

Fizyczny opis wiązania chemicznego

Metody chemii kwantowej na
przykładzie przybliżenia
jednoelektronowego

I. Kwantowe podejście do układów chemicznych

Układ chemiczny - atom, cząsteczka, jon lub też reagujące cząsteczki.

Z punktu widzenia mechaniki kwantowej - układ złożony z elektronów i jąder.

Stany stacjonarne - funkcje falowe zależne od współrzędnych przestrzennych wszystkich elektronów i jąder, będące rozwiązaniami **niezależnego od czasu równania Schrödingera**:

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

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_N)$$

gdzie:

$$q_i = (\vec{r}_i, \sigma_i) \quad \longleftrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{współrzędne przestrzenno-spinowe} \\ \text{elektronu/jądra} \end{array}$$

$$Q_i = (\vec{R}_i, \Sigma_i)$$

H - operator energii (hamiltonian) całego układu; zawiera wszystkie formy energii:

$$\hat{H} = \sum_{i, \text{elektryny}} \hat{T}_i + \sum_{A, \text{jadra}} \hat{T}_A + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}$$

gdzie :

$$\hat{T}_i = \frac{-\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial{x_i}^2} + \frac{\partial^2}{\partial{y_i}^2} + \frac{\partial^2}{\partial{z_i}^2} \right)$$

Problem układu chemicznego - zagadnienie WIELU ciał!

Metody chemii kwantowej \Rightarrow przystosowanie tego ogólnego opisu do układów chemicznych przez wprowadzenie przybliżeń.

II. Stosowane przybliżenia

Kolejne kroki upraszczające w metodach jednoelektronowych:

1. Przybliżenie Borna-Oppenheimera
2. Przybliżenie częstek niezależnych
3. Przybliżenie analityczne (liniowej kombinacji)

1. Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Cel: oddzielenie ruchu jąder od ruchu elektronów

Zasadnicza różnica między elektronami a jądrami:

Elektrony - „lekkie”, „szybkie”

Jądra - „ciężkie”, „powolne”

$$\Psi(q, Q) = \Psi_{e, Q}(q) \Psi_n(Q)$$

Funkcja elektronowa - zależy od położenia jąder tylko parametrycznie parametrycznie; jest do obliczenia dla nieruchomego, „zamrożonego” rozkładu jąder (określonej geometrii cząsteczki)

Przybliżenie Borna-Oppenheimera, c.d.

F. Elektronowa \Leftarrow Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

gdzie:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}$$

(nie zawiera energii kinetycznej jader)

2. Przybliżenie cząstek niezależnych

Cel: Dalsze uproszczenie elektronowego równania Schrödingera

Każdy elektron porusza się w uśrednionym polu wytworzonym przez pozostałe, ale niezależnie od nich

Każdy elektron ma swoją funkcję, **spinorbital**, zależną tylko od jego współrzędnych

Zasady konstrukcji f. elektronowej ze spinorbiitali:

- nieroróżnicialność cząstek identycznych
- fakt, że elektrony są fermionami

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Dla n częstek - wyznacznik Slatera:

$$\Psi_e(q_1, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \varphi_n(q_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(q_n) & \dots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix}$$

Krócej: $\equiv |\varphi_1 \dots \varphi_n|$

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Stw.:

Ψ_e jest znormalizowana, jeśli tylko spinorbitale tworzą układ ortonormalny:

$$\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = 1 \quad \longrightarrow \quad \langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik} = \begin{cases} 0; & i \neq k \\ 1; & i = k \end{cases}$$

Notacja Diraca:

$$\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle := \sum_{\sigma=-1/2,+1/2} \int \psi^*(\vec{r}, \sigma) \hat{A} \phi(\vec{r}, \sigma) d^3 \vec{r}$$

Dla większej liczby współrzędnych - sumowanie/całkowanie po wszystkich współrzędnych

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Dodatkowe pojęcia. Orbitale.

Jesli rozważamy elektron o ustalonym spinie, to spin orbital separuje się:

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{r}_k, \sigma_k) &= \psi_i(\vec{r}_k) \alpha(\sigma_k) && \xrightarrow{\text{Elektron o spinie +1/2}} \\ &= \psi_i(\vec{r}_k) \beta(\sigma_k) && \xrightarrow{\text{Elektron o spinie -1/2}}\end{aligned}$$

Część przestrzenna, ψ - orbital

Konwencja: $\psi_i \alpha = \psi_i^+$ $\psi_i \beta = \psi_i^-$

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Układy zamkniętopowłokowe - wyznacznik Slatera ma postać:

$$|\psi_1 \psi_1^+ \dots \psi_p \psi_p^+|, \quad (n = 2p)$$

Wszystkie elektrony sparowane, wszystkie powłoki zamknięte

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Problem znalezienia funkcji wieloelektronowej \Leftrightarrow
wyznaczenie spinoritali

Okazuje się, że funkcja typu wyznacznik Slatera przestaje
być rozwiązaniem równania Schrödingera. Trzeba poszukać
innej drogi...

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Twierdzenie. (Zasada wariancyjna)

Jeśli Ψ jest dowolnym stanem znormalizowanym do 1, a Ψ_0 jest znormalizowanym stanem podstawowym o energii E_0 , to wartość średnia energii w stanie Ψ spełnia relację

$$\overline{E} \geq E_0$$

Równość zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy $\Psi = \Psi_0$

(Umożliwia znalezienie stanu podstawowego metodą minimalizacji energii)

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Korzystać:

\overline{E}_e wyraża się w prosty sposób przez całki ze spinorbitali (a dla układu zamknięttopowłokowego - z samych orbitali):

$$\boxed{\begin{aligned}\overline{E}_e &= \sum_i \left(2h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right) + V_{n-n} \\ h_i &:= \langle \psi_i | \hat{T} - \sum_A \frac{ke^2 Z_A}{r_A} | \psi_i \rangle \\ J_{ij} &:= \langle \psi_i | \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i \right\rangle_2 | \psi_j \rangle_1 \\ K_{ij} &:= \langle \psi_i | \left\langle \psi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i \right\rangle_2 | \psi_j \rangle_1\end{aligned}}$$

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Optymalne orbitale:

$$\begin{cases} \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle = \min \\ \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, \dots, p \end{cases}$$

(Typowy problem wariacyjny z więzami)

Rozwiążanie: równania Hartree-Focka na orbitale

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \longleftrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{(struktura równania Schrödingera,} \\ \text{problem własny)} \end{array}$$

F - operator Hartree-Focka, ε_i - energie orbitalne ($i=1, \dots, p$)

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Operator F musi zależeć od rozkładu gęstości elektronowej. Z jednej strony wyznacza orbitale, z drugiej jednak zależy od nich!

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^p (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

$$\hat{h} := \hat{T} - \sum_{A=1}^N \frac{ke^2 Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}$$

$$\hat{J}_j f(\vec{r}) := \langle \psi_j | \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} | \psi_j \rangle_{\vec{r}'} f(\vec{r})$$

$$\hat{K}_j f(\vec{r}) := \langle \psi_j | \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} | f \rangle_{\vec{r}'} \psi_j(\vec{r})$$

Przybliżenie częstek niezależnych, c.d.

Rozwiążanie problemu własnego operatora H-F musi być ze swojej natury iteracyjne (metoda pola samouzgodnionego - *Self Consistent Field = SCF*)

$$\left\{ \varphi_i^{(0)} \right\} \rightarrow \hat{F}^{(0)} \rightarrow \left\{ \varphi_i^{(1)} \right\} \rightarrow \hat{F}^{(1)} \rightarrow \text{itd}$$

3. Przybliżenie analityczne (liniowej kombinacji)

Cel: Efektywne rozwiązanie zagadnienia własnego H-F

Rozwijamy orbitale w arbitralnie przyjętej skończonej bazie funkcji:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^m c^k{}_i \chi_k(\vec{r})$$

Przybliżenie polega na obcięciu bazy do skończonego zbioru m funkcji (zakładamy, że $m \geq p$)

Przybliżenie analityczne, c.d.

Wstawiając te postać do równań H-F dostajemy ze złożonego równania różniczkowo-całkowego proste równanie macierzowe:

$$FC_i = \mathcal{E}_i S C_i$$

Uogólnione zagadnienie
własne macierzy F

gdzie F i S oznaczają macierze o elementach

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned}$$

Istotne uproszczenie,
ponieważ całki te oblicza się
tylko raz na początek

$$C_i = \begin{pmatrix} c_1^1 \\ \vdots \\ c_m^i \end{pmatrix}$$

C_i jest kolumną współczynników:

Przybliżenie analityczne, c.d.

Wybór funkcji bazowych - zazwyczaj są to przybliżone postaci orbitali atomowych (np. orbitale Slaterowskie, wzorowane na orbitalach atomowych wodoru, lub orbitale z gaussowską częścią radialną).

Sposób wyboru f. bazowych - podstawa podziału metod jednoelektronowych chemii kwantowej.

Przybliżenie analityczne, c.d.

WAŻNA UWAGA:

Baza liczy m funkcji, zatem uzyskamy z rozwiązań równań H-F m rozwiązań. Jednak tylko p orbitali o najniższej energii orbitalnej ε_i będzie obsadzonych ($m \geq p$). Pozostałe orbitale pozostają „puste”.

III. Podsumowanie

Metody jednoelektronowe - najprostszy wariant obliczeniowy chemii kwantowej

ZALETY:

- Prostota obliczeń
- Poglądowość - ich terminologia znalazła odbicie we współczesnym języku chemii (rodzaj „paradygmatu”)

Podsumowanie, c.d.

WADY - wynik zbytnich uproszczeń:

- Nieuwzględnienie sprzężenia między ruchami elektronów
- Optymalizacja energii pod kątem stanu podstawowego
- Często zbyt małe bazy funkcyjne



- Zła ocena energii jonizacji
- Nie nadaje się (w zasadzie) do opisu stanów wzbudzonych (trudności w zastosowaniu do spektroskopii)