

# Chemia fizyczna 2

## Chemia kwantowa

### Cząsteczka chemiczna cz.2

**dr inż. Krzysztof Durka**

Gmach Chemii, pok. 35

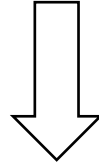
Konsultacje: piątek, 16.15-18.00 MsTeams

# Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

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

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

Przybliżenie adiabatyczne



Rozdzielamy ruch  
elektronów od jąder atomowych

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

Funkcja opisująca ruch elektronów

Funkcja opisująca ruch jąder

**Elektronowe równanie Schrödingera**

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

Energia elektronowa

**Równanie Schrödingera dla jąder atomowych**

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

Energia całkowita molekuly  
(Energia elektronowa + oscylacyjna + rotacyjna)

(W późniejszej części wykładu)

# Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

## Elektronowe równanie Schrödingera

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

Hamiltonian elektronowy:

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

Zapis przy pomocy  
Hamiltonianów jednoelektronowych:

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

Energia elektronowa:

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

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

# Elektronowe równanie Schrödingera – funkcja falowa

## Funkcja falowa:

### Przybliżenie jednoelektronowe

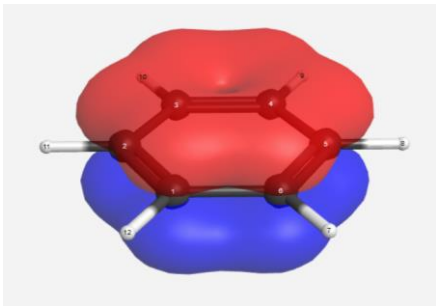
### Spinorbital ( $\Phi_N(e)$ )

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

Orbital molekularny  
(współrzędne przestrzenne)

Funkcja spinowa  
(współrzędne spinowe)  
**Liczby kwantowe: s, m<sub>s</sub>**

**Liczby kwantowe: n, l, m**



$\alpha$	$m_s = +1/2$	↑
$\beta$	$m_s = -1/2$	↓

$$\Psi(r; R)' = \Phi_1(a) \Phi_2(b) \dots \Phi_N(e)$$

Nie jest antysymetryczna ☹

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

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

Postać ogólna funkcji falowej  
(dla każdej cząsteczki)

**Jest antysymetryczna i spełnia zakaz Pauliego**

# **Stany singletowe i trypletowe**

## **Zakaz Pauliego**

# Zakaz Pauliego

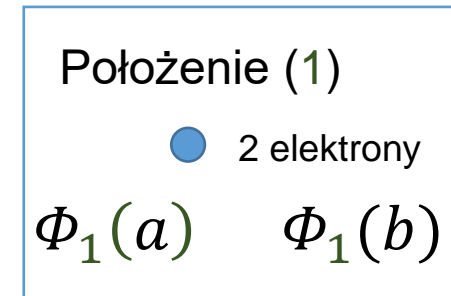
Dla cząsteczki H<sub>2</sub>:

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

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

# Zakaz Pauliego

Spójrzmy nieco dokładniej:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b)) \quad \text{Spinorbital } (\Phi) \quad \Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

$\alpha$   
 $\beta$

antysymetryczna

symetryczna

antysymetryczna

1

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) + \varphi_2(a)\varphi_1(b)) \cdot (\alpha(a)\beta(b) - \beta(a)\alpha(b))$$

$\alpha = \beta ?$

$$\alpha(a)\alpha(b) - \alpha(a)\alpha(b) = \mathbf{0}$$

Całkowity spin

$$\hat{S}^2$$

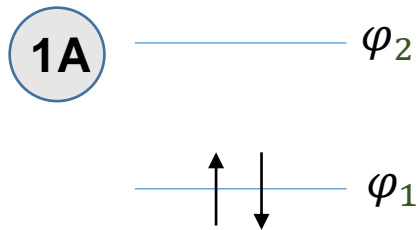
$$\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

Stan singletowy

W stanie singletowym 2 elektrony muszą mieć różne funkcje spinowe. Gdyby  $\alpha = \beta$  to drugi człon byłby równy 0 i cała funkcja wynosiłaby 0.

# Stany elektronowe

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) + \varphi_2(a)\varphi_1(b)) \cdot (\alpha(a)\beta(b) - \beta(a)\alpha(b))$$



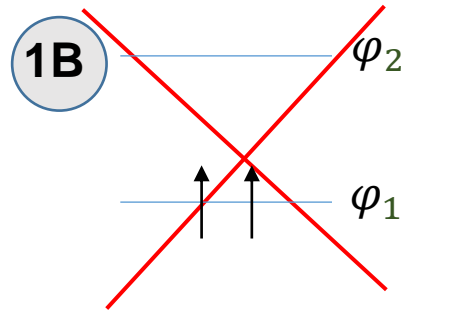
$$\varphi_1(a) = \varphi_2(b)$$

$$\alpha \neq \beta$$

$$\mathbf{S} = 0$$

Stan singletowy

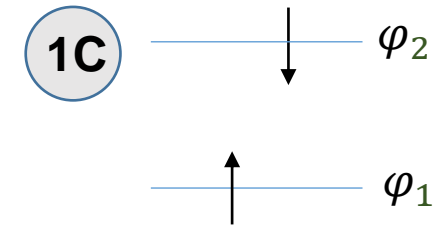
Stan podstawowy  $S_0$



$$\varphi_1(a) = \varphi_2(b)$$

$$\alpha = \beta$$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0$$



$$\varphi_1(a) \neq \varphi_2(b)$$

$$\alpha \neq \beta$$

$$\mathbf{S} = 0$$

Stan singletowy

Stan wzbudzony  $S_1$

Wniosek – dany orbital molekularny może pomieścić 2 elektrony o różnych spinach.



# Stany elektronowe

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(a) \Phi_2(b) - \Phi_2(a) \Phi_1(b)) \quad \text{Spinorbital } (\Phi) \quad \Phi_N(e) = \varphi_N(e) \sigma(e)$$

$\alpha$   
 $\beta$

antysymetryczna

antysymetryczna

symetryczna

2  $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) (\alpha(a)\alpha(b))$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) (\beta(a)\beta(b))$$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(a)\beta(b) + \beta(a)\alpha(b))$$

$\hat{S}^2 \rightarrow \mathbf{S} = 1$   
( $\hbar\sqrt{2}$ )

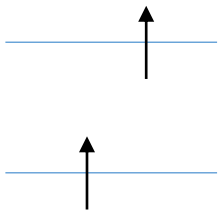
**S = 1**      **Multipletowość 3 (Stany trypletowe)**

Tym trzem funkcjom odpowiada **ta sama energia**. Stan jest potrójnie zdegenerowany.  
Energia nie zależy od funkcji spinowej, tylko od orbitalnej (orbitalu molekularnego)

# Stany elektronowe

$$\begin{aligned}
 \text{2A} \quad \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) (\alpha(a)\alpha(b)) \\
 \text{2B} \quad \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) (\beta(a)\beta(b)) \\
 \text{2C} \quad \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(a)\varphi_2(b) - \varphi_2(a)\varphi_1(b)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(a)\beta(b) + \beta(a)\alpha(b))
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{2A} \\ \text{2B} \\ \text{2C} \end{aligned}} \right\} \hat{S}^2 \rightarrow \mathbf{S} = 1 \quad (\hbar\sqrt{2})$$

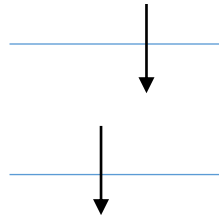
2A



$\mathbf{S} = 1$

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(a) &\neq \varphi_2(b) \\
 \alpha(a)\alpha(b)
 \end{aligned}$$

2B



$\mathbf{S} = 1$

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(a) &\neq \varphi_2(b) \\
 \beta(a)\beta(b)
 \end{aligned}$$

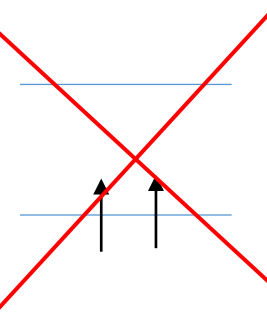
2C

Nie zapisujemy

$\mathbf{S} = 1$

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(a) &\neq \varphi_2(b) \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(a)\beta(b) + \beta(a)\alpha(b))
 \end{aligned}$$

2D



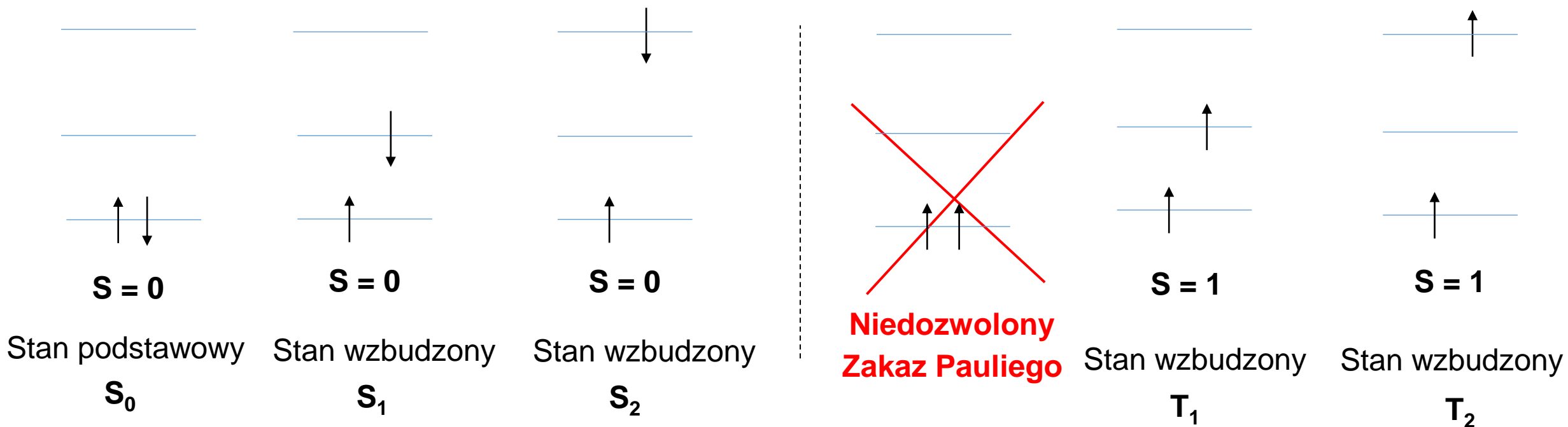
$$\varphi_1(a) = \varphi_2(b)$$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0$$

Jeśli 2 elektrony mają tą samą funkcję spinową, to aby całkowita funkcja nie była równa zero musi być spełniony warunek  $\varphi_1(a) \neq \varphi_2(b)$  - czyli elektrony muszą zajmować różne orbitale molekularne

## Stany singletowe ( $S_n$ )

## Stany trypletowe ( $T_n$ )

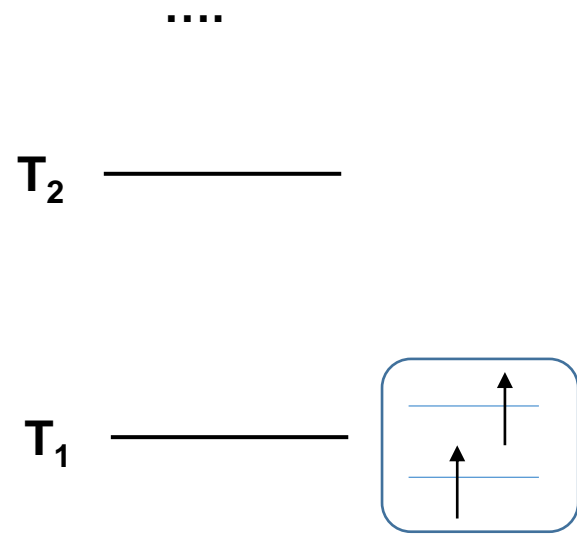
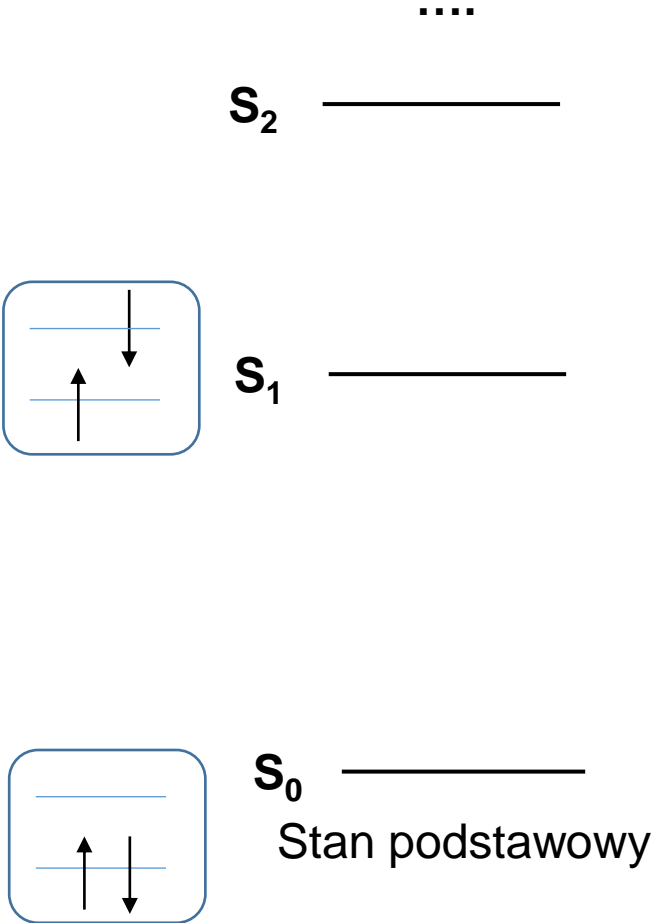


**Stan podstawowy** – stan o najmniejszej energii – najbardziej stabilny (bez względu na spin).  
Większość cząsteczek w stanie podstawowym jest w stanie singletowym.

**Stany wzbudzone** – stan o energii wyższej niż stan podstawowy (bez względu na spin).

# Diagram poziomów energetycznych

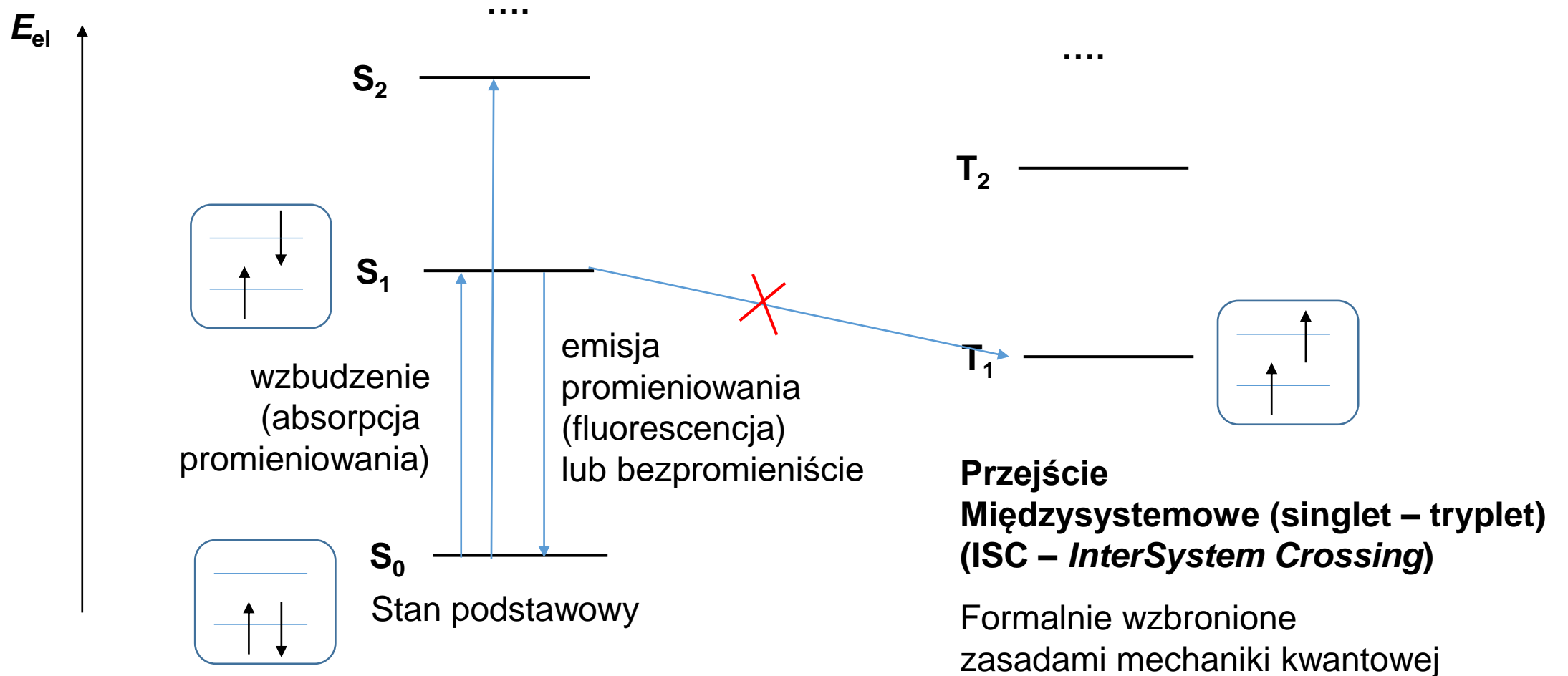
$E_{el}$



# Diagram poziomów energetycznych

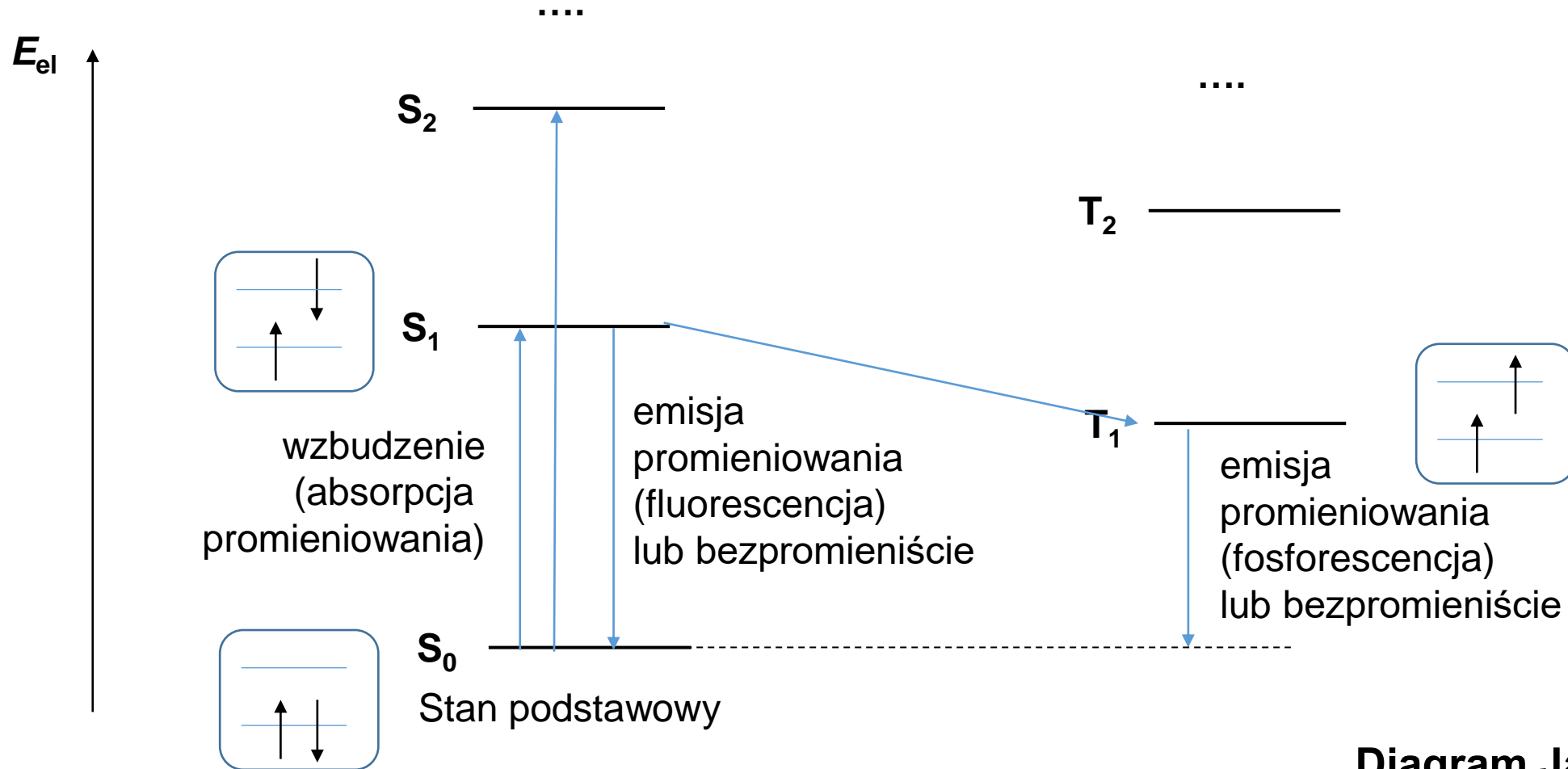
Przejścia bez zmiany multipletowości są dozwolone, przejścia ze zmianą multipletowości są niedozwolone

Wzbudzenie na wyższy poziom singletowy ( $S_2, S_3 \dots S_n$ ) też jest dozwolone



# Diagram poziomów energetycznych

Przejścia międzysystemowe (interkombinacyjne) mogą jednak następować w niektórych cząsteczkach chemicznych na skutek sprzężenia momentu spinowego molekuly z momentem orbitalnym.



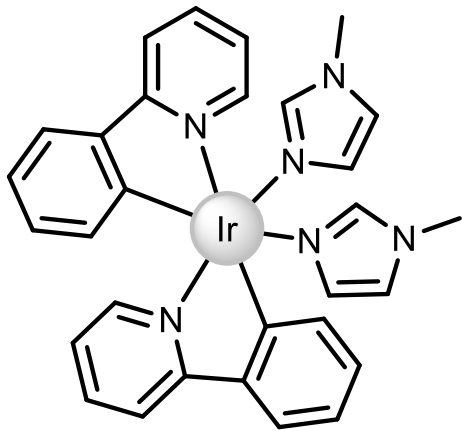
## Diagram Jabłońskiego

(bez poziomów oscylacyjnych – to w dalszej części wykładu)

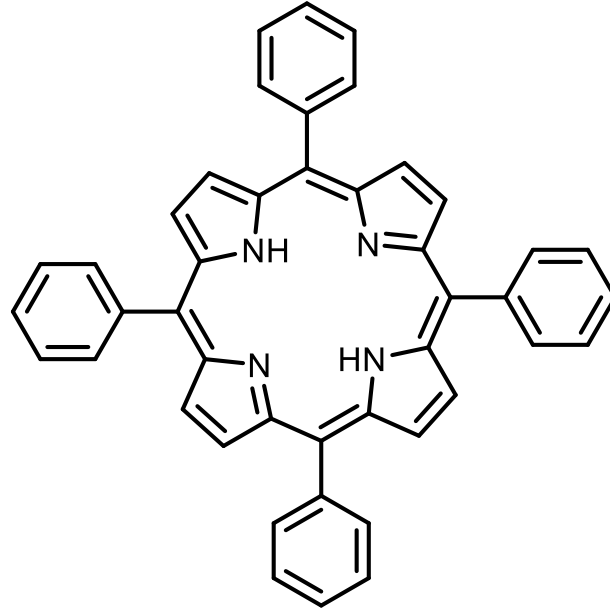
# Przejście pomiędzy stanami

Tego nie wymagamy

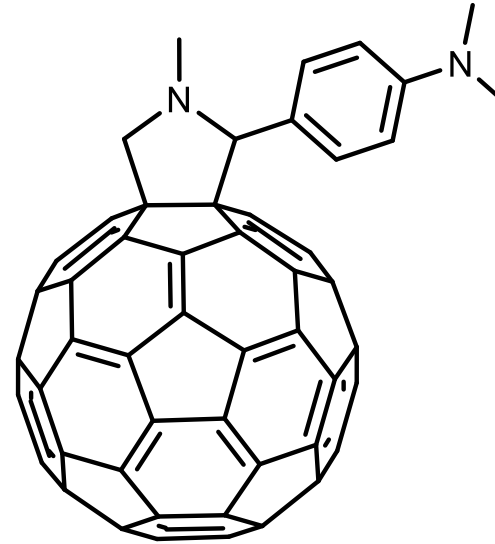
Jakie układy?



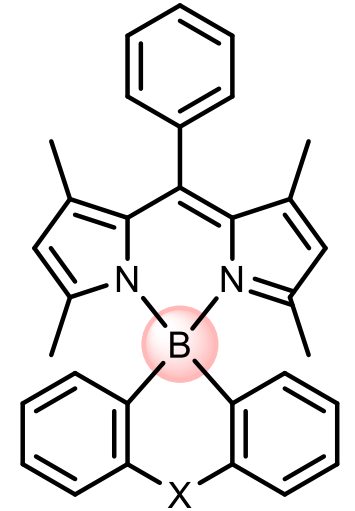
Związki z atomami ciężkimi  
(zwłaszcza metalami Ir, Au, Pt)



Pochodne porfiryn



Pochodne fullereny



Związki boru

Przejście międzysystemowe może jednak nastąpić w niektórych układach na skutek sprzężenia momentu spinowego molekuly z momentem orbitalnym, tak aby całkowity moment pędu pozostał bez zmian.

Dlaczego nas to interesuje?

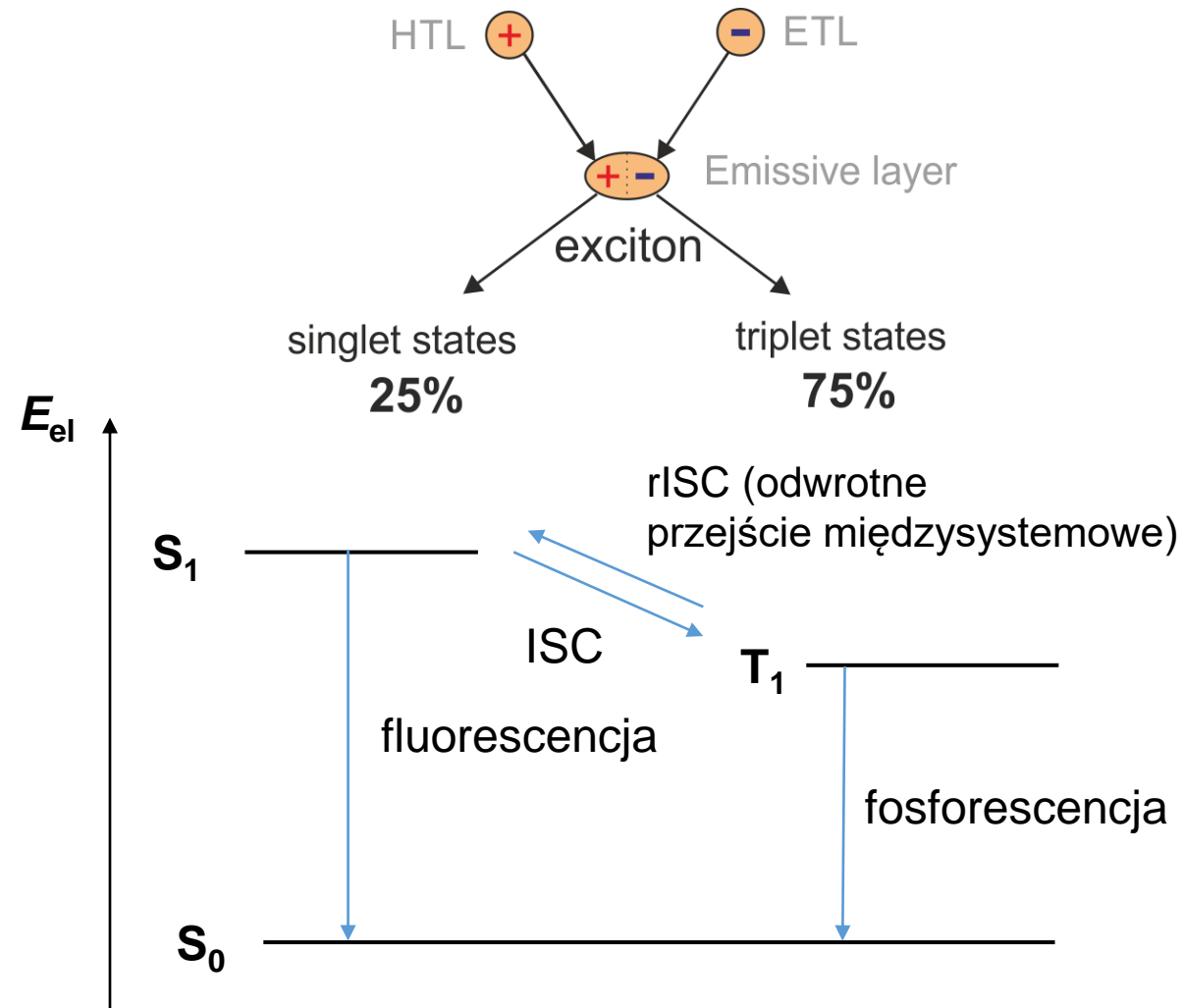
## 1. Optoelektronika

### OLED-y



Telewizory, smartfony, smartwatche,  
giętki papier elektroniczny, oświetlenie

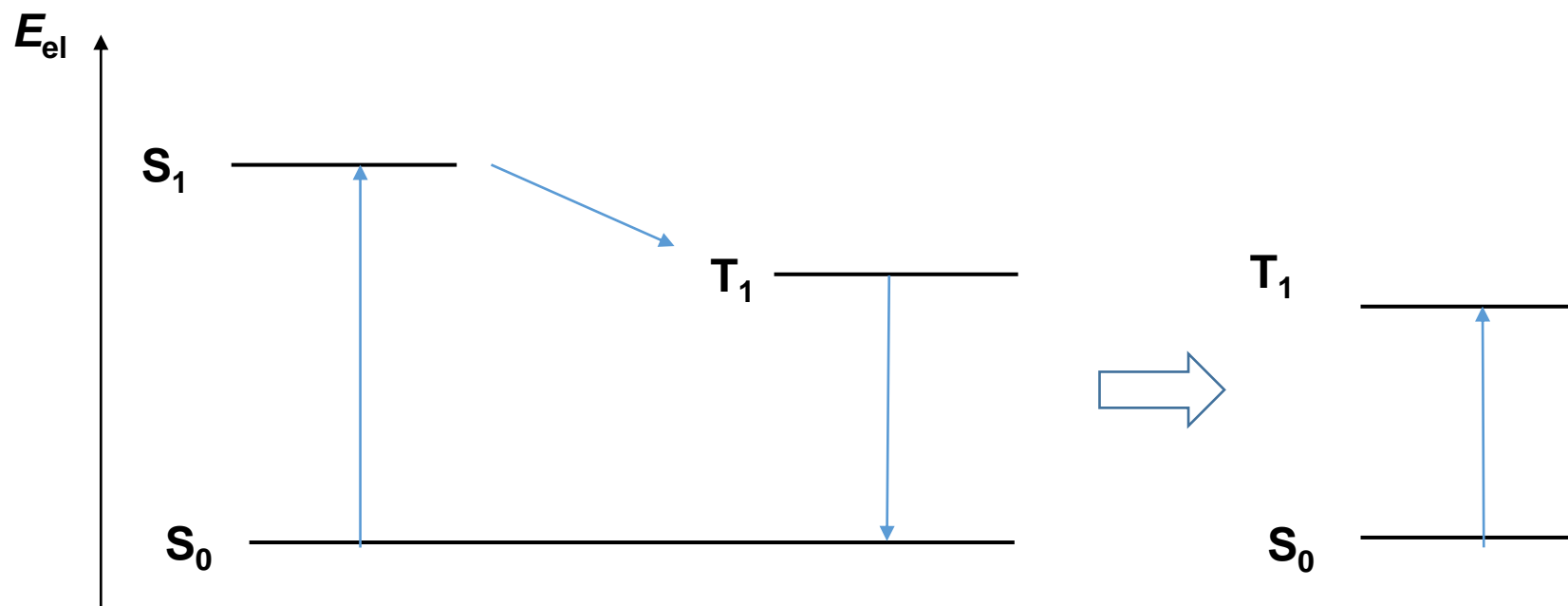
Wzbudzenie za pomocą napięcia (nie promieniowania)



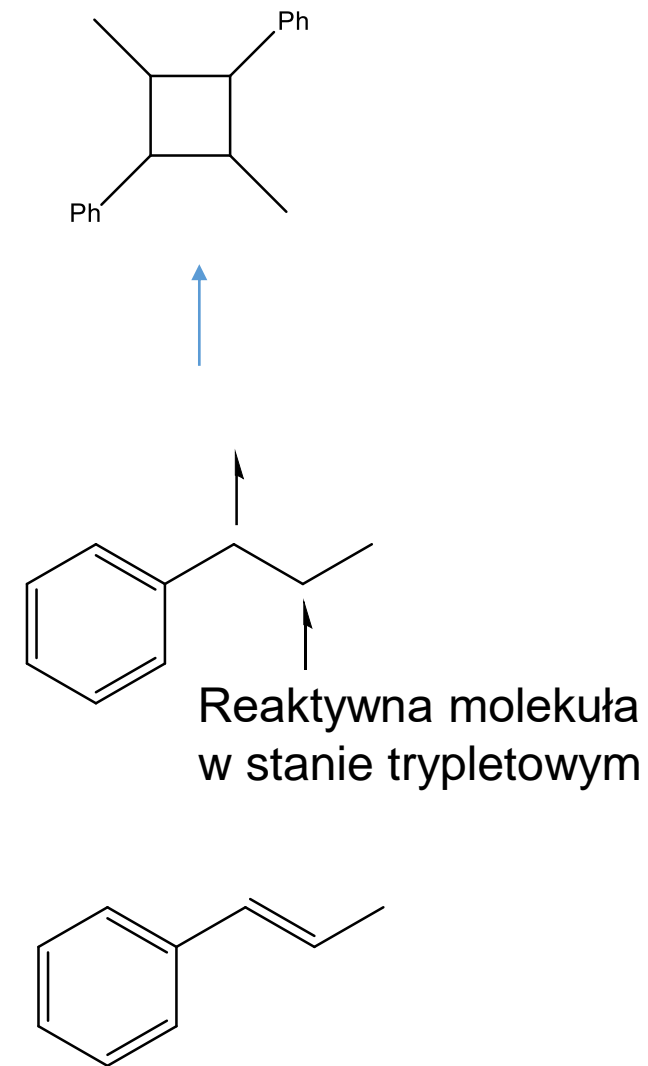


Dlaczego nas to interesuje?

## 2. Fotokataliza



Transfer energii  
i wymiana stanów spinowych

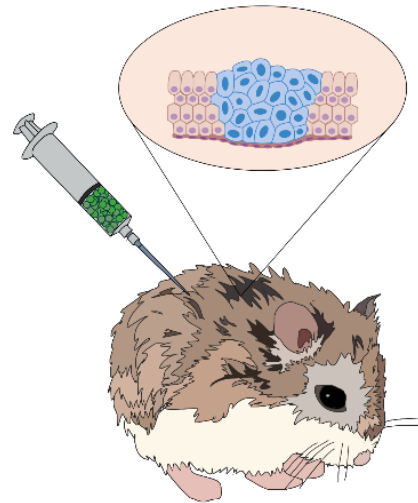
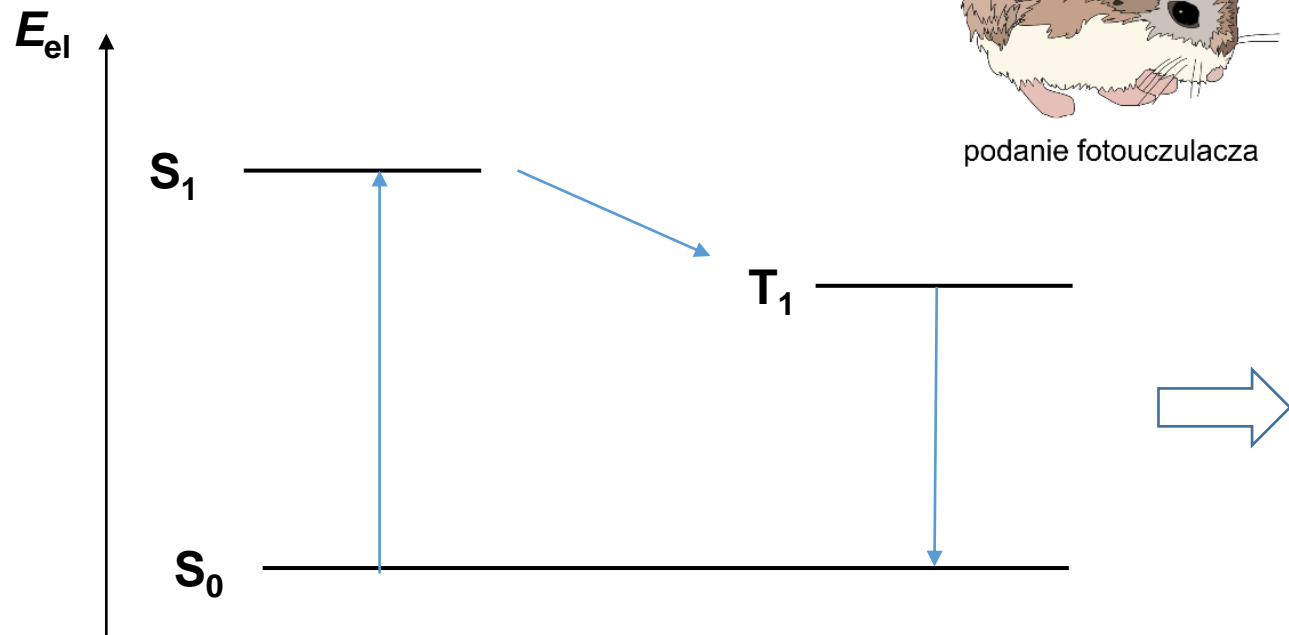


# Przejście pomiędzy stanami

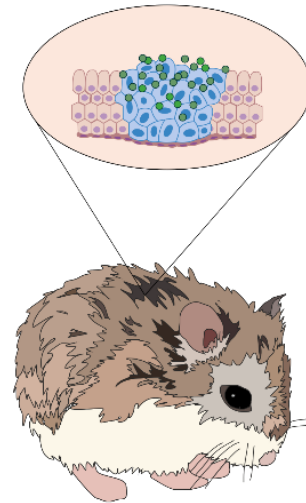
Tego nie wymagamy

Dlaczego nas to interesuje?

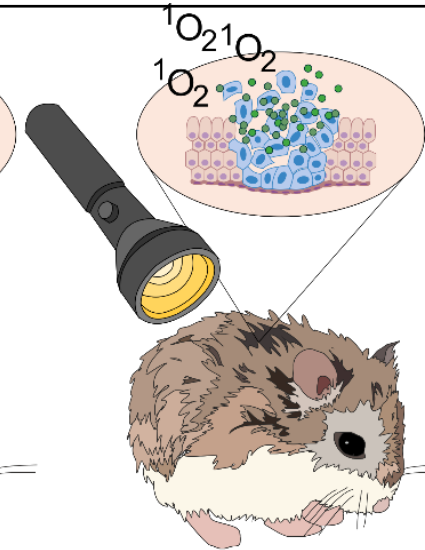
## 3. Medycyna (terapia fotodynamiczna)



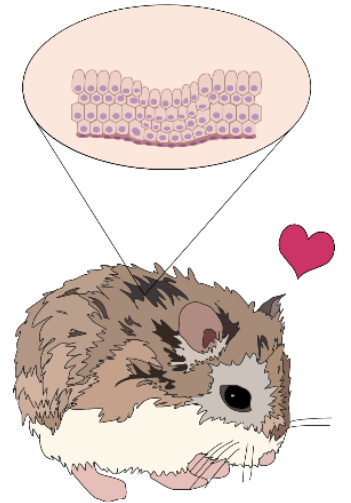
podanie fotoczułacza



dystrybucja fotoczułacza  
i jego akumulacja  
w komórkach nowotworowych



naświetlanie i generacja  
ROS oraz  
tłenu singletowego



leczenie się tkanek

Transfer energii  
i wymiana stanów spinowych



**Energia elektronowa obliczana jako wartość średnia**

**Reguła Hunda**

# Energia elektronowa obliczana jako wartość średnia

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$
$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$
$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \dots & \Phi_1(e) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(a) & \dots & \Phi_N(e) \end{vmatrix}$$
$$\bar{E}'_{el}(\mathbf{R}) = \int \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) dr$$

Funkcja  $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  nie jest funkcją własną hamiltonianu  $\hat{H}_0$  – zatem równania Schrödingera nie możemy rozwiązać bezpośrednio. Musimy obliczać wartość średnią energii.

# Energia elektronowa obliczana jako wartość średnia

$$\bar{E}'_{el}(\mathbf{R}) = \int \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

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

Po nieskomplikowanych przekształceniach ☺

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

$$\bar{E}'_{el}(\mathbf{R}) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + V_{ee}$$

$$I_e = \int \varphi_N^*(e) \hat{h}(e) \varphi_N(e)$$

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

Hamiltonian jednoelektronowy

Energia kinetyczna elektronu + energia oddziaływania tego elektronu ze wszystkimi jądrami atomowymi (wartość ujemna). Jest to zatem suma energii elektronów poruszających się w polu jąder i nieoddziałujących ze sobą (odpychanie między elektronami jest wyłączone)

$V_{ee}$

Energia oddziaływania pomiędzy elektronami

# Energia elektronowa obliczana jako wartość średnia

$$\bar{E}_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + V_{ee}$$

$$I_e = \int \varphi_N^*(e) \hat{h}(e) \varphi_N(e)$$

Energia kinetyczna elektronu + energia oddziaływania tego elektronu ze wszystkimi jądrami atomowymi (wartość ujemna). Jest to zatem suma energii elektronów poruszających się w polu jąder i nieoddziałujących ze sobą (odpychanie między elektronami jest wyłączone)

$$V_{ee} = \sum_{ee'}^{N/2} (2J_{ee'} - K_{ee'})$$

Energia oddziaływania pomiędzy elektronami

$$\bar{E}_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + \sum_{ee'}^{N/2} (2J_{ee'} - K_{ee'})$$

$$J_{ee'} = \int \varphi_N^*(e) \varphi_{N'}^*(e') \frac{e^2}{r_{ee'}} \varphi_N(e) \varphi_{N'}(e')$$

Całka kolumbowska (energia kolumbowskiego odpychania się elektronów)

$$K_{ee'} = \int \varphi_N^*(e) \varphi_{N'}^*(e') \frac{e^2}{r_{ee'}} \varphi_N(e') \varphi_{N'}(e)$$

Całka wymiany (nie ma odpowiednika klasycznego) – osłabia odpychanie się elektronów

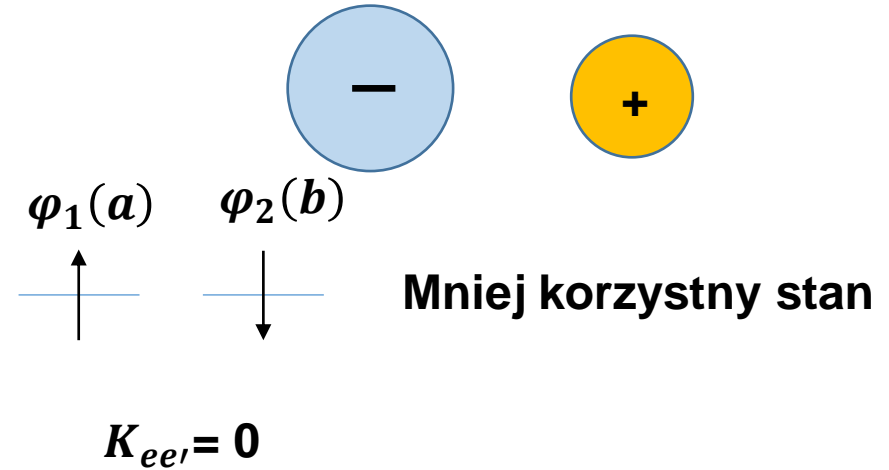
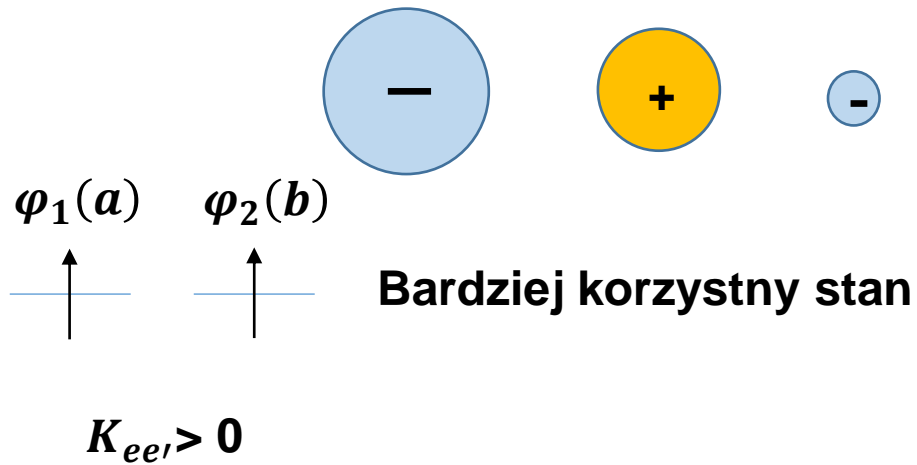
**Wartość ta zależy od spinu elektronów. Jeśli spin elektronów jest przeciwny to wartość ta jest 0**

# Reguła Hunda

$$\bar{E}_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + V_{ee}$$

$$\bar{E}'_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + \sum_{ee'}^{N/2} (2J_{ee'} - K_{ee'})$$

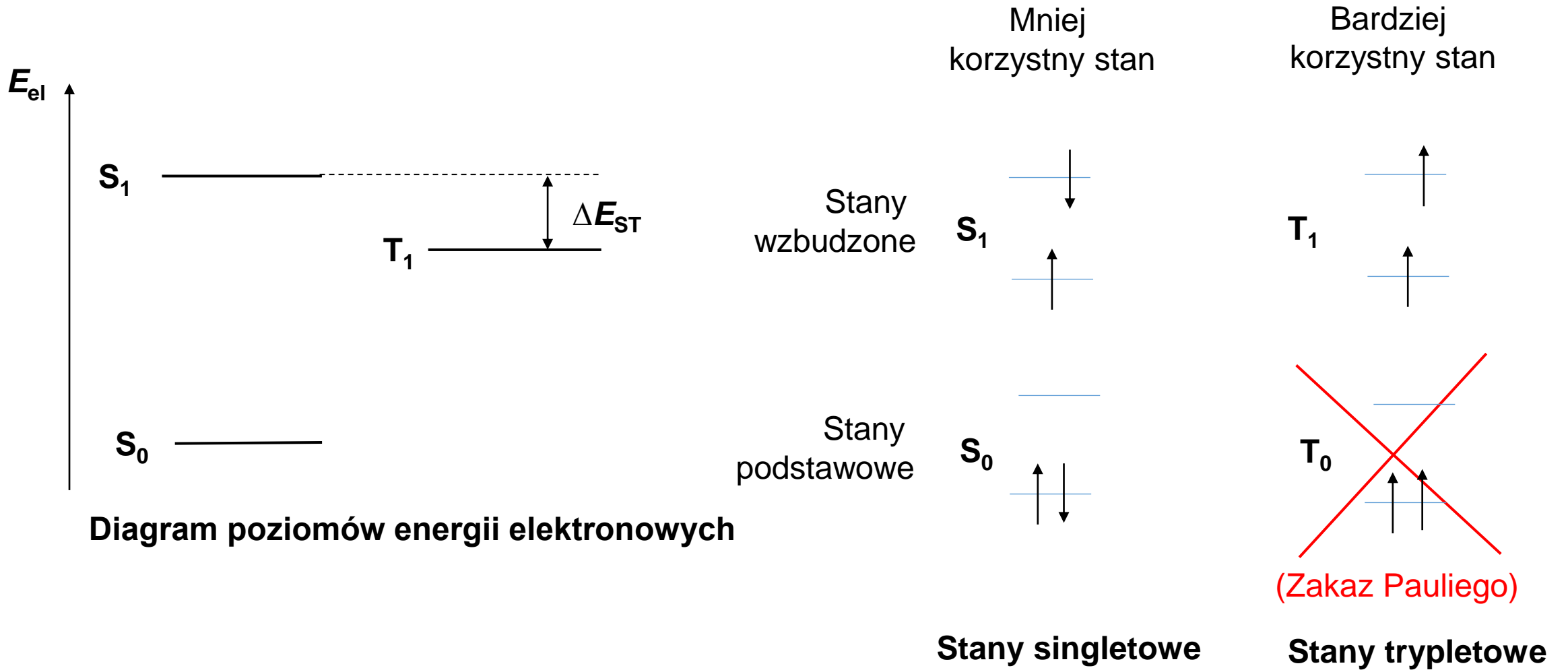
$$\bar{E}'_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + \sum_{ee'}^{N/2} 2J_{ee'}$$



Stany trypletowe są bardziej korzystne niż odpowiadające im stany singletowe

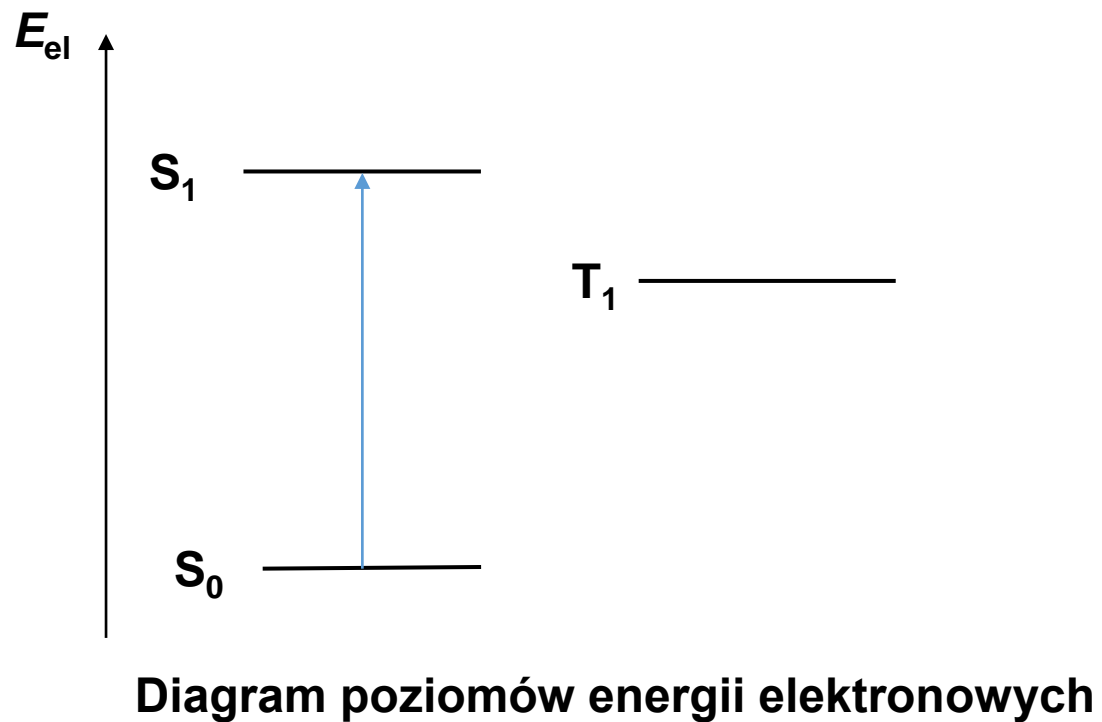
(czym energia bardziej ujemna tym jest to bardziej korzystne)

# Reguła Hunda

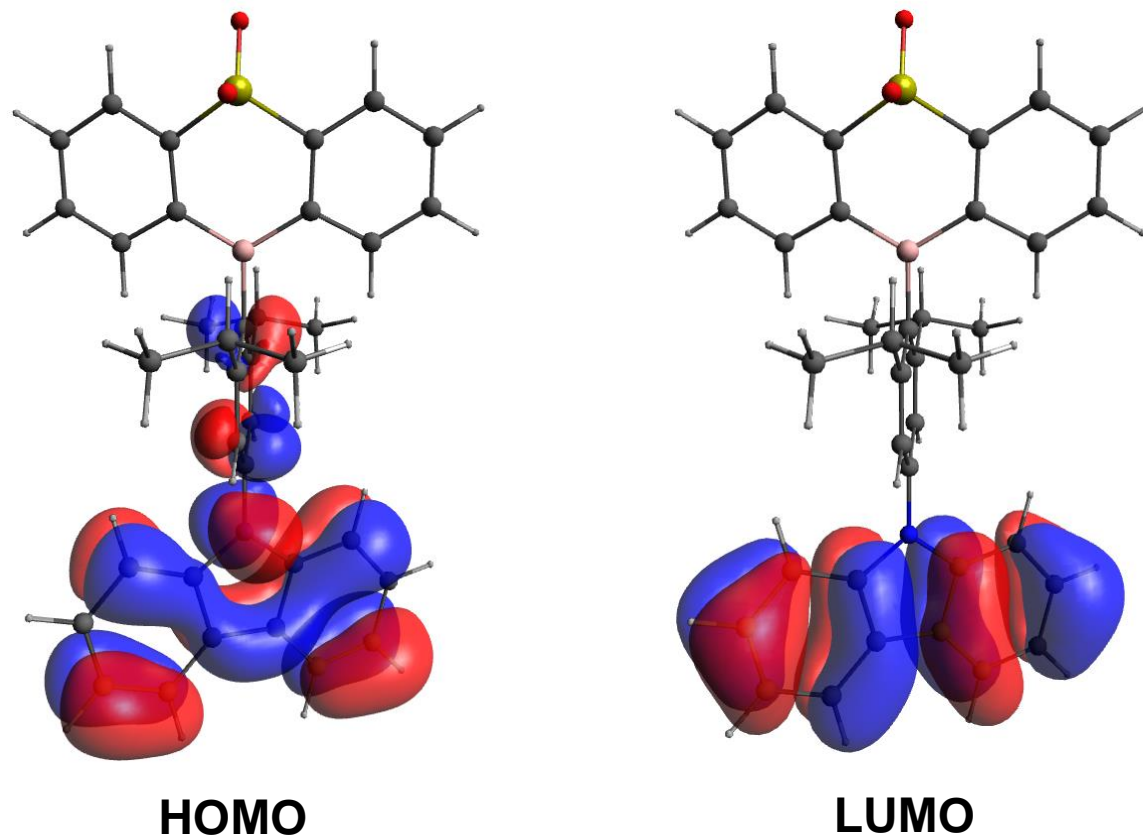


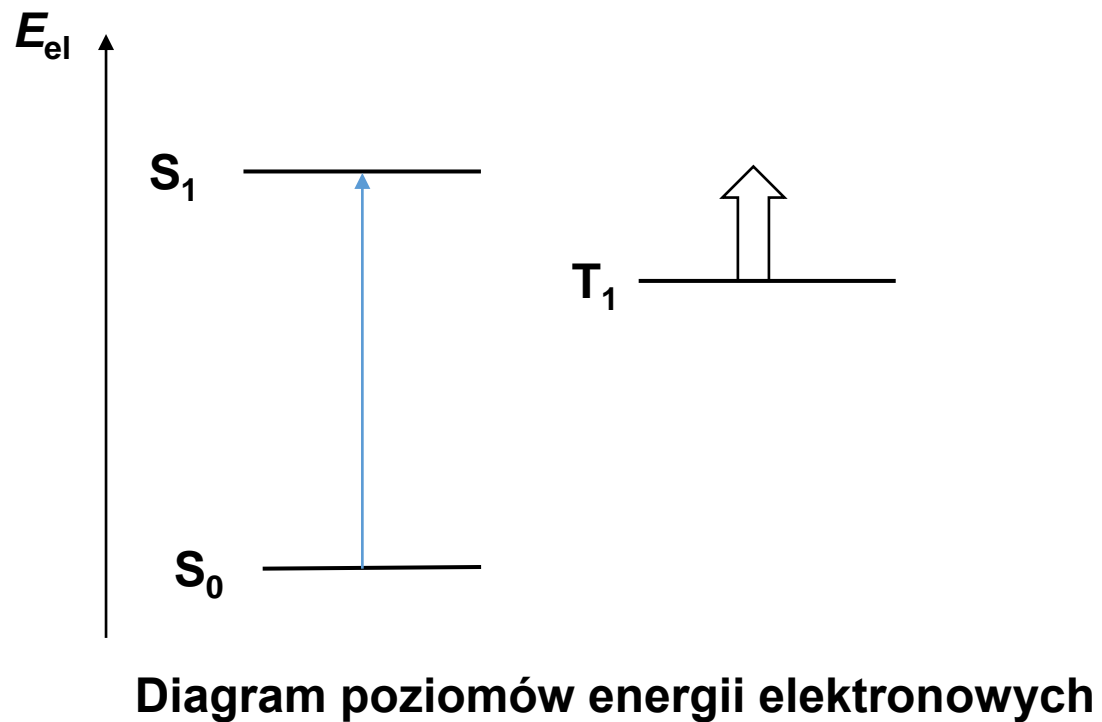
**Energia stanu trypletowego jest zawsze mniejsza od energii odpowiadającego mu stanu singletowego**





Wzbudzenie typu lokalnego (*local excitation*)  
(występuje najczęściej)



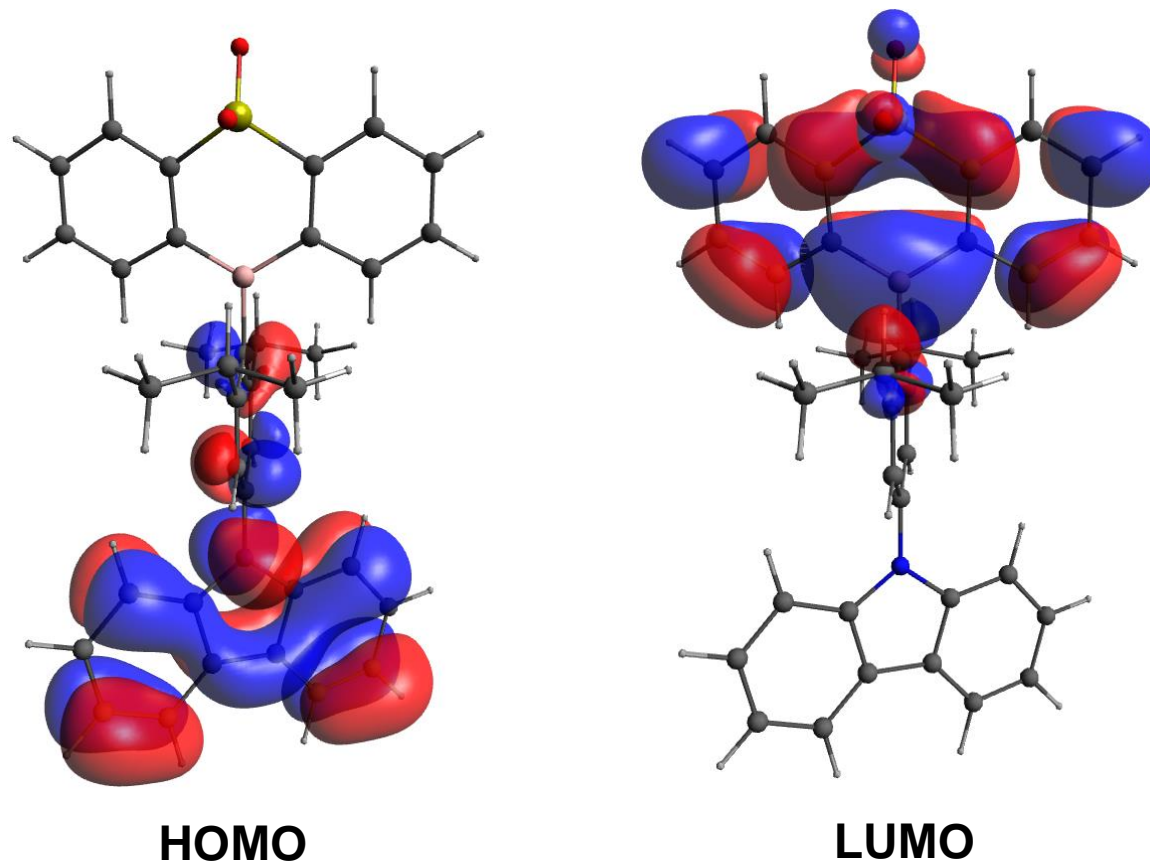


Co zrobić aby podnieść ten poziom?

$$K_{ee} = 0$$

Musimy zniwelować oddziaływanie między 2 elektronami

Wzbudzenie typu *'charge transfer'*  
(występuje w układach typu donor-akceptor)



# Reguła Hunda

Tego nie wymagamy

Stan trypletowy jako stan podstawowy – degeneracja poziomu podstawowego

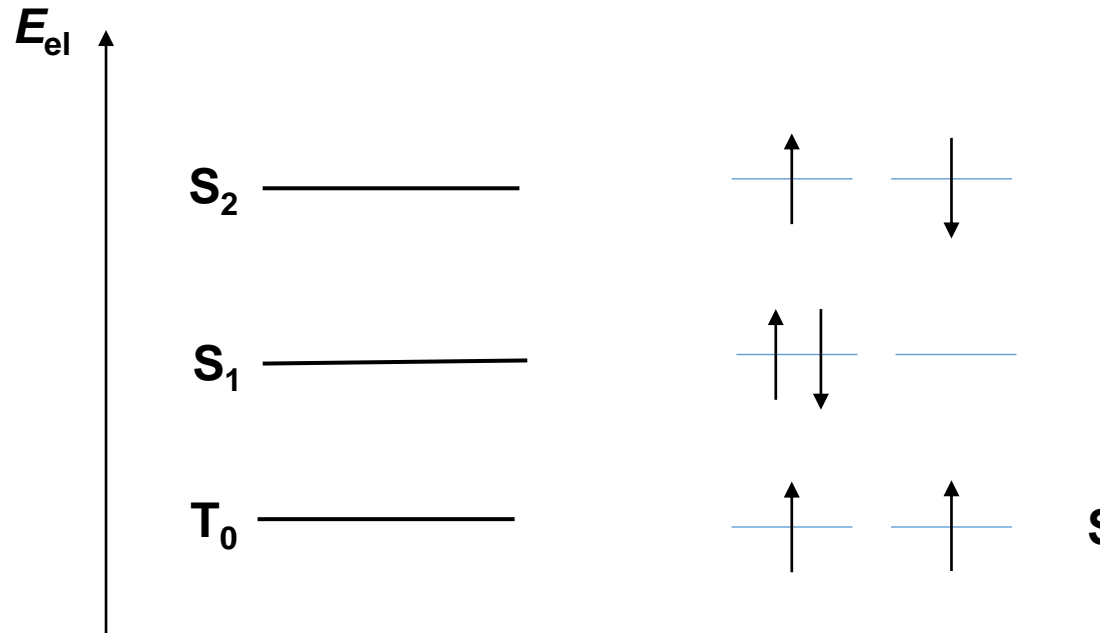
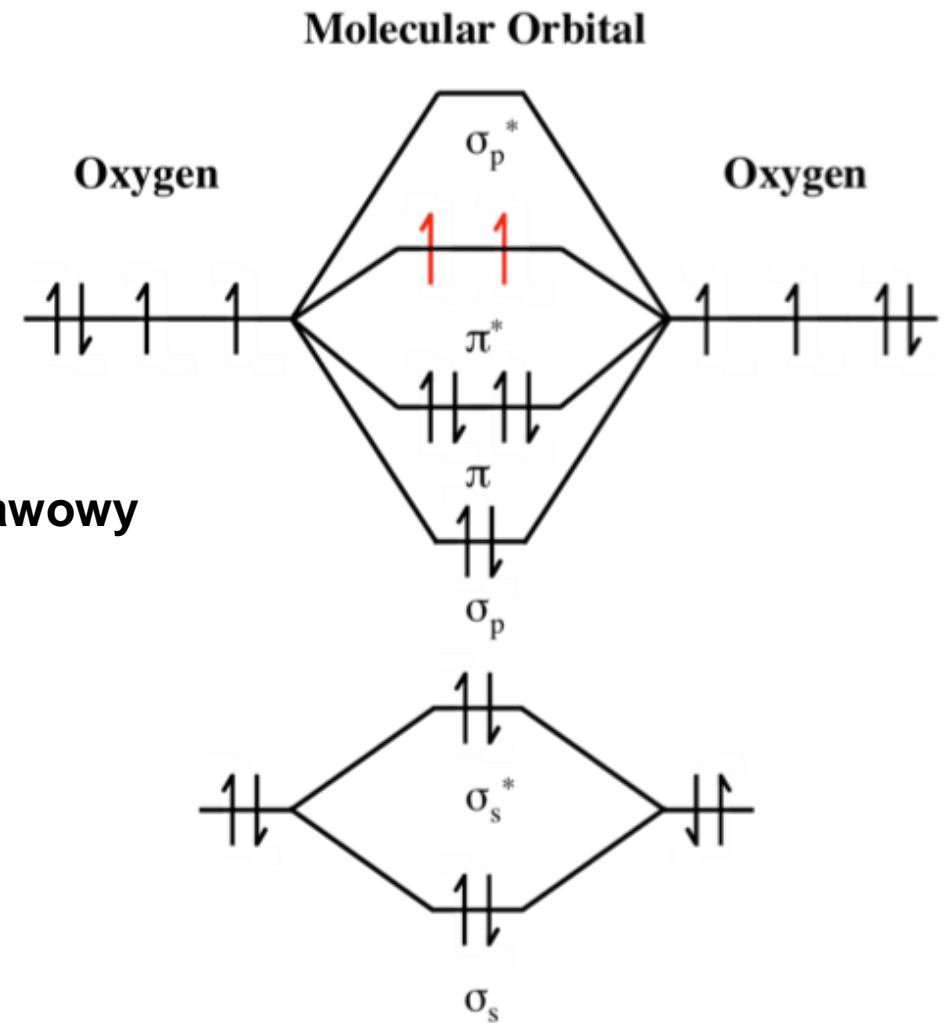
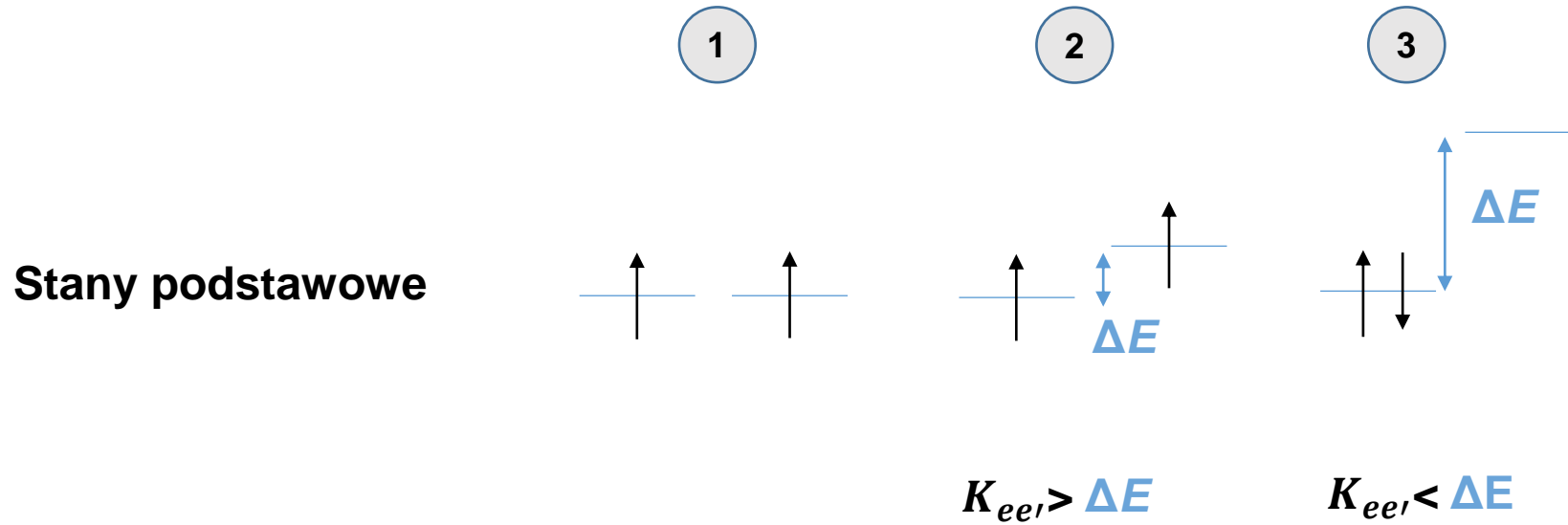


Diagram poziomów energii elektronowych



# Reguła Hunda

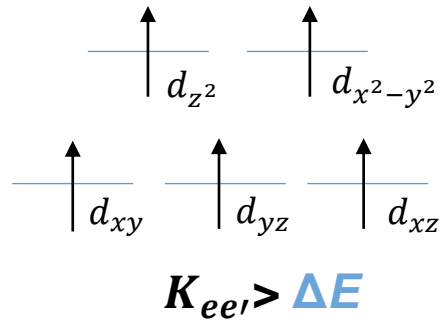
---



Jeśli różnica energii między orbitalami jest nieduża,  
to również zachowana jest reguła Hunda

# Reguła Hunda

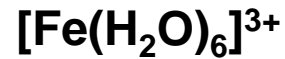
## Kompleksy metali przejściowych



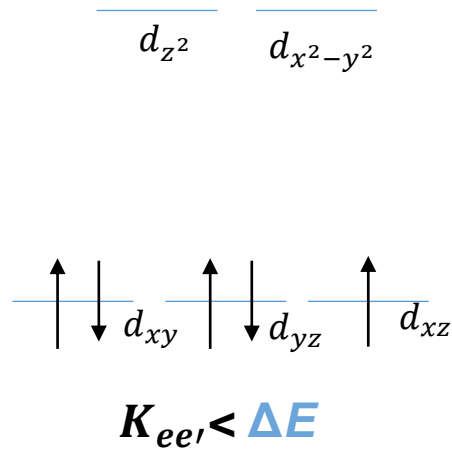
konfiguracja  
wysokospinowa

$$S = 5 / 2$$

$$M = 6$$



Słabo donorujący ligand  
powoduje **małe**  
rozszczenie energii  
orbitali d



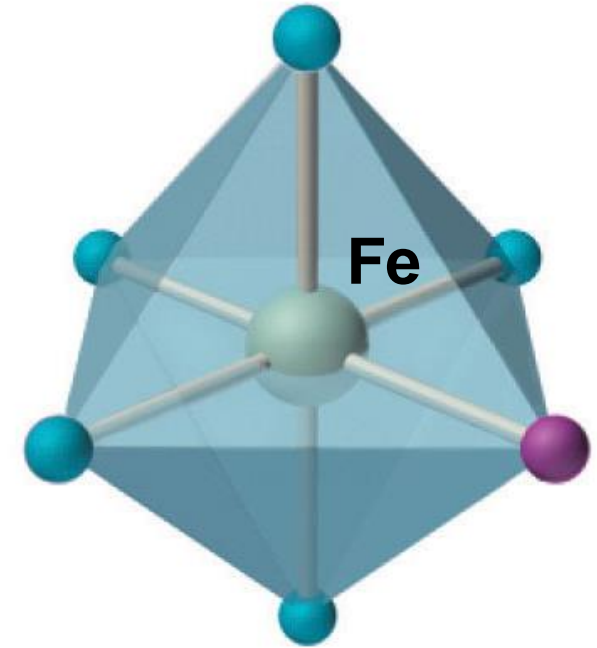
konfiguracja  
niskospinowa



$$S = 1 / 2$$

$$M = 2$$

Silnie donorujący ligand  
powoduje **duże**  
rozszczenie energii  
orbitali d

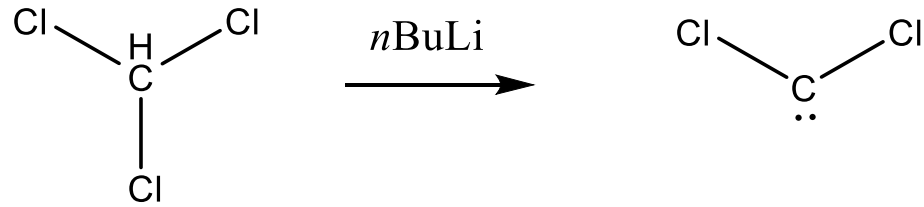


**Geometria oktaedryczna**

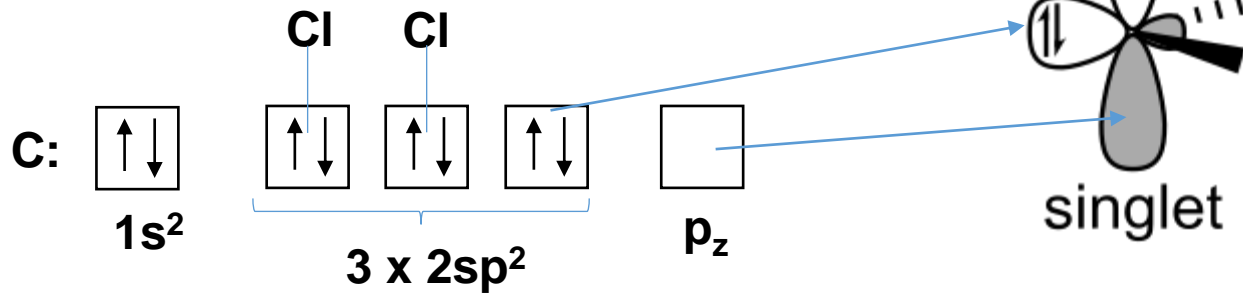
Eksperymentalnie można zmierzyć moment  
magnetyczny i w ten sposób stwierdzić jaki jest spin

$$\mu = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

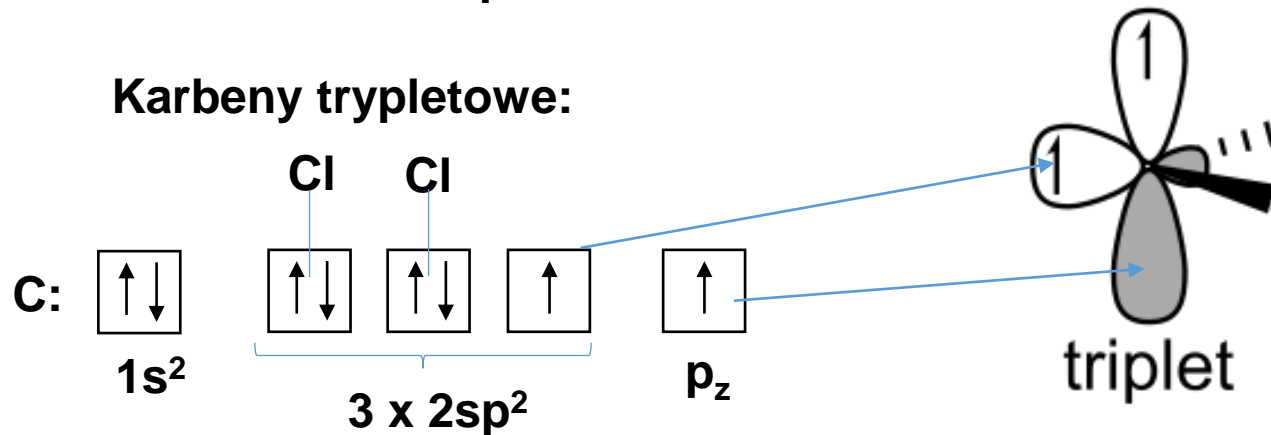
## Karbeny



### Karbeny singletowe:



### Karbeny trypletowe:

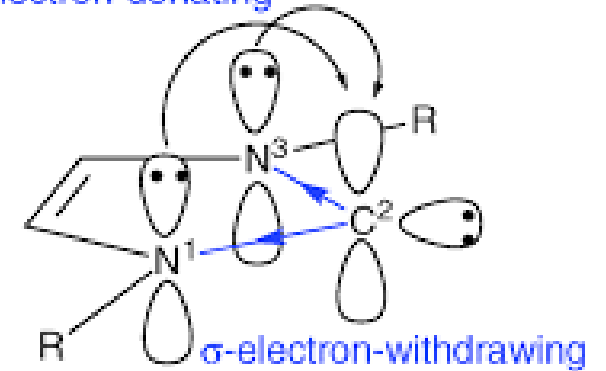


## NHC – N-heterocyclic carbene



(a)

$\pi$ -electron-donating



(b)

Bardziej stabilny jest stan singletowy!  
(stabilizowany wolnymi parami el. z atomów azotu)

# **Metoda Hartree-Focka**

# Zasada wariacyjna

$$\bar{E}'_{el}(\mathbf{R}) = \int \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad \Rightarrow$$

$$\bar{E}_{el}(\mathbf{R}) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + V_{ee}$$

$$I_e = \int \varphi_N^*(\mathbf{e}) \hat{h}(\mathbf{e}) \varphi_N(\mathbf{e})$$

Energia kinetyczna elektronu + energia oddziaływania tego elektronu ze wszystkimi jądrami atomowymi (wartość ujemna). Jest to zatem suma energii elektronów poruszających się w polu jąder i nieoddziałujących ze sobą (odpychanie między elektronami jest wyłączone).

$$V_{ee} = \sum_{ee'}^{N/2} (2J_{ee'} - K_{ee'})$$

Energia oddziaływania pomiędzy elektronami

$$J_{ee'} = \int \varphi_N^*(\mathbf{e}) \varphi_{N'}^*(\mathbf{e}') \frac{e^2}{r_{ee'}} \varphi_N(\mathbf{e}) \varphi_{N'}(\mathbf{e}')$$

$\bar{E}_{el}(\mathbf{R})$  Energia średnia zależy od postaci orbitali molekularnych

Jak je znaleźć?

$$K_{ee'} = \int \varphi_N^*(\mathbf{e}) \varphi_{N'}^*(\mathbf{e}') \frac{e^2}{r_{ee'}} \varphi_N(\mathbf{e}') \varphi_{N'}(\mathbf{e})$$

Hamiltonian jednoelektronowy

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



# Zasada wariacyjna

---

$$\bar{E}'_{el}(R) = 2 \sum_p^{N/2} I_p + V_{ee}$$

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

Zasada wariacyjna

$$\bar{E}'_{el}(R) > E'_{el}(R)$$

Uzyskiwana energia średnia jest zawsze większa niż energia elektronowa pochodząca z dokładnego rozwiązania równania Schrödingera. Czym nasza funkcja falowa  $\Psi(r; R)$  będzie bliższa funkcji własnej (rozwiązanie dokładne) tym ta energia będzie bliższa energii dokładnej.

Wynika z tego, że bez względu na to jaką założymy postać funkcji, zawsze obliczona energia będzie wyższa od energii pochodzącej z rozwiązania równania Schrödingera.

Gdybyśmy więc chcieli przybliżyć energię stanu podstawowego układu, moglibyśmy:

- Założyć jakąś funkcję próbną (np. wyznacznik Slatera)
- Obliczyć energię
- Obniżać energię zmieniając tak orbitale aby jak najbardziej zbliżyć się do funkcji własnej (rozwiązania dokładnego)

# Zasada wariacyjjna

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

2  $\bar{E}'_{el}(R) = \int \Psi'(r; R)^* \hat{H} \Psi'(r; R) dr \Rightarrow \bar{E}'_{el}(R) = 2 \sum_p^{N/2} I_p + V_{ee}$       Rozwiązanie przybliżone

$\varphi_N(e)$

Zasada wariacyjjna

$$\bar{E}'_{el}(R) > E'_{el}(R)$$

Energia jest zależna od funkcji orbitali molekularnych, które będziemy zmieniać (wariować) szukając najlepszych orbitali, tak aby jak najbardziej zbliżyć się do dokładnego rozwiązania z r. Schrödingera

Początkowy zestaw orbitali molekularnych

$\bar{E}'_{el}$  —————  $E$

Lepszy zestaw orbitali molekularnych

$\bar{E}'_{el}$  —————

Najlepszy zestaw orbitali molekularnych jaki da się uzyskać metodą Hartree-Focka

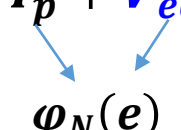
$\bar{E}'_{el}$  Limit HF

Wartość energii dokładnej z r. Schrödingera (jej nie znamy...)

$E'_{el}$  —————


# Metoda Hartree-Focka

Jaką postać muszą mieć orbitale aby energia elektronowa była jak najmniejsza?

$$\bar{E}'_{el}(\mathbf{R}) = 2 \sum_p^{N/2} I_p + V_{ee}$$


$\varphi_N(e)$

Zmieniajmy zatem orbitale tak aby energia była jak najniższa Minimalizując energię układu poprzez wariację postacią orbitali dojdziemy do układu równań Hartree-Focka – serca metody HF

$$\hat{F}(e)\varphi_N(e) = \varepsilon_N \varphi_N(e)$$


Energia orbitalna

$$\hat{F}(e) = \hat{h}(e) + \sum_N (2\hat{J}_N - \hat{K}_{Nq})$$

Operator Focka (operator energii 1 elektronu uwzględniający energię kinetyczną elektronu, jego oddziaływanie z jądrami i innymi elektronami)/


Jest to układ równań sprzężonych różniczkowo-całkowych – Bardzo trudny do rozwiązania.

Postaci orbitali molekularnych nie uzyskamy „z niczego”

# Metoda Hartree-Focka

---

Funkcja orbitalna (orbital molekularny)  $\varphi_N(e)$


$$\varphi_N = \sum_i^N c_i f_i$$

**LCAO MO**

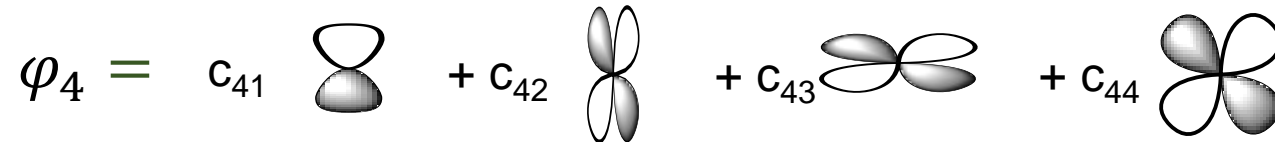
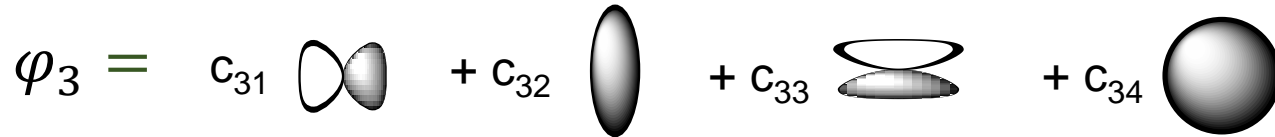
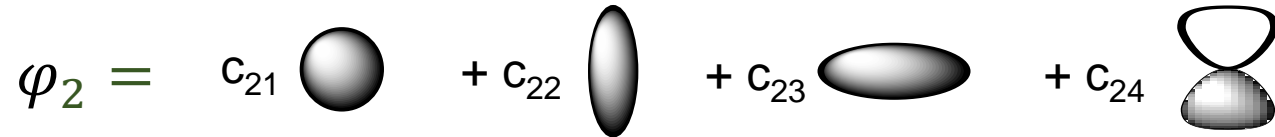
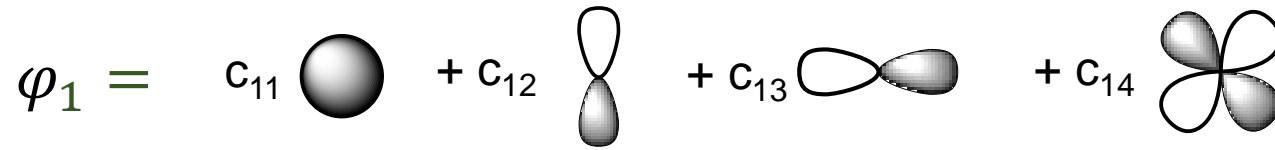
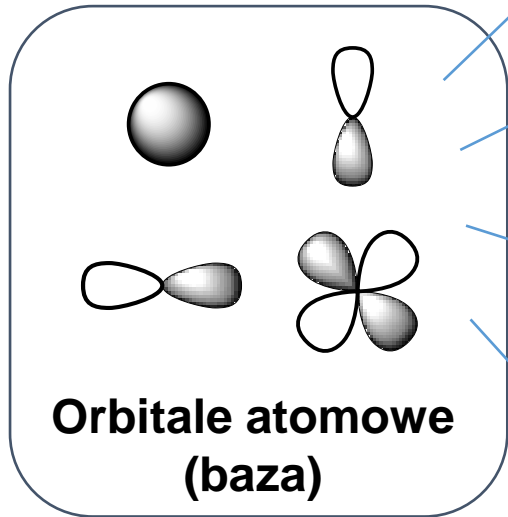
*Linear combination  
of atomic orbitals*

Jak znaleźć postać orbitalu molekularnego? – właściwie to nie wyznaczamy tej funkcji 'od zera', a budujemy ją z orbitali atomowych atomów, które wchodzi w skład cząsteczki lub innych zbliżonych funkcji ( $f_i$ ) – te funkcje znamy! **Funkcje te nazywamy bazą.**

Orbital molekularny przedstawiamy jako kombinację liniową funkcji bazy. Każdy orbital molekularny w cząsteczce jest przedstawiony dokładnie w ten sam sposób – zbudowany jest z tych samych funkcji, ale różni się współczynnikami wagowymi  $c_i$ . Metoda Hartree-Focka sprowadza się do znalezienia tych współczynników.

# Metoda Hartree-Focka

$$\varphi_N = \sum_i^N c_i f_i$$



Funkcje bazy – **znamy ich postać!**

Nie musimy wyznaczać postaci tych funkcji – jedynie współczynniki wagowe  $c_i$ .

4 orbitale atomowe = 4 orbitale molekularne

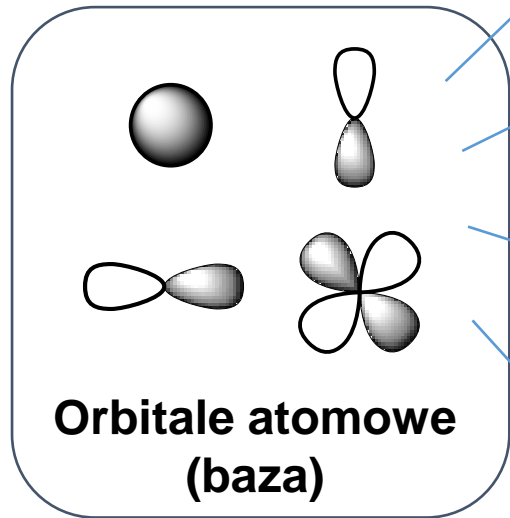
N orbitali atomowych = N orbitali molekularnych

**Rozwiązujemy równania Hartree-Focka**

$$\hat{F}(e)\varphi_N(e) = \varepsilon_N\varphi_N(e)$$

# Metoda Hartree-Focka

HF Start!

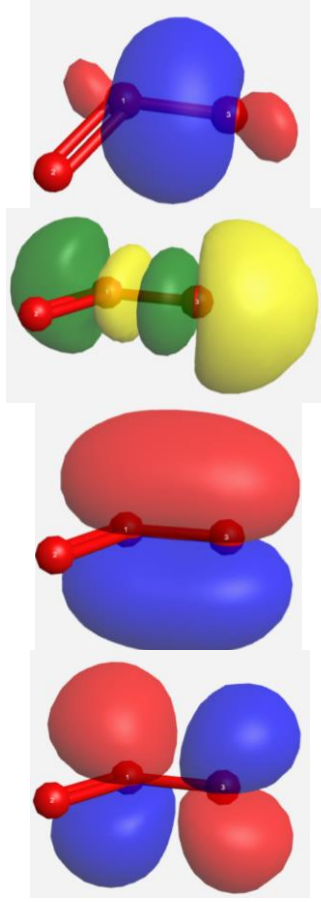


$$\varphi_1 = 1 \text{ (sphere)} + 0.01 \text{ (dumbbell)} + 1 \text{ (pair of lobes)} + 0.01 \text{ (cloverleaf)}$$

$$\varphi_2 = 1 \text{ (sphere)} + 0.01 \text{ (dumbbell)} - 1 \text{ (pair of lobes)} + 0.01 \text{ (cloverleaf)}$$

$$\varphi_3 = 0.01 \text{ (small sphere)} + 1.0 \text{ (dumbbell)} + 0.01 \text{ (pair of lobes)} + 1 \text{ (cloverleaf)}$$

$$\varphi_4 = 0.01 \text{ (small sphere)} + 1.0 \text{ (dumbbell)} + 0.01 \text{ (pair of lobes)} - 1 \text{ (cloverleaf)}$$



Funkcje bazy – znamy ich postać!  
Nie musimy wyznaczać postaci tych funkcji – jedynie współczynniki wagowe  $c_i$ .

4 orbitale atomowe = 4 orbitale molekularne  
N orbitali atomowych = N orbitali molekularnych

Rozwiązujemy równania Hartree-Focka

$$\hat{F}(e)\varphi_N(e) = \varepsilon_N\varphi_N(e)$$

# Metoda Hartree-Focka

Baza orbitali atomowych:



Mięso / wywar warzywny



Warzywa



Koncentrat pomidorowy

Kombinacja liniowa orbitali atomowych

$$1 \text{ (Meat)} + 0.5 \text{ (Vegetables)} + 0 \text{ (koncentrat)} =$$



Rosół

$$0.2 \text{ (Meat)} + 1 \text{ (Vegetables)} + 0 \text{ (koncentrat)} =$$



Jarzynowa

$$0.5 \text{ (Meat)} + 0.5 \text{ (Vegetables)} + 1 \text{ (koncentrat)} =$$

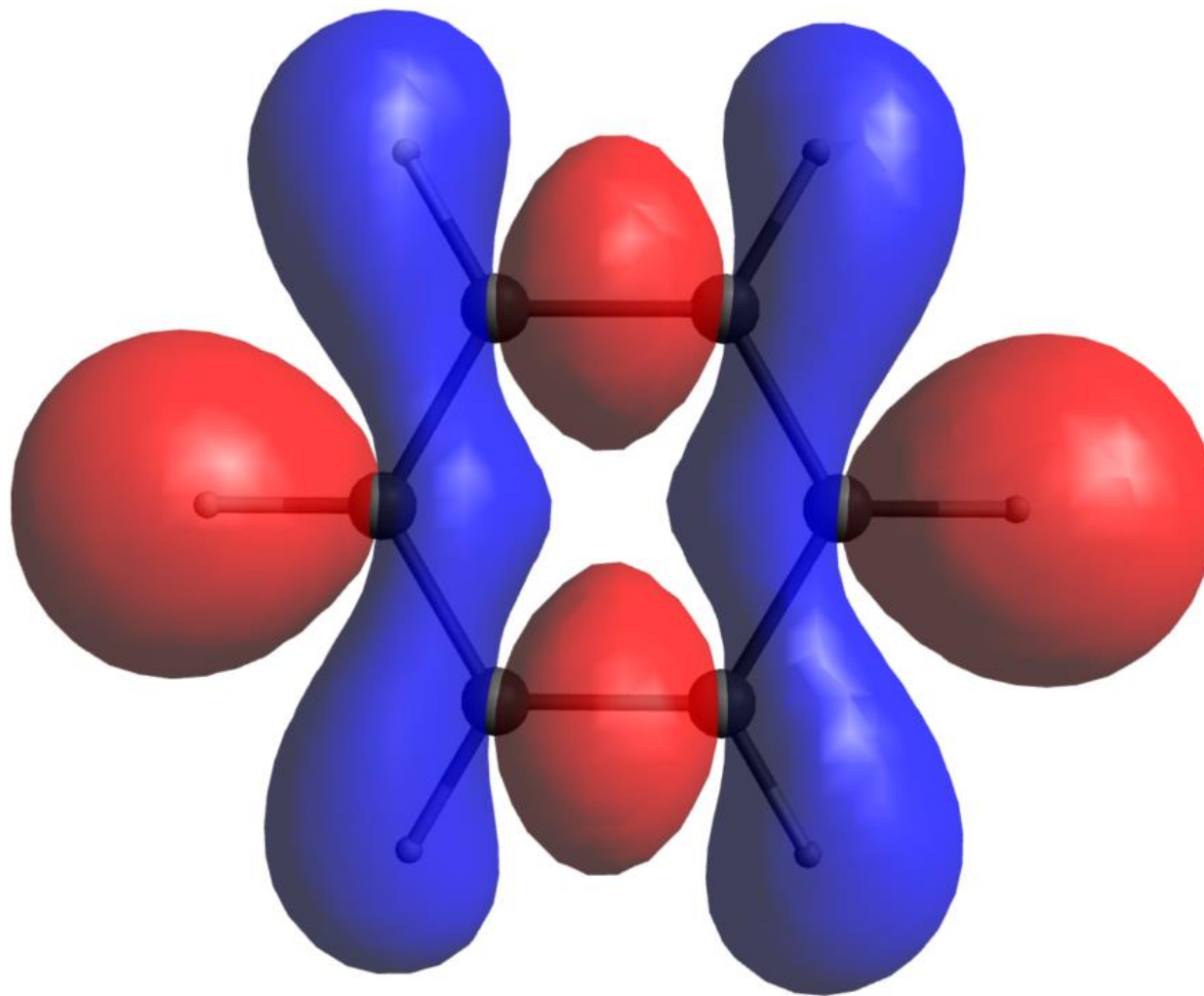


Pomidorówka

Orbitale molekularne



# Metoda Hartree-Focka



Orbital zdelokalizowany (wielocentrowy)



# Metoda Hartree-Focka

---

$$\hat{F}(e)\varphi_N(e) = \varepsilon_N\varphi_N(e)$$

$$\varphi_N(e) = \sum_i^N c_i f_i$$

Metoda HF sprowadza się do znalezienia współczynników  $c_i$ . Można powiedzieć, że minimalizujemy energię średnią po współczynnikach  $c_i$ .

$$\bar{E}_{el}(R) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + V_{ee} \quad \frac{d\bar{E}_{el}(R)}{dc_i} = 0$$

Wprowadzenie orbitali molekularnych w postaci kombinacji liniowej orbitali atomowych w równania Hartree-Focka nazywa się wariantem Hartree-Focka-Roothana (HFR) – i jest on powszechnie stosowany. Umożliwia ominięcie konieczności rozwiązywania trudnych równań różniczkowo-całkowych do znacznie prostszych przybliżeń analitycznych.

Zamiast znajdować funkcje orbitali molekularnych 'od zera' (z niczego), wprowadzamy znane funkcje (funkcje bazy) i tylko szukamy współczynników  $c_i$  regulujących zaangażowanie każdej funkcji bazy w powstawanie danego orbitalu molekularnego.

Rozwiązując równania musimy mieć jakiś startowy zestaw orbitali molekularnych – budujemy go startując z funkcji orbitali atomowych lub funkcji pokrewnych