

Chemia fizyczna 2

Chemia kwantowa

Cząsteczka chemiczna cz.3

dr inż. Krzysztof Durka

Gmach Chemii, pok. 35

Konsultacje: piątek, 16.15-18.00 MsTeams

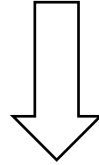
Metoda Hartree-Focka

Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

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

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

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

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

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:

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

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

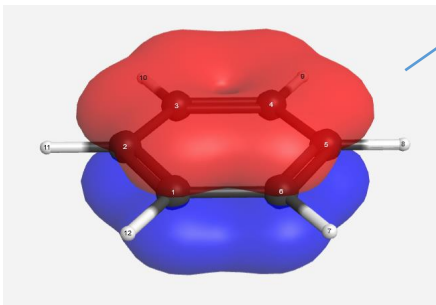
$$\Psi(r; R) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \cdots & \Phi_1(e) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(a) & \cdots & \Phi_N(e) \end{vmatrix}$$

Jest antysymetryczna i spełnia zakaz Pauliego

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

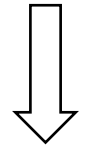
Funkcja spinowa
(współrzędne spinowe)

Orbital molekularny
(współrzędne przestrzenne)



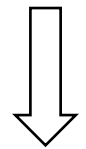
Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

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



Wyznacznik Slatera $\Psi(r; R)$ nie jest funkcją własną operatora \hat{H}_0 . Należy obliczać energię średnią.

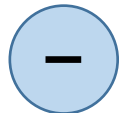
$$\bar{E}'_{el}(R) = \int \Psi(r; R)^* \hat{H}_0 \Psi(r; R) dr$$



Przekształcamy

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

Energia kinetyczna elektronu + energia oddziaływania tego elektronu ze wszystkimi jądrami atomowymi.



Całka kolumbowska (odpychanie pomiędzy elektronami)



Całka wymiany – osłabia odpychanie się elektronów.



$$K_{ee'} = 0$$

Spiny el. przeciwne

$$K_{ee'} > 0$$

Spiny el. zgodne

Reguła Hunda

Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

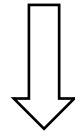
$$\bar{E}_{el}(\mathbf{R}) = 2 \sum_e^{N/2} I_e + \sum_{ee'}^{N/2} (2J_{ee'} - K_{ee'})$$

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

Zasada wariacyjna

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

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



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

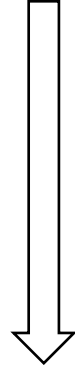
Metoda Hartree-Focka to metoda wariacyjna z funkcją w postaci wyznacznika Slatera

Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

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

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

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



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

Orbitale molekularne tworzymy jako kombinacje liniowe orbitali atomowych

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

Równania H-F są ze sobą sprzężone – w operatorze Focka są zawarte wszystkie orbitale. Do obliczenia danego orbitalu potrzebna jest znajomość wszystkich orbitali. **Jak zatem postępować?**

Metoda Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka jest metodą iteracyjną

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

Budujemy orbitale molekularne z funkcji bazy. Będzie to nasz punkt startowy.

Dostajemy współczynniki c_i dla każdego orbitalu –
zatem znamy postać orbitali molekularnych
Energia orbitalu molekularnego
Energia elektronową

Rozwiązujemy
równania HF

$$\varphi_N(\mathbf{e})$$
$$\bar{E}'_{el}(R)$$

Wprowadzamy nowy,
obliczony zestaw
orbitali molekularnych

$$\bar{E}_{el}(R) = \text{Min?}$$

Ocena zbieżności

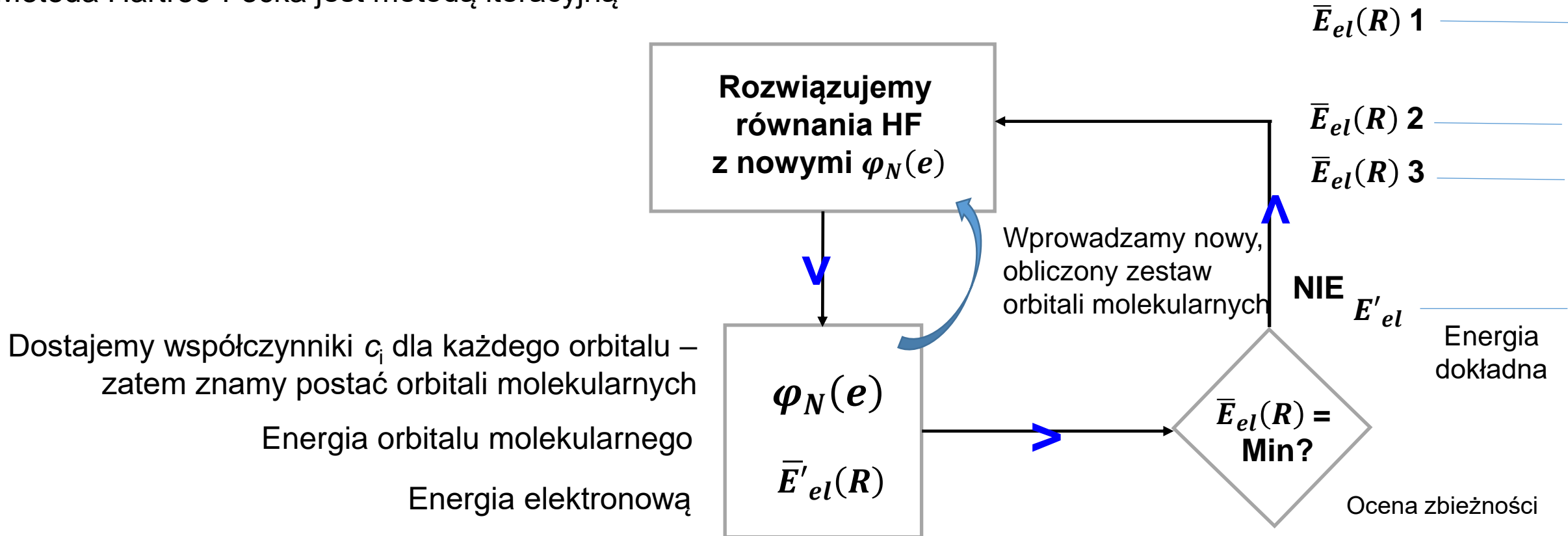
$$\bar{E}_{el}(R) \mathbf{1}$$

NIE E'_{el}

Energia
dokładna

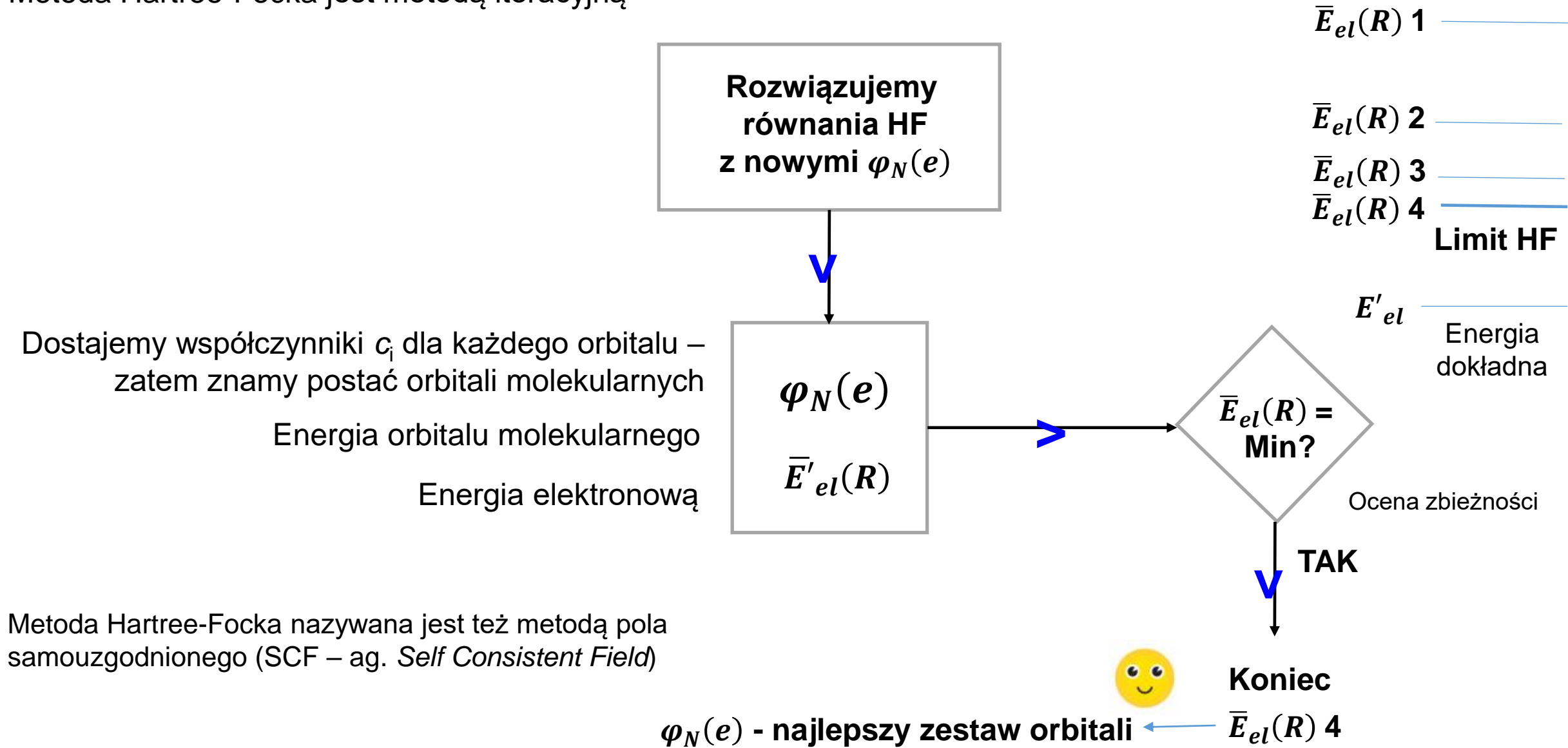
Metoda Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka jest metodą iteracyjną



Metoda Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka jest metodą iteracyjną



Wynik metody Hartree-Focka

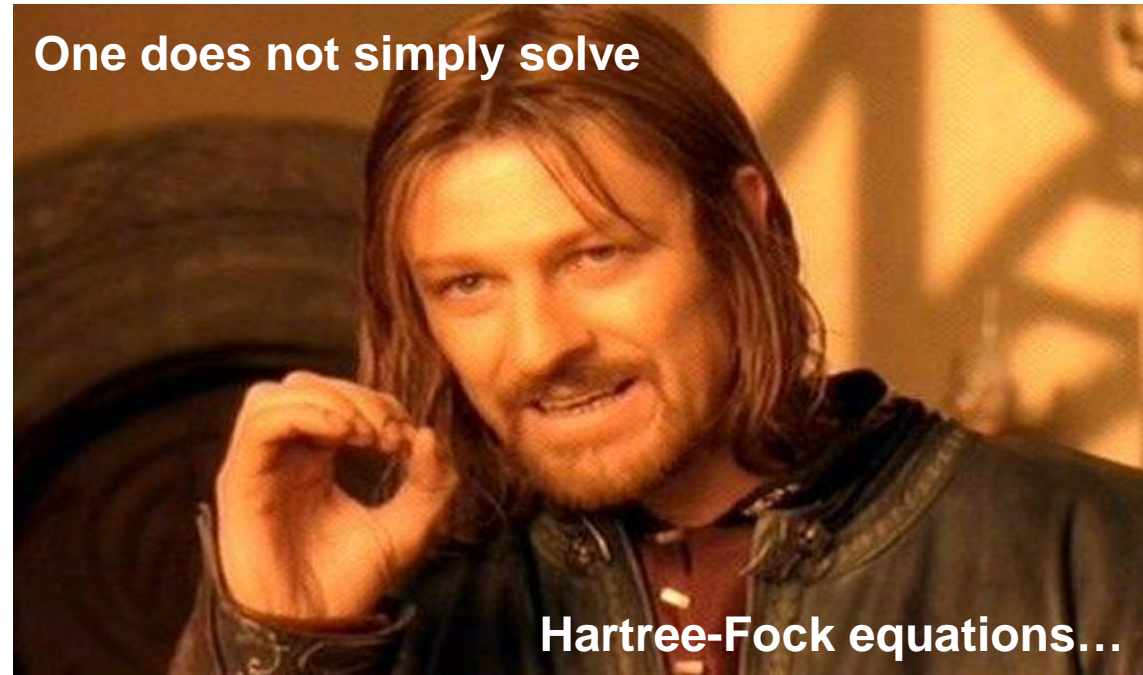
W końcu!

A teraz interpretacja 😊



www.demotywatory.pl

One does not simply solve



Hartree-Fock equations...

Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

1. Współczynniki c_i – czyli postać orbitali molekularnych

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

2. Energię każdego orbitalu

$$\hat{F}(\mathbf{e})\varphi_N(\mathbf{e}) = \epsilon_N \varphi_N(\mathbf{e})$$

1&2. Konfiguracja elektronowa cząsteczki chemicznej

Obsadzamy poziomy energetyczne od poziomu o najniższej energii pamiętając o zakazie Pauliego oraz regule Hunda

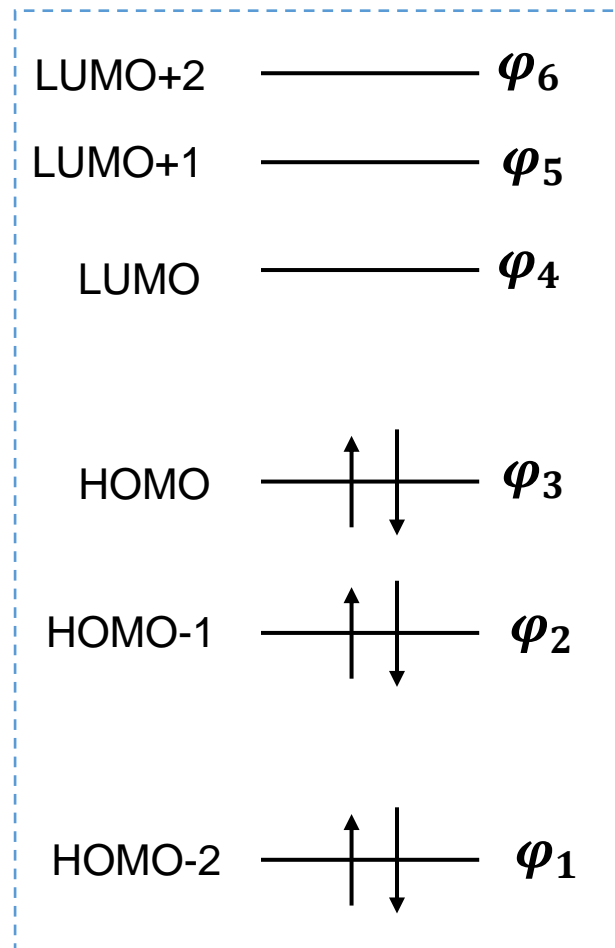
Orbitale graniczne

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

Najwyższy obsadzony orbital molekularny

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

Najniższy nieobsadzony orbital molekularny



Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

1. Współczynniki c_i – czyli postać orbitali molekularnych

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

2. Energię każdego orbitalu

$$\hat{F}(\mathbf{e})\varphi_N(\mathbf{e}) = \epsilon_N \varphi_N(\mathbf{e})$$

1&2. Konfiguracja elektronowa cząsteczki chemicznej

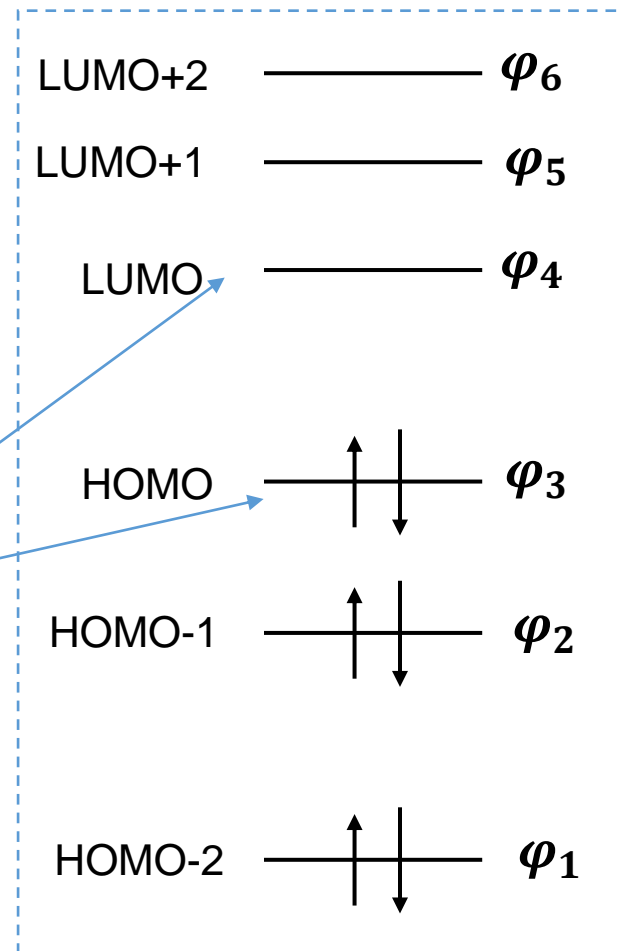
Twierdzenia Koopmansa

Energia jonizacji

$$\sim -E(\text{HOMO})$$

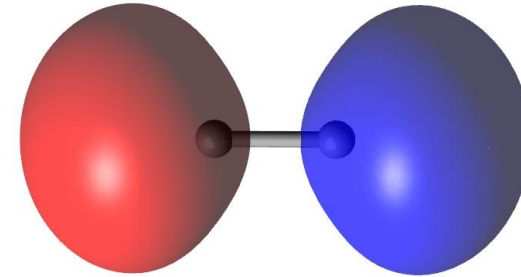
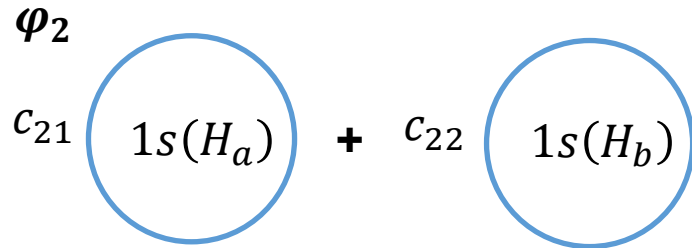
Energia powinowactwa elektronowego

$$\sim -E(\text{LUMO})$$

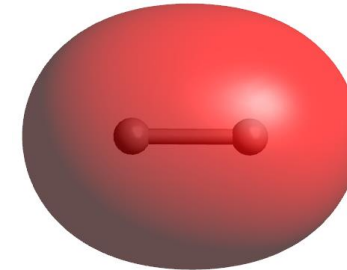
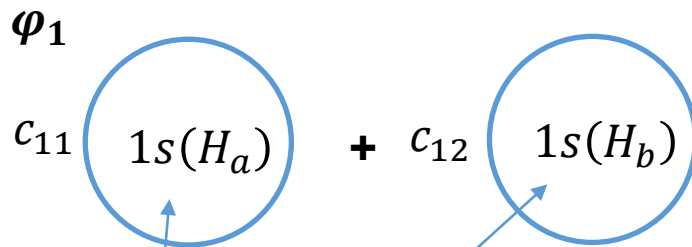


Orbitale molekularne

Cząsteczka H₂



$\varphi_2 \quad \varepsilon_2$



$\varphi_1 \quad \varepsilon_1$

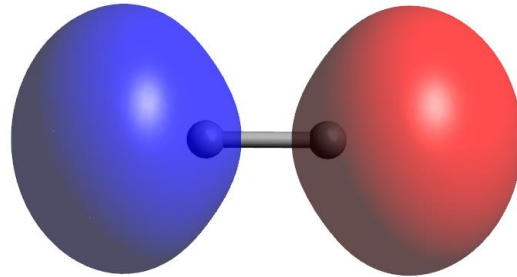
$$\hat{F}\varphi_2 = \varepsilon_2\varphi_2$$
$$\hat{F}\varphi_1 = \varepsilon_1\varphi_1$$

Współczynniki
 c_i to konkretne
wartości liczbowe

$$1s(H): \quad \Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

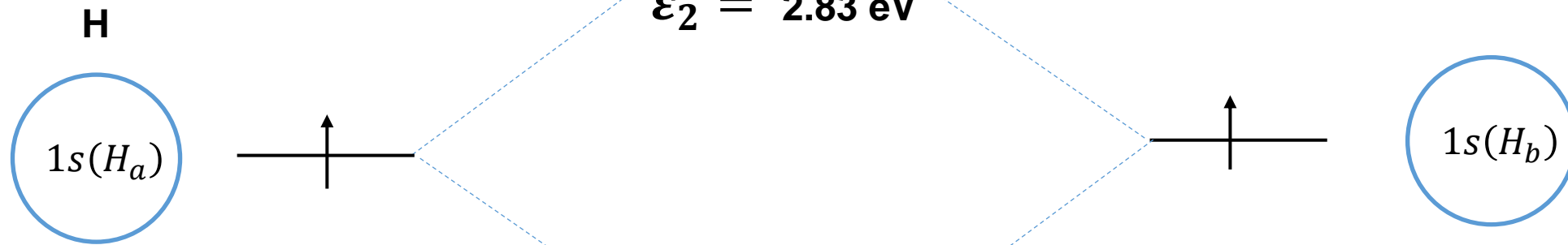
Wynik metody Hartree-Focka

Cząsteczka H₂



Orbital sigma antywiązący (σ^*)

$$\varphi_2 \equiv \sigma^*$$



$$\epsilon_2 = 2.83 \text{ eV}$$

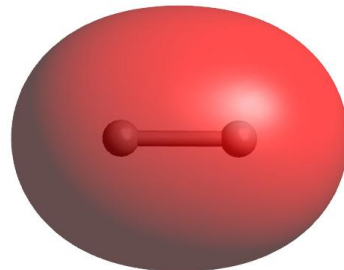
H

$1s(H_a)$

$1s(H_b)$

$$\epsilon_1 = -11.71 \text{ eV}$$

$$D_e = 4,75 \text{ eV} \quad d_{\text{H-H}} = 0,74 \text{ \AA}$$

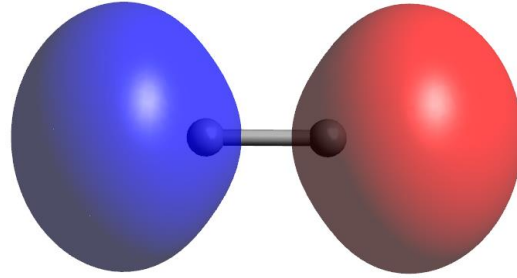


Orbital sigma wiążący (σ)

$$\varphi_1 \equiv \sigma$$

Wynik metody Hartree-Focka

Cząsteczka H_2^+



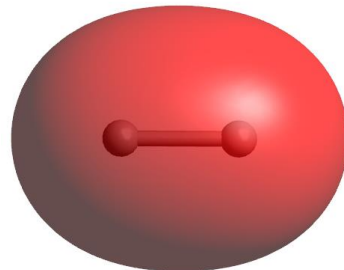
Orbital sigma antywiązący (σ^*)

$$\varphi_2 \equiv \sigma^*$$



$$D_e = 2,79 \text{ eV} \quad d_{H-H} = 1,06 \text{ \AA}$$

Do utworzenia wiązania chemicznego wystarczy 1 elektron.



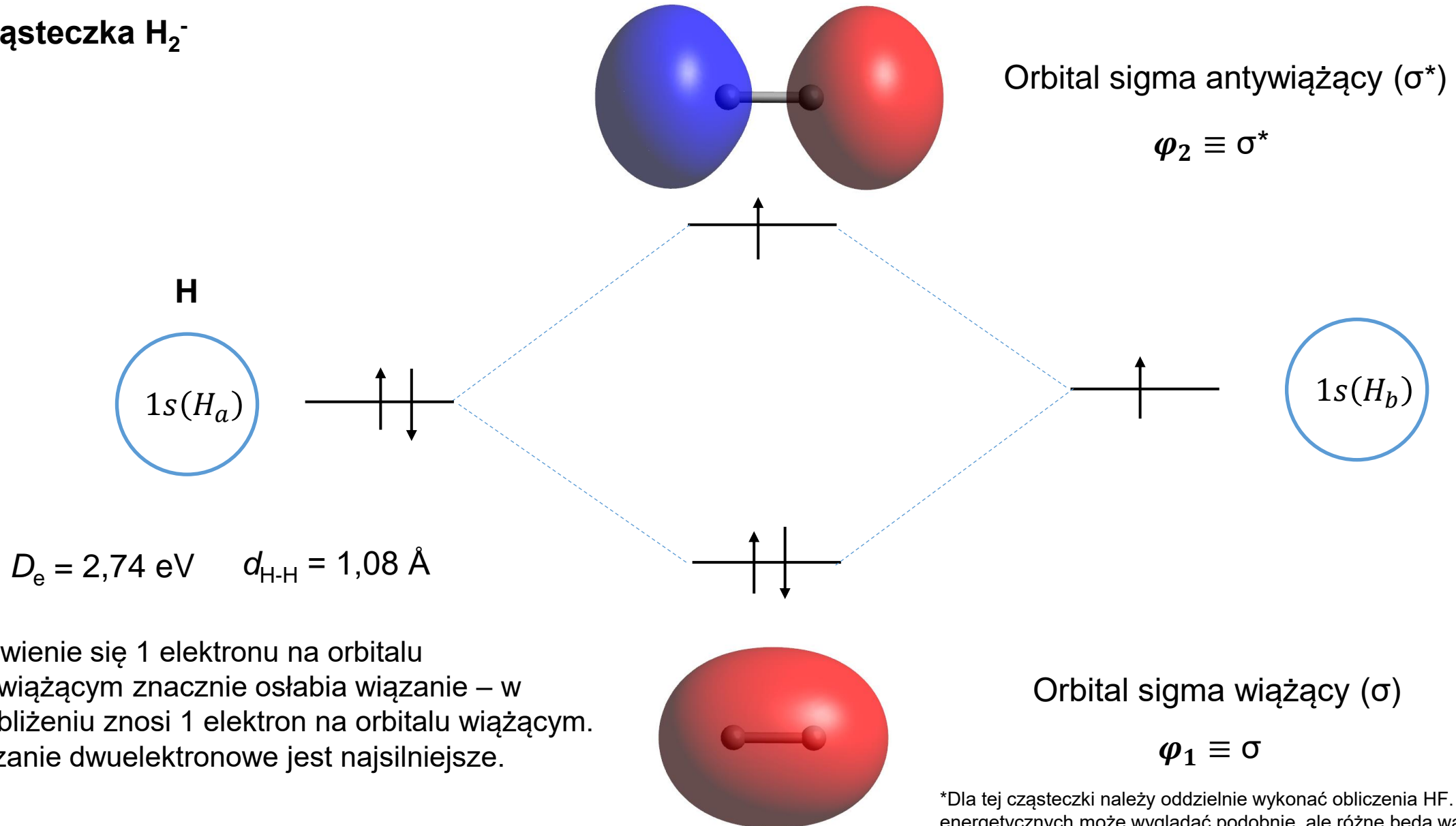
Orbital sigma wiążący (σ)

$$\varphi_1 \equiv \sigma$$

*Dla tej cząsteczki należy oddzielnie wykonać obliczenia HF. Schemat poziomów energetycznych może wyglądać podobnie, ale różne będą wartości energii orbitali.

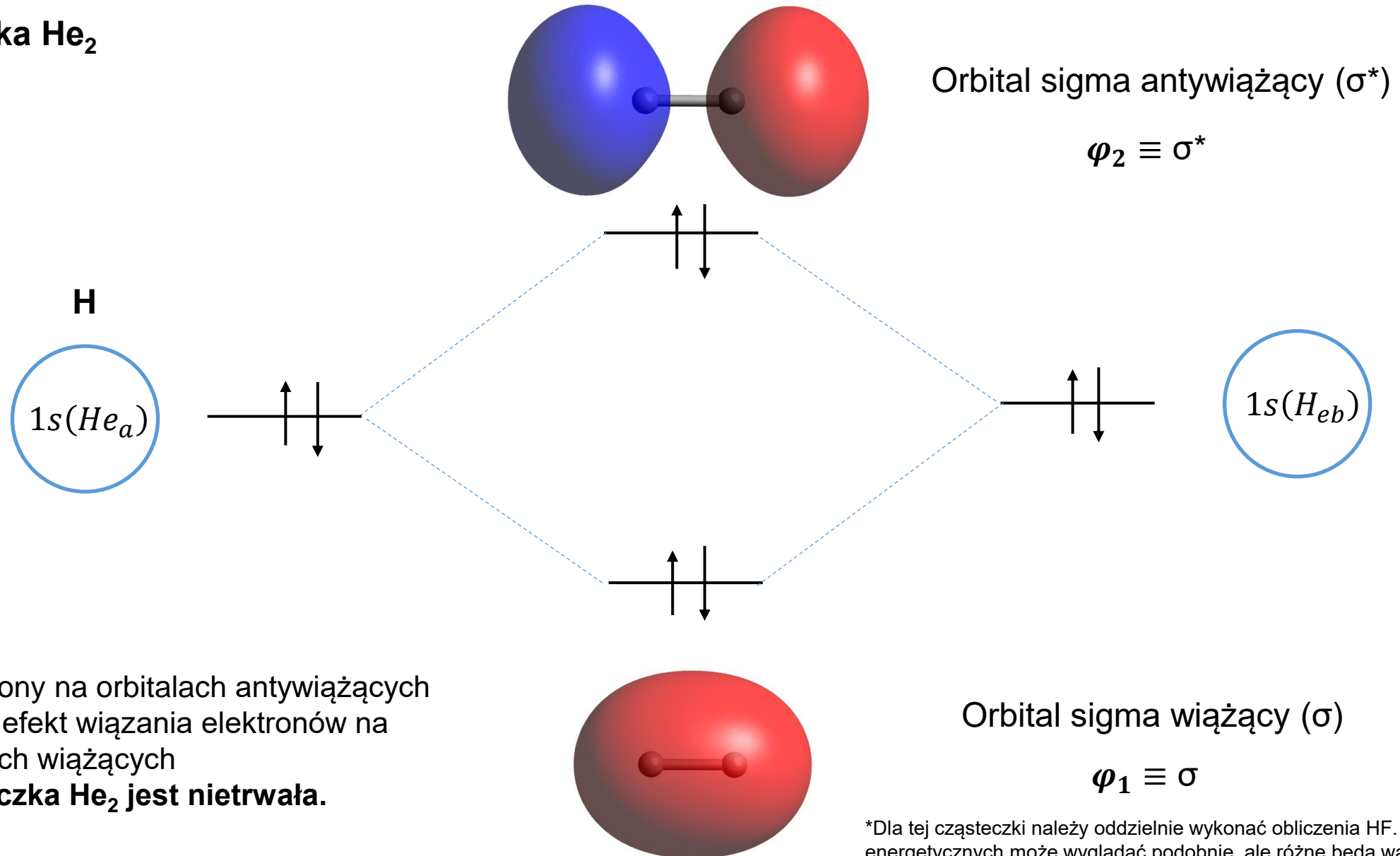
Wynik metody Hartree-Focka

Cząsteczka H_2^-



Wynik metody Hartree-Focka

Cząsteczka He₂

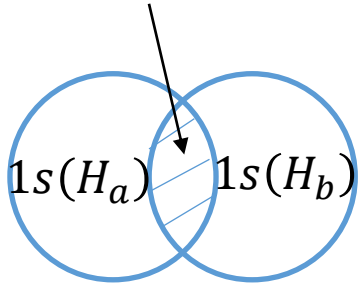


*Dla tej cząsteczki należy oddzielnie wykonać obliczenia HF. Schemat poziomów energetycznych może wyglądać podobnie, ale różne będą wartości energii orbitali.

Orbitale molekularne

Od czego jeszcze zależy siła wiązania?

$$S = \int 1s(H_a)1s(H_b)$$

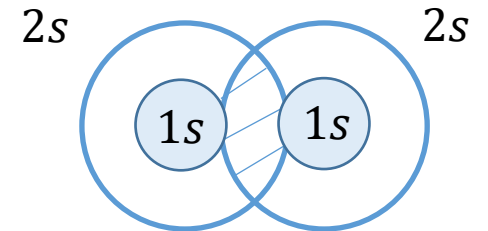


$$S \in < 0, 1 >$$

Całka nakrywania – część wspólna orbitali atomowych. Określa jak bardzo nakładają się orbitale atomowe tworząc orbital molekularny. Czym ta wielkość jest większa tym wiązanie staje się silniejsze.

Siła wiązania:

- Efektywność nakładania się orbitali atomowych (całka nakrywania)
- Zbliżona energia nakładających się orbitali
- Orbitale z powłok wewnętrznych bardzo słabo nakrywają się z orbitalami sąsiednich atomów i dlatego biorą bardzo mały udział w tworzeniu wiązań.



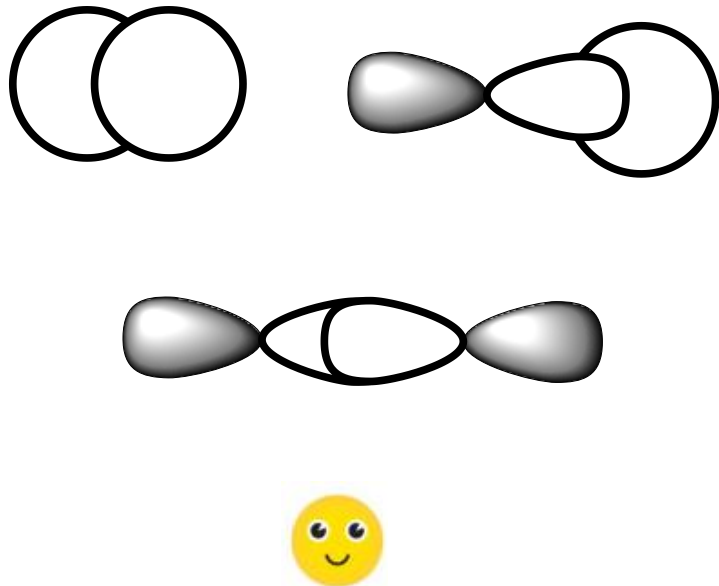
Orbitale molekularne

Siła wiązania:

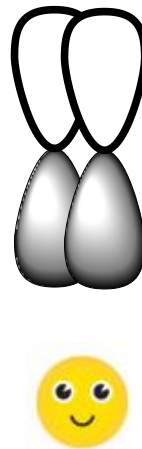
$$S = \int f(a)f(b)$$

- Efektywność nakładania się orbitali atomowych (całka nakrywania)
- Zbliżona energia nakładających się orbitali
- Orbitale z powłok wewnętrznych bardzo słabo nakrywają się z orbitalami sąsiednich atomów i dlatego biorą bardzo mały udział w tworzeniu wiązań.

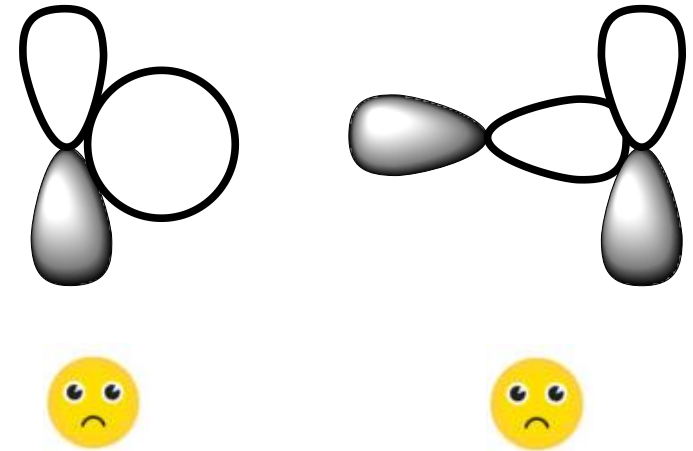
Wiązanie σ



Wiązanie π

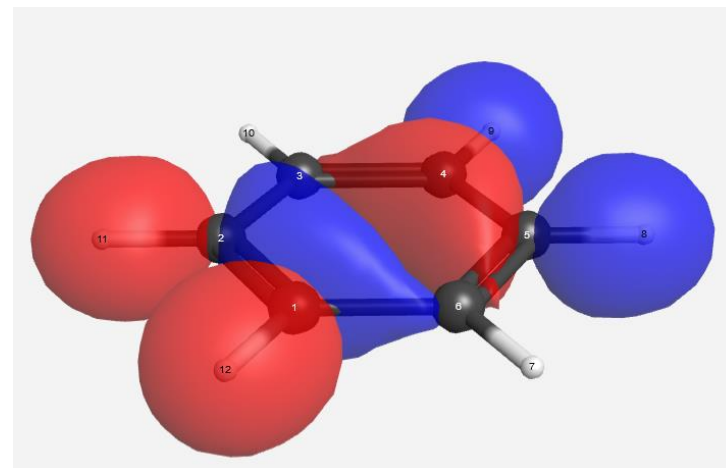
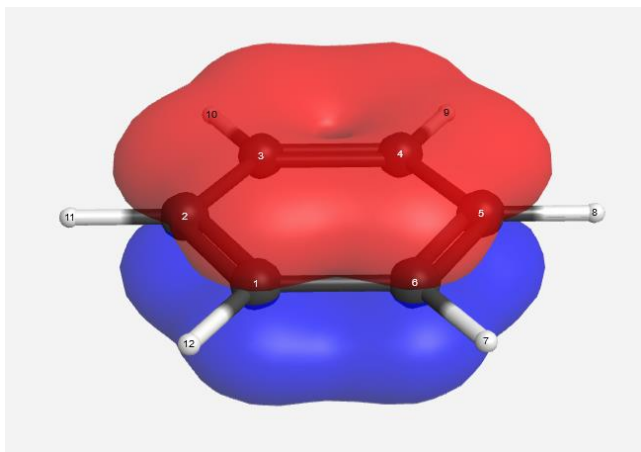


Mała efektywność nakładania się orbitali



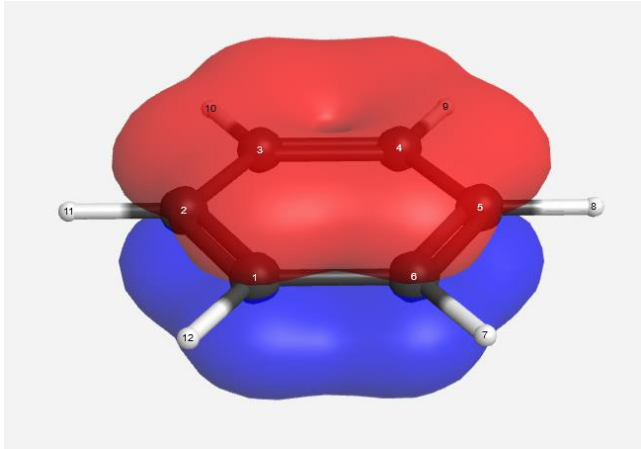
Orbitale molekularne- cząsteczka wieloatomowa

Przykładowe orbitale molekularne w cząsteczce benzenu

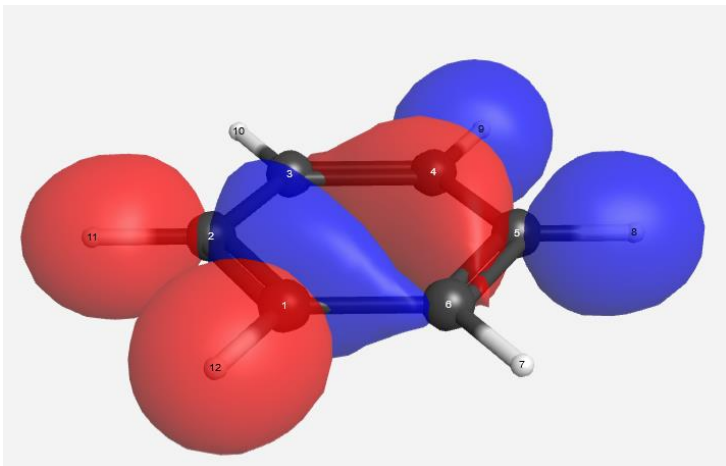
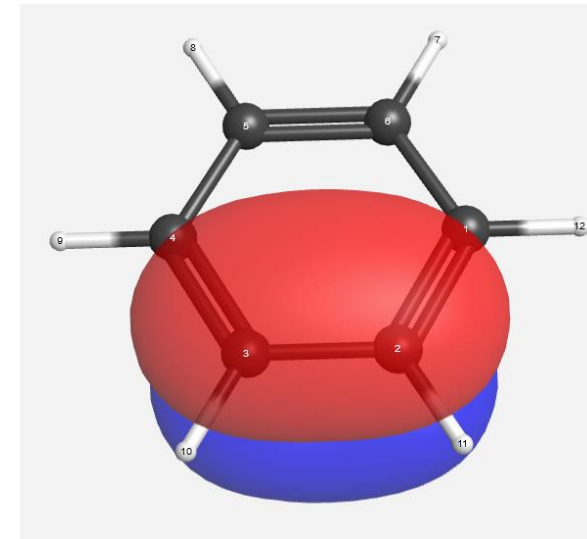


Orbitale uzyskiwane metodą HF są **orbitalami zdelokalizowanymi** – każdy atom uczestniczy w ich tworzeniu – rozciągają się na całą cząsteczkę. Przez to następują trudności w opisie poszczególnych wiązań (nie można przyporządkować ich poszczególnym wiązaniom – tak jak się tego uczyliśmy do tej pory). Trudno jest je interpretować. Natomiast dosyć dobrze pokazują delokalizację elektronów π . Schemat poziomów energetycznych jest również istotny przy interpretacji zjawisk spektroskopowych (absorpcji i emisji promieniowania).

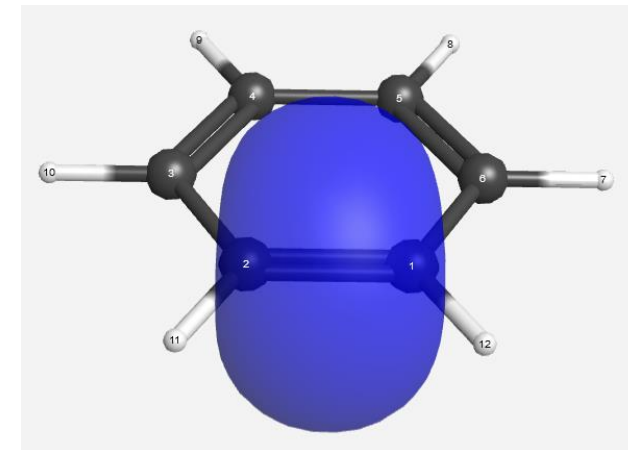
Orbitale molekularne- cząsteczka wieloatomowa



Lokalizacja orbitali



Orbitale zdelokalizowane



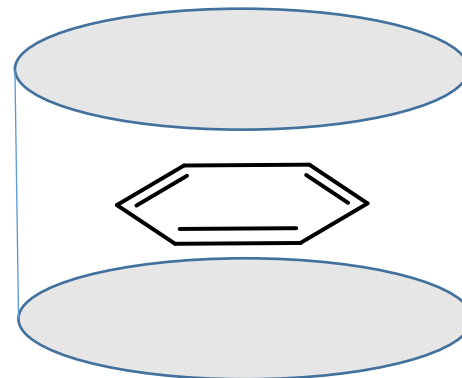
Orbitale zlokalizowane

Lokalizacja orbitali molekularnych

Zlokalizowanych orbitali molekularnych nie można znaleźć korzystając z metody HF. Wynikiem metody HF mogą być tylko orbitale zdelokalizowane. Dlatego należy najpierw wykonać obliczenia metodą HF, a potem dokonać procedury lokalizacji orbitali.

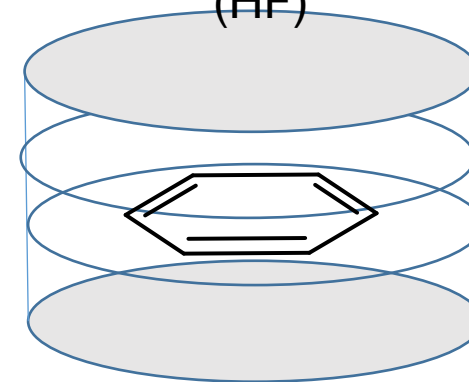


Gęstość elektronowa

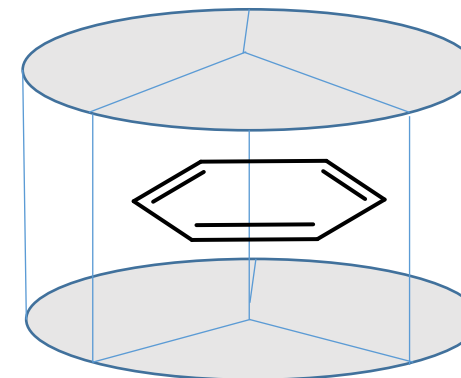


„Tort”

Orbitale zdelokalizowane (HF)



Orbitale zlokalizowane



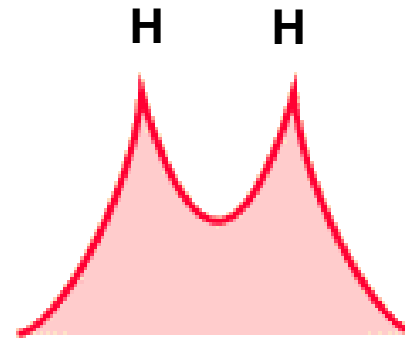
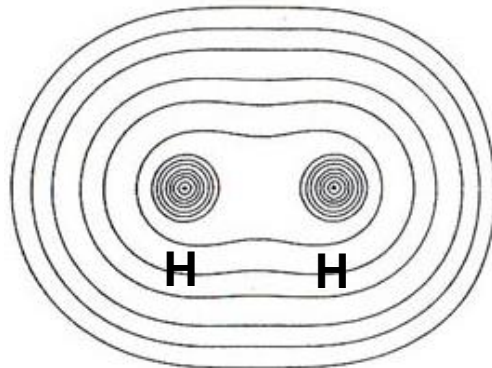
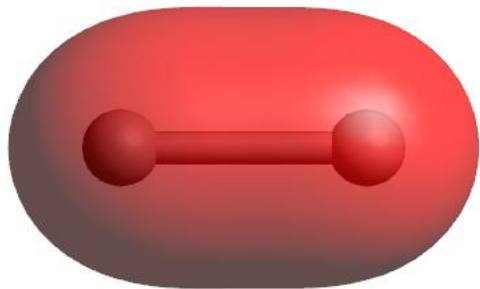
Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

3. Elektronową funkcję falową opisującą stan wszystkich elektronów oraz rozkład gęstości elektronowej.

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

Cząsteczka H_2

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



Rozkład gęstości elektronowej
w cząsteczce chemicznej

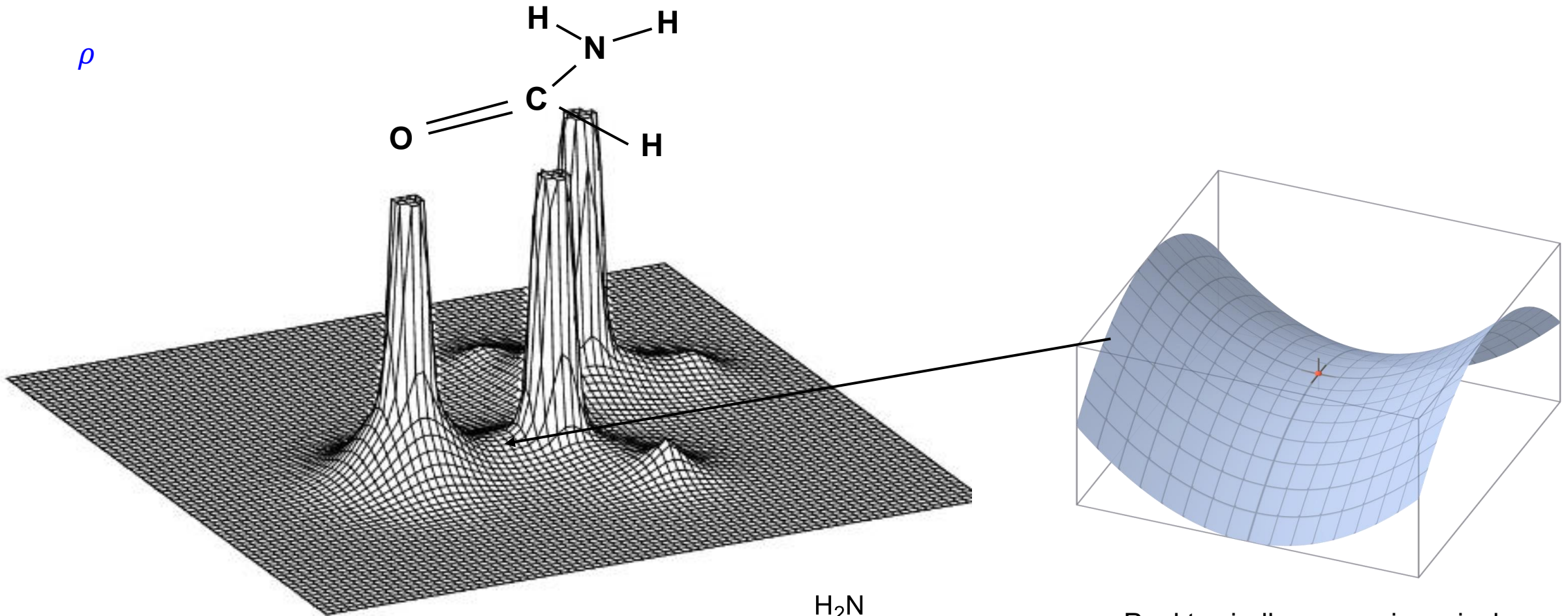
$$\rho = |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})|^2$$

Wynik metody Hartree-Focka

Przykłady na laboratoriach!

Gęstość elektronowa – analiza topologiczna

ρ



Gęstość elektronowa w cząsteczce formamidu

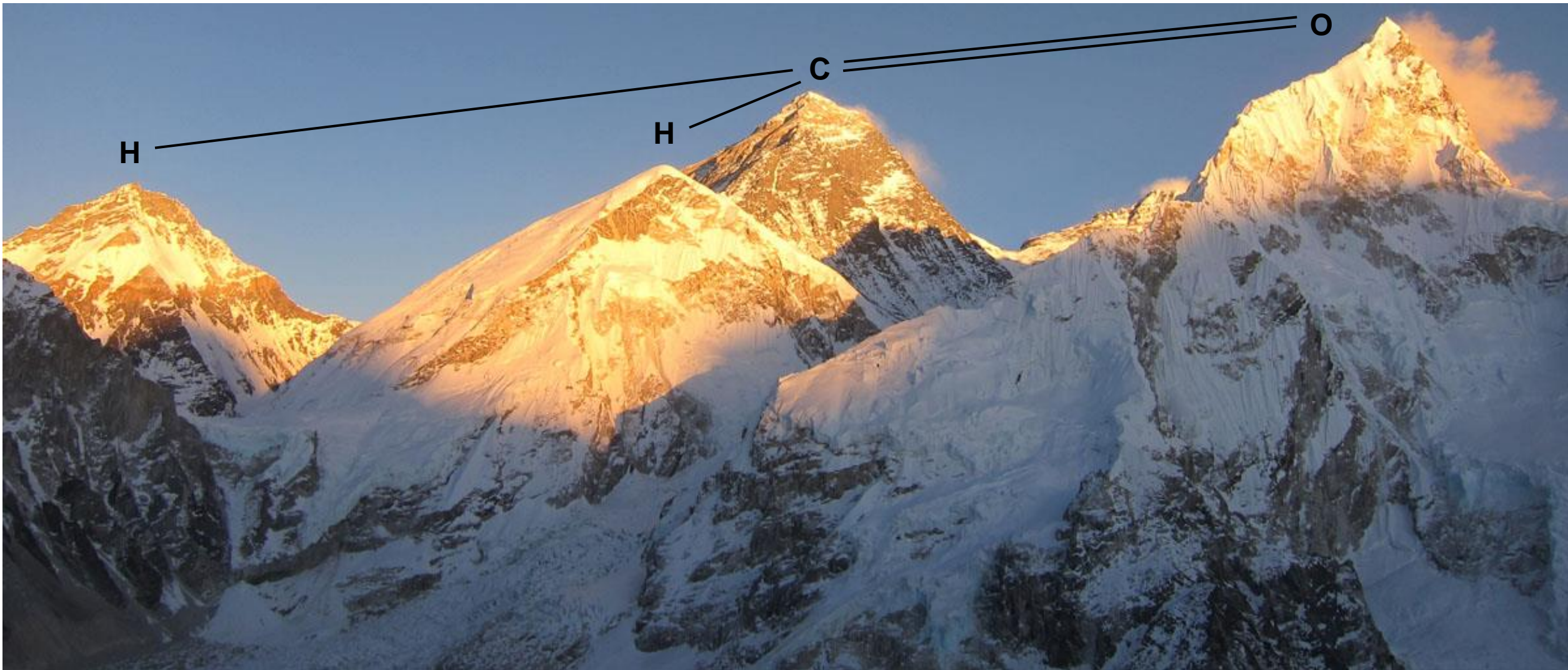
Maksyma gęstości w pobliżu jąder atomowych

Punkty siodłowe na wiązaniach

Gęstość elektronową możemy zobaczyć eksperymentalnie – więcej na zajęciach z krystalografii (sem. V)

Wynik metody Hartree-Focka

Gęstość elektronowa – analiza topologiczna



Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

4. Energia elektronowa

(dla danych położeń jąder atomowych)

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

Składa się na nią energia kinetyczna elektronu, energia oddziaływania wszystkich elektronów ze wszystkimi jądrami oraz energia oddziaływania elektronów z elektronami

Na końcu dodaje się jeszcze udział energii oddziaływania jąder atomowych między sobą. Programy komputerowe robią to automatycznie.

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

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

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

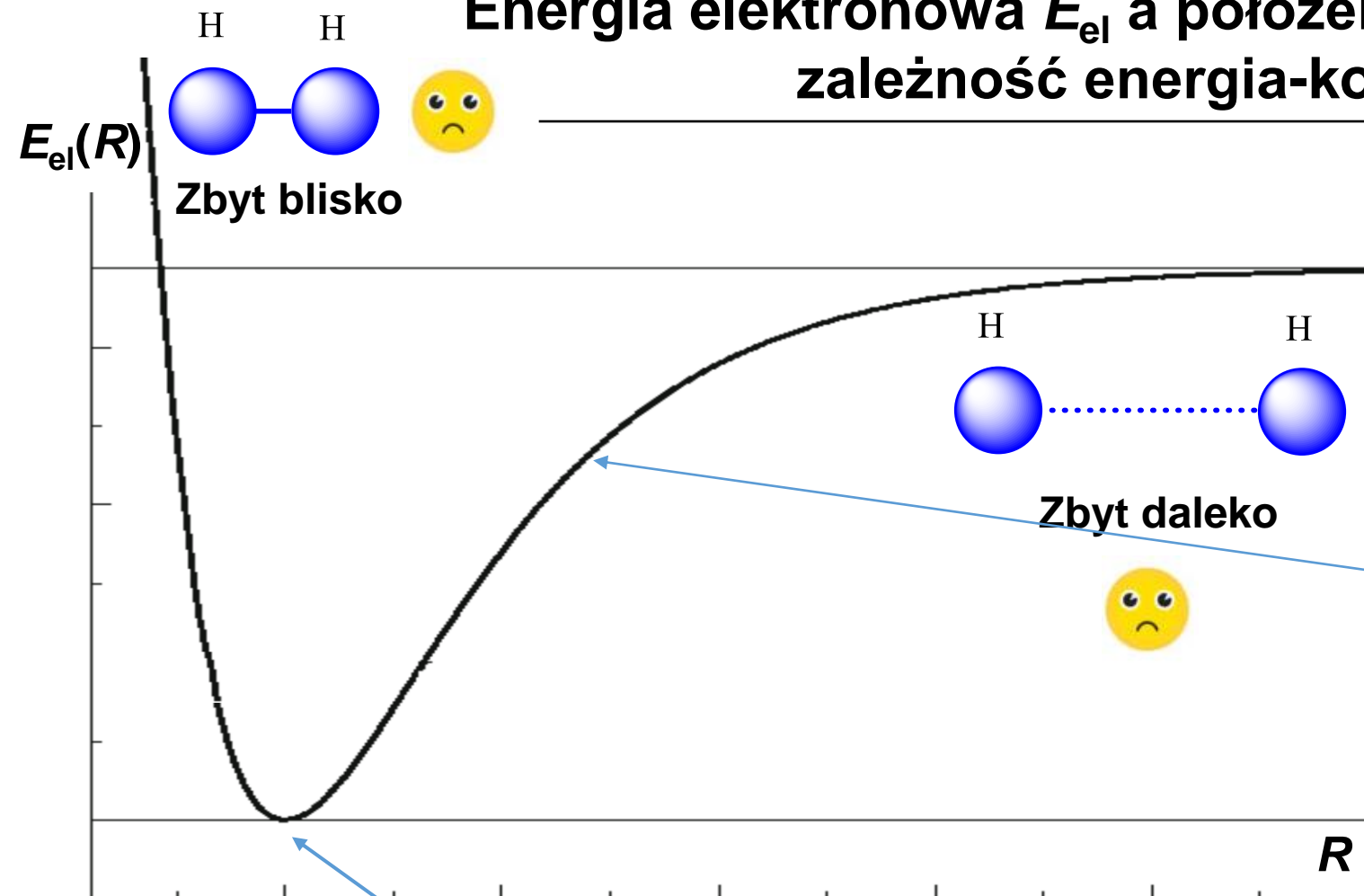
$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \Delta_e + \hat{V}_{je} + \hat{V}_{ee}$$

ORCA:

```

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

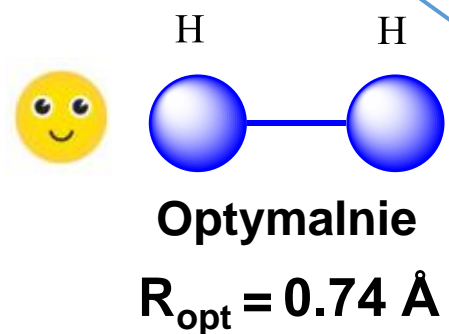

Energia elektronowa E_{el} a położenie jąder atomowych R zależność energia-konformacja



Elektronowe równanie Schrödingera

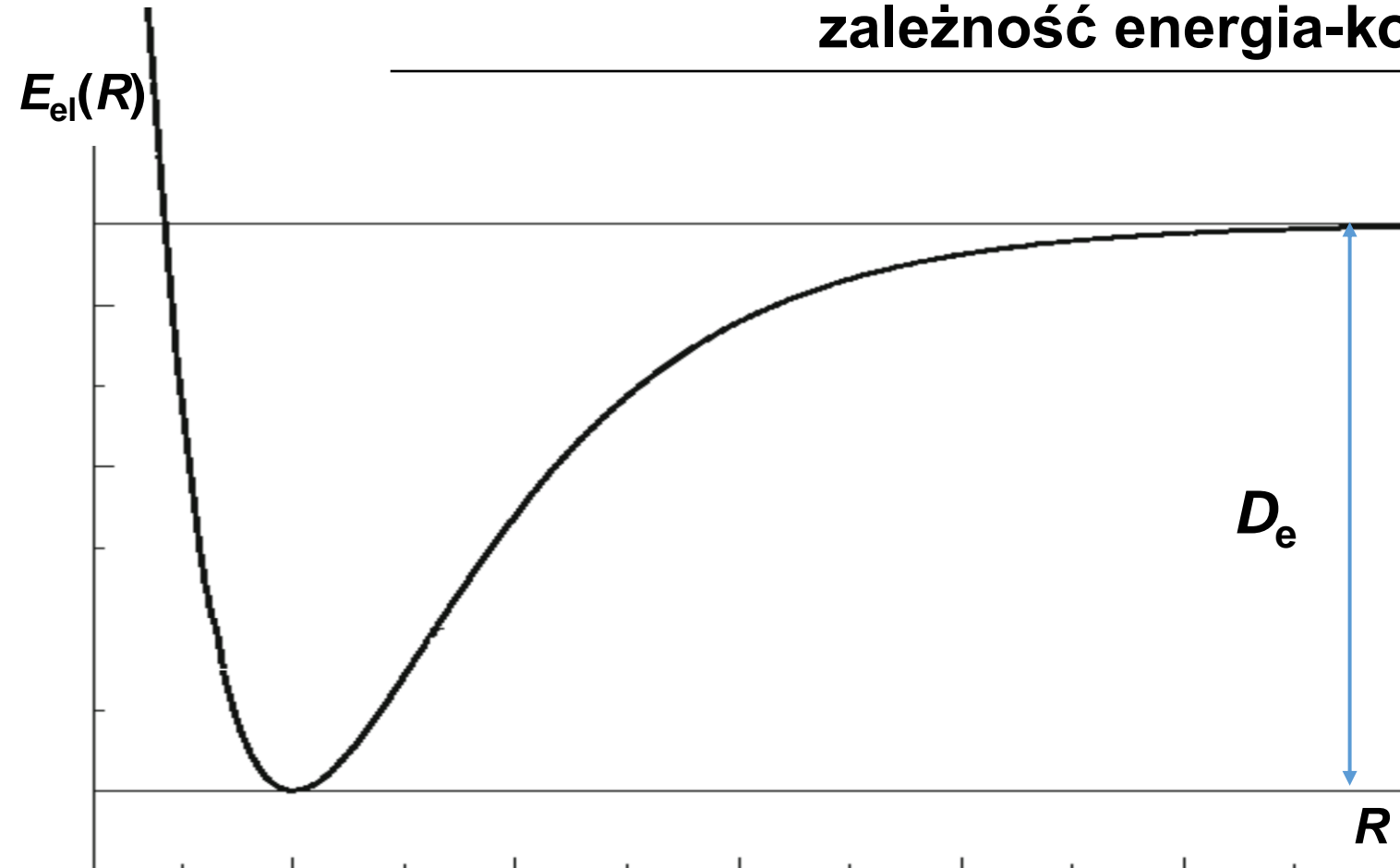
Prowadzi nas do poznania energii elektronowej dla jednego określonego położenia jąder atomowych

Aby dostać zależność energii elektronowej od położenia jąder atomowych $E_{el}(R)$, należy rozwiązać elektronowe równanie Schrödingera dla każdej odległości pomiędzy atomami wodoru (R), a w ogólnym przypadku dla każdego położenia atomu w przestrzeni w cząsteczce chemicznej.



Położenie równowagowe jąder atomowych (geometria optymalna, minimum energetyczne) – najbardziej stabilna konformacja (forma) cząsteczki. **Jeśli myślimy o cząsteczce, to właśnie myślimy o jej geometrii optymalnej (równowagowej).**

Energia elektronowa E_{el} a położenie jąder atomowych R zależność energia-konformacja



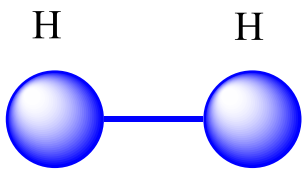
Zależność $E_{el}(R)$ dla wiązań chemicznych dana jest zwykle w postaci numerycznej, ale można ją przybliżyć krzywą Morse'a

$$E_{el}(R) = D_e(1 - e^{a(R-R_{opt})})^2$$

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad \begin{array}{l} k - \text{stała siłowa wiązania} \\ \text{Kontroluje szerokość studni} \end{array}$$

Lub potencjałem Lenarda-Jonsa (12-6)

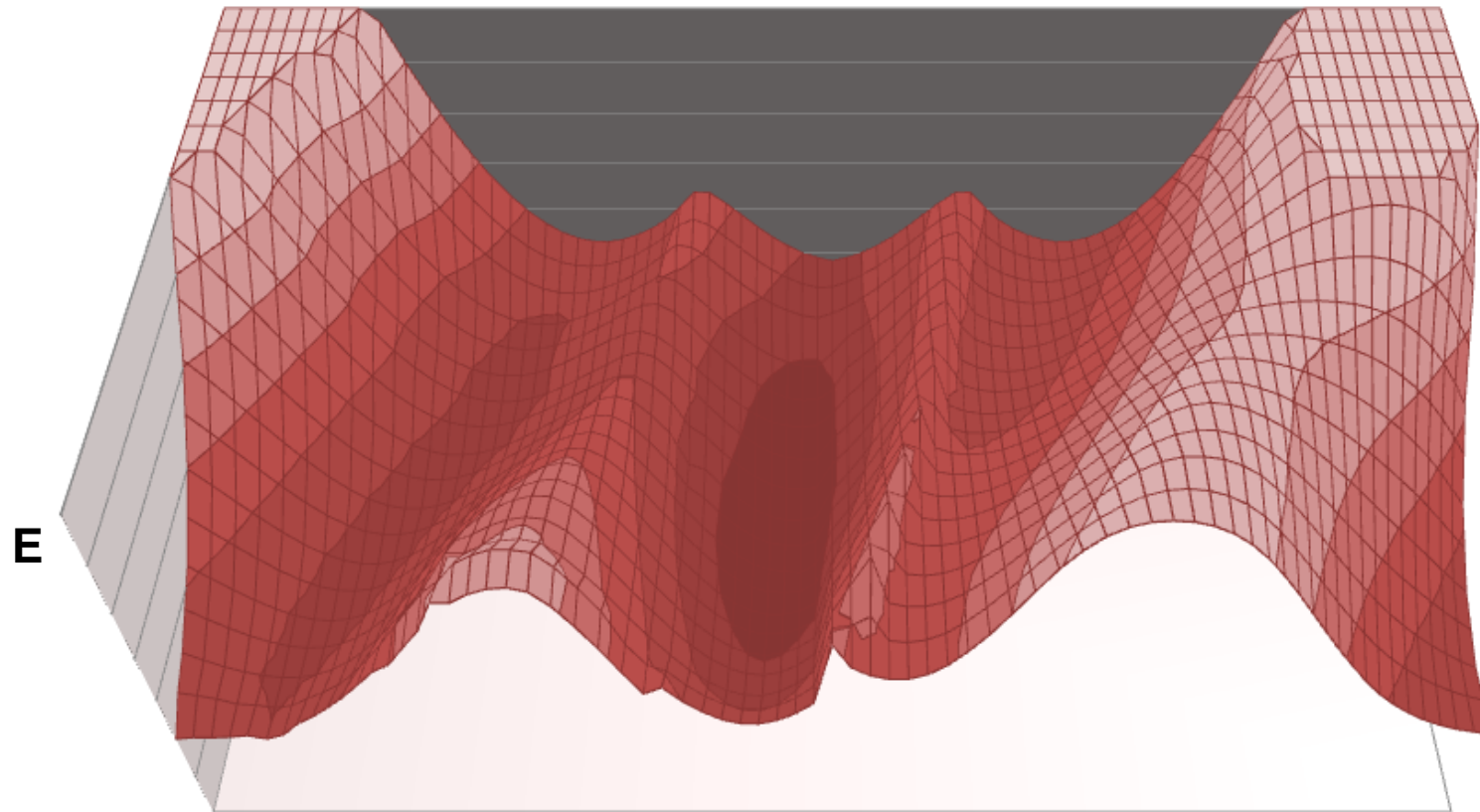
$$E_{el}(R) = D_e \left(\left(\frac{R_{opt}}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{opt}}{R} \right)^6 \right)$$



Położenie równowagowe jąder atomowych
(geometria optymalna)

$$R_{opt} = 0.74 \text{ \AA}$$

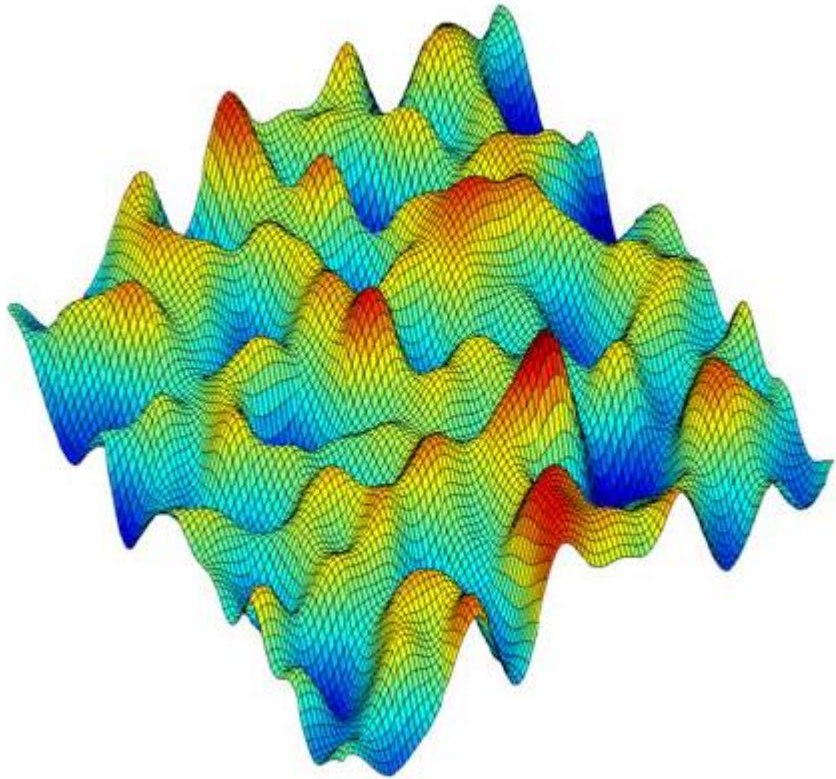
Energia elektronowa E_e a położenie jąder atomowych R zależność energia-konformacja



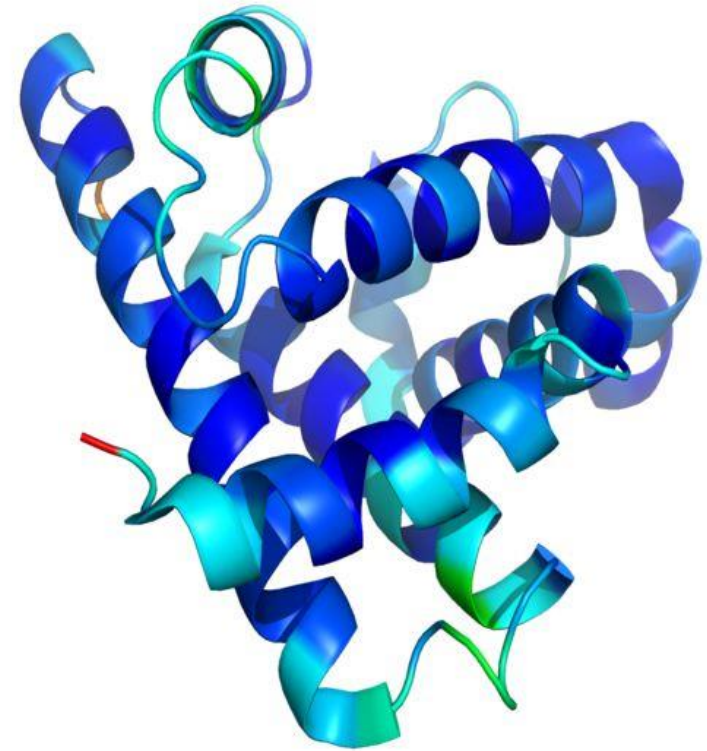
W cząsteczkach parametrów geometrycznych jest wiele
– mamy wtedy do czynienia z hiperpowierzchnią
potencjału w wielowymiarowej przestrzeni

Energia elektronowa E_{el} a położenie jąder atomowych R

zależność energia-konformacja

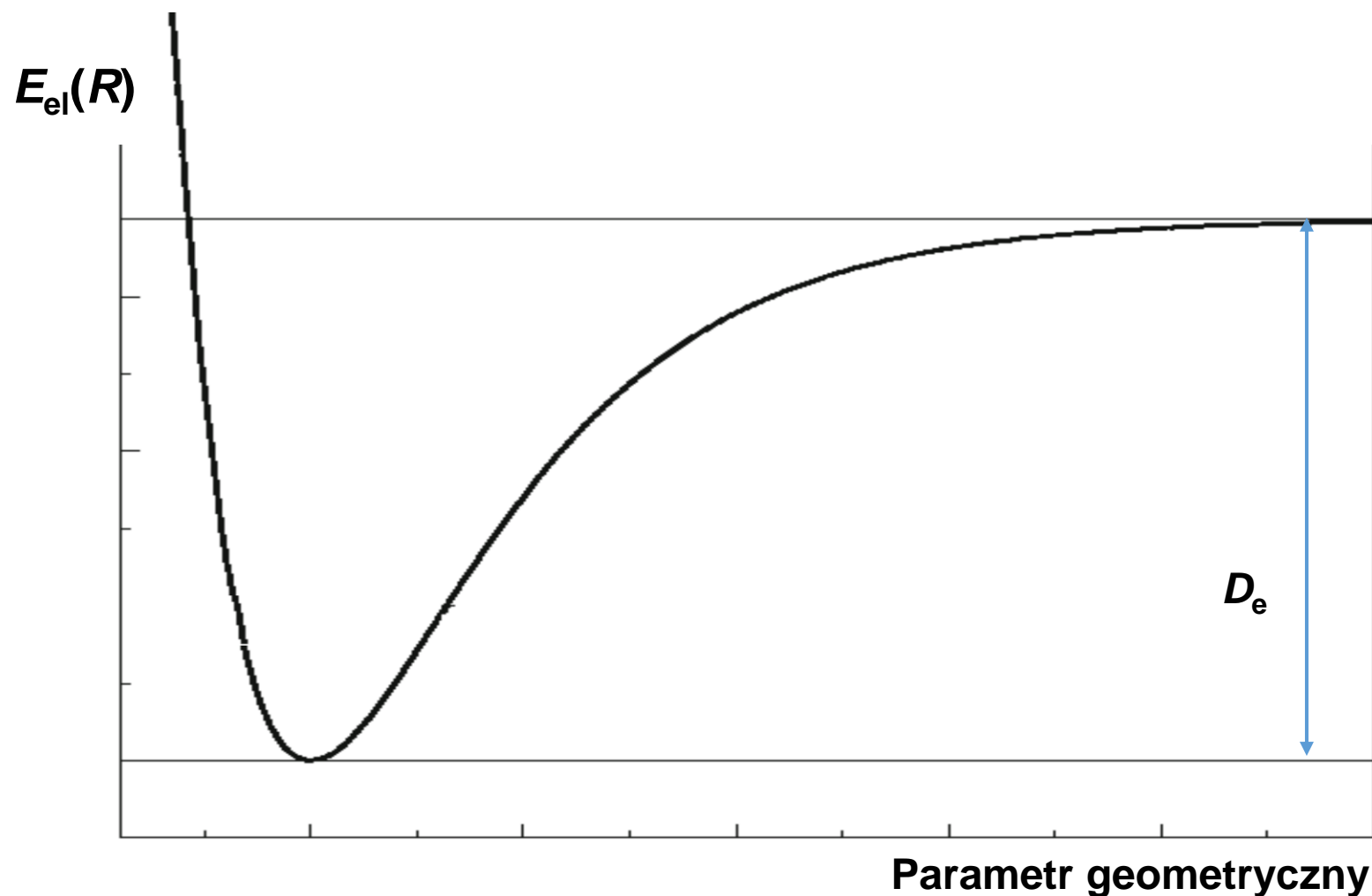


Czym więcej stopni swobody konformacyjnej – tym więcej minimów na hiperpowierzchni potencjału. Jest zatem wiele możliwych konformacji – jedna z nich reprezentuje minimum globalne – najbardziej stabilną konformację związku



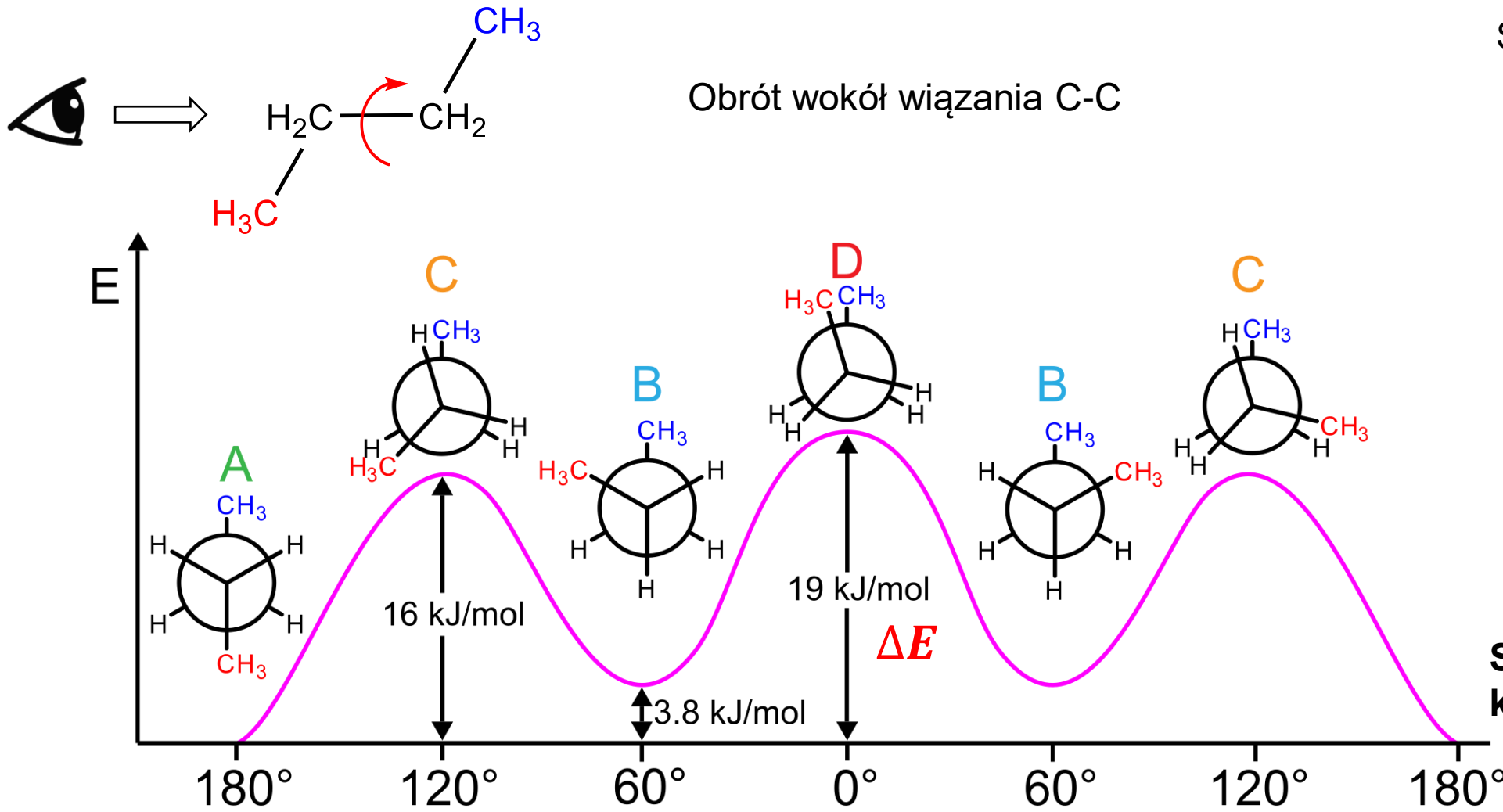
Cząsteczki białek i polimerów posiadają tysiące możliwych konformacji. Czy przy zwijaniu białka powstaje najbardziej stabilna forma (o najbardziej stabilnej konformacji – minimum globalne) – niekoniecznie. To w znacznym stopniu zależy od tego jak to białko się zwija (jaka jest droga) oraz jaka jest kinetyka tego procesu.

Energia elektronowa E_{el} a położenie jąder atomowych R zależność energia-konformacja



Upraszcza się to do jednego wymiaru (uogólniając zmiany wszystkich parametrów w cząsteczce do 1 wymiaru)

Energia elektronowa E_{el} a położenie jąder atomowych R zależność energia-konformacja



Stałą szybkości procesu
zmiany konformacji

$$k = Ae^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Równanie Arrheniusa

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

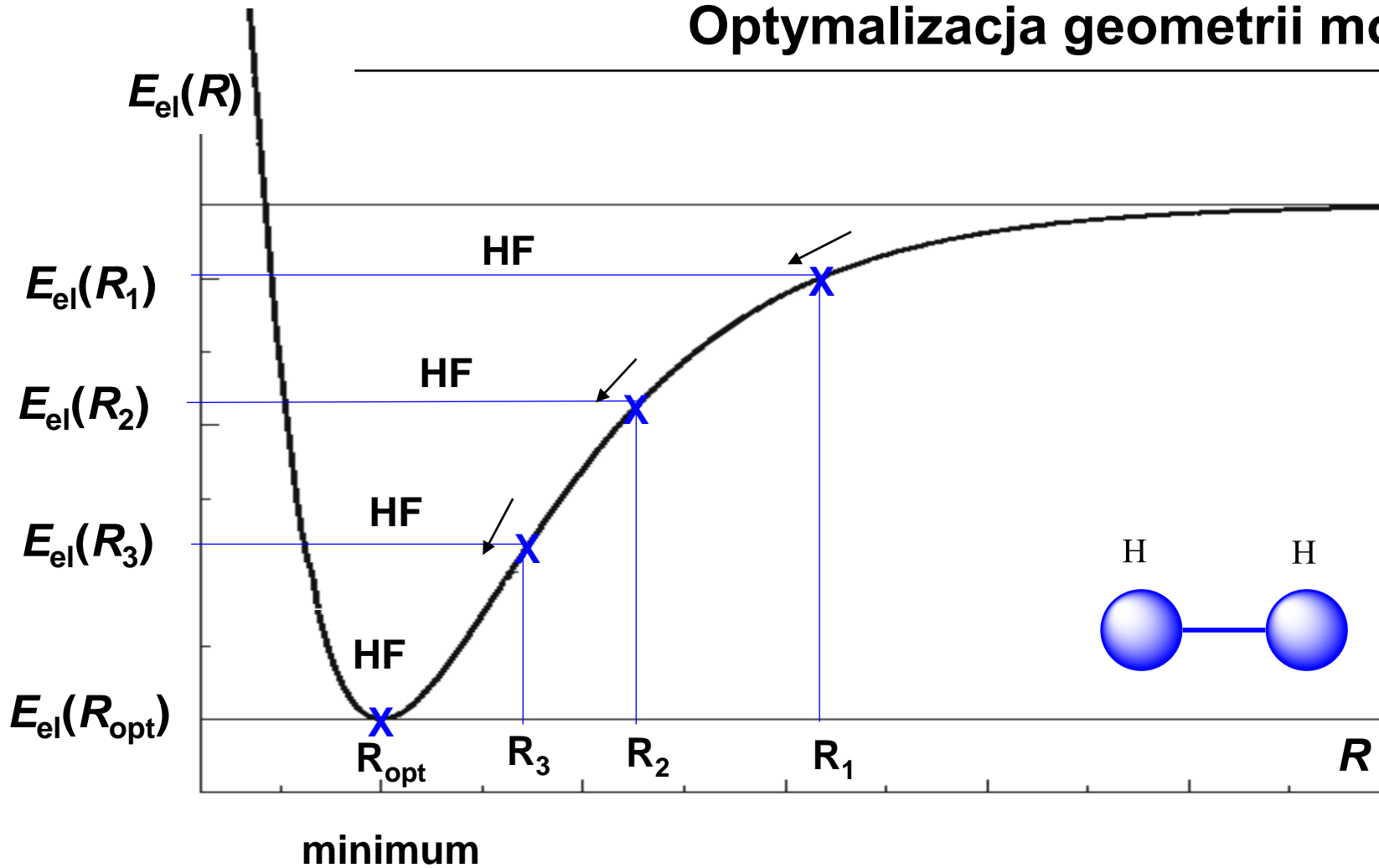
Równanie Eyringa

Skan
konformacji

Zwykle rozważamy zależność konformacji molekuly tylko od 1 parametru

Więcej informacji na laboratoriach!

Optymalizacja geometrii molekuly



Jeśli geometria nie jest optymalna, atomy molekuly doświadczają działania siły

$$F(R) = \frac{dE_{el}(R)}{dR}$$

$$F(R_{opt}) = 0$$

Każdorazowo (dla każdej nowej geometrii - R) rozwiązywane jest elektronowe r. Schrödingera aby uzyskać wartość energii elektronowej $E_{el}(R)$

Rady dla przyszłych chemików obliczeniowców:
Zawsze optymalizuj geometrię molekuly! (chyba że masz konkretny powód aby tego nie robić)

ORCA (opcja opt):

SCF CONVERGENCE

Last Energy change ... -5.8506e-010 Tolerance : 1.0000e-008

[Więcej informacji na laboratoriach!](#)

Wynik metody Hartree-Focka

Przykłady na laboratoriach!

Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

5. Rozkład ładunku w cząsteczce

ORCA

MULLIKEN ATOMIC CHARGES

0 H: **0.00000**
 1 H: **-0.00000**
 Sum of atomic charges: 0.0000000

Całkowanie wokół atomu, którego wyznaczamy ładunek

$$P = \sum_N \int \varphi_N^2 = 2 \sum_N c_N^2$$

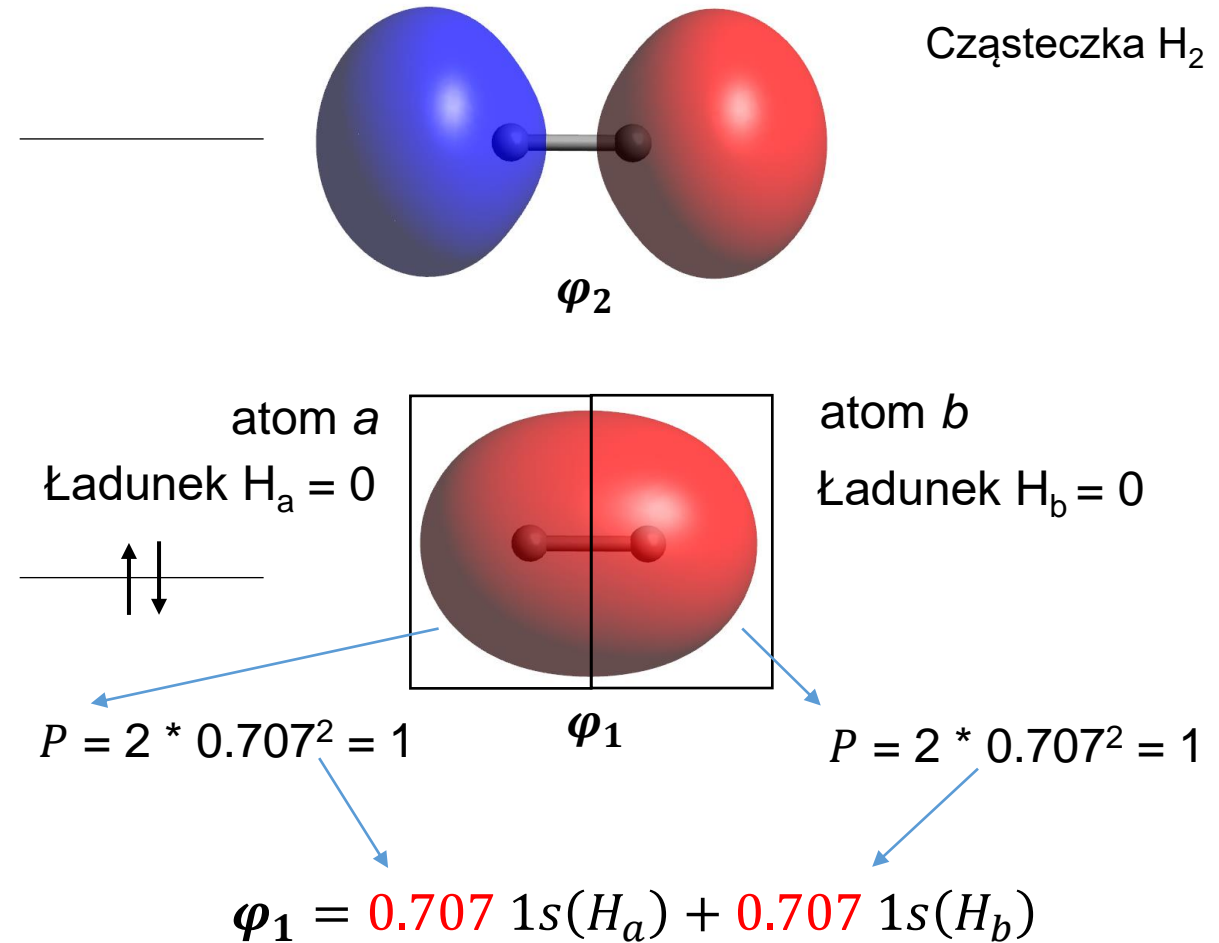
P - populacja (ilość elektronów danego atomu)

atom a:

$$P = 2 \int \varphi_1^2 = 2 \int (0.707 \, 1s(H_a) + 0.707 \, 1s(H_b))^2$$

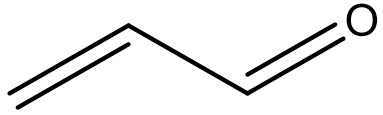
Całkujemy tylko wokół atomu a

$$P = 2 \int \underbrace{0.5}_{(0.707^2 = 0.5)} (1s(H_a))^2 + 2 \int \underbrace{1}_{0} (1s(H_a))(1s(H_b)) + 2 \int \underbrace{0.5}_{0} (1s(H_b))^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad P = 2 \cdot 0.707^2 = 1$$

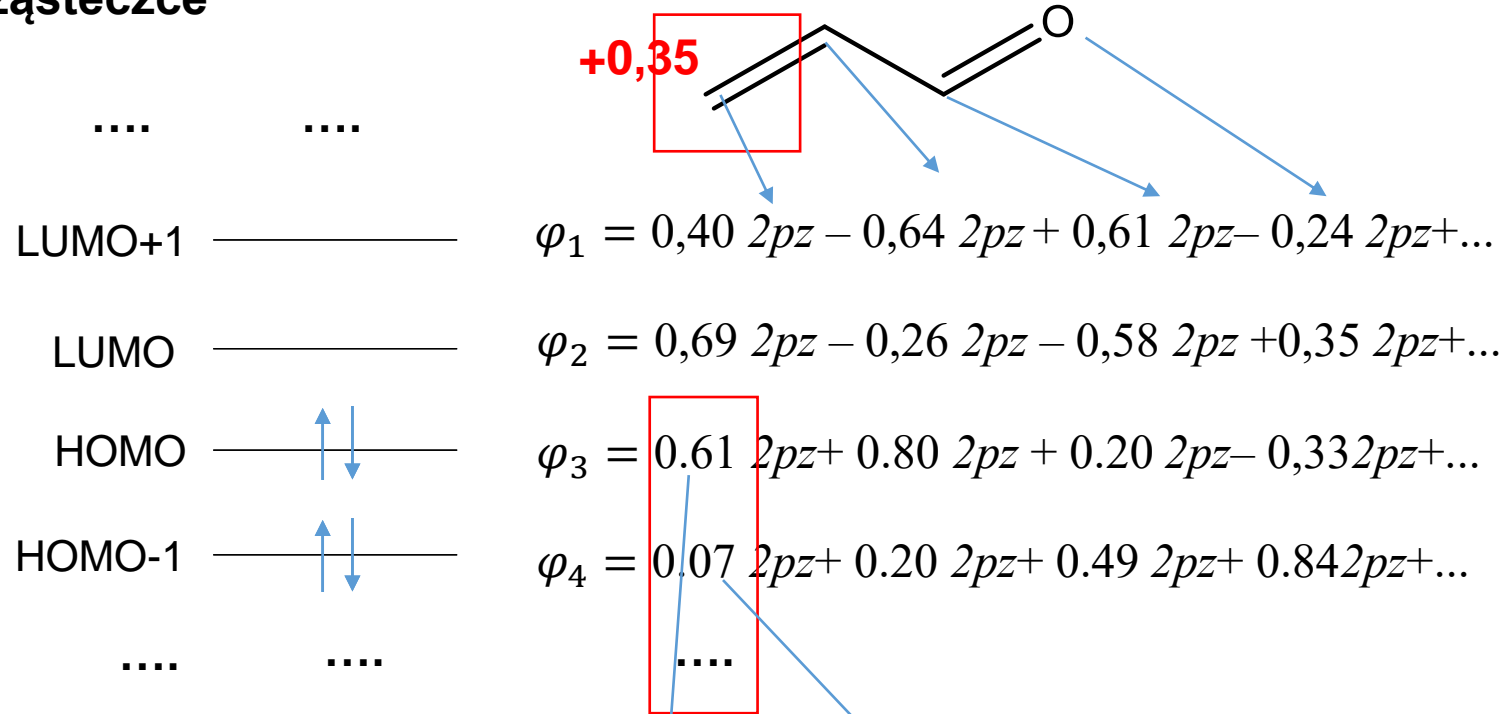


Wynik metody Hartree-Focka

5. Rozkład ładunku w cząsteczce



Akroleina



Całkowita ilość elektronów (populacja): $P = 2 * 0.61^2 + 2 * 0.07^2 + \dots = 5.65$

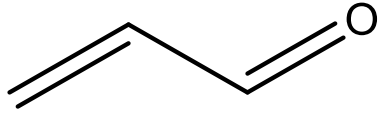
Ładunek: $6 - 5.65 = +0.35$

Ilość elektronów (N), jakie wnosi atom

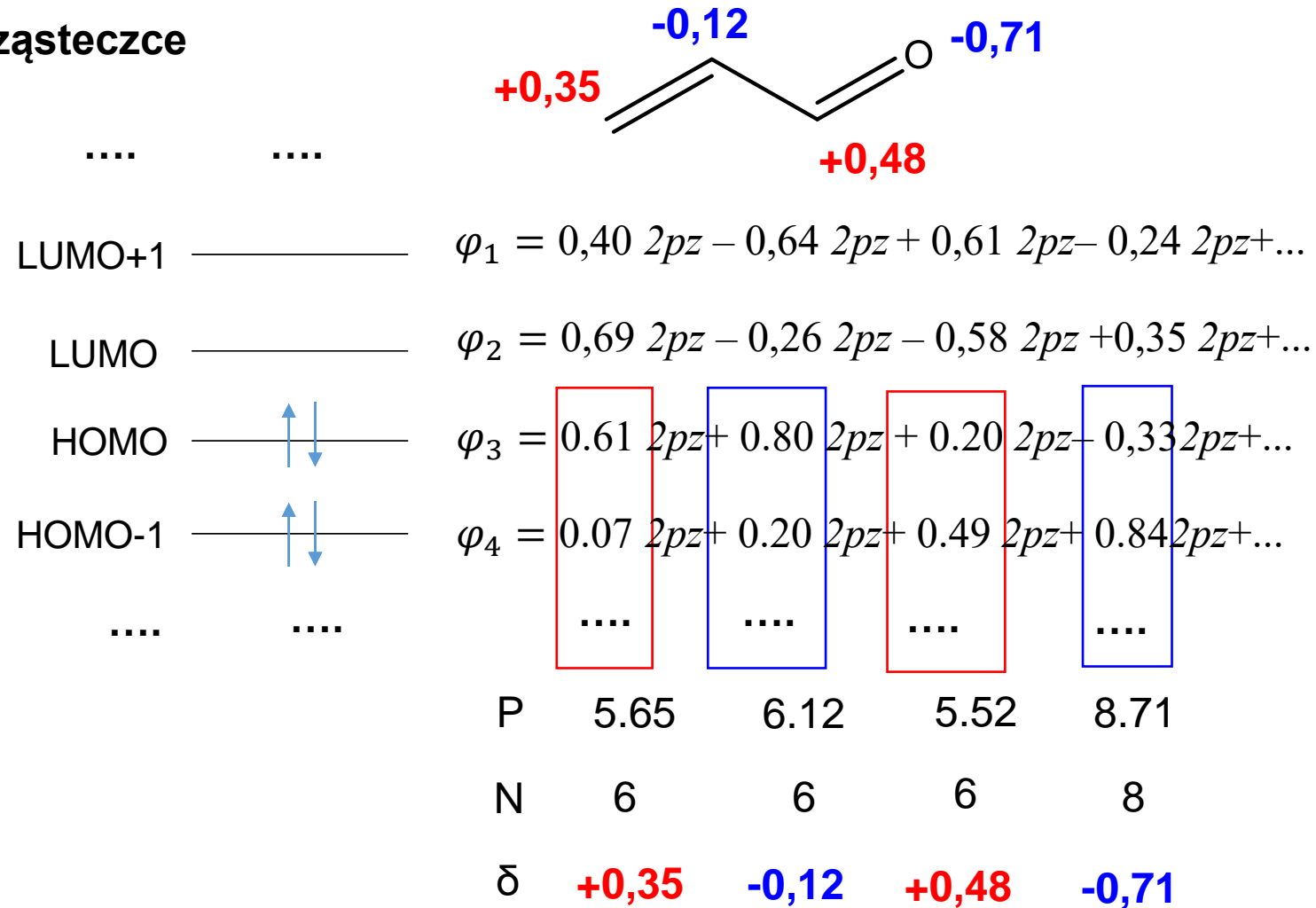
*Ustalenie wielkości ładunku atomów wchodzących w skład cząsteczki jest sprawą dosyć zawiłą i kontrowersyjną. Podstawowym problemem jest zdefiniowanie przestrzeni, która określa atom w cząsteczce. Ładunek uzyskiwany z populacji orbitali (tzw. ładunek Mullikena) niezbyt dobrze odzwierciedla właściwości molekuly. Ale istnieje szereg innych (lepszyc) metod obliczania ładunku atomowego w cząsteczce chemicznej – np. metoda QTAIM, metoda wyznaczania ładunków Voronoi

Wynik metody Hartree-Focka

5. Rozkład ładunku w cząsteczce

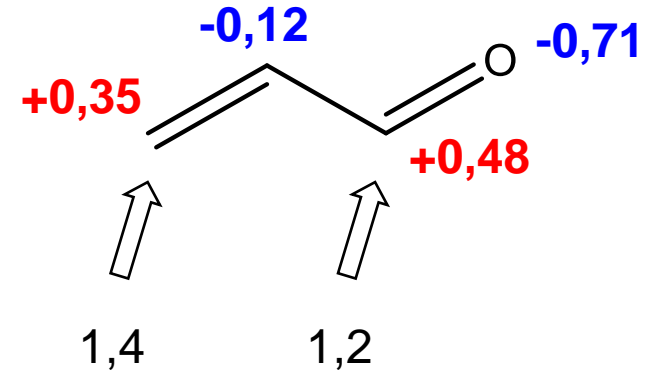


Akroleina



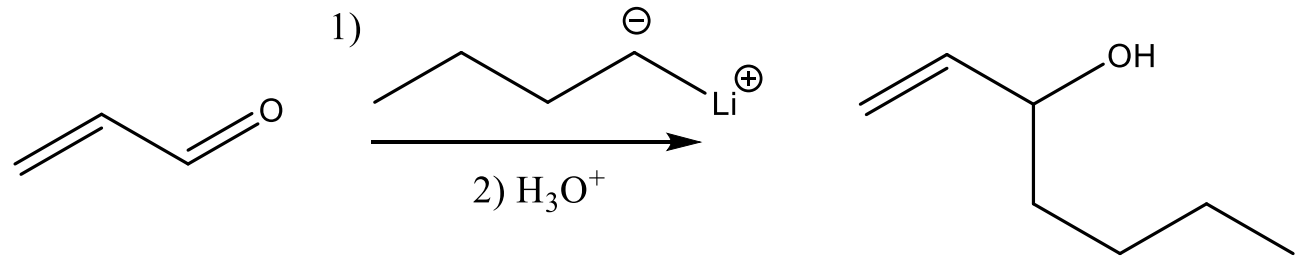
*Ustalenie wielkości ładunku atomów wchodzących w skład cząsteczki jest sprawą dosyć zawiłą i kontrowersyjną. Podstawowym problemem jest zdefiniowanie przestrzeni, która określa atom w cząsteczce. Ładunek uzyskiwany z populacji orbitali (tzw. ładunek Mullikena) niezbyt dobrze odzwierciedla właściwości molekuly. Ale istnieje szereg innych (lepszyc) metod obliczania ładunku atomowego w cząsteczce chemicznej – np. metoda QTAIM, metoda wyznaczania ładunków Voronoi

5. Rozkład ładunku w cząsteczce

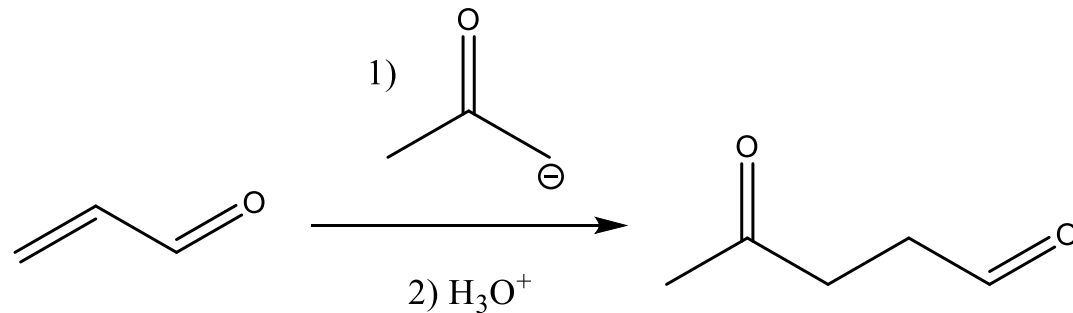


Reaktywność:

Addycja 1,2:



Addycja 1,4 (addycja Michaela):



Ładunki Mullikena

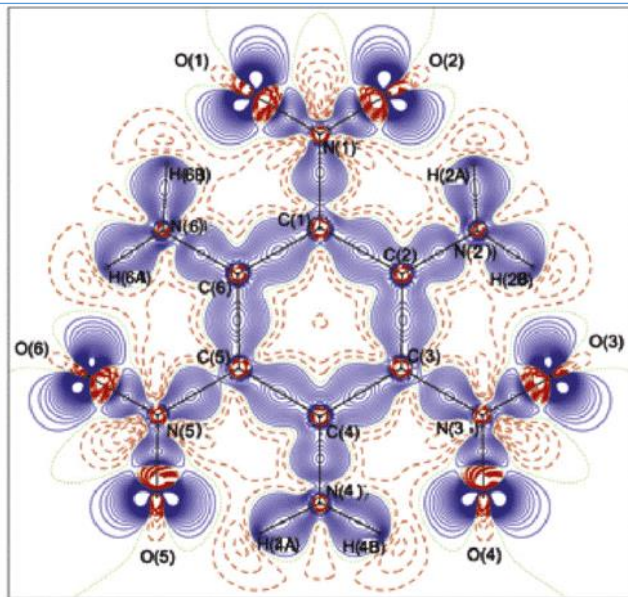
$$P = \sum_N \int_A \phi_N^2 = 2 \sum_N c_N^2$$

P - populacja
(ilość elektronów danego atomu)

Wynikający z populacji obsadzenia orbitali

Ładunki Voronoi

Obliczane jako różnica gęstości elektronowych pomiędzy rzeczywistą molekułą a molekułą złożoną z nieoddziałujących atomów (jest to gęstość deformacyjna)



Gęstość deformacyjna molekuły

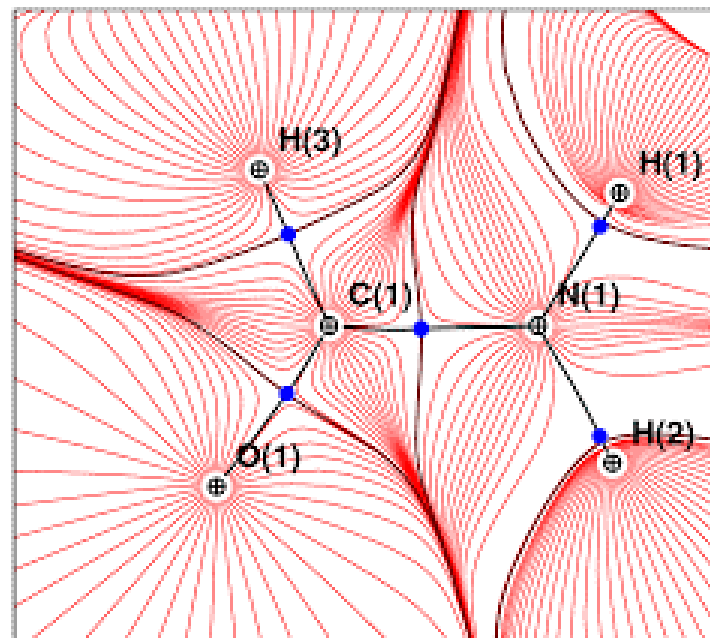
Ładunki AIM

QTAIM – Quantum Theory of Atom in Molecule

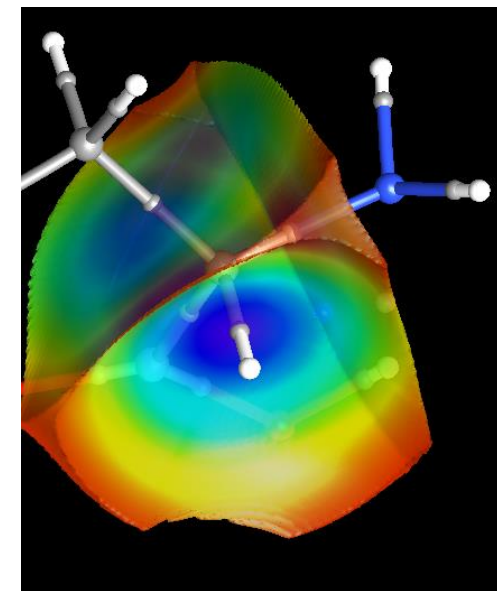
(Richard F.W. Bader)

Jak wygląda atom w cząsteczce?

Jak zdefiniować gdzie kończy się jeden atom a zaczyna następny?

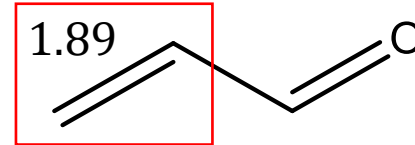


Baseny atomowe



Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

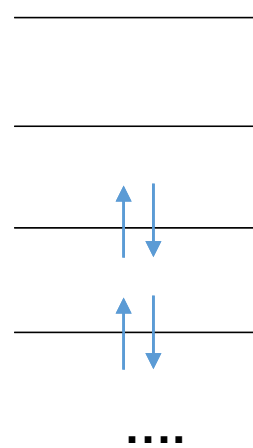
6. Rząd wiązania chemicznego



ORCA

Mayer bond orders larger than 0.1
B(O-C , 1-C): **1.8913**

$$R = \sum_N \int_{AB} \varphi_N^2 = \sum_N c_{NA} c_{NB}$$

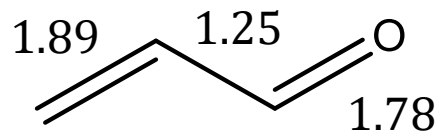


$$\varphi_1 = 0,40 p_z - 0,64 p_z + 0,61 p_z - 0,24 p_z + \dots$$

$$\varphi_2 = 0,69 p_z - 0,26 p_z - 0,58 p_z + 0,35 p_z + \dots$$

$$\varphi_3 = 0,61 p_z + 0,80 p_z + 0,20 p_z - 0,33 p_z + \dots$$

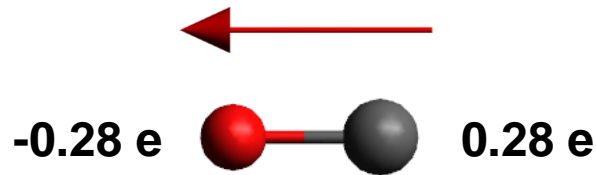
$$\varphi_4 = 0,07 p_z + 0,20 p_z + 0,49 p_z + 0,84 p_z + \dots$$



$$\rho_{12} = 0,07 \cdot 0,20 + 0,61 \cdot 0,80 + \dots = 1,89$$

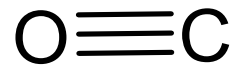
Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

7. Moment dipolowy



ORCA

DIPOLE MOMENT

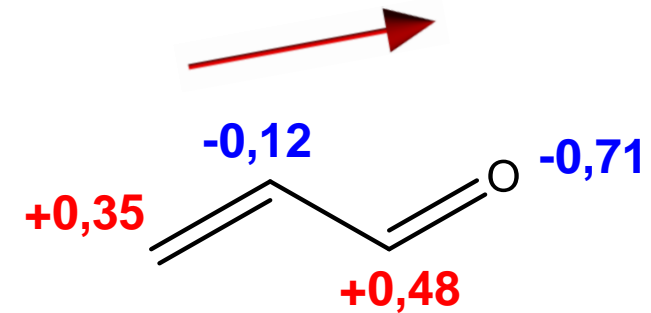


	X	Y	Z
Electronic contribution:	-0.11031	-0.00150	-0.00000
Nuclear contribution :	0.00706	0.00010	0.00000

Total Dipole Moment :	-0.10324	-0.00140	-0.00000

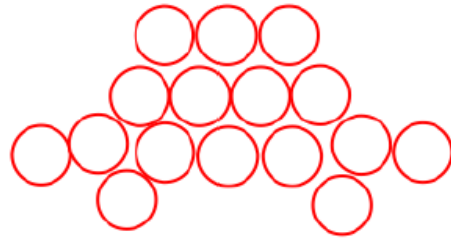
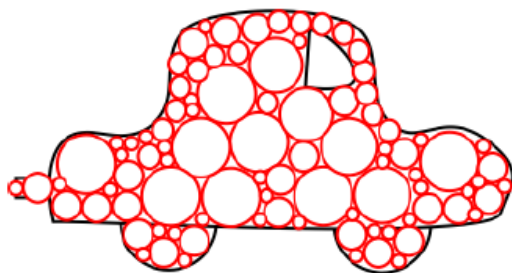
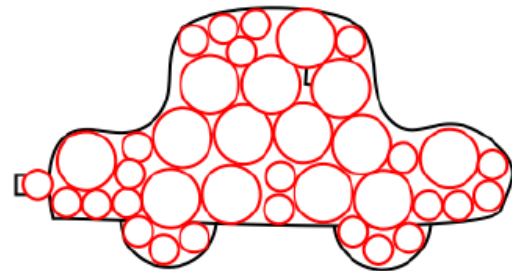
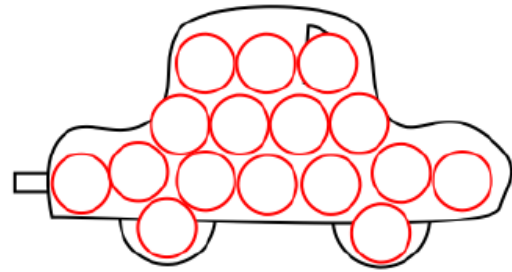
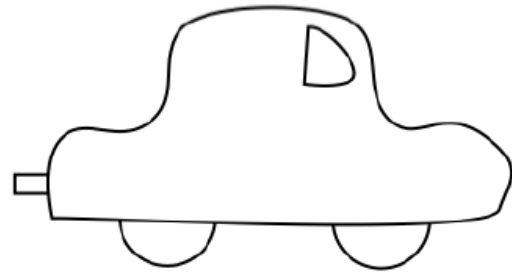
Magnitude (a.u.) : 0.10325
 Magnitude (Debye) : **0.26245**


Długość wektora momentu dipolowego (D)

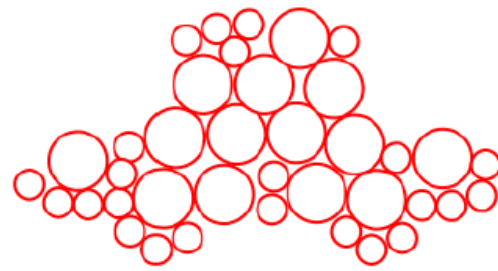


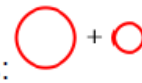

Baza

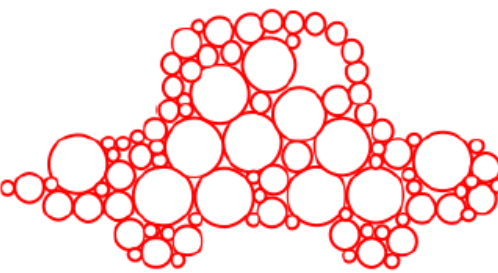
Baza







basis: 



basis:  + 



basis:  +  +  + 

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

Najprostszą i najbardziej oczywistą bazą jest zestaw funkcji orbitali atomowych f_i atomów, które tworzą cząsteczkę.

Jednak ze względu na problemy obliczeniowe używamy innych funkcji, które mają zbliżoną postać naśladując funkcje orbitali atomowych

$$car = \sum C_i f_i(x, y)$$

Baza

Orbital atomowy

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$



Znamy ich postać dokładną z rozwiązania równania Schrödingera

Funkcja radialna

Funkcja kąтова
(Harmonika sferyczna)

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a}}$$

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-\frac{Zr}{2a}}$$

$$R_{3s} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^3} \right) e^{-\frac{Zr}{3a}}$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a}}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a}}$$

$$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a}}$$

$$a = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 = 0.5292 \text{ \AA}$$

$$R = N(\text{wielomian}(r^{n-1})) e^{-\frac{Zr}{xa}}$$

N – wartość stała, x = 1, 2, 3..., n – główna liczba kwantowa

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N(\text{wielomian}(r^{n-1})) e^{-\frac{Zr}{xa}}$$

Trudne obliczeniowo

upraszczamy

$$R = N(r^{n-1}) e^{-\frac{Zr}{xa}}$$

STO - „Slater Type Orbitals”

Orbitale typu Slatera

Dalej trudne obliczeniowo

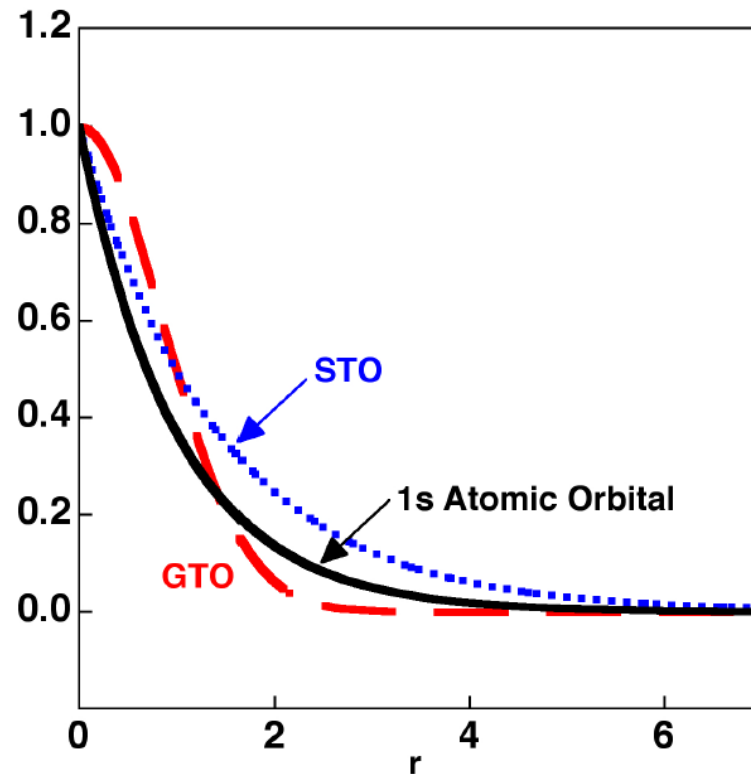
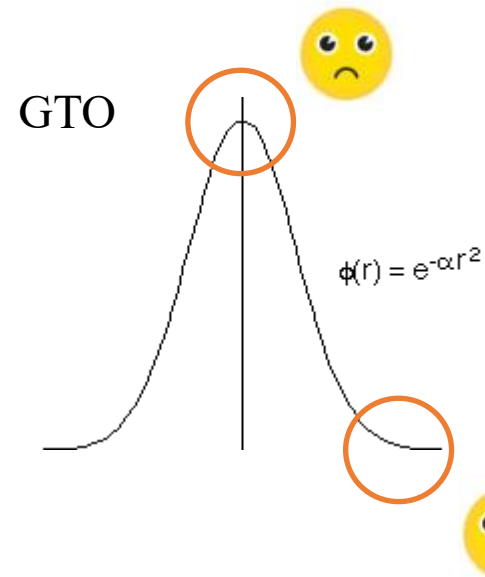
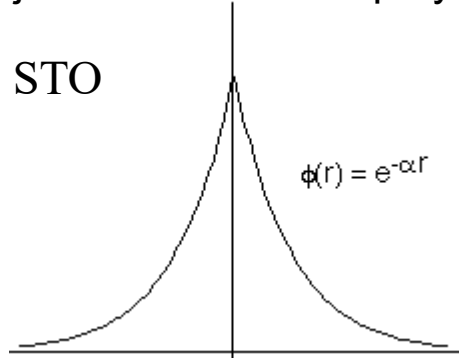
$$R = N(r^l) e^{-\frac{Zr^2}{xa}}$$

GTO - „Gaussian Type Orbitals”

Orbitale z funkcjami gaussa

Baza

Orbitale Gaussa są niezwykle proste w obliczeniach – stąd czas obliczeniowy się znacznie skraca. Jednak są mało dokładne. Niezbyt dobrze opisują zachowanie orbitali atomowej w pobliżu jądra (co jest istotne np. przy obliczeniach stałych przesłania wykorzystywanych w spektroskopii NMR) oraz w dalszych odległościach - funkcja gaussa szybko zanika (co jest bardzo istotne przy opisie dalekich oddziaływań np. oddziaływań międzycząsteczkowych).



$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N(\text{wielomian}(r^{n-1}))e^{\frac{-Zr}{xa}}$$

Trudne obliczeniowo ↓ upraszczamy

$$R = N(r^{n-1})e^{\frac{-Zr}{xa}}$$

STO - „Slater Type Orbitals”

Orbitale typu Slatera

Dalej trudne obliczeniowo ↓ !

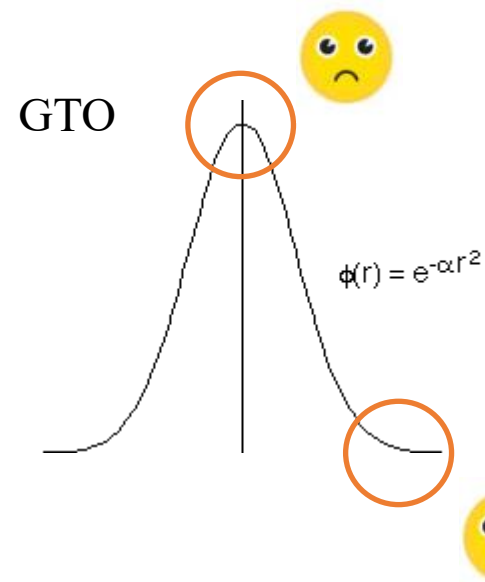
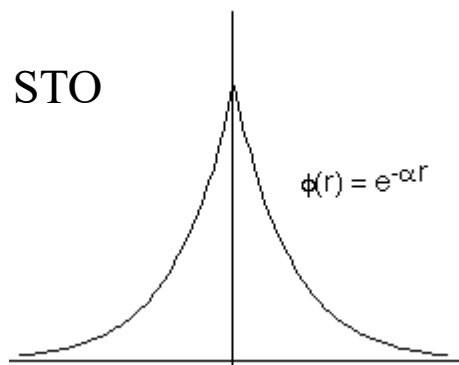
$$R = N(r^l)e^{\frac{-Zr^2}{xa}}$$

GTO - „Gaussian Type Orbitals”

Orbitale z funkcjami Gaussa

Bardzo proste obliczeniowo (całkowanie)!

Baza



Kombinacja funkcji Gaussa przypomina funkcję Slatera



Skontraktowane GTO

Orbitale atomowe

Trudne w obliczeniach

STO

Trudne w obliczeniach

GTO

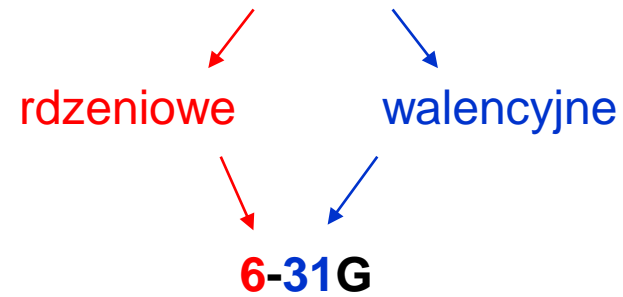
Łatwe w obliczeniach,
ale niedokładne

Skontraktowane GTO

Łatwe w obliczeniach,
bardziej dokładne

Atom azotu (N) – konfiguracja : $1s^2 2s^2 2p^3$

$1s + 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ (5 funkcji)



6 GTO opisujących 1s

3 GTO + 1 GTO opisujących 2s

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_x$ (22 funkcje)

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_y$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_z$

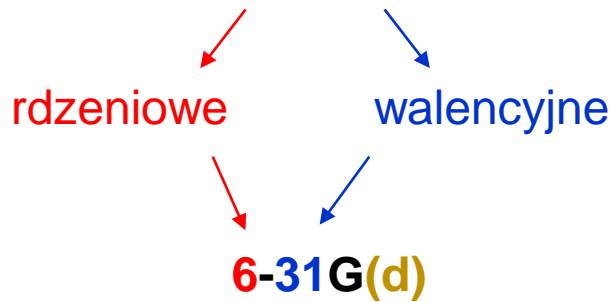
(rozdział 4 funkcji GTO na 3 skonstruktowane GTO i 1 nieskonstruktowany)GTO

HF / **6-31G** \bar{E}'_{el} _____

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

Baza

Atom azotu (N) – konfiguracja : $1s^2 2s^2 2p^3$



6 GTO opisujących 1s

3 GTO + 1 GTO opisujących 2s

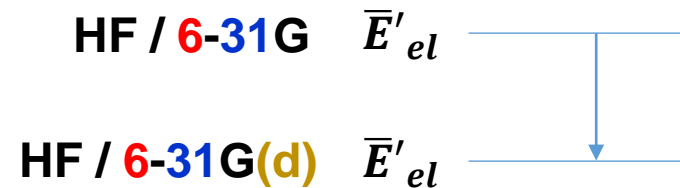
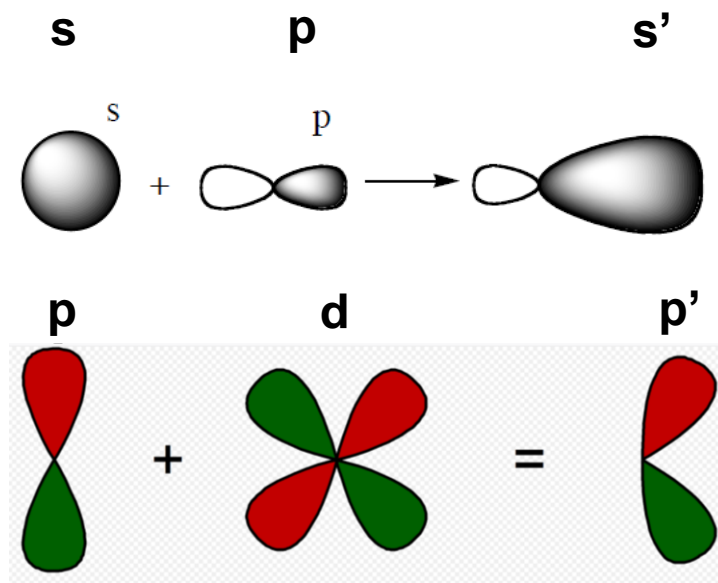
3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_x$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_y$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_z$

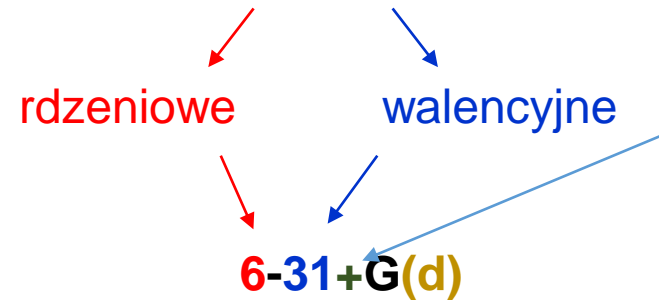
(rozdział 4 funkcji GTO na 3 skonstruktowane GTO i 1 nieskonstruktowany)GTO

Funkcje polaryzacyjne
(poprawiają opis wiązań spolaryzowanych)



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

Atom azotu (N) – konfiguracja : $1s^2 2s^2 2p^3$



Funkcje dyfuzyjne. Do obliczeń włączamy orbitale z wyższej (niezajętej przez elektrony) powłoki np. 3s, 3p, 3d...

6 GTO opisujących 1s

3 GTO + 1 GTO opisujących 2s

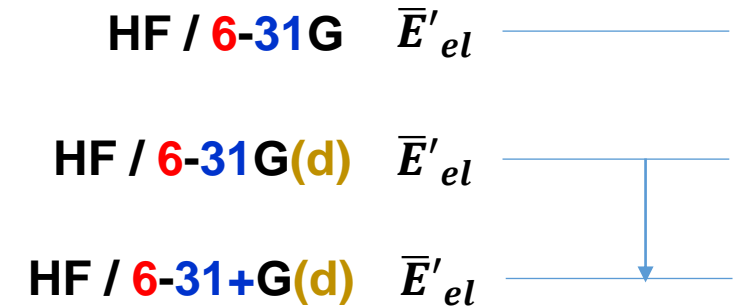
3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_x$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_y$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_z$

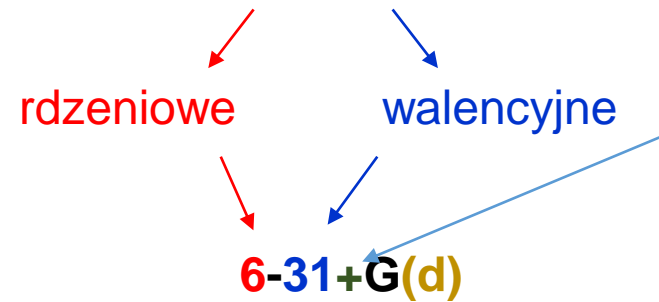
(rozdział 4 funkcji GTO na 3 skonstruktowane GTO i 1 nieskonstruktowany)GTO

Funkcje polaryzacyjne
(poprawiają opis wiązań spolaryzowanych)



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

Atom azotu (N) – konfiguracja : $1s^2 2s^2 2p^3$



Funkcje dyfuzyjne. Do obliczeń włączamy orbitale z wyższej (niezajętej przez elektrony) powłoki np. 3s, 3p, 3d...

6 GTO opisujących 1s

3 GTO + 1 GTO opisujących 2s

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_x$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_y$

3 GTO + 1 GTO opisujących $2p_z$

Funkcje polaryzacyjne
(poprawiają opis wiązań spolaryzowanych)

HF / **6-31G** \bar{E}'_{el} _____

HF / **6-31G(d)** \bar{E}'_{el} _____

HF / **6-31+G(d)** \bar{E}'_{el} _____

Czym lepsza baza i lepsza metoda obliczeniowa, tym energia elektronowa i postać funkcji falowej bardziej zbliżają się do rozwiązania r. Schrödingera
Niestety wszystko to znacznie wydłuża czas obliczeniowy

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