

Chemia fizyczna 2

Chemia kwantowa

Cząsteczka chemiczna cz.4

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

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

Elektronowe równanie Schrödingera

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

Hartree-Fock (lub inna metoda): $E'_{el}(R)$

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

Opis konfiguracji elektronowej molekuly

Rozwiązując równanie Schrödingera metodą przybliżoną np. metodą Hartree-Focka dostajemy wartość $E_{el}(R)$ dla danego położenia jąder atomowych (+musimy uwzględnić energię odpychania jąder). Jeśli zmienimy położenie jąder to ponownie musimy rozwiązać elektronowe r. Schrödingera.

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 (wyznacznik Slatera):

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

Przybliżenie jednoelektronowe

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

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

Przekształcamy

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

$$\varphi_N(e) = \sum_i^N c_i f_i \quad \text{Funkcje bazy}$$

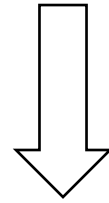
Jest sumą energii kinetycznej wszystkich elektronów, energii oddziaływań elektron-jądro (przyciąganie) i energii oddziaływań elektron-elektron (odpychanie)

Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

Do obliczenia tej wartości potrzebne są funkcje orbitali molekularnych $\varphi_p(\mathbf{e})$

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

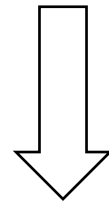
Zasada wariacyjna – szukamy najmniejszej energii elektronowej poprzez odpowiednie dobranie funkcji orbitali molekularnych – poszukujemy najlepszych orbitali molekularnych, aby zbliżyć się jak najbardziej do funkcji własnej



Aby to zrobić musimy rozwiązać równania Hartree-Focka

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

Zakładamy, że każdy orbital jest kombinacją liniową tych samych orbitali atomowych* lecz z różnymi współczynnikami wagowymi – i te współczynniki wyznaczamy



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

Funkcje bazy

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

(SCF) Procedurę powtarza się aż dojdzie się do możliwie najmniejszej wartości energii elektronowej – czyli uzyska się najlepsze orbitale molekularne

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

$\bar{E}_{el}(\mathbf{R})$ 2 _____

$\bar{E}_{el}(\mathbf{R})$ 3 _____

$\bar{E}_{el}(\mathbf{R})$ 4 _____

Limit HF

E'_{el} _____

Energia dokładna

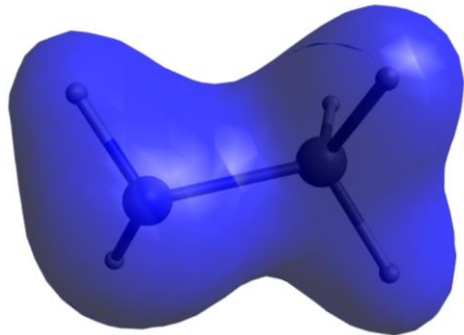


Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

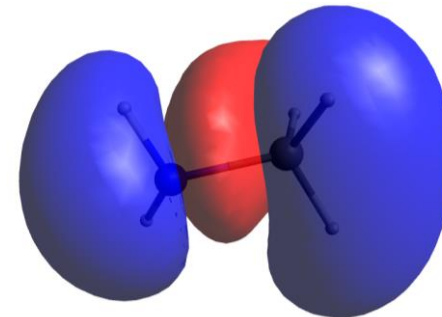
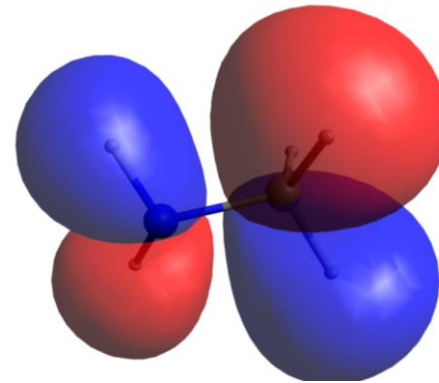
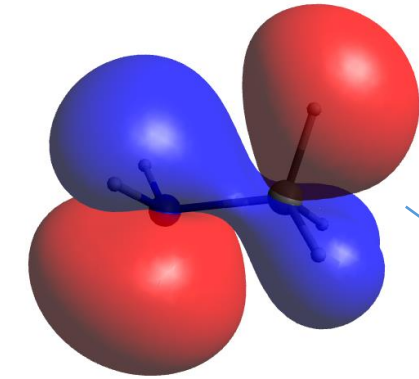
Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

1. Funkcję falową każdego orbitalu
2. Energię każdego orbitalu
3. Elektronową funkcję falową opisującą stan wszystkich elektronów oraz rozkład gęstości elektronowej.

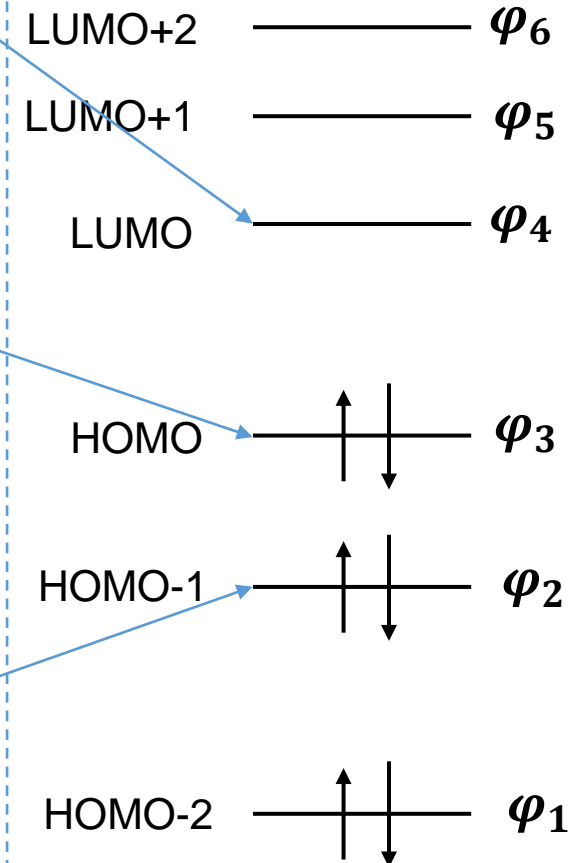
$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \dots & \Phi_1(e) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(a) & \dots & \Phi_N(e) \end{vmatrix}$$



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



Konfiguracja elektronowa cząsteczki chemicznej = schemat poziomów energetycznych dla elektronów

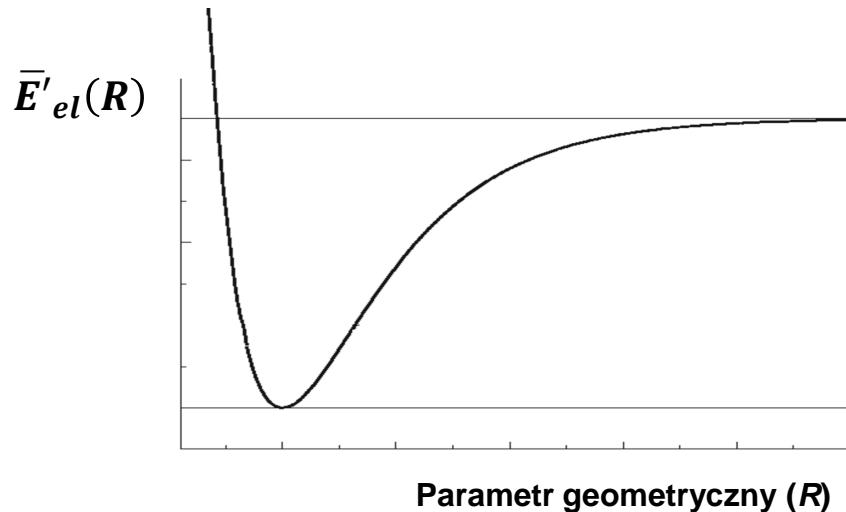


Przypomnijmy czego dowiedzieliśmy się do tej pory

Co uzyskaliśmy z metody Hartree-Focka?

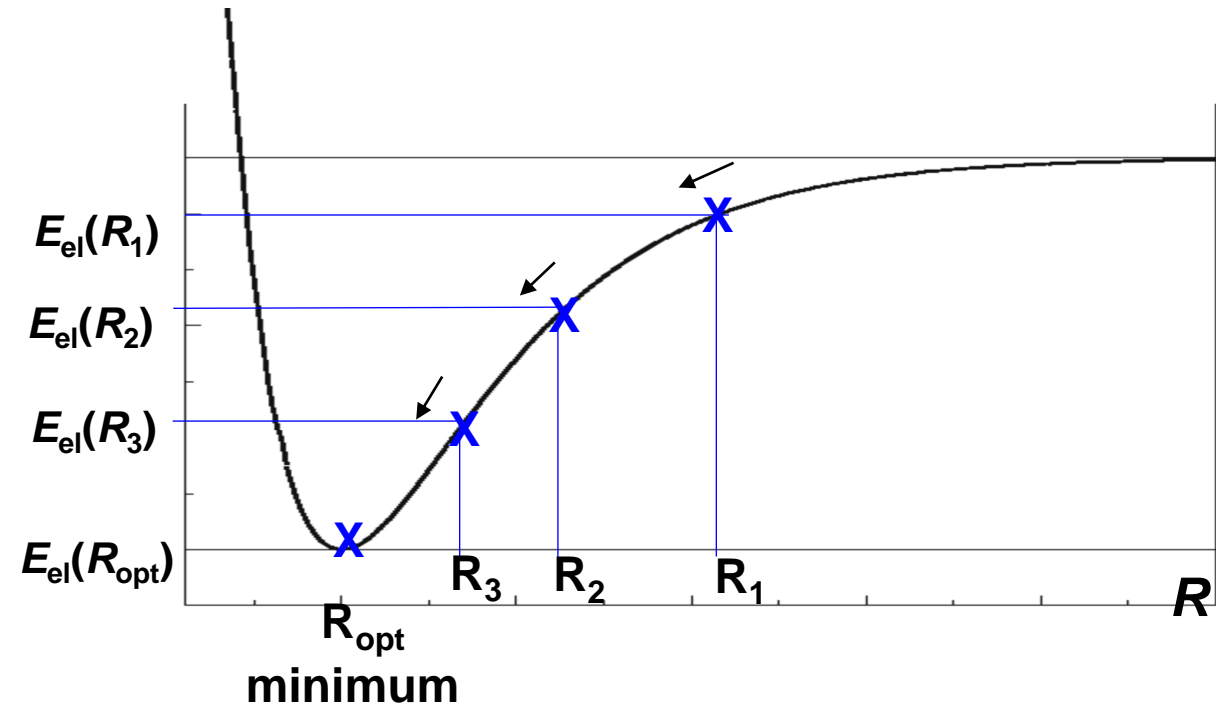
1. Funkcję falową każdego orbitalu
2. Energię każdego orbitalu
3. Elektronową funkcję falową opisującą stan wszystkich elektronów oraz rozkład gęstości elektronowej.
4. Energia elektronowa (dla danych położenia jąder atomowych)

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



5. Rozkład ładunku w cząsteczce
6. Rząd wiązania chemicznego
7. Moment dipolowy

Możliwe jest również wykonanie procedury Optymalizacji geometrii w celu znalezienia geometrii równowagowej (minimum)



Opis ruchu jąder atomowych

Energia całkowita molekuły

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

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

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

Elektronowe równanie Schrödingera

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

Hartree-Fock (lub inna metoda): $E'_{el}(\mathbf{R})$

$E_{el}(\mathbf{R})$

Zajmijmy się opisem ruchu jąder

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

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

$$\hat{H}f(\mathbf{R}) = \mathbf{E}f(\mathbf{R})$$

Hamiltonian:

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

Operator energii kinetycznej
Ruch jąder atomowych

$E_{el}(\mathbf{R})$

Z punktu widzenia jąder atomowych, elektrony poruszają się bardzo szybko i można uśrednić ich ruch do postaci pola elektronów

Zmiana wektorów \mathbf{R} jest związana z ruchem jąder atomowych:

1. Oślcacjami
2. Rotacjami

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

$$\hat{H}f(\mathbf{R}) = \mathbf{E}f(\mathbf{R})$$

Hamiltonian:

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

Operator energii kinetycznej
Ruch jąder atomowych

$$E_{el}(\mathbf{R})$$

Energia elektronowa $E_{el}(\mathbf{R})$:

- Z punktu widzenia jąder atomowych, elektrony poruszają się bardzo szybko i można uśrednić ich ruch do postaci pola elektronów
- Pełni rolę potencjału wyznaczającego ruch jąder. Określa wpływ elektronów na ruch jąder
- Wartość tą dostajemy z rozwiązania elektronowego równania Schrödingera.
- Jest to średni potencjał od wszystkich elektronów.

Zmiana wektorów \mathbf{R} jest związana z ruchem jąder atomowych:

1. Osłajacjami
2. Rotacjami

$$\longrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + E_{el}(\mathbf{R}) + \hat{H}'(\mathbf{R}) \right)$$

Hamiltonian dla ruchu jąder atomowych

$$\hat{H}'(\mathbf{R})$$

Poprawka do $E_{el}(\mathbf{R})$ określająca wpływ ruchu jąder na ruch elektronów

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

$$\hat{H}f(R) = \mathbf{E}f(R)$$

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + \mathbf{E}_{\text{el}}(R) + \hat{H}'(R)\right)f(R) = \mathbf{E}f(R)$$

$$\hat{H}'(R) = 0$$

Przybliżenie
Borna-Oppenheimera

Poprawka do $\mathbf{E}_{\text{el}}(R)$ określająca
wpływ ruchu jąder na ruch
elektronów

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

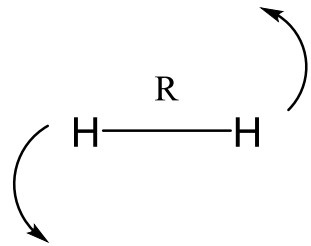
Energia całkowita molekuly chemicznej

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

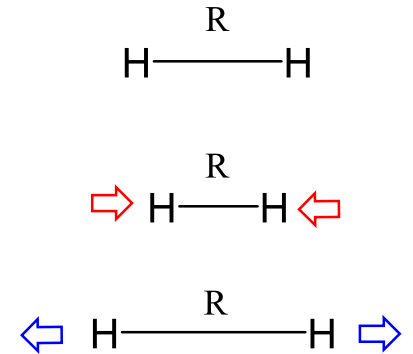
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_j + E_{el}(R) \right) f(R) = E f(R)$$

R – to wektor określający wzajemne położenie jąder. Zmiana długości tego wektora będzie wywoływała oscylacje
Zmiana kierunku tego wektora będzie powodowała rotacje cząsteczki.

Można rozdzielić funkcje $f(R)$ na funkcje oscylacji i rotacji



$$f(R) = Y_j^m(\theta, \vartheta) \frac{\chi_v(R)}{R}$$



Funkcja opisująca rotację

Identyczna z funkcją dla rotatora sztywnego!
(Harmonika sferyczna)

Zależy od liczb kwantowych j (0, 1, 2, 3...) oraz m (-j...j)

Funkcja opisująca oscylację

Funkcja ta zależy od liczby kwantowej v , ale również od liczby rotacji J . Oscylacja i rotacja są ze sobą w sprzężone i nie da się ich rozdzielić. Pobudzenie rotacji powoduje powstanie siły odśrodkowej i osłabienie wiązania. Energia oscylacji zależy od liczb kwantowych v i J – nie tak jak dla oscylatora harmonicznego tylko od v . Jednak dla uproszczenia pomija się sprzężenie ruchu oscylacyjnego i rotacyjnego

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

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

$$f(R) = Y_J^M(\theta, \vartheta) \frac{\chi_v(R)}{R}$$

$$E_{kvJ}$$

$$\chi_v(R)$$

$$Y_J^M(\theta, \vartheta)$$

Rozwiążmy równanie Schrödingera dla jąder atomowych!

1. Energia elektronowa

$E_{el}^k(R)$ – można rozpatrywać stany wzbudzone, energię elektronową opatrzmy liczbą kwantową k .

2. Energia oscylacji

$$E_{osc}^v = h\nu_0(v + 1/2)$$

Oscylator harmoniczny

$$E_{osc}^v = h\nu_0[(v + 1/2) - (v + 1/2)^2\beta]$$

Oscylator anharmoniczny

Energia całkowita molekuly

$$E_{kvJ} = E_{el}^k(R) + E_{osc}^v + E_{rot}^j + (E_{trans})$$

$$E_{kvJ} = E_{el}^k(R) + h\nu_0(v + 1/2) + B j(j + 1) + (E_{trans})$$

3. Energia rotacji

$$E_{rot}^j = \frac{\hbar^2}{2m_r r^2} j(j + 1) = B j(j + 1)$$

4. Energia kinetyczna

$$E_{trans}$$

Liczby kwantowe:

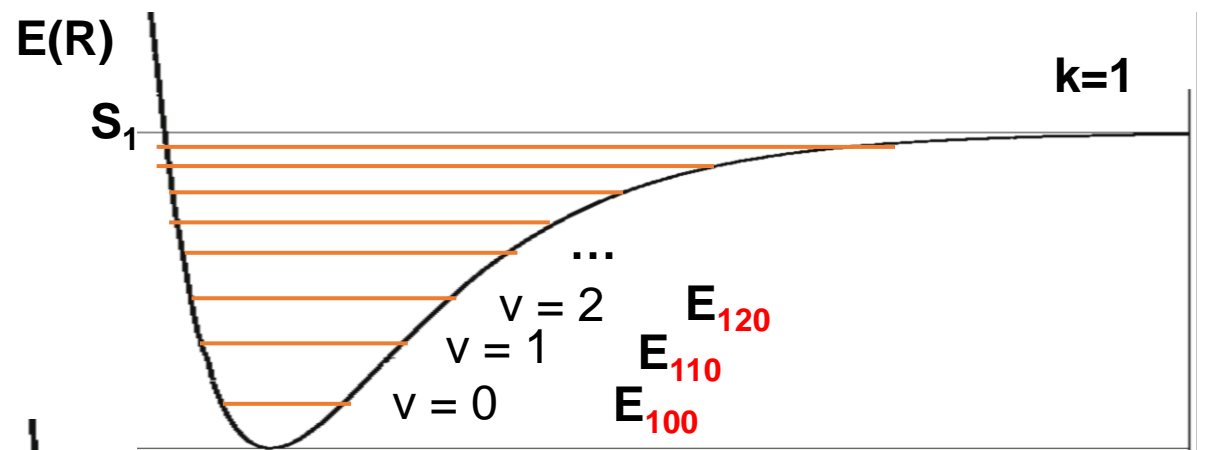
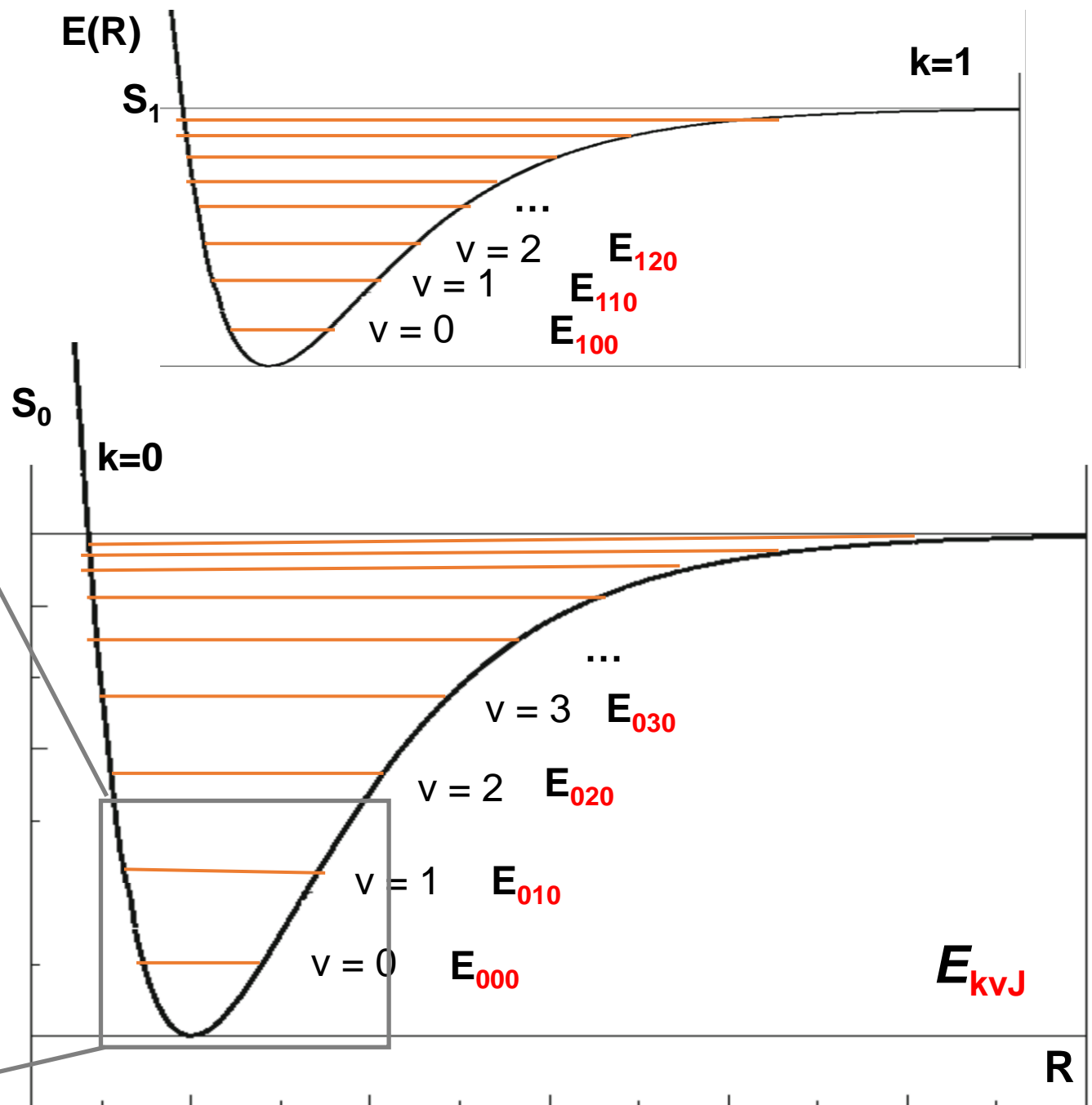
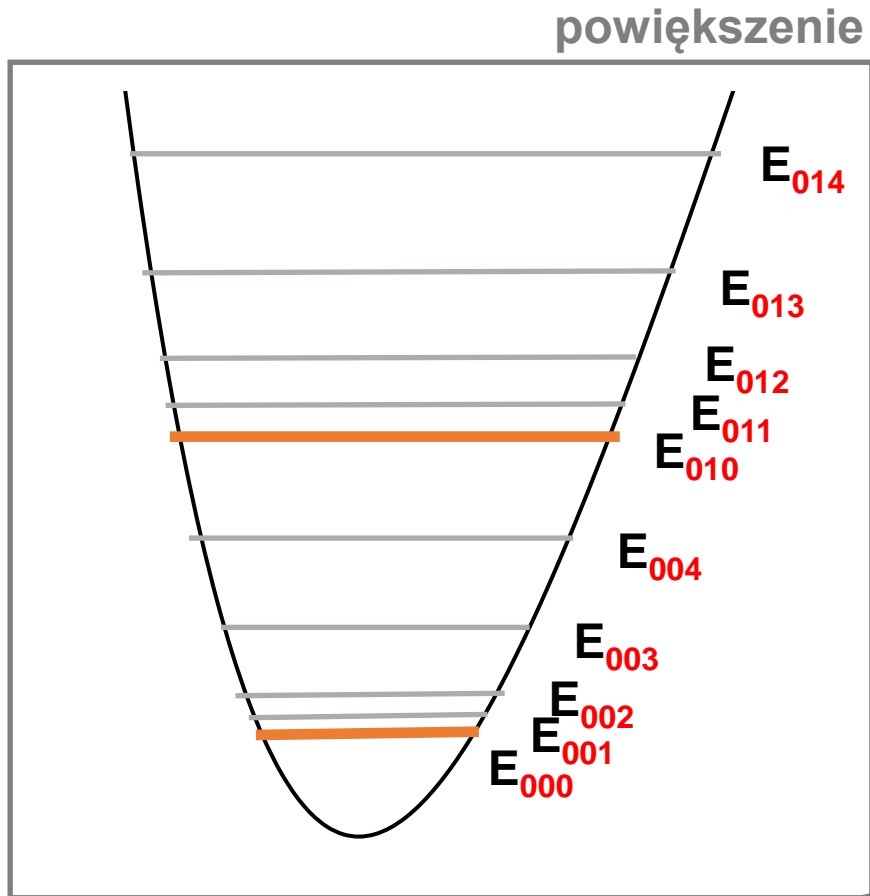
k – określa stany elektronowe (0, 1, 2, 3...)

v – określa stany oscylacyjne (0, 1, 2, 3...)

j – określa stany rotacyjne (0, 1, 2, 3...)

Schemat poziomów energetycznych w cząsteczce chemicznej

$$E_{kvJ} = E_{el}^k(R) + h\nu_0(v + \frac{1}{2}) + B_j(j + 1)$$



Schemat poziomów energetycznych

$$\Delta E_{el} > \Delta E_{osc} > \Delta E_{rot}$$

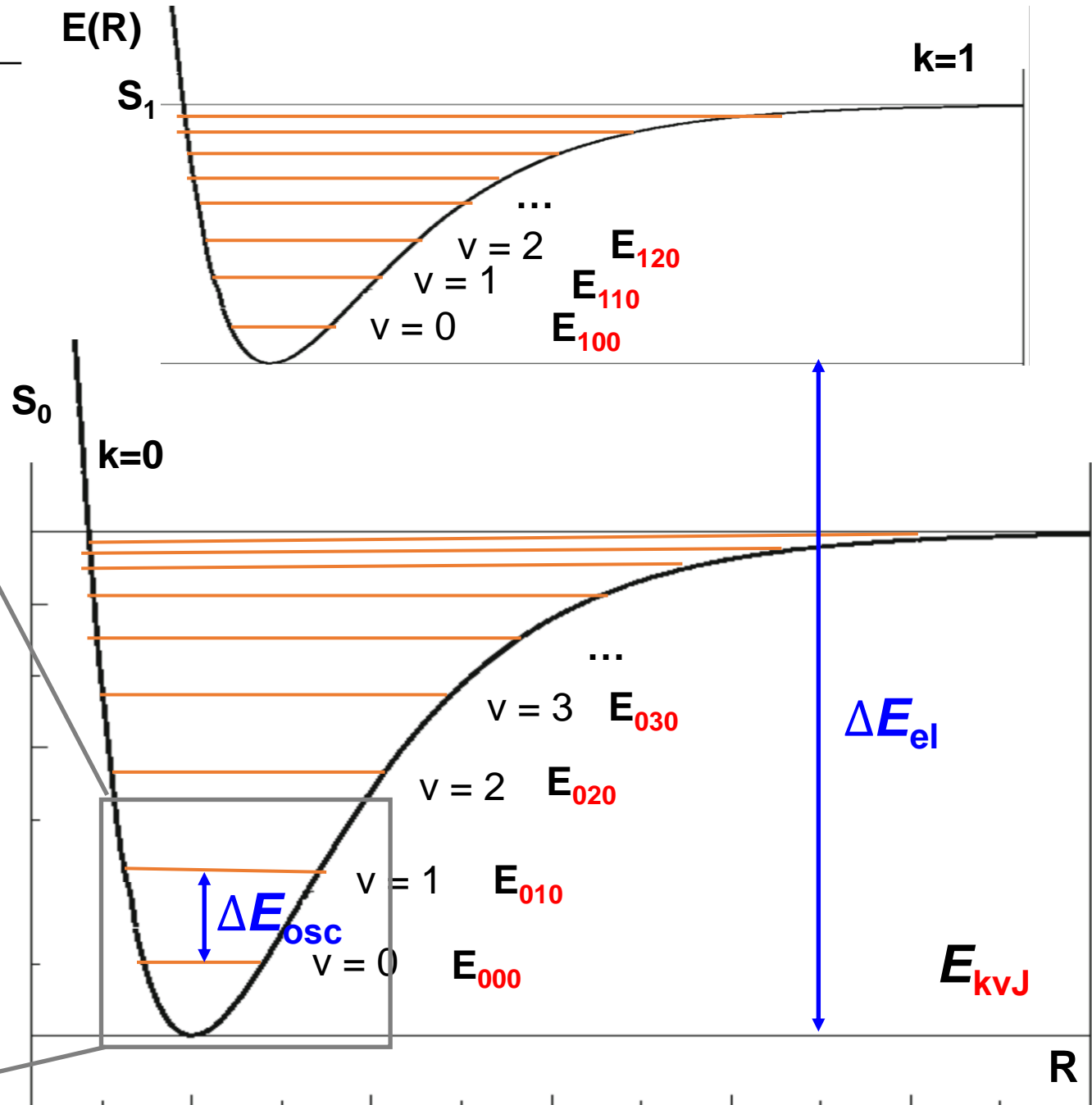
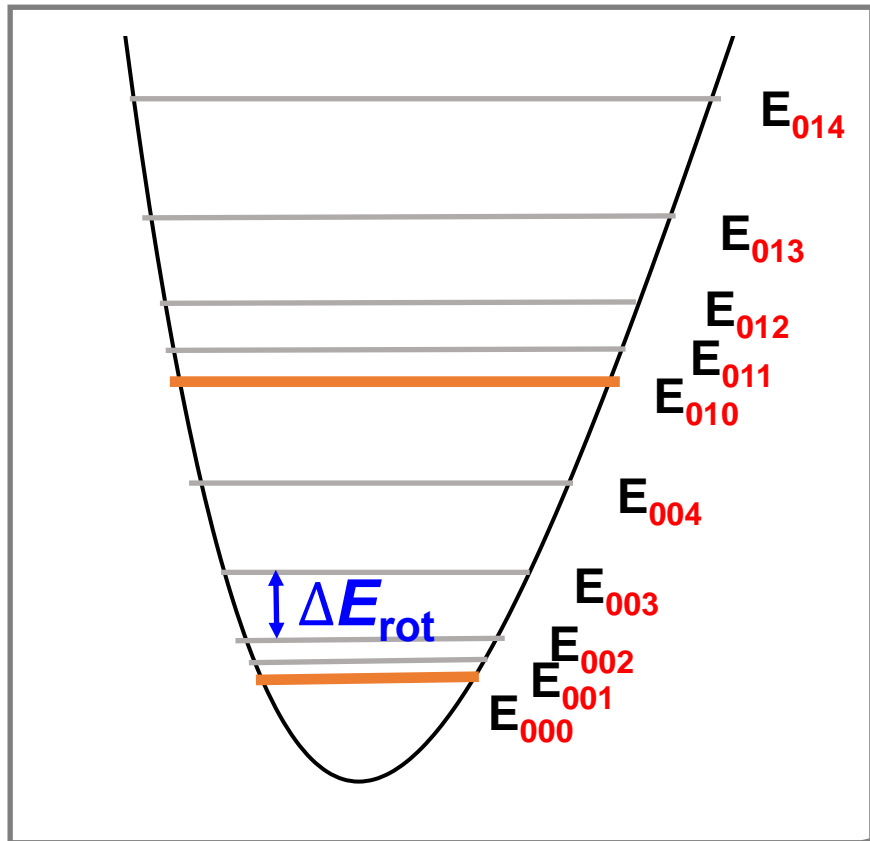
$$\lambda_{el} < \lambda_{osc} < \lambda_{rot}$$

Przejścia
elektronowe
(UV-Vis)

Przejścia
oscylacyjne
(IR)

Przejścia
rotacyjne
(MW)

powiększenie



Energia wiązania chemicznego a energia dysocjacji wiązania chemicznego

D_e Energia wiązania/wiązań chemicznego

$$D_e = 2E_{el}(H) - E_{el}(H_2) \quad \text{Dla } H_2$$

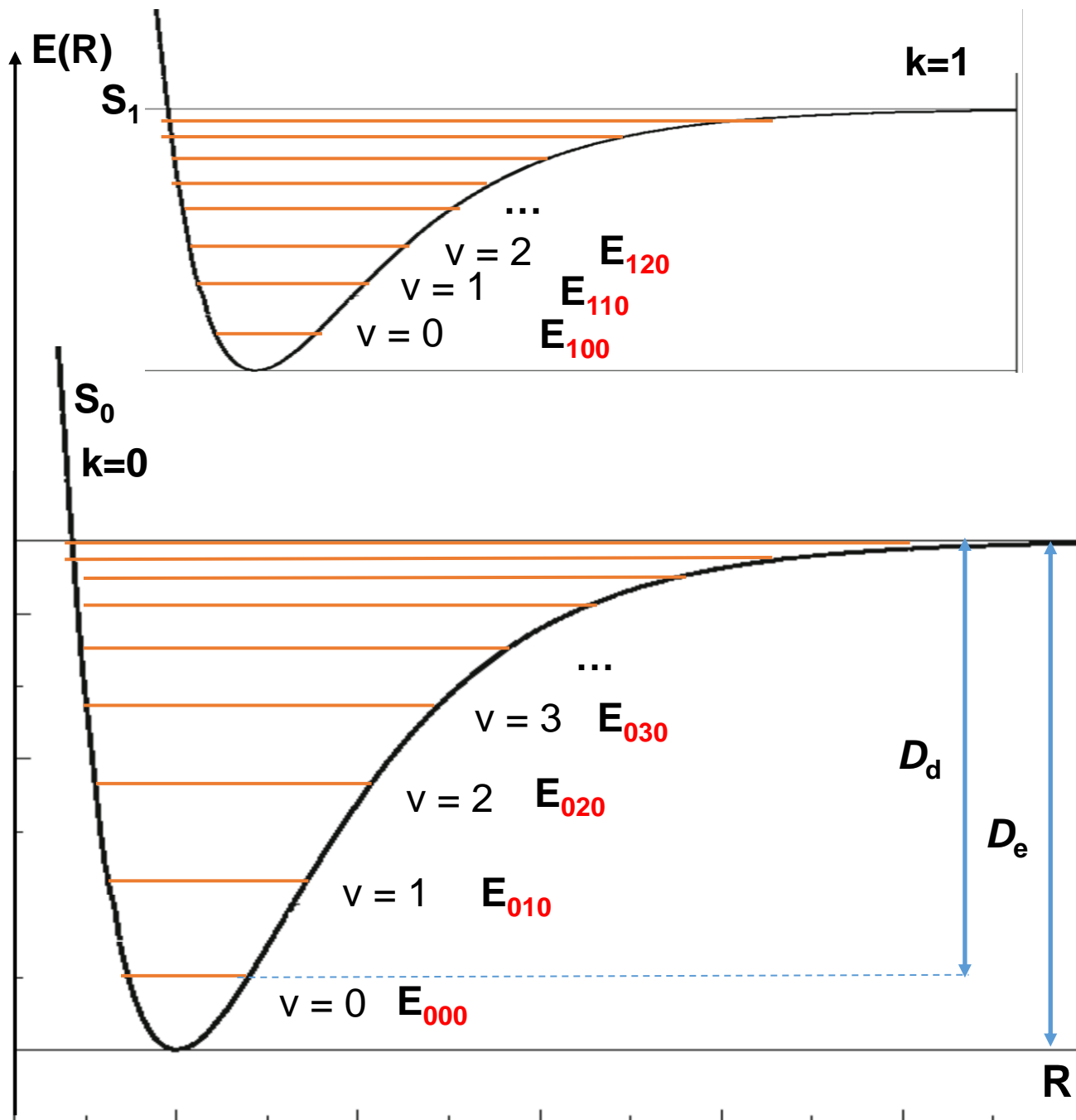
D_d Energia dysocjacji wiązania chemicznego

$$D_d = 2E_{el}(H) - E_{000}$$

$$D_d = 2E_{el}(H) - E_{el}^0(R) - \frac{1}{2}h\nu_0 + \frac{1}{4}h\nu_0\beta$$

$$D_d = D_e - \frac{1}{2}h\nu_0 + \frac{1}{4}h\nu_0\beta$$

Energia dysocjacji jest mniejsza niż wiązania przez to że najniższa energia drgań ($v=0$) nie jest równa zero



Stan podstawowy

$$E_{kvj} = E_{el}^k(R) + hv_0[(v + \frac{1}{2}) - (v + \frac{1}{2})^2\beta] + Bj(j + 1)$$

W temp. 0 K – wszystkie molekuly w stanie podstawowym (E_{000})

$$k = 0, v = 0, j = 0$$

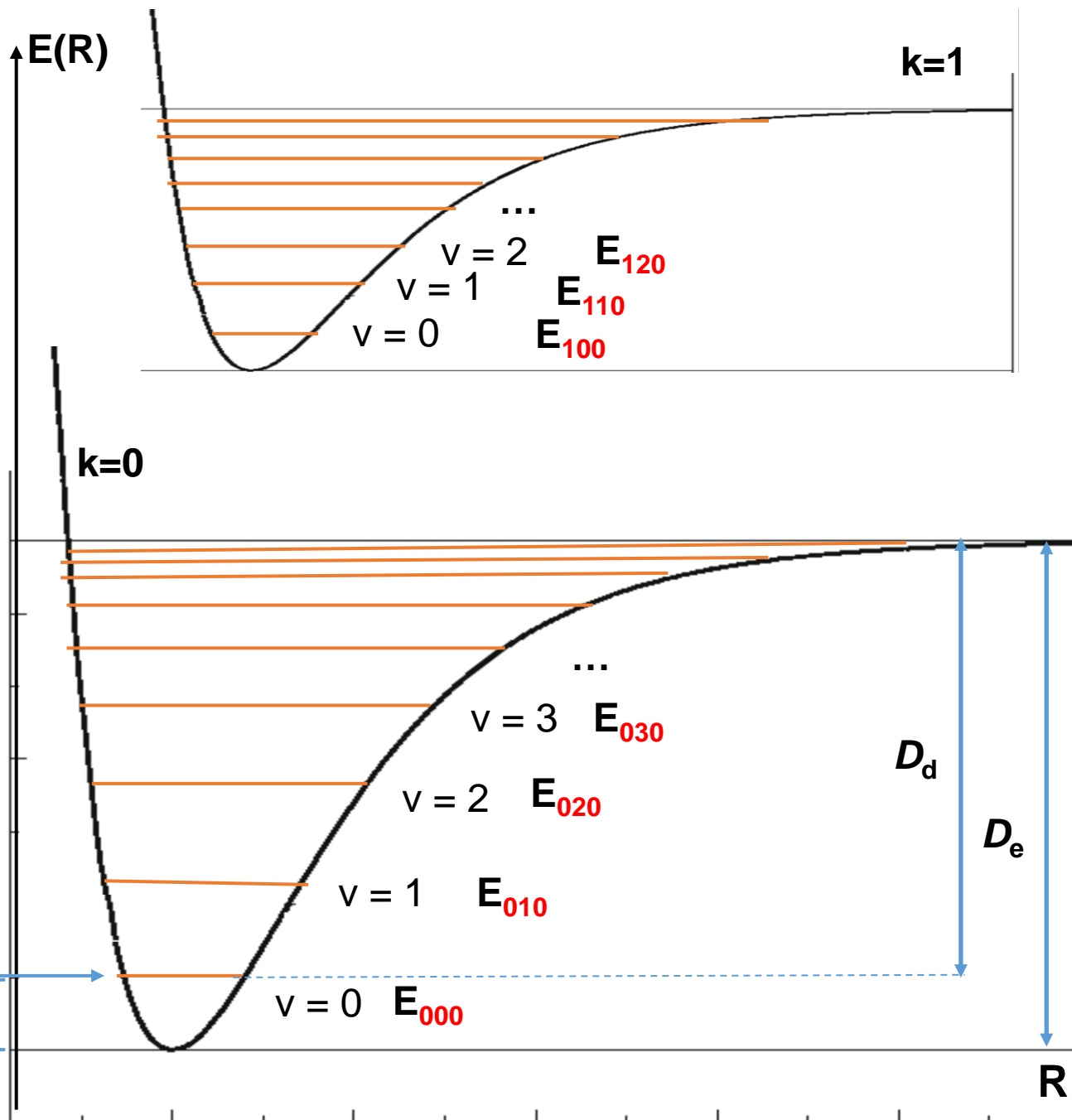
Molekula nie wykonuje rotacji, nie ma ruchu translacyjnego, ale wykonuje drgania!

Najnizsza energia jaką moze osiagnac molekula

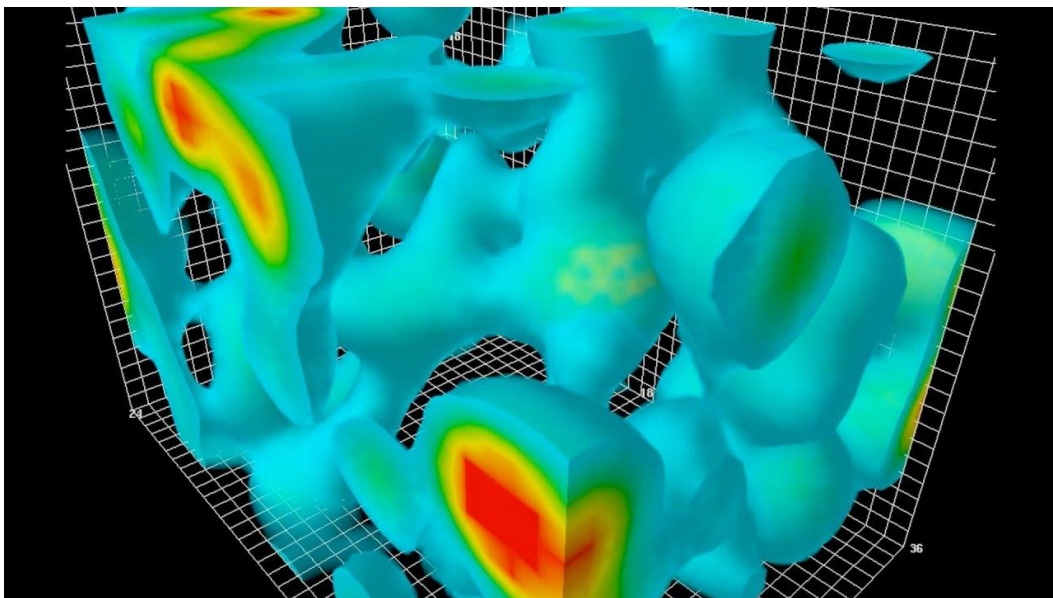
$$E_{000} = E_{el}^0(R_{opt}) + \frac{1}{2}hv_0 - \frac{1}{4}hv_0\beta$$

(zero-point-correction)

Energia pierwszego ($v=0$) poziomu oscylacyjnego

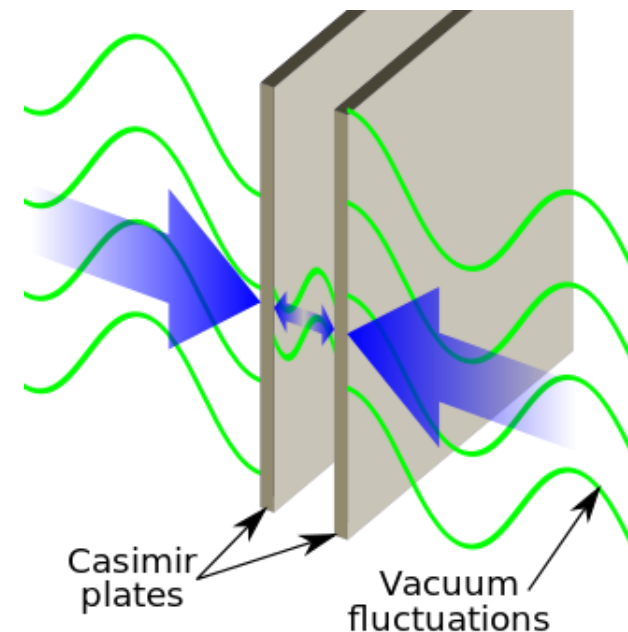


A czym jest próżnia?



<https://www.youtube.com/watch?v=n0Nxu-Mqc-0>

Energia cząstki wirtualnej $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$ Czas życia cząstki wirtualnej



Kwantowa teoria pola (jako część mechaniki kwantowej) zakłada istnienie fluktuacji próżni.

Energia próżni jest większa od zera – podobnie jak w przypadku oscylatora (jest to związane nie tylko z naszymi możliwościami technicznymi wytworzenia próżni – np. nie ominąć fal grawitacyjnych), ale wynika z samej właściwości próżni.

https://www.youtube.com/watch?v=UzLDkMfR_60

<https://www.youtube.com/watch?v=ztFovwCaOik>

A co jeśli próżnia przejdzie do stanu o niższej energii (jeśli taki istnieje?)

– nastąpi ‚skasowanie’ naszego wszechświata (*vacuum decay*)

<https://www.youtube.com/watch?v=ijFm6DxNVyl>

To dlatego czarne dziury „parują”

Energia wewnętrzna U(T)

W jakim stanie znajdują się molekuly w $T > 0$?

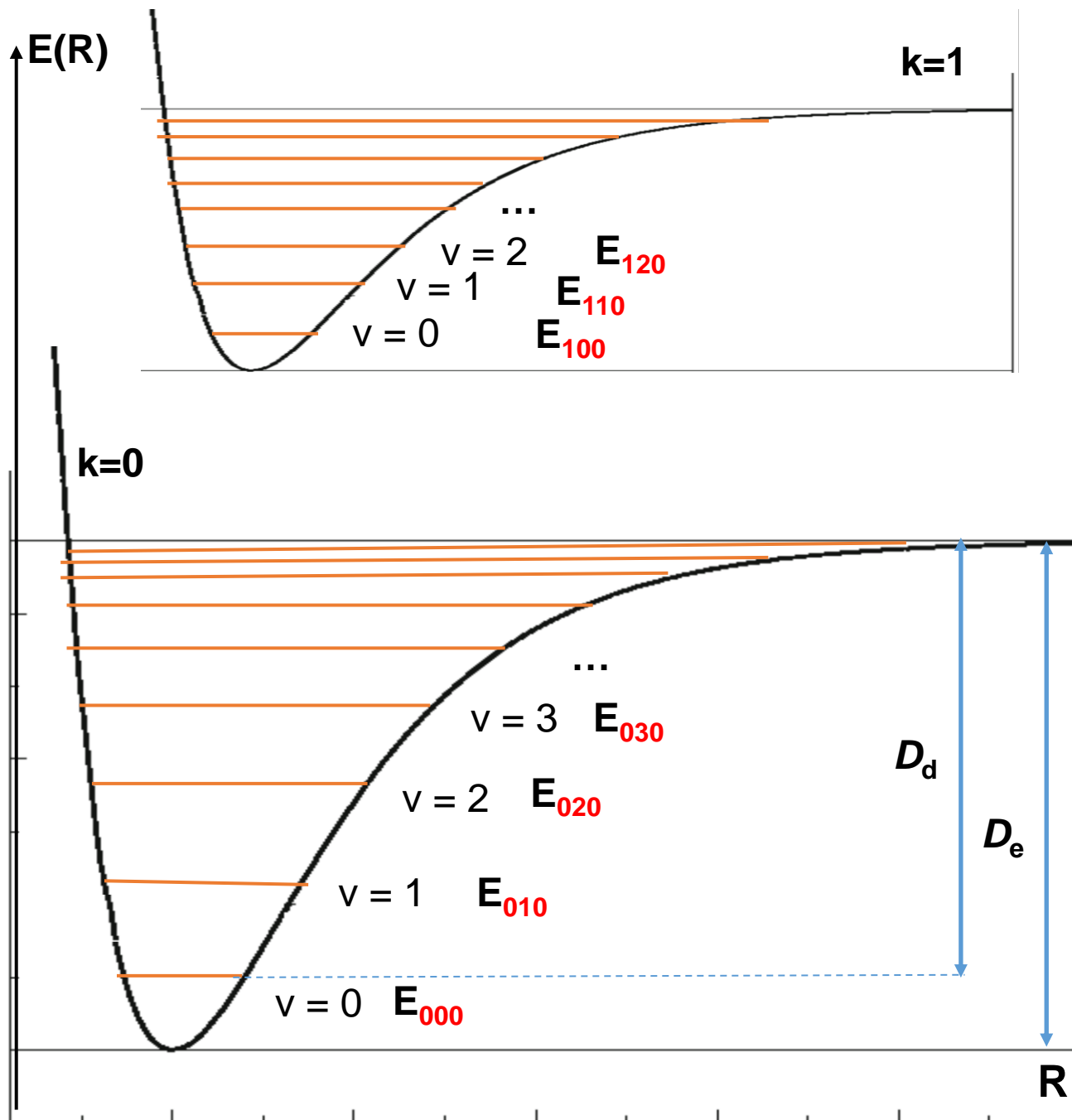
Rozkład Boltzmann

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{2-1}}{k_B T}}$$

$\frac{g_2}{g_1} = 1$ dla stanów elektronowych i oscylacyjnych

$\frac{g_2}{g_1} > 1$ dla stanów rotacyjnych

Zdecydowana większość molekuł znajduje się w podstawowym stanie elektronowym ($k = 0$), podstawowym oscylacyjnym ($v = 0$), ale stan rotacyjny jest zwykle wyższy od podstawowego ($j > 0$)



Energia wewnętrzna U(T)

$$U(T) = \bar{E}_{el}(R) + \bar{E}_{osc} + \bar{E}_{rot} + E_{trans}$$

$$\bar{E}_{el}(R) = \sum_k p_k E_{el}^k(R)$$

Prawdopodobieństwo wystąpienia
molekuły w danym stanie

Przykład: 3 molekuły w stanie $k = 0$
(podstawowy) i jedna w stanie $k = 1$

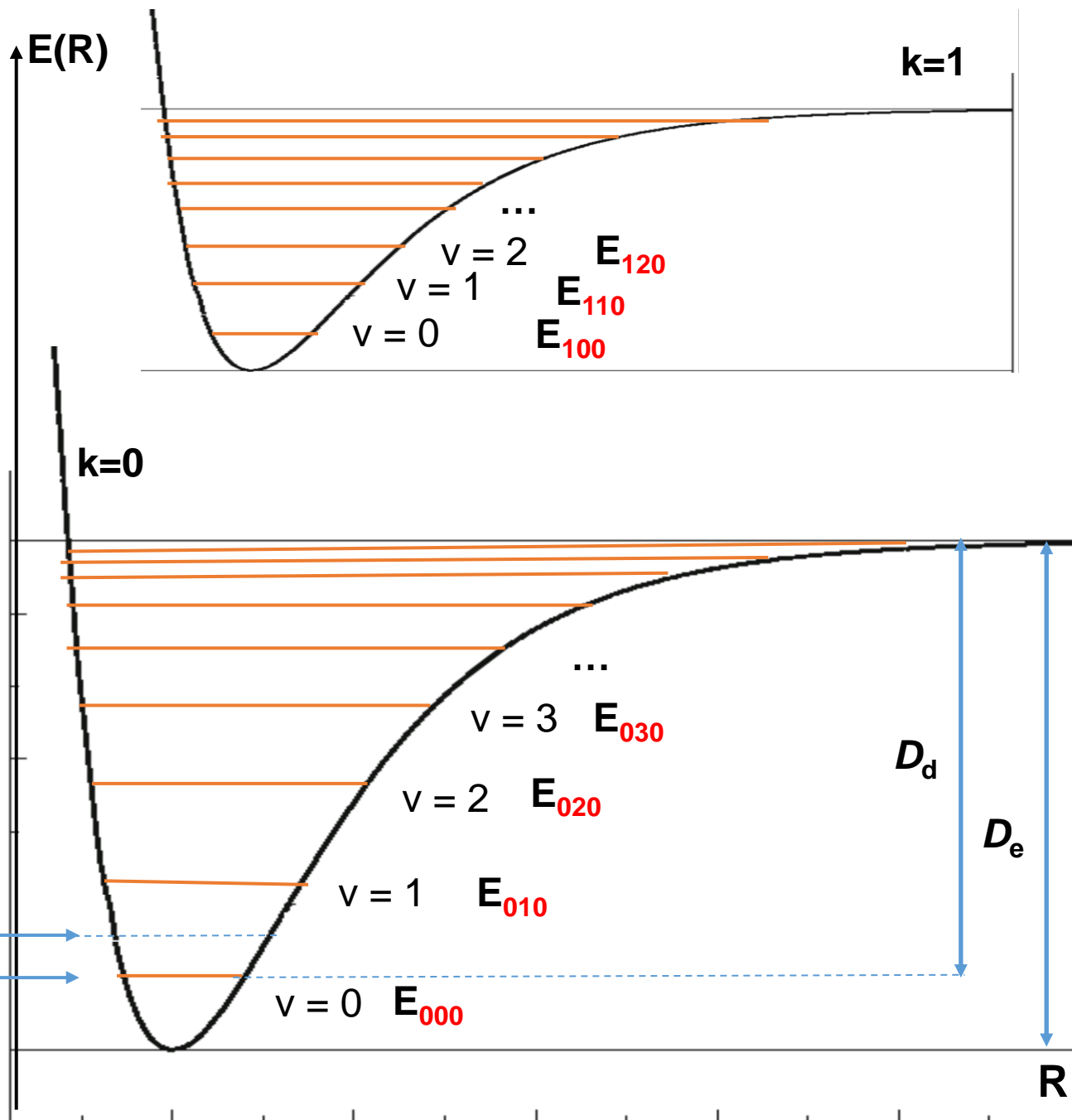
$$\bar{E}_{el}(R) = 0.75 E_{el}^{k=0}(R) + 0.25 E_{el}^{k=1}(R)$$

$$E_{el}^{k=0}(R) = -100 \quad E_{el}^{k=1}(R) = -90$$

$$\bar{E}_{el}(R) = 0.75 \cdot (-100) + 0.25 \cdot (-90) = -97.5$$

Energia wewnętrzna molekuły w 298 K

Energia wewnętrzna molekuły w 0 K
= energia stanu podstawowego



Przejścia energetyczne

1. Absorpcja promieniowania

Następuje bez zmiany geometrii stanu podstawowego (**reguła Francka-Conдона**)

2. Relaksacja geometrii

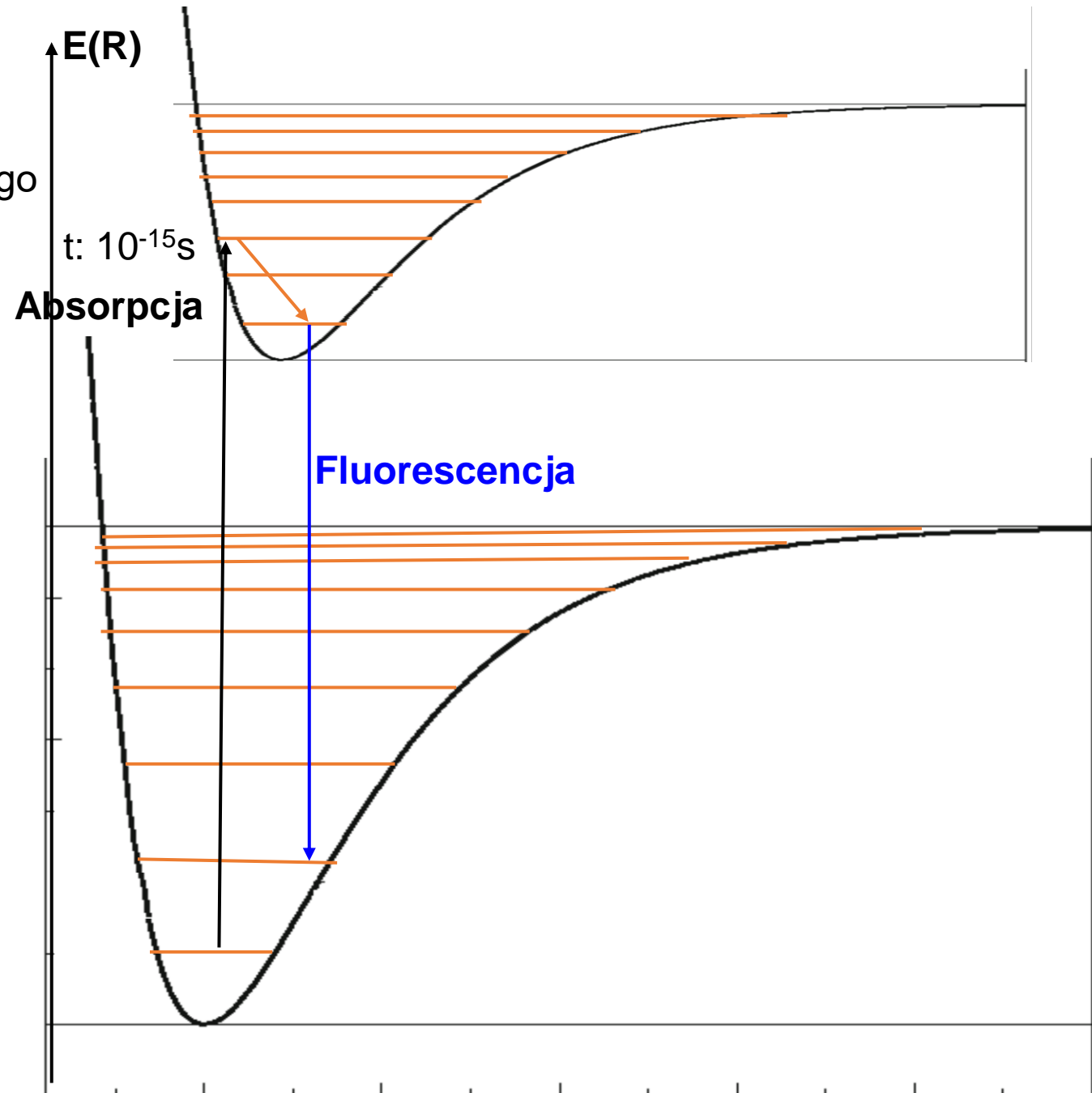
Do najniższego poziomu oscylacyjnego

3a. Deekscytacja bezpromienista

Powrót do stanu podstawowego bez wypromieniowania energii (oddanie energii na skutek zderzeń lub wygaszenie na skutek rotacji i oscylacji molekuly)

3b. Fluorescencja (deekscytacja promienista)

Powrót do stanu podstawowego na skutek wypromieniowania energii. Energia wypromieniowanego promieniowania jest niższa niż zaabsorbowanego (a długość fali większa)



Przejścia energetyczne

Dodajmy poziom trypletowy

4. Przejście międzysystemowe (ISC)

Przejście pomiędzy stanami S_1 i T_1

5. Relaksacja geometrii

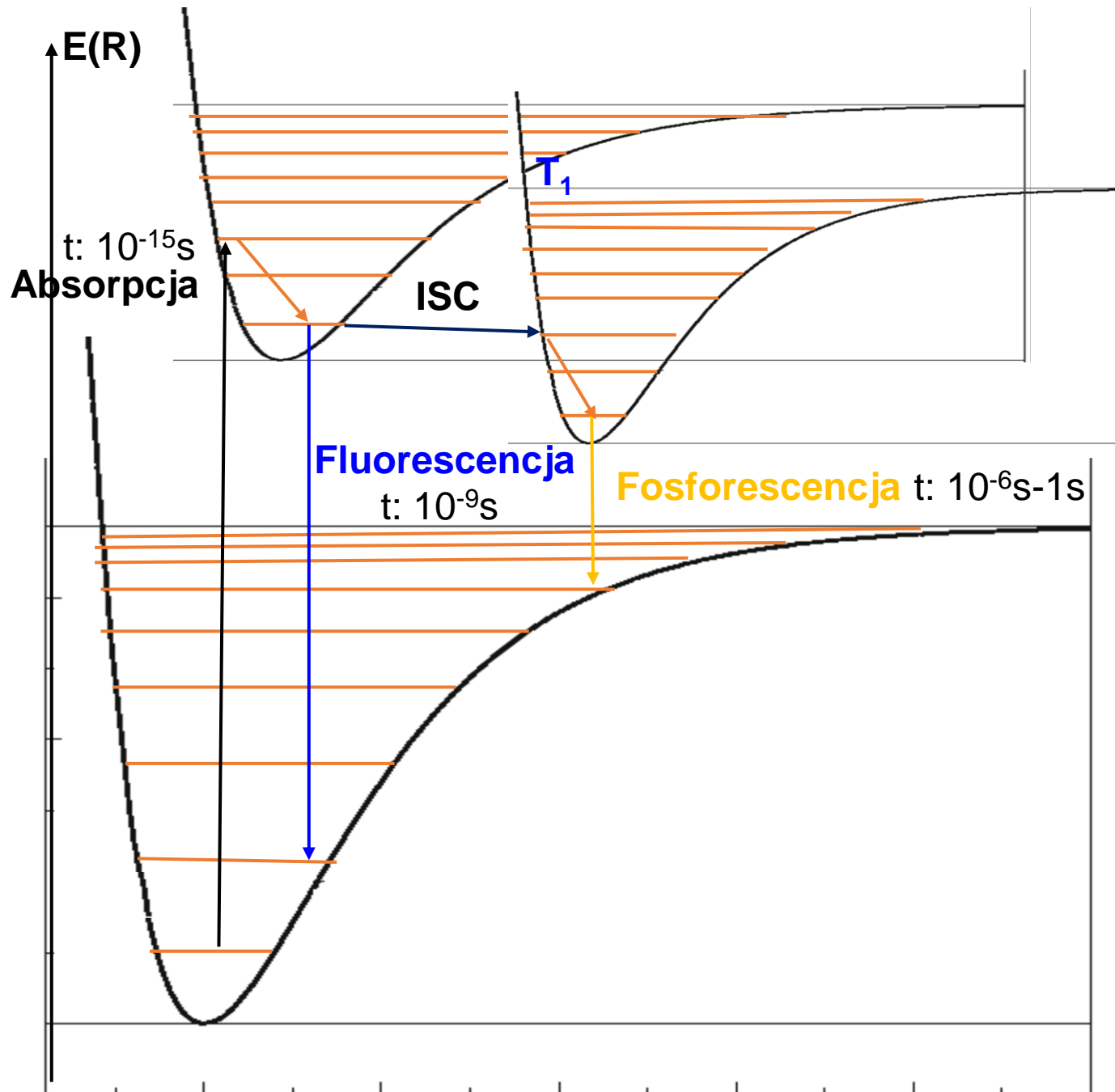
Do najniższego poziomu oscylacyjnego

6a. Deekscytacja bezpromienista

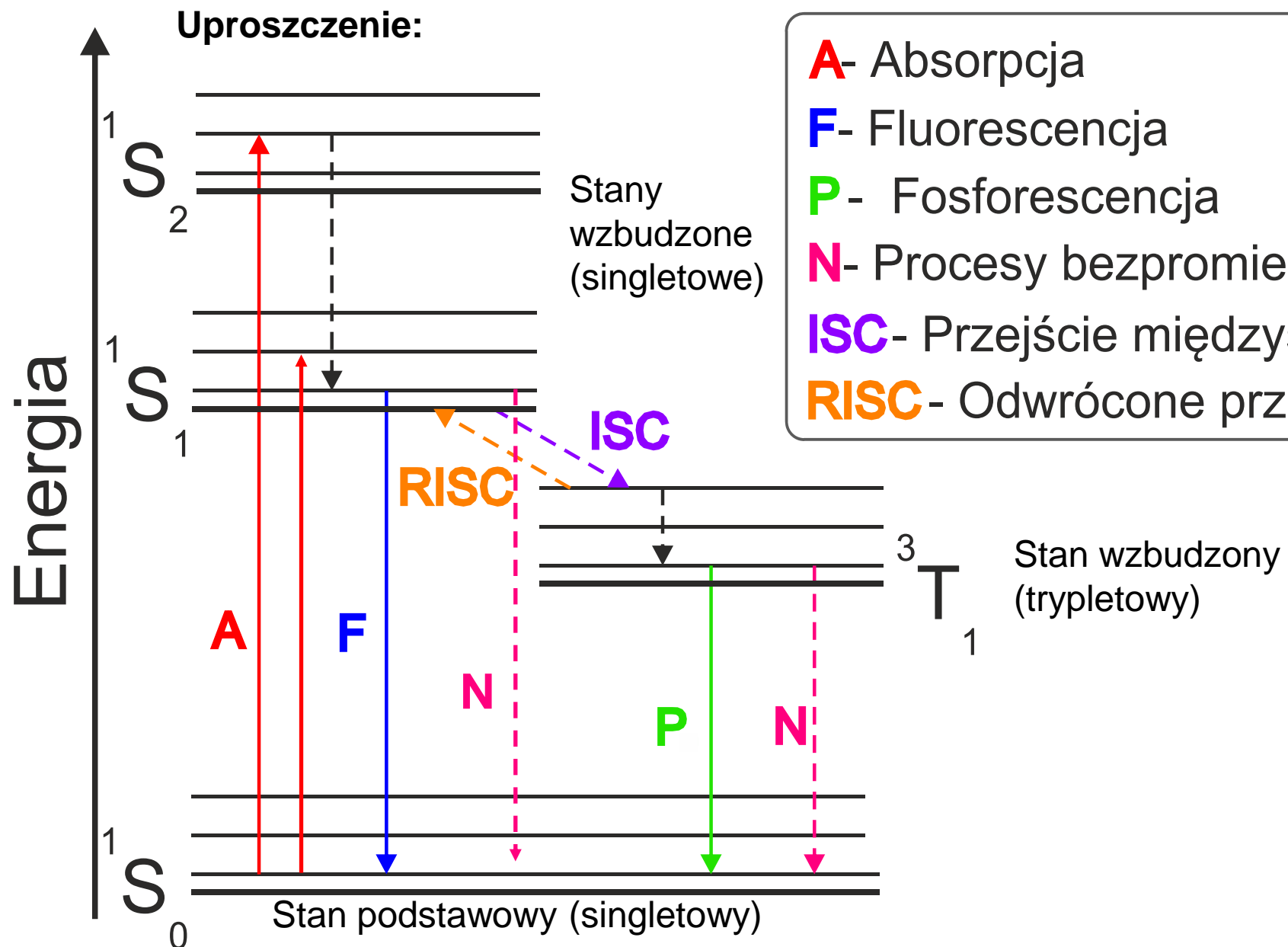
Powrót do stanu podstawowego bez wypromieniowania energii

6b. Fosforescencja

Powrót do stanu podstawowego na skutek wypromieniowania energii.



Przejścia energetyczne: Diagram Jabłońskiego

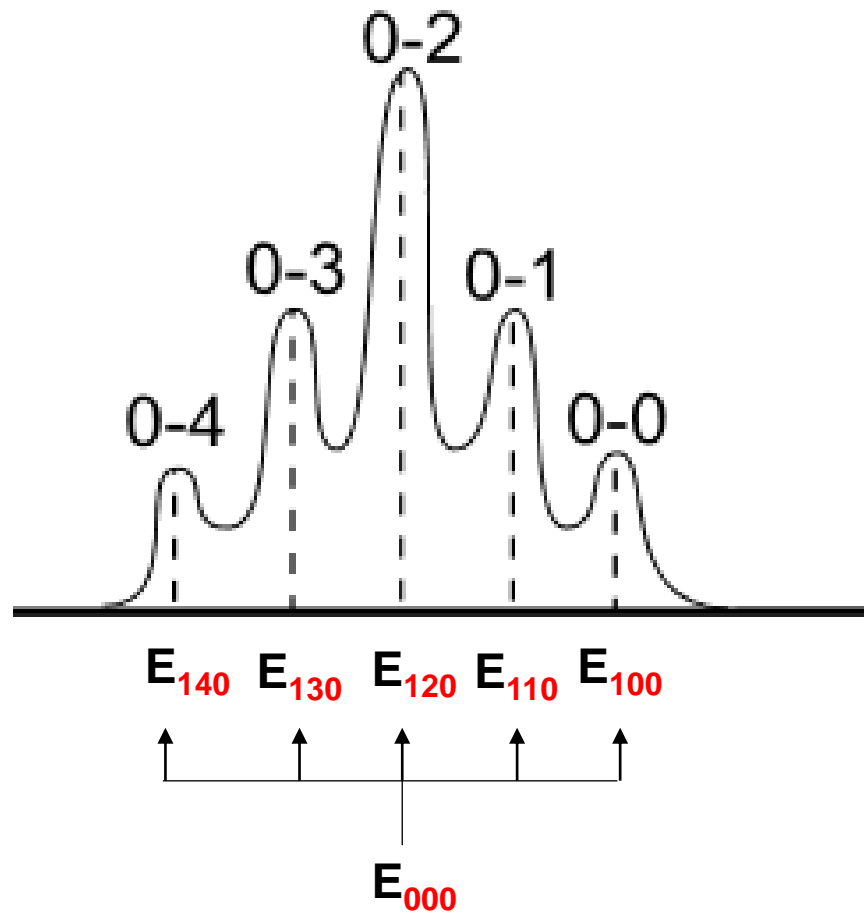


- A**- Absorpcja
- F**- Fluorescencja
- P**- Fosforescencja
- N**- Procesy bezpromieniste
- ISC**- Przejście międzysystemowe
- RISC**- Odwrócone przejście międzysystemowe

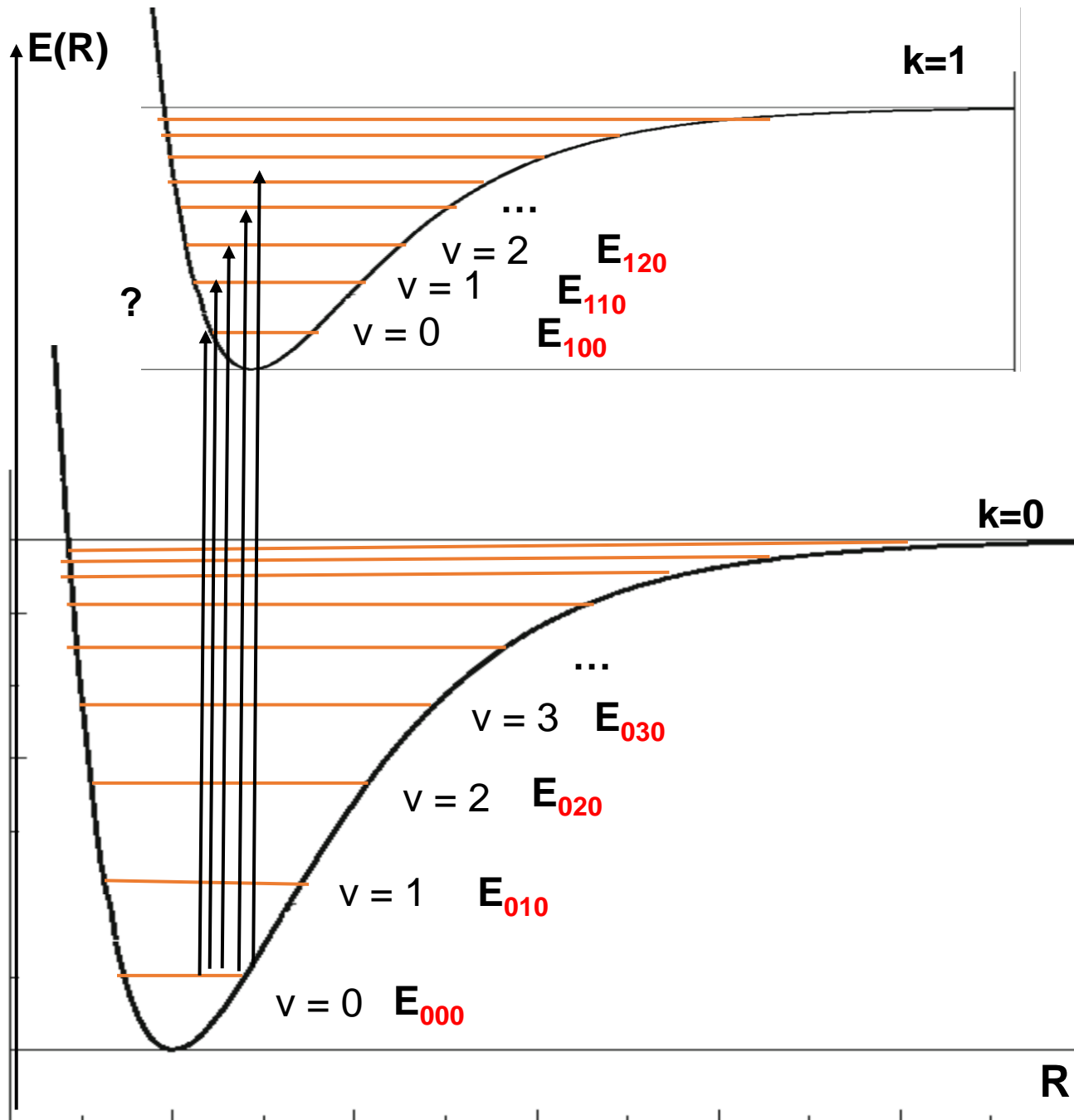


Przejścia energetyczne

W spektroskopii elektronowej obserwuje się przejścia pomiędzy poziomami elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnymi

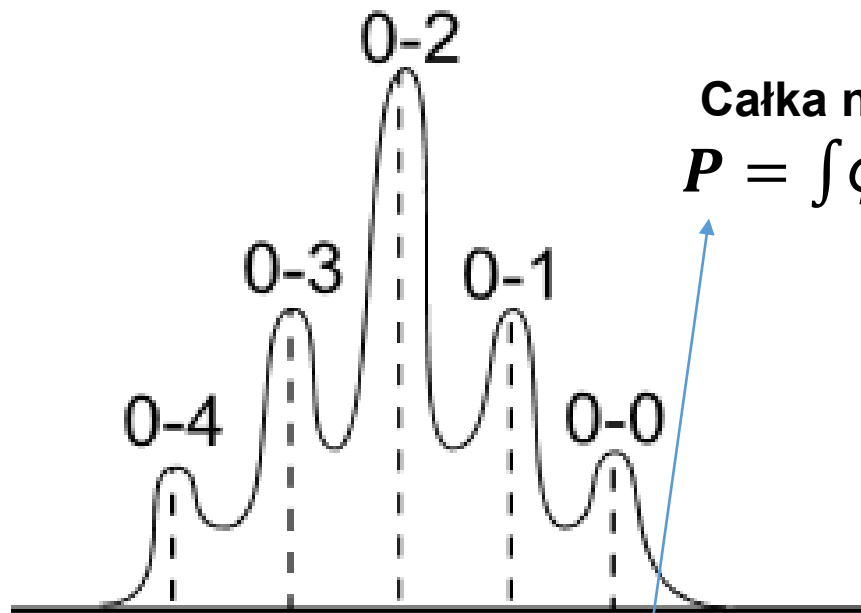


Wiele składowych
(do tego dochodzą jeszcze przejścia rotacyjne)



Przejścia energetyczne

Co decyduje że dane pasmo jest bardziej intensywne a inne mniej?

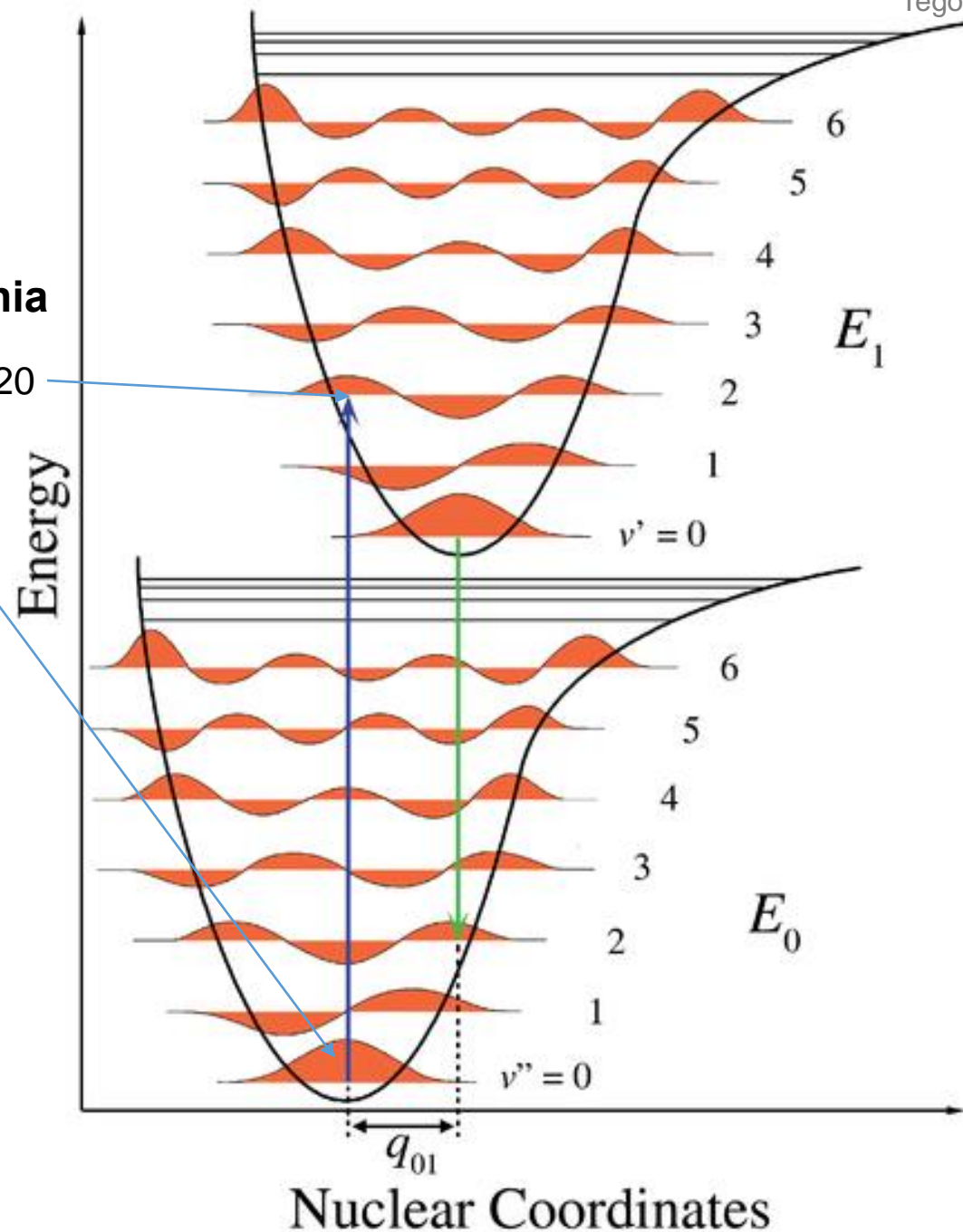


Prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy stanem i oraz j opisanych funkcjami φ_i oraz φ_j jest proporcjonalne do kwadratu **elektrycznego dipolowego momentu przejścia**:

$$M_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{\mu} \varphi_j d\tau$$

Całka nakrywania

$$P = \int \varphi_{000} \varphi_{120}$$



Ruch jąder atomowych - podsumowanie

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

Rozdzielamy ruch elektronów od jąder atomowych

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

Przybliżenie adiabatyczne

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

Elektronowe równanie Schrödingera

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

Hartree-Fock (lub inna metoda): $E'_{el}(\mathbf{R})$

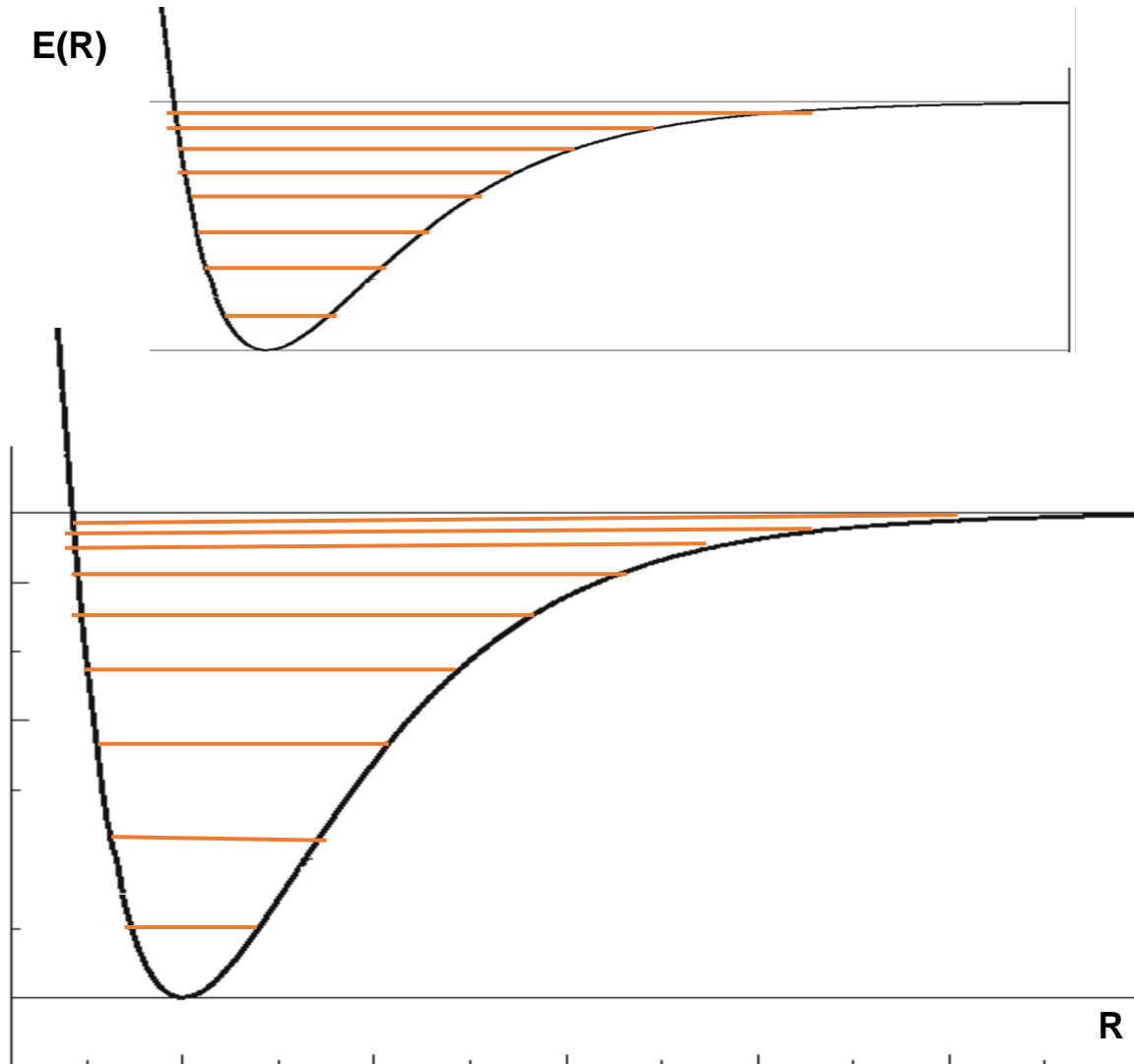
$$E_{el}(\mathbf{R}) = E'_{el}(\mathbf{R}) + E_{jj}(\mathbf{R})$$

Równanie Schrödingera dla jąder atomowych

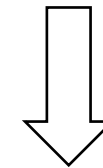
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_{el}(\mathbf{R}) \right) \mathbf{f}(\mathbf{R}) = E \mathbf{f}(\mathbf{R})$$

(Przybliżenie **Borna-Oppenheimera**
Zakładamy że ruch jąder nie wpływa na ruch elektronów)

Ruch jąder atomowych - podsumowanie

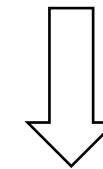


$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_{\text{el}}(\mathbf{R}) \right) f(\mathbf{R}) = E f(\mathbf{R})$$



Rozdzielamy
rotacje i oscylacje

$$f(\mathbf{R}) = Y_J^M(\theta, \vartheta) \frac{\chi_v(\mathbf{R})}{R}$$

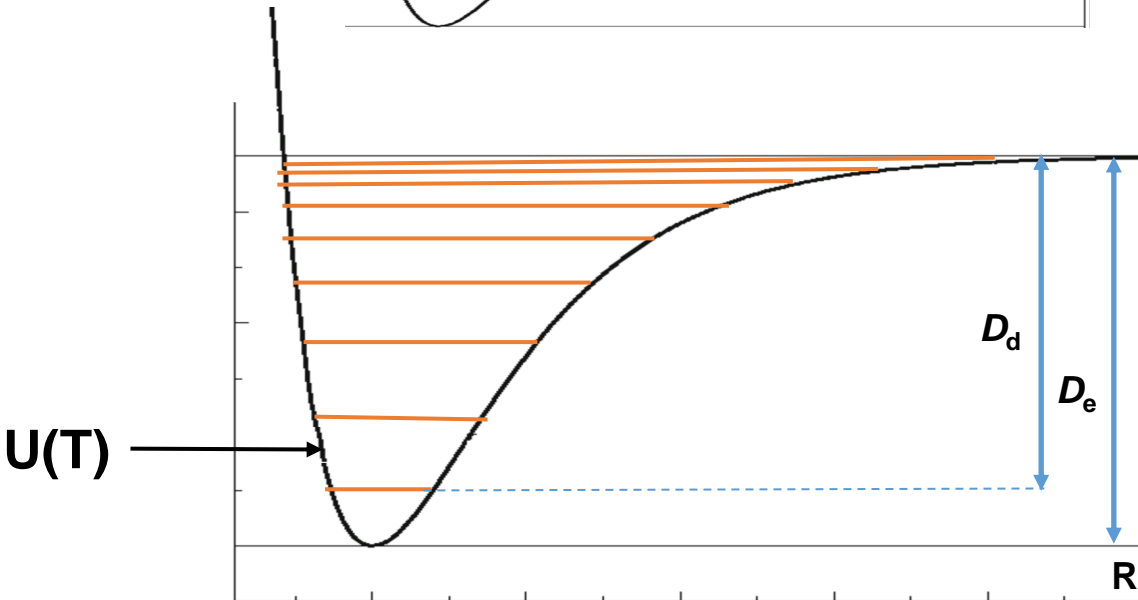
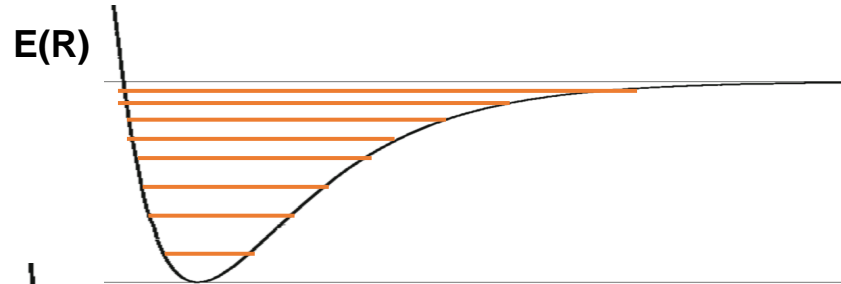


Rozwiązujemy
równanie
Schrödingera
dla jąder atomowych

$$E_{\text{kvJ}} = E_{\text{el}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) + E_{\text{osc}}^{\mathbf{v}} + E_{\text{rot}}^{\mathbf{j}} + (E_{\text{trans}})$$

Energia stanów molekuly

Ruch jąder atomowych - podsumowanie



$$E_{kvJ} = E_{el}^k(R) + E_{osc}^v + E_{rot}^j + (E_{trans})$$

Energia stanów molekuly

U(T) Energia wewnętrzna 1 cząsteczki chemicznej w danej temperaturze

Znając **U(T)** można oszacować funkcje termodynamiczne

H(T) , S(T) , G(T)

Dla reakcji chemicznej

$\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$

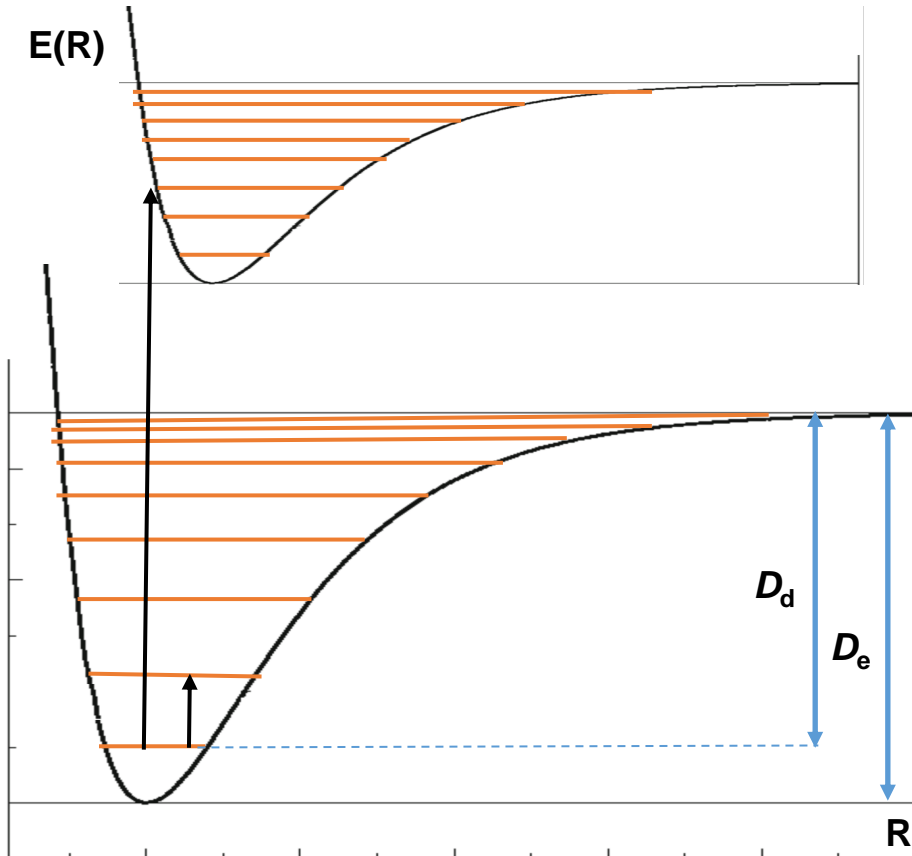
Przykłady na laboratoriach!

Chemia
kwantowa



Termodynamika
(sem. III)

Ruch jąder atomowych - podsumowanie



$$\Delta E_{kvJ}$$

Przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi

-Spektroskopia UV-Vis
(wzbudzenia elektronowe to w rzeczywistości przejścia elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne)

-Spektroskopia IR
(wzbudzenia oscylacyjne)

-Spektroskopia MW
(wzbudzenia rotacyjne)

$$E_{kvJ} = E_{el}^k(R) + E_{osc}^v + E_{rot}^j + E_{trans}$$

Energia stanów molekuly

Chemia
kwantowa



Spektroskopia
(sem. IV)

Metody chemii kwantowej

Wyjście poza metodę HF

Tego nie wymagamy

Wady metody Hartree-Focka

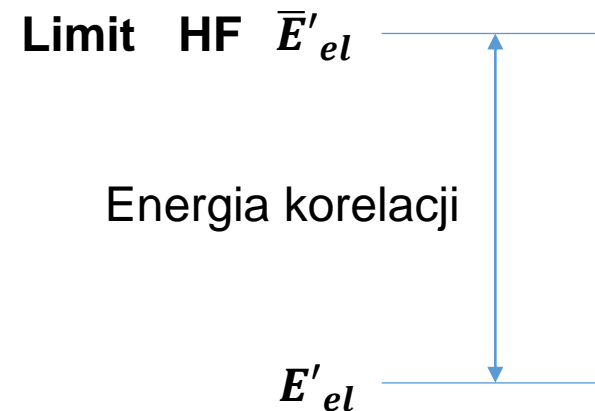
Podstawą metody Hartree-Focka jest przybliżenie jednoelektronowe. Zakładamy że każdy elektron porusza się w polu nieruchomych jąder atomowych i uśrednionym polu elektronów. W rzeczywistości ich stan zależy od chwilowych położenia innych elektronów – ruch elektronów jest skorelowany, czego nie uwzględnia metoda Hartree-Focka. Poza tym zakładamy że każdy orbital mieści 2 elektrony o przeciwnych spinach i mogą one znajdować się w tym samym miejscu – co jest nieprawdą – elektrony się unikają – zajmując ten sam orbital, raczej będą chciały znajdować się po jego przeciwnych stronach.

Energia korelacji jest stosunkowo nieduża (ok. 1% w stosunku do energii całkowitej), jednak aby uzyskać lepsze wyniki potrzebne jest zastosowanie innych, znacznie bardziej dokładnych metod chemii kwantowej – np. **metodę oddziaływania konfiguracji (CI)**

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

Przybliżenie jednoelektronowe

1 wyznacznik Slatera

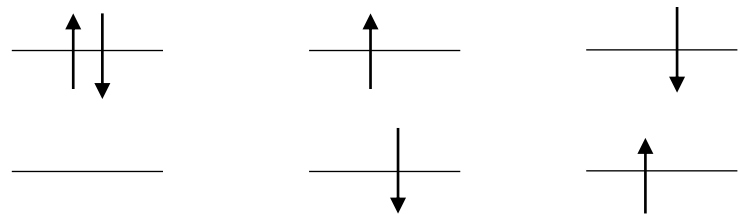


Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

$$\Psi^{CI}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i A_i \Psi^i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Kombinacja liniowa wyznaczników Slatera

Stany wzbudzone (singletowe)



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

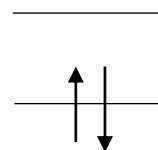
$\Psi^2(\mathbf{r}; \mathbf{R})$

$\Psi^3(\mathbf{r}; \mathbf{R})$

$$\Psi^{CI}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \boxed{A_0 \Psi^0(\mathbf{r}; \mathbf{R})} + A_1 \Psi^1(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + A_2 \Psi^2(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + A_3 \Psi^3(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Główny wkład (HF)

Cząsteczka H₂:



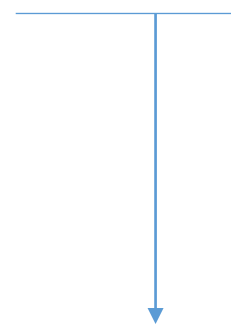
Stan podstawowy

Ψ^0

Hartree-Fock

$$\Psi^0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(a) & \Phi_1(b) \\ \Phi_2(a) & \Phi_2(b) \end{vmatrix}$$

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



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

Metoda CI oraz metody pokrewne to jedne z najlepszych metod chemii kwantowej, niestety są zbyt kosztowne do codziennego stosowania

Metody chemii kwantowej

Metody funkcjonału gęstości (DFT – *density functional theory*) – złoty środek

95% chemików używa metod DFT – głównie funkcjonału B3LYP – również w projektowaniu właściwości materiałów

Założenia:

1. Zamiast opisywać stan wszystkich elektronów za pomocą funkcji falowej dla N elektronów (np. w postaci wyznacznika Slatera – przybliżenie jednoelektronowe) można posługiwać się funkcją gęstości elektronowej w sposób bezpośredni.

$\rho(\mathbf{r})$ Gęstość elektronowa (rozciągająca się w przestrzeni chmura elektronów) – wartość podawana w $e\text{\AA}^{-3}$

$\int \rho(\mathbf{r}) = N$ Całka z gęstości elektronowej po całej przestrzeni daje ilość elektronów

2. I twierdzenie Hohenberga-Kohna: Mając gęstość elektronową jesteśmy w stanie zrekonstruować funkcje falową i odwrotnie. Łatwiej jest posługiwać się funkcją gęstości elektronowej

3. II twierdzenie Hohenberga-Kohna: Odpowiednik zasady wariacyjnej dla DFT:

$$E(\rho) \geq E_0(\rho_0)$$

Energia dla obliczonej gęstości jest zawsze większa lub równa energii dla gęstości idealnej (dokładnej) stanu podstawowego. Poszukujemy zatem takiej gęstości aby jak najbardziej zbliżyć się do gęstości dokładnej – podobnie jak to miało miejsce z funkcją falową i zasadą wariacyjną w metodzie HF. Szukamy zatem minimum funkcjonału $E(\rho)$.

Funkcjonał – to funkcja, której argumentami są nie liczby, a funkcje

Metody chemii kwantowej

Metody funkcjonału gęstości (DFT – *density functional theory*) – złoty środek

$E(\rho)$ Jak znaleźć ten funkcjonał – nikt nie wie...

4. Zamiast opisywać oddziaływanie elektronów z jądrami, założmy że one zupełnie nie oddziałują z jądrami atomowymi (tak jakby ładunek na nich był równy 0). Za to rolę tego oddziaływania przejmuje pewien zewnętrzny potencjał (V), który jest tak dobrany, aby wszystko wyglądało normalnie.

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

Operator en. kinetycznej

Operator energii potencjalnej oddziaływania e-e

Potencjał zewnętrzny zastępujący oddziaływanie e-j

5. W dużym uproszczeniu prowadzi to do wyrażenia na energię całkowitą:

$$E = T + V_{je}^{ext} + V_{ee} + E_{xc}$$

Energia kinetyczna elektronów

Zewnętrzny potencjał zastępujący oddziaływania j-e

Odpychanie coulumbowskie pomiędzy chmurami elektronów

Reszta to Energia korelacyjno- wymienna

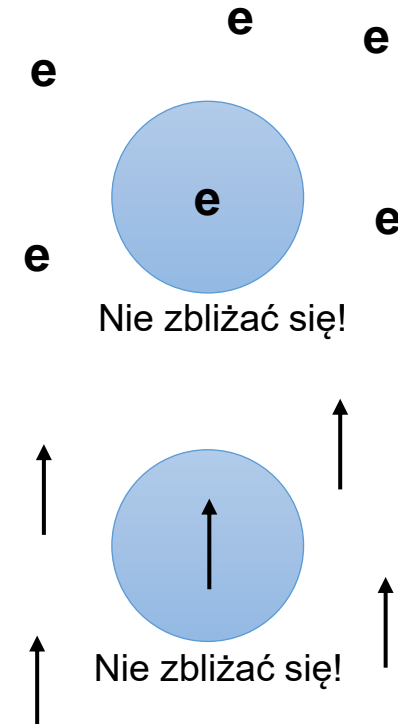
Metody funkcjonału gęstości (DFT – *density functional theory*) – złoty środek

E_{xc} Energia korelacyjno-wymienna

1. Związana jest z tym, że elektrony się odpychają i nie powinny znajdować się w swoim pobliżu – zatem koło elektronu powinna pojawić się pustka – tzw. dziura coulumbowska (korelacyjna)

2. Dodatkowo elektrony o tych samych spinach unikają się na skutek zakazu Pauliego. Dookoła elektronu pojawia się zatem pustka elektronów o tym samym spinie (jest to tzw. dziura wymienna)

Efektów tych nie uwzględniała metoda HF



Metody funkcjonału gęstości (DFT – *density functional theory*) – złoty środek

E_{xc} Energia korelacyjno-wymienna



Potencjały 'czyste'
LDA, PW91, B97D

Potencjały hybrydowe
(czerpią np. LDA i HF)

**B3LYP, M062X,
wB97D, CAM-B3LYP, PBE0**

Metody DFT odniosły olbrzymi sukces – są względnie szybkie, dają dobre / bardzo dobre wyniki, są zgodne z wynikami eksperymentu. Choć nie są zupełnie uniwersalne, to metody DFT są obecnie używane przez większość chemików i to metod DFT będziecie Państwo używać w przyszłości jeśli będziecie chcieli sięgnąć po tego typu techniki w projektowaniu nowych związków chemicznych.

HF/6-31+G(d)

Polecam:

DFT – funkcjonały:

M062X, wB97D, CAM-B3LYP, PBE0

Bazy:

6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ

Optymalizację zacznij stosując metodę B3LYP/6-31+G(d).
W następnym kroku geometrię optymalizuj stosując lepszą metodę obliczeniową i lepszą bazę.

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

B3LYP/6-31+G(d)

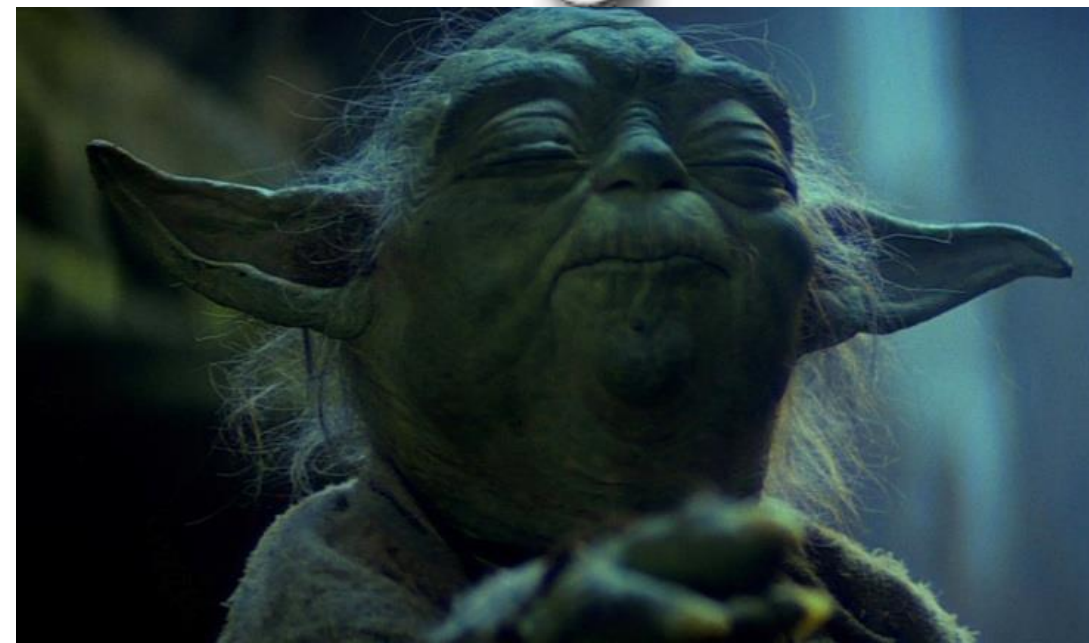
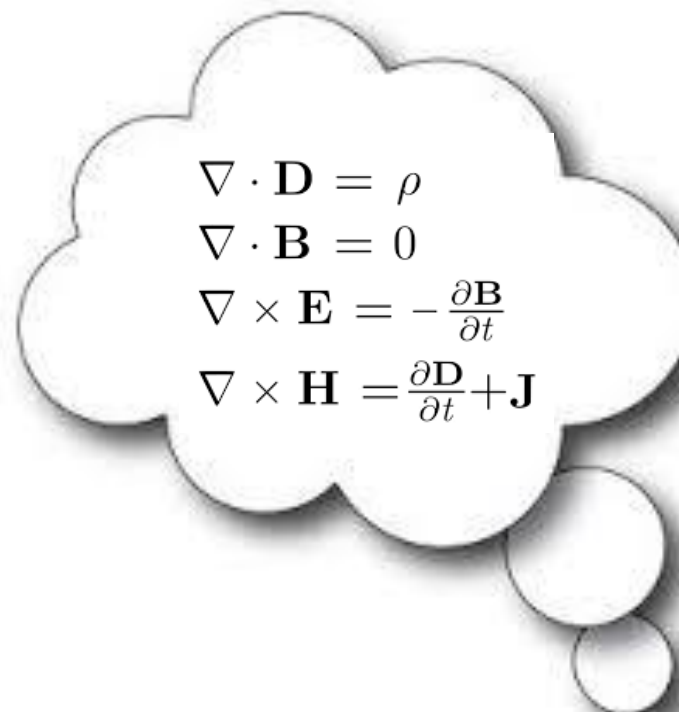
M062X /6-311++G(2d,p)
M062X / aug-cc-pVTZ

Zbyt kosztowna... **CI**

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

Jasne strony obliczeń kwantowych

1. Przy obecnym dostępie do mocy obliczeniowej jesteśmy w stanie w szybki sposób uzyskać informacje na temat właściwości cząsteczki chemicznej
2. Praca przed komputerem jest stosunkowo bezpieczna
3. Wyznaczenie wielu właściwości związku eksperymentalnie wymaga posiadania odpowiedniego sprzętu, przeszkolonego personelu, jest bardzo czasochłonne i kosztowne. Obliczenia dają dostęp do tych wielkości w znacznie szybszy i prostszy sposób.
4. Ilościowy opis – nie ograniczamy się jedynie do stwierdzenia że coś jest, ale podajemy konkretne wartości liczbowe. Dzięki temu możemy porównywać związki ze sobą i znajdować korelację pomiędzy strukturą a właściwościami. To jest z kolei droga do przewidywania właściwości związków pod kątem konkretnych zastosowań.
Tak obecnie pracuje najnowocześniejszy przemysł chemiczny i przemysł farmaceutyczny na świecie!!!





Ciemne strony obliczeń kwantowych

1. Wynik uzależniony od metody
2. Cząsteczka w otoczeniu chemicznym posiada inne właściwości niż cząsteczka izolowana. W większości przypadków te właściwości są zachowane, ale trzeba mieć to na uwadze. Otoczenie chemiczne można do pewnego stopnia symulować (np. poprzez wykorzystanie pola rozpuszczalnika) – co znacznie poprawia zgodność eksperymentu z teorią.
3. Niemożność określenia błędu pomiarowego.
4. Trudności w interpretacji niektórych wyników wynikających np. z postaci orbitali molekularnych.
5. Jesteśmy więźniami naszego własnego modelu... To my wyznaczamy jaką ścieżką podąży komputer.

Dziękuję za uwagę