

Metody obliczeniowe chemii kwantowej oparte na funkcji falowej

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dla układu N elektronów i K jąder atomowych hamiltonian przyjmuje postać:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{kZ_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{kZ_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

czyli mamy: operator energii kinetycznej jąder, operator energii kinetycznej elektronów, operator kulombowskiego przyciągania elektronów przez jądra, operator kulombowskiego odpychania się elektronów oraz operator kulombowskiego odpychania się jąder.

\hbar - stała Plancka zredukowana

k - stała Coulomba

e - ładunek elektronu

m - masa elektronu

Z_α - ładunek jądra α

M_α - masa jądra α

$$r_{kl} = \sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

W jednostkach atomowych hamiltonian przyjmuje prostszą formę

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_j + \hat{T}_e + \hat{V}_{ej} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{jj}$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera (BO)

zakłada, że jądra atomowe jako kilka tysięcy razy cięższe od elektronów poruszają się tak wolno, że ich ruch można zaniedbać, tzn.:

$$\hat{T}_j = 0$$

Jeżeli jądra atomowe są nieruchome, to ostatni wyraz w hamiltonianie jest stały:

$$\sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} = \text{const}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \text{const}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ej} + \hat{V}_{ee} + \text{const}$$

Hamiltonian dla atomu N elektronowego
(w ramach przybliżenia BO w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

PRZYBLIŻENIE JEDNOELEKTRONOWE

Układy wieloelektronowe - atomy i cząsteczki zawierające dwa i więcej elektronów; układu krystaliczne.

W przybliżeniu jednoelektronowym, zwanym także modelem cząstek niezależnych, każdemu elektronowi w atomie, cząsteczce lub kryształce przyporządkujemy jednoelektronową funkcję falową zwaną spinorbitalem.

W samej idei przybliżenia jednoelektronowego leży błąd. Przypisanie poszczególnych elektronów odrębnym funkcjom jednoelektronowym uniezależnia ruch dowolnie wybranego elektronu od aktualnego położenia pozostałych elektronów. Mówimy, że ruch elektronów nie jest skorelowany.

Konstrukcja wieloelektronowej funkcji falowej w ramach przybliżenia jednoelektronowego.

Funkcja opisująca elektrony (nieodróżnialne fermiony) musi spełniać zakaz Pauliego. Właściwą propozycją jest **wyznacznik Slatera**:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

lub w skrócie:

$$\Psi = \det|\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$$

albo

$$\Psi = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$$

Czynnik $\frac{1}{\sqrt{(N!)}}$ przed wyznacznikiem gwarantuje unormowanie funkcji Ψ .

Spin w ramach jednowyznacznikowej funkcji falowej

Uwzględniając fakt, że każda funkcja jednoelektronowa jest iloczynem części przestrzennej i spinowej:

$$\psi_i = \phi_i \alpha$$

lub

$$\psi_i = \phi_i \beta$$

Czyli spinorbitale można przedstawić w postaci iloczynu części konfiguracyjnej, zwanej orbitalem (np. ϕ_1, ϕ_2 itd.) i funkcji spinowej α lub β . Przyjąć można skrócony zapis ϕ_1^+, ϕ_2^- , gdzie znak nad orbitalem określa znak składowej zetowej spinu elektronu, a tym samym rodzaj wymaganej funkcji spinowej α lub β .

Możemy, ogólnie biorąc, rozważyć trzy sytuacje:

- **najbardziej ogólną – bez ograniczeń spinowych (zwaną też DODS: Different Orbitals for Different Spins)**, w której Ψ możemy przedstawić jako:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi'_1(1)\beta(1) & \phi'_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi'_1(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_p(1)\alpha(1) & \phi_p(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_p(N)\alpha(N) \\ \phi'_p(1)\beta(1) & \phi'_p(2)\beta(2) & \cdots & \phi'_p(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{p+q}(1)\alpha(1) & \phi_{p+q}(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{p+q}(N)\alpha(N) \end{vmatrix}$$

lub

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}'_1 \cdots \overset{+}{\phi}_p \overset{-}{\phi}'_p \cdots \overset{+}{\phi}_{p+q} |$$

W wyznaczniku mamy $(p+q)$ funkcji ze spinem α i p funkcji ze spinem β , przy czym $2p+q = N$, gdzie N jest liczbą elektronów.

- układ otwartopowłokowy z ograniczeniami spinowymi:

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \cdots \overset{+}{\phi}_p \overset{-}{\phi}_p \cdots \overset{+}{\phi}_{p+q} |$$

- układ zamkniętopowłokowy z ograniczeniami spinowymi ($2p=N$ elektronów):

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \overset{+}{\phi}_2 \overset{-}{\phi}_2 \cdots \overset{+}{\phi}_p \overset{-}{\phi}_p |$$

W tym ostatnim przypadku mówimy że elektrony są sparowane.

Część przestrzenną spinorbitalu ψ_i oznaczoną powyżej jako ϕ_i lub ϕ'_i nazywamy orbitalem.

Zakaz Pauliego:

- spinorbital opisuje ruch jednego elektronu lub
- orbital opisuje ruch dwóch elektronów