

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Wiązania chemiczne
i cząsteczki

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Potr.Fita@fuw.edu.pl

Vive la Science!



MARZENIA NAUKOWCA, KTÓRY WŁAŚNIE ODKRYŁ
COŚ WPEŁNIE NIEWAŻNEGO

AAAS Become a Member Log In ScienceMag.org Search

Science Contents News Careers Journals UNIVERSITY OF WARSAW

Ancient genomes
Population genetic changes in Rome over time
MAIN SUBJECT/ILLUSTRATION PHOTO

Contents 08 NOVEMBER 2019 VOL 366, ISSUE 6466

THIS WEEK IN SCIENCE
Research in Science Journals.
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 702 | [A](#)
Full Text [PDF](#)

EDITORIAL
Beyond vetting donors
BY ELI HELLER TRAPP
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 687 | [A](#)
Summary Full Text [PDF](#)

EDITORS' CHOICE
This week in other journals.
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 703 | [A](#)
Full Text [PDF](#)

REPORTS
Engineering spin-orbit synthetic Hamiltonians in liquid-crystal optical cavities
BY KATARZYNA KUCZYŃSKA, MATYSZ GOŚ, DAVID MACIŃ, PRZYSŁAW BOKROS, DANA MIŁO, KAMILA LOMPOKA, WITOLD BARDYŃSKI, MICHAŁ MATYSZEWSKI, PRZYSŁAW KULA, WITOLD PIECZ, PAVLOS G. LAZDARAKIS, BARBARA PIĘTAK, JACEK SZCZYŃSKI
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 727-738 | [A](#)
Complex Hamiltonians are engineered optically using liquid crystals embedded in a cavity.
Editor's Summary Abstract Full Text [PDF](#) Supplementary Materials

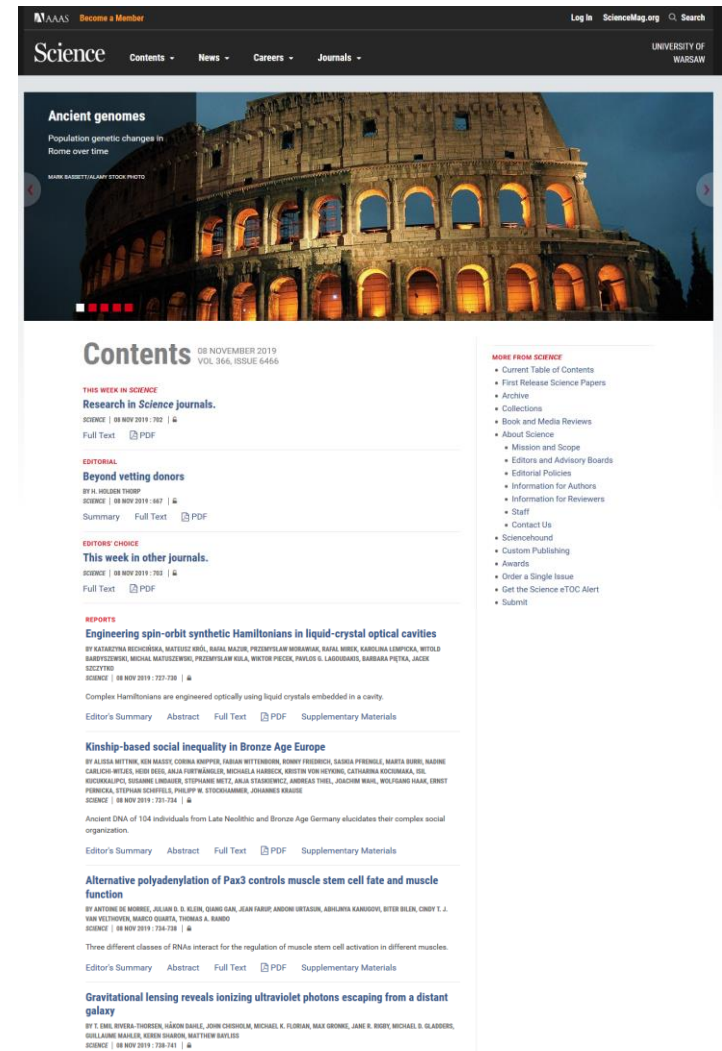
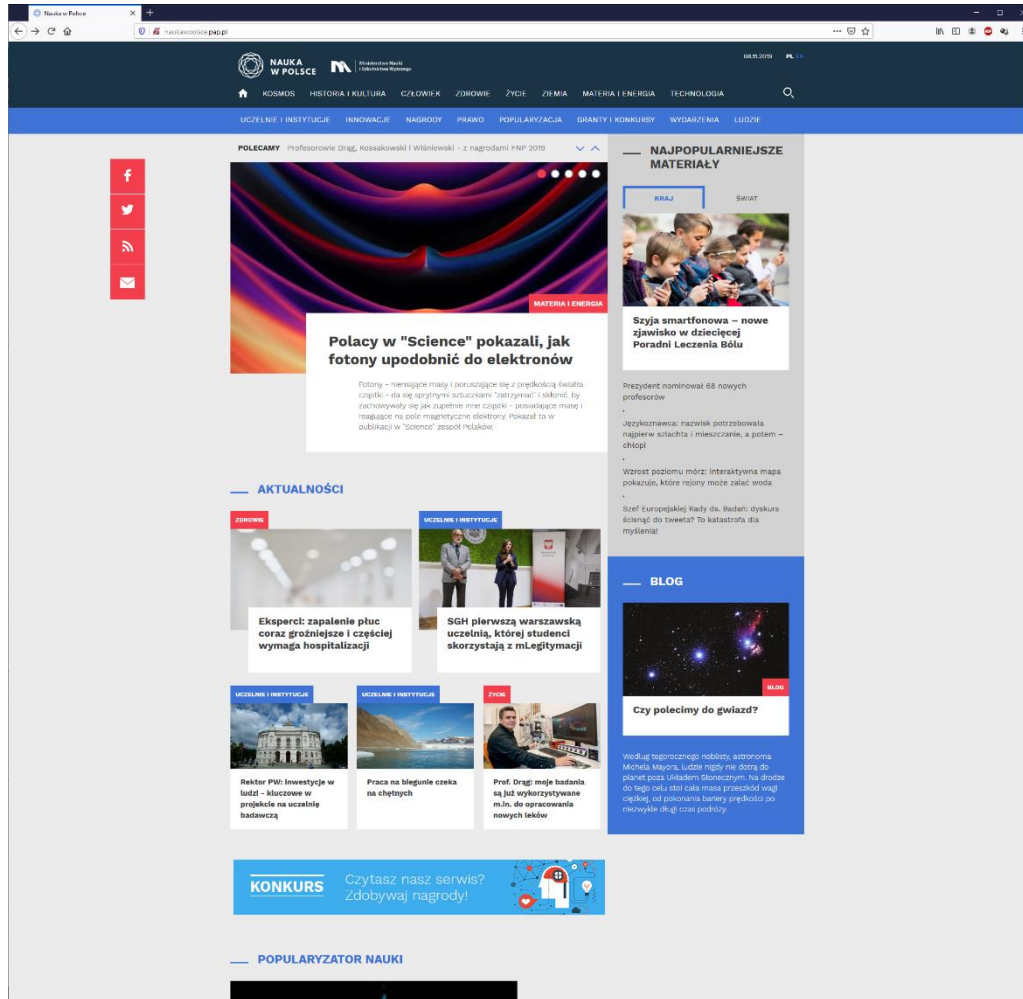
Kinship-based social inequality in Bronze Age Europe
BY JULIA HITTNIK, KEN MAREK CORINA RUPPER, LESLIE WITTMANN, DORIS FREDERICH, LAURIE PERNELLE, MARTA BORN, MARIE CARLOTTA METZ, NEEL DEES, ANJA FÜRSTENBERGER, MICHAELA HARRICK, KRISTIN VON HEYDORF, CATHARINA KOCZKA, IOL KUCHARSKI, GERHARD LINDNER, STEPHANIE MITZ, ANJA STOKERWITZ, ANDREAS THIEL, JOACHIM WAHL, WOLFGANG HAAS, ERNST FERNICHA, STEPHAN SCHAFER, PHILIP W. STOCKHAMMER, JOHANNES KRAUSE
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 721-724 | [A](#)
Ancient DNA of 104 individuals from Late Neolithic and Bronze Age Germany elucidates their complex social organization.
Editor's Summary Abstract Full Text [PDF](#) Supplementary Materials

Alternative polyadenylation of Pax3 controls muscle stem cell fate and muscle function
BY ANTOINETTE DE MORVILLE, JULIAN D. D. KLEIN, GIAN CARLO, JEAN FARUP, ANDRÉ URTADO, ABHINAV KANAKYOTI, WITOLD BŁEK, CINDY T. J. VAN HULSTEN, MARCO GIANI, THOMAS A. RABIER
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 734-738 | [A](#)
Three different classes of RNAs interact for the regulation of muscle stem cell activation in different muscles.
Editor's Summary Abstract Full Text [PDF](#) Supplementary Materials

Gravitational lensing reveals ionizing ultraviolet photons escaping from a distant galaxy
BY T. ENO, RYOMA THORSEN, HÅKON DAHL, JOHN CHODURA, MICHAEL K. FLORIAN, MAX GROMME, JANE R. BUDY, MICHAEL D. GLADSTON, GILLIANE BAPLER, KAREN SHARON, MATTHEW BAPLER
SCIENCE | 08 NOV 2019 | 730-741 | [A](#)

MORE FROM SCIENCE
• Current Table of Contents
• First Release Science Papers
• Archive
• Collections
• Book and Media Reviews
• About Science
• Mission and Scope
• Editors and Advisory Boards
• Editorial Policies
• Information for Authors
• Information for Reviewers
• Staff
• Contact Us
• Scienceboard
• Custom Publishing
• Awards
• Order a Single Issue
• Get the Science eTOC Alert
• Submit

Vive la Science!



Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = \dots$$

$m, \vec{r}_i, i$ – elektrony
 $M_N, \vec{R}_N, Z_N$ – jądra

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R}) \end{aligned}$$

$m, \vec{r}_i, i$ – elektrony
 $M_N, \vec{R}_N, Z_N$ – jądra

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Przybliżenie Borna Oppenheimera dla hamiltonian układu jąder i elektronów

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_n - \vec{R}_N|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) \end{aligned}$$

Przybliżenie Borna Oppenheimera dla hamiltonian układu elektronowego i podukładu jądrowego. Rozdzielenie zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwe.

MOLECULAR QUANTUM MECHANICS, FOURTH EDITION

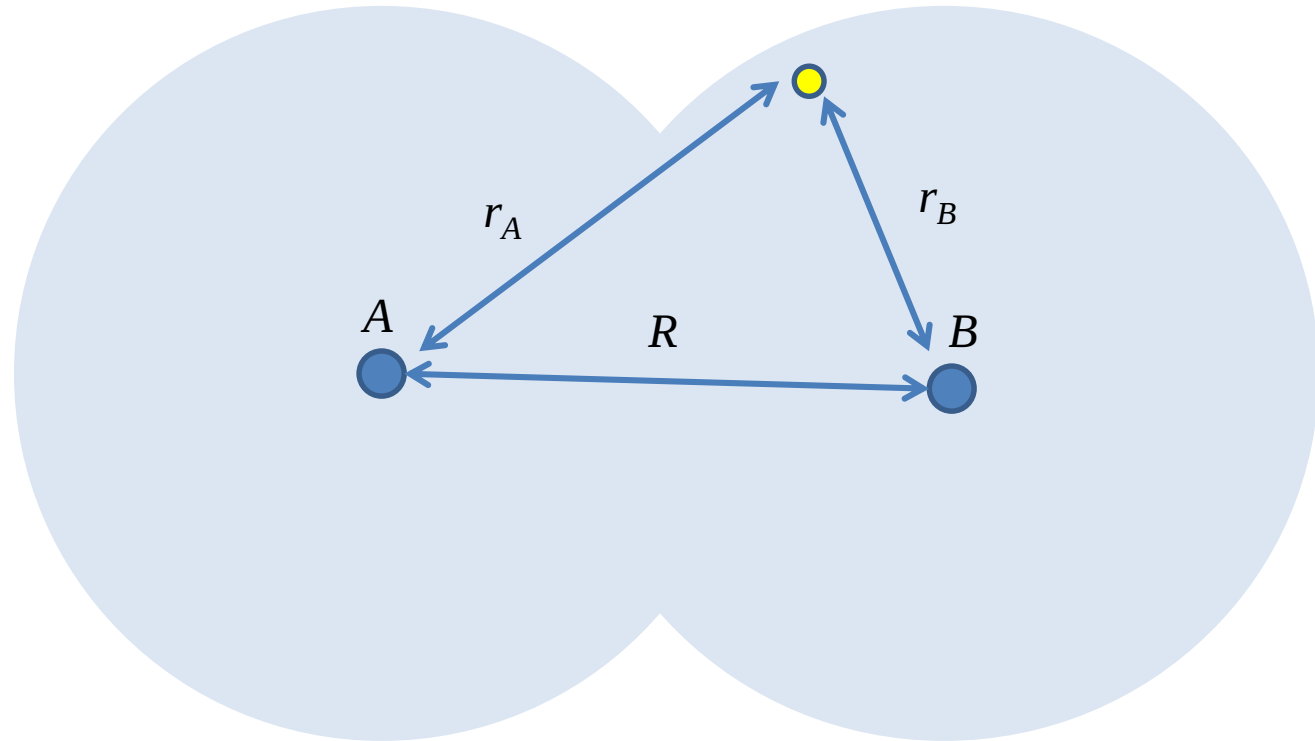
*Peter Atkins
Ronald Friedman*

OXFORD UNIVERSITY PRESS

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Wiązania chemiczne i cząsteczki

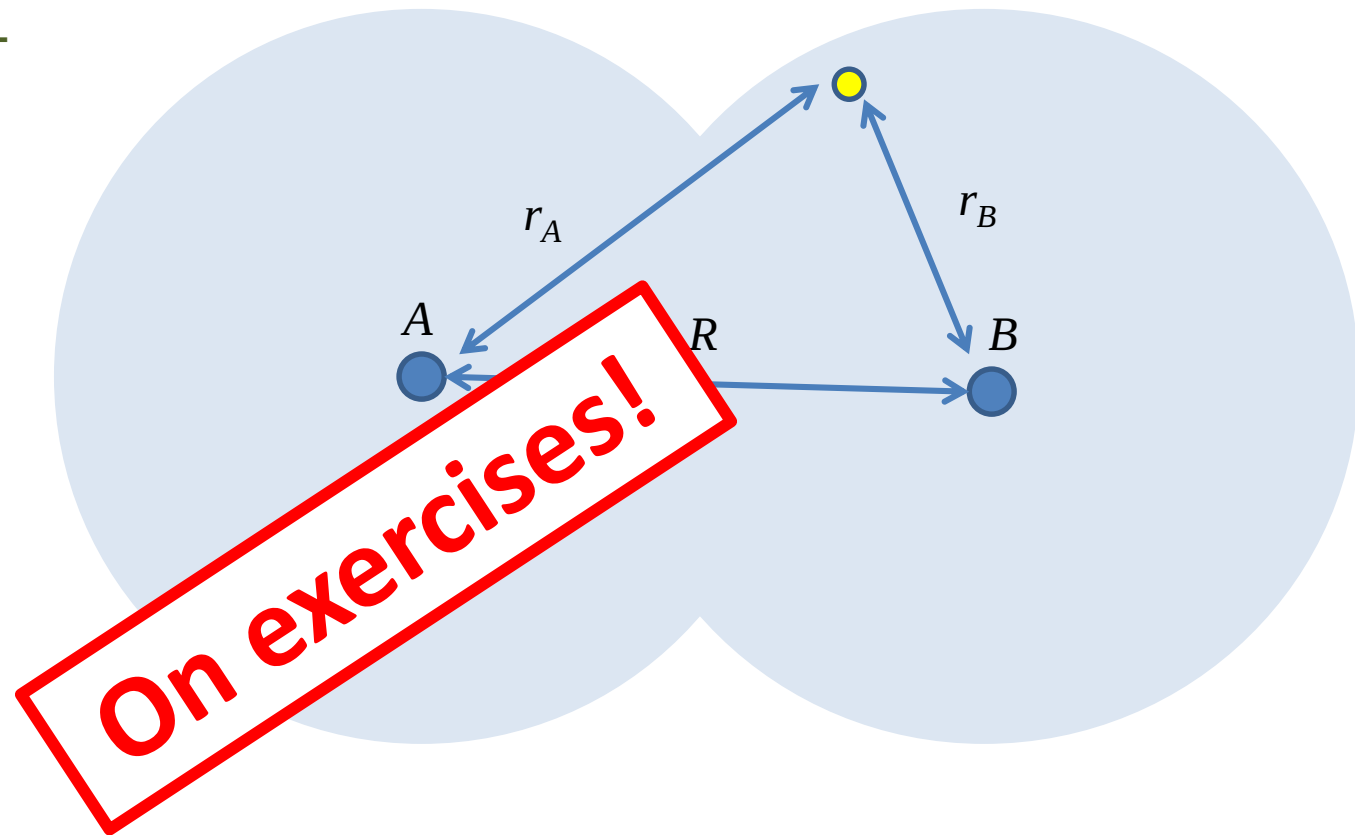
The molecule H_2^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_B^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

The molecule H_2^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_B^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R}) \end{aligned}$$

$m, \vec{r}_i, i$ – elektrony
 $M_N, \vec{R}_N, Z_N$ – jądra

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_N \frac{Z_N e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} =$$

$m, \vec{r}_i, i$ – elektrony
 $M_N, \vec{R}_N, Z_N$ – jądra

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N<K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + V_N(\vec{R}) \end{aligned}$$

$m, \vec{r}_i, i$ – elektrony
 $M_N, \vec{R}_N, Z_N$ – jądra

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Obserwacja: jądra atomowe są tysiące, a nawet setki tysięcy cięższe od elektronów, więc poruszają się wolniej od nich.

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Jądra atomowe są tysiące, a nawet setki tysięcy cięższe od elektronów, więc poruszają się wolniej od nich.

Nieskończenie ciężkie jądra atomowe - pomijamy energię kinetyczną jąder

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})]$$

$\vec{R}$ – traktujemy jak ustalony parametr

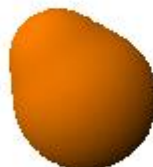
k – zbiór liczb kwantowych charakteryzujących dany stan elektronowy

$E_{el}^k(\vec{R})$ – energie elektronowe różnych stanów k jako funkcje położenia jąder

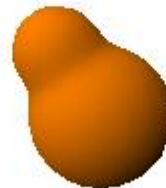
$$T_N = 0$$



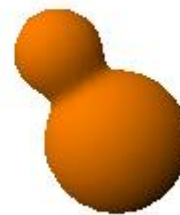
1A



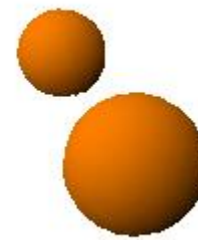
2A



3A



4A



5A

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Najpierw szukamy rozwiązanie hamiltonianu dla danej konfiguracji atomów (gdy jądra się nie poruszają). Jest to tzw. hamiltonian elektronowy.

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

dla każdego chwilowego położenia jonów $\vec{R}$ elektrony znajdują się w stanach kwantowych $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$ odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Wieloelektronowe funkcje falowe $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$ zależą od położenia wszystkich elektronów i są sparametryzowane chwilowymi położeniami wszystkich jąder (jonów) $\vec{R}$. Wskaźnik k reprezentuje zbiór liczb kwantowych wieloelektronowego stanu kwantowego. Energie $E_{el}^k(\vec{R})$ zależą od parametrów $\vec{R}$.

Dalej budujemy nasze szukane funkcje z tak otrzymanych funkcji elektronowych zawierających oddziaływania elektron-jądro, elektron-elektron i energię kinetyczną T_e .

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$:
$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + \cancel{G(\vec{R})}] \sum_k \chi^k(\vec{R}) |\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})\rangle = E(\vec{R}) \sum_k \chi^k(\vec{R}) |\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})\rangle \quad / * \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) |$$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) |\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})\rangle \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) |\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})\rangle \rangle$$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_k \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Stany elektronowe się mieszają!

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_k \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Electronic states are mixed!

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_k \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 1: Adiatyczne

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu Ψ_{el}^k pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator $\hat{T}_N$ działając na Ψ_{el}^k nie przeprowadza jej w inną funkcję Ψ_{el}^n , $n \neq k$.

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_k \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 1: Adiatyczne

Stąd:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \approx \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | [\hat{T}_N + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})] | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | E(\vec{R}) | \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_k \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Przybliżenie 2:

Zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

Matematycznie: operator („różniczkowanie”) $\hat{T}_N$ działając na Ψ_{el}^k daje $\hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \approx 0$

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$


$$E(\vec{R}) \rightarrow E^n$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$:
$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Czy ta postać coś przypomina?

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Rozwijamy funkcję falową $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ w bazie $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$:
$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$

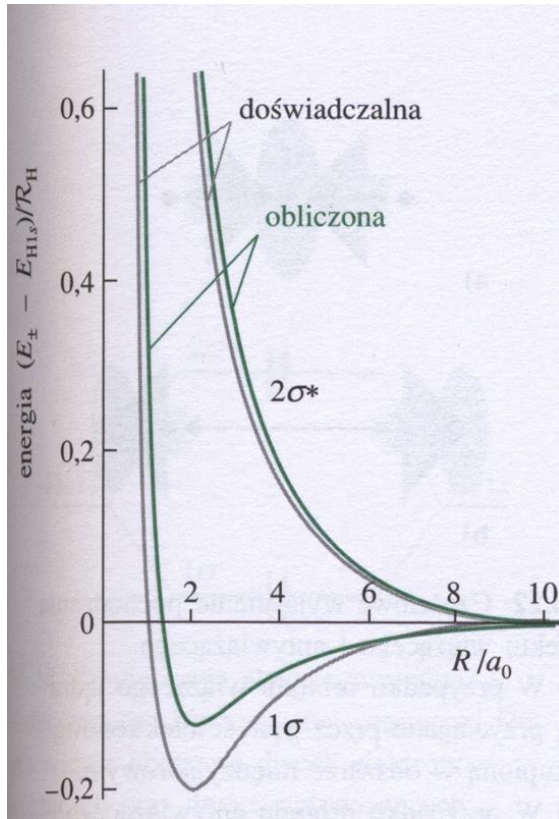
$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})] \chi^n(\vec{R}) + \sum_{k \neq n} \chi^k(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \\ + \chi^n(\vec{R}) \langle \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{T}_N | \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = E(\vec{R}) \chi^n(\vec{R})$$

Równanie Schrodingera na ruch jąder w potencjale odpychającym $G(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})] \chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki



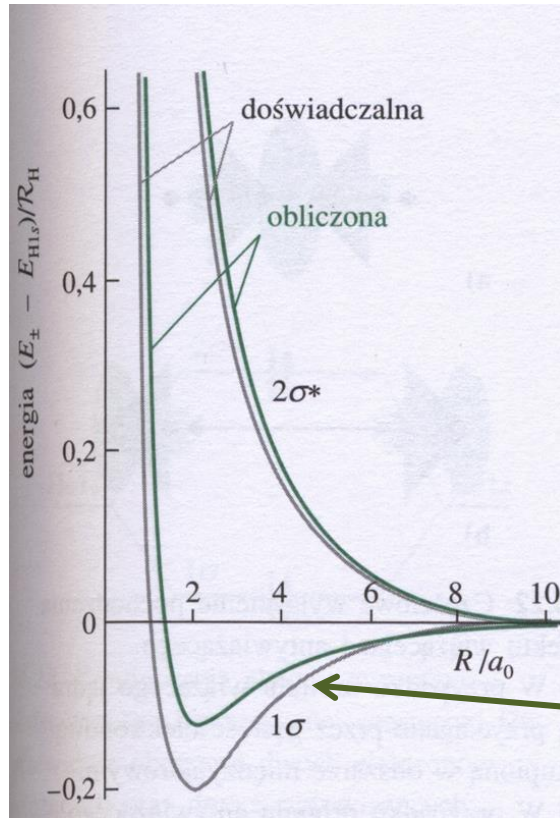
$\chi^k(\vec{R})$ ma sens funkcji falowej opisującej ruch jąder (jonów) w potencjale wzajemnego ich oddziaływania $G(\vec{R})$ oraz adiabatycznego wkładu elektronów w energię ruchu jąder/jonów/sieci $E_{el}^k(\vec{R})$

Równanie Schrodingera na ruch jąder w potencjale odpychającym $G(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki



$\chi^k(\vec{R})$ ma sens funkcji falowej opisującej ruch jąder (jonów) w potencjale wzajemnego ich oddziaływania $G(\vec{R})$ oraz adiabatycznego wkładu elektronów w energię ruchu jąder/jonów/sieci $E_{el}^k(\vec{R})$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera **nie jest spełnione** gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zbliżają się

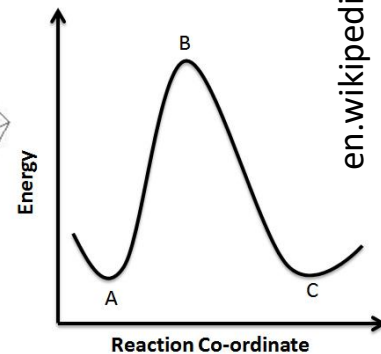
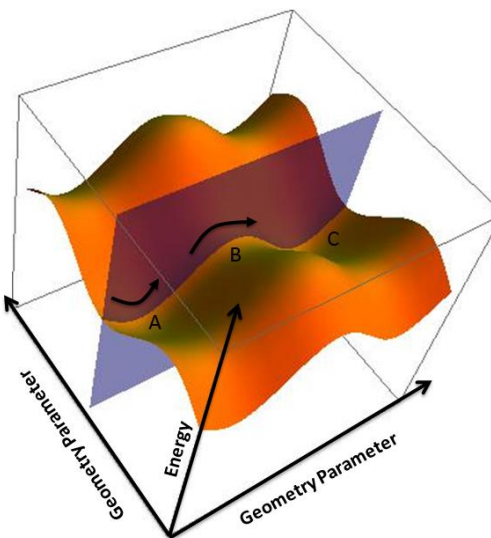
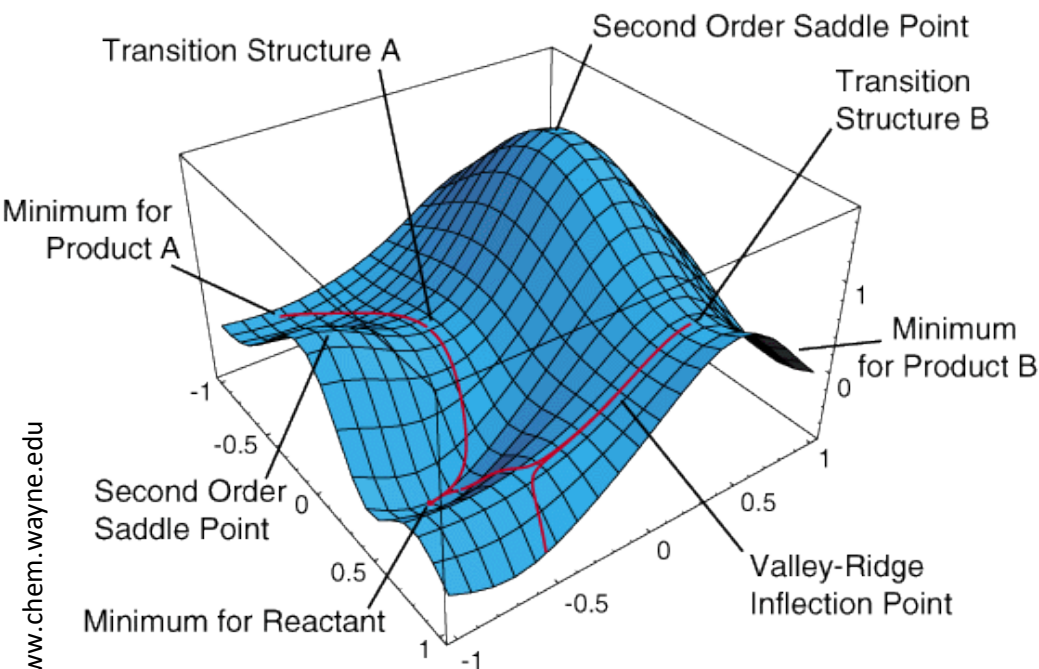
Powierzchnia energii potencjalnej

Równanie Schrodingera na ruch jąder w potencjale odpychającym $G(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n\chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki



the potential energy surface

Równanie Schrodingera na ruch jąder w potencjale odpychającym $G(\vec{R})$:

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

potencjał efektywny

Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

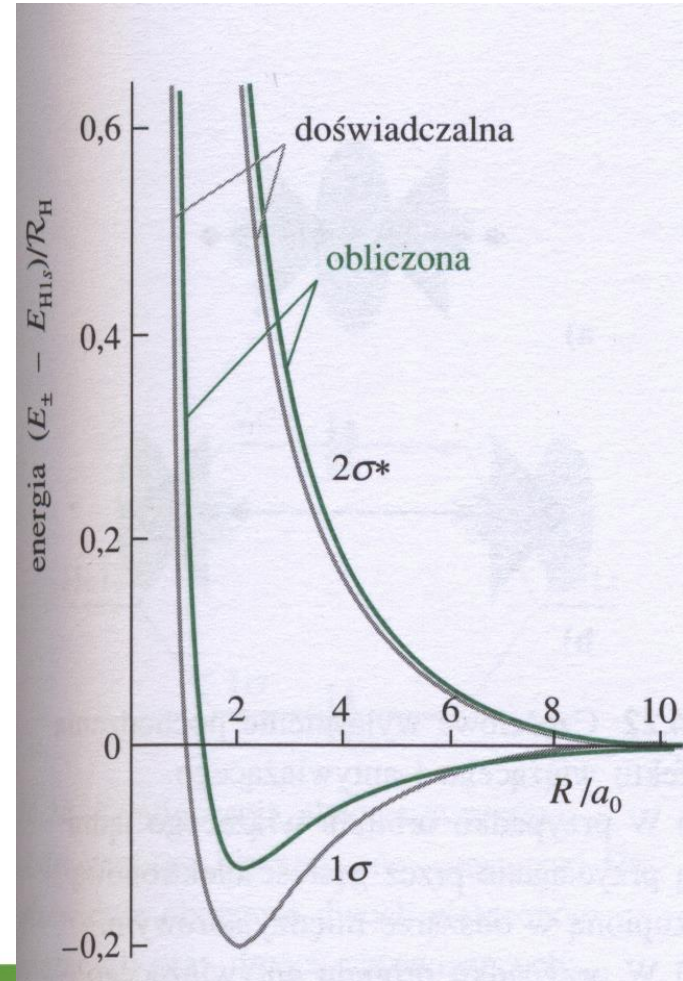
$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi^n(\vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi)$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n$$

Co daje:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n + E_{el}^n$$



Wiązania chemiczne i cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

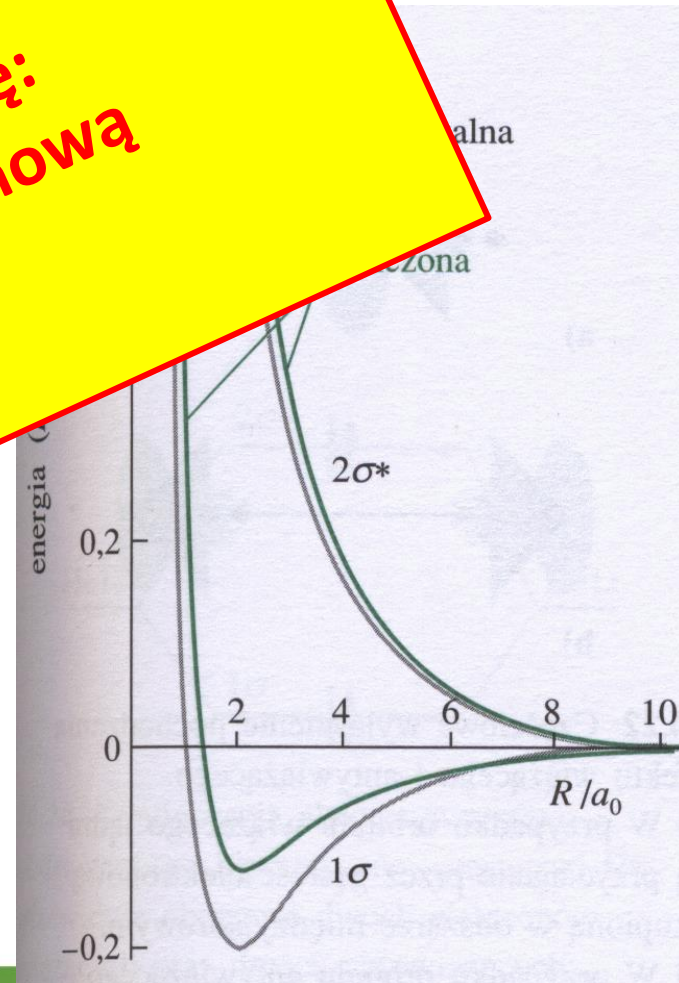
Operatory działają na różne zmienne, więc możemy rozdzielić zmienne

Po kolei zajmujemy się:

- Strukturą elektronową
- Rotacjami
- Oscylacjami

Co daje:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi^n(\vec{R}) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) \Psi_{el}^n(\vec{r}, \vec{R})$$
$$E^n = E_{osc}^n + E_{rot}^n + E_{el}^n$$



Electronic structure of molecules

Struktura elektronowa cząsteczek $E_{el}^n(\vec{R})$

Elektronowe równanie Schrödingera uwzględnia ruch wszystkich elektronów zawartych w cząsteczce, oddziaływujących wzajemnie ze sobą i z nieruchomymi jądrami.

Najważniejsze jest oddziaływanie elektrostatyczne i tylko to uwzględniamy. Pozostałe oddziaływania możemy uwzględnić rachunkiem zaburzeń.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{T}_i + \sum_i V_i + \sum_{i < j} V_{ij}$$

Energia kinetyczna

Oddziaływanie z jądrami

Oddziaływanie elektronów ze sobą

Hartree–Fock method

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$



$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Funkcje własne: iloczyn jedno-elektronowych funkcji falowych

Energia potencjalna i -tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

Energie własne: suma energii poszczególnych elektronów

$$E = \sum_i^n \varepsilon_i$$

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Hartree–Fock method

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

Energia całkowita: suma energii poszczególnych elektronów

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

Energia potencjalna i -tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Jednoelektronowa funkcja falowa nazywana **orbitalem molekularnym**

Funkcje własne: iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Hartree–Fock method

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

Energia całkowita: suma energii poszczególnych elektronów

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$

Energia potencjalna i -tego elektronu w uśrednionym polu elektrostatycznym wytworzonym przez pozostałe elektrony.

$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Jednoelektronowa funkcja falowa nazywana **orbitalem molekularnym**

Funkcje własne: iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Hartree–Fock method

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$



$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Funkcje własne: iloczyn jedno-elektronowych funkcji falowych

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Najpierw postulujemy U_i^0 i znajdujemy orbitale molekularne Ψ_i^0 . Mając orbitale molekularne obliczamy nową postać potencjału U_i^1 następnie nowe orbitale molekularne Ψ_i^0 dla U_i^2 etc.

Mimo uproszczeń problem bardzo trudny i możliwy do rozwiązania tylko na drodze numerycznej.

Hartree–Fock method

Przybliżenia

Każdy elektron porusza się w polu elektrostatycznym wytworzonym przez ładunki nieruchomych jąder i uśredniony, statyczny rozkład ładunku wszystkich pozostałych elektronów.

$$\hat{H}_{el}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{H}_i^0 = \sum_i \varepsilon_i$$

$$\hat{H}_i^0 = \hat{T}_i + V_i + U_i$$



$$\hat{H}_i^0 \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r})$$

$$|c_A^i|^2$$

Orbital molekularny da się w przybliżeniu przedstawić w postaci kombinacji liniowej atomowych funkcji, czyli orbitali atomowych φ_A , z których każdy opisuje inny stan tego samego i -tego elektronu, gdy znajduje się on w pobliżu jądra atomu A .

prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu atomu A .

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)$$

The Self-consistent Field Method

Metoda pola samouzgodnionego, metoda orbitali molekularnych

Dla każdego orbitalu atomowego φ_A początek układu współrzędnych jest w innym punkcie (orbitale są centrowane na różnych jądrach atomowych). Metodę tę nazywa się **LCAO-MO** (**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbital).

„Teoretycznie” można brać dowolne kombinacje orbitali atomowych, ale w rzeczywistości bierzemy pewne „właściwe” (wynikające z symetrii układu – teoria grup).

Elektronowa funkcja falowa w postaci iloczynu orbitali molekularnych nie jest ścisłą funkcją własną hamiltonianu, ponieważ nie uwzględnia korelacji ruchów elektronów.

Można tę funkcję poprawić przez dodanie wyrazów odpowiadających kombinacjom innych orbitali atomowych (innym konfiguracjom atomowym). Metoda ta nosi nazwę oddziaływania konfiguracji – **CI** (**C**onfiguration **I**nteraction)

W najdokładniejszych obliczeniach elektronowa funkcja falowa dla stanu podstawowego cząsteczki wodoru H₂ uwzględnia 100 konfiguracji atomowych (W. Kołos).

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r})$$

Metoda orbitali molekularnych

LCAO

Rozwiązanie numeryczne hamiltonianu elektronowego (dla zadanej konfiguracji jąder)

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Każdy z orbitali jednoelektronowych $\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą mieć tę samą część orbitalną φ , ale wtedy muszą mieć różny spin

$$\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) = \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ or } \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Funkcja $\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots s_1, s_2, s_3, \dots)$ (poniżej) NIE jest dobrą funkcją falową elektronów - dlaczego?

$$\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots s_1, s_2, s_3, \dots) = \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) \dots \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n)$$

Metoda orbitali molekularnych

Metoda LCAO

Rozwiązanie równania elektronowego wymaga metod numerycznych

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Jedna z metod: LCAO-MO z przybliżeniem Hartree-Focka – metoda samouzgodniona (rozwiązania iteracyjne), n -elektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera, automatycznie zapewniającego antysymetryczność funkcji falowej ze względu na przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

$$\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, s_1, s_2, s_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \varphi_2^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix}$$

Każdy z jednoelektronowych spinorbitali $\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem

$$\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) = \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ lub } \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$