

Teoria funkcjonału gęstości

Density Functional Theory - DFT

Czy znajomość funkcji falowej jest niezbędna?

$\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$ dla układu N -elektronowego zależy od $4N$ zmiennych

(dla uproszczenia oznaczono współrzędne przestrzenne (\vec{r}_M) i współrzędną spinową (σ_M) dla M -tego elektronu jako M)

$|\Psi(1, 2, 3, \dots, N)|^2$ - gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów w punktach określonych przez wartości współrzędnych $1, 2, 3, \dots, N$

Prawdopodobieństwo zdarzenia pewnego wynosi 1:

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int \dots \int |\Psi(1, 2, 3, \dots, N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1$$

Gęstość elektronowa $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int \dots \int |\Psi(\sigma_1, \vec{r}, 2, 3, \dots, N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Gęstość elektronowa $\rho(\vec{r})$ zależy tylko od 3 zmiennych (x, y, z) i jest mierzalna.

Do skonstruowania hamiltonianu dla cząsteczki potrzebne: liczba elektronów (N), położenia jąder (\vec{R}_j) i ładunki jąder (Z_j).

Dla stanu podstawowego:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

położenia jąder wyznaczają ostrza gęstości elektronowej (występują dla $\vec{r} \rightarrow \vec{R}_j$)

$$\frac{\partial}{\partial r} \rho(\vec{r})|_{\vec{R}_j} = -2Z_j \rho(\vec{R}_j),$$

czyli gęstość elektronowa $\rho(\vec{r})$ zawiera wszystkie informacje potrzebne do skonstruowania hamiltonianu dla cząsteczki (do rozwiązania równania Schrödingera).

W teorii funkcji falowej energię układu i funkcję falową otrzymujemy znajdując minimum funkcjonału, który (przy założeniu, że funkcja falowa jest znormalizowana) ma postać:

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$$

W teorii DFT energię układu E i gęstość elektronową $\rho(\vec{r})$ można otrzymać, znajdując minimum **funkcjonału Hohenberga-Kohna** (Nobel dla Kohna w 1989)

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{je}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

gdzie $v_{je}(\vec{r})$ jest potencjałem przyciągania jąder, a $F[\rho]$ jest uniwersalnym

ale **nieznany** funkcjonałem - takim samym dla wszystkich molekuł.

W 1920 r. pierwsze przybliżone wyrażenie dla energii jako funkcjonału gęstości elektronowej (Thomas-Fermi) - dla energii kinetycznej wzór, wynikający z modelu jednorodnego, nieoddziałującego gazu elektronowego, w opisie odpychania elektronów pominięto wymianę i korelację. Na podstawie takiego modelu (także po dodaniu poprawki Diraca na wymianę) nie można przewidzieć istnienia wiązania chemicznego!

Brak procedur, pozwalających na systematyczne ulepszanie znajdowanej gęstości elektronowej, do czasu pojawienia się koncepcji Kohna-Shama. Jako punkt wyjścia przyjęto **fikcyjny** układ nieoddziałujących elektronów, które mają dla stanu podstawowego taką samą gęstość elektronową jak dla interesującego nas układu rzeczywistego (gdzie elektrony, oczywiście, oddziałują ze sobą).

W **teorii Kohna-Shama** zakłada się, że $\rho(\vec{r})$ jest sumą gęstości orbitalnych

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

gdzie N jest liczbą elektronów, a ψ_i oznacza orbital.

Funkcjonał $F[\rho]$ zakłada się wtedy w postaci

$$F[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho],$$

gdzie $E_{xc}[\rho]$ jest nieznanym **funkcjonałem wymiennie-korelacyjnym**, będącym sumą **funkcjonału wymiennego** $E_x[\rho]$ i **funkcjonału korelacyjnego** $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Minimalizacja funkcjonału

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{je}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

ze względu na zmiany spinorbitali $\psi_i(\vec{r})$ daje **równania Kohna-Shama**:

$$\hat{h}_{KS}[\rho]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

gdzie $\hat{h}_{KS}[\rho]$ jest operatorem Kohna-Shama (podobnym do operatora Focka)

$$\hat{h}_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \hat{J}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r})$$

$\hat{J}[\rho](\vec{r})$ jest tu operatorem kulombowskim, takim samym jak w teorii Hartree-Focka, a $v_{xc}[\rho](\vec{r})$ jest nieznanym **potencjałem wymiennie-korelacyjnym**, będącym sumą **potencjału wymiennego** $v_x[\rho](\vec{r})$ i **potencjału korelacyjnego** $v_c[\rho](\vec{r})$:

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}) = v_x[\rho](\vec{r}) + v_c[\rho](\vec{r})$$

Wszystkie operatory są lokalne.

Przypomienie: postać \hat{F} - operatora Focka (dla metody RHF)

$$\hat{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \hat{V}_{ee}(i) \quad (1)$$

gdzie $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ jest operatorem energii kinetycznej i -tego elektronu, $-\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}$ to operator oddziaływania tego elektronu z jądrami, a $\hat{V}_{ee}(i)$ - potencjał pochodzący od oddziaływania i -tego elektronu z innymi elektronami (oznaczenia ∇^2 użyto zamiast Δ).

$$\hat{V}_{ee}(i) = \sum_q^{N/2} (2\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)) \quad (2)$$

Ogólna definicja operatorów $\hat{J}_q(i)$ i $\hat{K}_q(i)$:

$$\hat{J}_q(i)\psi_p(i) = \int \psi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_q(j) d\vec{r}_j \psi_p(i) \quad (3)$$

operator kulombowski - lokalny

$$\hat{K}_q(i)\psi_p(i) = \int \psi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_p(j) d\vec{r}_j \psi_q(i) \quad (4)$$

operator wymienny - nielokalny

W metodach DFT często stosuje się **funkcjonały hybrydowe**, dla których

$$v_{xc}[\rho](\vec{r}) = c v_x[\rho](\vec{r}) + (1 - c)\hat{K}[\rho](\vec{r}) + v_c[\rho](\vec{r})$$

gdzie $\hat{K}[\rho](\vec{r})$ jest operatorem wymiennym w teorii Hartree-Focka.

Zaproponowano wiele postaci funkcyjonałów i ciągle trwają prace nad nowymi.

Typy funkcyjonałów

| Typ funkcyjonału | wielkości od których zależy E_{xc} |
|------------------|--|
| LDA | ρ |
| GGA | $\rho, \nabla\rho$ |
| mGGA | $\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \psi_a$ |
| ... | ... |

LDA - Local Density Approximation.

GGA - Generalized Gradient Approximation.

mGGA Meta Generalized Gradient Approximation

ψ_a - orbitale obsadzone

Funkcjonały są zwykle oznaczane symbolami zawierającymi litery (pierwsze litery nazwisk twórców) i cyfry.

Przykładowe nazwy:

Funkcjonały, zawierające operatory lokalne:

SVWN - typu LDA

PBE - typu GGA

Funkcjonały hybrydowe:

PBE0, B3LYP, B3PW91

Metoda Hartree-Focka

- metoda wariacyjna (energia jest zawsze wyższa od dokładnej)
- nie zawiera żadnych parametrów
- nie można otrzymać dokładnego wyniku, tylko najlepszy wynik osiągalny w ramach w przybliżenia jednoelektronowego

Metody oparte na DFT

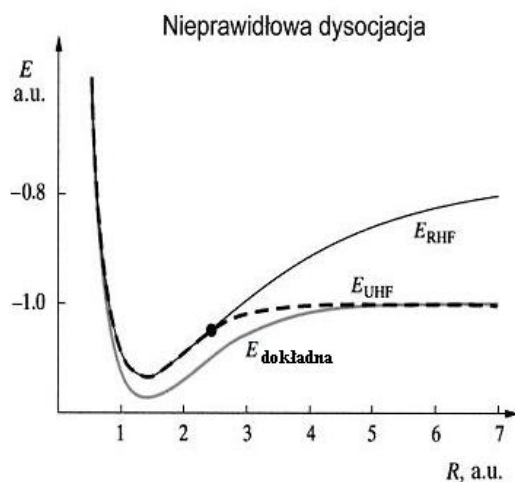
- zasada wariacyjna obowiązuje tylko dla dokładnego funkcjonału (nieznanego) - nie stosuje się
- wartość energii zależy od postaci zastosowanego funkcjonału
- otrzymanie dokładnego wyniku byłoby możliwe, jeśli znany byłby dokładny funkcjonał wymiennie-korelacyjny

Podobieństwo sposobu rozwiązywania równań Focka i równań Kohna-Shama - metoda iteracyjna

Metoda Hartree-Focka a opis dysocjacji cząsteczki

Cząsteczka wodoru.

- Dla bardzo dużej odległości między atomami energia jest równa sumie energii izolowanych atomów → dysocjacja cząsteczki na atomy



- metoda Hartree-Focka - zły opis dysocjacji cząsteczki

Metoda Hartree-Focka - funkcja falowa dla cząsteczki (n - liczba elektronów):

$$\Phi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

spinorbital φ_i - iloczyn orbitalu **molekularnego** i i funkcji spinowej

Metoda RHF - funkcja falowa dla H_2

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (6)$$

ψ_1 to orbital molekularny

Najprostsze przybliżenie: orbital molekularny ψ_1 jako kombinacja liniowa dwóch orbitali atomowych

$$\psi_1 = 1s_a + 1s_b \quad (7)$$

$1s_a$ orbital $1s$ atomu wodoru scentrowany na atomie wodoru a

$1s_b$ orbital $1s$ atomu wodoru scentrowany na atomie wodoru b

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s_a(1) + 1s_b(1))\alpha(1) & (1s_a(2) + 1s_b(2))\alpha(2) \\ (1s_a(1) + 1s_b(1))\beta(1) & (1s_a(2) + 1s_b(2))\beta(2) \end{vmatrix} \quad (8)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a(1)1s_a(2)\alpha(1)\beta(2) + 1s_b(1)1s_a(2)\alpha(1)\beta(2)) \quad (9)$$

$$+ 1s_a(1)1s_b(2)\alpha(1)\beta(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\alpha(1)\beta(2) \quad (10)$$

$$- 1s_a(1)1s_a(2)\beta(1)\alpha(2) - 1s_b(1)1s_a(2)\beta(1)\alpha(2) \quad (11)$$

$$- 1s_a(1)1s_b(2)\beta(1)\alpha(2) - 1s_b(1)1s_b(2)\beta(1)\alpha(2)) \quad (12)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\underbrace{1s_a(1)1s_a(2)}\alpha(1)\beta(2) + \underbrace{1s_b(1)1s_a(2)}\alpha(1)\beta(2)) \quad (13)$$

$$+ \underbrace{1s_a(1)1s_b(2)}\alpha(1)\beta(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\alpha(1)\beta(2) \quad (14)$$

$$- \underbrace{1s_a(1)1s_a(2)}\beta(1)\alpha(2) - \underbrace{1s_b(1)1s_a(2)}\beta(1)\alpha(2) \quad (15)$$

$$- \underbrace{1s_a(1)1s_b(2)}\beta(1)\alpha(2) - 1s_b(1)1s_b(2)\beta(1)\alpha(2)) \quad (16)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a(1)1s_a(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (17)$$

$$+ 1s_a(1)1s_b(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (18)$$

$$+ 1s_b(1)1s_a(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (19)$$

$$+ 1s_b(1)1s_b(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))) \quad (20)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \quad (21)$$

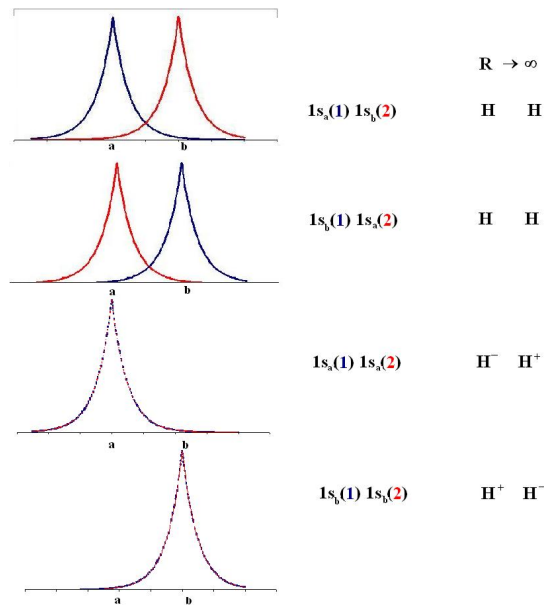
$$(1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)) \times \quad (22)$$

$$(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (23)$$

Część spinowa funkcji falowej - singlet ($S = 0$)

Część przestrzenna funkcji falowej:

$$\Psi^{MO} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2) \quad (24)$$



Stosując funkcję postaci Ψ^{MO} , nawet dla dużych odległości między jądrami otrzymuje się duże prawdopodobieństwo znalezienia obu elektronów przy jednym z jąder.

Zatem według metody RHF cząsteczka H_2 nie dysocjuje na atomy.

Metoda ta przewiduje **produkty dysocjacji, które nie są ani atomami ani jonami!**

Prace **Heitlera i Londona**(1927) - wyjaśnienie trwałości cząsteczki wodoru przy zastosowaniu praw mechaniki kwantowej.

Prace Hartree, Focka, Slatera 1928-1930.

Hund, Slater, Hückel - teoria orbitali molekularnych 1928-1932.

Operator Hamiltona dla cząsteczki wodoru (jednostki atomowe)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \quad (25)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}_{ab}(1, 2) \quad (26)$$

gdzie: $\hat{H}_a(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}}$; $\hat{H}_b(2) = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{b2}}$;

$$\hat{H}_{ab}(1, 2) = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}}$$

Istota podejścia Heitlera i Londona

Dla dużej odległości między jądrami:

$$\hat{H}_\infty = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) \quad (27)$$

Zatem:

$$\Psi^{HL}(1, 2) = \chi_a(1) \cdot \chi_b(2) \quad (28)$$

gdzie:

$$\hat{H}_a(1)\chi_a(1) = E_a\chi_a(1)$$

$$\hat{H}_b(2)\chi_b(2) = E_b\chi_b(2)$$

χ_a i χ_b rozwiązania równania Schrödingera dla atomu wodoru. Dla stanu podstawowego - orbitale 1s.

$$\Psi^{HL}(1, 2) = 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) \quad (29)$$

Funkcja falowa (iloczyn przestrzennej i spinowej) **musi być antysymetryczna względem permutacji elektronów !**

Stan singletowy:

Część spinowa funkcji falowej antysymetryczna względem permutacji elektronów

$$\sigma(1, 2) = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad (30)$$

Część przestrzenna funkcji falowej symetryczna względem permutacji elektronów

$$\Psi^{HL}(1, 2) = 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_a(2) \quad (31)$$

Po znormalizowaniu:

$$\Psi^{HL}(1, 2) = (2 - 2S)^{-1}(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)) \quad (32)$$

Funkcja Heiltera-Londona ma właściwą symetrię i jest dokładnym rozwiązaniem równania Schrödingera dla cząsteczki H_2 , gdy $R_{ab} \rightarrow \infty$

Opis stanu podstawowego cząsteczki H_2 - zastosowanie funkcji Heiltera-Londona jako funkcji próbnej w metodzie wariacyjnej.

$$E = \int (\Psi^{HL}) \hat{H} \Psi^{HL} d\tau \quad (33)$$

Energia wiązania:

$$D_e = E(\infty) - E(R_e) \quad (34)$$

Wynik metody Heitlera-Londona: $D_e=3,14$ eV.

Wartość doświadczalna: $D_e=4,75$ eV

Pierwsza poprawna wartość energii wiązania cząsteczki wyznaczona teoretycznie.

Wynik dokładny: $E(\infty) = 2 \cdot E_H$

Z zasady wariacyjnej:

$$E^{HL}(R_e) > E^{exact}(R_e) \quad (E^{exact} - \text{wartość dokładna})$$

Energia wiązania uzyskana dowolną metodą wariacyjną:

$$D_e \leq D_e^{exact}$$

Poprawa wyniku metody Heitlera-Londona.

- Zastosowanie zamiast orbitali 1s atomu wodoru funkcji $\chi = N e^{-\zeta r/a_0}$, gdzie ζ jest parametrem wariacyjnym.

Dla każdej odległości między jądrami znajdowana wartość ζ dająca możliwie najniższą energię.

Wynik: $D_e = 3,78 \text{ eV}$

- Uwzględnienie możliwości znalezienia się obu elektronów przy tym samym jądrze (istnieje trwały jon H^- !)

Dodanie funkcji: $1s_a(1)1s_a(2)$ i $1s_b(1)1s_b(2)$

Metoda wiązań walencyjnych

$$\Psi^{VB} = (1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)) + \quad (35)$$

$$c \cdot (1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)) \quad (36)$$

gdzie c jest parametrem wariacyjnym

(dla każdej wartości R_{ab} znajdowana jest wartość c dająca możliwie najniższą energię, $R_{ab} \rightarrow \infty$, to $c \rightarrow 0$) (wynik $D_e = 4,02 \text{ eV}$)

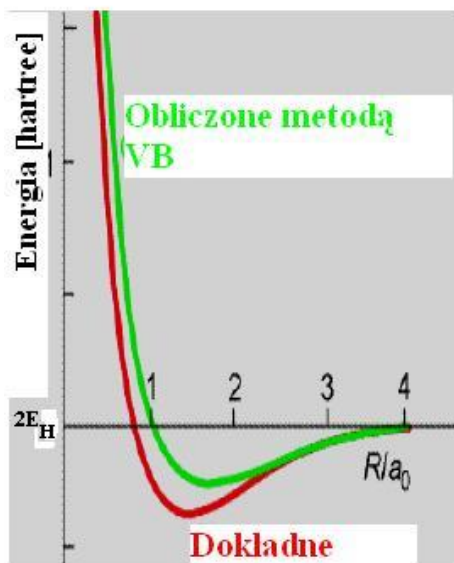
Interpretacja:

struktura kowalencyjna H-H: $\Psi^{kow} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$

struktury jonowe H^-H^+ i H^+H^- :

$\Psi_I^{jon} = 1s_a(1)1s_a(2)$ i $\Psi_{II}^{jon} = 1s_b(1)1s_b(2)$

$$\Psi^{VB} = \Psi^{kow} + c \cdot (\Psi_I^{jon} + \Psi_{II}^{jon}) \quad (37)$$



- Metoda VB: $D_e=4,02$ eV; poprawny opis dysocjacji H_2
- metoda MO: zły opis dysocjacji wiązania
- Prosta metoda LCAO MO: $D_e=2,68$ eV; najlepszy wynik SCF: $D_e = 3,64$ eV.

Dlaczego metoda MO a nie VB jest powszechnie używana?

Po obliczeniu iloczynu części przestrzennej funkcji VB (równ.(35) i (36)) i funkcji spinowej dla stanu singletowego (równ.(30)) widać, że funkcja falowa metody VB ma postać:

$$\Phi^{VB}(1, 2) = \quad (38)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_a(1)\alpha(1) & 1s_a(2)\alpha(2) \\ 1s_b(1)\beta(1) & 1s_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_b(1)\alpha(1) & 1s_b(2)\alpha(2) \\ 1s_a(1)\beta(1) & 1s_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \quad (39)$$

$$c \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_a(1)\alpha(1) & 1s_a(2)\alpha(2) \\ 1s_a(1)\beta(1) & 1s_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_b(1)\alpha(1) & 1s_b(2)\alpha(2) \\ 1s_b(1)\beta(1) & 1s_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right) \quad (40)$$

kombinacji liniowej wyznaczników zbudowanych z **orbitali atomowych**.

Metoda VB:

- elektrony przypisane orbitalom **atomowym** poszczególnych atomów
- elektrony tworzą pary, odpowiadające wiązaniom kowalencyjnym (struktury Lewisa), bądź strukturom jonowym
- do poprawnego przewidywania struktury geometrycznej cząsteczek niezbędne pojęcie **hybrydyzacji orbitali atomowych** (Linus Pauling 1930)
- do wyjaśnienia czterowartościowości węgla niezbędna koncepcja **promocji** elektronu z orbitalu $2s$ na $2p$
- dla niektórych cząsteczek niezbędne dodatkowe pojęcie: **struktury rezonansowe** (Pauling 1928)

Pojęcia: "struktury rezonansowe cząsteczek", "hybrydyzacja orbitali atomowych" i "promocja elektronu w atomie (np. węgla)" są szeroko stosowane przez chemików .

UWAGA! Wprowadzenie tych pojęć było potrzebne ze względu na sposób konstruowania funkcji falowej w metodzie wiązań walencyjnych (VB).

ŻADNE z tych pojęć NIE OPISUJE PROCESU FIZYCZNEGO RZECZYWIŚCIE ZACHODZĄCEGO W ATOMACH LUB CZĄSTECZKACH!

Problemy metody VB:

- wyjaśnienie właściwości cząsteczek aromatycznych np. benzenu wymaga uwzględnienia rezonansu struktur Kekulé, Dewara a nawet jonowych
- liczba koniecznych do uwzględnienia struktur szybko rośnie i znalezienie ich nie jest proste np. struktury kowalencyjne dla benzenu: 5, dla naftalenu: 42, dla antracenu: 429
- ogromne trudności z wyjaśnieniem magnetycznych właściwości cząsteczek np. paramagnetyzmu tlenu
- trudności z wyjaśnieniem trwałości jonów molekularnych i cząsteczek z nieparzystą liczbą elektronów

Przyczyna problemów metody VB jest taka sama jak przyczyna problemów teorii Lewisa wiązania chemicznego, czyli koncepcja, że powstawanie wiązania chemicznego jest związane z powstawaniem "par elektronowych" ("u Wspólnionych" u Lewisa).

W metodzie MO najpierw znajdują się orbitale molekularne, zdelokalizowane na całą cząsteczkę, a potem następuje przyporządkowanie elektronów orbitalom (według wzrastającej energii orbitalnej, z zachowaniem zakazu Pauliego i reguł Hunda). Nie jest ważne, w jaki sposób obsadzone były orbitale atomowe w atomach przed powstaniem cząsteczki.

Metoda MO

- pozwala na łatwe wyjaśnienie właściwości cząsteczek aromatycznych
- pozwala na wyjaśnienie magnetycznych właściwości cząsteczek i trwałości jonów molekularnych np. H_2^+ bez wprowadzania jakichkolwiek dodatkowych pojęć
- daje zły opis dysocjacji, a zatem nie nadaje się do opisu procesów wymagających zrywania i tworzenia wiązań, czyli reakcji chemicznych!

BARDZO WAŻNE - metodę MO można poprawiać w sposób koncepcyjnie prosty i systematyczny.

Energie E_+ orbitalu wiążącego σ_{1s} i E_- orbitalu antywiążącego σ_{1s}^*

$$E_- = \frac{H_{aa} - H_{bb}}{1 - S} \quad \sigma_{1s}^*$$

$$E_+ = \frac{H_{aa} + H_{bb}}{1 + S} \quad \sigma_{1s}$$

dla dużych odległości stają się sobie równe - układ otwartopowłokowy!

Dla układów otwartopowłokowych - metoda UHF.

Przypomnienie: funkcja w postaci jednego wyznacznika nie nadaje się do opisu stanów otwartopowłokowych o niskim spinie!

Lepszy opis stanu cząsteczki H_2 dla dużych odległości da funkcja:

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s_a(1) + 1s_b(1))\alpha(1) & (1s_a(2) + 1s_b(2))\alpha(2) \\ (1s_a(1) + 1s_b(1))\beta(1) & (1s_a(2) + 1s_b(2))\beta(2) \end{vmatrix} + \quad (41)$$

$$c_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s_a(1) - 1s_b(1))\alpha(1) & (1s_a(2) - 1s_b(2))\alpha(2) \\ (1s_a(1) - 1s_b(1))\beta(1) & (1s_a(2) - 1s_b(2))\beta(2) \end{vmatrix} \quad (42)$$

gdzie c_1 -parametr wariacyjny

Po rozwinięciu wyznaczników nieznormalizowana część przestrzenna tej funkcji ma postać:

$$\Psi(1,2) = (1s_a(1) + 1s_b(1))(1s_a(1) + 1s_b(1)) + \quad (43)$$

$$c_1(1s_a(1) - 1s_b(1))(1s_a(1) - 1s_b(1)) \quad (44)$$

Po rozwinięciu wyrażeń w nawiasach i podzieleniu przez $(1 - c_1)$:

$$\Psi(1,2) = (1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)) + \quad (45)$$

$$\frac{1 + c_1}{1 - c_1} \cdot (1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)) \quad (46)$$

identyczna z Ψ^{VB} , jeśli $\frac{1+c_1}{1-c_1}$ oznaczyć c .

Uwzględnienie więcej niż jednego wyznacznika w rozwinięciu funkcji falowej -najprostszy sposób uwzględnienia korelacji elektronowej