

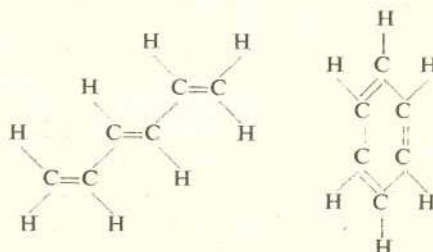
O prostej funkcji falowej dla molekuł

Dr Lucjan PIEŁA

¹ Czytelników niezadowolonych z takiego postawienia sprawy odsyłamy do artykułu dra Z. Płochockiego *Kwantowy lew* («Delta», 1975, nr 2), w którym podana jest uproszczona postać równania Schrödingera

Świat zbudowany jest z atomów i molekuł. Do obliczenia własności atomu lub molekuły konieczna jest znajomość tzw. funkcji falowej rozpatrywanego układu. Funkcja ta jest rozwiązaniem równania Schrödingera. Nie będziemy tu podawać ogólnej postaci tego równania ani definicji funkcji falowej — pojęcia te pojawiają się niżej w pewnej ich szczególnej postaci¹. Obliczenie dokładnej funkcji falowej dla najprostszej molekuły jest bardzo trudne. Obliczenie przybliżonej funkcji falowej dla złożonych molekuł może być jednak czasem bardzo łatwe. Po przeczytaniu tego artykułu sami będziecie mogli bez trudności obliczać przybliżone funkcje falowe dla wielu molekuł i wykorzystywać rezultaty tych obliczeń do przewidywań ich budowy i zachowania się.

Zajmijmy się dzisiaj molekułami, które są płaskie i zawierają — ujmując rzecz w tradycyjnym języku podręczników chemii — wiązania pojedyncze i podwójne, rozmieszczone w pewien sposób, który zdefiniujemy poniżej. Przykładami takich molekuł są heksatrien i cykloheksatrien zwany także benzenem. Cechą charakterystyczną obu podanych molekuł jest to, że atomy związane ze sobą wiązaniami podwójnymi tworzą łańcuch (otwarty lub zamknięty), w którym występują na przemian wiązania podwójne i pojedyncze. Taki układ wiązań nazywamy w chemii układem sprzężonych wiązań podwójnych. Teoria, którą omówimy, dotyczy molekuł o takim właśnie układzie wiązań:



² Tu każdy z Was powinien się zdziwić — bo dlaczego wiązanie σ ma być zawsze symetryczne, skoro znajduje się w na ogół niesymetrycznym polu pozostałej części molekuły? Macie rację, na ogół wiązanie nie jest symetryczne, ale odchylenie od symetryczności jest tak małe, że fakt ten jest ignorowany w podręcznikach chemii kwantowej.

³ Brzmi to jak dogmat. Łatwo go jednak obalić. Na przykład wiązanie w molekułce H_2^+ jest utworzone przez jeden elektron. W przypadku jednak molekuł, którymi będziemy zajmować się w tym artykule, nie dojdziemy do błędnych wyników zakładając prawdziwość tego twierdzenia.

W chemii kwantowej dowodzi się, że dwie kreski symbolizujące wiązania podwójne nie są równocenne, bo jedno z wiązań podwójnego wiązania jest inne niż drugie. Jedno z nich, zwane wiązaniem σ , jest symetryczne względem osi łączącej atomy² połączone wiązaniem podwójnym, czyli że przekrój poprzeczny wiązania jest kołem. Drugie wiązanie, zwane wiązaniem π wystaje nad i pod płaszczyzną molekuły (składa się jak gdyby z dwóch części), a jego przekrój poprzeczny jest zbliżony do kształtu cyfry 8. Wiązania pojedyncze są zawsze wiązaniami σ . Każde wiązanie, czy to σ czy π , jest utworzone przez dwa elektrony³. Umówmy się, że elektrony wiązań σ będziemy nazywać elektronami σ , a elektrony wiązań π — elektronami π .

W dokładnych obliczeniach dla molekuł należy oczywiście brać pod uwagę oddziaływanie wszystkich elektronów i jąder na siebie. Prowadzi to jednak do na tyle skomplikowanych obliczeń, że wolimy z tego już teraz zrezygnować. Szczerze mówiąc, niczego więcej nie pragniemy niż uproszczeń naszego zadania. Wykorzystamy w tym celu pewne różnice między wiązaniami σ i π . Otóż doświadczenie wskazuje, że w dość dobrym przybliżeniu elektrony σ są zlokalizowane w swoich wiązaniach, natomiast elektrony π „buszują” sobie swobodnie (w miarę) wzdłuż całego układu sprzężonych wiązań podwójnych. Jeśli więc zamierzamy dość delikatnie obchodzić się w doświadczeniach z naszą molekułą, to za wszelkie zmiany jej zachowania się powinniśmy obarczyć odpowiedzialnością głównie elektrony π . Zajmijmy się więc tylko elektronami π , traktując elektrony σ i jądra jako źródło pewnego potencjału, w którym poruszają się elektrony π . Potencjał ten jednak nie jest na tyle prosty, by nas zadowolili. Jest to potencjał, który przypomina górki i dolinki, wobec tego droga poruszających się elektronów π jest wyboista. Zróbmy następną przybliżenie i uśrednijmy ten potencjał. Po tym zabiegu droga elektronów π jest płaska jak autostrada, o długości równej długości układu sprzężonego.

Uprośćmy zagadnienie bardziej: Zaniedbajmy oddziaływanie elektronów π między sobą. To założenie wygląda już bardzo groźnie, ale jest tu wprowadzone ze względu na swoją prostotę. Można bowiem sformułować je o wiele ostrożniej i rezultat w naszej metodzie będzie ten sam.

Równanie orbitalne

Po tych założeniach — cząsteczka heksatrienu to pręt, w którym niezależnie od siebie porusza się 6 elektronów π . Wybierzmy uśredniony potencjał $V = 0$ w przecie, a $V = \infty$ poza prętem. Jedyne drugie równanie jest przybliżeniem, ale dość dobrze spełnionym⁴; pierwsza przesuwa tylko punkt, od którego liczymy energię.

Ponieważ elektrony π poruszają się zupełnie od siebie niezależnie, można rozwiązać równanie Schrödingera dla jednego elektronu w przecie, a pozostałe dodać później rozmieszczając je na poziomach energetycznych. Równanie to jest bardzo proste:

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = E\Phi(x).$$

⁴ Czemu odpowiada to założenie? (Zob. art. wym. w przypisie 1).



gdzie E i m oznaczają energię i masę elektronu, $\Phi(x)$ jest orbitalem (funkcją falową) elektronu, a h jest stałą Plancka. Współrzędna x pokazuje położenie w pręcie i zmienia się od 0 do L . Sens fizyczny $\Phi(x)$ jest następujący: $|\Phi(x)|^2 dx$ jest prawdopodobieństwem tego, że elektron opisywany orbitalem $\Phi(x)$ znajduje się pomiędzy x a $x+dx$. Jeśli np. w jakimś konkretnym punkcie x funkcja $\Phi(x) = -0,1$, a przedział $dx = 0,01$, to prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu punktu x w przedziale dx jest równe $|-0,1|^2 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$. Łatwo możecie sprawdzić, że funkcja $\Phi(x)$ spełniająca równanie (1) jest równa

$$(2) \quad \Phi(x) = A \sin \kappa x + B \cos \kappa x,$$

gdzie

$$\kappa^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}.$$

Heksatrien jako pręt

Na tym etapie nie widać jeszcze kwantowania energii — wszelkie (dodatnie) wartości E są możliwe. Ograniczenia na E pojawiają się natychmiast i w sposób naturalny, gdy nałożymy pewne warunki na $\Phi(x)$. Ponieważ poza prętem potencjał $V = \infty$, to elektron nigdy nie przeniknie do obszaru $x \leq 0$ lub $x \geq L$.

Prawdopodobieństwo znalezienia go w punktach $x = 0$ i $x = L$ jest równe zero, czyli

$$(3) \quad |\Phi(0)|^2 = 0, \quad \text{skąd} \quad \Phi(0) = 0,$$

oraz

$$(4) \quad |\Phi(L)|^2 = 0, \quad \text{skąd} \quad \Phi(L) = 0.$$

Warunek (3) daje $B = 0$, czyli $\Phi(x) = A \sin \kappa x$. Warunek (4) daje:

$$(5) \quad A \sin \kappa L = 0, \quad \text{skąd} \quad \kappa L = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

bo A nie może być równe 0.

Odrzuciliśmy ujemne n , bo prowadzą one (z dokładnością do znaku) do tych samych Φ , co n dodatnie, a $n = 0$ odrzucamy, bo jeśli nie, to $\Phi(x) \equiv 0$. W rezultacie z warunku (5) otrzymamy dozwolone wartości energii (poziomy energetyczne)

$$(6) \quad E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

i orbitale

$$\Phi_n(x) = \sin \frac{n\pi}{L} x.$$

Po zażądaniu, by znalezienie elektronu gdziekolwiek w pręcie było zjawiskiem pewnym, tzn.

$$\int_0^L |\Phi_n(x)|^2 dx = 1, \quad \text{otrzymamy} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}.$$

Benzen jako pręt zamknięty (pętla)

W przypadku pręta zamkniętego musimy na $\Phi(x)$ z równania (2) narzucić inne warunki niż (3) i (4). Jeśli się chwilę zastanowicie, to dojdziecie do wniosku, że naturalne⁵ jest żądanie, by

$$(7) \quad \Phi(0) = \Phi(L)$$

oraz

$$(8) \quad \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_{x=L}$$

Czy moglibyście sprawdzić, że funkcjami (2) spełniającymi (7) i (8) są

$$(9) \quad \Phi_n(x) = \begin{cases} 1/\sqrt{L} & \text{dla } n = 0, \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi n}{L} x & \text{dla } n > 0, \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{2\pi n}{L} x & \text{dla } n < 0, \end{cases}$$

gdzie $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Dopuszczalne energie są wtedy równe

$$(10) \quad E_n = \frac{h^2}{8mL^2} (2n)^2.$$

Zauważmy, że tutaj każdemu z poziomów energetycznych E_n , z wyjątkiem E_0 , odpowiadają dwa orbitale Φ_n i Φ_{-n} .

Porównanie wyników dla heksatrienu i benzenu

W każdym stanie, opisywanym przez dany orbital, można umieścić najwyżej dwa elektrony; jest to uzasadnione tzw. zasadą wykluczania (zakazem) Pauliego, więc w przypadku heksatrienu

⁵ Jakiemu fizycznemu warunkowi odpowiada to żądanie?

⁶ Dla wygody wprowadzimy dla heksatrienu i benzenu jednostkę energii $\frac{\hbar^2}{8mL^2}$.

Zakładamy tutaj, że długość heksatrienu jest równa obwodowi benzena, ale cóż to jest w porównaniu z naszymi dawnymi grzechami!

2 elektrony π o energii $E_1 = 1$ będą opisywane⁶ przez funkcję $\Phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{L} x$, dwa dalsze o energii $E_2 = 4$, przez funkcję $\Phi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$, a dwa ostatnie o energii $E_3 = 9$ — przez funkcję $\Phi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi}{L} x$. Dla benzena odpowiednie podwójnie obsadzone poziomy i opisujące je orbitale będą następujące: $E_0 = 0$, $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{L}}$; $E_1 = 4$, $\Phi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$ i $E_{-1} = E_1 = 4$; $\Phi_{-1} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{2\pi}{L} x$.

Trwałość układu sprzężonych wiązań jest tym większa, im niższa jest energia elektronów π . Energia elektronów π w heksatrienu równa się

$$E_{\text{heks}} = 2 \cdot 1 + 2 \cdot 4 + 2 \cdot 9 = 28,$$

a w benzenie




$$E_{\text{benz}} = 2 \cdot 0 + 4 \cdot 4 = 16.$$

Przewidujemy więc znacznie większą trwałość układu sprzężonych wiązań benzena niż heksatrienu. Jest to potwierdzone licznymi faktami doświadczalnymi, gdyż typowe reakcje heksatrienu polegają na rozerwaniu jednego z wiązań podwójnych, podczas gdy w tego typu reakcjach benzen zachowuje swój układ π -elektronowy.

Zróbmy jeszcze jedno porównanie tych dwóch molekuł. Obliczmy prawdopodobieństwo $P(x)dx$ znalezienia któregoś z elektronów π w przedziale dx długości molekuły:

$$\begin{aligned} P_{\text{heks}}(x)dx &= \frac{1}{6} (2\Phi_1^2(x) + 2\Phi_2^2(x) + 2\Phi_3^2(x))dx = \\ &= \frac{2}{3L} \left(\sin^2 \frac{\pi}{L} x + \sin^2 \frac{2\pi}{L} x + \sin^2 \frac{3\pi}{L} x \right) dx, \end{aligned}$$

$$P_{\text{benz}}(x)dx = \frac{1}{6} (2\Phi_0^2(x) + 2\Phi_1^2(x) + 2\Phi_{-1}^2(x))dx = \frac{1}{L} dx = \text{const} \cdot dx.$$

Otrzymaliśmy wynik, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu π w benzenie nie zależy od x — jest jednakowe na całym obwodzie! Zamiast więc rysować wiązanie podwójne tak:  należałoby to zrobić raczej tak:  lub tak: . Doświadczalne własności chemiczne zmusiły chemików do pisania tego drugiego wzoru. My otrzymaliśmy ten wynik teoretycznie w niezwykle prosty sposób.

Postarajcie się wykreślić $P_{\text{heks}}(x)$. Zobaczycie wtedy, że największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu π jest tam, gdzie piszemy wiązanie podwójne (!), ale wcale niemałe prawdopodobieństwo jest również tam, gdzie tradycyjnie piszemy wiązanie pojedyncze! Mówimy, że elektrony π delokalizują się na całą molekułę.

Możecie teraz obliczać orbitale dla wielu molekuł, możecie liczyć prawdopodobieństwa znalezienia elektronu π w tych molekułach w stanie podstawowym (najniższe poziomy podwójnie obsadzone) lub w stanach wzbudzonych (inne obsadzenia), możecie porównywać energie wzbudzeń w łańcuchach i pierścieniach. Wasze wyniki będą najwyżej zgodne jakościowo z doświadczeniem. Nie dziwcie się temu i nie żądajcie zbyt wiele od teorii, która jest bardzo uproszczona, ale jednocześnie nadzwyczaj wygodna w praktycznych obliczeniach szacunkowych. Świat jest skomplikowany, ale główne zarysy jego budowy da się czasem przedstawić w sposób prosty.

Zadania



Redaguje mgr. Andrzej MAKOWSKI

M55. Udowodnić, że jeżeli n jest liczbą nieparzystą, to liczba $n^6 + 3n^4 + 7n^2 - 11$ jest podzielna przez 256. Rozwiązanie — na str. 16.

M56. Zbiór $1, 2, \dots, n$ ($n \geq 19$) podzielono na dwa niepuste podzbiory. Udowodnić, że przy każdym takim podziale można z nich wybrać po jednej liczbie w ten sposób, aby w rozwinięciu dziesiętnym każdej z tych liczb powtarzała się ta sama cyfra. Rozwiązanie — na str. 7.

M57. Na okręgu tak obrano punkty A, B, C i D , że $AB = BC = CD$; łamana $ABCD$ nie przecina się sama ze sobą. Niech BE będzie średnicą okręgu, F — punktem przecięcia prostej AD z prostą BE , a G — punktem przecięcia prostych AD i CE . Udowodnić, że $AB = AF$ i $FG = GD$. Rozwiązanie — na str. 12.

Redaguje dr Andrzej ZIEMIŃSKI

F19. Cztery identyczne baterie o sile elektromotorycznej E połączone według schematu pokazanego na rysunku. Jakie napięcie wykaże woltomierz o oporze R podłączony do punktów A i B ? Jak zmieni się to napięcie, jeżeli baterie między punktami AB i BC połączymy z przeciwnymi znakami niż na rysunku. Rozwiązanie — na str. 11.

