

ИМА ЛИ У КВАНТНОЈ ТЕОРИЈИ МЕСТА ЗА СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛА?

У другој половини прошлог века у хемији је прихваћена идеја о хемијској структури. Овај појам је нераздвојан од појма хемијске везе.

Хемијска веза и структура молекула су у новијој историји хемије као концептуална основа омогућили буран развој фундаменталних сазнања и омогућили неслушне резултате у освајању нових материјала и технолошких поступака.

Након увођења појма хемијске везе почела су и настојања да се објасни њена суштина. Било је разних покушаја који су се заснивали на тадашњим сазнањима о структури материје. Прво је уочен значај наелектрисања за разумевање неких особина хемијског везивања. Почетком овог века, након открића електрона и увођења Радефордовог модела атома, развијена је теорија електронских парова (Луис-Косел, Lewis-Kossel). То су све биле квалитативне теорије које су омогућавале значајан напредак,^{1*} али за право разумевање молекулске структуре и реактивности требало је сачекати развој квантне механике.

Основни постулат таласне механике јесте да за сваки физички систем важи тзв. Шредингерова (Schrödinger) једначина:

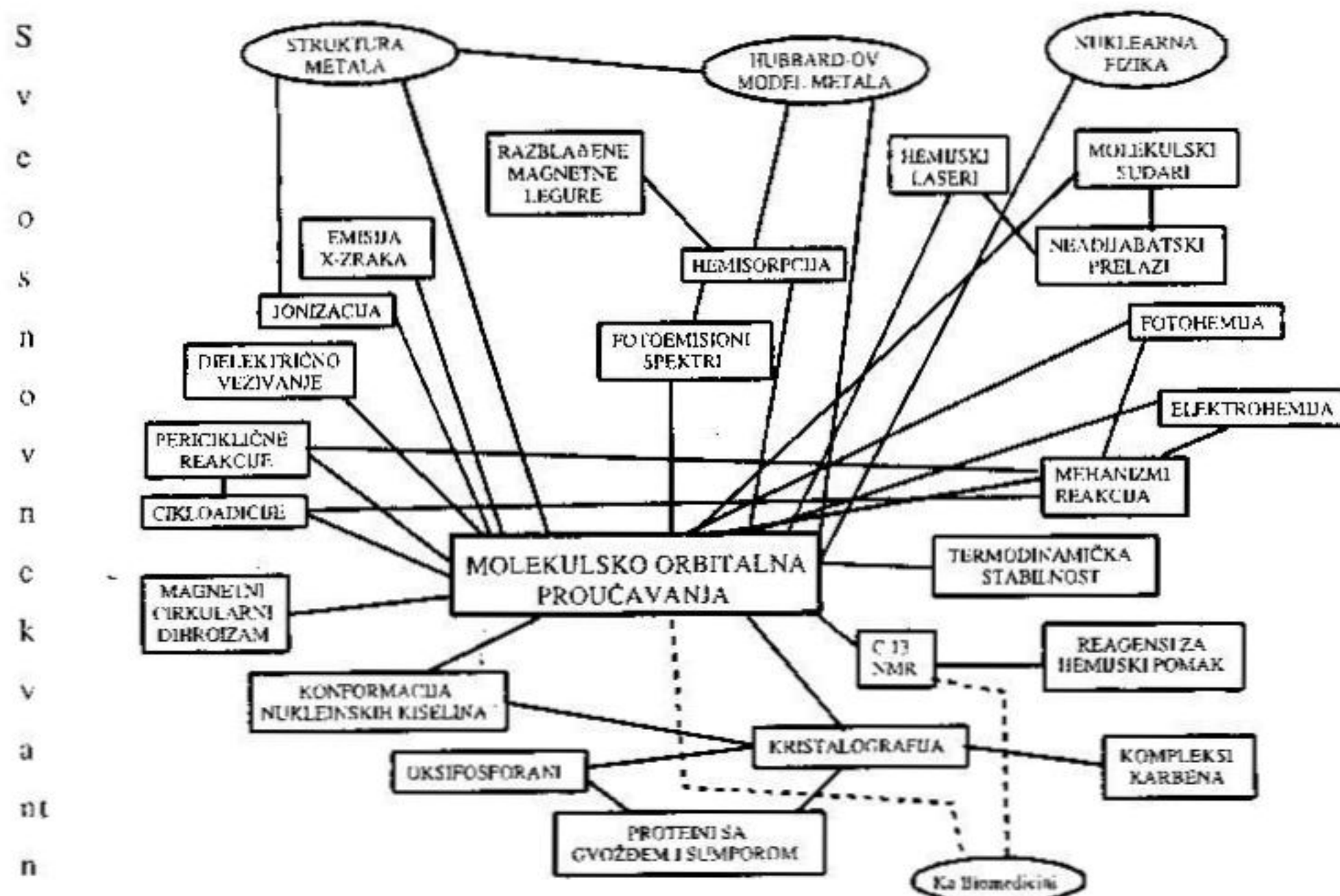
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

у којој је $\hat{H}$ квантно-механички оператор енергије, ψ је тзв. таласна функција система, а E је енергија система у стању описаном функцијом ψ .^{2*}

Постоје различите методе за решавање Шредингерове једначине, тј. за налажење функције ψ . Метода молекулских орбитала и метода валентне везе (теорија резонанце) су широко примењене у хемији.

Све основне квантно - односно таласно-механичке једначине које су потребне за квантитативно описивање особина молекула биле су познате већ 30-тих година овог века (Шредингерова једначина). Међутим, због обимности израчунавања потребних за њихово решавање тек од 1960-тих година су резултати ове теорије послали упоредљиви са експерименталним резултатима.

Слободно се може рећи да је и данас већини хемичара појам хемијске везе само интуитивно јасан. Проблем је у томе што квантна механика уопште не барага ни са чим што би макар личило на хемијску



Слика 1. Делимичан приказ области и научних дисциплина у којима се користе резултати молекулско-орбиталних израчунавања

1* Значајни су радови Бутлерова (Butlerov) 1860-тих, као и Купера (Kuper) и Кекулеа (Kekulé).

2* Прецизније речено, ово је временски независна Шредингерова једначина. Пошто нас за сада занимају само стабилни атоми и молекули (тј. стационарни физички системи) одговарајуће таласне функције су независне од времена.

везу.^{3*} Зато је у хемији увек постојало велико шаренило начина на које се давало тумачење везивања. Недостатак физички јасно заснованог концепта везе остављао је места и за многа накарадна, па и погрешна тумачења.

ШТА ЗНАМО О МОЛЕКУЛИМА?

Запитајмо се које карактеристике молекула користимо, а које се на неки начин односе на хемијско везивање.

Енергија везе	Ред везе
Дужина везе	Поларност везе
Број везе	Усмереност везе

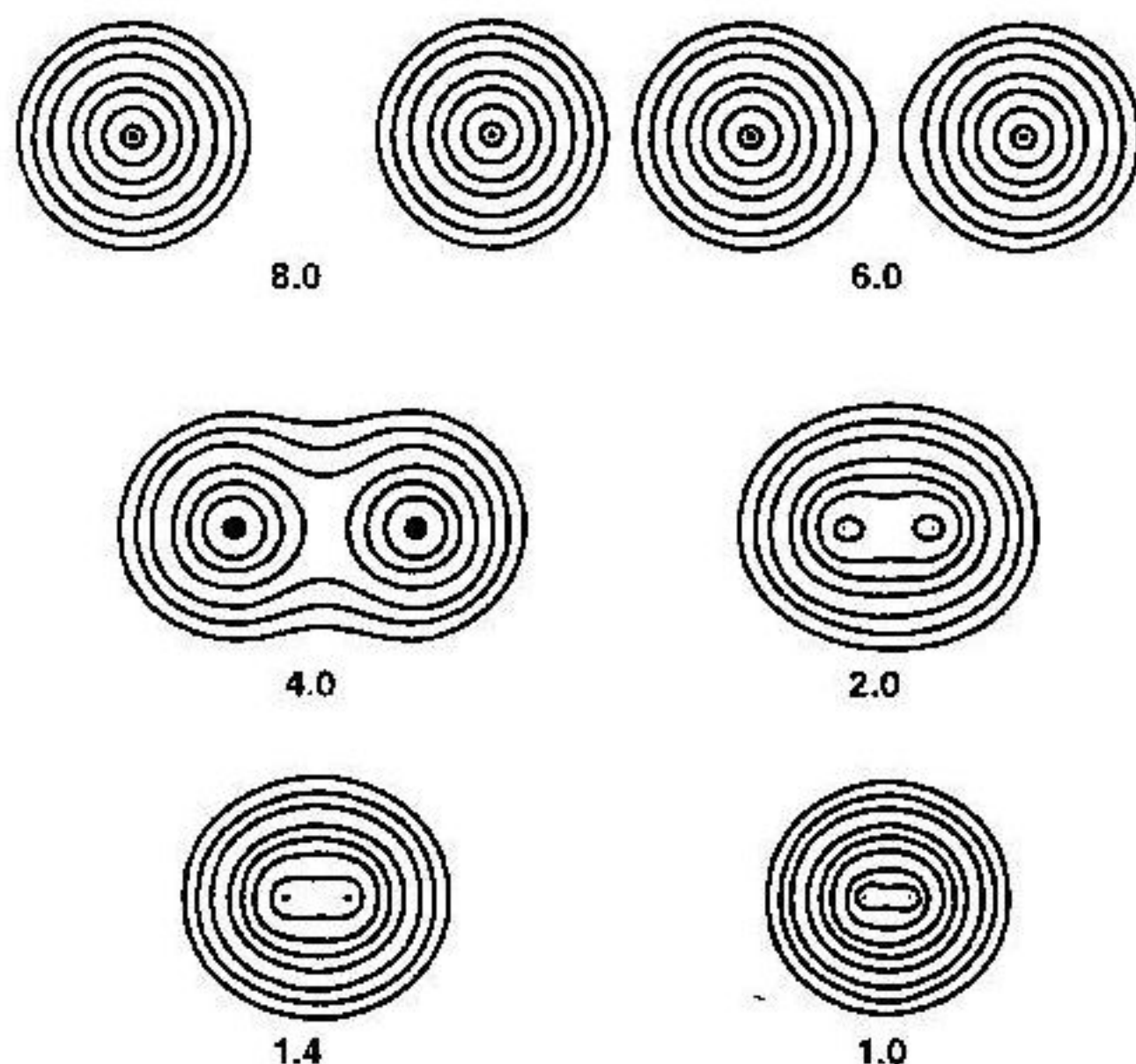
Све ове карактеристике се могу директно или индиректно одредити за ма коју везу у ма ком молекулу. Али саму хемијску везу, као физички ентитет није могуће одредити нити изоловати.

Извор свих проблема је у томе што хемијска веза није за физику величина доступна опажању. Штавише, ни из једне од основних претпоставки квантне механике не може се извести ни појам хемијске структуре, јер се молекул третира као јединствен квантно-механички објекат и атоми губе своју индивидуалност.

Ипак у хемији, па и у физици, није се одустало од теорије о хемијској структури, јер је она као мало која друга теорија омогућила да се непрегледна маса сазнања у хемији и физици разврста и рационализује на изузетно успешан и ефикасан начин. Планирање синтеза и предвиђање особина нових молекула је само део резултата које нам даје теорија о хемијској структури.

Увођење апроксимације у квантну механику, да се независно може описивати кретање електрона од кретања језгара, еквивалентно је постулирању постојања хемијске структуре. Ова апроксимација је сасвим оправдана код велике већине молекула у основном стању, јер је маса језгара много већа од масе електрона па електрони тренутачно подсећавају своје кретање према положајима језгара.

На овај начин се за разне положаје језгара могу израчунати таласне функције електрона (слика 2). Квадрат таласне функције даје расподелу густине вероватноће налажења електрона, а на основу расподеле електронске густине можемо извести све хемијски релевантне закључке о особинама молекула. Код вишелектронских атома или молекула решење Шредингерове једначине је таласна функција од 3 n променљивих, где је n број електрона. Очигледно, она се не може представити у реалном тродимензионалном простору. Да би се могла добити представа о расподели електронске густине у реалном простору уводи се још једна апроксимација, а то је да се вишелектронска таласна функција предста-



Слика 2. Контуре таласних функција за молекул водоника за различите удаљености између језгара

ви као одређена комбинација једноелектронских таласних функција које зовемо **орбиталама**. Пошто су орбитале функције 3 променљиве, њихов квадрат директно даје расподелу вероватноће налажења електрона у реалном простору. Суперпозицијом расподеле електронске густине из различитих орбитала, добијамо слику расподеле целокупне електронске густине.

Када се у пракси ради молекулско-орбитална израчунавања обично се чине даље апроксимације којима се у мањем или већем степену олакшавају израчунавања. Зато данас постоји веома велики број метода за квантно-хемијска израчунавања. Код анализе и тумачења оваквих израчунавања увек треба имати на уму природу учинених апроксимација. Захваљујући све моћнијим рачунарима данас је могуће вршити израчунавања која дају врло поуздану квантно-механичку представу о молекулу.

Због веће поменуте тешкоће, да се концепту хемијске везе не може придружити квантно-механички оператор, проучавање хемијске везе помоћу квантне механике остаје веома деликатан проблем.^{4*} За сада се са анализом просторне расподеле електронске густине највише можемо приближити класичним идејама хемијске везе.

КАКО ДЕФИНИСАТИ ХЕМИЈСКУ ВЕЗУ?

Када се молекул етилена прикаже као честица чија електронска густина заузима одређени простор у околини језгара, види се да, гледајући са стране, није лако одредити где је тачно граница између атома у

3* R. G. Wooley, *Adv. Phys.*, **26**, 27 (1976); P. Claverie, S. Diner, *Israel J. Chem.*, **19**, 54 (1980).

4* Међу доследним молекулским физичарима већ одавно се оспорава смисао (боље рећи заснованост) идеја о индивидуалности атома у молекулу, а на основу тога и описивање молекула као суперструктуре састављене од атома: R. G. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1978) **100**:1073-78.; R. G. Wooley, *J. Chem. Educ.*, (1985) **62**:1083-4.

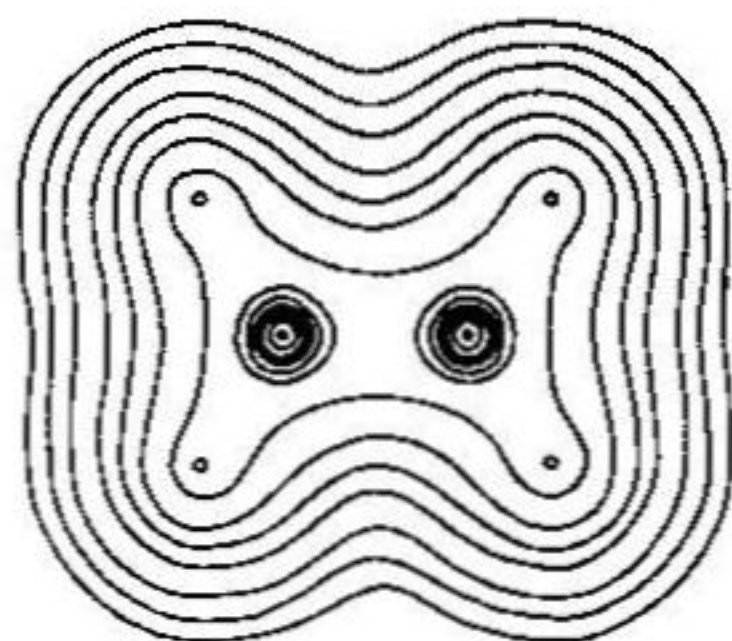
молекулу. Исто тако, не може се очекивати да простор који придружимо атому водоника у угљоводонику буде сличан оном који би водоник имао у молекулима LiH или HF . Да би се направила прихватљива интерпретација теорије о хемијској структури у оквиру квантне механике, потребно је дефинисати начин на који се димензије и облик простора могу приписати атому у молекулу.

Једна од класичних интерпретација хемијске везе јесте њено схватање као пара електрона. Одатле интуитивно произилази закључак да би анализа расподеле електронске густине у молекулу могла да укаже на карактеристике хемијске везе.

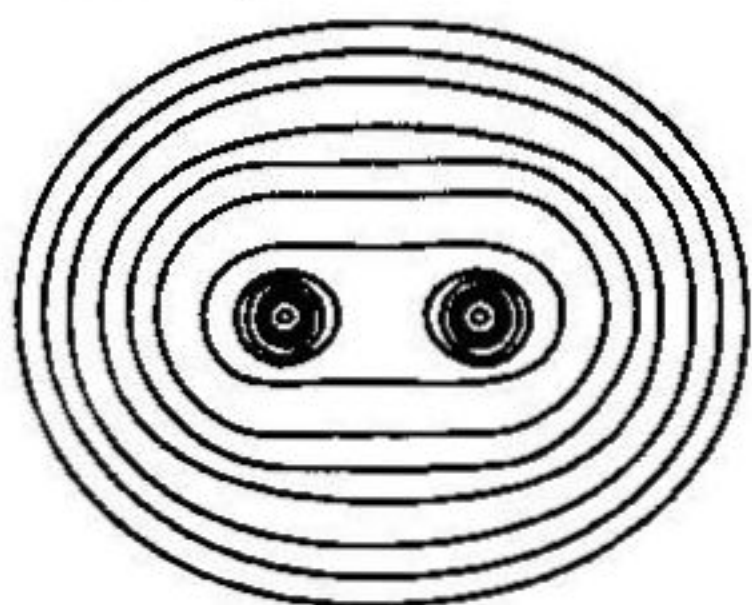


Слика 3. Облак електронске густине молекула етилена

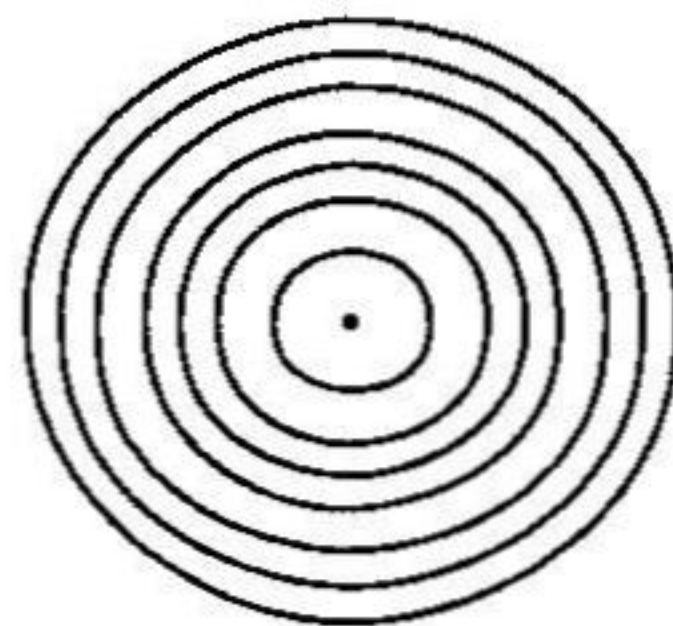
Данас постоје много методе за експериментално одређивање и теоријско израчунавање расподеле електронске густине. На слици 4 дат је низ пресека молекула етилена на којима је расподела електронске густине приказана изодензичким линијама.



Слика 4.
Пресек у равни молекула етилена



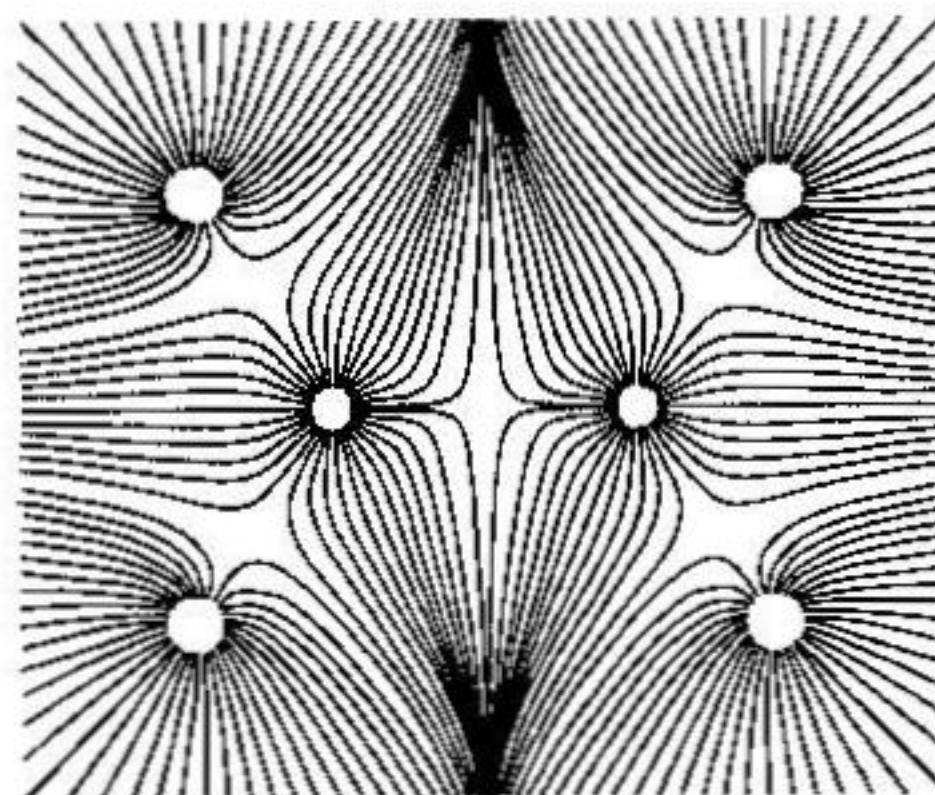
Пресек дуж С-С везе у равни нормалној на равни молекула



Пресек у равни нормалној на С-С везу на њеној средини

Од многих начина на које се могу анализирати расподела електронске густине у молекулу, најпогоднијом се показала анализа њеног градијента (оштрине промене електронске густине).

Наставимо разматрање на примеру етилена. Ако са било које тачке у околини молекула прави померање у смеру највеће промене густине електрона, на крају ће се стићи до неког од атомских језгара. Ако прикажемо путање по линијама највеће промене густине електрона у равни молекула етилена добићемо образац на слици 5.^{5*}

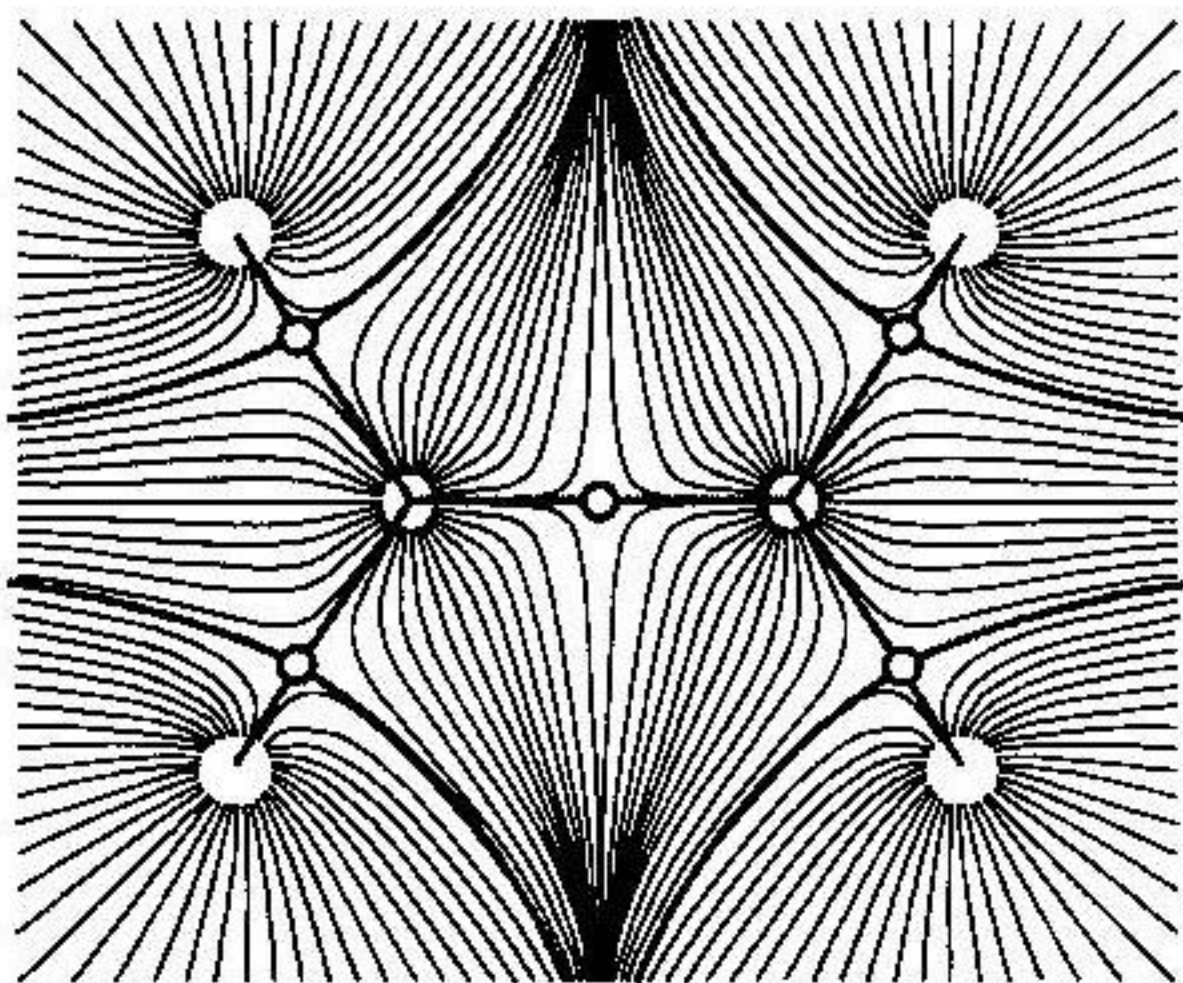


Слика 5. Мапе поља вектора градијента за електронску густину у истој равни приказаној на слици 4 (лево). Свака линија представља путању праћења вектора $\nabla\rho(r)$.

Приказ путања које завршавају на језгрима. Свака путања се намерно завршава на рубу малог круга око језгра. Скуп путања које завршавају на датом језгру (атрактору) покрива базен атрактора

Поред поменутих линија на слици 5 се јасно уочавају делови простора између језгара у којима је густина линија веома мала. Та места одговарају подручју у коме је промена густине електрона најмања. Тачке у којима је промена електронске густине у неком смеру једнака нули зову се критичне тачке и оне су приказане на слици 6.

5* R. F. W. Bader, www.chemistry.mcmaster.ca/faculty/bader/aim/ (1995).

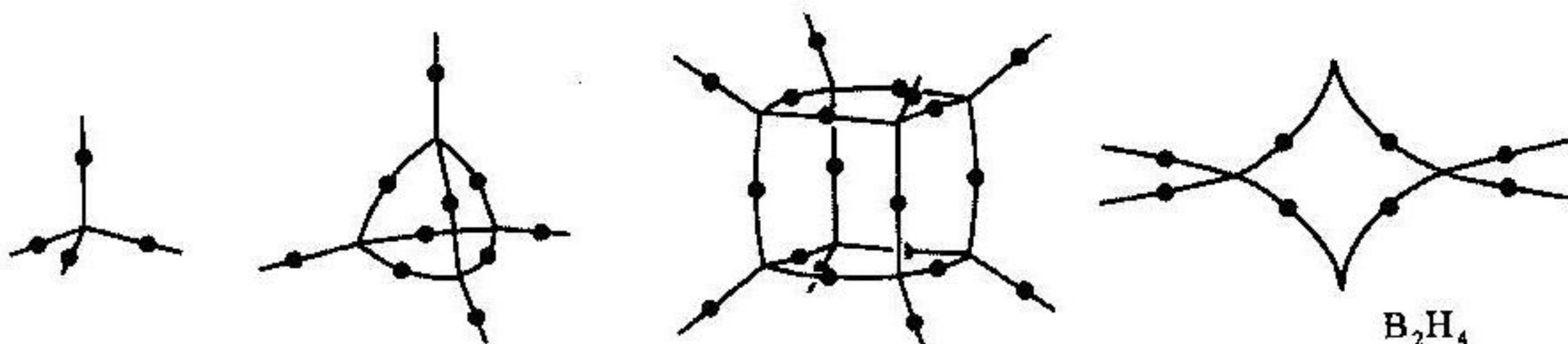


Слика 6. Пет нових кружића у односу на претходну слику означавају критичне тачке у равни молекула етилена.

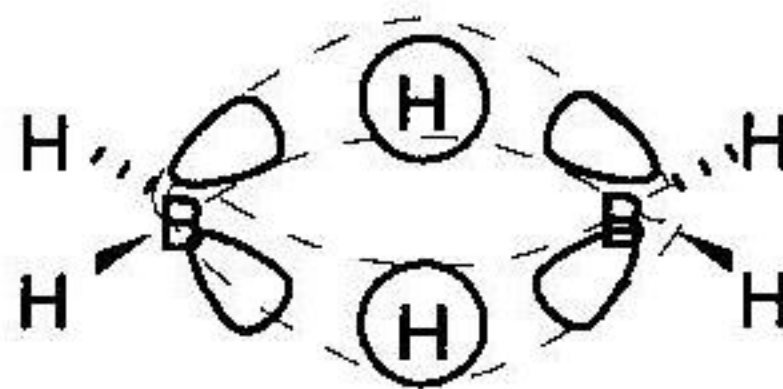
Из ових критичких тачака повучене су дебеле линије које показују путање за које је $\nabla\rho(r)$ са обе стране линије једнако. Ове линије називамо критичним линијама

Из ових карактеристичних тачака могу се повући линије (слика 6) које прате путању највеће промене густине. По две од бесконачног скупа линија прате највеће повећање електронске густине и завршавају на неком од суседних језгара. Укупно гледано, ове линије повезују суседна језгра идући тачкама у којима је електронска густина највећа. Тиме се на прецизан геометријски начин дефинише хемијска веза.

На слици 7 приказани су неки примери мреже карактеристичних линија, које одговарају хемијским везама. Код молекула метана су те линије праве, док су код напрегнутих молекула, тетраедрана и кубана, те линије (везе) закривљене, чиме се врло верно описују карактеристике ових веза. Стварна дужина везе је већа од удаљености између језгара. Најинтересантнији резултат је за диборан. Стварна топологија водоничних веза је веома различита од раније постулираних 'банана веза' (слика 8).



Слика 7. Топологија карактеристичних линија које повезују језгра у молекулима метана, тетраедрана, кубана и диборана. На слици су приказане и карактеристичне тачке



Слика 8. Модел 'банана' веза код диборана.

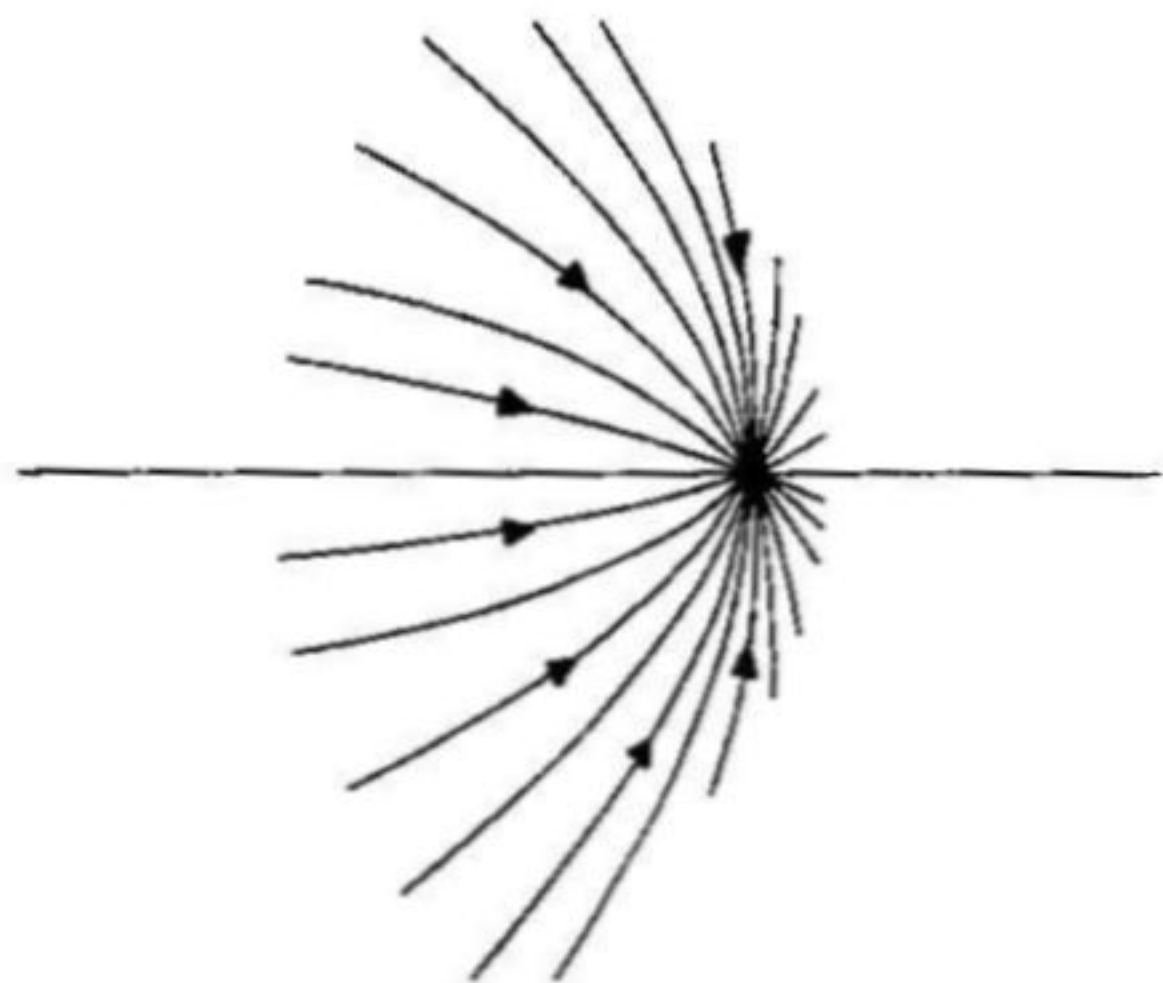
АТОМИ У МОЛЕКУЛУ?

Приступ који је описан за систематско дефинисање појма и топологије хемијске везе може се употребити и за дефинисање атома у молекулу.

Квантна механика искључује дефинисање индивидуалности атома у молекулу. Нема начина да се атом дефинише као препознатљива јединка у молекулу. Овде се јавља нека врста аналогије са термодинамиком. Већина физичких објеката се не може у строгом смислу дефинисати као изолован систем. С друге стране, отворен систем се у класичној термодинамици не може објаснити, јер се наизглед супроставља другом принципу термодинамике. Релативно нова научна дисциплина, неравнотежна термодинамика, дефинише стабилан отворен систем као онај који одржава минималан флуks ентропије са околином.

На аналоган начин можемо покушати да дефинишемо атом у молекулу као отворен систем. Границе атома се могу дефинисати као раван којој је са обе стране градијент промене густине електрона једнак. Ова раван се може дефинисати тако шта из карактеристичне тачке повлачимо линије које прате смер највеће промене градијента. Поред две већ раније помнуте линије које завршавају на језгрима, постоји и бесконачни скуп линија које се протежу у бесконачност и дефинишу површину (Слика 9) на којој је промена електронске густине једнака нули. Међуатомска површина задовољава гранични услов "нултог флуksа" израченог једначином:

$$\nabla\rho(r_s) \cdot n(r_s) = 0 \quad (1)$$



Слика 9. Тродимензионални приказ скупа путања $\nabla\rho(\mathbf{r})$ које завршавају на критичној тачки везе и дефинишу међуатомску површину и јединствен пар путања које полазе из исте тачке и дефинишу пут везе. Само се један пар из сваког скупа који завршава на критичној тачки појављује у равни приказаној на слици 6.

за сваку тачку $\mathbf{r}_s$ на површини $S(\mathbf{r}_s)$ где је $\mathbf{n}(\mathbf{r}_s)$ јединични вектор нормалан на површину на $\mathbf{r}_s$. Другим речима, површину не пресеца ни једна путања $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Атом је, као део неког већег система, сам *ошворен* систем подложен токовима наелектрисања и момента кроз граничну површину. На тај начин долази се до упечатљивог резултата да само отворени систем ограничен површинама што задовољавају гранични услов 'нултог флукса' изражен у једначини (1) даје израз за промену дејства који истог облика и садржаја као и онај за изоловани систем и поред тога, да је једначине кретања за опсервабле које су идентичне оним које предвиђа једначина поља. Тако дефиниција отвореног система на атомском нивоу није ствар избора већ је одређена физиком. Према томе, отворени систем који задовољава једначину (1) зове се *својствени отворени систем*.

Укупан изолован систем такође задовољава једначину (1). Тако се једним физичким принципом одређују особине и целог система и његових саставних атома. Особине тополошких атома се поклапају са оним приписаним атомима хемије; (i) оне су адитивне дајући одговарајућу особину целог система

и (ii) оне су преносиве са једног система на други у мери у којој пренос оставља расподелу наелектрисања непромењеном. Познато је из експеримената да атоми и функционалне групе атома могу да се преносе у високој мери и када се то деси може се одредити допринос атома и функционалних група укупним особинама система. Теорија атома у молекулу поново открива експериментално одређене карактеристике и адитивне доприносе група свим особинама, као што је демонстрирано за запремину, енергију, електричну поларизабилност и магнетну сусцептибилност. То су атоми хемије.

На слици 6 су криве које припадају овим граничним равнинама приказане задебљано. Исте равни на један природан начин ограничавају простор који се може придружити одређеном атому у молекулу. Колико је овај метод погодан за дефинисање атома у молекулу може се видети на слици 10 у којима је водоник комбинован са различитим атомима од Li до F.

Из слике се види да је простор (а самим тим и део електронске густине) већи око електронгативнијег атома у молекулу. Како ће изгледати 'облик' атома у молекулу зависи од суседних атома. Тиме се директно добија објашњење за преносивост доприноса атома у различитим сродним молекулима.

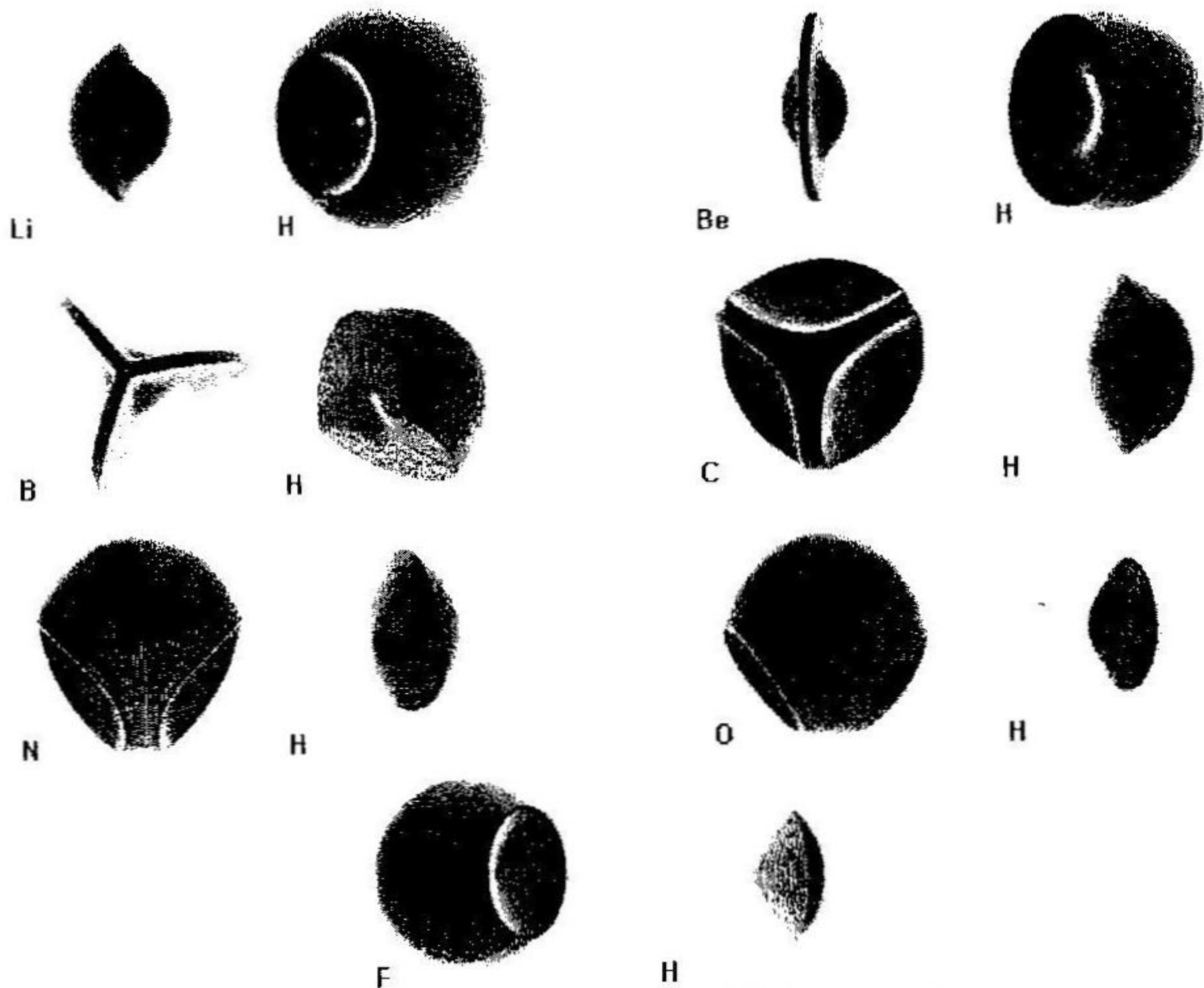
Такође се могу дефинисати цели фрагменти молекула и показује се да познате функционалне групе показују сличан облик у различитим молекулима и у таквом фрагменту је не само увек исти број језгара, већ и исти број електрона. Са тиме се добија адитивни допринос диполном моменту, молекулској поларизабилности, рефракцији и др.

И на крају, описани приказ дефинисања атома и атомских група у молекулу се може најдиректније повезати са познатим Луисовим моделом и VSEPR моделом. На потпуно аналоган начин се могу дефинисати домени који се придружују паровима атома.^{6*} Варијација овог приступа је анализа диференцијалне електронске густине,⁷ која се може сматрати једним од граничних модела методе анализе градијента електронске густине.

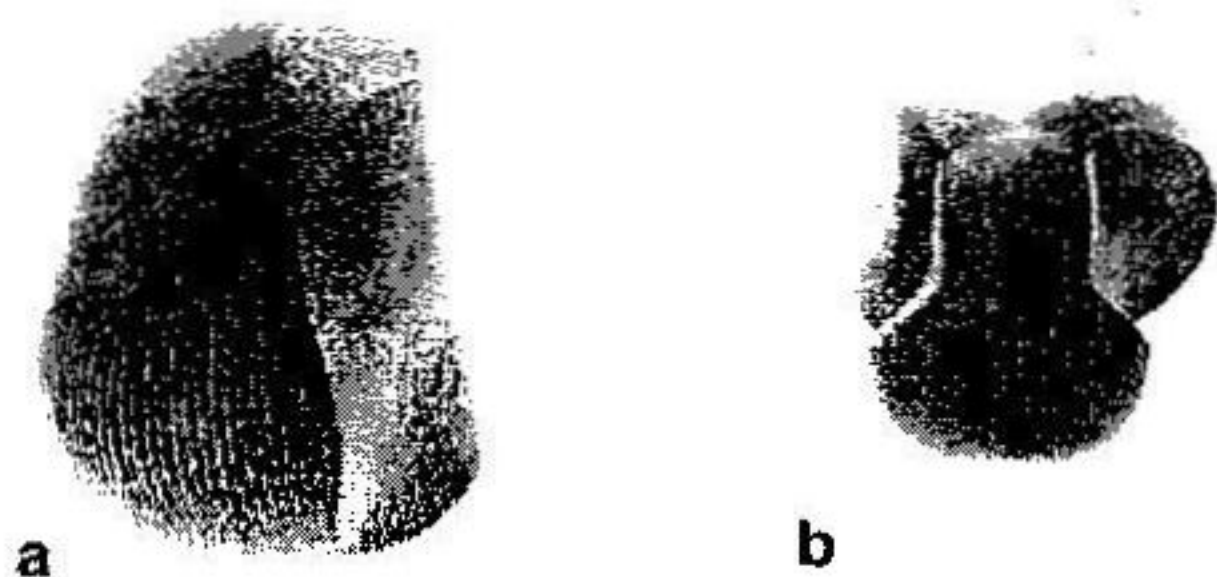
За одговор на питање постављено у наслову може се рећи да је потврђан. Анализом варирања хемијске густине се могу прецизно дефинисати појмови који чине основу теорије о структури молекула, а то су путање веза и атом у молекулу, с тим што се атом третира као отворени подсистем у молекулу.

6* R. Daudel u "Electron and magnetization densities in molecules and crystals". Ed. P. Becker, Plenum Publ. Corp. 1980, 695-721.

7* R. F. W. Bader: *Accounts Chem. Res.*, 18 (1985), 9-15; K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24, (1980), 237-247.



Слика 10. Сlike атома и функционалних група атома као 'space-filling' објеката - области ограничених пресецима међуатомских површина и van der Waals-ове овојнице електронске густине. Хидриди друге периоде AH_n где је $A = Li, Be, B, C, N, O$ и F . Обратите пажњу на промену величине и облика атома водоника од карактеристика хидридног јона у LiH до позитивно наелектрисаног у HF , где је атому скинуто преко половине његове електронске густине



Слика 11. (А) Преносива метил група нормалних угљоводоника. Ова група остаје суштински непромењена у овој серији молекула и доприноси фиксан износ свакој особини, укључујући запремину, енергију, електричну поларизабилност и магнетну сусцептибилност. (Б) Аланил јединица пептида ограничена са своје две амидне међуатомске површине. Ова група, попут свих осталих група које служе као преносиви изграђивачки блокови, има фиксан скуп особина и пулто наелектрисање.

Abstract

DOES QUANTUM THEORY IDENTIFY THE CHEMICAL BOND?

Ivan Jurančić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade

It is well known that chemical structure and chemical bonding are not observables. Having no quantum mechanical operator for a chemical bond and for chemical structure, there is no precise mode for their description and/or determination. However, analysis of the gradient of electron density, combined with the treatment of an atom in the molecule as an open system, offers an unambiguous mode for the definition of chemical bonding and of the atom in a molecule. The presentation is mostly based on the ideas of R. F. W. Bader.