični dio energije  $E_S$ . Antisimetrična talasna svojstvena funkcija sa odgovarajućom energijom prikazuje odbijanje atoma u tom molekulu, što znači da za takva stanja postoje samo odbojne sile, koje se povećavaju kada je rastojanje među atomima sve manje. To pokazuje da antisimetrična talasna svojstvena funkcija ne predstavlja stabilan molekul, pa opstojanje takvog molekula u nestabilnom stanju toliko kratko traje da se vrlo teško može konstatovati.

Ranije je već napomenuto da elektrostatička, odnosno Coulomb-ova energija predstavlja u energiji veze molekula vodonika otprilike svega oko 15%, a ostalih 85% predstavlja energija zamjene. Prema tome kada bi se crtala kriva linija  $\Delta E_S = f(r_{ab})$ , ona bi ličila na  $\Delta E_S = f_1(r_{ab})$ , ali bi joj apsolutna vrijednost minimuma bila mnogo manja od minimuma te energije, odnosno bila bi u razmjeri odgovarajućih veličina tih energija. Dakle, u uspostavljanju i održavanju stabilnosti molekula vodonika glavnu ulogu igra energija zamjene, dočim kulonovska, odnosno elektrostatička energija igra u tome sasvim sporednu ulogu. Doduše, priroda te energije zamjene nije sasvim objašnjena sa fizičke strane. Najuočividnije objašnjenje je da ta energija potiče kao posljedica uzimanja u obzir principa kvantne mehanike o nerazlikovanju jednakih čestica, koje su u slučaju molekula vodonika ona dva elektrona koje taj molekul sadrži. Očigledno je da to objašnjenje ne može u potpunosti predstavljati fizičku interpretaciju.

Neslaganja Heitler-London-ovog metoda sa eksperimentom mogla su se očekivati prvenstveno zbog toga što se u tom metodu izima prva aproksimacija. Uračunavanje daljih aproksimacija predstavlja prevelike matematičke opširnosti i nepraktičnosti. Ali, ipak taj metod mnogo daje u pogledu samih odnosa među atomima u molekulu, kao i prirode veza i odnosa među energijama. Time je taj metod prvo dao opravdane nade da se i hemija može razvijati pomoću kvantne teorije.

Taj metod su i dalje razvijali, a osim njega predloženi su i drugi. Jedan od njih dali su James i Coolidge<sup>1)</sup>. Oni su primijenili varijacioni metod i metod molekularnih orbita, koji je već prikazan za slučaj jona molekula vodonika u § 110 na nešto drukčiji način. Oni su takode uveli eliptičke koordinate i varijacioni parametar  $\rho = \frac{2r_{12}}{r_{ab}}$ .

Dali su takve izraze koji sadrže  $r_{12}$  eksplicitno. Time su kretanje jednog elektrona prikazali u funkciji od kretanja drugog elektrona u molekulu vodonika. Izbjegli su one integrale elektrostatičke interakcije i energije zamjene, ali su zato uveli sumiranja, koja takode zahtijevaju velike matematičke glomaznosti. Uzimanjem većeg broja članova u tim preopširnim sumiranjima dobili su uz varijacioni princip rezultat koji se dobro slaže sa eksperimentom. Prema svojoj preciznosti taj metod je najbolji, ali kada je toliko složen u izračunavanjima za molekul vodonika, vjerovatno se lako može reći da je praktički neupotrebljiv za složenije molekule ako se ne žele uvoditi nove aproksimacije, koje bi značite podešavanje prema rezultatima eksperimenata.

<sup>1)</sup> H. M. James and A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 826 (1933).

# Covalent-Ionic Resonance

Do sada smo razmatrali t.f.je za dva  $e^-$  u kojima jedan  $e^-$  je u blizini jednog nukleusa a drugi u blizini drugog. U tom slučaju poznat kao 'kovalentna veza' t.f.je je bila tipa:

$$\Psi_{cov} = N [\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2) + \Psi_a(\vec{r}_2) \Psi_b(\vec{r}_1)]$$

N - normal. konstanta.

Medutim, moguće je - at least with a certain probability - da su oba  $e^-$  lokalizovana u isto vreme na istom nukleusu i u tom slučaju t.f.je biće tipa  $\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_a(\vec{r}_2)$  kako su oba nukleusa ekvivalentna oba  $e^-$  mogu da budu u blizini atoma "b" što vodi do t.f.je  $\Psi_b(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2)$ . Ili lin. kombinacijom.

$$\Psi_{ion} = N_1 [\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_a(\vec{r}_2) + \Psi_b(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2)]$$

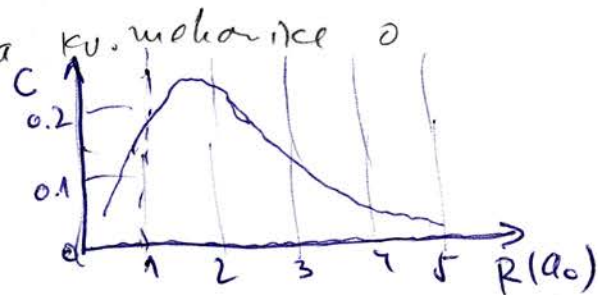
i to bi bila ionska veza:  $(H^-)$  i  $(P)$ .

U prirodi mi moramo očekivati da neće se desiti jednostavno ni jedan od ovih slučajeva već lin. kombinacija:

$$\Psi = \Psi_{cov} + c \Psi_{ion}$$

D.I p. 873. Procena je da elektrostatička, odnosno Coulombova energija predstavlja oko 15% energije veze  $H_2$ , a 85% predstavlja energiju razmene, a ta energija potiče kao posledica utimanja u okviru principa kv. mehanike o nerazlikovanju jednakih čestica.

Promena parametra c sa rastućim data je na slici. U ravnotežnom rastojanju vrednost je oko 0.25



Дебјан сф. 374

Opisna stanja sa dva  $e^-$  mogu biti 4 f-je stanja

$$\begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2) & \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\beta(2) & \beta(1)\alpha(2) \end{array}$$

Osim te 4 moguće su i linearne kombinacije ovih 4 f-ja. Stanja  $\alpha(1)\alpha(2)$  i  $\beta(1)\beta(2)$  su simetrična a od stanja  $\alpha(1)\beta(2)$  i  $\beta(1)\alpha(2)$  možemo napraviti stanja koja će biti ~~u~~ simetrična ili antisimetrična

$$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \rightarrow \text{simetrična}$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rightarrow \text{antisimetrična}$$

ukupni  $M_S$  koji opisuju ove dve poslednje f-je je  $\emptyset$ , a za stanje  $\alpha(1)\alpha(2)$  je  $+1$ , dok

za  $\beta(1)\beta(2)$  je  $-1$ .

F-ja stanja CPM-a	$M_S = m_s(1) + m_s(2)$	S
$\alpha(1)\alpha(2)$	$+1$	} 1
$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$	$0$	
$\beta(1)\beta(2)$	$-1$	
$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	$0$	0

je:  $\alpha(1)\alpha(2) \rightarrow m_s(1) + m_s(2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

$\beta(1)\beta(2) \rightarrow m_s(1) + m_s(2) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$

$\alpha(1)\beta(2) \rightarrow m_s(1) + m_s(2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \emptyset$

$\beta(1)\alpha(2) \rightarrow m_s(1) + m_s(2) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \emptyset$