

Metoda MO-LCAO

(aneb přitahuje dále)

Kvantová chemie

Lekce 10

Osnova

1. Řešení H-F rovnic
2. Metoda MO-LCAO (terminologie)
3. Báze atomových orbitalů
4. Roothaanovy rovnice
5. Metoda valenční vazby (VB)

Řešení H-F rovnic

Restringovaná Hartreho-Fockova metoda (uzavřené slupky)

- sudý počet elektronů, po páru s opačnou orientací projekce spinu
- jednoelektronové funkce
 - $\varphi_1(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\alpha(\xi), \varphi_2(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\beta(\xi)$
 - ...
 - $\varphi_{n-1}(\vec{r}, \xi) = \phi_{n/2}(\vec{r})\alpha(\xi), \varphi_n(\vec{r}, \xi) = \phi_{n/2}(\vec{r})\beta(\xi)$

Hartreho-Fockovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) -$$
$$- \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

$$k = 1, \dots, n/2$$

Řešení H-F rovnic

Restringovaná Hartreeho-Fockova metoda (uzavřené slupky)

molekulový
spin-orbital

elektronů, po páru s

molekulový orbital
(MO)

oproti spinu

- je $n/2$ molekulových orbitalů

- $\varphi_1(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\alpha(\xi), \varphi_2(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\beta(\xi)$

- ...

- $\varphi_{n-1}(\vec{r}, \xi) = \phi_{n/2}(\vec{r})\alpha(\xi), \varphi_n(\vec{r}, \xi) = \phi_{n/2}(\vec{r})\beta(\xi)$

Hartreeho-Fockovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) -$$
$$- \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

$$k = 1, \dots, n/2$$

Řešení H-F rovnic

Hartreeho-Fockovy rovnice (uzavřené slupky)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) - \\ - \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

Rozvoj MO

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $\chi_a(\vec{r})$ jsou zadané funkce
 - $a = 1, \dots, +\infty$ ($N < +\infty$)
 - obecně $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$
- H-F rovnice přecházejí soustavu (nediferenciálních/neintegrálních) rovnic pro neznámé koeficienty c_{aj} (viz dále)
- základ metody MO-LCAO

Řešení H-F rovnic

Hartreeho-Fockovy rovnice (uzavřené slupky)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) -$$
$$- \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

Rozvoj MO

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $\chi_a(\vec{r})$ jsou z \mathbb{R}^3 (atomové orbitály)
 - $a = 1, \dots, +\infty$ ($N_a \rightarrow +\infty$)
 - obecně $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$
- H-F rovnice přecházejí soustavu (nediferenciálních/neintegrálních) rovnic pro neznámé koeficienty c_{aj} (viz později)
- základ metody MO-LCAO

Metoda MO-LCAO (terminologie)

MO-LCAO = **M**olecular **O**rbitals (expressed as) **L**inear **C**ombinations of **A**tomic **O**rbitals

- molekulový orbital: $\varphi_1(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\alpha(\xi), \varphi_2(\vec{r}, \xi) = \phi_1(\vec{r})\beta(\xi), \dots$
- lineární kombinace: $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj}\chi_a(\vec{r})$
- atomové orbitaly: funkce $\chi_a(\vec{r}) = \chi_{Kb_K}(\vec{r} - \vec{r}_K)$ centrované na jednotlivých atomech (K)

Báze atomových orbitalů

Báze (v kvantové chemii)

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $a = 1, \dots, N < +\infty$: není tedy nutně úplný systém na jednoelektronovém stavovém prostoru
 - obecně neortogonální: $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$, ale zpravidla normované: $S_{aa} = 1$
 - zvolené tak, aby „maximálně vystihovaly“ jednočasticový stavový prostor
 - nekonečně mnoho možností, velmi mnoho speciálních návrhů

Vodíkupodobné AO

- AO vodíkupodobného iontu

$$\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r_{\mathcal{K}}) Y_{lm}(\theta_{\mathcal{K}}, \phi_{\mathcal{K}}) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} = L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

Báze atomových orbitalů

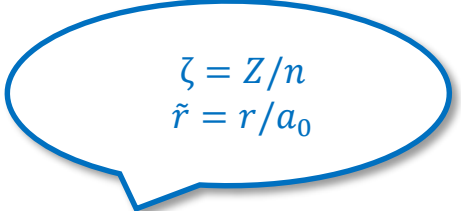
Báze (v kvantové chemii)

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $a = 1, \dots, N < +\infty$: není tedy nutně úplný systém na jednoelektronovém stavovém prostoru
 - obecně neortogonální: $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$, ale zpravidla normované: $S_{aa} = 1$
 - zvolené tak, aby „maximálně vystihovaly“ jednočásticový stavový prostor
 - nekonečně mnoho možností, velmi mnoho speciálních návrhů

Vodíkupodobné AO

- AO vodíkupodobného iontu

$$\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r_{\mathcal{K}}) Y_{lm}(\theta_{\mathcal{K}}, \phi_{\mathcal{K}}) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} = L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$


$$\zeta = Z/n$$
$$\tilde{r} = r/a_0$$

Báze atomových orbitalů

Báze (v kvantové chemii)

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $a = 1, \dots, N < +\infty$: není tedy nutně úplný systém na jednoelektronovém stavovém prostoru
 - obecně neortogonální: $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$, ale zpravidla normované: $S_{aa} = 1$
 - zvolené tak, aby „maximálně vystihovaly“ jednočasticový stavový prostor
 - nekonečně mnoho možností, velmi mnoho speciálních návrhů

Vodíkupodobné AO

Proč?

reálný Hamiltonián \rightarrow reálné vlnové funkce

- $R_{nl}(r_K) Y_{lm}(\theta_K, \phi_K) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} = L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$
- reálné vodíkupodobné AO
 - $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta) \cos(m\phi)$ pro $m \neq 0$ ($m > 0$)
 - $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta) \sin(m\phi)$
 - $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1} (2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos \theta)$ pro $m = 0$

Báze atomových orbitalů

Báze (v kvantové chemii)

- $\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r})$
 - $a = 1, \dots, N < +\infty$: není tedy nutně úplný systém na jednoelektronovém stavovém prostoru
 - obecně neortogonální: $\langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab} \neq \delta_{ab}$, ale zpravidla normované: $S_{aa} = 1$
 - zvolené tak, aby „maximálně vystihovaly“ jednočasticový stavový prostor
 - nekonečně mnoho možností, velmi mnoho speciálních návrhů

Vodíkupodobné AO

- AO vodíkupodobného iontu

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r_K) Y_{lm}(\theta_K)$

- reálné vodíkupodobné AO

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1}(2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos\theta) \cos(m\phi)$ pro $m \neq 0$ ($m > 0$)

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1}(2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos\theta) \sin(m\phi)$

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim L_{n-l-1}^{2l+1}(2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos\theta)$ pro $m = 0$

$$Y_{lm}^{(re)}(\theta, \phi) \sim \begin{cases} P_l^m(\cos\theta) \cos(m\phi) \\ P_l^m(\cos\theta) \\ P_l^m(\cos\theta) \sin(m\phi) \end{cases}$$

$$e^{im\phi} = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\zeta\tilde{r}) e^{-\zeta\tilde{r}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

Báze atomových orbitalů

Slaterovy AO

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim \tilde{r}^{n-1} e^{-\zeta\tilde{r}} Y_{lm}^{(re)}(\theta, \phi)$

Gaussovy AO

- $\chi_{a=\{K;n,l,m\}}(r, \theta, \phi) \sim \tilde{r}^{n-1} e^{-\zeta\tilde{r}^2} Y_{lm}^{(re)}(\theta, \phi)$
 - výhody (analytická integrovatelnost) vs. nevýhody (nesprávný průběh pro $\tilde{r} \rightarrow 0$ a pro $\tilde{r} \rightarrow +\infty$)
 - kontrahované Gaussovy báze (pevné lineární kombinace)

Klasifikace bází a terminologie

- *minimální*: jen AO v daném typu atomu obsazené
- *rozšířená*: další AO (další pro „obsazené“ hodnoty l , vyšší hodnoty l)
 - double-zeta, triple-zeta atd.
- *valenční*: jen valenční elektrony, vnitřní elektrony aproximovány pseudopotenciálem
- *polarizační* funkce (AO): $l \geq 1$
- *difúzní* funkce (AO): nízké hodnoty ζ („rozmazané“ funkce)

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

Ingredience

- Hartreeho-Fockovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) - \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$

- ortonormalita MO

$$\langle \phi_j | \phi_k \rangle \equiv \delta_{jk}$$

- MO-LCAO

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r}), \quad \langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab}$$

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

Ingredience

- Hartreeho-Fockovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \phi_k(\vec{r}) + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \phi_k(\vec{r}) - \epsilon_k \phi_k(\vec{r}) = 0$$

- ortono

- nové neznámé, tedy vlastně hledané řešení H-F rovnic
- obecně $c_{aj} \in \mathbb{C}$, obvykle ale lze předpokládat, že $c_{aj} \in \mathbb{R}$

- MO-LCAO

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_a c_{aj} \chi_a(\vec{r}), \quad \langle \chi_a | \chi_b \rangle \equiv S_{ab}$$

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

Dosazení ...

- ortonormalita MO

$$\sum_{a,b} c_{ai}^* c_{bj} S_{ab} = \delta_{ij}$$

- Hartreeho-Fockovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \overbrace{\phi_k(\vec{r})}^{\sum_a c_{ak} \chi_a(\vec{r})} + 2 \left\{ \sum_{j=1, j \neq k}^{n/2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \overbrace{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}^{\sum_b c_{bj}^* \chi_b^*(\vec{r}') \sum_g c_{gj} \chi_g(\vec{r}')} d\vec{r}' \right\} \overbrace{\phi_k(\vec{r})}^{\sum_a c_{ak} \chi_a(\vec{r})} -$$

$$- \sum_{j=1, j \neq k}^{\frac{n}{2}} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \underbrace{\phi_j^*(\vec{r}')}_{\dots} \underbrace{\phi_k(\vec{r}')}_{\dots} d\vec{r}' \right\} \underbrace{\phi_j(\vec{r})}_{\dots} = \varepsilon_k \underbrace{\phi_k(\vec{r})}_{\dots}$$

$\langle \chi_s | \rightarrow \equiv \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \chi_s(\vec{r})$
reálné funkce

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

... a úpravy

- označení

- $H_{ab} \equiv \left\langle \chi_a \left| \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \right| \chi_b \right\rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \chi_a(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \chi_b(\vec{r})$

- $P_{ab}(\mathbf{c}) \equiv 2 \sum_k c_{ak}^* c_{bk}$

- $I_{ab,pq} \equiv \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \right| \chi_p \chi_q \right\rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \chi_p(\vec{r}') \chi_q(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$

- $F_{ab}(\mathbf{c}) = H_{ab} + \sum_{p,q} P_{pq}(\mathbf{c}) \left(I_{ab,pq} - \frac{1}{2} I_{aq,pb} \right)$

- Roothaanovy rovnice

$$\sum_b [F_{ab}(\mathbf{c}) - \varepsilon_k S_{ab}] c_{bk} = 0$$

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

... a úpravy

- označení

- $H_{ab} \equiv \left\langle \chi_a \left| \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \right| \chi_b \right\rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \chi_a(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} \right\} \chi_b(\vec{r})$

- $P_{ab}(\mathbf{c}) \equiv 2 \sum_k c_{ak}^* c_{bk}$

- $I_{ab,pq} \equiv \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \right| \chi_p \chi_q \right\rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \chi_p(\vec{r}') \chi_q(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$

Fockova matice

- $F_{ab}(\mathbf{c}) = H_{ab} + \sum_{p,q} P_{pq}(\mathbf{c}) \left(I_{ab,pq} - \frac{1}{2} I_{aq,pb} \right)$

- Roothaanovy rovnice

$$\sum_b [F_{ab}(\mathbf{c}) - \varepsilon_k S_{ab}] c_{bk} = 0$$

Roothaanovy rovnice (uzavřené slupky)

Poznámky

- nelineární algebraické rovnice (nediferenciální/neintegrální)
- zobecněný vlastní problém: $\sum_b [F_{ab}(\mathbf{c}) - \varepsilon_k S_{ab}] c_{bk} = 0 \rightarrow \mathbf{F}(\mathbf{c})\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{c}$
- iterativní řešení
 - \mathbf{c}_0
 - $\mathbf{F}(\mathbf{c}_0)\mathbf{c}_1 = \varepsilon_1\mathbf{S}\mathbf{c}_1$
 - ...
 - $\mathbf{F}(\mathbf{c}_{i-1})\mathbf{c}_i = \varepsilon_i\mathbf{S}\mathbf{c}_i$
- či jeho vylepšené verze, např. *Direct Inversion in Iterative Subspace* (DIIS) [viz [zde](#)]
- řešení je tolik, kolik je zahrnuto AO (obvykle více než potřebných MO) \rightarrow **post H-F metody**

Metoda valenční vazby

valenční vazba = **V**alence **B**ond = **VB**

- Slaterův determinant je sestaven přímo z AO
- komplikovaná struktura pro atomy s mnoha elektrony
- výrazně méně „oblíbená“ než metoda MO-LCAO

Konec lekce 10.