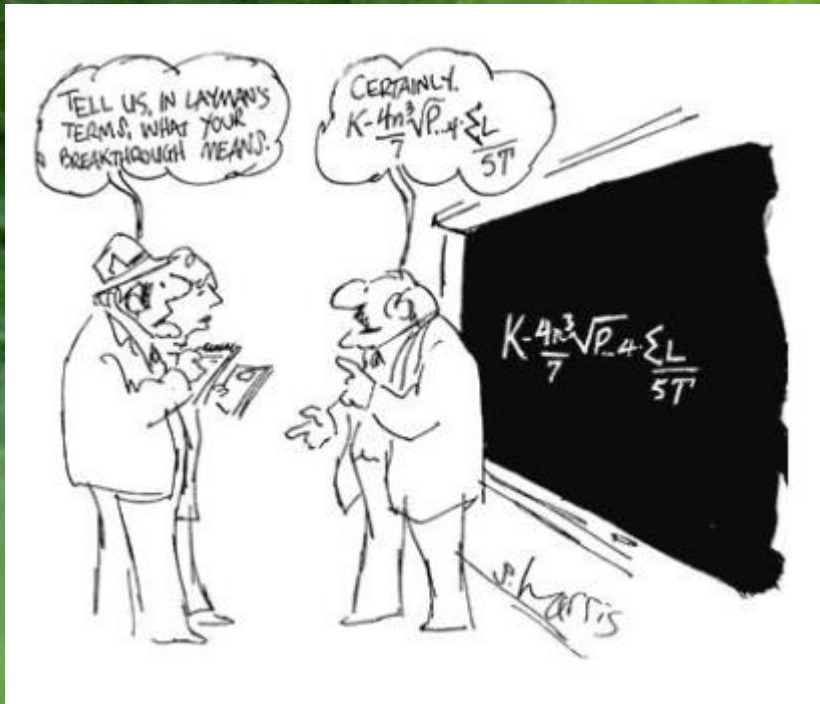


Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Wiązania chemiczne
i cząsteczki

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Potr.Fita@fuw.edu.pl

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

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.

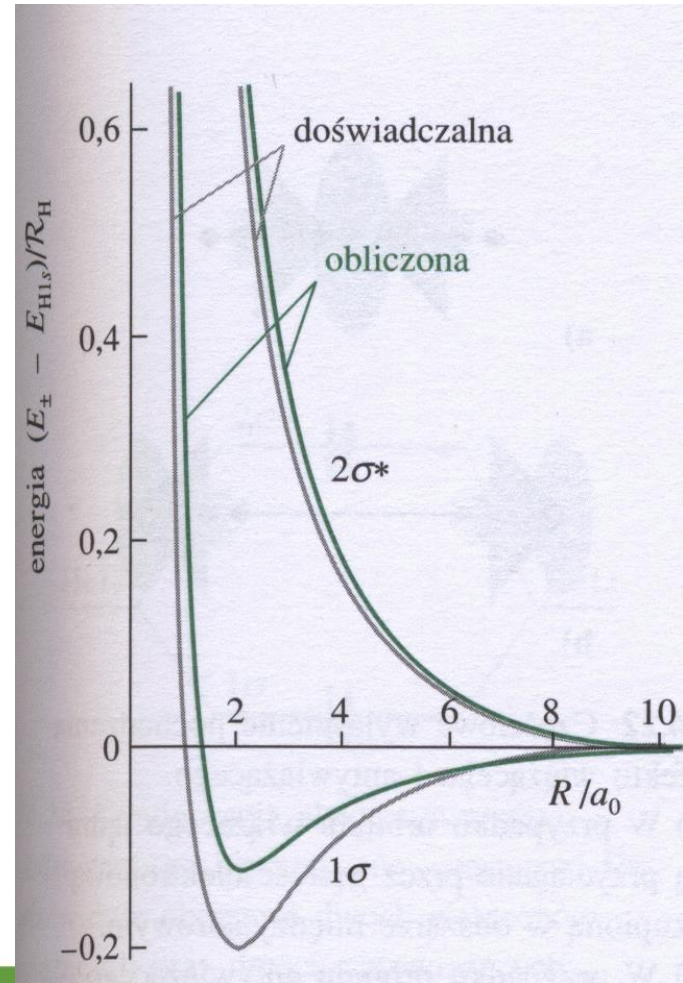
$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + E_{el}^n(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E^n \chi^n(\vec{R})$$

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.

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

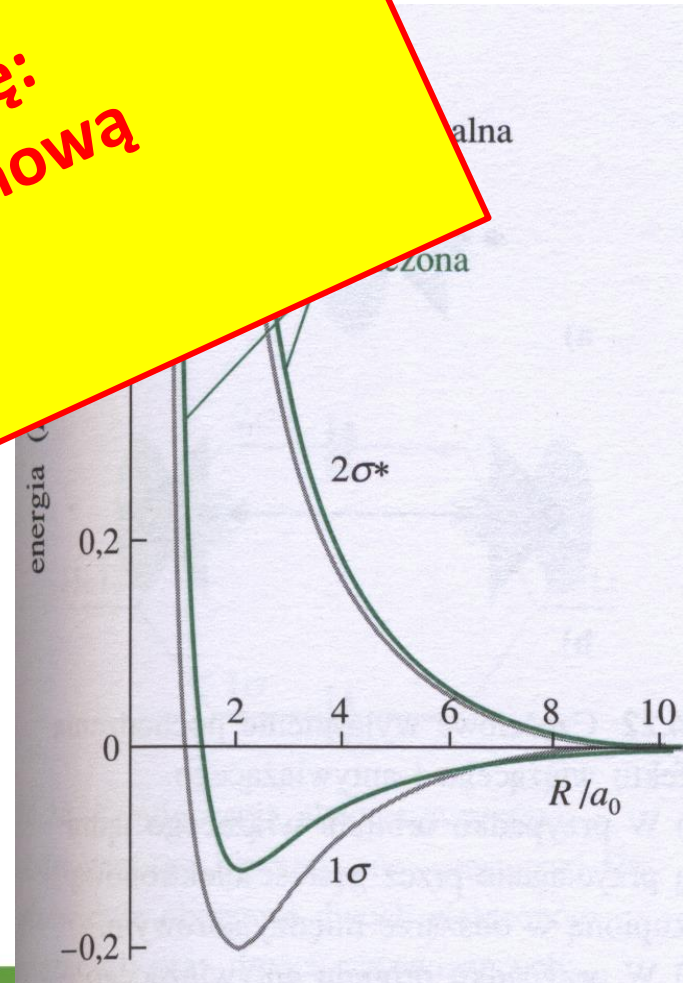
Operatory działają na różne zmienne, więc możemy rozdzielić zmienne

Po kolei zajmujemy się:

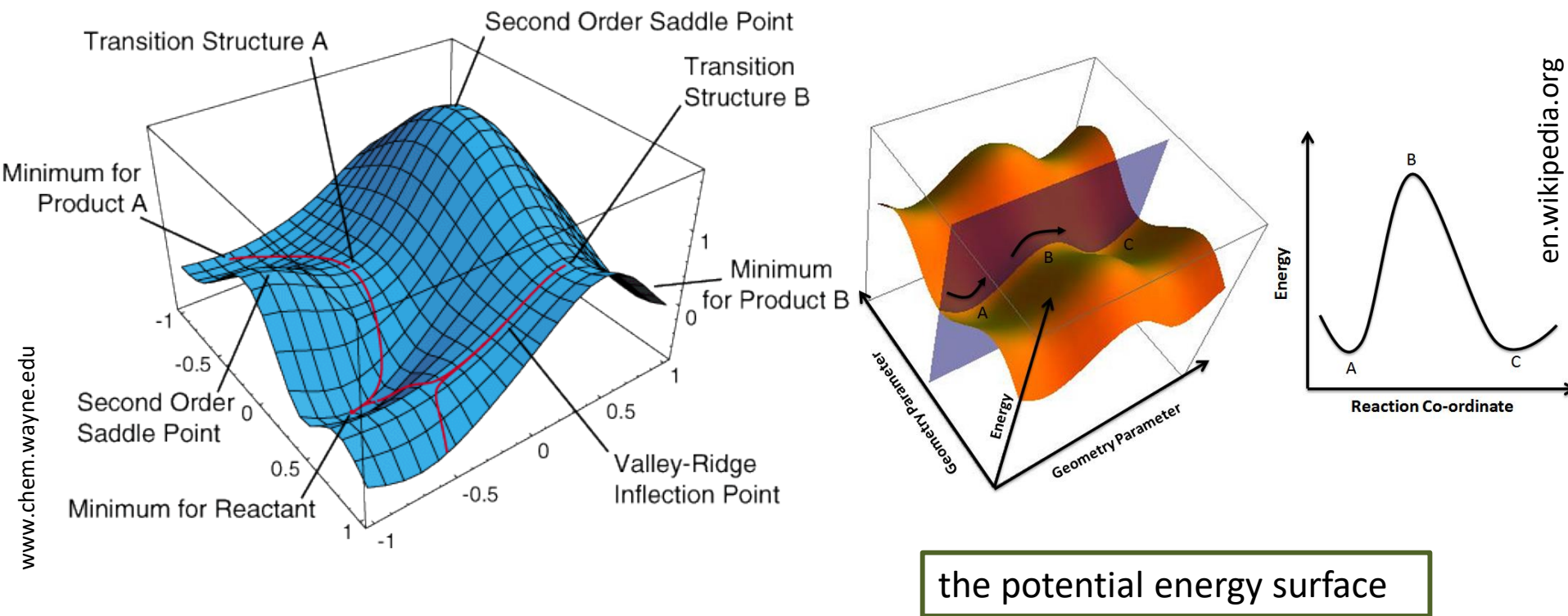
- Strukturą elektronową
- Rotacjami
- Oscylacjami

Co daje:

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



Wiązania chemiczne i cząsteczki



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

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**tomic **O**rbitals).

„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

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

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. **H₂**, **Li₂**, **N₂**, **O₂**

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Skoro jądra są jednakowe: $|c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$

$$\Psi_+ = N_+(\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\Psi_- = N_-(\varphi_A - \varphi_B)$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{overlap integral (całka nakrywania)}$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

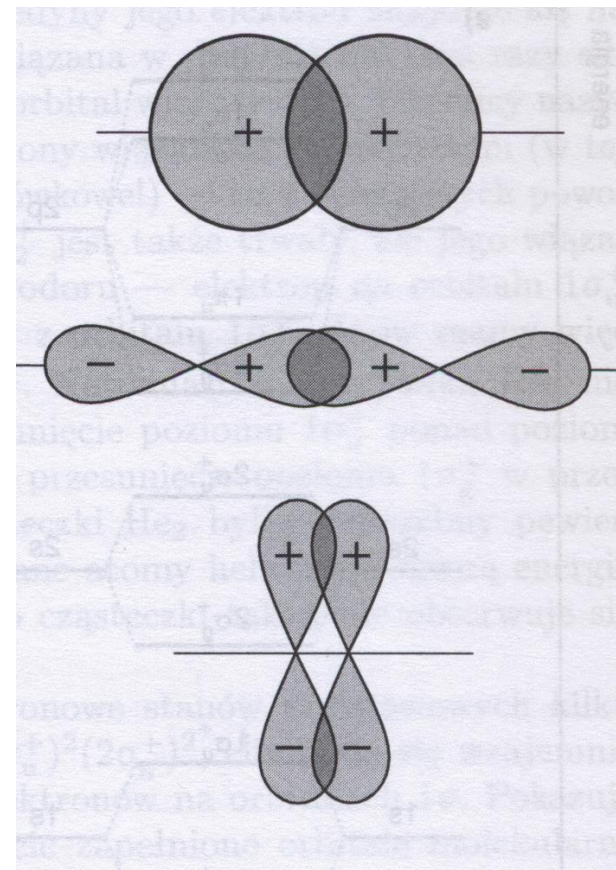
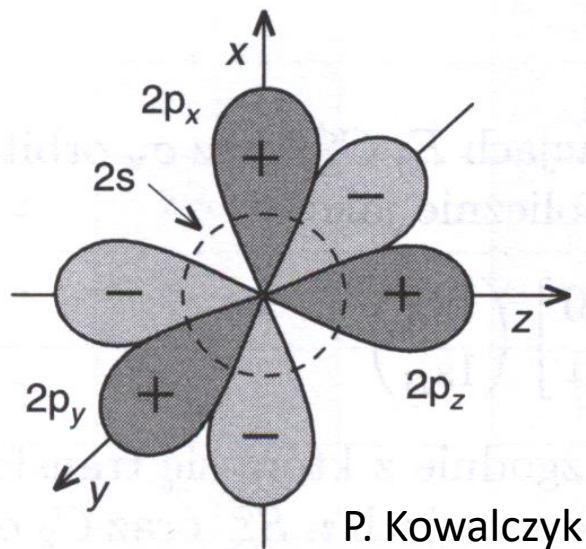
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{overlap integral (całka nakrywania)}$$



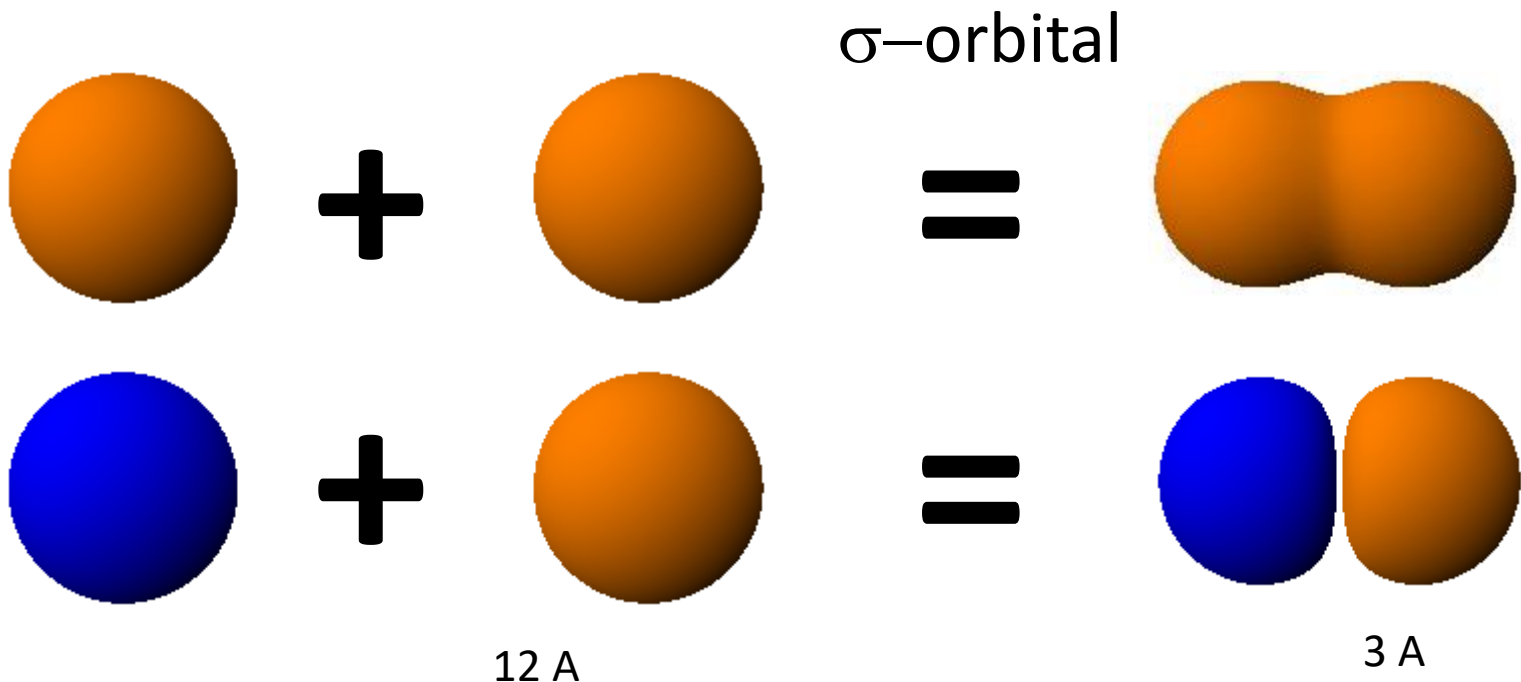
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{overlap integral (całka nakrywania)}$$



Cząsteczki

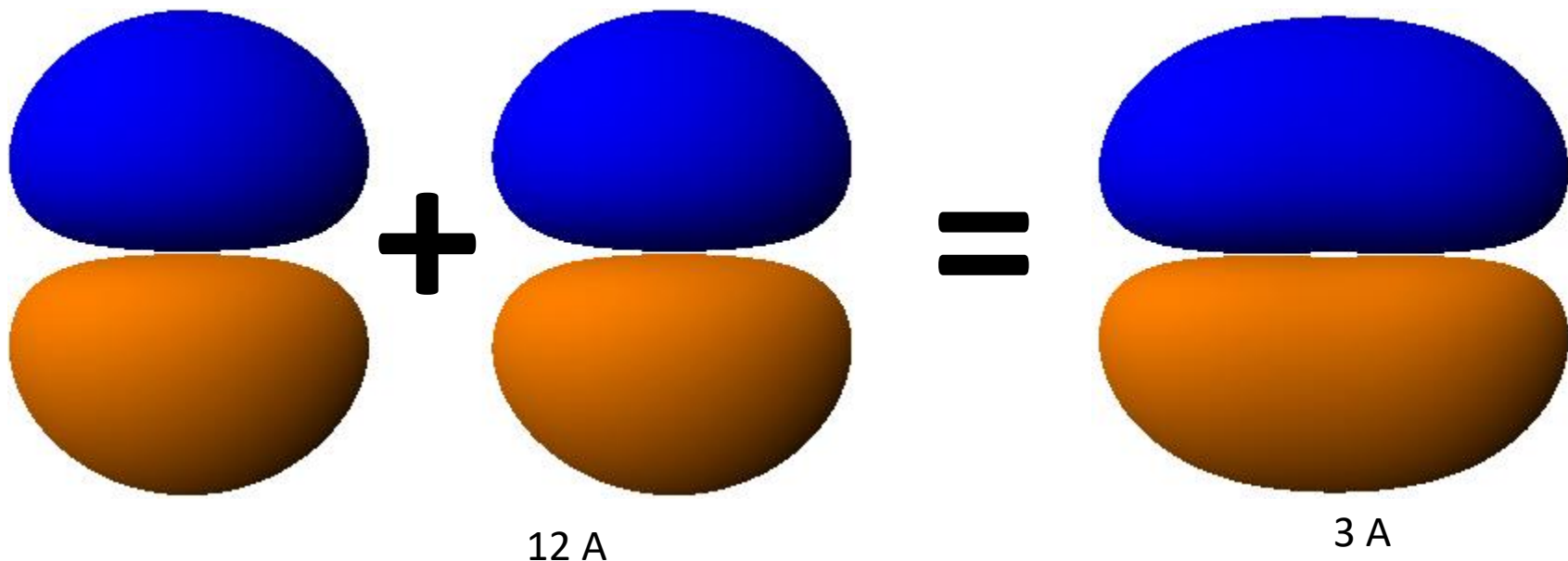
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{overlap integral (całka nakrywania)}$$

π -orbital



Molecules

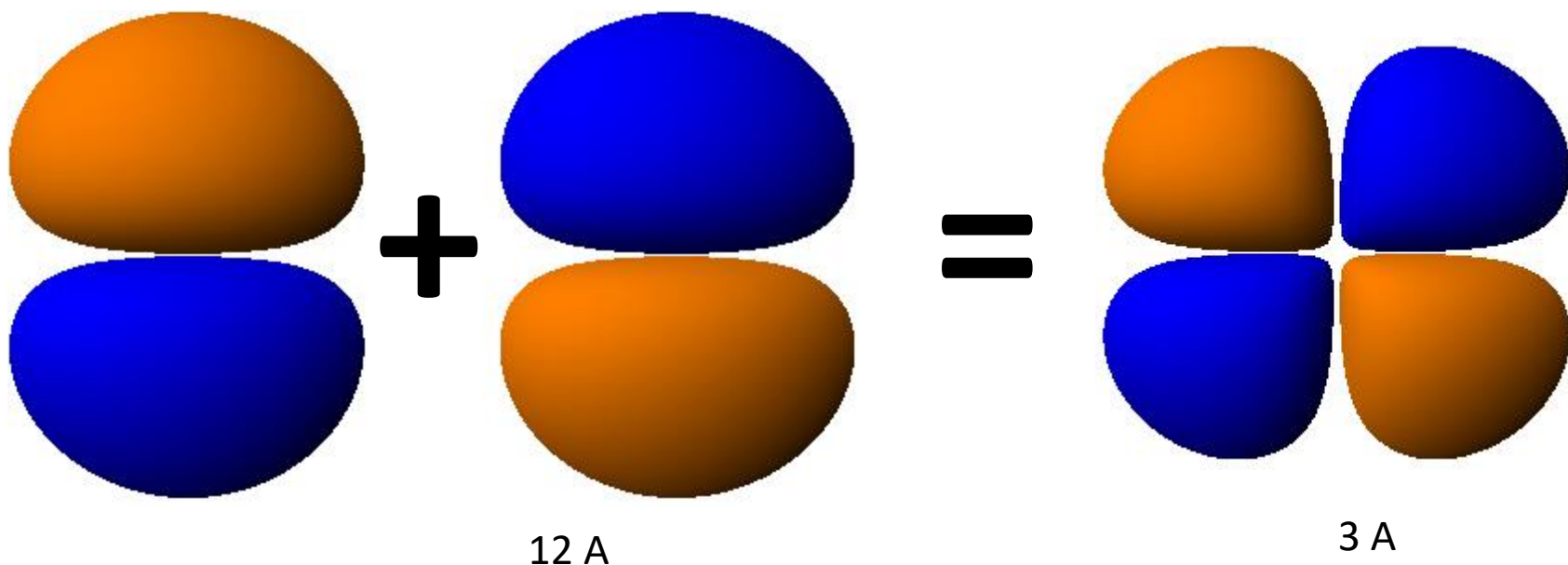
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

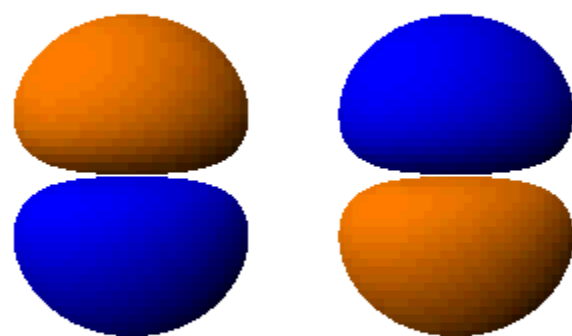
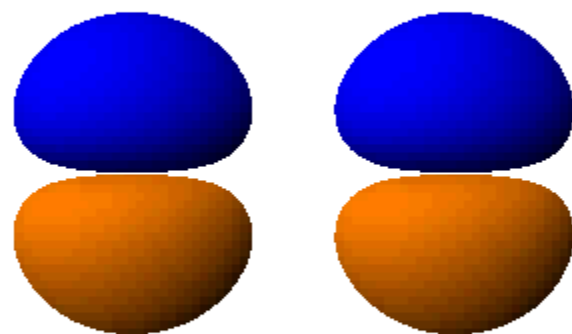
Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} \quad \text{overlap integral (całka nakrywania)}$$

π -orbital





Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

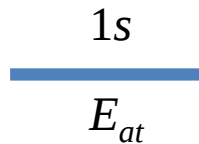
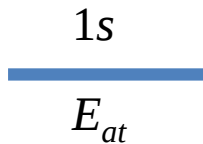
$$\Psi_+ = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad \Psi_- = c_A \varphi_A - c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$

$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm}^* \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{2(1 + S)}$$

$$\varepsilon_- = \frac{H_{AA} - H_{AB} - H_{BA} + H_{BB}}{2(1 - S)}$$



$$H_{AA} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_+ = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad \Psi_- = c_A \varphi_A - c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$

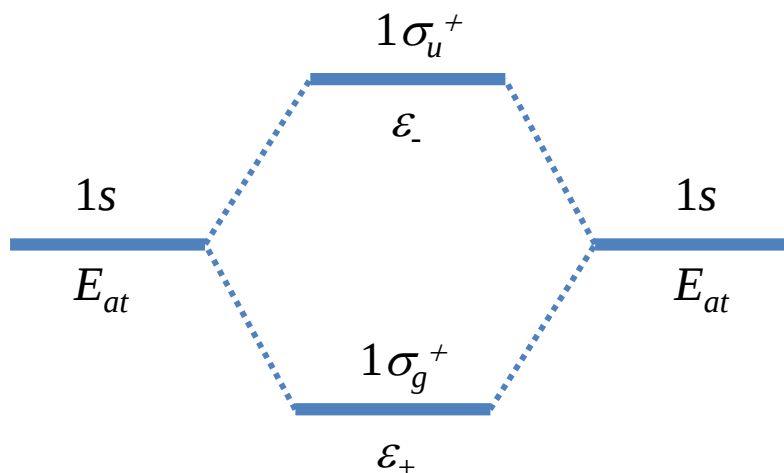
$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm}^* \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1 + S}$$

bonding orbital
orbital wiążący

$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1 - S}$$

antibonding orbital
orbital antywiązący



$$H_{AA} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

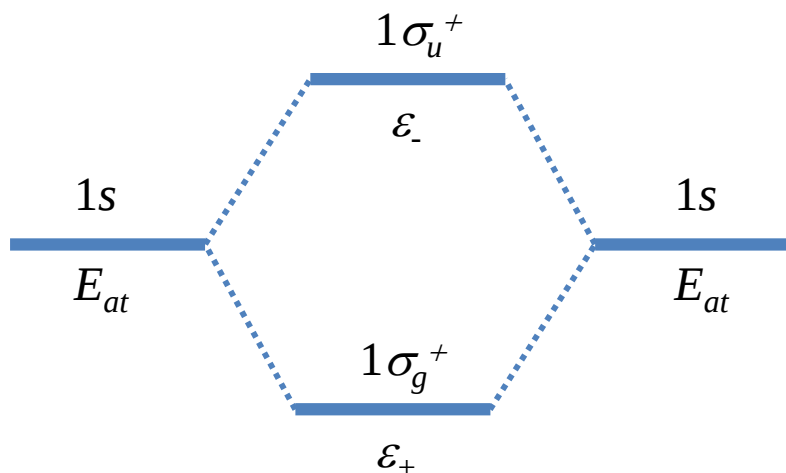
Cząsteczki - dygresja

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_+ = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad \Psi_- = c_A \varphi_A - c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$



$$\epsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1 + S}$$

$$\epsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1 - S}$$

Dygresja

$$\psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B$$

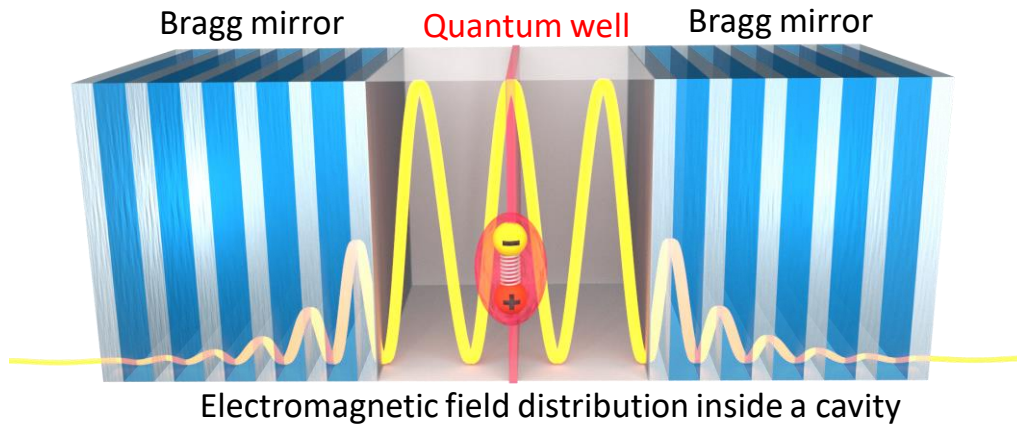
$$H\psi_{\pm} = \epsilon_{\pm}\psi_{\pm}$$

Podobne problemy gdy $\varphi_A \varphi_B = \delta_{AB}$ i $E_1 = E_2$:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & \Omega \\ \Omega & E_2 \end{pmatrix}$$

Exciton-polaritons in microcavities

Fig. M. Król



Hamiltonian matrix form

$$H = \begin{pmatrix} E_{ph}(k_{\parallel}) & \frac{\hbar\Omega}{2} \\ \frac{\hbar\Omega}{2} & E_{exc}(k_{\parallel}) \end{pmatrix}$$

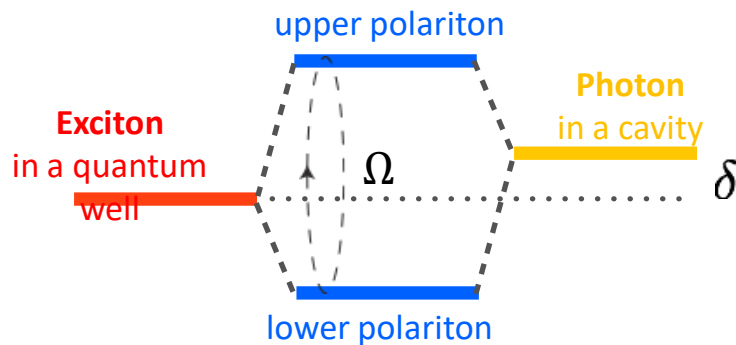


vacuum field Rabi splitting i.e. exciton-photon coupling Ω , determines exciton polariton modes:

$$\Omega \propto \sqrt{\frac{f_{osc} N_{QW}}{L_C}}$$



Photon recycling
⇒ coherence



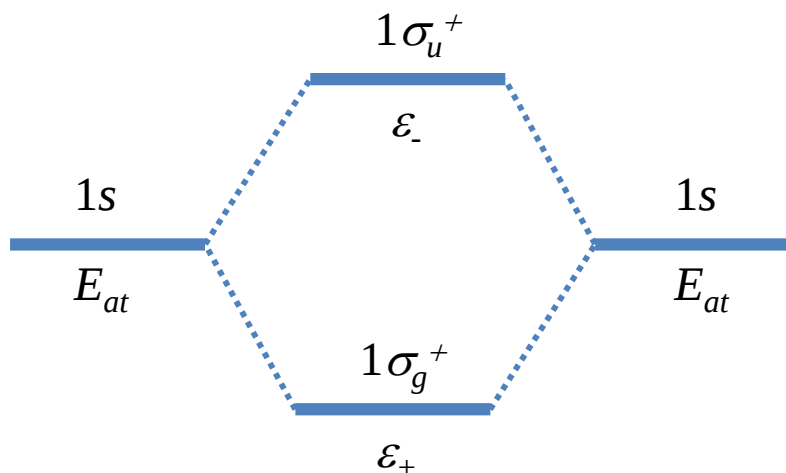
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$



Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$ rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
- $\lambda = 0$ – σ -orbitals. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – π -orbitals. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- g – gerade (even, *parzyste*) parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ – symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$

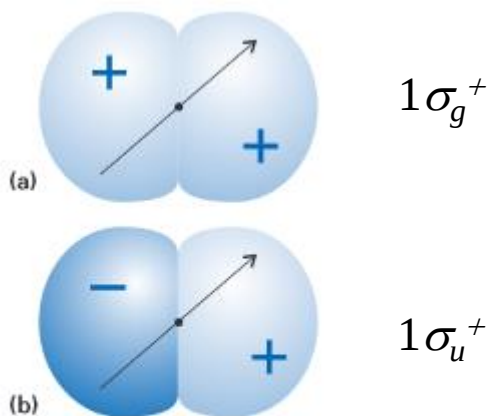


Fig. 8.13 The parity classification of orbitals in a homonuclear diatomic molecule: (a) g, (b) u.

Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$ rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
- $\lambda = 0$ – σ -orbitals. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – π -orbitals. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- *g* – gerade (even, *parzyste*) parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- *u* – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ – symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$

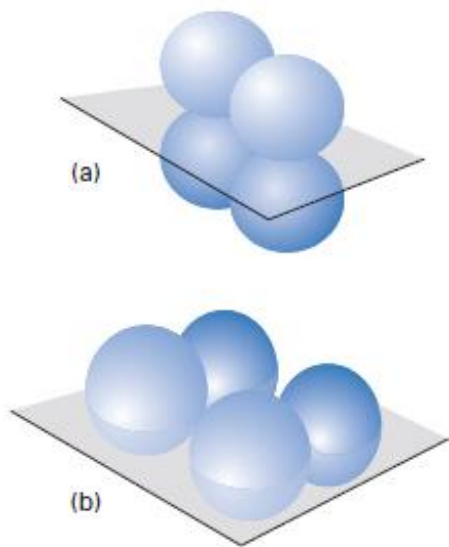


Fig. 8.20 The origin of the $+/-$ symmetry classification: (a) a π_- -orbital, (b) a π_+ -orbital.

Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$ rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
- $\lambda = 0$ – σ -orbitals. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – π -orbitals. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- g – gerade (even, *parzyste*) parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ – symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

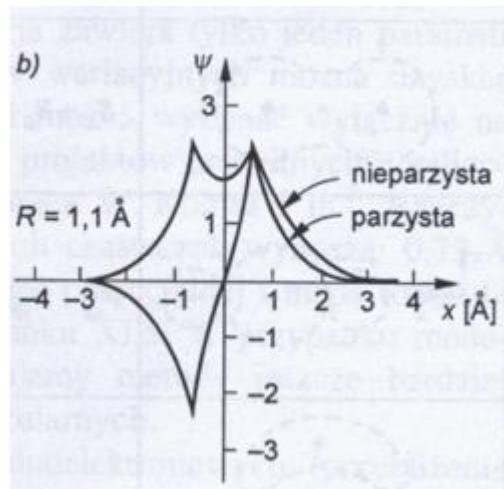
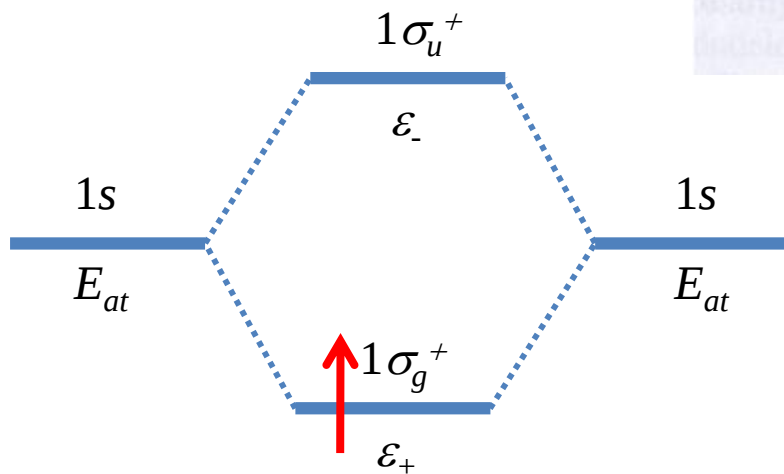
Cząsteczki

H_2^+ ion

Funkcja próbna (trial functions) atomu wodoru – metoda wariacyjna (variational method)

$$\Psi_+ = N_+(1s_A + 1s_B)$$

$$\Psi_- = N_-(1s_A - 1s_B)$$



P. Atkins

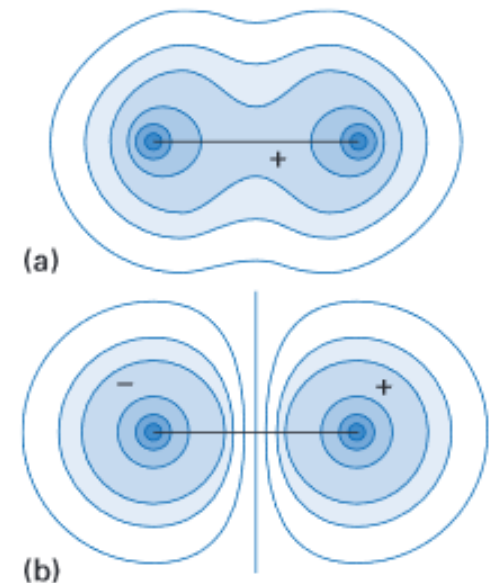


Fig. 8.6 Contour diagrams of the (a) bonding and (b) antibonding orbitals (1σ and 2σ , respectively) of the hydrogen molecule-ion in the LCAO approximation.

Atkins, Fridman Molecular QM

Cząsteczki

H_2^+ ion

Funkcja próbna (trial functions) atomu wodoru – metoda wariacyjna (variational method)

$$\Psi_+ = N_+(1s_A + 1s_B)$$

$$\Psi_- = N_-(1s_A - 1s_B)$$

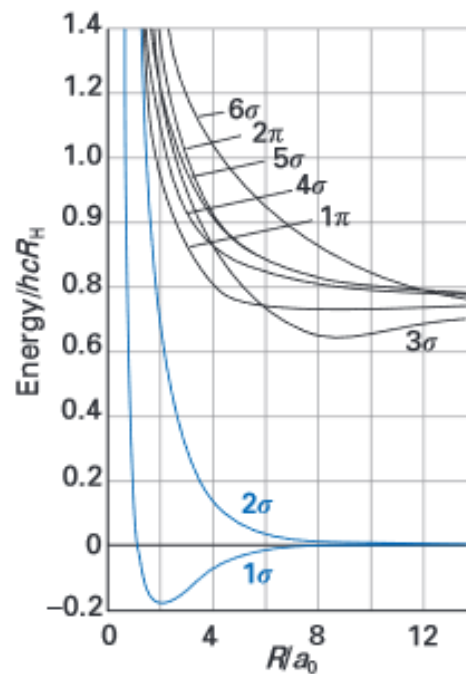
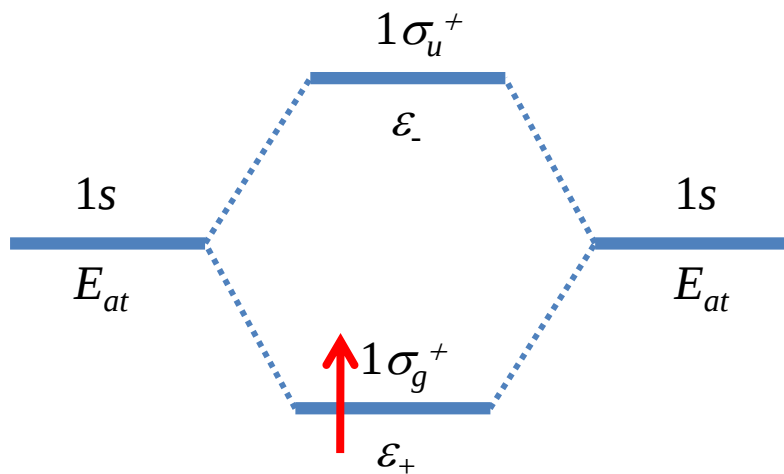
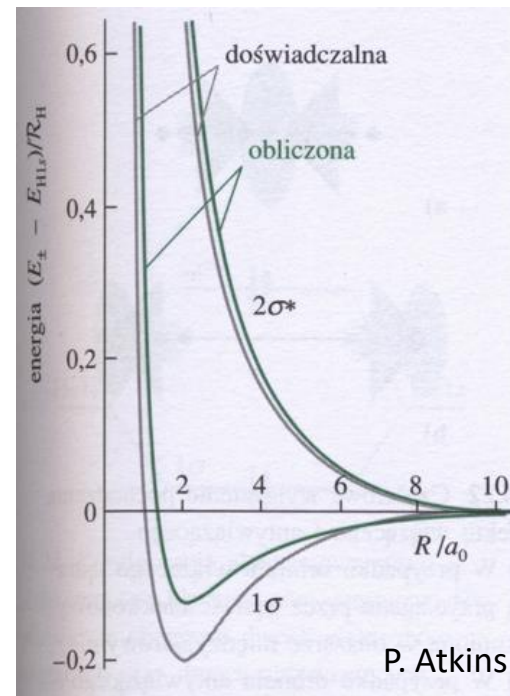
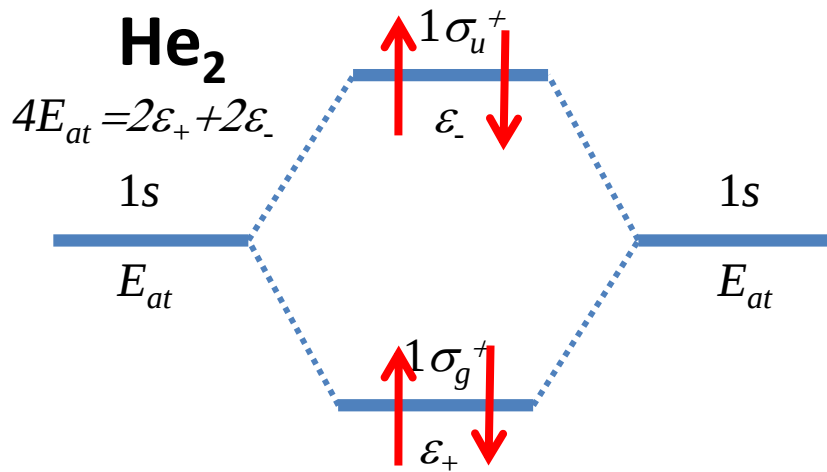
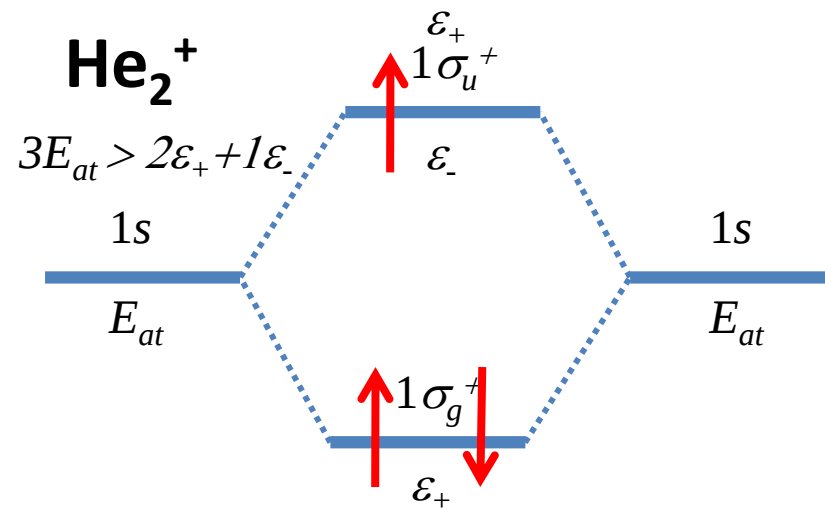
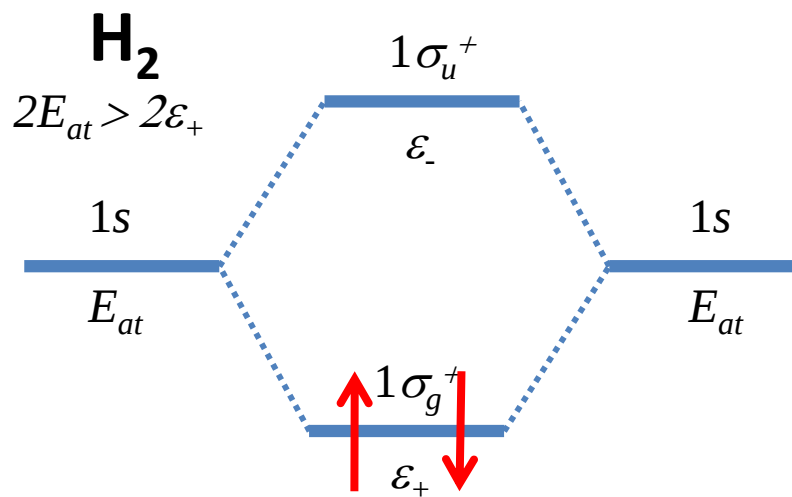
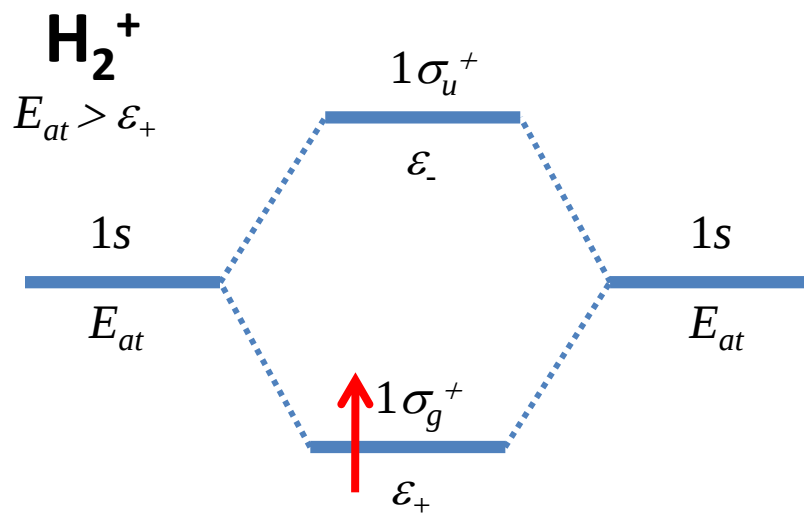


Fig. 8.5 The molecular potential energy curves for the hydrogen molecule-ion.

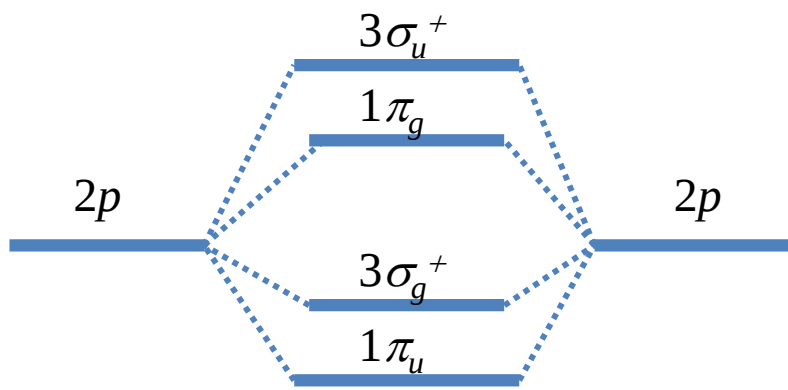
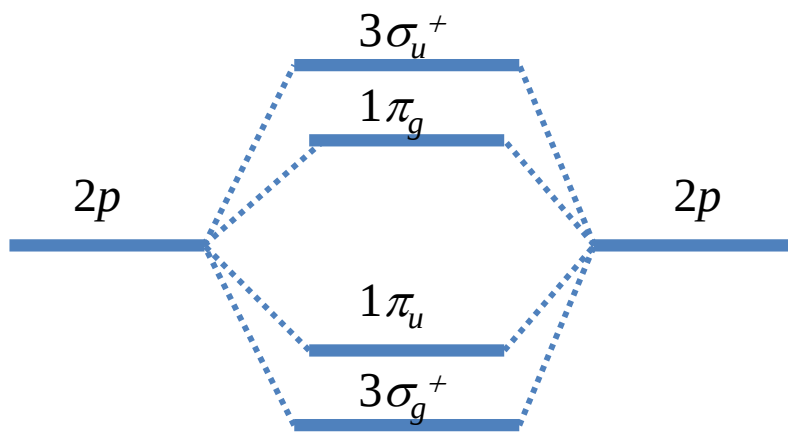


P. Atkins

Cząsteczki



Homonuclear diatomic molecules molecular orbital energy scheme



Most of the molecules

Light molecules (incl. N₂)

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:

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

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

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

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{overlap integral}$$

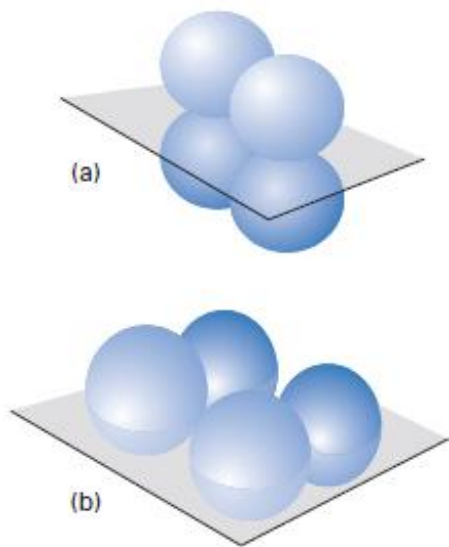


Fig. 8.20 The origin of the $+/-$ symmetry classification: (a) a π_- -orbital, (b) a π_+ -orbital.

Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$ rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
- $\lambda = 0$ – σ -orbitals. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – π -orbitals. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- g – gerade (even, *parzyste*) parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ – symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

Symbole termów $^{2s+1}\Lambda$

- $\Lambda = |\sum \lambda|$ całkowity orbitalny moment pędu
- $\Lambda = 0$ – Σ -orbitals.
- $\Lambda = 1$ – Π -orbitals.
- g – gerade (even, *parzyste*) parity, inversion through the center of the molecule
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ - reflection symmetry with respect to any plane containing the axis of the molecule.

See: Atkins, Fridman *Molecular Quantum Mechanics*

Oznaczenia orbitali

- $\lambda = |m_l|$ rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki
- $\lambda = 0$ – σ -orbitals. Orbitale te nie ulegają zmianie przy obrotach wokół osi cząsteczki
- $\lambda = 1$ – π -orbitals. Orbitale te zmieniają znak przy obrocie o π .
- g – gerade (even, *parzyste*) parzyste przy inwersji względem środka cząsteczki
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ – symetria przy odbiciu względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki.
- Liczba na początku – numer porządkowy orbitalu danego typu.

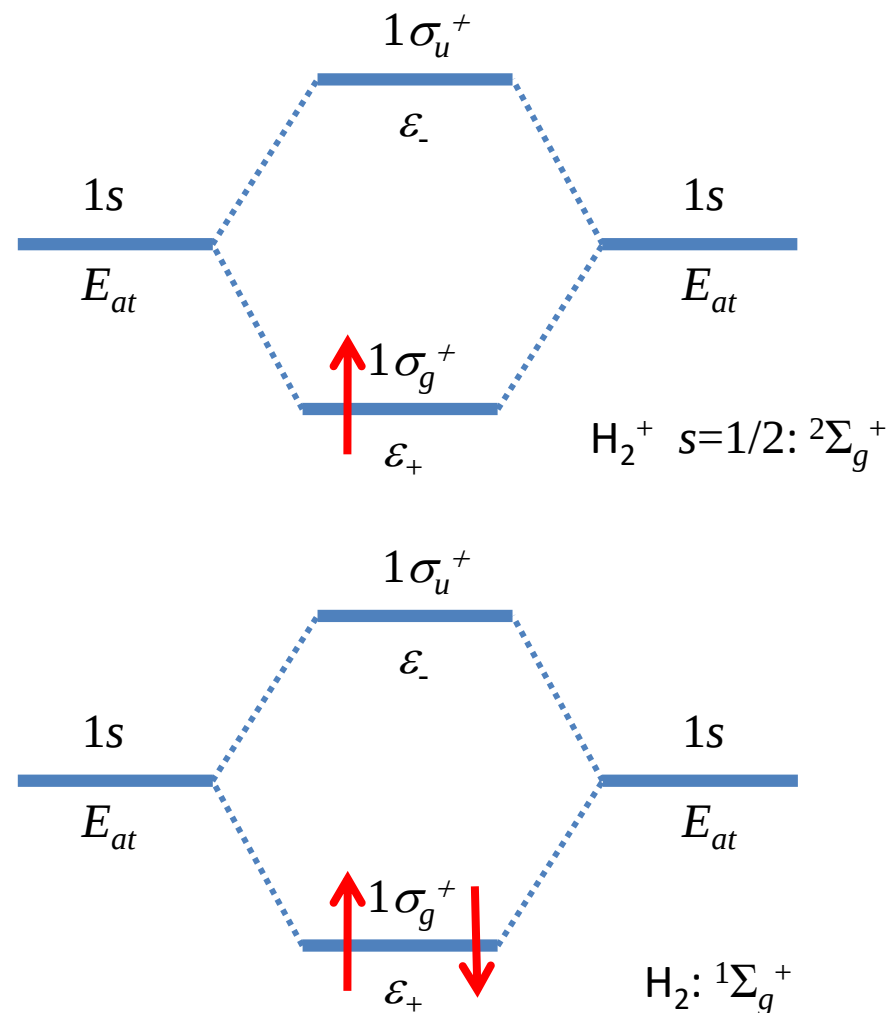
Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Symbole termów $^{2s+1}\Lambda$

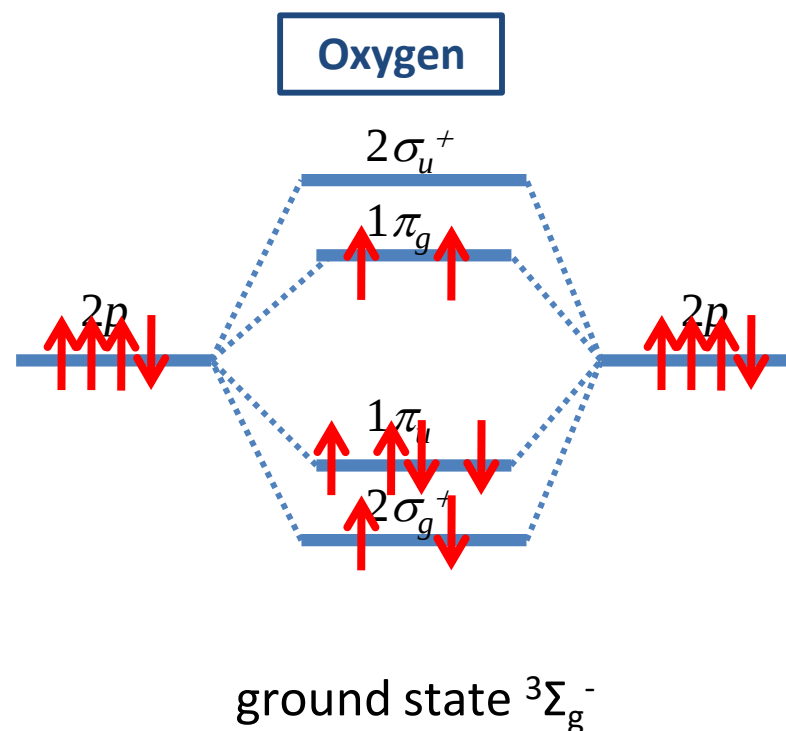
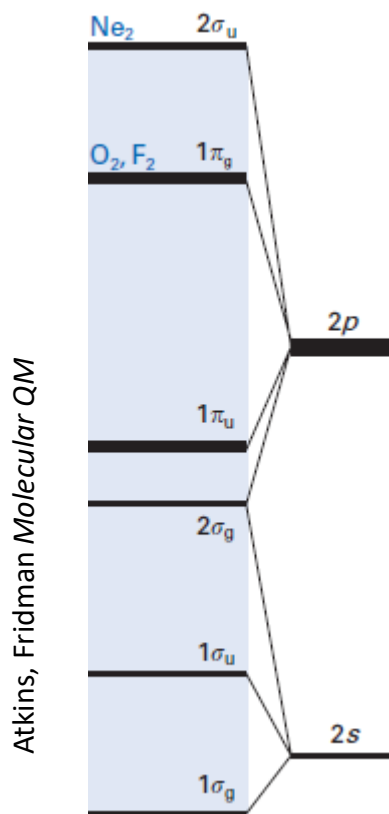
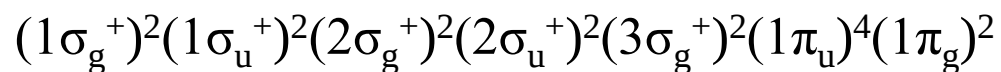
- $\Lambda = |\sum \lambda|$ całkowity orbitalny moment pędu
- $\Lambda = 0$ – Σ -orbitals.
- $\Lambda = 1$ – Π -orbitals.
- g – gerade (even, *parzyste*) parity, inversion through the center of the molecule
- u – ungerade (odd, *nieparzyste*).
- $\pm$ - reflection symmetry with respect to any plane containing the axis of the molecule.

See: Atkins, Fridman *Molecular Quantum Mechanics*



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

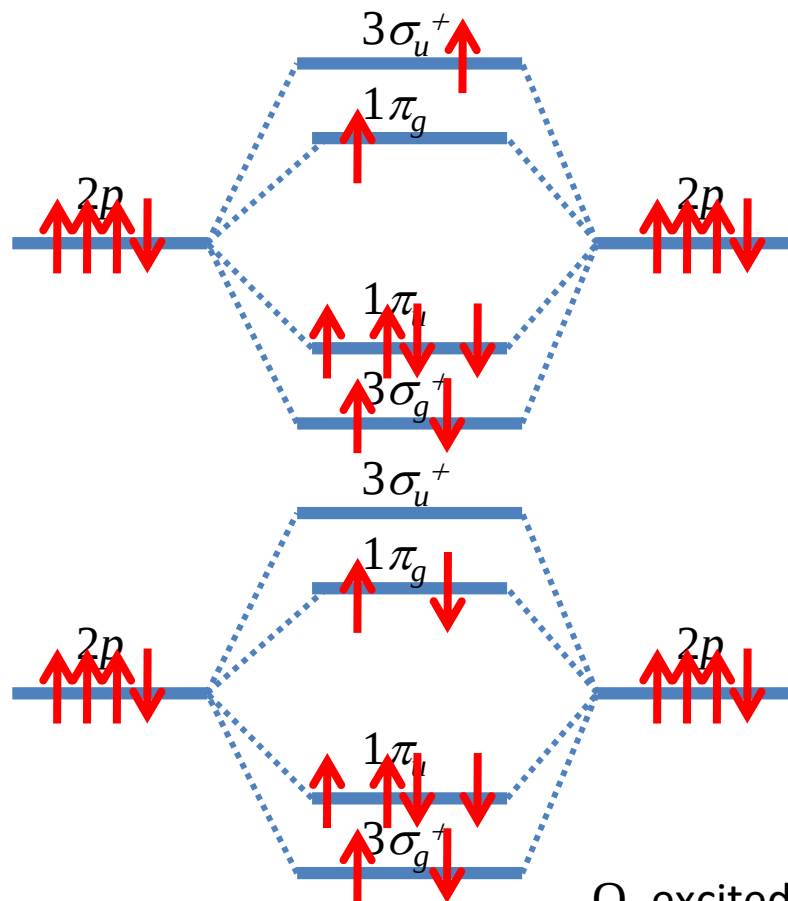


Cząsteczki

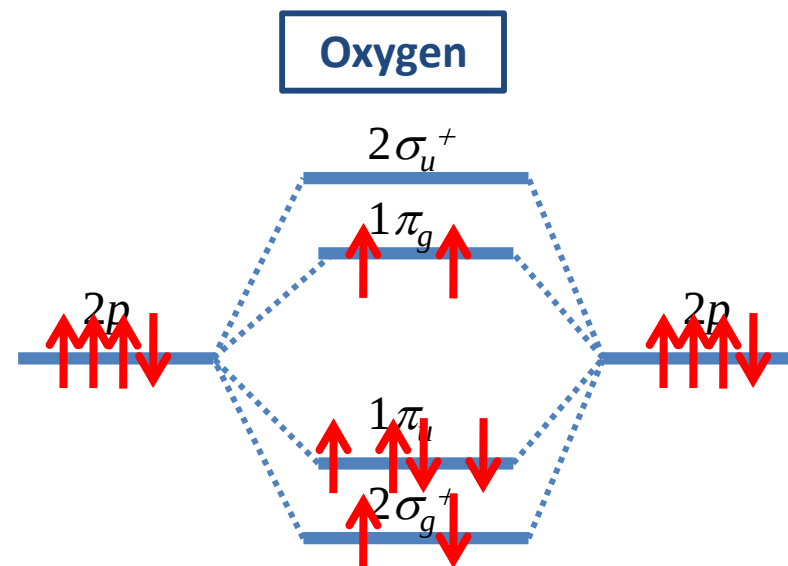
Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

O_2 : $2 \times [(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$

$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$



O_2 excited states



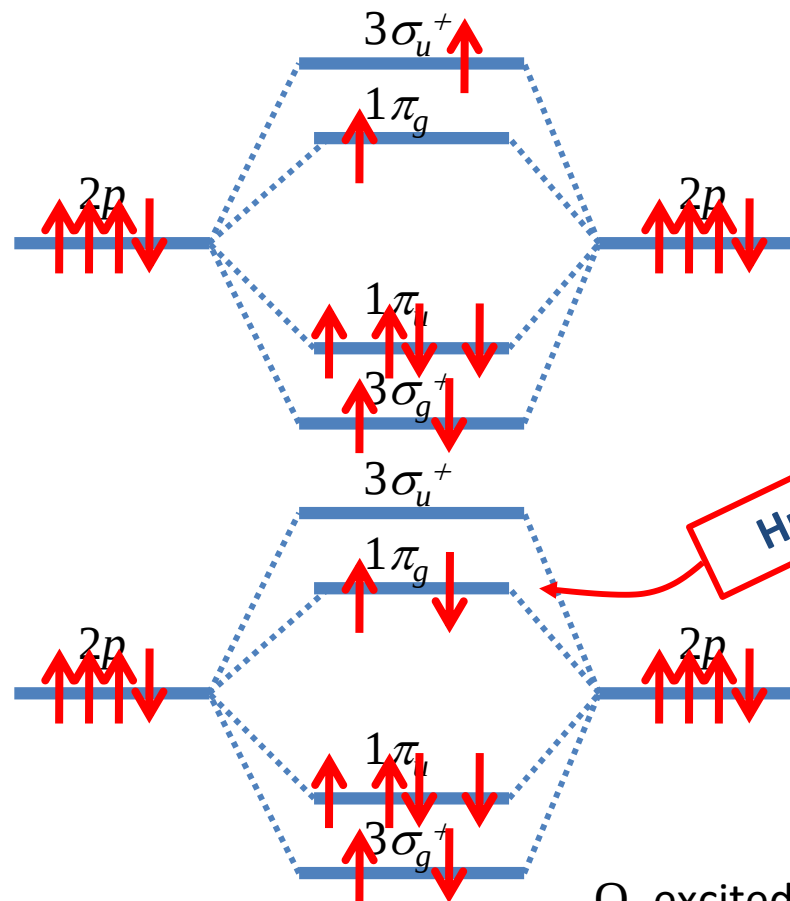
ground state ${}^3\Sigma_g^-$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, np. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

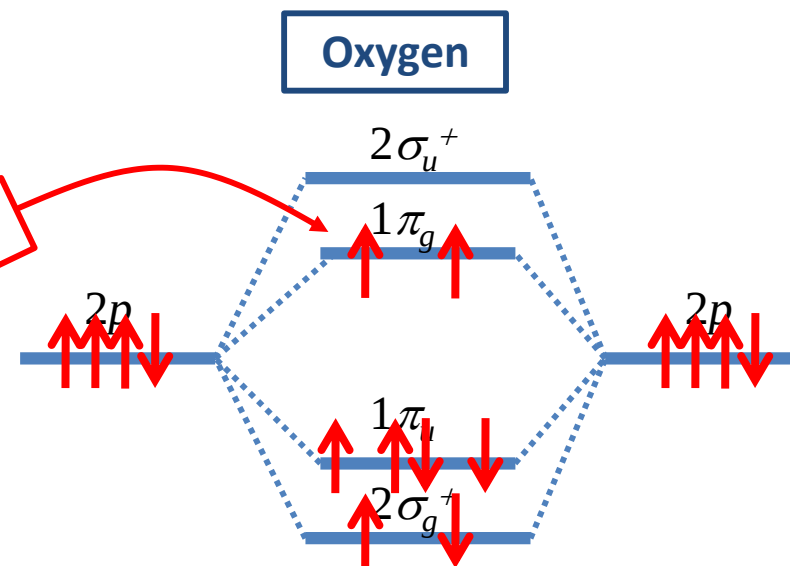
$$\text{O}_2: 2 \times [(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$$

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$



O_2 excited states

Hund's rule



ground state ${}^3\Sigma_g^-$

Electronic states

Electrons energy strongly depends on the distance between nuclei.

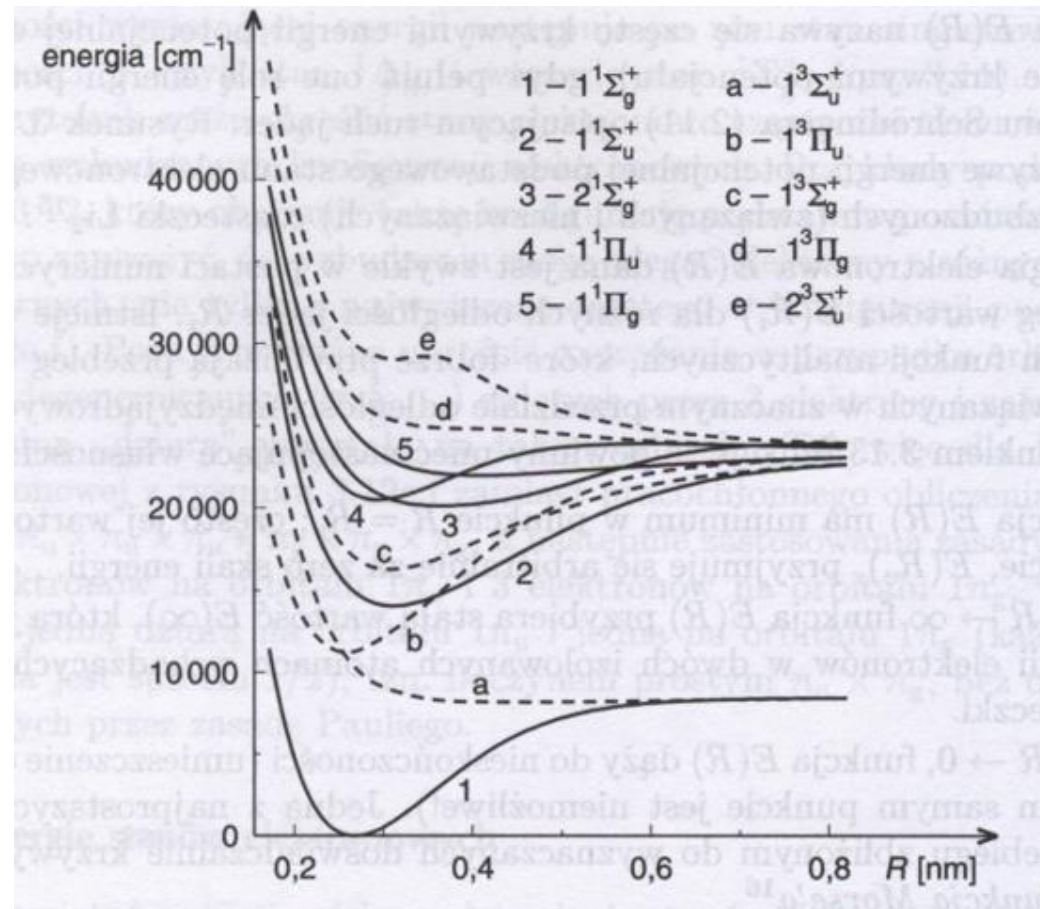
$E(R)$ - usually in numerical form.

Approximations: Morse potential
eg. Lithium

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}] + V(r_0)$$

Approximations: Lenard-Jones potential

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V(r_0)$$



P. Kowalczyk

Electronic states

Electrons energy strongly depends on the distance between nuclei.

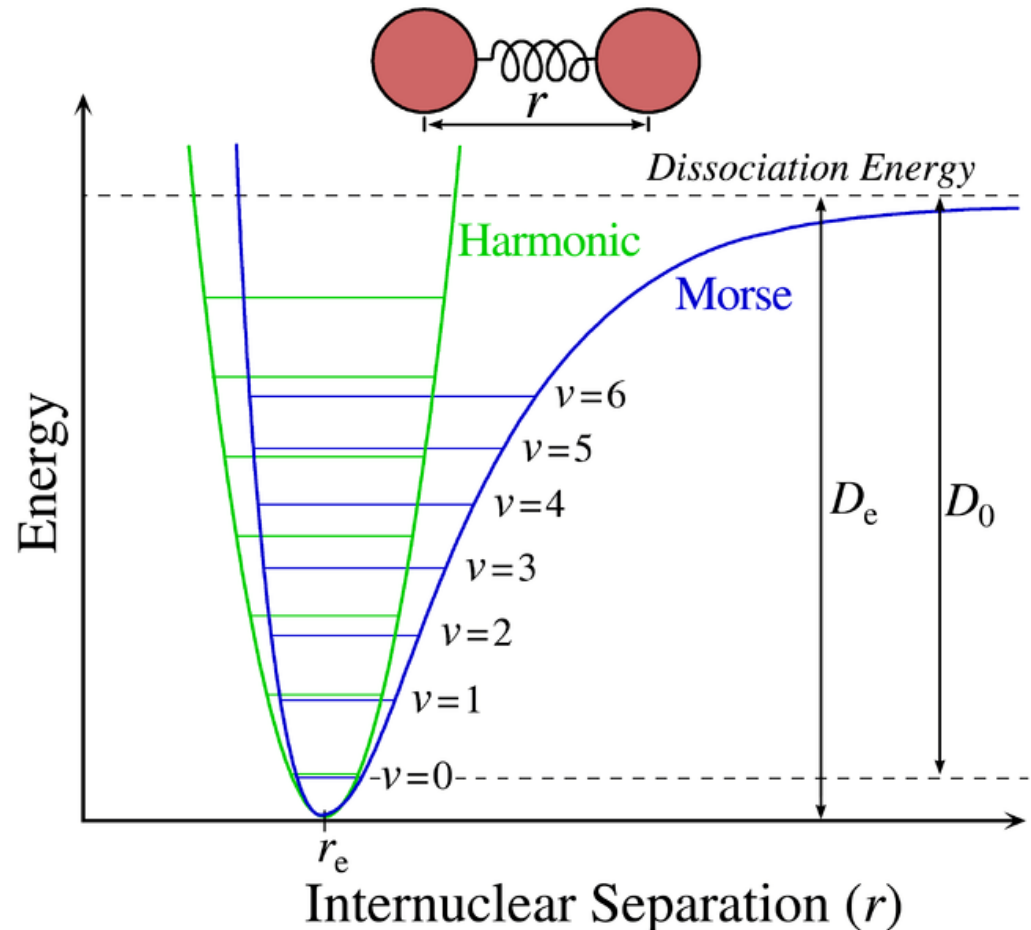
$E(R)$ - usually in numerical form.

Approximations: Morse potential
eg. Lithium

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

Approximations: Lenard-Jones potential

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V(r_0)$$



Electronic states

Electrons energy strongly depends on the distance between nuclei.

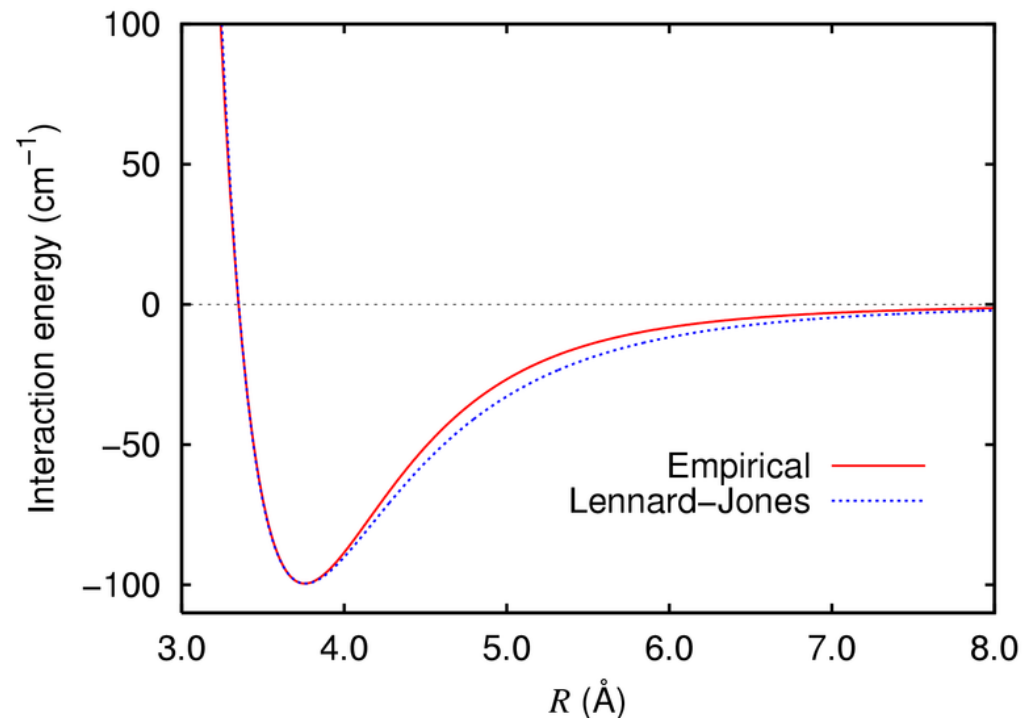
$E(R)$ - usually in numerical form.

Approximations: Morse potential
eg. Lithium

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + V(r_0)$$

Approximations: Lenard-Jones potential

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V(r_0)$$



Electronic states

LETTER

Nature 549, 242 (2017)

doi:10.1038/nature23879

Hardware-efficient variational quantum eigensolver for small molecules and quantum magnets

Abhinav Kandala^{1*}, Antonio Mezzacapo^{1*}, Kristan Temme¹, Maika Takita¹, Markus Brink¹, Jerry M. Chow¹ & Jay M. Gambetta¹

Figure 1 | Quantum chemistry on a superconducting quantum processor. Solving electronic-structure problems on a quantum computer relies on mappings between fermionic and qubit operators. **a**, Parity mapping of eight spin orbitals (drawn in blue and red, not to scale) onto eight qubits, which are then reduced to six qubits owing to fermionic spin and parity symmetries. The length of the bars indicate the parity of the spin orbitals that are encoded in each qubit. **b**, False-coloured optical micrograph of the superconducting quantum processor with seven transmon qubits. These qubits are coupled via two coplanar waveguide resonators (violet) and have individual coplanar waveguide resonators

for control and read-out. **c**, Hardware-efficient quantum circuit for trial-state preparation and energy estimation, shown here for six qubits. For each iteration k , the circuit is composed of a sequence of interleaved single-qubit rotations $U^{(k)}(\theta_k)$ and entangling unitary operations U_{ENT} that entangle all of the qubits in the circuit. A final set of post-rotations (I , $X_{-\pi/2}$ or $Y_{\pi/2}$) before the qubits are read out is used to measure the expectation values of the individual Pauli terms in the Hamiltonian and to estimate the energy of the trial state. **d**, An example of the pulse sequence for the preparation of a six-qubit trial state, in which U_{ENT} is implemented as a sequence of two-qubit cross-resonance gates.

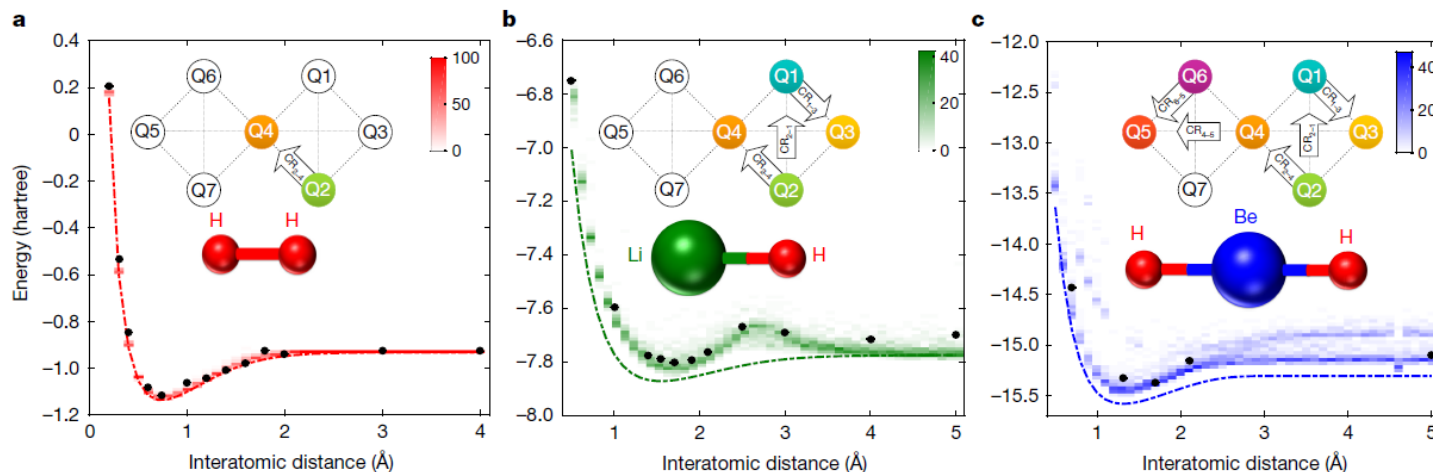
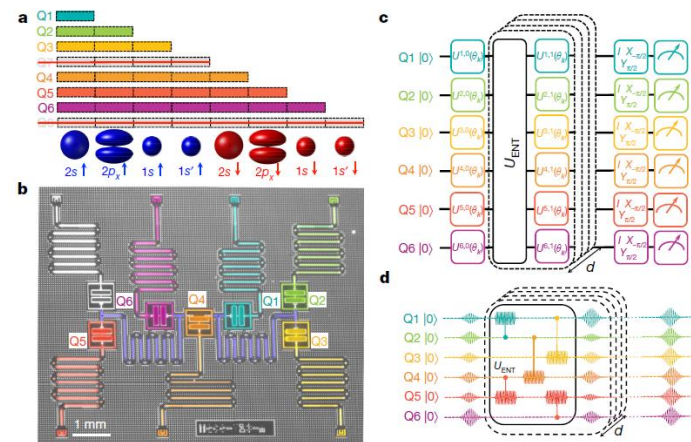


Figure 3 | Application to quantum chemistry. **a–c**, Experimental results (black filled circles), exact energy surfaces (dotted lines) and density plots (shading; see colour scales) of outcomes from numerical simulations, for several interatomic distances for H_2 (**a**), LiH (**b**) and BeH_2 (**c**). The experimental and numerical results presented are for circuits of depth $d=1$. The error bars on the experimental data are smaller than the size of the markers. The density plots are obtained from 100 numerical

outcomes at each interatomic distance. The top insets in each panel highlight the qubits used for the experiment and the cross-resonance gates (arrows, labelled CR_{c-t} ; where ‘c’ denotes the control qubit and ‘t’ the target qubit) that constitute U_{ENT} . The bottom insets are representations of the molecular geometry (not to scale). For all the three molecules, the deviation of the experimental results from the exact curves is well explained by the stochastic simulations.

Electronic states

PHYSICAL REVIEW X 8, 011021 (2018)

Featured in Physics

Computation of Molecular Spectra on a Quantum Processor with an Error-Resilient Algorithm

J. I. Colless, V. V. Ramasesh, D. Dahlen, M. S. Blok, and M. E. Kimchi-Schwartz[†]
Quantum Nanoelectronics Laboratory, Department of Physics,
University of California, Berkeley, California 94720, USA;
and Center for Quantum Coherent Science, University of California,
Berkeley, California 94720, USA

J. R. McClean, J. Carter, and W. A. de Jong
Computational Research Division, Lawrence Berkeley National Laboratory,
Berkeley, California 94720, USA

I. Siddiqi^{*}
Quantum Nanoelectronics Laboratory, Department of Physics,
University of California, Berkeley, California 94720, USA;
Center for Quantum Coherent Science, University of California, Berkeley, California 94720, USA;
and Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

(Received 7 August 2017; published 12 February 2018)

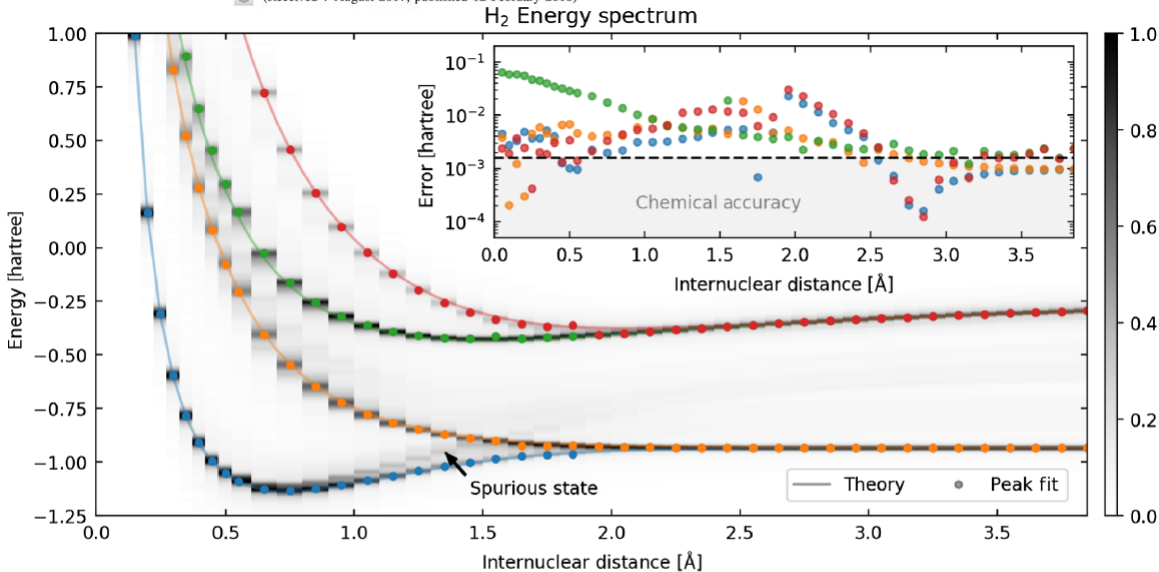


FIG. 3. H_2 energy spectrum as a function of internuclear distance. Swarm particle energies for each bond length are histogrammed after application of a linear-response expansion and Gaussian filter. Energy estimates obtained by a peak finding routine are indicated by dots with theoretically predicted energy levels shown as solid lines. An unphysical spurious state emerges at internuclear distances greater than ~ 1.2 Å due to uncorrected incoherent errors. Inset shows errors in the estimated ground- and excited-state energies as compared to chemical accuracy (1.6×10^{-3} Ha).

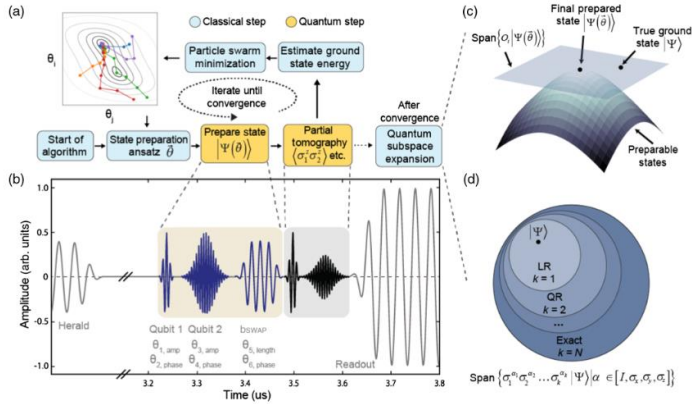
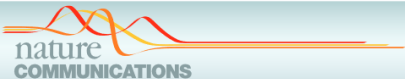


FIG. 1. Description of the variational quantum eigensolver algorithm and associated quantum subspace expansion. (a) Mapping between qubit states and electronic states of the hydrogen molecule in the STO-3G basis. As the molecular Hamiltonian preserves total spin projection, the four states with $s_z = 0$ (dashed box) decouple from the other two. These four are mapped to the four two-qubit basis states. (b) Flow chart outline of the algorithm with classical resources colored in blue and quantum resources colored in yellow. Inset shows a cartoon example of the swarm minimization process with equal-energy contours shown in gray scale and 5 swarm particle trajectories (colored). (c) Cartoon of the QSE protocol; operators from O_i are used to expand about the variational solution provided by the VQE, allowing for the mitigation of incoherent errors that otherwise render the true ground state inaccessible. (d) Typical qubit preparation and measurement sequence consisting of a projective heralding measurement (on which we later postselect so that the qubits start in the state $|00\rangle$), single-qubit and two-qubit pulses, tomography pulses, and finally a projective readout.

Phys. Rev X 8 011021 (2018)

Electronic states



ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10988-2>

OPEN

An adaptive variational algorithm for exact molecular simulations on a quantum computer

Harper R. Grimsley¹, Sophia E. Economou², Edwin Barnes² & Nicholas J. Mayhall¹

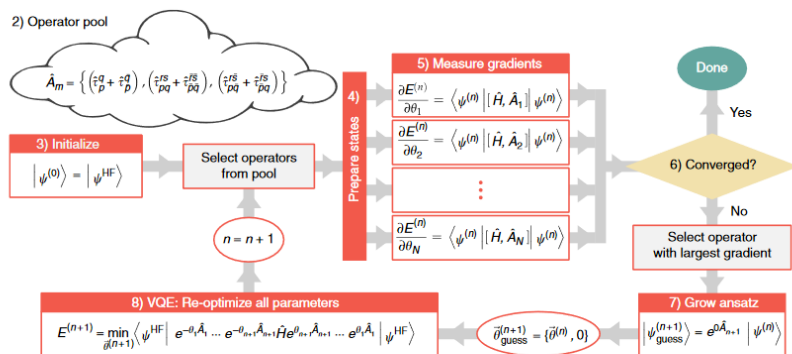


Fig. 1 Schematic depiction of the ADAPT-VQE algorithm described presented. Since step 1 occurs on classical hardware, it is not included in the illustration. $\vec{\theta}^{(n)}$ is the list of ansatz parameters at the n th iteration. The number of parameters, $\text{len}(\vec{\theta}^{(n)})$, is equal to the number of operators in the ansatz. "Operator Pool" refers to the collection of operators which are used to grow the ansatz one-at-a-time. Each $\hat{r}_i^{\alpha}$ represents a generalized single or double excitation, and these operators are then spin-complemented. The orbital indices refer to spatial orbitals, and the overbar indicates β spin. Orbital indices without overbars have α spin. Note that growing the ansatz does not drain the pool, and so operators can show up multiple times if selected by the algorithm

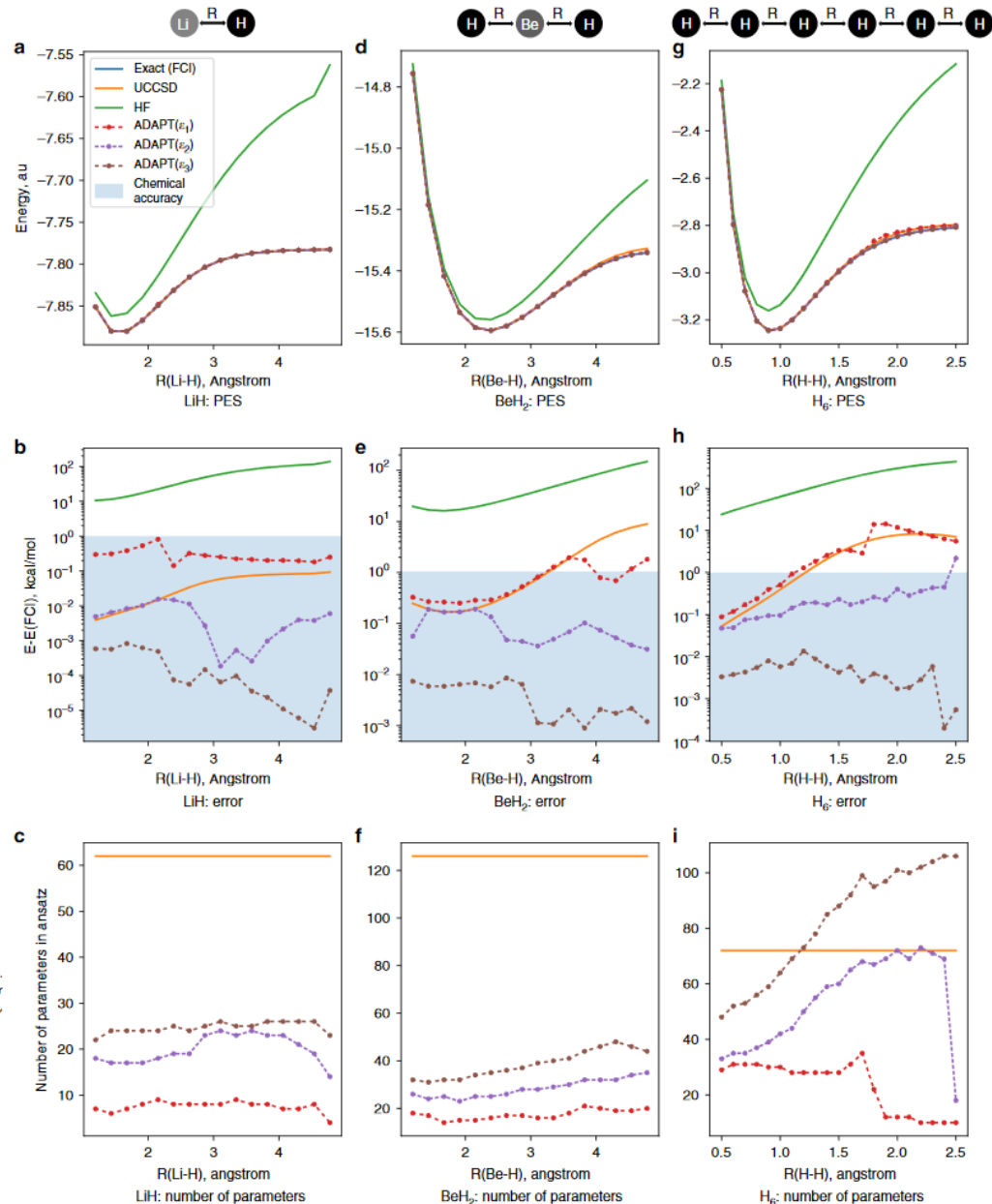


Fig. 2 Dissociation curves for LiH, BeH₂, and H₆. Potential energy as a function of nuclear coordinate, Hartree units (**a, d, g**). Absolute energy differences from FCI, kcal/mol units (**b, e, h**). Shaded blue region represents area within "chemical accuracy" as 1 kcal/mol. Number of variational operators in associated ansatz (**c, f, i**). Notation: ϵ indicates gradient norm threshold used such that $\epsilon_m = 10^{-m}$. In all curves, the FCI curve lies directly underneath the ADAPT(ϵ_3) curve, and so is not visible

Homonuclear diatomic molecules, eg. H_2 , Li_2 , N_2 , O_2

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B \quad |c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$$

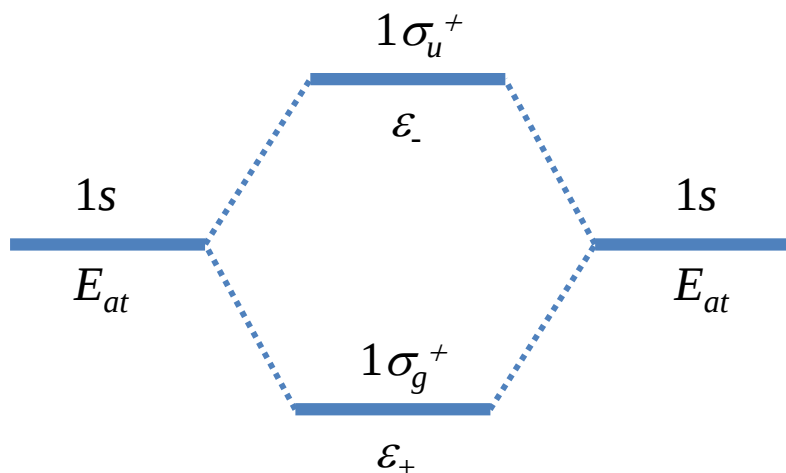
$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{całka nakrywania}$$

$$\varepsilon_{\pm} = \int \Psi_{\pm}^* \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$\varepsilon_+ = \frac{E_{at} - |H_{AB}|}{1+S} \quad \text{bonding orbital}$$

$$\varepsilon_- = \frac{E_{at} + |H_{AB}|}{1-S} \quad \text{antibonding orbital}$$



$$H_{AA} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_A d\vec{r} = H_{BB} \approx E_{at}$$

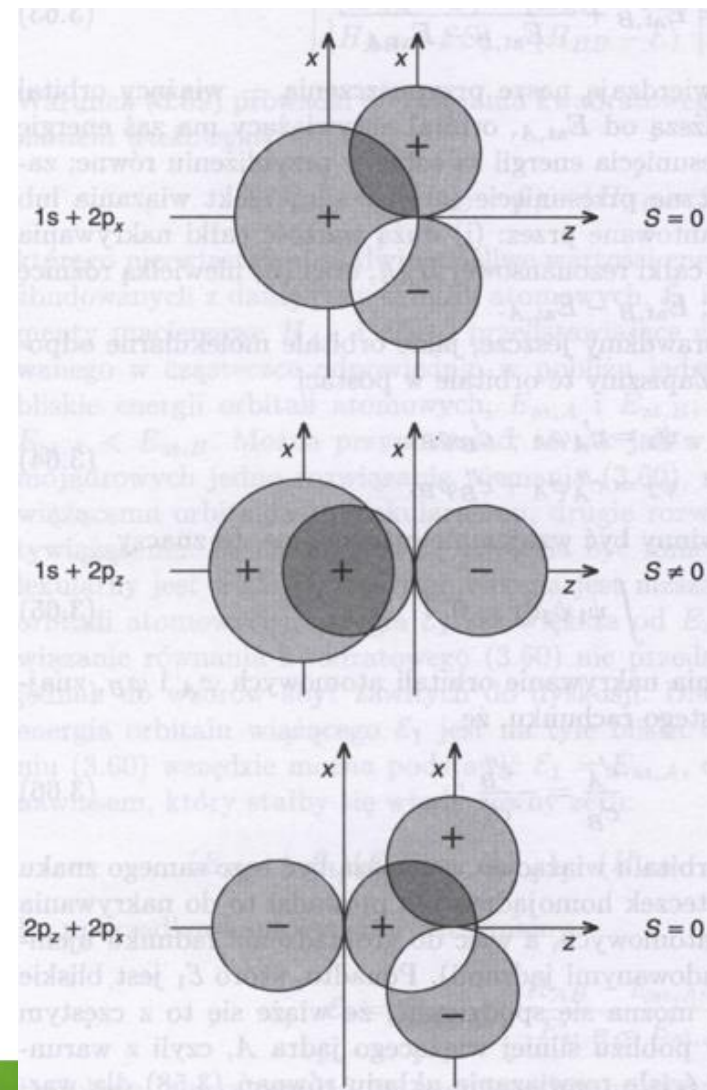
$$H_{AB} = \int \varphi_A^* \hat{H}^0 \varphi_B d\vec{r} < 0$$

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe, np. **HCl, CO, itp.**

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B \quad |c_A|^2 = |c_B|^2 \Rightarrow c_A = \pm c_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{całka nakrywania}$$



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe, np. **HCl**, **CO**, itp.

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B \quad |c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0$$

metoda wariacyjna $\varepsilon < \frac{\int \Psi_{\pm}^* \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}}{\int \Psi_{\pm}^* \Psi_{\pm} d\vec{r}}$

$$\varepsilon(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B S H_{AB}$$

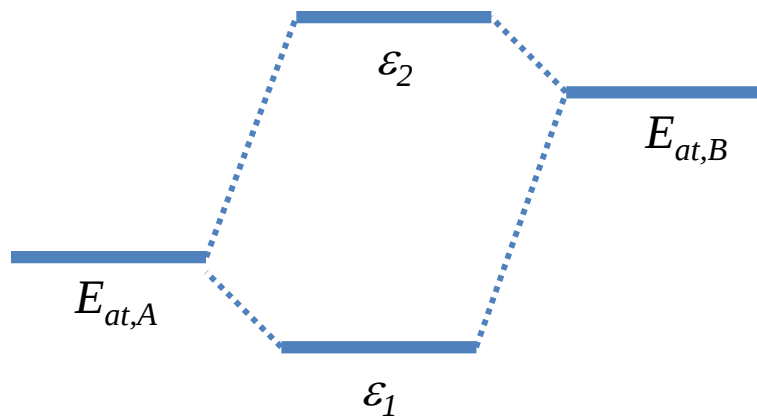
$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} = 0$$

$$\begin{bmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S \\ H_{AB} - \varepsilon S & H_{BB} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$$H_{AA} \approx E_{at,A}$$

$$H_{BB} \approx E_{at,B}$$

$$\text{Założmy, że } E_{at,A} < E_{at,B}$$



Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe, np. **HCl**, **CO**, itp.

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B \quad |c_A|^2 \neq |c_B|^2$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0$$

metoda wariacyjna $\varepsilon < \frac{\int \Psi_{\pm}^* \hat{H}^0 \Psi_{\pm} d\vec{r}}{\int \Psi_{\pm}^* \Psi_{\pm} d\vec{r}}$

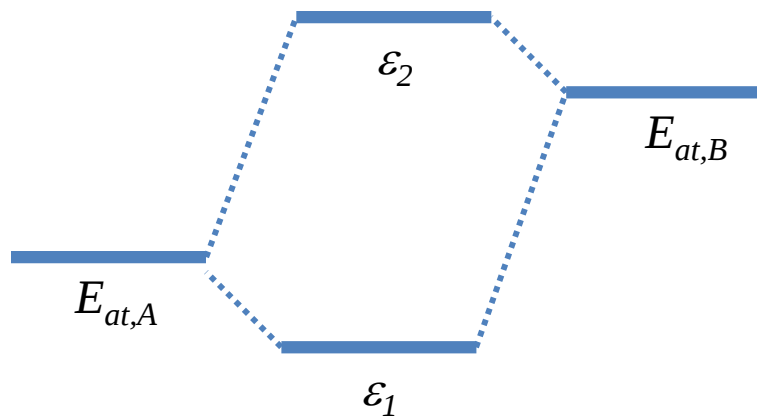
$$\varepsilon(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B S H_{AB}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} = 0$$

$$\begin{bmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S \\ H_{AB} - \varepsilon S & H_{BB} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_1 \approx E_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A} S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 \approx E_{at,B} - \frac{(H_{AB} - E_{at,B} S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$



Cząsteczki

The bonding is strong when:

Duża wartość całki nakrywania S i proporcjonalnej do niej całki H_{AB} .

Niewielka różnica energii orbitali atomowych $E_{at,A}$, $E_{at,B}$.

Orbitale molekularne nie muszą być zbudowane z orbitali atomowych tego samego typu ($s - s$ lub $p - p$).

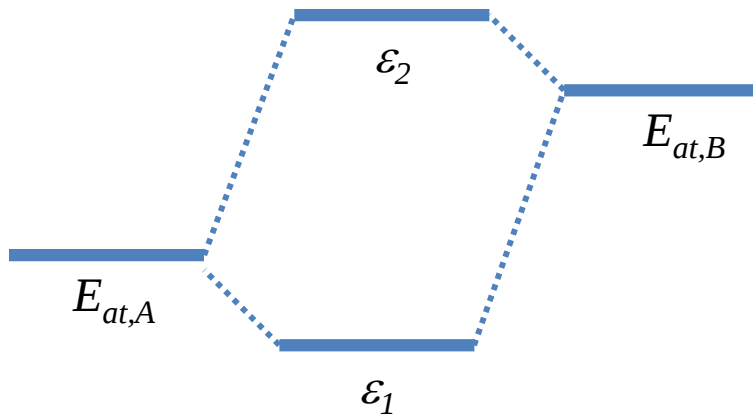
$$\varepsilon(c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS) = c_A^2H_{AA} + c_B^2H_{BB} + 2c_Ac_BS H_{AB}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} = 0$$

$$\begin{bmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S \\ H_{AB} - \varepsilon S & H_{BB} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_1 \approx E_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\varepsilon_2 \approx E_{at,B} - \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$



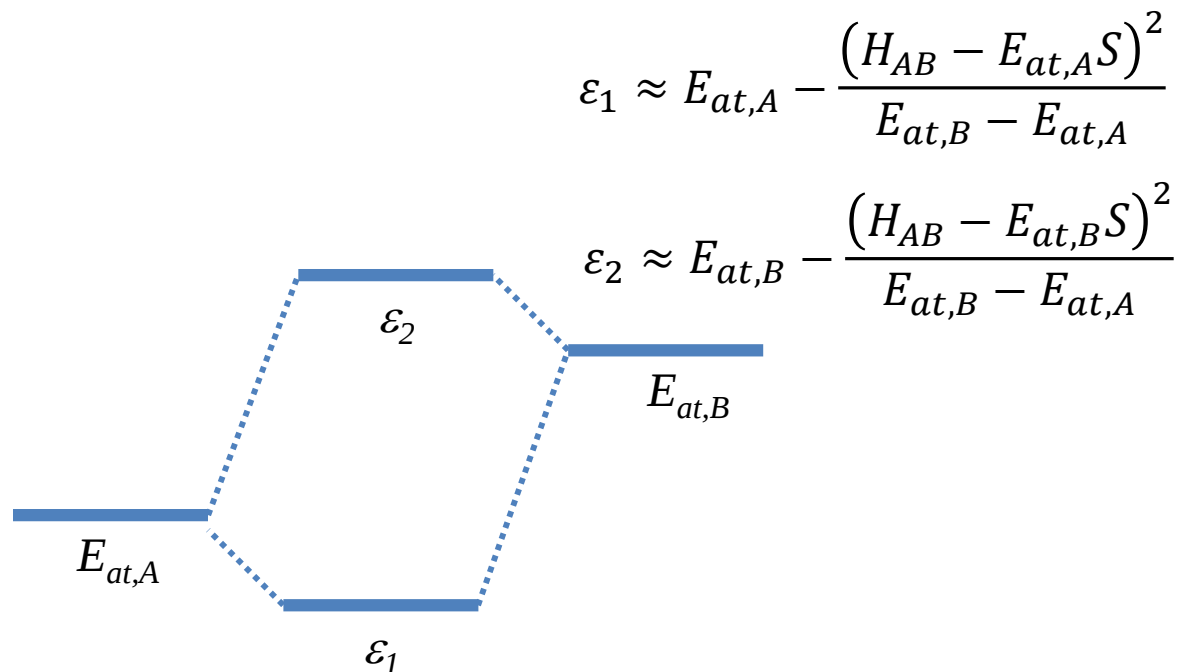
Cząsteczki - dygresja

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe, np. **HCl**, **CO**, itp.

Ponieważ cząsteczka jest dwuatomowa szukamy kombinacji dwóch orbitali φ_A i φ_B .

$$\Psi_+ = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad \Psi_- = c_A \varphi_A - c_B \varphi_B$$

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\vec{r} > 0 \quad \text{całka nakrywania}$$



Dygresja

$$\psi_{\pm} = c_A \varphi_A \pm c_B \varphi_B$$

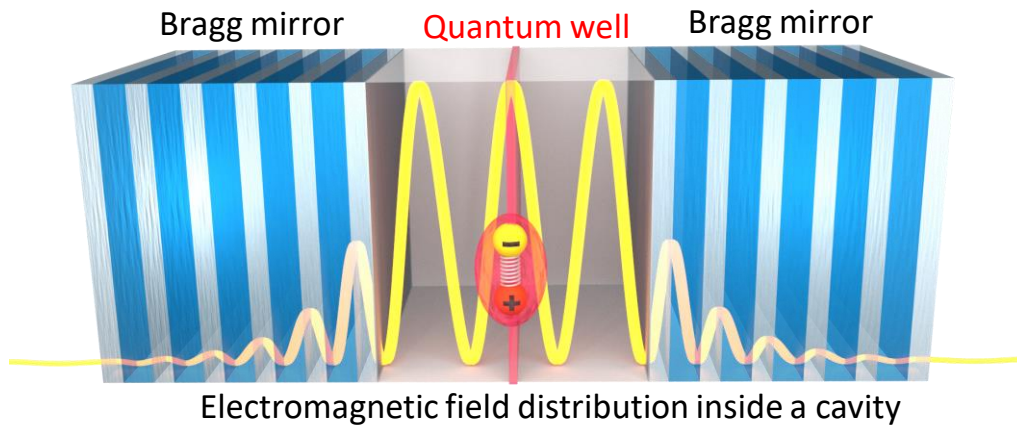
$$H\psi_{\pm} = \varepsilon_{\pm}\psi_{\pm}$$

Podobne problemy gdy $\varphi_A \varphi_B = \delta_{AB}$ i $E_1 \neq E_2$:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & \Omega \\ \Omega & E_2 \end{pmatrix}$$

Exciton-polaritons in microcavities

Fig. M. Król



Hamiltonian matrix form

$$H = \begin{pmatrix} E_{ph}(k_{\parallel}) & \frac{\hbar\Omega}{2} \\ \frac{\hbar\Omega}{2} & E_{exc}(k_{\parallel}) \end{pmatrix}$$

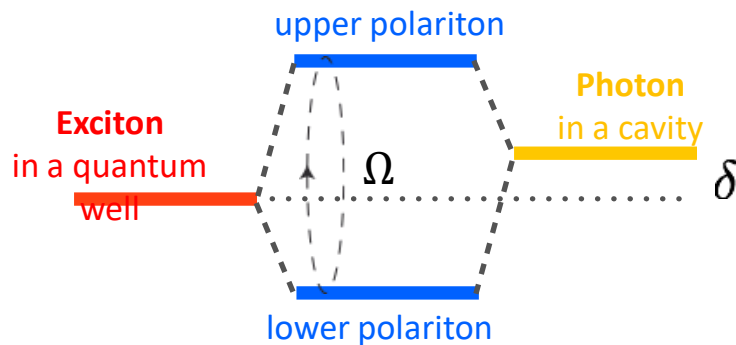


vacuum field Rabi splitting i.e. exciton-photon coupling Ω , determines exciton polariton modes:

$$\Omega \propto \sqrt{\frac{f_{osc} N_{QW}}{L_C}}$$



Photon recycling
⇒ coherence

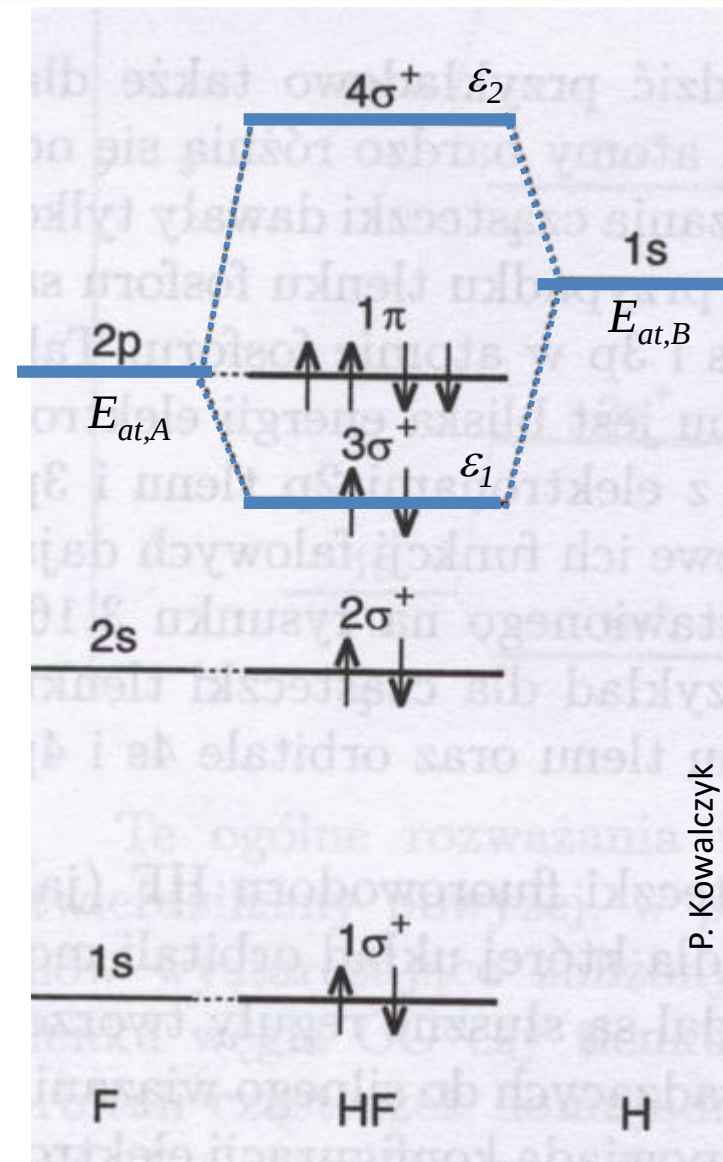


Cząsteczki

Example: HF molecule

F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$ H: $(1s)^1$

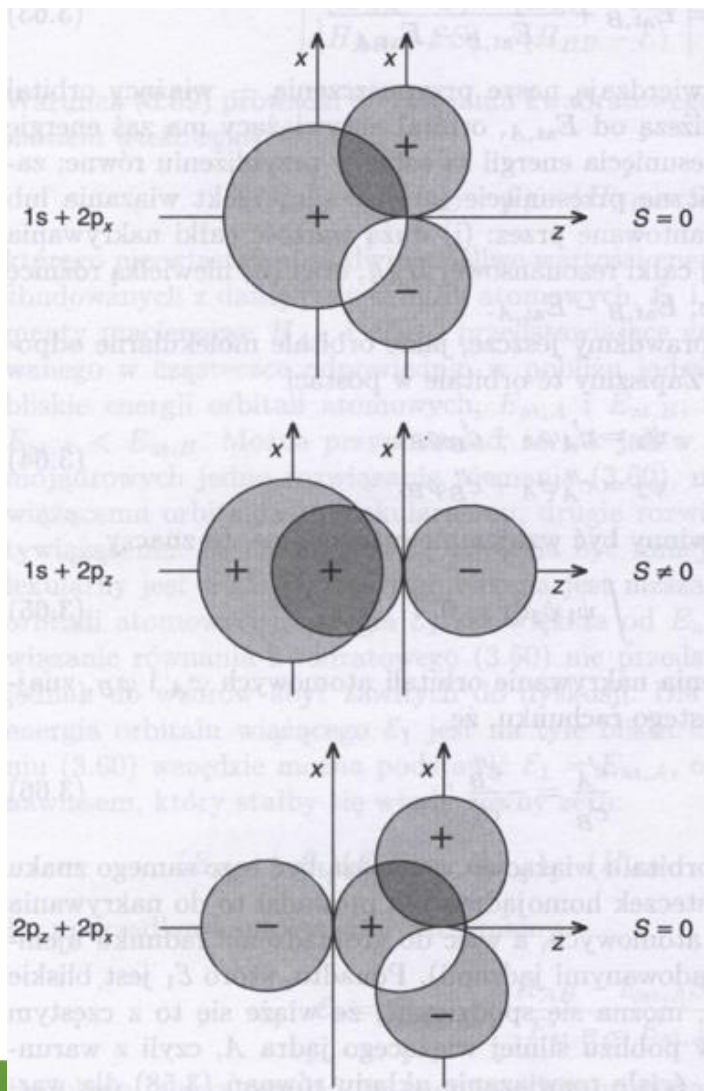
1. Similar energy values have $2p$ of F and $1s$ of H.
2. Only $2p_z$ orbital gives non-zero overlap integral with $1s$ (bonding orbital σ).
3. 2 Fluorine electrons $2p_x$ i 2 electrons $2p_y$ are not involved in the HF molecular bonding and are called **lone pair** (*wolna para elektronowa*)
4. Similarly fluorine $1s$ and $2s$ atomic orbitals do not form a bond with the $1s$ hydrogen electron because of the large energy difference
5. Ground state: $^1\Sigma^+$



Cząsteczki

Hybridization and overlap integrals

P. Kowalczyk



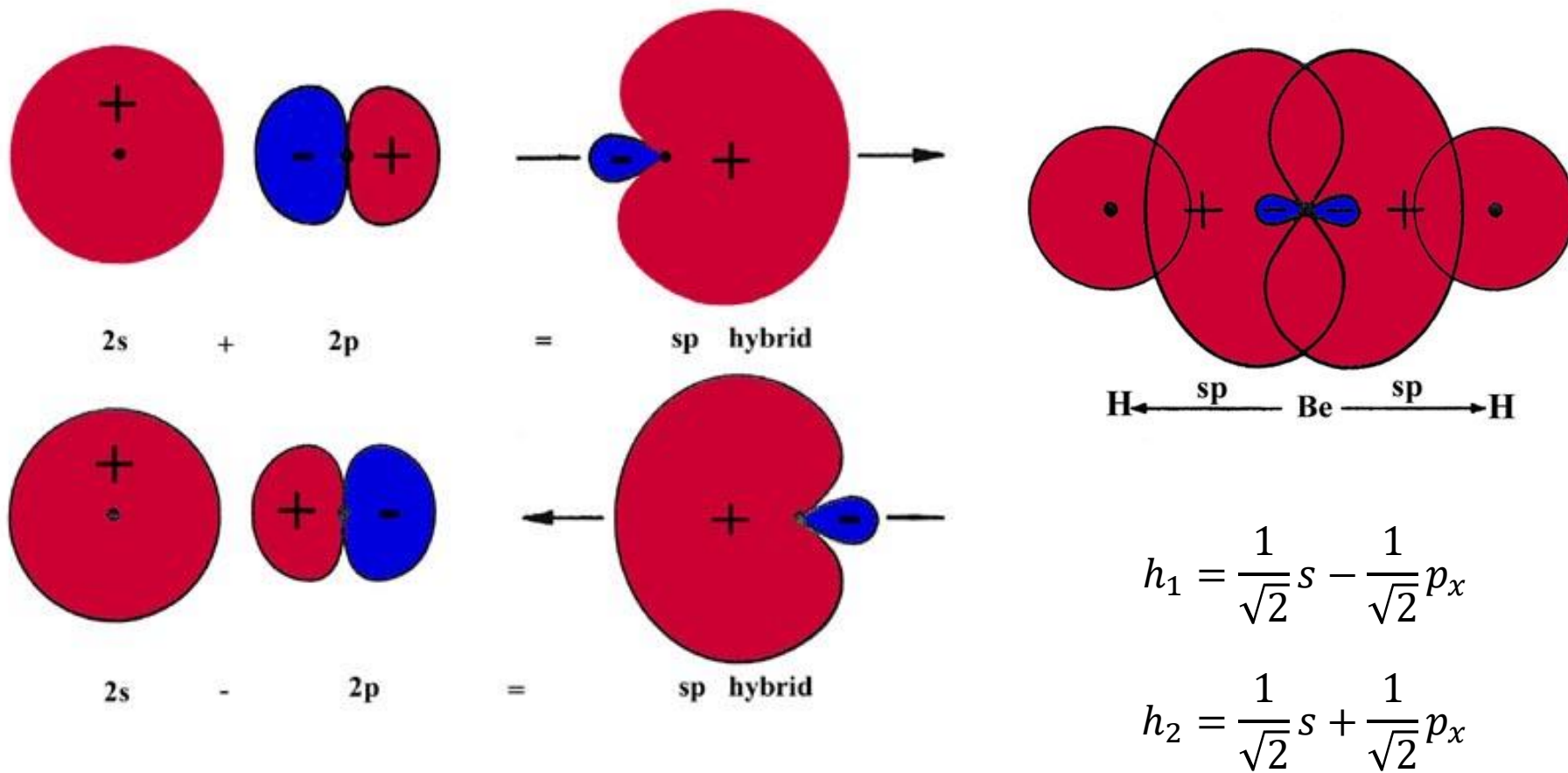
<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	octahedral

Cząsteczki

Hybridization sp, eg. BeH_2

The angle between the bonds is 180° .



Cząsteczki

Hybridization sp^2 , eg. C_2H_4

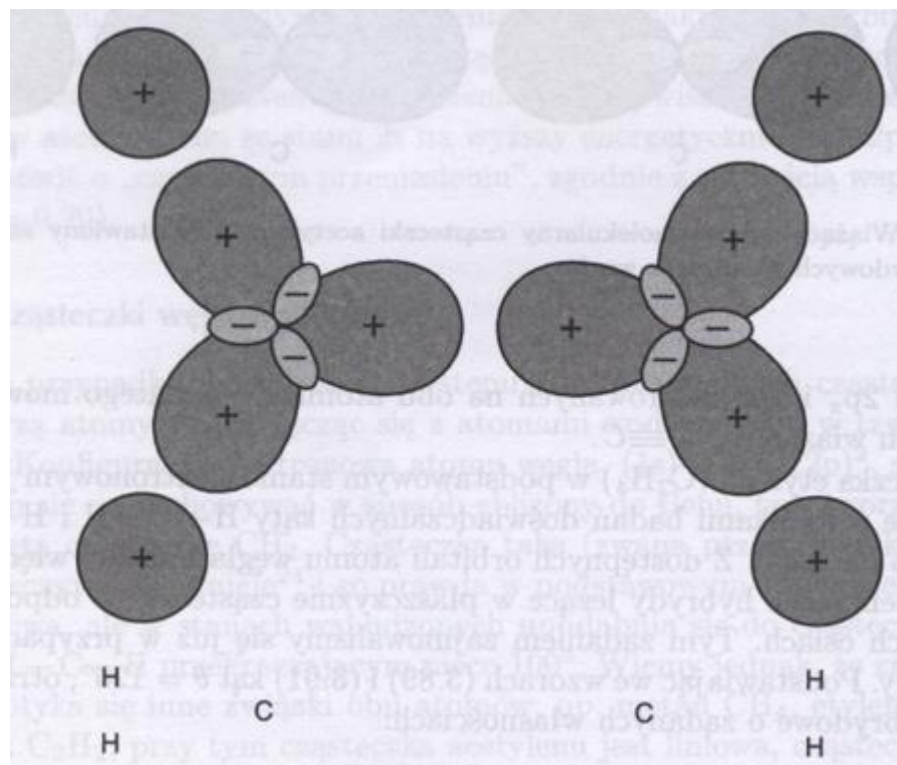
The angle between bonds is 120° .

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z$$

Ethylene C_2H_4



P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

The angle between bonds is $109,5^\circ$.

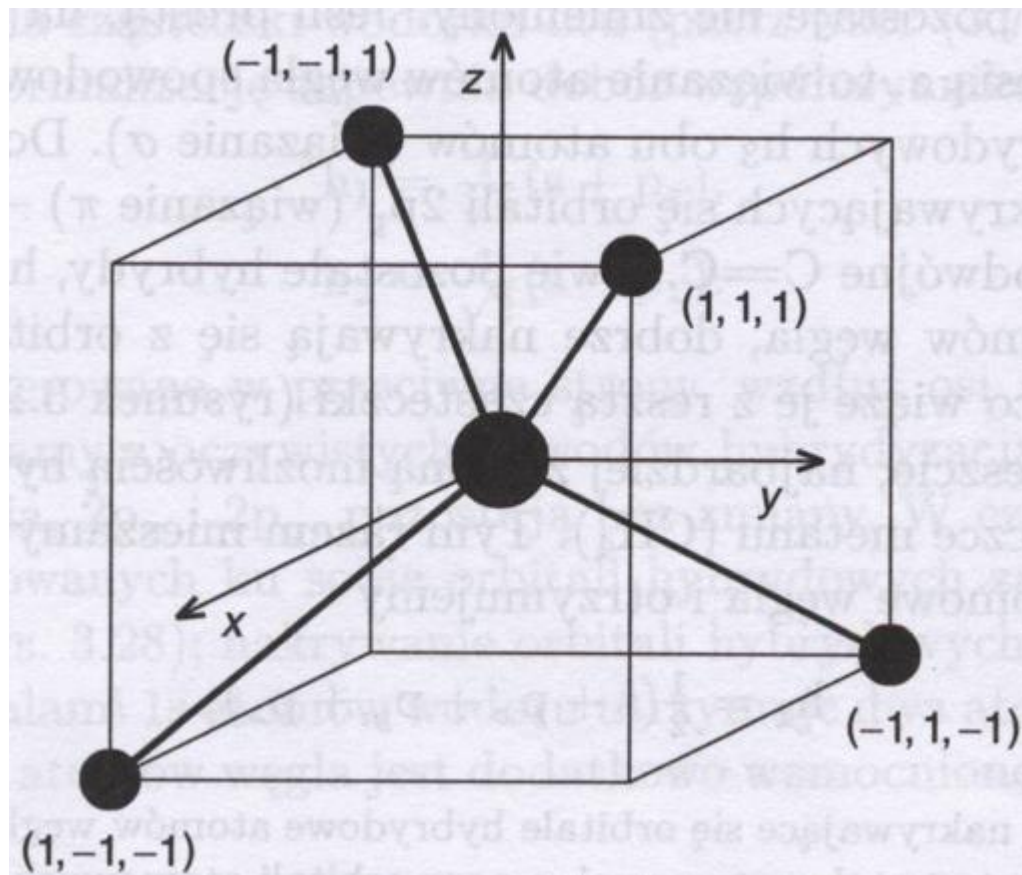
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Methane CH_4



P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

The angle between bonds is $109,5^\circ$.

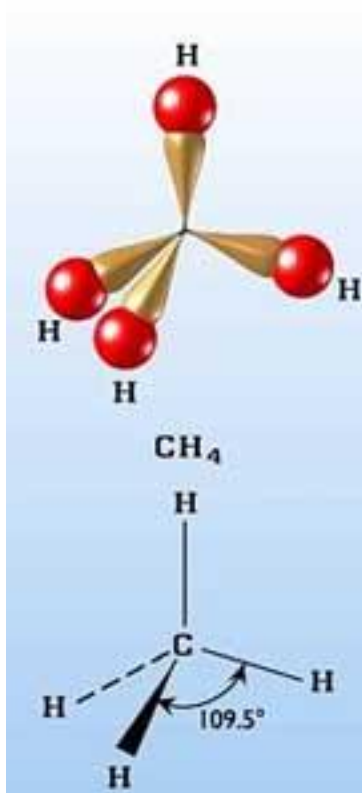
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

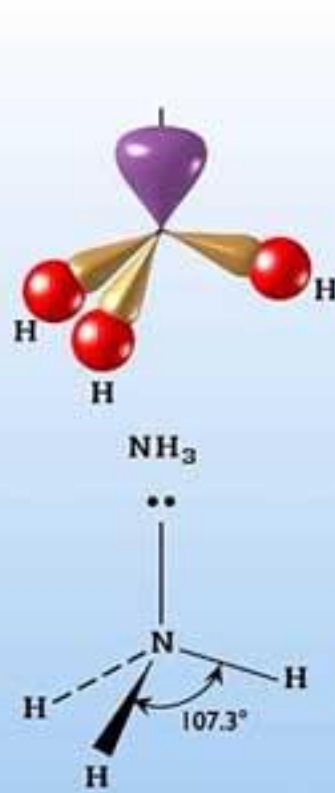
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

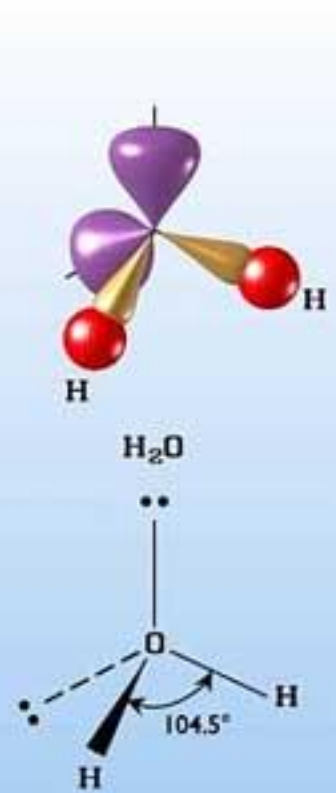
Methane CH_4



Ammonia NH_3



Water H_2O



http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/1_3_budowa_materii/01_04_03_2b.htm

Cząsteczki

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

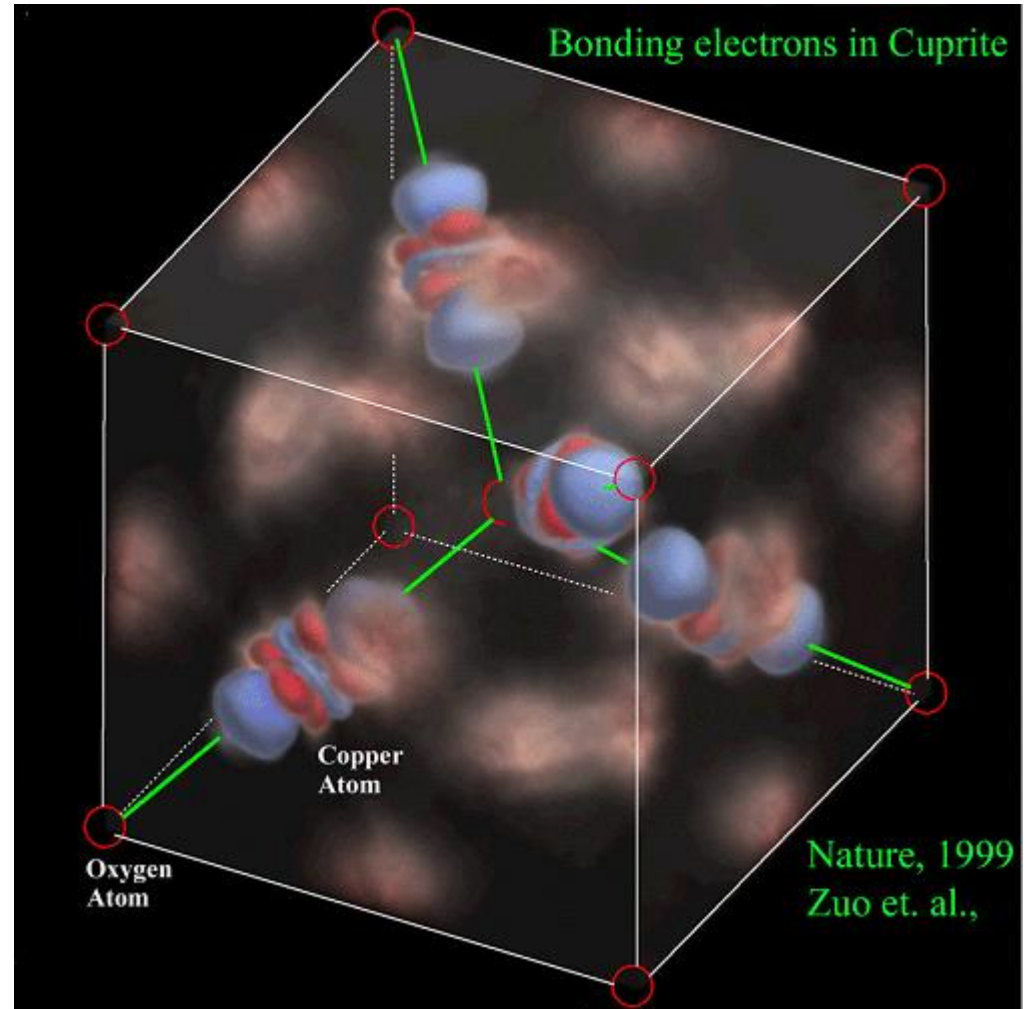
The angle between bonds is $109,5^\circ$.

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



Cząsteczki

Hybridization

A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH_2	BH_3	CH_4	PF_5	SF_6
BeF_2	BF_3	CF_4	PCl_5	IOF_5
CO_2	CH_2O	CCl_4	PFCl_4	PF_6^-
HCN	$(>\text{C}=\text{O})$	CH_3Cl	$:\text{SF}_4$	SiF_6^{2-}
$\text{HC}^\bullet\text{CH}$	$>\text{C}=\text{C}<$	NH_4^+	$:\text{TeF}_4$	$:\text{BrF}_5$
	CO_3^{2-}	$:\text{NH}_3$	$::\text{ClF}_3$	$:\text{IF}_5$
	benzene	$:\text{PF}_3$	$::\text{BrF}_3$	$::\text{XeF}_4$
	graphite	$:\text{SOF}_2$	$:::\text{XeF}_2$	
	fullerenes	$::\text{OH}_2$	$:::\text{I}_3^-$	
	$\bullet\text{NO}_2$	$::\text{SF}_2$	$(:::\text{I I}_2^-)$	
	N_3^-		$:::\text{ICl}_2^-$	
	$:\text{OO}_2 (\text{O}_3)$	SiO_4^{4-}		
	$:\text{SO}_2$	PO_4^{3-}		
	SO_3	SO_4^{2-}		
		ClO_4^-		

• a lone odd electron : a lone electron pair

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

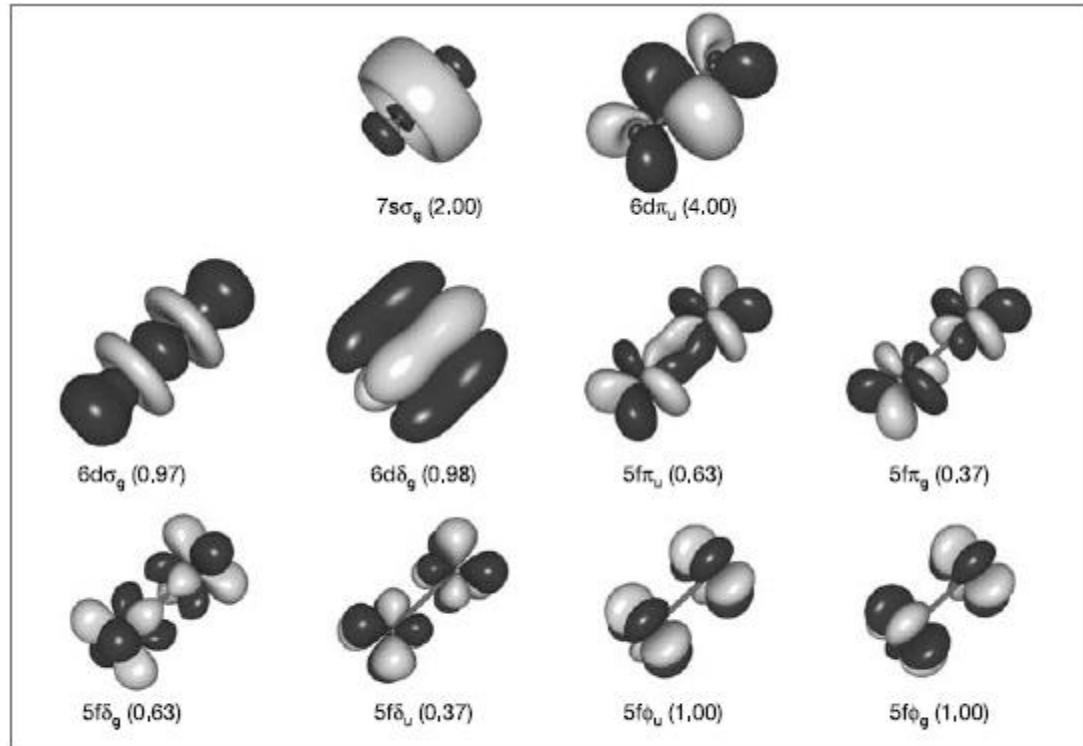
Molecules

Hybridization

Uranium, a member of the actinide group of elements, can form molecules with five covalent bonds.

Each uranium atom has a total of 16 atomic orbitals that are available for bond formation. Gagliardi and Roos used an approach called CASSCF/CASPT2 to model how all the valence orbitals in one atom merge with those in the other atom to form the most stable chemical bond -- that is, the one with minimum energy.

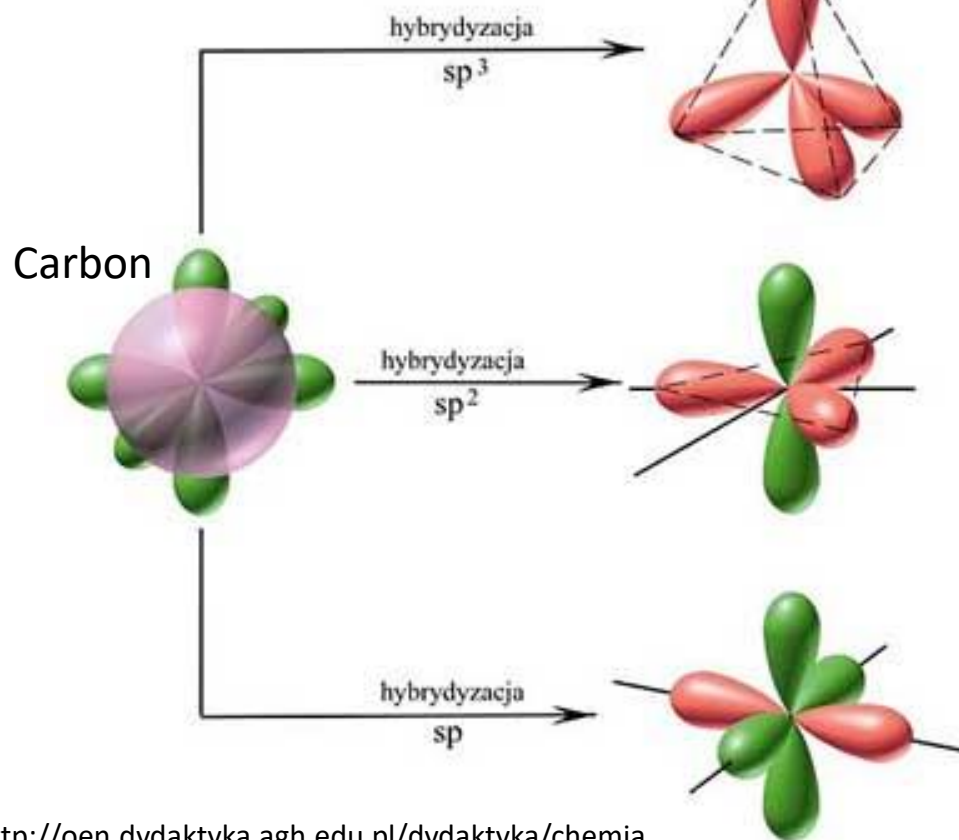
Gagliardi and Roos found that the uranium-uranium bond is more complex than any other known diatomic bond: it contains three normal electron-pair bonds and four weaker one-electron bonds. They also find evidence for ferromagnetic coupling between two electrons, each localized on one of the atoms. This means that all the known forms of covalent bonding are found in the molecule.



The active molecular orbitals forming the chemical bond between two uranium atoms. The orbital label is given below each orbital, together with the number of electrons occupying this orbital or pair of orbitals in the case of degeneracy (image courtesy: *Nature* 433 848).

Cząsteczki

Hybridization



<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Cząsteczki

Benzene molecule

Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane” i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2\pi i}{6} kn} p_{z,n}$$

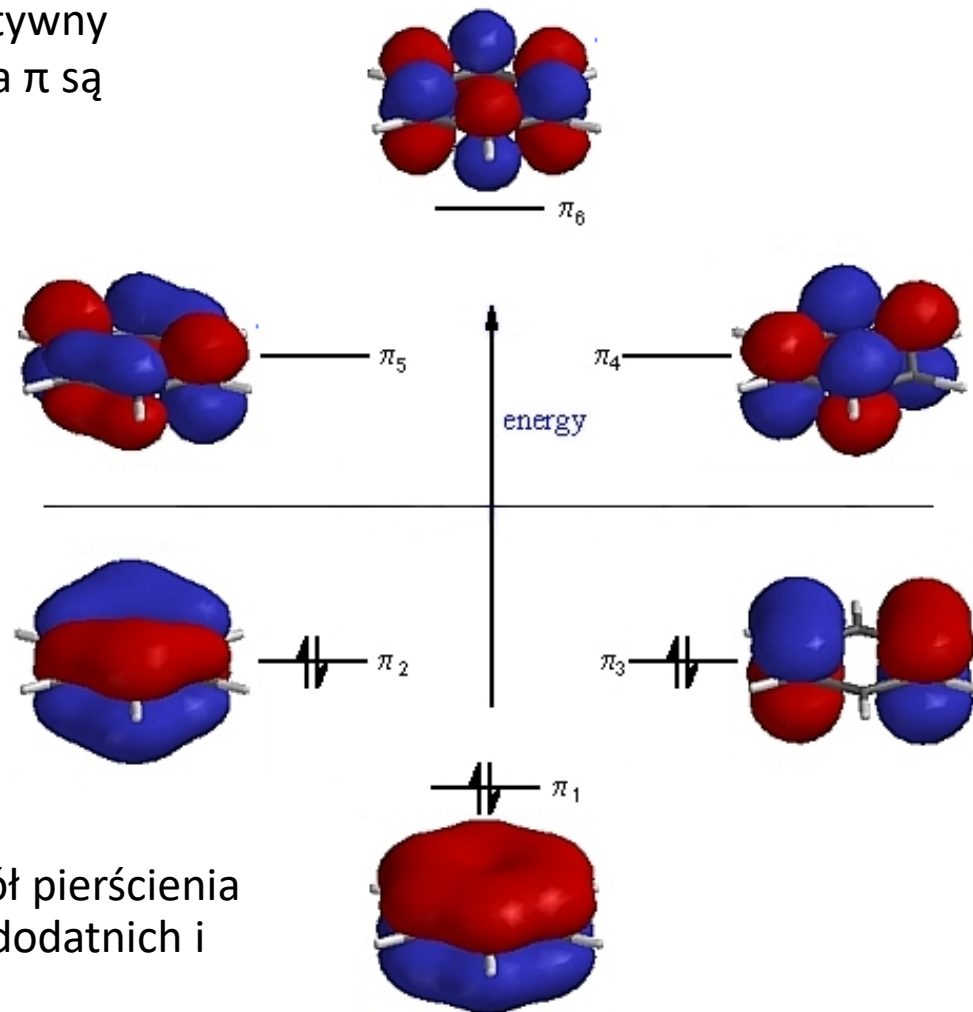
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi i}{6} k\right)$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych $2p_z$ daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

Funkcje te odpowiadają falom biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości k

Benzene



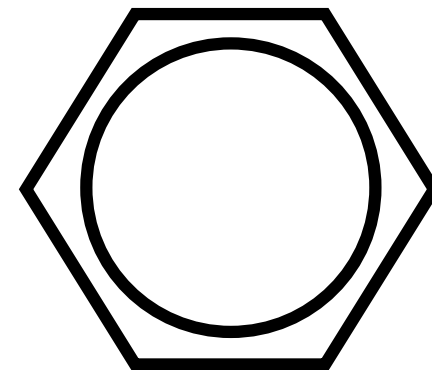
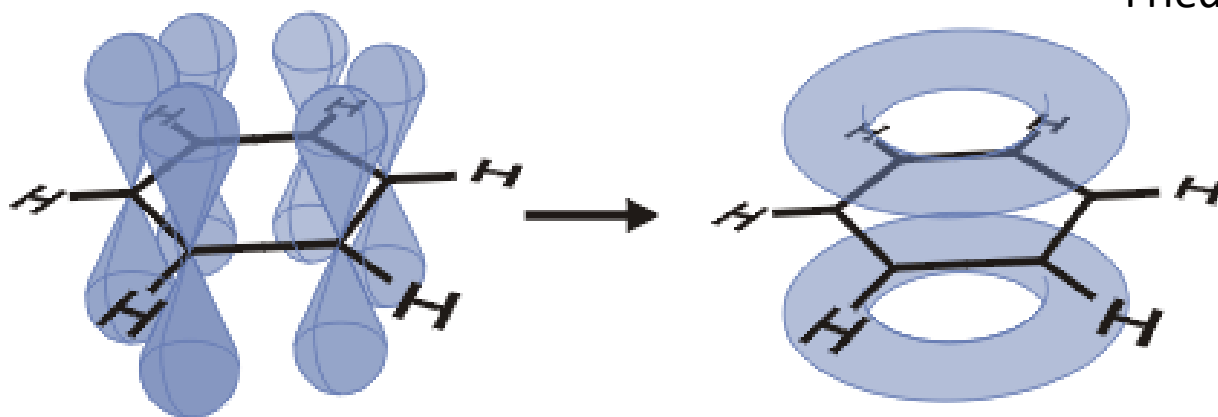
Cząsteczki

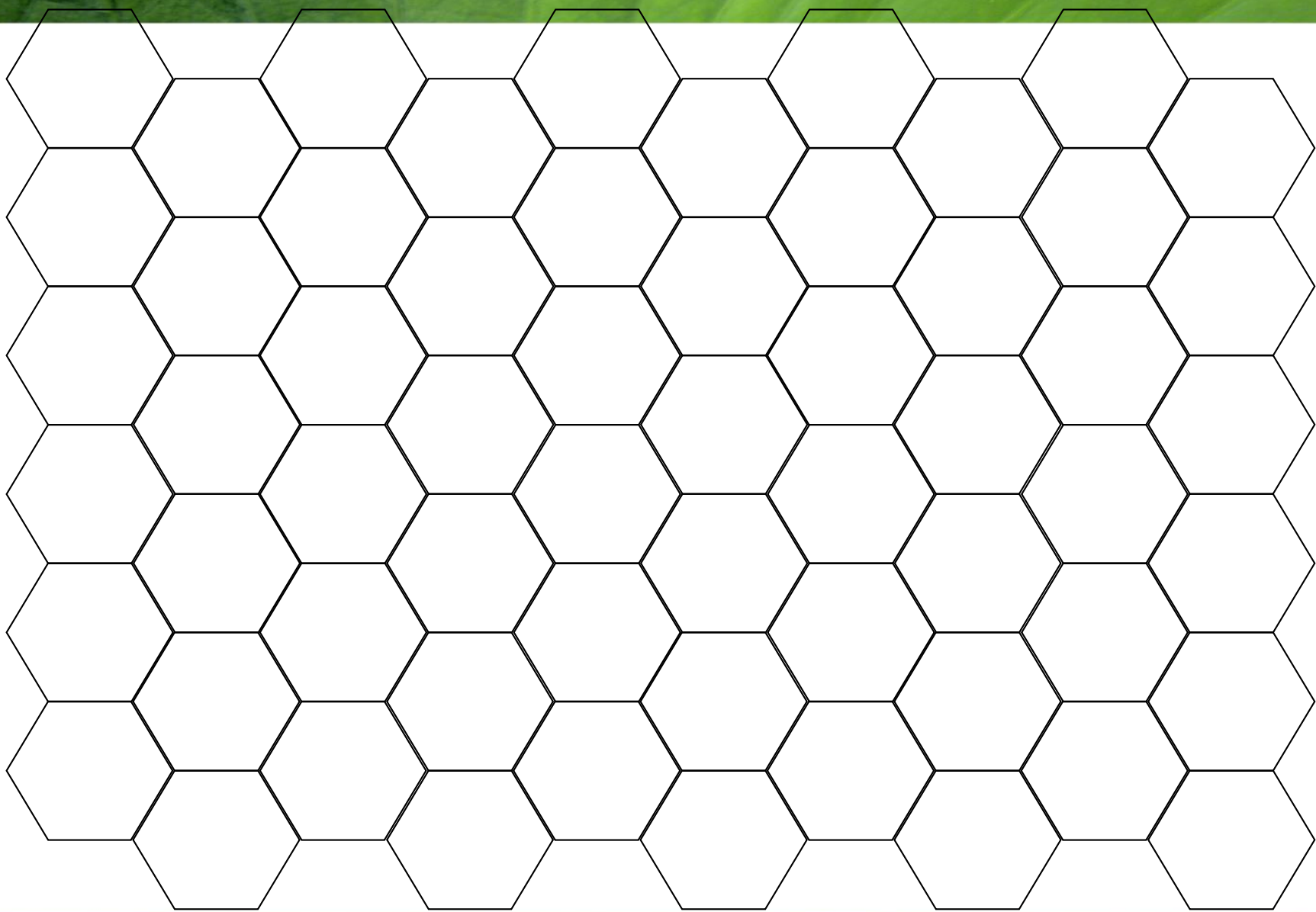
Benzene molecule

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2\pi i}{6} kn} p_{z,n}$$
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi i}{6} k\right)$$
$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$



Friedrich August Kekule 1829 - 1896





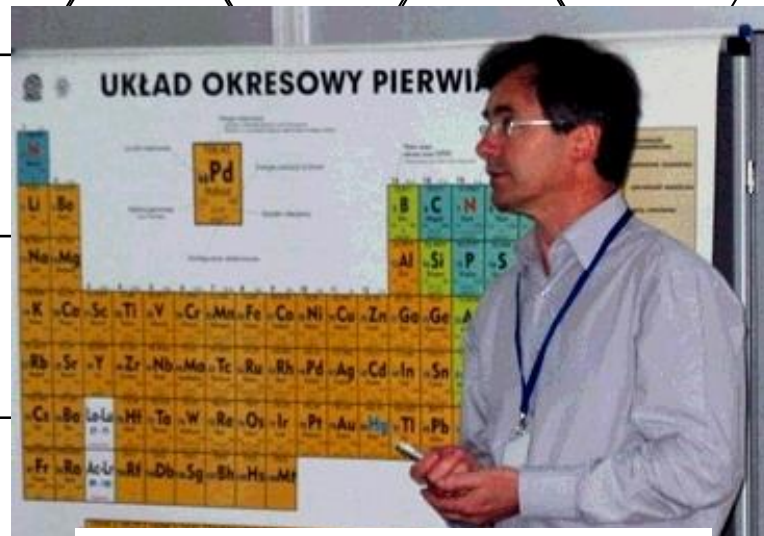


The Nobel Prize in Physics 2010

Andre Geim, Konstantin Novoselov



dr hab. **Andrzej Wymołek**



dr inż. Włodzimierz Strupiński,

