

Metody obliczeniowe chemii teoretycznej

mechanika kwantowa

mechanika klasyczna

WFT

metody bazujące na
funkcji falowej
**Wave Function
Theory**

DFT

metody bazujące na
gęstości elektronowej
**Density Functional
Theory**

MM \equiv FFM

Mechanika Molekularna

**Molecular Mechanics
Force Field Method**

metody *ab initio*

metody półempiryczne

Hartree-Fock
MP2 (MPn)

Oddziaływanie konfiguracji(CI)
Sprzężone klastery(CC)

AM 1
PM 3

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:

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

\hbar - stała Plancka kreślona

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

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

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

Rozwiązania równania Schrödingera:

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

ściśle

cząstka swobodna
cząstka w pudle potencjału
oscylator harmoniczny
rotator sztywny
atom wodoru
etc.

przybliżone

Atomy i cząsteczki
wieloelektronowe, układy
krystaliczne

- metoda Hartree-Focka
- metoda SCF i jej odmiany:
 - *ab initio*
 - półempiryczne
- metody posthartreefockowskie

SCF: Self Consistent Field

Metody posthartreefockowskie

metoda mieszania konfiguracji	metody perturbacyjne	metoda sprzężonych klasterów
CI	Moellera-Plesseta MP	CC
CISD	Brillouin-Wigner	CCSD
CISDT	Rayleigh-Schrödinger	CCSDT
CISDTQ		CCSDTQ
⋮		⋮
FCI		FCC

S – Singles

D – Doubles

T – Triples

Q – Quadruples

⋮

Przybliżenie nierelatywistyczne

zakłada, że prędkość poruszania się elektronów w atomach i cząsteczkach jest na tyle mała w porównaniu z prędkością światła, że efekty relatywistyczne można zaniedbać.

Czy jest to dobre przybliżenie ?

Prędkość elektronu w jonie wodoropodobnym na powłoce odpowiadającej głównej liczbie kwantowej n wynosi

$$v_n = Z v_o \frac{1}{n}$$

przy czym:

$$v_o = \frac{ke^2}{\hbar} = 2.188 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$$

Zaniedbanie efektów relatywistycznych jest uzasadnione dla pierwiastków o niskich liczbach atomowych. Gdy przesuwamy się ku dołowi układu okresowego, poprawki relatywistyczne stają się coraz ważniejsze

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:

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

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

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

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 kryształach 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

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

Spin w ramach jednowyznacznikowej funkcji falowej

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

$$\psi_i = \phi_i \alpha$$

lub

$$\psi_i = \phi_i \beta$$

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

Jeżeli dwie kolumny w powyższym wyznaczniku są identyczne wartość wyznacznika wynosi 0.