

Metoda Hartree-Focka dla cząsteczek

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

spinorbital  $\varphi_i$  - iloczyn orbitalu **molekularnego** i funkcji spinowej

Na przykład, dla  $H_2$  funkcja falowa wygląda podobnie jak dla He

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

ale  $\psi_1$  to orbital molekularny

równania Hartree-Focka

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (3)$$

Dla cząsteczek nie można rozdzielić części kątovej i radialnej - równania zawierające pochodne cząstkowe dla funkcji wielu zmiennych

**Metoda Roothaana ( Hartree-Focka-Roothaana)** Ogólna metoda przybliżonego rozwiązania równań Hartree-Focka

$$\psi_i = \sum_{p=1}^M c_{ip}\chi_p \quad (4)$$

$\psi_i$  - orbital

$\chi_p$  - znane funkcje bazy (najczęściej funkcje Gaussa)

$c_{ip}$  - poszukiwane współczynniki rozwinięcia (liczby)

Równania algebraiczne (macierzowe) rozwiązywane metodą SCF.

Im większy rozmiar bazy  $M$  tym lepsza jest jakość przybliżenia (możliwe bardziej dokładne rozwiązanie).

## Bazy funkcji Gaussa

prymitywna funkcja Gaussa  $g(r) = N_w e^{-wr^2}$ , gdzie  $w$ - ustalona liczba,  $N_w$  -czynnik normalizacyjny

skontraktowana funkcja Gaussa:  $g_c(r) = N_c \left( a_1 e^{-w_1 r^2} + a_2 e^{-w_2 r^2} + \dots + a_m e^{-w_m r^2} \right)$ , gdzie  $a_1, a_2, \dots, a_m, w_1, w_2, \dots, w_m$  - ustalone liczby,  $N_c$  - czynnik normalizacyjny

**Bazy minimalne** - po jednej funkcji Gaussa (prymitywnej albo skontraktowanej) na każdy orbital z każdej zajętej powłoki

(dla atomów od Li do Ne: po 2 funkcje bazy typu  $s$  i po jednej funkcji bazy typu  $p$ )

Przykłady: STO-3G ; STO-4G

**Bazy split-valence**, inaczej **VDZ (VTZ itd.)** po 2 (po 3 itd.) funkcje Gaussa na każdy orbital z powłoki **walencyjnej**

Przykłady (bazy Pople'a):

6-31G dla atomów od Li do Ne: po 3 funkcje bazy typu  $s$  i po 2 funkcje bazy typu  $p$ ; dla orbitalu  $1s$  - jedna funkcja Gaussa skontraktowana z 6 ( $m=6$ ), dla  $2s$  i  $2p$  po dwie funkcje Gaussa (skontraktowana z 3 i prymitywna)

6-311G dla atomów od Li do Ne: po 4 funkcje bazy typu  $s$  i po 3 funkcje bazy typu  $p$ ; dla orbitalu  $1s$  - funkcja Gaussa skontraktowana z 6 ( $m=6$ ), dla  $2s$  i  $2p$  po trzy funkcje Gaussa (skontraktowana z 3 i dwie prymitywne)

itd.

**Bazy spolaryzowane (polarized)** - dodatkowe funkcje, odpowiadające wyższym wartościom pobocznej liczby kwantowej  $l$  niż orbitale zajęte w stanie podstawowym

6-31G(d) - dodatkowe funkcje typu  $d$  dla atomów od Li do Ne

6-31G(d,p) - dodatkowe funkcje typu  $d$  dla atomów od Li do Ne i funkcje typu  $p$  dla atomów H

**Bazy z dodanymi funkcjami "rozmytymi" (diffuse)** - potrzebne, kiedy ważne są obszary daleko od jądra (np. dla jonów ujemnych)

oznaczane znakiem plus przed G, np. 6-311+G(2d,p)

## Cząsteczki wieloatomowe.

Rozwiązania równań Hartree-Focka

$$\hat{F}(1)\psi_p(1) = \varepsilon_p\psi_p(1) \quad p = 1, 2, \dots, n/2 \quad (5)$$

$\psi_p$  (tzw. orbitale **kanoniczne**) są **zdelokalizowane** (obejmują całą cząsteczkę wieloatomową - wszystkie jądra).

Podstawa klasyfikacji orbitali molekularnych - symetria (przekształcenie pod wpływem operacji symetrii cząsteczki).

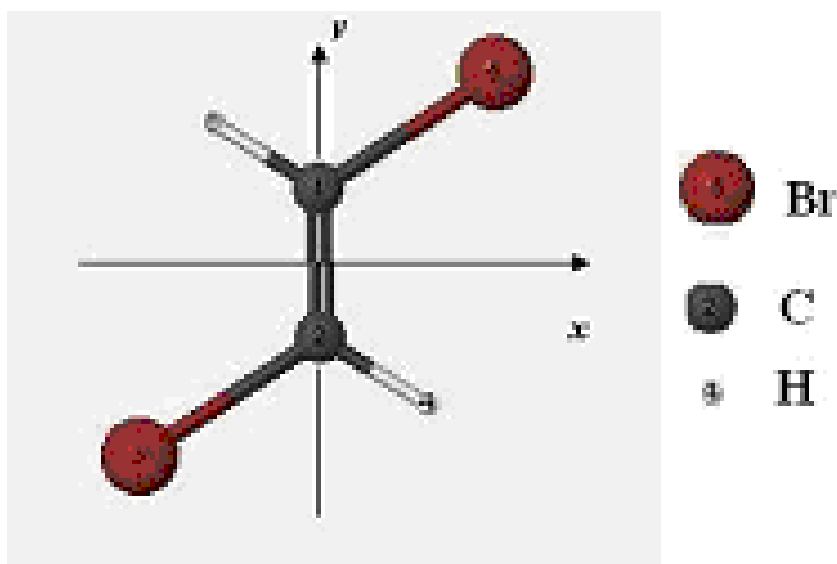
Operacje symetrii cząsteczki - operacje (obroty wokół osi, odbicia w płaszczyznach itp.), które nie zmieniają cząsteczki.

Operacje symetrii cząsteczki i ich składanie (tzn. wykonywanie kolejno) mają takie właściwości, jak obiekt zwany w algebrze **grupą**. Ustalając, jakie elementy symetrii posiada cząsteczka, można ją przyporządkować do jednej ze znanych **punktowych grup symetrii**. Do klasyfikacji orbitali molekularnych dla cząsteczek wieloatomowych stosowane są symbole z **teorii grup** (ważne w spektroskopii!).

Przykład: grupa abelowa (przemienna)

Cząsteczka *trans*-1,2-dibromoetenu.

Operacje symetrii: obrót o kąt  $180^\circ$  wokół osi  $z$  (oś  $C_n$ , gdy obrót o kąt  $\frac{360^\circ}{n}$ , tu oś  $C_2$ ), odbicie w płaszczyźnie  $xy$  (prostopadłej do osi  $C_2$ ,  $\sigma_h$ ), inwersja (przekształcenie przez środek symetrii,  $i$ ), tożsamość (zawsze)  $\rightarrow$  grupa  $C_{2h}$

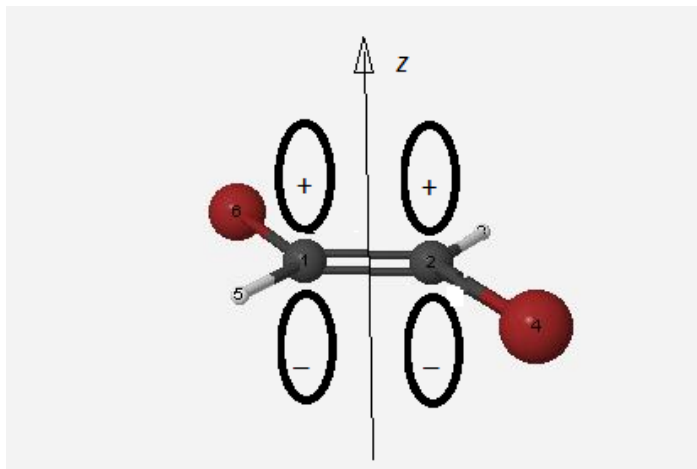


Oś  $z$  prostopadła do płaszczyzny rysunku.

$C_2h$	E	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	$i$
$A_g$	1	1	1	1
$B_g$	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_u$	1	-1	1	-1

W powyższej tabeli  $C_2$  oznacza obrót o kąt  $180^\circ$  wokół osi wskazanej w nawiasie,  $\sigma_h$  oznacza odbicie w płaszczyźnie wskazanej w nawiasie,  $i$  oznacza inwersję (przekształcenie przez środek symetrii), a  $E$  - tożsamość (czyli brak jakiegokolwiek przekształcenia).

Jak zmienia się orbital  $\chi = 2p_z(C_1) + 2p_z(C_2)$  pod wpływem operacji symetrii cząsteczki?



Płaszczyzna  $xy$ , to płaszczyzna cząsteczki.

$C_2h$	E	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	$i$
$\chi$	1	1	-1	-1

Wniosek:  $\chi$  odpowiada symetria  $a_u$ .

Konfiguracja stanu podstawowego:

$$(a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (b_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (b_g)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2$$

Term:  $^1A_g$

Konfiguracja stanu wzbudzonego:

$$(a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (b_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (b_g)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_g)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^2 (a_g)^2 (b_u)^2 (a_u)^1 (b_u)^1$$

Termy:  $^1B_g$  lub  $^3B_g$

W chemii wygodnie jest posługiwać się pojęciem wiązania, a zatem przydatne są orbitale, opisujące poszczególne wiązania. Wygodnie jest także nazywać orbitale w cząsteczkach wieloatomowych orbitalami  $\sigma$  i  $\pi$ , chociaż właściwie symetria  $\sigma$  i  $\pi$  występuje tylko dla cząsteczek dwuatomowych.

**Sens fizyczny ma tylko kwadrat modułu całkowitej funkcji falowej, czyli rozkład całkowitej gęstości ładunku w cząsteczce lub atomie wieloelektronowym**

- Nie ma sensu fizycznego podział całkowitego ładunku na wkłady pochodzące od poszczególnych elektronów
- Elektronom można przyporządkować orbitale na wiele sposobów, ale nie w dowolny sposób.

Warunek: musi być zachowany całkowity rozkład ładunku.

- Przekształcenie orbitali, zachowujące ich ortogonalność, **nie zmienia rozkładu całkowitego ładunku ani energii układu wieloelektronowego**
- Możliwe różne sposoby lokalizacji orbitali, prowadzące do różnych wyników (orbitali zlokalizowanych).
- Lokalizacja nie jest nigdy “całkowita” tzn. zawsze w orbitalu molekularnym zlokalizowanym na danym wiązaniu występują z niewielkimi współczynnikami funkcje bazy zlokalizowane na innych atomach.

Kształt cząsteczek wieloatomowych - optymalizacja geometrii (obliczanie energii dla różnych ustawień atomów i poszukiwanie geometrii, odpowiadającej najniższej energii)

Przypisanie atomowi w cząsteczce odpowiedniej **hybrydyzacji** pozwala w przybliżeniu określić lokalne kierunki wiązań bez wykonywania jakichkolwiek obliczeń.

Pojęcie bardzo popularne i pożyteczne w chemii organicznej.

**Hybrydyzacja orbitali atomowych** Pojęcie wywodzące się z chemii kwantowej (z metody wiązań walencyjnych, o której będzie mowa później), ale obecnie w chemii kwantowej niepotrzebne.

Przybliżenia:

Uwzględnienie w rozwinięciu orbitali molekularnych (LCAO) tylko orbitali atomowych z powłok zajętych w stanie podstawowym atomów - stosowanie bazy minimalnej.

Orbitale, opisujące pojedyncze wiązanie w cząsteczce.

Nie można poprawnie przewidzieć kierunków wiązań, tworząc orbitale opisujące wiązania jako kombinacje dwóch orbitali atomowych: po jednym z każdego z atomów, połączonych wiązaniem, jeśli stosujemy "zwykłe" orbitale atomowe typu  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  itp..

Dwa ortonormalne orbitale  $\psi_1$  i  $\psi_2$

Dwie kombinacje liniowe:

$$\chi = k_1\psi_1 + k_2\psi_2 \quad (6)$$

$$\chi' = k'_1\psi_1 + k'_2\psi_2 \quad (7)$$

Uwzględnienie warunku, że  $\chi$  i  $\chi'$  są ortonormalne (trzy warunki: dwa dla normalizacji każdego z orbitali i jeden warunek ortogonalności), sprawia, że pozostaje tylko jeden (z czterech) niezależny parametr  $k$ :

$$\chi = \sqrt{1 - k^2}\psi_1 + k\psi_2 \quad (8)$$

$$\chi' = k\psi_1 - \sqrt{1 - k^2}\psi_2 \quad (9)$$

Na przykład:

$$\chi = \sqrt{1 - k^2} \cdot 2s + k \cdot 2p \quad (10)$$

$$\chi' = k \cdot 2s - \sqrt{1 - k^2} \cdot 2p \quad (11)$$

$$(\chi)^2 + (\chi')^2 = (1 - k^2)(2s)^2 + 2k\sqrt{1 - k^2}2s2p + k^2(2p)^2 \quad (12)$$

$$+ k^2(2s)^2 - 2k\sqrt{1 - k^2}2s2p + (1 - k^2)(2p)^2 \quad (13)$$

$$= (2s)^2 + (2p)^2 \quad (14)$$

Pojedynczo obsadzonym orbitalom zhybrydyzowanym odpowiada taka sama całkowita gęstość elektronowa, jak "czystym" (o określonej wartości pobocznej liczby kwantowej) orbitalom atomowym

Niech  $\psi_1 = 2p_x$ ,  $\psi_2 = 2p_y$

$$2p_x = f(r)x \quad 2p_y = f(r)y \quad (15)$$

Oznaczenie  $k = \sin \alpha$ ,  $\sqrt{1 - k^2} = \cos \alpha$

$$\chi = \cos \alpha 2p_x + \sin \alpha 2p_y = f(r)(x \cos \alpha + y \sin \alpha) \quad (16)$$

Wiadomo, że obrót o kąt  $\alpha$  wokół osi  $z$  zmienia współrzędne  $xy$  w  $x'y'$  przy czym:

$$x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha \quad (17)$$

$$y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha \quad (18)$$

**Zmieszanie dwóch orbitali  $2p$  daje w wyniku również orbital  $2p$ , tylko skierowany wzdłuż innej osi.**

Zmieszanie orbitalu  $s$  z dwoma orbitalami  $p$  daje orbital  $\chi_j$  o takim kształcie jak orbital zhybrydyzowany  $sp$ , ale skierowany wzdłuż osi  $j$  leżącej w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunki obu orbitali  $p$ .

Z trzech orbitali ( $2s$  i dwa  $2p$ ) otrzymamy trzy orbitale  $\chi_j$

$$\chi_j = \sqrt{1 - k_j^2} \cdot 2s + k_j \cdot (2p_j) \quad j = 1, 2, 3 \quad (19)$$

powinny być ortogonalne

$$\int \chi_i \chi_j d\tau = 0 \quad (20)$$

Jeśli orbitale mają być równoważne, czyli przechodzące jeden w drugi przy obrocie, to musi być  $k_i = k_j = k$  i z warunku ortogonalności orbitali wynika związek między parametrem hybrydyzacji a kątem między zhybrydyzowanymi orbitalami

$$\cos \theta_{ij} = -\frac{1 - k^2}{k^2} \quad (21)$$

$\cos \theta_{ij} < 0$ , więc  $\theta > 90^\circ$

Orbital  $2s$  i dwa orbitale  $2p$  - pojedynczo obsadzone. Tworzymy z nich orbitale zhybrydowane (powstaną 3)

$$\chi_j = \sqrt{1 - k^2} \cdot 2s + k \cdot (2p_j) \quad j = 1, 2, 3 \quad (22)$$

Orbitale obsadzone pojedynczo.

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na  $2s$  musi być 1 (bo był jeden elektron na orbitalu  $2s$ ), czyli suma kwadratów współczynników, przez które mnożony jest orbital  $2s$  w orbitalach zhybrydowanych musi być równa 1, zatem  $3(1 - k^2) = 1$ , a stąd  $k = \sqrt{2/3}$  i  $\cos \theta_{ij} = -1/2$ , więc kąt między zhybrydowanymi orbitalami  $\theta_{ij} = 120^\circ$

Odpowiada to hybrydyzacji trygonalnej:

$$\chi_j = \frac{1}{\sqrt{3}}[(2s) + \sqrt{2}(2p_j)] \quad j = 1, 2, 3 \quad (23)$$

Podobnie znajdziemy postać orbitali zhybrydowanych dla hybrydyzacji digonalnej ( $sp$ ):

$$\chi_j = \frac{1}{\sqrt{2}}[(2s) + (2p_j)] \quad j = 1, 2 \quad (24)$$

i dla hybrydyzacji tetraedycznej ( $sp^3$ ):

$$\chi_j = \frac{1}{2}[(2s) + \sqrt{3}(2p_j)] \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (25)$$

### **Hybrydyzacja nie opisuje żadnej zmiany stanu atomu.**

Jest to przekształcenie matematyczne - utworzenie liniowej kombinacji orbitali atomowych tego samego atomu o różnych wartościach pobocznej liczby kwantowej.

Pozwala uzyskać orbital atomowy o właściwym kierunku (t.j. kierunku wiązania, do którego opisu ma być użyty orbital molekularny, utworzony z orbitalu zhybrydowanego i orbitalu drugiego z atomów połączonych wiązaniem).