

# Poza przybliżeniem jednoelektronowym

Korelacja elektronowa  
i mieszanie konfiguracji

Mariusz Radoń  
SMP III,  
Wydział Chemii

# Przybliżenie jednoelektronowe ~ metoda Hartree-Focka

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

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

Funkcja falowa układu - wyznacznik Slatera:

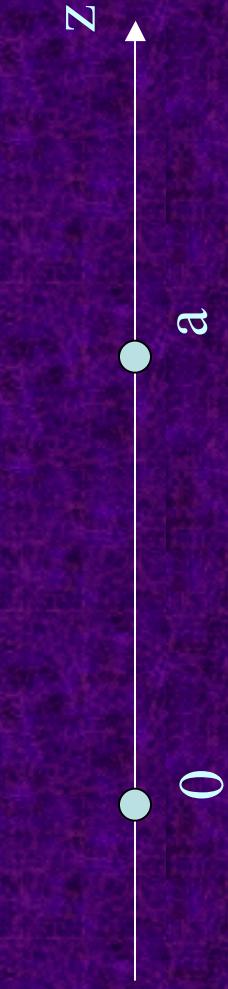
$$\Psi_e(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \dots & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \equiv |\varphi_1 \dots \varphi_N|$$

## Zalety:

- Stosunkowo proste obliczeniowo
- Korzyści interpretacyjne - pojęcie orbitalu

# Przykładowe obliczenia metodą Hartree-Focka - H<sub>2</sub>

Cząsteczka wodoru w minimalnej bazie orbitali 1s scenterowanych na jądrach obu atomów wodoru:

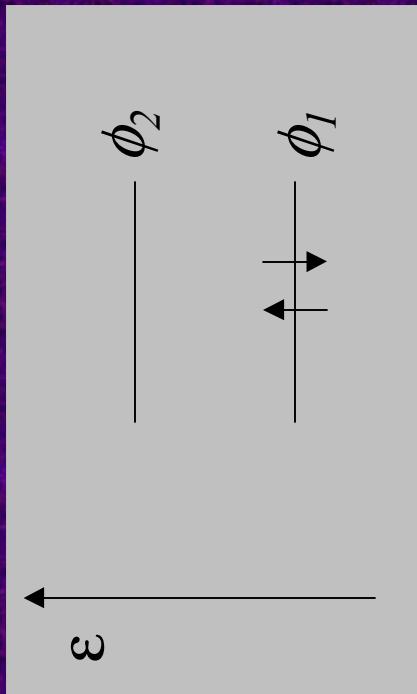


$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\sqrt{\rho^2 + z^2}}$$
$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\sqrt{\rho^2 + (a-z)^2}}$$

Współrzędne walcowe: ( $\rho, \varphi, z$ )

Orbitale molekularne mają postać:

$$\phi_1 = N_1 (\chi_1 + \chi_2)$$
$$\phi_2 = N_2 (\chi_1 - \chi_2)$$



**Obliczenie energii całkowitej  $H_2$**   
Wartość doświadczalna: **-1.1746 a.u.**

Jednostki atomowe:

$$\hbar = e = m_e = 1$$

Uwaga!  $c \neq 1$

Metoda H-F:

1s+1s -1.091

*Inne bazy:*

STO-3G -1.117

STO-6G -1.125

3-21G -1.123

3-21G\*\* -1.127

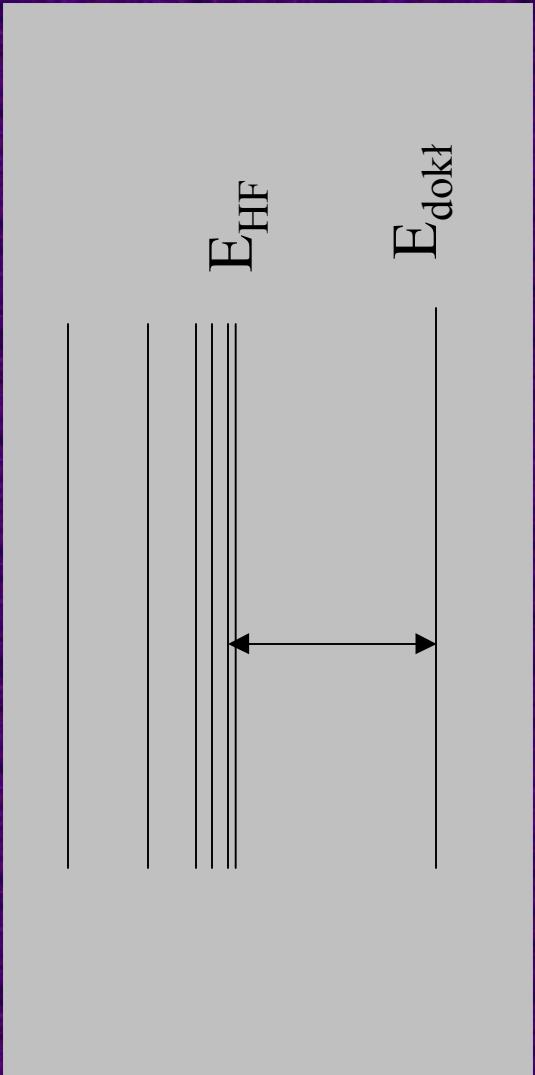
6-311G\*\* (P=1) -1.132

6-311G\*\* (P=2) -1.133

Pomimo stosowania coraz lepszych baz NIE wydają się dążyć do wartości doświadczalnej!

# Granica Hartree-Focka

- Energie uzyskane w metodzie Hartree-Focka dla coraz lepszych baz dążą do granicy, zwanej granicą HF
- Stanowi ona górnego oszacowanie dokładnej energii systemu; różni się od niej zawsze o błąd systematyczny!



# Gdzie leży przyczyna?

- ? Hamiltonian w metodzie Hartree-Focka - dokładny!
- ? „Baza” - niezupełna, ale wyniki powinny w granicy być poprawne
- ? Iteracyjny charakter - metoda przybliżona, to jednak nie powinno powodować systematycznego błędu
- ? Zaokrąglenia numeryczne - niestabilność numeryczna nie wchodzi w grę, bo wyniki obliczeń za pomocą bardzo różnych programów są zbliżone.

Pokażemy, że przyczyna jest założona postać funkcji falowej, a konkretnie ograniczenie się do 1 tylko wyznacznika Slatera.

Zobaczmy, że kinematyka układu elektronów opisywanego w ten sposób jest niefizyczna.

Nasz wyznacznik dla st. podst. H<sub>2</sub>:

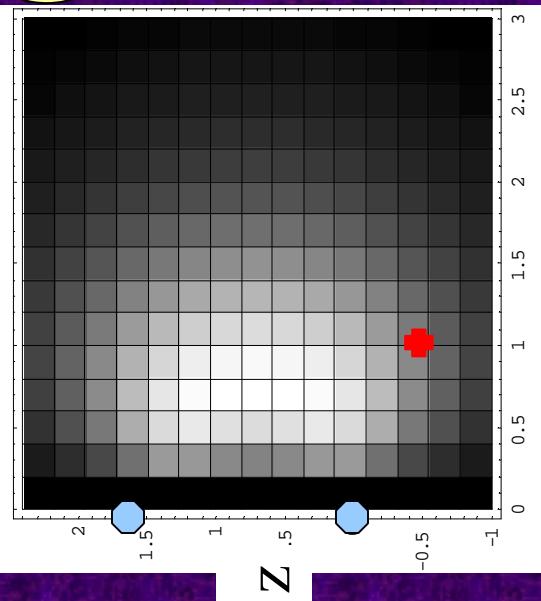
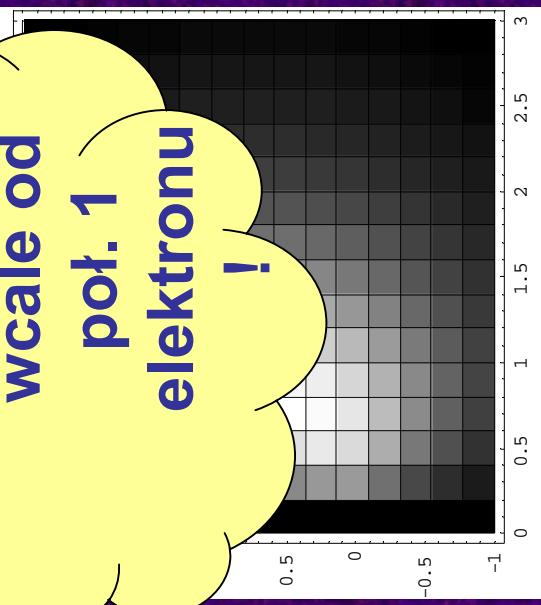
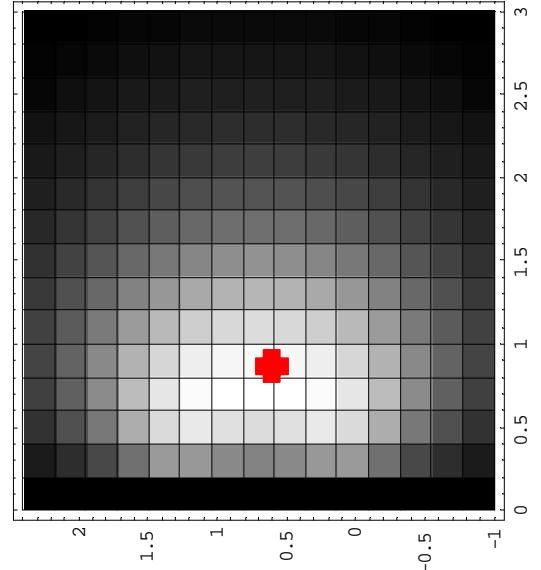
$$W = \begin{vmatrix} + & \phi_1(1) & + & \phi_1(2) \\ - & \phi_1(1) & - & \phi_1(2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \varepsilon \end{array} \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \phi_2 \\ \uparrow \downarrow \\ \longrightarrow \\ \phi_1 \end{array}$$

Zafiksujmy elektron 1 ze spinem +1/2 w ustalonym punkcie przestrzeni.

**Zobaczmy, jaki jest rozkład gęstości prawdopodobieństwa napotkania 2. elektronu ...**

Nie  
zależy  
wcześniej  
pot. 1  
elektronu !



$\rho$

=>Elektrony są **nieskorelowane** - drugi elektron nie reaguje na zmiany położenia pierwszego, podczas gdy powinien go unikać!

=>Stany w których elektrony najsilniej się odpychają mają większe prawdopodobieństwa niż w rzeczywistości - dlatego dostajemy zawyżoną e. całk.

# Czy jest z tego jakieś wyjście?

Jedno z możliwych:

=> Przybliżyć f. fal. za pomocą nie jednego, ale całego szeregu wyznaczników Slatera

Własność antysymetrii funkcji falowej - pomysł z wyznacznikiem Slatera

Pojedyńczy wyznacznik NIE jest najogólniejszą funkcją antysymetryczną przy permutacji częstek!

Warunek ten spełnia liniowa kombinacja wyznaczników zbudowanych ze wszystkich możliwych stanów jednoelektronowych!

# Metoda mieszania konfiguracji

(ang. *configuration interaction*)

F. falowa - liniowa kombinacja wyznaczników Slatera

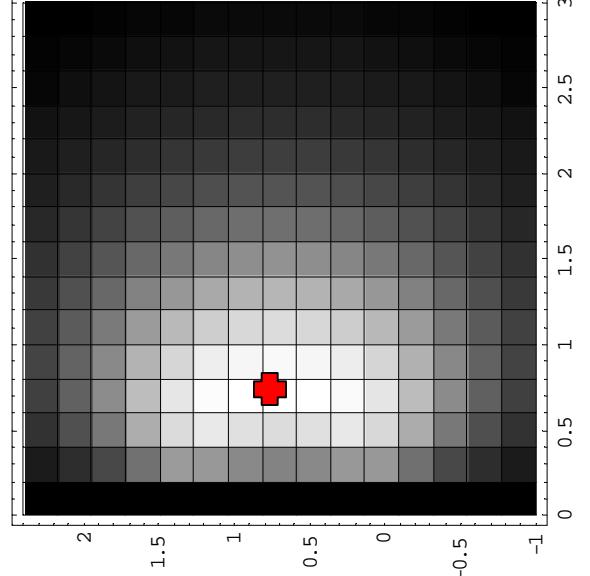
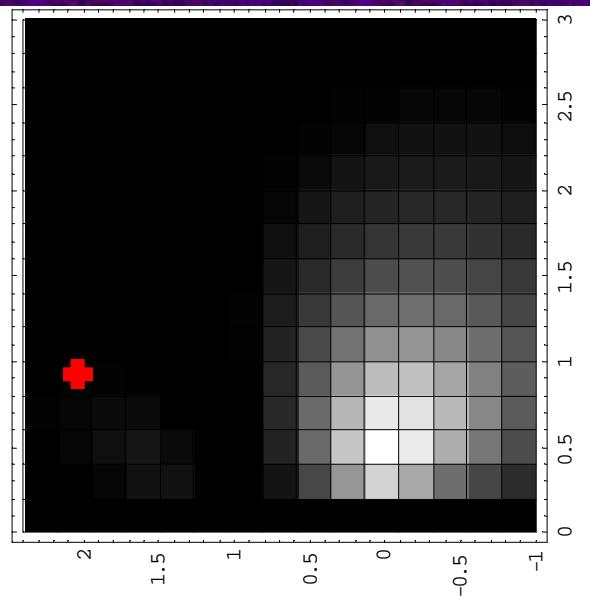
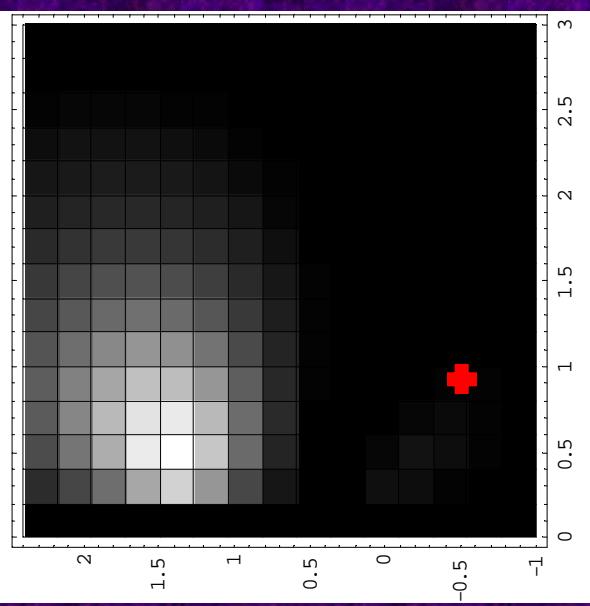
Wyznaczniki buduje się z wszystkich spinorbiitali (obsadzonych i wirtualnych) rozmieszczając na nich rozmaicie elektryny.

Jak zmieni się względny ruch elektronów,  
gdy uwzględnimy konfigurację „wzbudzoną”?

$$U = \begin{vmatrix} \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \varepsilon \quad \phi_2 \\ \hline \phi_1 \end{array}$$

Weźmy dla przykładu:  $\Psi = W - 0.5U$



# Problemy z metodą Cl...

## Obliczeniowe –

- diagonalizacja ogromnych macierzy !!!

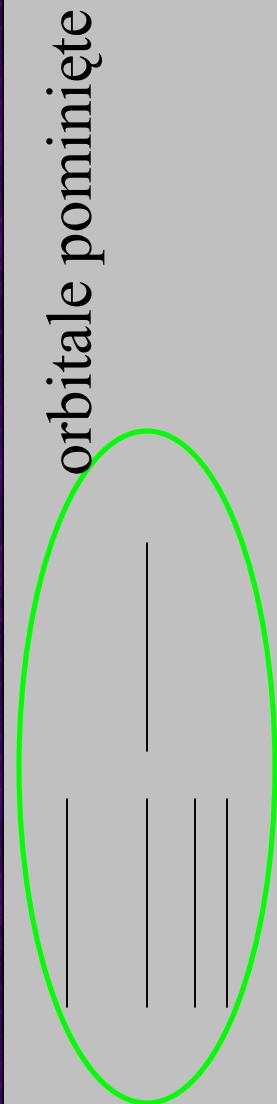
dla  $\text{H}_2\text{O}$  w bazie 3-21G (14 f-cji bazy)

$\Rightarrow 13\ 000\ 000$  wyznaczników!

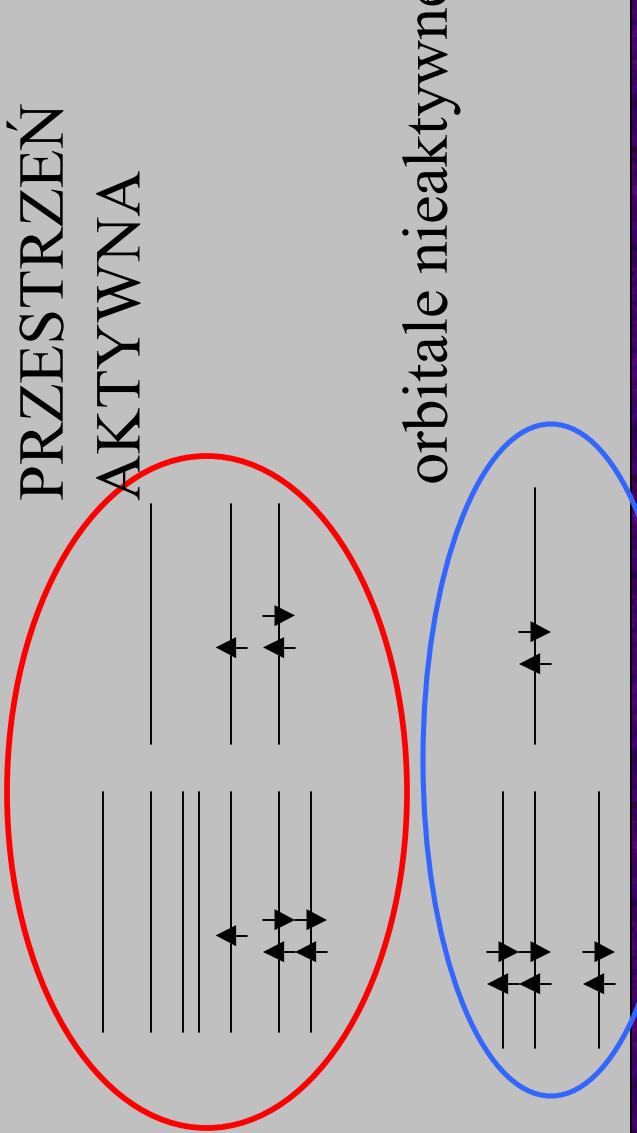
a i tak uwzględniamy zaledwie ...50% en. korelacji!

Niektóre wyznaczniki odrzucamy, bo dają nieprawidłowe  $S^2$  lub  $S_z$ ; można też ograniczyć się do kombinacji wyzn. o określonej symetrii.

Zwykle jest to dalej za mało, i należy arbitralnie ograniczyć przestrzeń możliwych wyznaczników do tych o niewielkiej energii wzbudzenia:



orbitale pominięte



PRZESTRZEŃ  
AKTYWNA

Obsadzenia wg tego, co uważamy za 1. przybl. st. podst.

# Problemy z metodą Cl...

## Interpretacyjne –

Orbitale, które „wkładamy” do wyznacznika identyfikujemy z orbitalami obasadzonymi przez elektryny;

Przyjęcie, że f. fal. może być kombinacją wyznaczników wymusza rezygnację z założenia, że orbitale charakteryzuja się określonymi obsadzeniami!!

# Wyniki obliczeń Cl (pełnego) dla cząsteczki wodoru

Najdokładniejszy wynik z HF:

-1.133

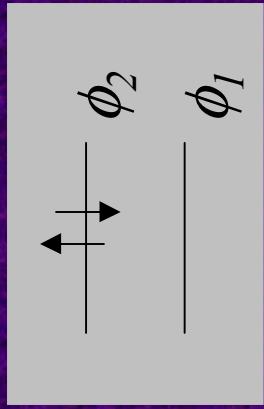
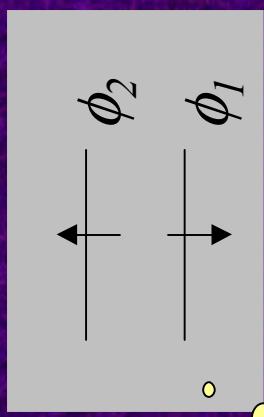
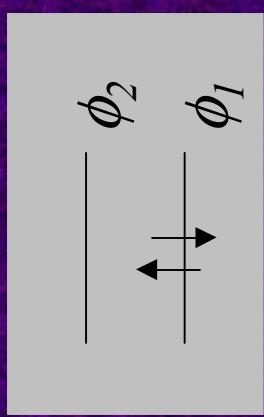
STO-3G	-1.137
3-21G** (P=1)	-1.161
6-311G** (P=3)	-1.171

Wartość dośw.

-1.1746

Jakie są udziały poszczególnych konfiguracji w stanie podst.?

(wg. STO-3G)



0.9937

0.0000

-0.1116

Symetria

# HF CZY Cl?

## Zastosowanie HF

- Optymalizacja geom. dla st. podst.
- Opis jakościowy Pierwsze przybliżenie dla dokładniejszych metod

## Zastosowanie Cl

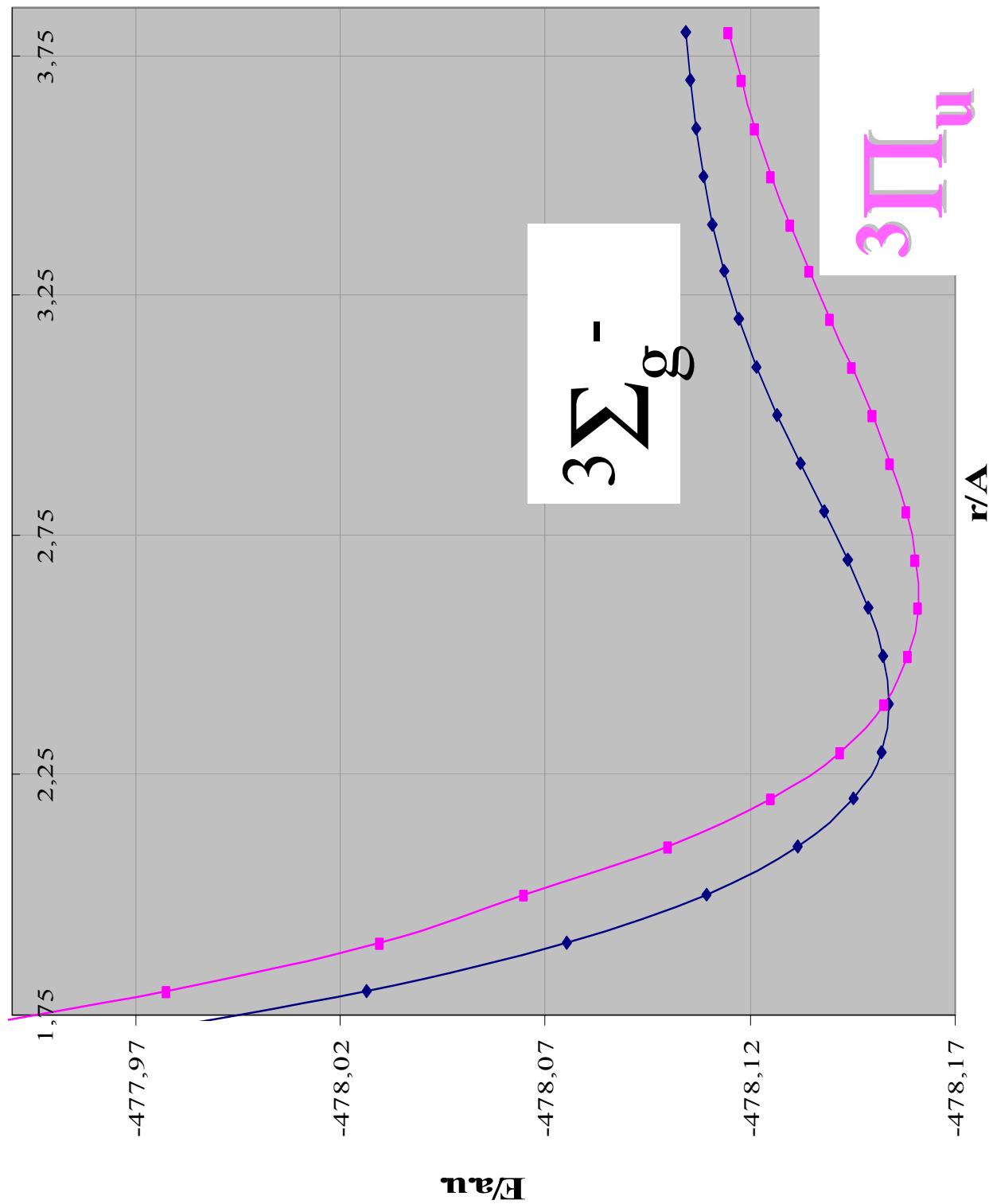
- Dokładne obliczenie e. st. podst.
- Obliczenie en. st. wzbudzonych -> SPEKTROSKOPIA
- Krzywe energii pot. i ścieżki reakcji chem.

# Przykłady zastosowań CI

- krzywe energii potencjalnej dla różnych stanów cząsteczki dwuatomowej

$\text{Al}_2$

dwa najniższe tryplety  $\text{Al}_2$



$3\Pi_u$

$\mathbf{r}/\text{\AA}$

# Przykłady zastosowań Cl

- Teoretyczna spektroskopia elektronowa w zakresie UV-VIS

Przedstawię przykładowe wyniki dla skrajnie prostego przypadku - przejść  $\pi$ -elektronowych w opisie półempirycznym.

# Widma zwiazków π elektronowych

Rozważamy aromatyczne związki organiczne;  
próbujemy obliczyć widma  
wzbudzeń tylko

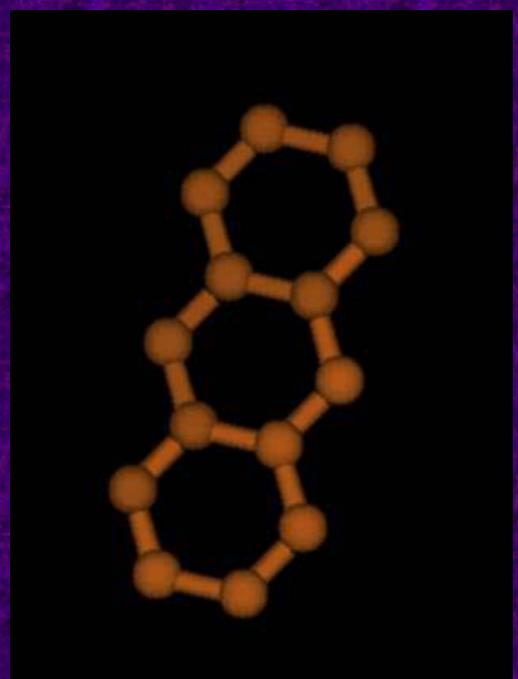
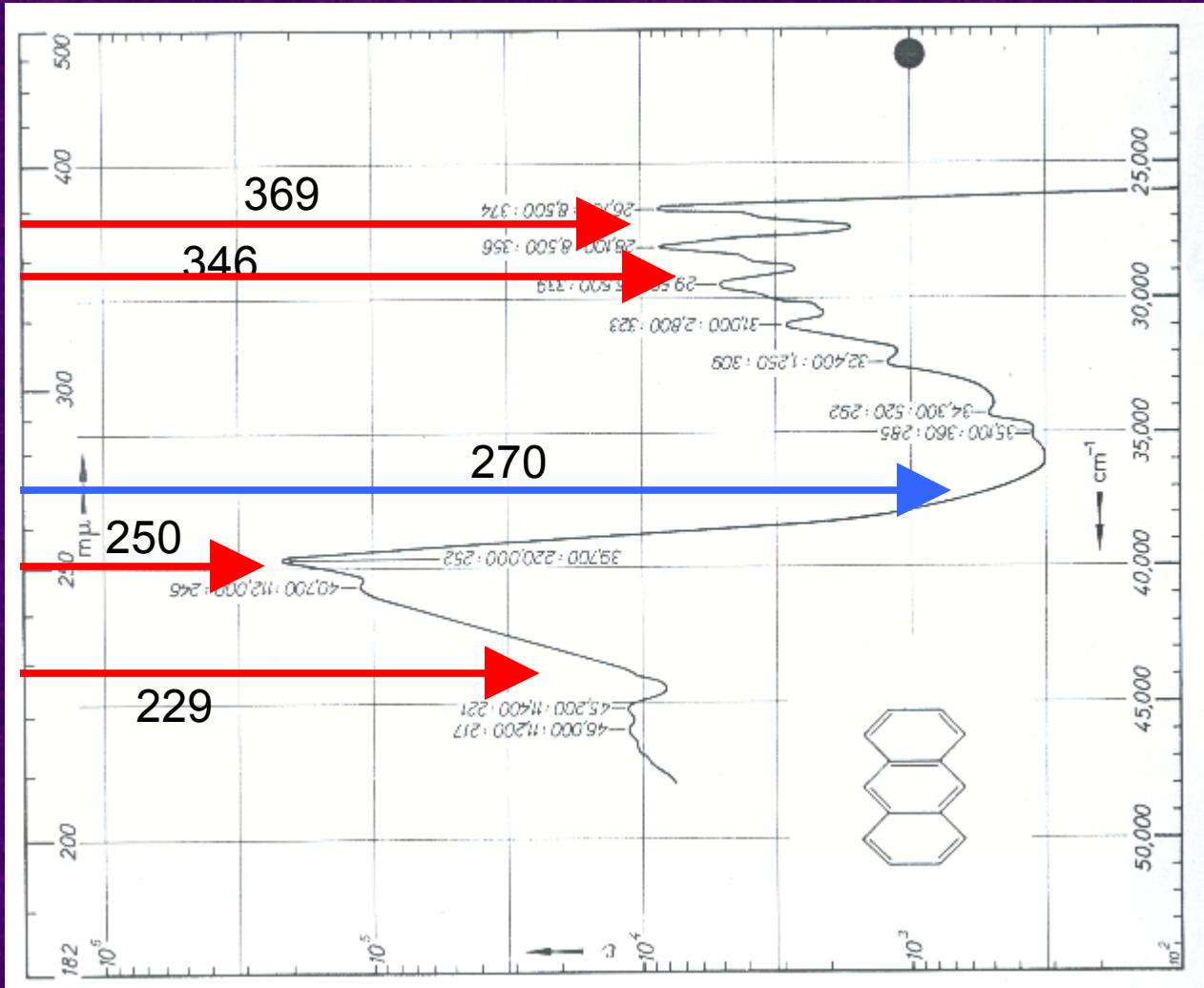
Elektryny  $\pi$  - słabiej związane niż  
elektryny  $\sigma$ ; znaczna delokalizacja;  
odpowiadają za aromatyczność; zerowa  
gęstość w płaszczyźnie cząsteczkii

Przyjmujemy opis półempiryczny – wszystkie całki  
obliczamy z wielkości doświadczalnych, jak energia  
jonizacji, powinowactwo elektronowe, itd.

# Antracen $D_{2h}$

## Parametryzacja Kupriewicza

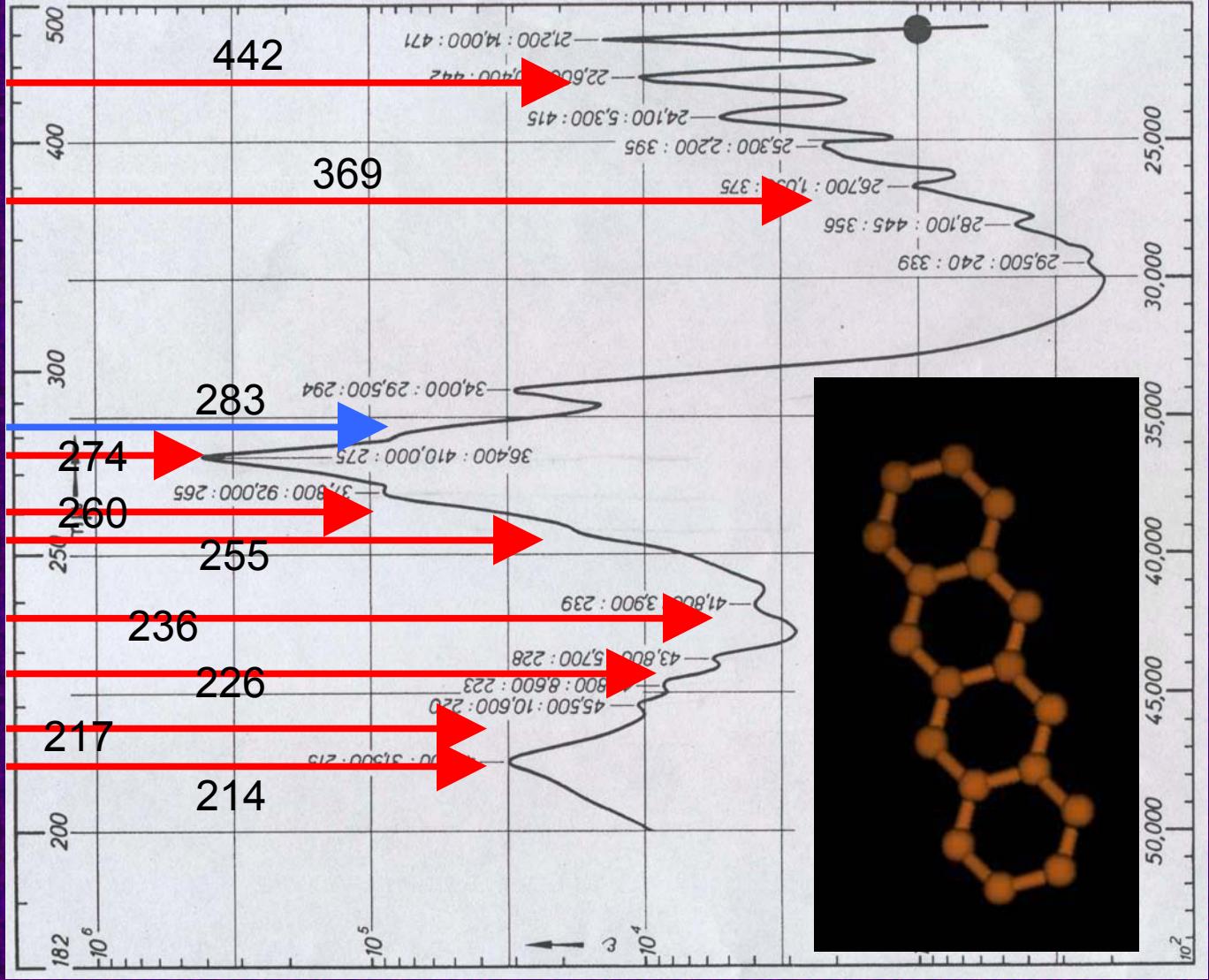
- |     |  |
|-----|--|
| 369 | ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$        |
| 346 | ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$        |
| 270 | ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$ (zak.) |
| 250 | ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$        |
| 229 | ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$        |



# Tetracen $D_{2h}$

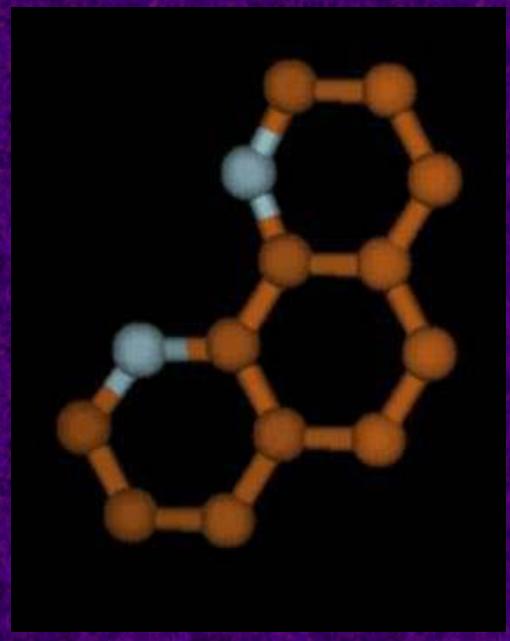
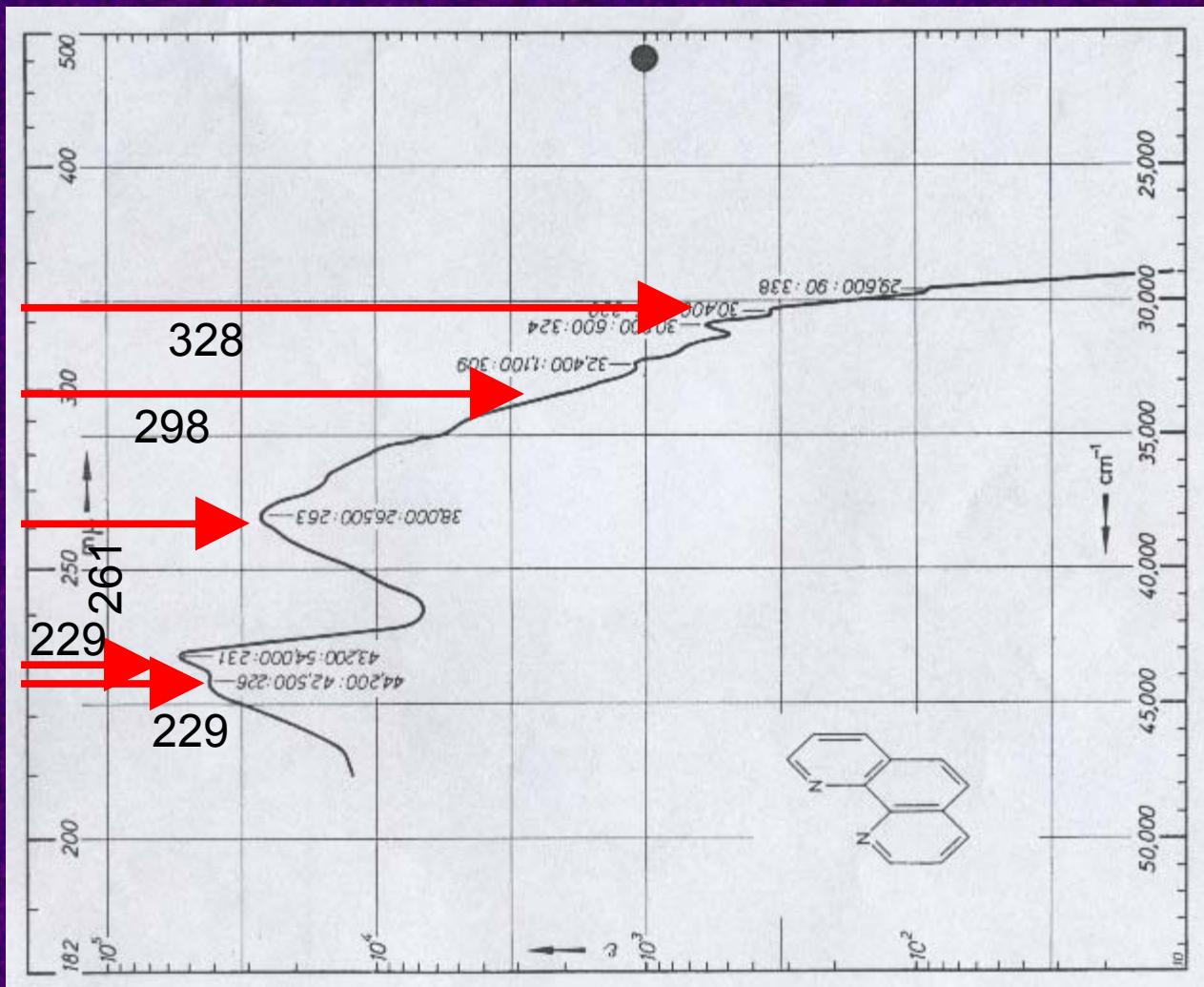
**Parametryzacja Billingsley'a-**  
**Bloora** [F.P.Billingsley,  
J.E.Bloor, *Theor. Chim. Acta*,  
**11**, 47(1968)]

442	$^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$
369	$^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$
283	$^1A_g \leftarrow ^1A_g$ (zak.)
274	$^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$
260	$^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$
255	$^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$
236	$^1B_{1g} \leftarrow ^1A_g$ (zak.)
226	$^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$
217	$^1A_g \leftarrow ^1A_g$ (zak.)
214	$^1B_{2u} \leftarrow ^1A_g$



# 1,10-Fenantrolina

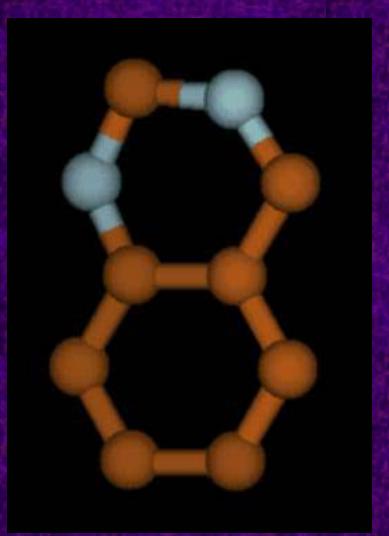
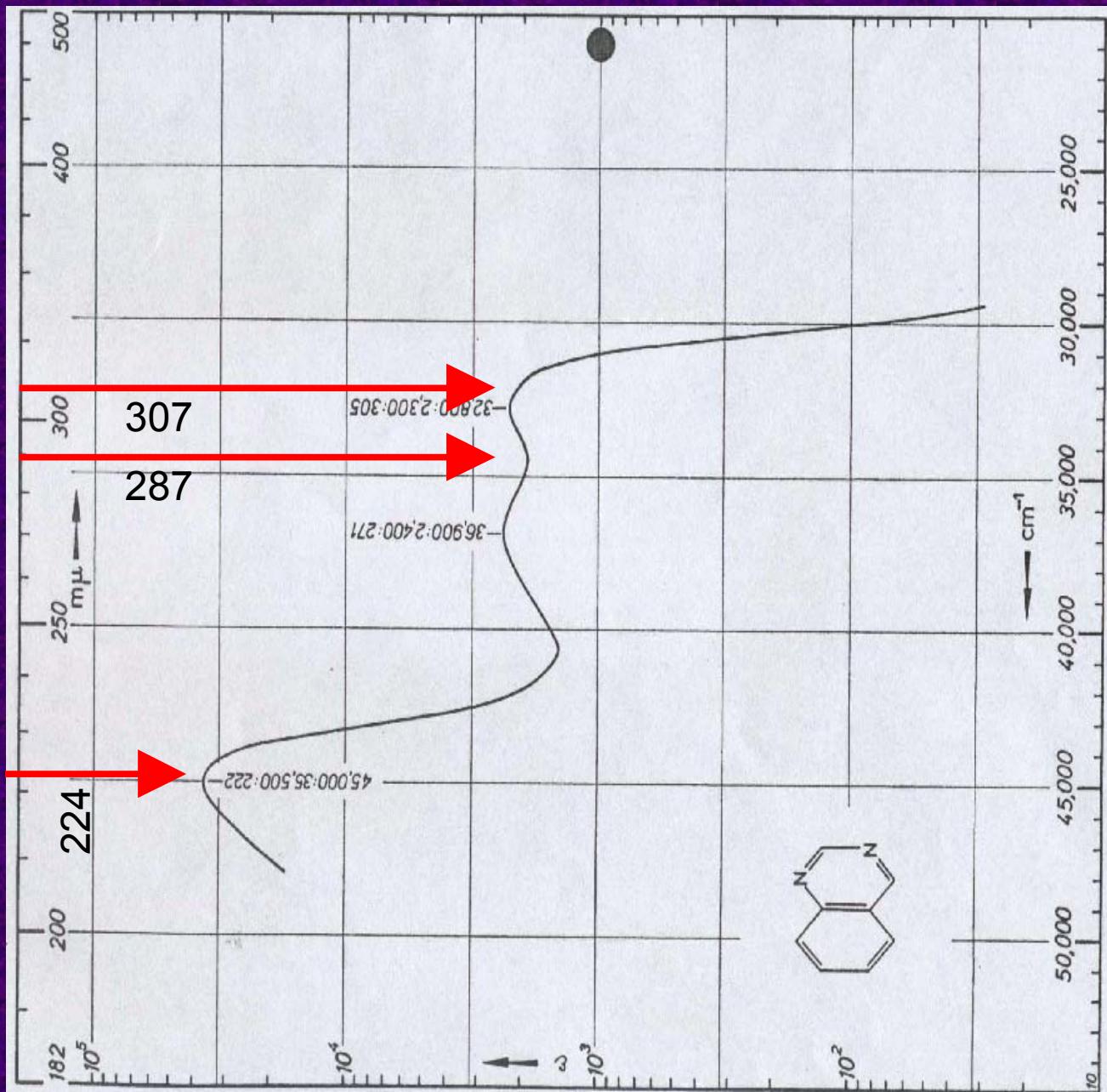
Parametryzacja  
Kwiatkowskiego



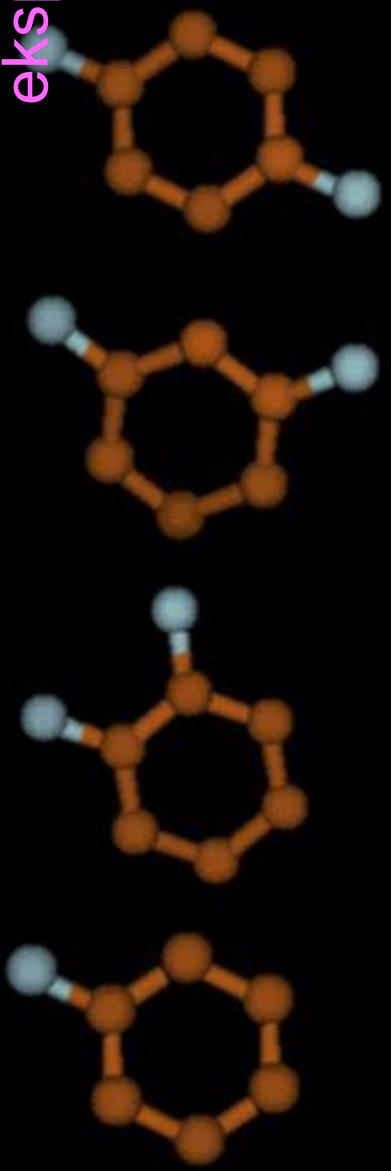
# Chinazolina

Parametryzacja  
Kwiatkowskiego

- 307  ${}^1A' \leftarrow {}^1A'$
- 287  ${}^1A' \leftarrow {}^1A'$
- 224  ${}^1A' \leftarrow {}^1A'$

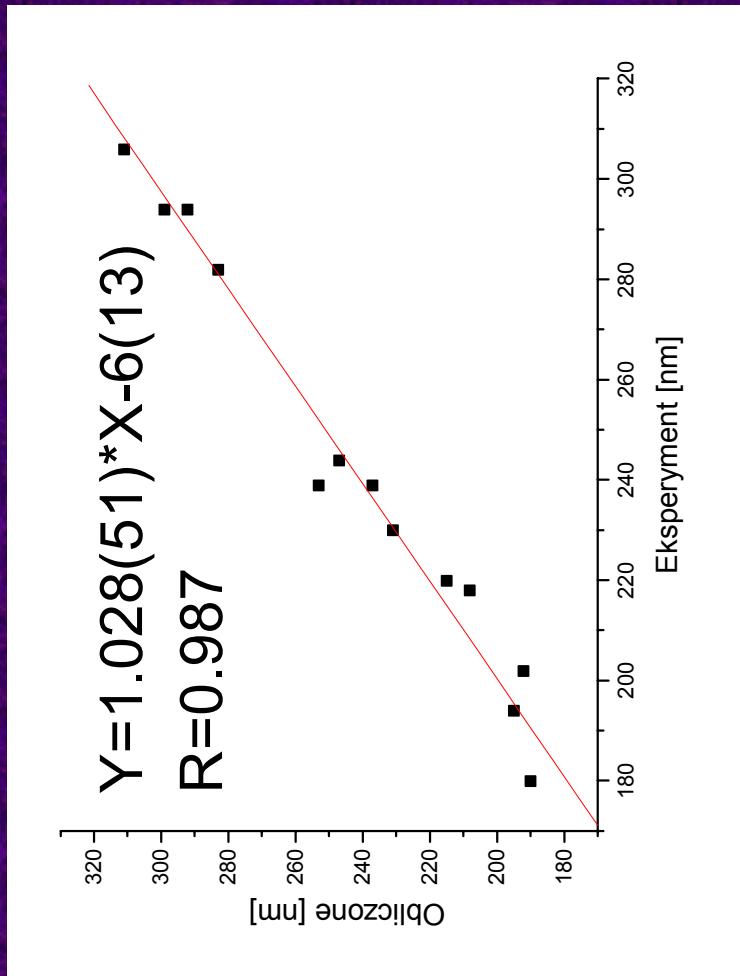


# Korelacja teorii z eksperymentem



*Związki z azotem:*

- \* anilina
- \* *o*-fenylenediamina
- \* *m*-fenylenediamina
- \* *p*-fenylenediamina



Dziękuję za uwagę