

Chemia fizyczna 2

Chemia kwantowa

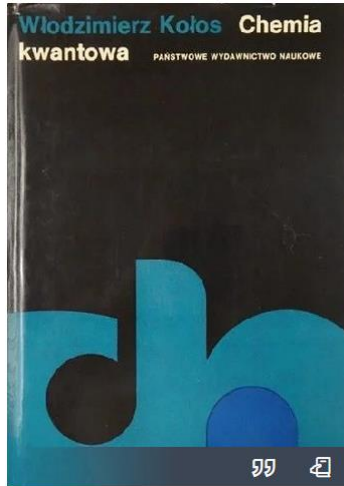
Cząsteczka chemiczna

dr inż. Krzysztof Durka

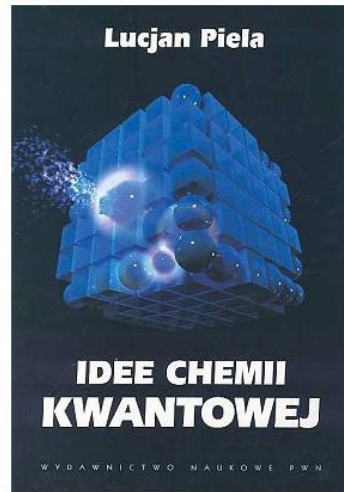
Gmach Chemii, pok. 35

Konsultacje: piątek, 16.15-18.00 MsTeams

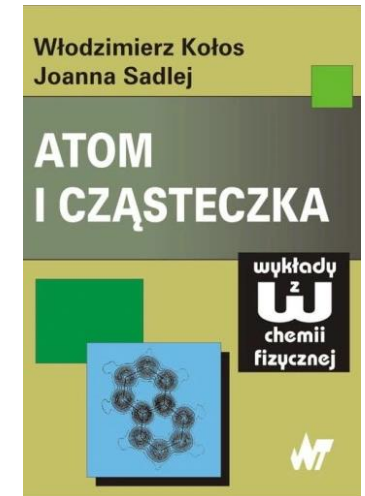
Literatura



a) Włodzimierz Kołos: „Chemia Kwantowa”



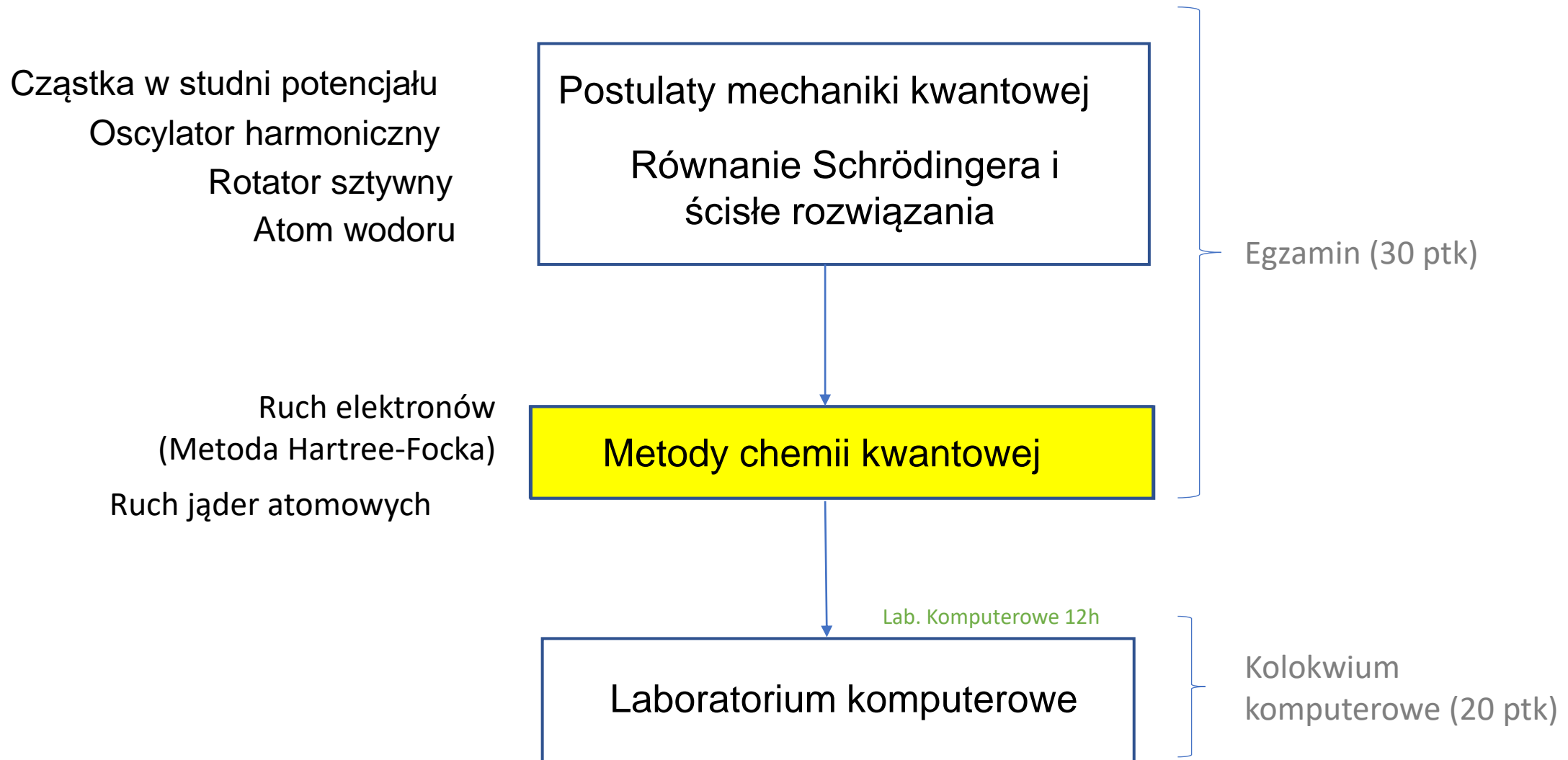
b) Lucjan Piela: „Idee Chemii Kwantowej”



c) Włodzimierz Kołos, Joanna Sadlej:
„Atom i cząsteczka”

Materiały:
MsTeams
lulinski.ch.pw.edu.pl

W którym miejscu jesteśmy?



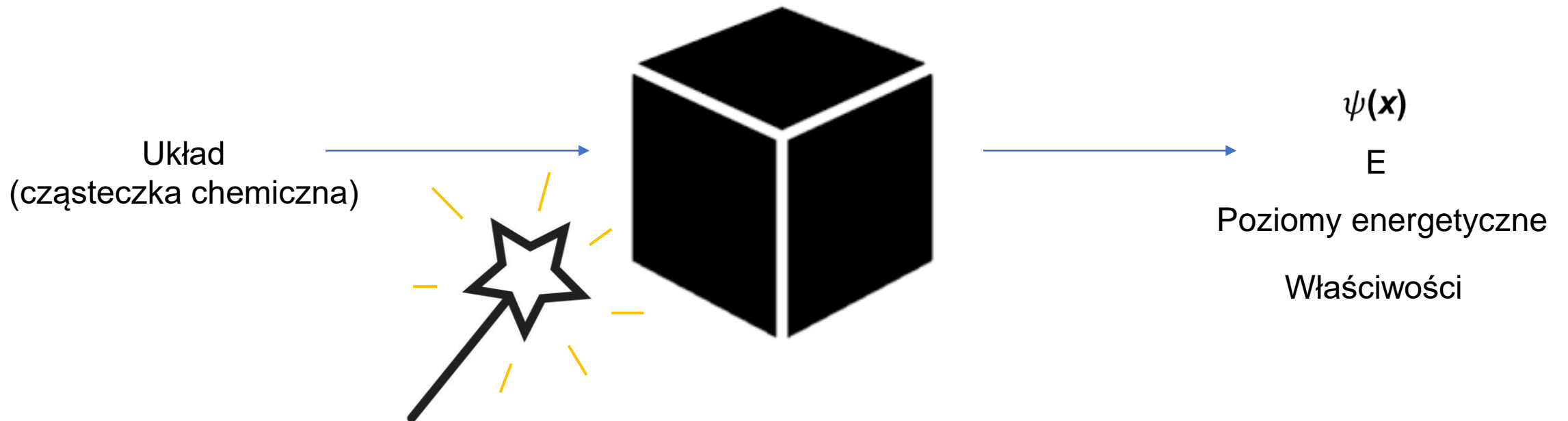
Opis układu wielociałowego

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Równania Schrödingera nie potrafimy w sposób ścisły rozwiązać dla cząsteczek chemicznych

Istnieje szereg metod pozwalających w przybliżony sposób znaleźć postać funkcji falowej, rozkład poziomów energetycznych, energię elektronową i energię całkowitą.

Metody chemii kwantowej



Opis układu wielociałowego

Metody wykorzystywane w opisie molekuł chemicznych

I. Metody półempiryczne

– do uproszczonych matematycznie równań wprowadza się wielkości wyznaczone doświadczalnie lub dobiera się tak parametry równań, aby jak najbardziej zbliżyć się do danych doświadczalnych.
Metody te są obecnie rzadko stosowane

II. Metody chemii kwantowej (QM) – nie uwzględnia się żadnych danych eksperymentalnych i są najbardziej dokładne! Ale koszt obliczeń jest wysoki ☹

1. HF
2. DFT
3. MP
4. CCSD
5. CI

III. Mechanika molekularna (MM)

W opisie zachowania molekuł stosuje się prawa fizyki klasycznej



John Anthony Pople



Walter Kohn



1998
Nagroda Nobla

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry."

Opis układu wielociałowego

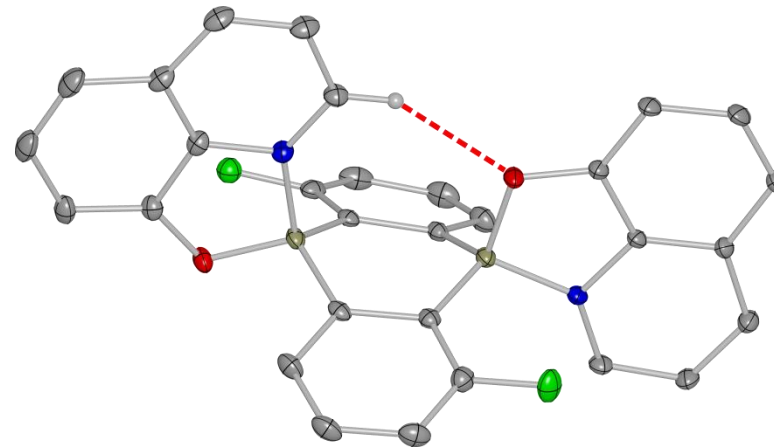
Metody wykorzystywane w opisie molekuł chemicznych

I. Metody półempiryczne

– do uproszczonych matematycznie równań wprowadza się wielkości wyznaczone doświadczalnie lub dobiera się tak parametry równań, aby jak najbardziej zbliżyć się do danych doświadczalnych.
Metody te są obecnie rzadko stosowane

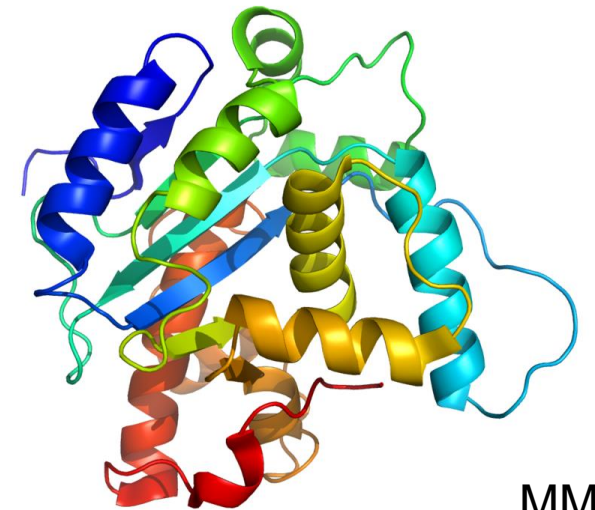
II. Metody chemii kwantowej (QM) – nie uwzględnia się żadnych danych eksperymentalnych i są najbardziej dokładne! Ale koszt obliczeń jest wysoki ☹

1. HF
2. DFT
3. MP
4. CCSD
5. CI



QM

Cząsteczki chemiczne



MM

Duże układy (białka)

III. Mechanika molekularna (MM)

W opisie zachowania molekuł stosuje się prawa fizyki klasycznej

Jak opisać atom i cząsteczkę chemiczną?

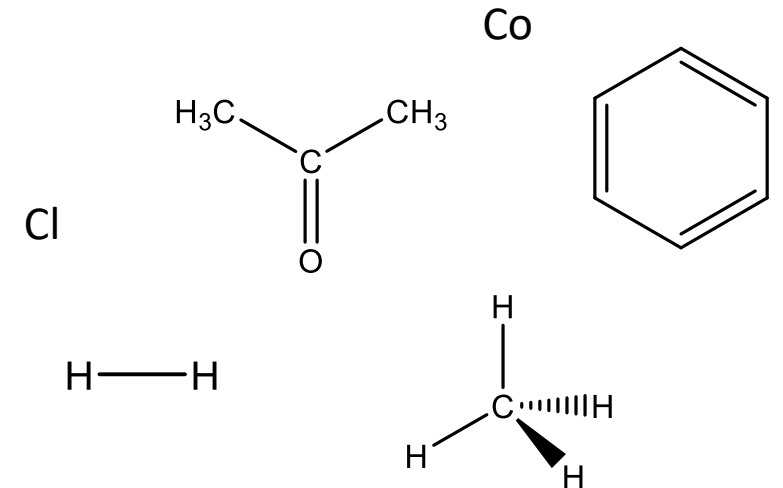
$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Funkcja opisująca zachowanie cząsteczki chemicznej
(jako całości czyli uwzględnia ruch jąder atomowych i elektronów)

\mathbf{r} – współrzędne elektronowe x_1, y_1, z_1

\mathbf{R} – współrzędne jąder atomowych X_1, Y_1, Z_1

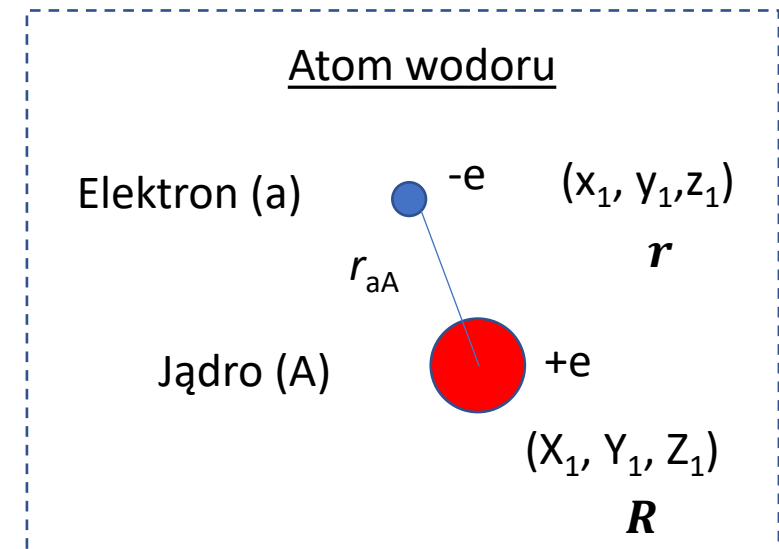


Funkcja $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ opisująca stan atomu lub cząsteczki
jest funkcją własną operatora energii

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Jest to funkcja dokładnie opisująca stan atomu/cząsteczki chemicznej
Uzyskujemy wartość energii dokładnej

Przykład rozwiązania dokładnego:



Jak opisać atom i cząsteczkę chemiczną?

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

r – współrzędne elektronowe x_1, y_1, z_1

R – współrzędne jąder atomowych X_1, Y_1, Z_1

1. Funkcja $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ opisująca stan atomu lub cząsteczki jest funkcją własną operatora energii

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Jest to funkcja dokładnie opisująca stan atomu/cząsteczki chemicznej
Uzyskujemy wartość energii dokładnej

2. Funkcja $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ opisująca stan atomu lub cząsteczki nie jest funkcją własną operatora energii

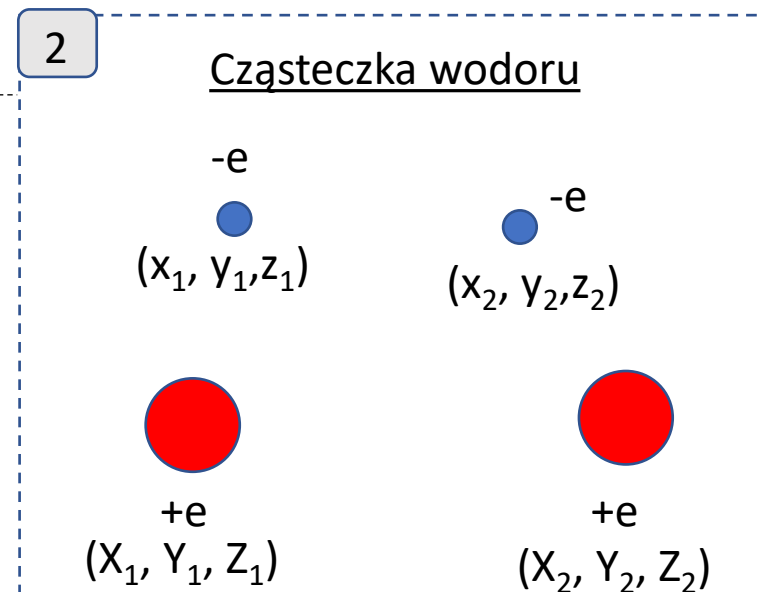
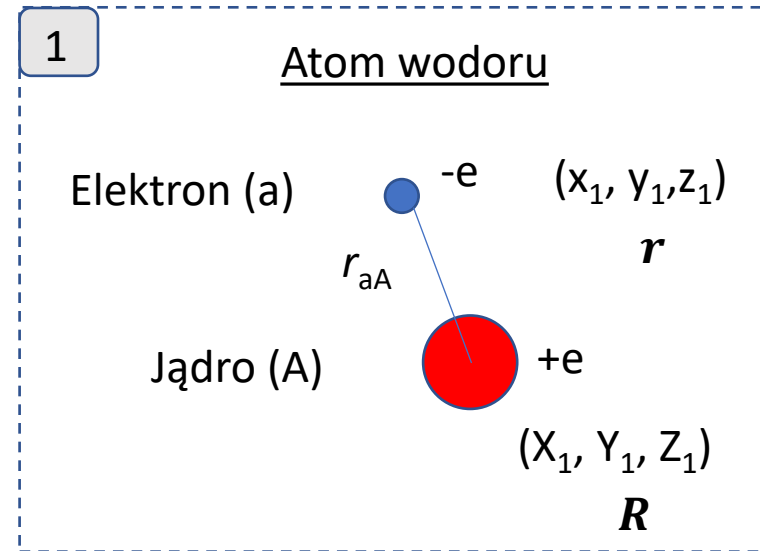
$$\bar{E} = \int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}$$

Wartość średnia energii

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Funkcja przybliżona

Czym dokładniejsza funkcja falowa tym energia niższa



Hamiltonian dla układu wielociałowego

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

Atom wodoru:

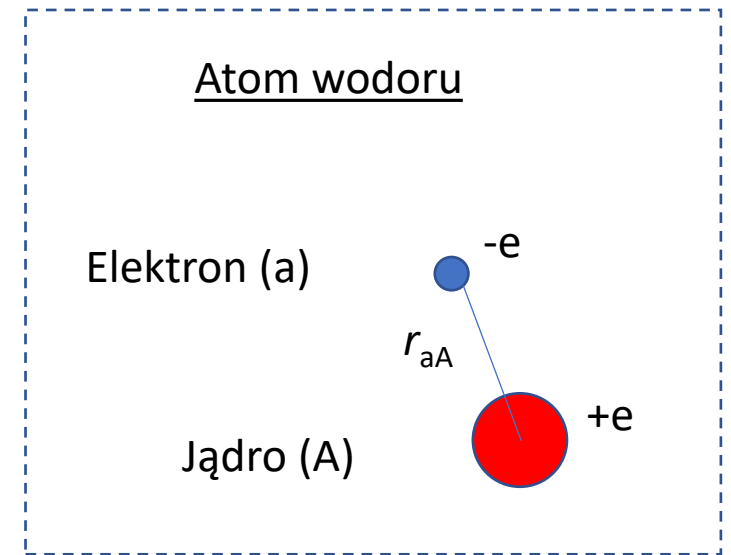
Jądro (A)

Elektron (a)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{e^2}{r}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r}$$

Jak wygląda operator \hat{H} dla atomu i cząsteczki chemicznej?



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

R. Schrödingera dla atomu wodoru

Pominięcie translacji, układ środka mas, współrzędne sferyczne
(Patrz wykład 3 i ćwiczenia 3 – atom wodoru)

Hamiltonian dla układu wielociałowego

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

$$\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

Atom wodoru:

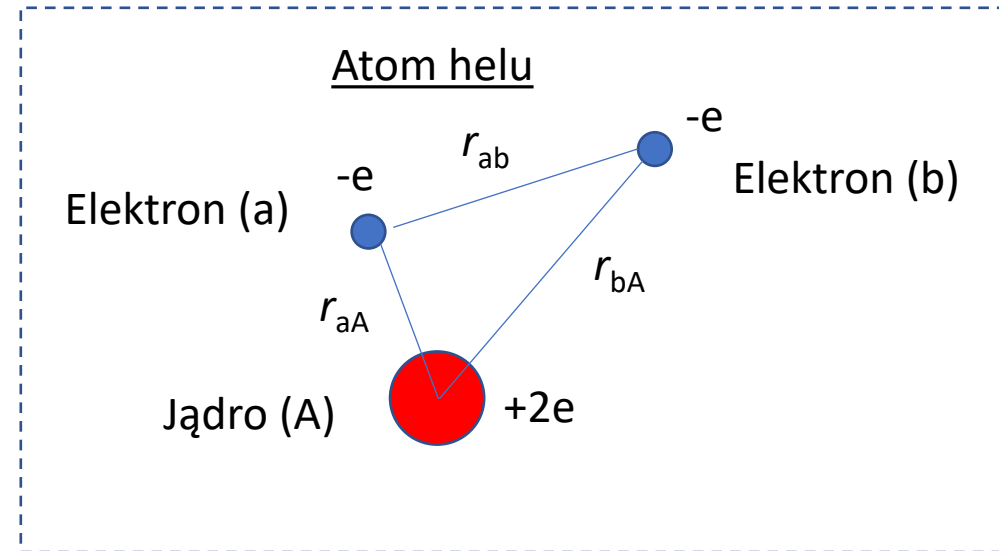
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{e^2}{r_{aA}}$$

Jądro (A)
Elektron (a)

Atom helu:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b - \frac{2e^2}{r_{aA}} - \frac{2e^2}{r_{bA}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$



Hamiltonian dla układu wielociałowego

Cząsteczka wodoru (H₂):

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

W ogólnym przypadku:

$$\hat{V} = \sum_j \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{je} \frac{Z_j e^2}{r_{je}} + \sum_e \frac{e^2}{r_{ee'}}$$

\hat{V}_{jj}
Operatory energii potencjalnej oddziaływania wszystkich jąder ze sobą (w parach)

\hat{V}_{je}
Operatory energii potencjalnej oddziaływania elektron-jądro

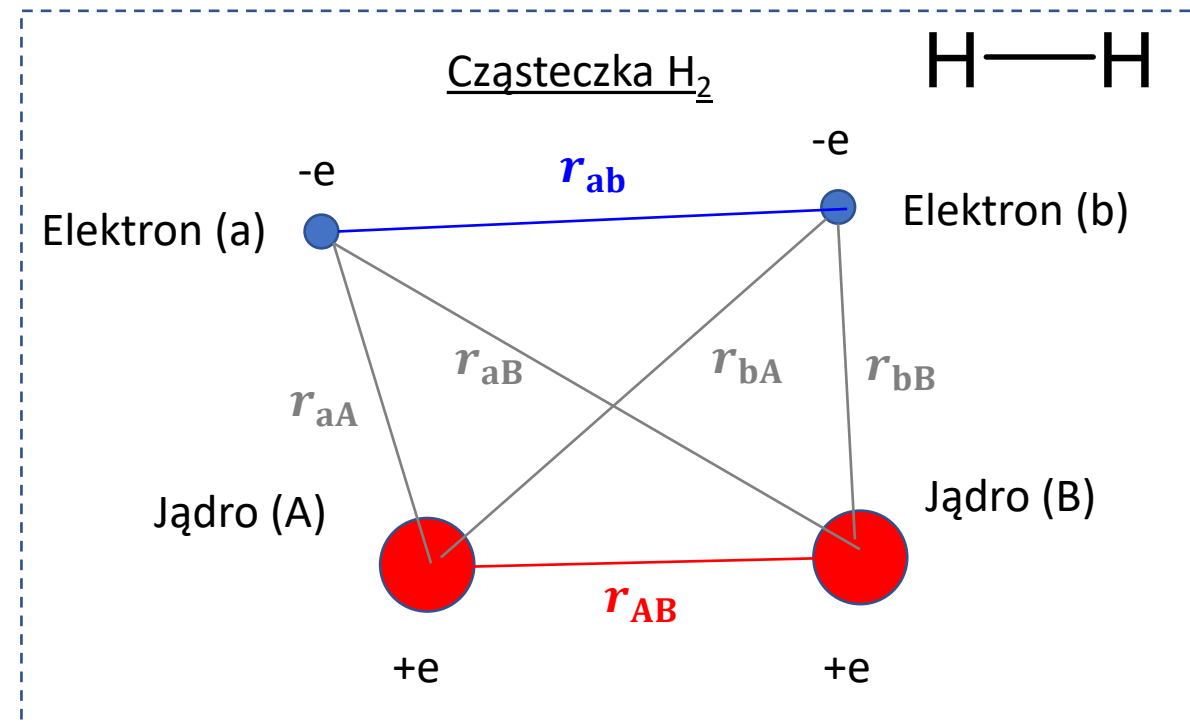
\hat{V}_{ee}
Operatory energii potencjalnej oddziaływania elektron-elektron

W ogólnym przypadku:

$$\hat{T} = -\sum_{j=A} \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j - \sum_{e=a} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e$$

Operator energii kinetycznej jąder atomowych

Operator energii kinetycznej elektronów



Hamiltonian dla układu wielociałowego

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Cząsteczka wodoru (H₂):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_a}\Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_a}\Delta_b + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

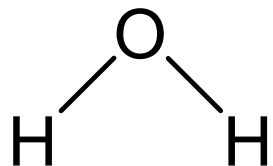
W ogólnym przypadku:

$$\hat{H} = -\sum_{j=A} \frac{\hbar^2}{2M_j}\Delta_j - \sum_{e=a} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \sum_j \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{je} \frac{Z_j e^2}{r_{je}} + \sum_e \frac{e^2}{r_{ee'}}$$

$$\hat{H} = -\sum_{j=A} \frac{\hbar^2}{2M_j}\Delta_j - \sum_{e=a} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \hat{V}_{jj} - \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Dla cząsteczki wody

91 członów operatora \hat{H}



	3	10	3	30	45
2 jH		10 e	1 x jH-jH	10 e-jO	45
1 jO			2 x jH-jO	20 e-jH	par e-e

Hamiltonian dla układu wielociałowego

$$\hat{H} = - \sum_{j=A} \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j - \sum_{e=a} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Ruch translacyjny nas nie interesuje – wprowadźmy współrzędne środka masy oraz współrzędne względne jąder atomowych wyrażone wektorami \mathbf{R} , zaś współrzędne elektronów odnoszą się do środka geometrycznego molekuly i są wyrażane wektorami \mathbf{r} .

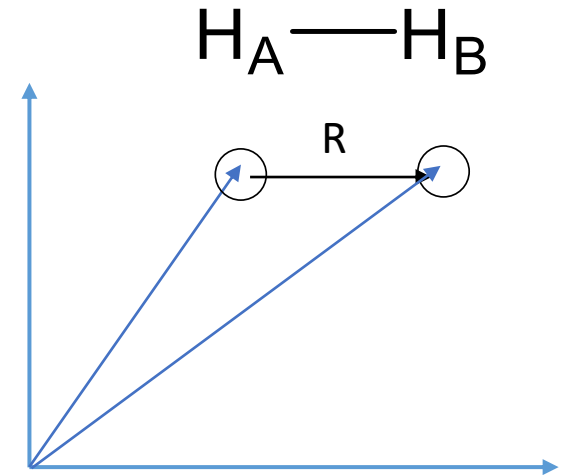
$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{R}} - \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

\hat{H}'

Operator energii elektronów

\hat{H}_0

Operator energii kinetycznej związany ze zmianą długości i kierunku wektora \mathbf{R} – czyli odpowiednio oscylacjami i rotacjami



\mathbf{R} – współrzędne jąder atomowych
 \mathbf{r} – współrzędne elektronów

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

Masa zredukowana

*po odseparowaniu ruchu środka mas otrzymujemy dodatkowy operator \hat{H}'' , który sprzęga ruch jąder i elektronów. Wkład ten jest nieduży i go pomijamy

Przybliżenie adiabatyczne

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

R – współrzędne jąder atomowych
r – współrzędne elektronów

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R - \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Zajmijmy się teraz funkcją falową $\Psi(r, R)$

Jest ona zależna zarówno od współrzędnych położenia jąder atomowych jak i elektronów. Nie da się w sposób dokładny rozdzielić ruchu elektronów od jąder – są one ze sobą sprzężone. Jednak jądra atomowe są znacznie cięższe od elektronów. Elektrony w porównaniu do jąder atomowych poruszają się znacznie szybciej. Dokonajmy jednego z najistotniejszych przybliżeń w chemii kwantowej - odseparujmy funkcję opisującą ruch elektronów i jąder!

$$\psi(r, R) = \Psi(r;R) \cdot f(R)$$

Funkcja opisująca ruch elektronów

Funkcja opisująca
ruch jąder
atomowych

Funkcja elektronowa zależy od współrzędnych elektronów r (jako zmienne), i parametrycznie od współrzędnych położenia jąder (jako stałe). Jądra stają się nieruchome, ale jak zmienimy położenie jąder, to funkcja $\Psi(r;R)$ też ulegnie zmianie



Przybliżenie adiabatyczne

$$\psi(r, R) = \Psi(r;R) \cdot f(R)$$

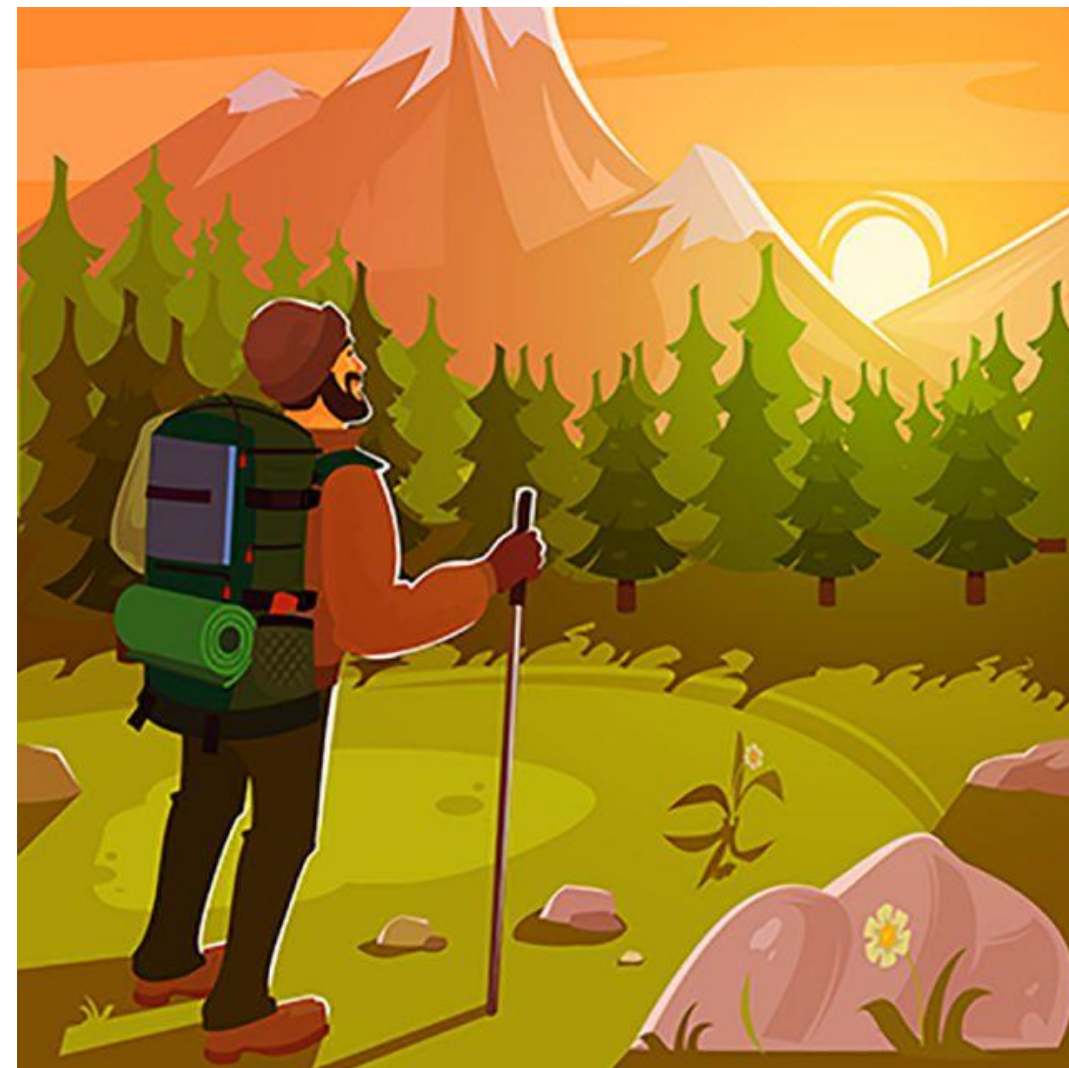
Funkcja opisująca ruch elektronów
(ruch turystów)

Funkcja opisująca ruch jąder
(ruch gór)

Turyści poruszają się szlakami, ale nie są to zupełnie dowolne ścieżki. To góry je wyznaczają. Góry są nieruchome w krótkim odcinku czasu, w odniesieniu do turysty, który jest bardzo szybki.

Jednak po milionie lat, gdy ten turysta odwiedzi góry, będą one inne – zatem będzie poruszał się po nowych szlakach.

To porównanie ma istotną wadę – ruch gór to proces geologiczny, tymczasem jądra atomowe poruszają się pod wpływem pola elektronów. To tak jakby turysta przez milion lat przestawiał góry.

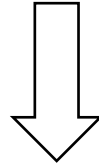


Przybliżenie adiabatyczne

R. Schrödingera dla cząsteczek
(nie jesteśmy w stanie rozwiązać –
musimy je uprościć)

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Przybliżenie adiabatyczne



Rozdzielamy ruch
elektronów od jąder atomowych

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) f(\mathbf{R})$$

Funkcja opisująca ruch elektronów

Funkcja opisująca ruch jąder

Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Energia elektronowa

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + E_{el}(\mathbf{R})\right) f(\mathbf{R}) = E f(\mathbf{R})$$

Energia całkowita molekuly
(Energia elektronowa + oscylacyjna + rotacyjna)

(W późniejszej części wykładu)

Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0 \Psi(r; R) = E'_{el}(R) \Psi(r; R)$$

Elektronowe równanie Schrödingera

$\Psi(r; R)$ Opisuje stan elektronów poruszających się w polu nieskończenie ciężkich, nieruchomych jąder

Hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \sum_e \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + \hat{V}_{jj} + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

(Jądra nieruchome, człon kinetyczny jąder atomowych)

stałe

$$\hat{V}_{jj} = \text{const}$$

Hamiltonian elektronowy

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R = \mathbf{0}$$

Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Hamiltonian elektronowy:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee} \quad \leftarrow \sum_e \frac{e^2}{r_{ee'}}$$

Suma operatorów energii kinetycznej elektronów

$$-\sum_{je} \frac{Z_j e^2}{r_{je}}$$

Suma operatorów energii potencjalnej oddziaływania wszystkich par jądro-elektron (przyciąganie)

Suma operatorów energii potencjalnej oddziaływania wszystkich par elektron-elektron (odpychanie)

Dla późniejszych celów zapiszmy hamiltonian elektronowy w innej postaci:

$$\hat{H}_0 = \sum_e \hat{h}(e) + \hat{V}_{ee} \quad \hat{h}(e) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{je}}$$

Hamiltonian jednoelektronowy:

Określa energię kinetyczną jednego elektronu oraz jego oddziaływanie ze wszystkimi jądrami atomowymi bez oddziaływania z innymi elektronami (elektron porusza się niezależnie od innych elektronów)

Elektronowe równanie Schrödingera - Hamiltonian

Przykład:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

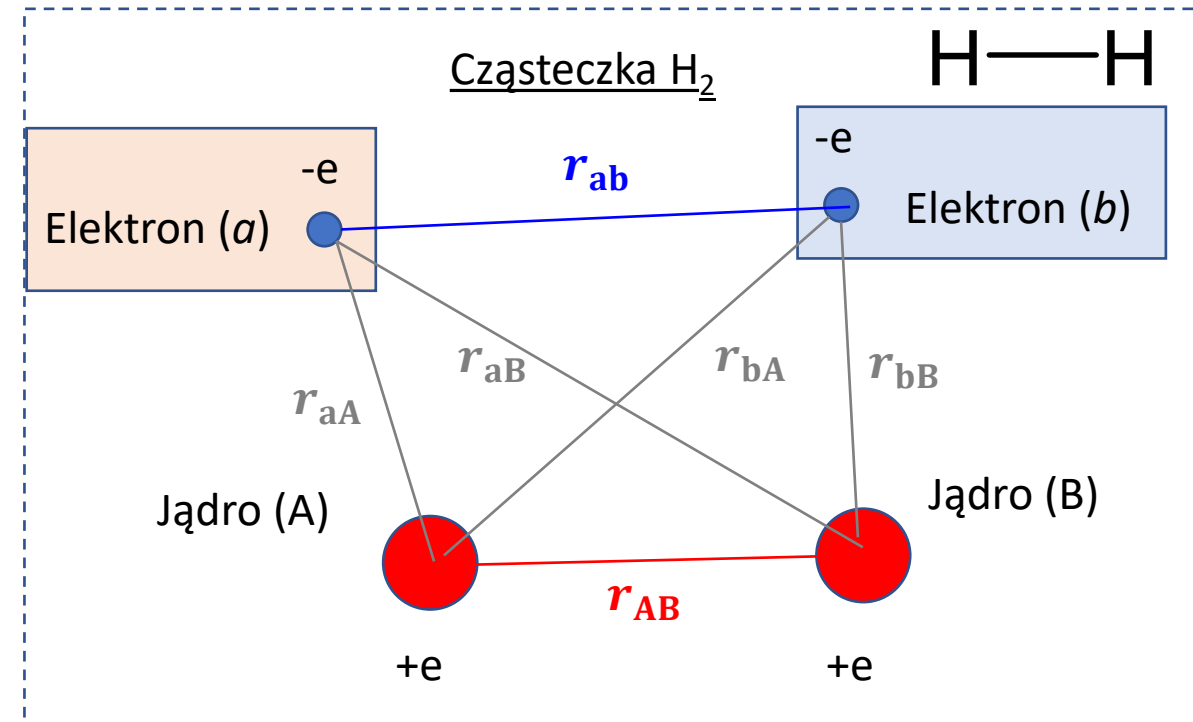
$$\hat{H}_0 = \sum_e \hat{h}(e) + \hat{V}_{ee}$$

$$\hat{h}(e) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{je}}$$

Hamiltonian jednoelektronowy

$$\hat{h}(a) = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}}$$

$$\hat{h}(b) = -\frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}}$$



Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0 \Psi(r; R) = E'_{el}(R) \Psi(r; R)$$

Hamiltonian elektronowy:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Energia elektronowa:

$$E'_{el}(R) =$$

energia
kinetyczna
wszystkich
elektronów

+

energia
oddziaływania
wszystkich par
elektron-jądro

+

energia
oddziaływania
wszystkich par
elektron-elektron

$$E_{el}(R) = E'_{el}(R) + E_{jj}(R)$$

$$\hat{V}_{jj} = \text{const}$$

Na końcu dodaje się energię oddziaływań par jądro-jądro

ORCA:

```
-----  
FINAL SINGLE POINT ENERGY  
-157.135251840546 (hartree)  
-----
```

Więcej informacji na laboratoriach!

Elektronowe równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Hamiltonian elektronowy:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

Energia elektronowa:

$$E'_{el}(\mathbf{R}) = \begin{array}{l} \text{energia} \\ \text{kinetyczna} \\ \text{wszystkich} \\ \text{elektronów} \end{array} + \begin{array}{l} \text{energia} \\ \text{oddziaływania} \\ \text{wszystkich par} \\ \text{elektron-jądro} \end{array} + \begin{array}{l} \text{energia} \\ \text{oddziaływania} \\ \text{wszystkich par} \\ \text{elektron-elektron} \end{array}$$

Elektronowa funkcja falowa:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Jak opisać wszystkie elektrony w cząsteczce?

Pewnym pomysłem jest rozdzielenie funkcji opisującej wszystkie elektrony $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ na funkcje jednoelektronowe – każda opisująca jeden elektron. Funkcje te nazywamy spinorbitalami $\Phi_N(e)$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})' = \Phi_1(a) \cdot \Phi_2(b) \cdot \dots$$

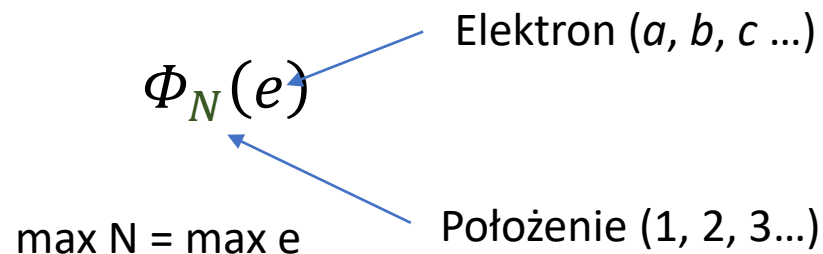
(Uwaga, dokładna postać tej funkcji zostanie wyprowadzona nieco później)

Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Dokonajmy kolejnego fundamentalnego uproszczenia. Podzielmy funkcje opisującą wszystkie elektrony na szereg funkcji jednoelektronowych (każda opisująca oddzielny elektron). Ta funkcja jednoelektronowa nazywa się spinorbitalem, a przybliżenie nazywamy przybliżeniem jednoelektronowym.

Przybliżenie jednoelektronowe:

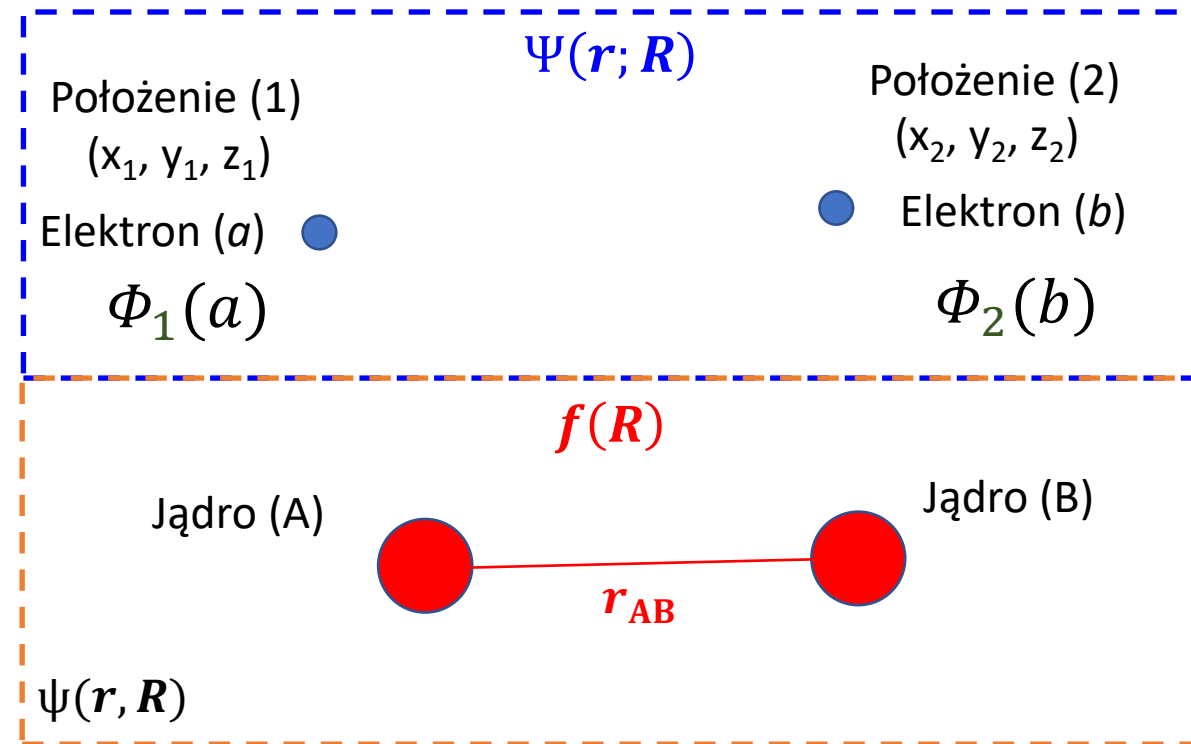


Spinorbital $\Phi_N(e)$

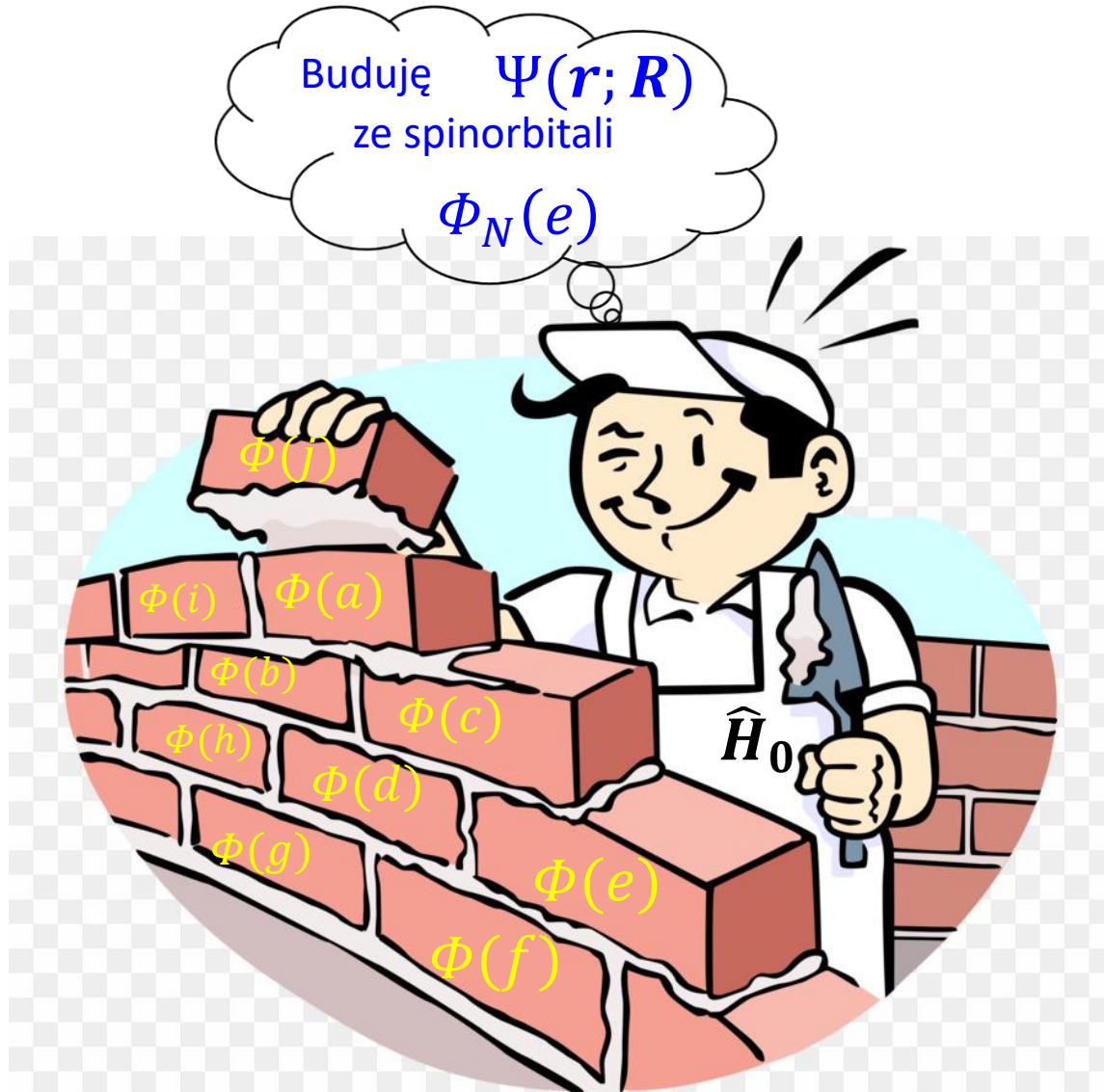
$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)
Liczby kwantowe: n, l, m

Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)
Liczby kwantowe: s, m_s



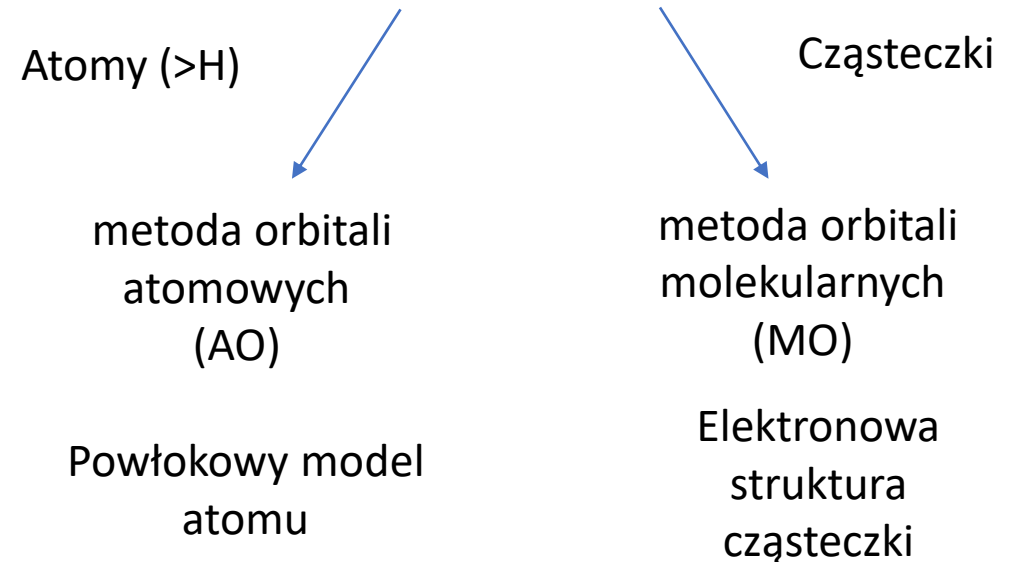
Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa



jestem inżynierem
kwantowym!

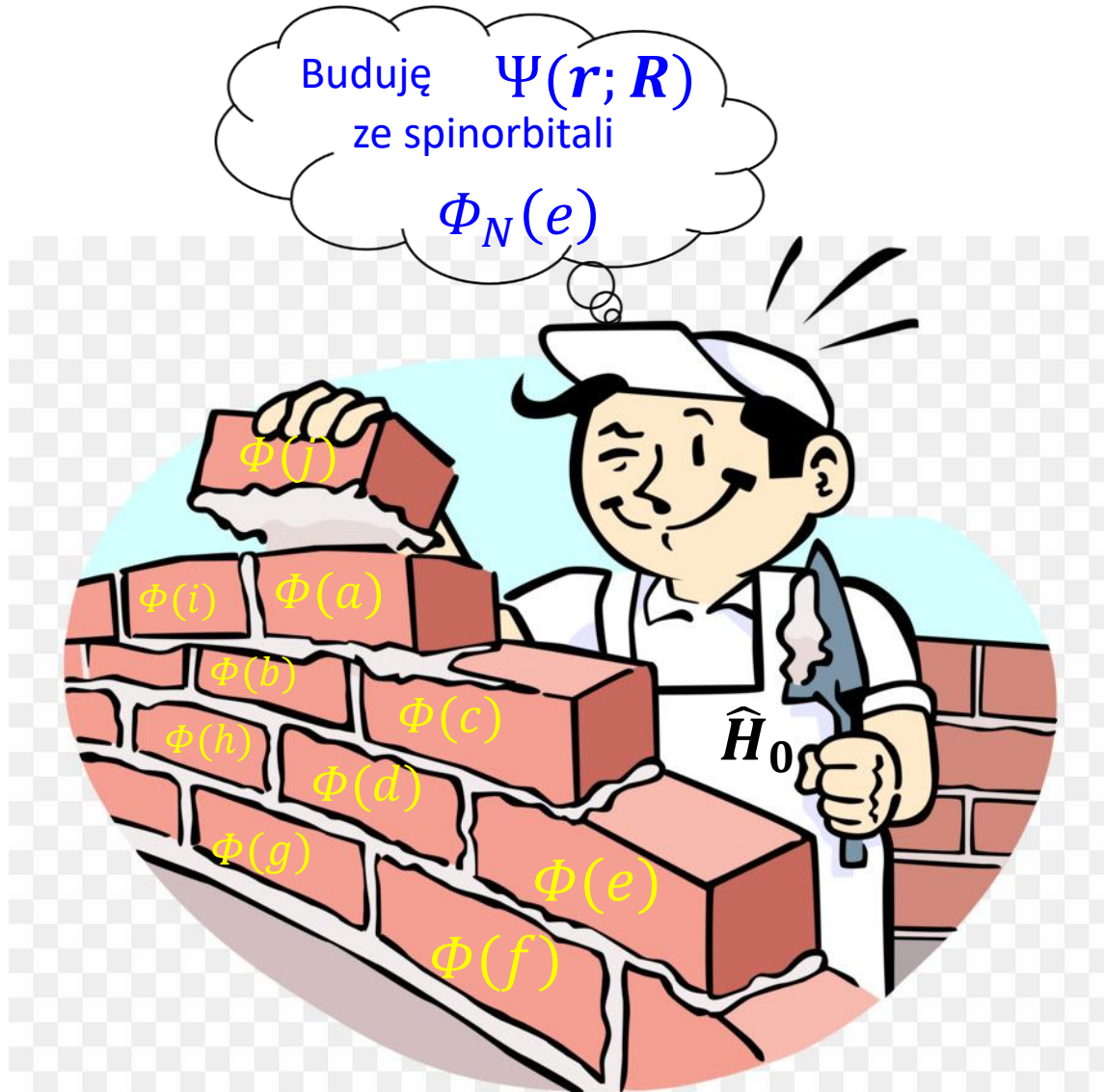
$$\hat{H}_0 \Psi(r; R) = E'_{el}(R) \Psi(r; R)$$

Przybliżenie jednoelektronowe



Przybliżenie jednoelektronowe leży u podstaw powłokowego modelu atomu (konfiguracji elektronowej) oraz naszego rozumienia struktury elektronowej cząsteczki chemicznej (poziomów elektronowych)

Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa



jestem inżynierem
kwantowym!

$$\hat{H}_0 \Psi(r; R) = E'_{el}(R) \Psi(r; R)$$

Przybliżenie jednoelektronowe

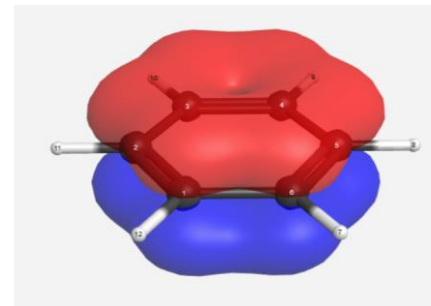
Spinorbital $\Phi_N(e)$

$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

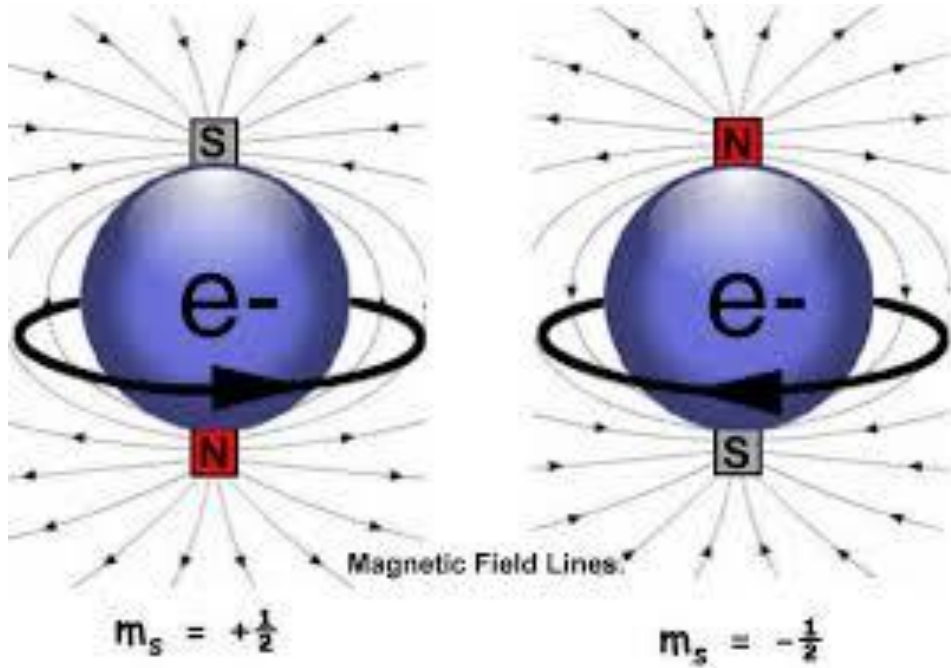
Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)

Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)

?



Postulat o istnieniu spinu



Spin elektronu

Był początkowo wiązany z obrotem elektronu wokół własnej osi. Jednak obliczenia wykazały, że prędkość na powierzchni musiałaby być większa od prędkości światła

Spin elektronu

1. To wewnętrzny moment pędu elektronu
2. Nadaje elektronowi własne pole magnetyczne

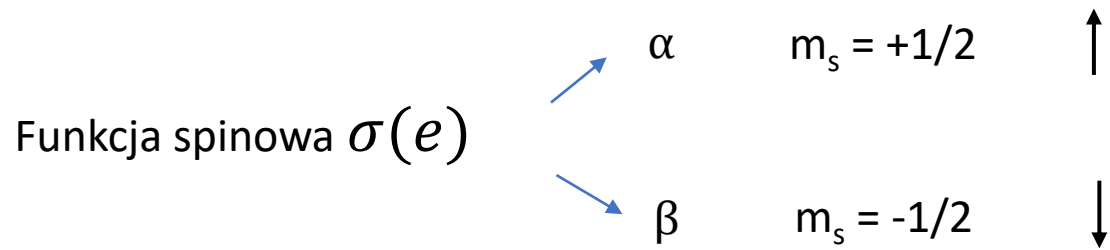
Spinor – obrót o 360° zmienia ich fazę
obróć o 720° powoduje powrót do pozycji wyjściowej



<https://www.youtube.com/watch?v=pWlk1gLkF2Y&t=834s>

https://www.youtube.com/watch?v=EK_6OzZAh5k

Spinorbital – funkcja spinowa



Nie musimy znać ich postaci – wystarczy że wiemy że są funkcjami własnymi operatorów kwadratu spinu (\hat{S}^2) i rzutu spinu na oś z (\hat{S}_z) oraz że są funkcjami ortonormalnymi

Spinorbital ($\Phi_N(e)$)

$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)
Liczby kwantowe: n, l, m

Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)
Liczby kwantowe: s, m_s

$$\hat{S}^2 \alpha = s(s+1) \hbar^2 \alpha$$

$$s = 1/2$$

$$\hat{S}^2 \beta = s(s+1) \hbar^2 \beta$$

$$s = 1/2$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$\hat{S}_z \alpha = m_s \hbar \alpha$$

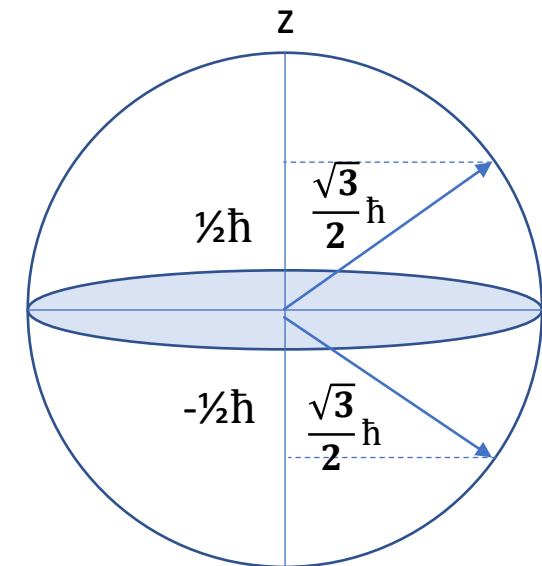
$$m_s = 1/2$$

$$S_z = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\hat{S}_z \beta = m_s \hbar \beta$$

$$m_s = -1/2$$

$$S_z = -\frac{1}{2} \hbar$$

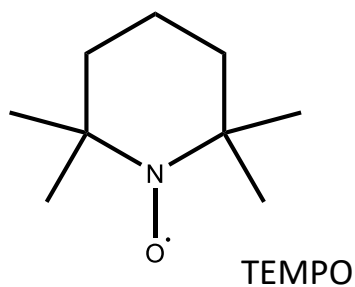


Funkcja spinowa nie ma wpływu na energię spinorbitalu!!!

Spin całkowity molekuly (S)

Spin całkowity (S) jest równy sumie spinów wszystkich elektronów. Ponieważ w większości molekuł znajdujących się w stanie podstawowym wszystkie elektrony są sparowane, to $S=0$

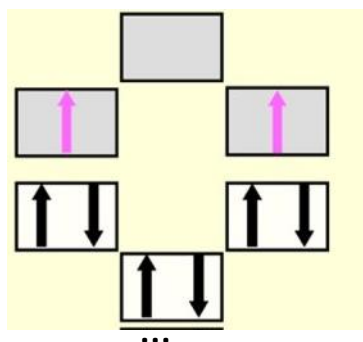
W rodnikach jest jeden niesparowany elektron $S = 1/2$



$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

W niektórych molekułach (np. tlen, lub kompleksy metali przejściowych) występują elektrony niesparowane.

Cząsteczka tlenu



$$S = 1$$

$$S' = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \hbar\sqrt{2}$$

Stan singletowy
1 funkcja spinowa



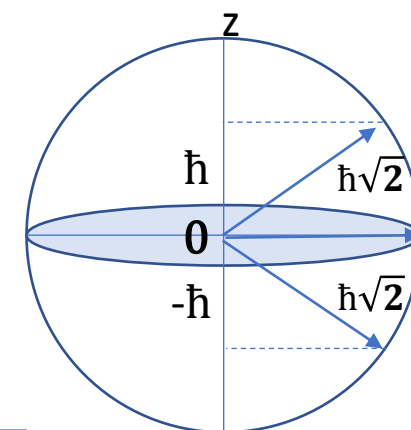
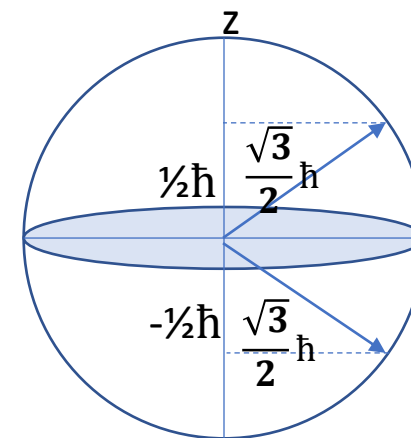
Stan dubletowy
2 funkcje spinowe



Stan trypletowy
3 funkcje spinowe



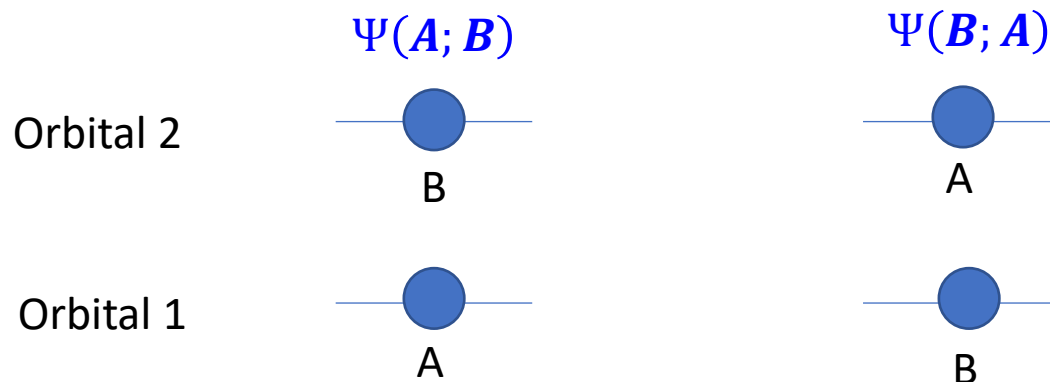
Multipletowość: $2S+1$



Postulat o antysymetryczności funkcji falowej

$$\Psi(A; B) = -\Psi(B; A)$$

Przy zamianie współrzędnych elektronów (fermionów) funkcja falowa opisująca ich stan musi zmienić znak



No ale dlaczego – przecież elektrony są identyczne

Ale my nie obserwujemy funkcji falowej!

To co obserwujemy to gęstość elektronowa

Po podniesieniu do kwadratu gęstości elektronowej przed i po zamianie miejscami elektronów
Uzyskujemy te same kwadraty funkcji (minusy się kasują) – to powoduje że elektrony są takie same

Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Najprostszym sposobem zbudowania elektronowej funkcji falowej ze spinorbitali byłoby przedstawienie jej w postaci iloczynu spinorbitali

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})' = \Phi_1(a) \Phi_2(b)$$

numer elektronu

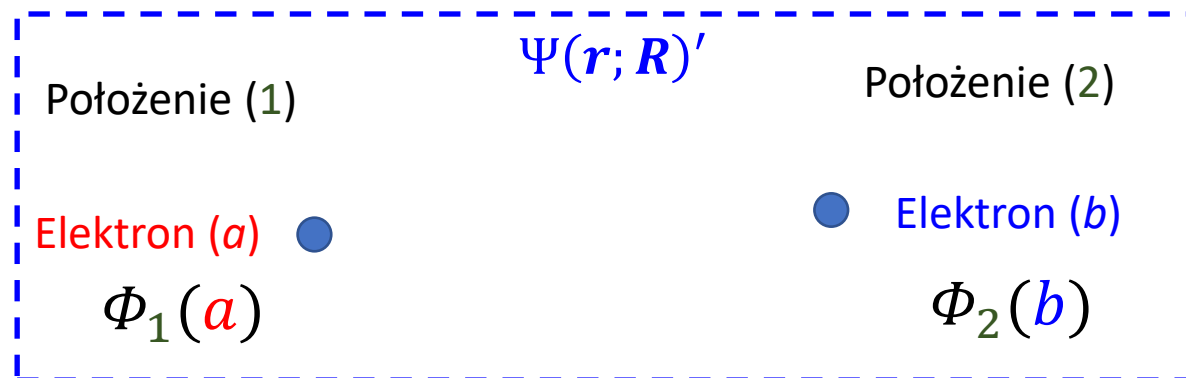
położenie

Spinorbital ($\Phi_N(e)$)

$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)

Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)



Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Najprostszym sposobem zbudowania elektronowej funkcji falowej ze spinorbitali byłoby przedstawienie jej w postaci iloczynu spinorbitali

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})' = \Phi_1(a) \Phi_2(b)$$

numer elektronu

położenie

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})'' = \Phi_1(b) \Phi_2(a)$$

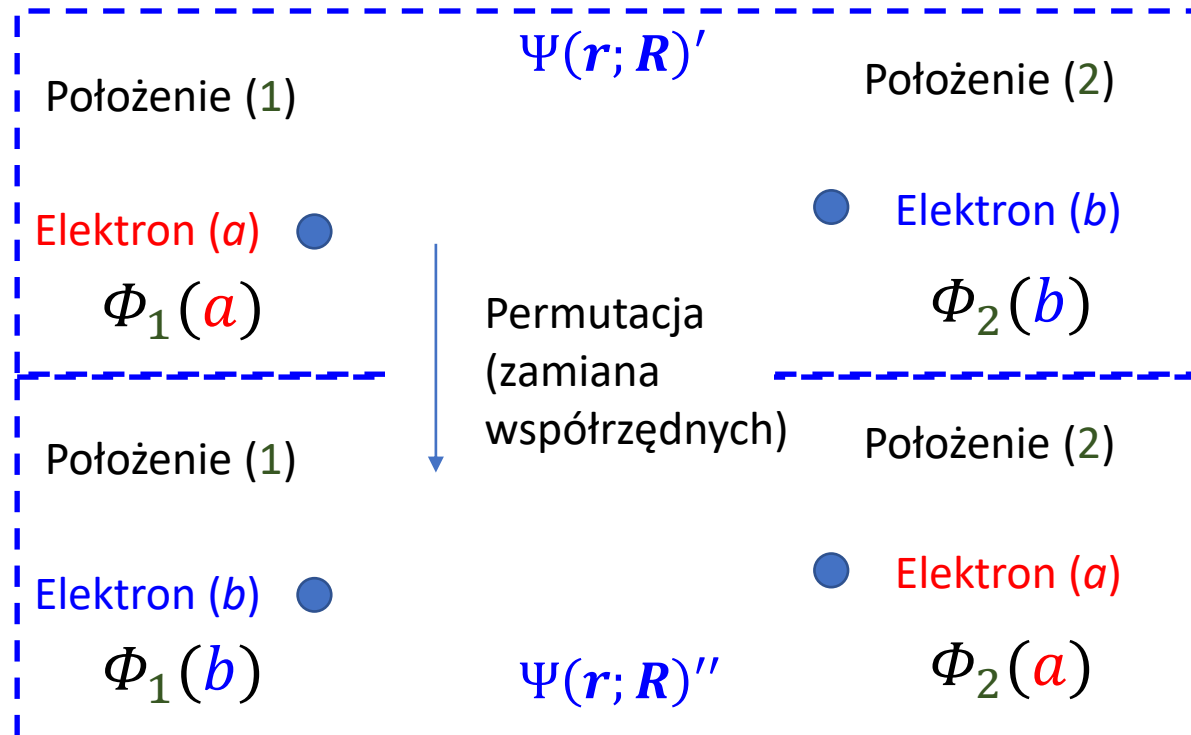
Obie funkcje nie są ani symetryczne ani antysymetryczne – to po prostu 2 różne funkcje

Spinorbital ($\Phi_N(e)$)

$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

Orbital molekularny (współrzędne przestrzenne)

Funkcja spinowa (współrzędne spinowe)



Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Najprostszym sposobem zbudowania elektronowej funkcji falowej ze spinorbitali byłoby przedstawienie jej w postaci iloczynu spinorbitali

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})' = \Phi_1(a) \Phi_2(b)$$

↙ numer elektronu
↘ numer elektronu
↗ położenie
↘ położenie

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})'' = \Phi_1(b) \Phi_2(a)$$

Elektrony są identyczne (nierozróżnialne).

Zatem obie funkcje powinny być funkcjami własnymi operatora $\hat{H}_0 = \sum_e \hat{h}(e)$.

Jeśli dwie funkcje są funkcjami własnymi operatora to również ich kombinacja liniowa jest funkcją własną operatora!

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = c_1 \Phi_1(a) \Phi_2(b) + c_2 \Phi_2(a) \Phi_1(b)$$

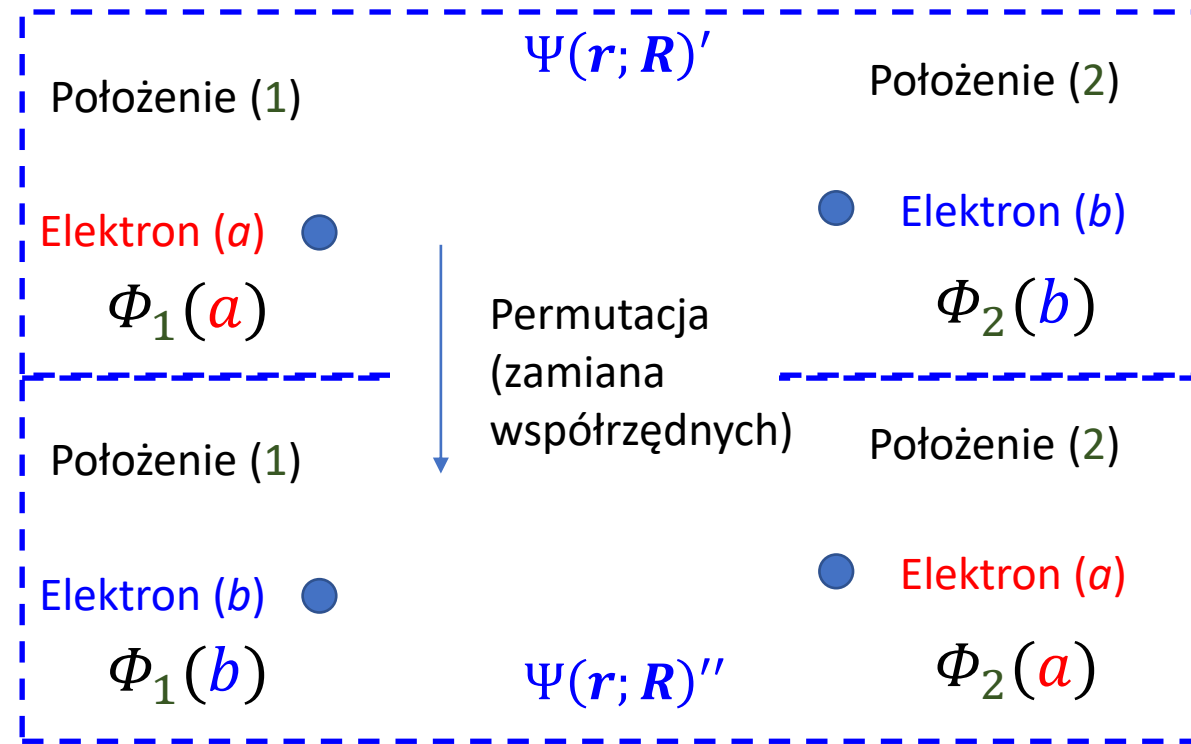
Spinorbital ($\Phi_N(e)$)

$$\Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

↑
↑

Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)

Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)



Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = c_1 \Phi_1(a) \Phi_2(b) + c_2 \Phi_2(a) \Phi_1(b)$$

$$\int \Psi^2(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 1$$

Normalizacja prowadzi do dwóch rozwiązań

1 $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) + \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

symetryczna

2 $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

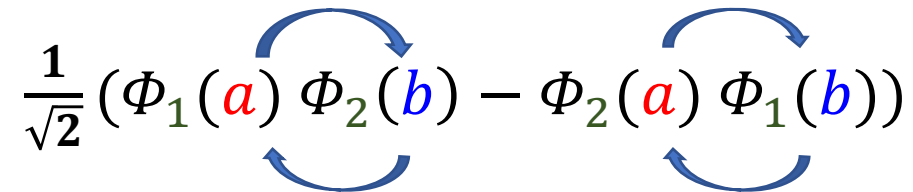
$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

antysymetryczna!

Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

Sprawdźmy czy jest antysymetryczna:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$


Zamieniam współrzędne

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(b) \Phi_2(a) - \Phi_2(b) \Phi_1(a))$$

Wyłączam „-” przed nawias
i zamieniam kolejność w iloczynach

$$- \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b)) = - \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

TAK – jest antysymetryczna

Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b))$$

To można zapisać w postaci wyznacznika macierzy

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \Phi_1(b) \\ \Phi_2(a) & \Phi_2(b) \end{vmatrix}$$

(Dla cząsteczki wodoru)

Funkcja falowa elektronowa $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ zbudowana z N elektronów jest dana w postaci wyznacznika Slatera ze spinorbitali – każdy spinorbital opisuje 1 elektron

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \cdots & \Phi_1(e) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(a) & \cdots & \Phi_N(e) \end{vmatrix}$$

Postać ogólna funkcji falowej
(dla każdej cząsteczki)

Zakaz Pauliego

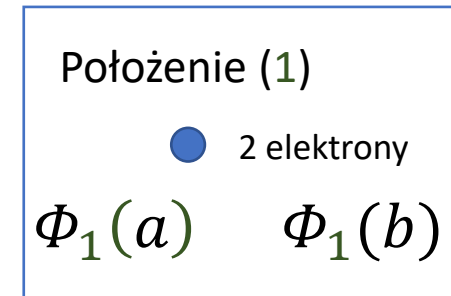
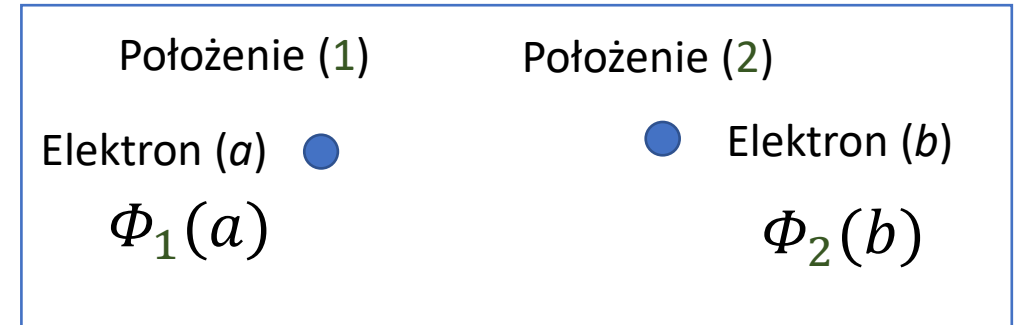
Dla cząsteczki H_2 :

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \Phi_1(b) \\ \Phi_2(a) & \Phi_2(b) \end{vmatrix}$$

Elektron a i b
w tym samym położeniu 1

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \Phi_1(b) \\ \Phi_1(a) & \Phi_1(b) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_1(b) - \Phi_1(a) \Phi_1(b)) = 0$$



Funkcja falowa przedstawiona w postaci wyznacznika Slatera spełnia zakaz Pauliego!!!

Funkcje spinorbitali nie mogą być identyczne – muszą różnić się,
tzn. muszą charakteryzować się różnym zestawem liczb kwantowych
 $n, l, m, s = 1/2, m_s$ – przynajmniej 1 liczba kwantowa musi się różnić