



Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας

Ενότητα # (5): Η εξίσωση του Schrödinger σε μόρια

Καραφίλογλου Παντελεήμων
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Η εξίσωση του Schrödinger σε μόρια



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια
2. Ολοκληρώματα στη Κβαντική Χημεία-Η κατά Born ερμηνεία των κυμ/σεων
3. Αντισυμμετρικές κυμ/σεις-Αρχή του Pauli
4. Προσέγγιση των Born-Oppenheimer
5. Μορφές μοριακών κυματοσυναρτήσεων
6. Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (Valence Bond-VB) και δομές συντονισμού
7. Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbitals-MO)



Σκοποί ενότητας

Εισαγωγή και εξοικίωση του φοιτητή με:

- Την ηλεκτρονική εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη του χρόνου) στα μόρια
- Την ερμηνεία του Born για τις κυματοσυναρτήσεις
- Τις αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις, τις ορίζουσες Slater και την αρχή του Pauli
- Την προσέγγιση των Born-Oppenheimer
- Τις γενικές μορφές των μοριακών κυματοσυναρτήσεων
- Τις κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (Valence Bond-VB) και τις δομές συντονισμού
- Τις κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbitals-MO)





1. Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (1/7)

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (1\alpha)$$

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger
(για δεδομένες θέσεις των πυρήνων) είναι:

$$\hat{H}(r_1, r_2 \dots r_N) \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (1\beta)$$

Όπου $r_1, r_2 \dots r_N$ είναι οι στιγμιαίες θέσεις των ηλεκτρονίων.



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (2/7)

➤ Βασικό πρόβλημα:

Να βρεθεί μία κυματοσυνάρτηση Ψ τέτοια, ώστε η ενέργεια (E) να είναι η ελάχιστη.

Ο τελεστής, που ονομάζεται χαμηλτόνιος (από το ονομα του Hamilton) είναι ο τελεστής της (ηλεκτρονιακής) ενέργειας:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^W \frac{Z_A}{r_{A,i}} + \sum_i^N \sum_{< j}^N \frac{1}{r_{i,j}} \quad (2)$$

Όπου:

$-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ είναι η κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, i

$-\frac{Z_A}{r_{A,i}}$ είναι η δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, i , λόγω της έλξεώς του από τον πυρήνα, A , με φορτίο $Z_A \left[\frac{(-1)Z_A}{r_{A,i}} \right]$

$+\frac{1}{r_{i,j}}$ είναι η άπωση του ηλεκτρονίου, i , από το ηλεκτρόνιο, j $\left[\frac{(-1)(-1)}{r_{i,j}} \right]$



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (3/7)

- Να γραφεί ο ολικός χαμιλτόνιος για ένα μόριο με N (σε πλήθος) ηλεκτρόνια.

Κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, i : $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$

Δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, i , λόγω της έλξης του από τον πυρήνα, A, με φορτίο Z_A ($\frac{(-1)Z_A}{r_{A,i}}$): $-\frac{Z_A}{r_{A,i}}$

Άπωση του ηλεκτρονίου, i , από το ηλεκτρόνιο, j ($\frac{(-1)(-1)}{r_{i,j}}$): $+\frac{1}{r_{i,j}}$

Άπωση του πυρήνα, A, από τον πυρήνα, B : $+\frac{Z_A Z_B}{R_{A,B}}$

Άθροισμα $\Rightarrow \hat{H}_{tot}$

Το άθροισμα των παραπάνω όρων για όλα τα ηλεκτρόνια και όλους τους πυρήνες ενός μοριακού συστήματος, δίνει τον ολικό χαμιλτόνιο, \hat{H}_{tot} :

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^W \frac{Z_A}{r_{A,i}} + \sum_i^N \sum_{<j}^N \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_A^W \sum_{<B}^W \frac{Z_A Z_B}{R_{A,B}}$$



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (4/7)

Σημείωση:

Η κινητική ενέργεια των πυρήνων αγνοείται λόγω της προσεγγίσεως των Born-Oppenheimer (B.O.).

Υπενθύμιση για τη προσέγγιση B.O.: Γίνεται διαχωρισμός της κίνησης των ηλεκτρονίων από την κίνηση των πυρήνων .

- Οι θέσεις των ηλεκτρονίων είναι οι 'μεταβλητές', ενώ οι θέσεις των πυρήνων 'παράμετροι'.
- Διάκριση 'μεταβλητών' από 'παραμέτρους'. Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, οι οποίες είναι διαγράμματα της ενέργειας σε σχέση με τις συντεταγμένες των πυρήνων.



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (5/7)

- Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός χαμιλτόνιος, \hat{H}_{elec} , για το μόριο της πυριδίνης ($C_5 N H_5$), θεωρώντας:

- (α) όλα τα ηλεκτρόνια (μέθοδοι *ab initio*)
 (β) μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους (μέθοδοι CNDO, INDO, AM1, MOPAC, κλπ)
 (γ) μόνο τα π-ηλεκτρόνια (μέθοδοι Hückel)

(α) όλα τα ηλεκτρόνια (*ab initio*) :

Πλήθος ηλεκτρονίων:

$$C: 5 \times 6$$

$$N: 1 \times 7$$

$$H: 5 \times 1$$

$$42$$

Φορτίο πυρήνων:

$$Z_C = 6$$

$$Z_N = 7$$

$$Z_H = 1$$

$$\hat{H}_{elec} \quad \hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{42} \nabla_i^2 - \sum_i^{42} \sum_C^5 \frac{6}{r_{C,i}} - \sum_i^{42} \frac{7}{r_{N,i}} - \sum_i^{42} \sum_H^5 \frac{1}{r_{H,i}} + \sum_i^{42} \sum_{< j}^{42} \frac{1}{r_{i,j}}$$



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (6/7)

(β) Ηλεκτρόνια σθένους (CNDO,...,MOPAC, κλπ):

Πλήθος ηλεκτρονίων:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C: } 5 \times 4 \\ \text{N: } 1 \times 5 \\ \text{H: } 5 \times 1 \end{array} \right\} 30$$

Φορτίο πυρήνων:

$$\begin{array}{l} Z_{\text{C}} = 4 \\ Z_{\text{N}} = 5 \\ Z_{\text{H}} = 1 \end{array}$$

$$\hat{H}_{\text{elec}} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{30} \nabla_i^2 - \sum_i^{30} \sum_{\text{C}}^5 \frac{4}{r_{\text{C},i}} - \sum_i^{30} \frac{5}{r_{\text{N},i}} - \sum_i^{30} \sum_{\text{H}}^5 \frac{1}{r_{\text{H},i}} + \sum_i^{30} \sum_{i < j}^{30} \frac{1}{r_{i,j}}$$

(γ) π-ηλεκτρόνια (Hückel):

Πλήθος ηλεκτρονίων:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C: } 5 \times 1 \\ \text{N: } 1 \times 1 \\ \text{H: } 5 \times 0 \end{array} \right\} 6$$

Φορτίο πυρήνων:

$$\begin{array}{l} Z_{\text{C}} = 1 \\ Z_{\text{N}} = 1 \\ Z_{\text{H}} = 0 \end{array}$$

$$\hat{H}_{\text{elec}} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^6 \nabla_i^2 - \sum_i^6 \sum_{\text{C}}^5 \frac{1}{r_{\text{C},i}} - \sum_i^6 \frac{1}{r_{\text{N},i}} + \sum_i^6 \sum_{i < j}^6 \frac{1}{r_{i,j}}$$



Η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη χρόνου) στα μόρια (7/7)

- Να γράφει ο ηλεκτρονιακός χαμιλτόνιος στις τρεις περιπτώσεις (α) (β) και (γ) κβαντοχημικών υπολογισμών για τα εξής συστήματα:

Βενζόλιο :

Κατιονική ρίζα βενζολίου :

Ανιονική ρίζα βενζολίου :

Ανιλίνη :

Κατιονική ρίζα ανιλίνης :

Ουρία :

Πυρρόλιο :

Κατιονική ρίζα πυρρολίου :

Θειοφαίνιο :

Κατιονική ρίζα θειοφαινίου :

Πάρα-άμινο-πυριδίνη :





2. Ολοκληρώματα στη Κβαντική Χημεία-Η κατα Born ερμηνεία των κυμ/σεων

Ολοκληρώματα στη Κβαντική Χημεία- Η κατα Born ερμηνεία των κυμ/σεων (1/2)

Τα ολοκληρώματα στην Κβαντική Χημεία:

Σύμφωνα με την ερμηνεία του Born για τις κυματοσυναρτήσεις, το Ψ^2 (ή ακριβέστερα το $\Psi^* \Psi$) δίνει μία πιθανότητα. Πιο συγκεκριμένα, το:

$$\Psi^*(r_1, r_2 \dots r_N) \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (3)$$

δίνει την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο 1 να βρεθεί στο σημείο του χώρου που προσδιορίζεται από το r_1 , ταυτόχρονα το 2 στο σημείο $r_2 \dots$ και ταυτόχρονα το ηλεκτρόνιο N να βρεθεί στο σημείο του χώρου r_N . Το άθροισμα όλων αυτών των πιθανοτήτων πρέπει να είναι 1:

$$\iiint \dots \int \Psi^*(r_1, r_2 \dots r_N) \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = 1 \quad (4\alpha)$$

Είτε $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (4\beta)$



Ολοκληρώματα στη Κβαντική Χημεία- Η κατα Born ερμηνεία των κυμ/σεων (2/2)

Η σχέση (4α) ή (4β) εκφράζει τη συνθήκη της κανονικοποιήσεως των κυματοσυναρτήσεων (ονομάζονται συχνά σχέσεις κανονικοποιήσεως): Η (4α) δίνει το ολοκλήρωμα της κανονικοποιήσεως σύμφωνα με τον συμβολισμό του **Heisenberg**, και η (4β) δίνει το ίδιο ολοκλήρωμα σύμφωνα με τον συμβολισμό του **Dirac**. Το \langle ονομάζεται bra και το \rangle ket.

Η αναμενόμενη τιμή (expectation value) ή μέση τιμή (mean value) ενός τελεστή δίνεται από το ολοκλήρωμα:

$$\int \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2 \dots r_N) \hat{R} \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = R \quad \text{ή} \quad \langle \Psi | \hat{R} | \Psi \rangle = R$$

Π.χ. όταν \hat{R} είναι ο τελεστής ενέργειας (χαμηλτόνιος) τότε το αντίστοιχο ολοκλήρωμα δίνει την ενέργεια, όταν είναι ο \hat{R} τελεστής της διπολικής ροπής τότε δίνει τη διπολική ροπή.

$$\int \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2 \dots r_N) \hat{H} \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = E \quad \text{ή} \quad \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$$

Σύμφωνα με την εξίσωση του Schrödinger η ελάχιστη ενέργεια ενός μορίου, E , και η κυματοσυνάρτηση Ψ που πρέπει να βρούμε, πρέπει να ικανοποιούν τη παρακάτω σχέση

(κατά το συμβολισμό Dirac):
$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$$





3. Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli

Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (1/7)

- ✓ Συνάρτηση στο χώρο (ή χωρική κυματοσυνάρτηση ή τροχιακό χώρο).
Μονο-ηλεκτρονιακή συνάρτηση (π.χ. ΑΟ ή ΜΟ): $\varphi(r_1)$ ή $\varphi(1)$ ή φ
Πολύ-ηλεκτρονιακή συνάρτηση (π.χ. Μοριακή κυμ/ση): $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)$
- ✓ Συνάρτηση του spin.
Συμβολισμός: α [ή $\alpha(r_1)$ ή $\alpha(1)$] ή \uparrow
 β [ή $\beta(r_1)$ ή $\beta(1)$] ή \downarrow

ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

Spin	Σωματίδια	Στατιστική	Κυματοσυνάρτηση
Ημι-ακέραιο: 1/2 , 3/2 , κλπ	Φερμιόνια (Fermions)	Fermi-Dirac	Αντισυμμετρική: $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = -\Psi(r_2, r_1 \dots r_N)$
Ακέραιο: 0 , 1, 2, κλπ	Μποζόνια (Bosons)	Bose-Einstein	Συμμετρική: $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \Psi(r_2, r_1 \dots r_N)$



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (2/7)

Για τη κατανομή των φερμιονίων σε ενεργειακές καταστάσεις (π.χ. ενεργειακές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε Ατομικά ή Μοριακά Τροχιακά), ισχύει η Απαγορευτική Αρχή του Pauli, ενώ αυτή δεν ισχύει για τη κατανομή των Μποζονίων.

Τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια (υπακούουν στη στατιστική των Fermi-Dirac), και θα πρέπει να περιγράφονται από αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις.

Άρα, μία μοριακή κυματοσυναρτήση, $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)$, θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να αλλάζει πρόσημο (+/-) με αμοιβαία αλλαγή των θέσεων δύο ηλεκτρονίων.



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (3/7)

Οι αντισυμμετρικές κυματοσυνάρτησεις λαμβάνονται με τις οριζουσες Slater.

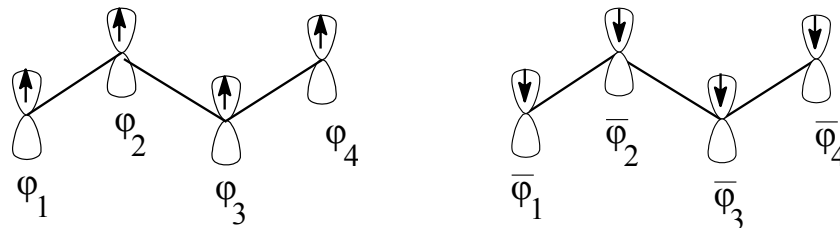
Οι οριζουσες Slater δημιουργούνται χρησιμοποιώντας τα λεγόμενα spin-τροχιακά (ή τροχιακά του spin), ω , που είναι γινόμενα των τροχιακών χώρου, φ , και των συναρτήσεων του spin (α ή β):

τροχιακό χώρου \times συνάρτηση του spin (α ή β) \equiv spin-τροχιακό :

$$\text{Συμβολισμός: } \left. \begin{array}{l} \varphi(r_i) \alpha(r_i) \equiv \varphi(r_i) \\ \varphi(r_i) \beta(r_i) \equiv \varphi(r_i) \end{array} \right\} \omega(r_i)$$

Παράδειγμα:

Το βουταδιένιο (στο π-σύστημα) έχει 4 Ατομικά Τροχιακά: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$. Άρα θα έχει 8 spin-τροχιακά (4 με α -spin και 4 με β -spin): $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$:



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (4/7)

Γενική μορφή οριζουσών Slater :

(Έστω ότι ω_i συμβολίζουν spin-τροχιακά, και r_j τις συντεταγμένες των θέσεων των ηλεκτρονίων):

$$\begin{vmatrix} \omega_1(r_1) & \omega_1(r_2) & \dots & \omega_1(r_N) \\ \omega_2(r_1) & \omega_2(r_2) & \dots & \omega_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_N(r_1) & \omega_N(r_2) & \dots & \omega_N(r_N) \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \omega_1(1) & \omega_1(2) & \dots & \omega_1(N) \\ \omega_2(1) & \omega_2(2) & \dots & \omega_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_N(1) & \omega_N(2) & \dots & \omega_N(N) \end{vmatrix} \equiv \|\omega_1(1)\omega_2(2)\dots\omega_N(N)\|$$

Έστω ότι εναλλάσσουμε αμοιβαία τις θέσεις δυο ηλεκτρονίων, r_1 και r_2 :

$$\begin{vmatrix} \omega_1(r_2) & \omega_1(r_1) & \dots & \omega_1(r_N) \\ \omega_2(r_2) & \omega_2(r_1) & \dots & \omega_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_N(r_2) & \omega_N(r_1) & \dots & \omega_N(r_N) \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \omega_1(2) & \omega_1(1) & \dots & \omega_1(N) \\ \omega_2(2) & \omega_2(1) & \dots & \omega_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_N(2) & \omega_N(1) & \dots & \omega_N(N) \end{vmatrix} \equiv \|\omega_1(2)\omega_2(1)\dots\omega_N(N)\|$$



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (5/7)

Γενική μορφή οριζουσών Slater :

Οι δύο παραπάνω ορίζουσες Slater έχουν **αντίθετο πρόσημο**

(επειδή διαφέρουν από τη σειρά με την οποία εμφανίζονται οι δύο πρώτες στήλες):

$$\| \omega_1(1) \ \omega_2(2) \dots \omega_N(N) \| = - \| \omega_1(2) \ \omega_2(1) \dots \omega_N(N) \|$$

Άρα οι ορίζουσες Slater μπορούν, πράγματι, να περιγράψουν αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις.



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (6/7)

Θα εξετάσουμε τώρα κατά πόσον οι ορίζουσες Slater εκφράζουν την Απαγορευτική Αρχή του Pauli. Υπενθυμίζουμε ότι η αρχή αυτή αφορά τα ηλεκτρόνια (τα οποία είναι φερμιόνια), και μπορεί να εκφραστεί με διάφορες μορφές:

<<Ένα τροχιακό δε μπορεί να έχει περισσότερα από 2 ηλεκτρόνια>>, ή <<Ένα spin-τροχιακό δε μπορεί να έχει περισσότερα από 1 ηλεκτρόνιο>>, ή <<Δύο ηλεκτρόνια δε μπορεί να έχουν τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους>>.

Έστω, λοιπόν, ότι παραβιάζουμε την Αρχή του Pauli και δύο ηλεκτρόνια 1 και 2 καταλαμβάνουν το ίδιο spin-τροχιακό $\omega_1(\)$: $\omega_1(r_1)$, $\omega_1(r_2)$ ή $\omega_1(1)$, $\omega_1(2)$.

Τότε, υποκαθιστώντας το spin-τροχιακό $\omega_2(2)$ της γενικής μορφής της ορίζουσας Slater, $\| \omega_1(1) \omega_2(2) \omega_3(3) \dots \omega_N(N) \|$, με το $\omega_1(2)$ λαμβάνουμε :

$$\| \omega_1(1) \omega_1(2) \omega_3(3) \dots \omega_N(N) \| \equiv \begin{vmatrix} \omega_1(1) & \omega_1(2) & \dots & \omega_1(N) \\ \omega_1(1) & \omega_1(2) & \dots & \omega_1(N) \\ \omega_3(1) & \omega_3(2) & \dots & \omega_3(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_N(1) & \omega_N(2) & \dots & \omega_N(N) \end{vmatrix} = 0$$



Αντισυμμετρικές κυμ/σεις- Αρχή του Pauli (7/7)

Η προηγούμενη ορίζουσα μηδενίζεται επειδή έχει **δύο γραμμές ίδιες**.

Άρα, όταν παραβιάζουμε την Αρχή του Pauli, η κυματοσυνάρτηση (που εκφράζεται με τη μορφή ορίζουσας Slater) **μηδενίζεται**.

Αυτό, όμως, είναι **άτοπο** επειδή δηλώνει ότι δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια, γεγονός που έρχεται σε **αντίθεση με προφανή αρχική υπόθεση**.

Ασκήσεις

- Να γραφεί η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση για τα άτομα του Li , C , N , O κλπ, και να ερμηνευτεί η αρχή του Pauli.
- Να γραφεί η (αντισυμμετρική ομοιοπολική) κυματοσυνάρτηση για τον ομοιοπολικό δεσμό H—H .
- Να γραφούν οι (αντισυμμετρικές ιονικές) κυματοσυναρτήσεις για τους ιονικούς (ή ιοντικούς) δεσμούς Li^+F^- , Li^+Cl^- και Na^+Cl^- .
- Να γραφεί η (αντισυμμετρική) κυματοσυνάρτηση για τα μόρια του Li_2 και N_2 .
- Να γραφεί η (αντισυμμετρική) κυματοσυνάρτηση για τις παρακάτω ηλεκτρονιακές καταστάσεις.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

4. Προσέγγιση των Born-Oppenheimer

Προσέγγιση των Born-Oppenheimer (1/2)

- Τα άτομα και τα μόρια αποτελούνται από τους θετικά φορτισμένους πυρήνες και τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (που έλκονται και απωθούνται).

Έστω $r_1, r_2 \dots r_N$ τα διανύσματα θέσεως των ηλεκτρονίων στο χώρο, και
 $R_1, R_2 \dots R_W$ >> >> >> πυρήνων >> >> .

- Η γενική μορφή της κυματοσυνάρτησης, Ψ , είναι: $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N ; R_1, R_2 \dots R_W)$

- Διάκριση μεταξύ των 'παραμέτρων' και των 'μεταβλητών' μιας συνάρτησης (Παράδειγμα: ...)

Προσέγγιση των Born-Oppenheimer (B.O.) :

Τα $r_1, r_2 \dots r_N$ είναι μεταβλητές και τα $R_1, R_2 \dots R_W$ είναι παράμετροι.

Η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι πολύ ταχύτερη από εκείνη των πυρήνων =>

Προσέγγιση B.O. : Διαχωρισμός των παραμέτρων και των μεταβλητών στη κυματοσυνάρτηση $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N ; R_1, R_2 \dots R_W)$

Η επίλυση της εξίσωσης $\hat{H}\Psi = E \Psi$, δηλ. ο προσδιορισμός των βέλτιστων E και Ψ , πραγματοποιείται υιοθετώντας τον παραπάνω διαχωρισμό.



Προσέγγιση των Born-Oppenheimer (2/2)

Καμπύλες (ή επιφάνειες) δυναμικής ενέργειας, $E(Q)$, για ένα χημικό δεσμό ή για μία αντίδραση (όπου Q είναι ένας συνδυασμός των παραμέτρων $R_1, R_2 \dots R_W$):

- **Μήκος ισορροπίας** (χημικού δεσμού).
- **Ενέργεια διάσπασης** (χημικού δεσμού).
- Μονοδιάστατες, $E(Q)$, και πολυδιάστατες, $E(Q_1, Q_2 \dots Q_W)$, επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (potential energy surfaces) για χημικές αντιδράσεις.
- **Ενέργεια ενεργοποίησης** μιας χημικής αντίδρασης.
- Θερμοδυναμικός και κινητικός παράγοντας μιας χημικής αντίδρασης.
- **Κινητικά ελεγχόμενη** χημική αντίδραση.
- **Θερμοδυναμικά ελεγχόμενη** χημική αντίδραση: **Ενδόθερμη** και **εξώθερμη** αντίδραση.





5. Μορφές μοριακών κυματοσυναρτήσεων

Μορφές μοριακών κυματοσυναρτήσεων (1/1)

➤ Γενική μορφή Μοριακών Κυματοσυναρτήσεων, Ψ:

Γραμμικός συνδυασμός ορίζουσων Slater, Ω , που περιέχουν τα spin-τροχιακά ω :

$$\Psi = \sum_{\Omega} d_{\Omega} |\Omega\rangle$$

Όταν τα ω είναι Ατομικά Τροχιακά, ϕ

Όταν τα ω είναι Μοριακά Τροχιακά, ψ

Θεωρία ('συντονισμού')
Σθένους-Δεσμού
Valence-Bond (VB)

Θεωρία
Μοριακών Τροχιακών
Molecular Orbital (MO)

$$\Psi (\text{VB}) = \sum_{\mathbf{K}} T_{\mathbf{K}} |\mathbf{K}\rangle$$

$T_{\mathbf{K}}^2$: Το βάρος μίας δομής
συντονισμού.

$$\Psi (\text{MO}) = \sum_{\mathbf{I}} C_{\mathbf{I}} |\mathbf{I}\rangle$$

$C_{\mathbf{I}}^2$: Το βάρος μίας ηλεκτρο-
νικής διαμορφώσεως.

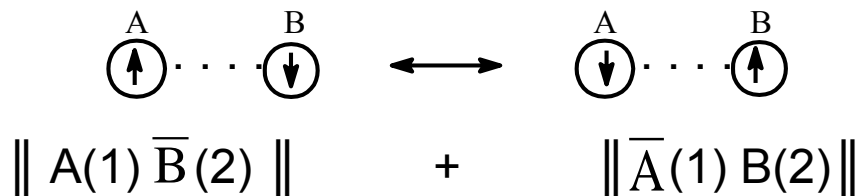




6. Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (Valence Bond-VB) και δομές συντονισμού

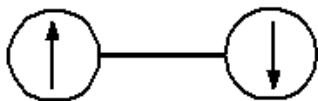
Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (1/7)

➤ Το μόριο του H_2 : Δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin σε δύο ατομικά τροχιακά A, B:



➤ Δεσμοί σ , π , δ - Διατομικά μόρια:

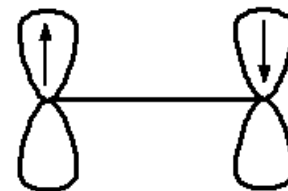
σ



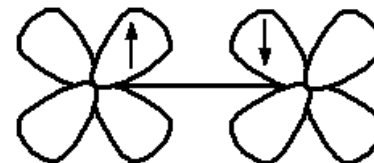
σ



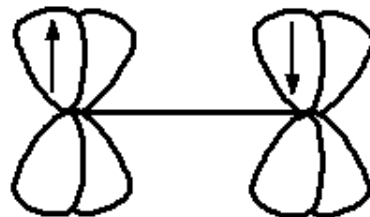
π



π



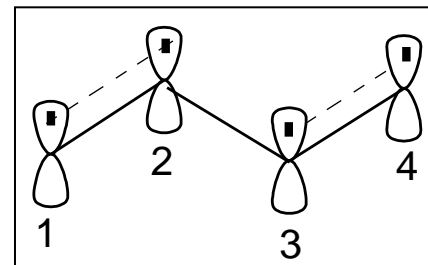
δ



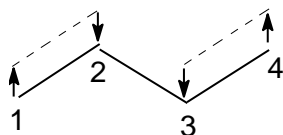
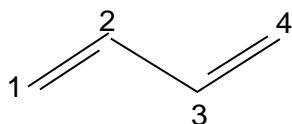
Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (2/7)

➤ ΔΟΜΕΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (κυματοσυναρτήσεις Σθένους-Δεσμού (VB)):

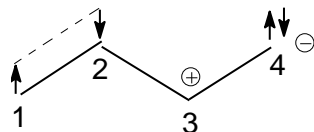
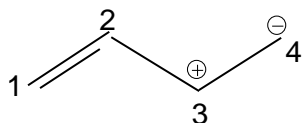
$$\Psi (VB) = \sum_K T_K |K|$$



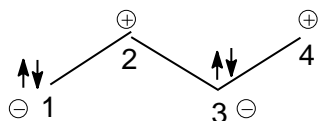
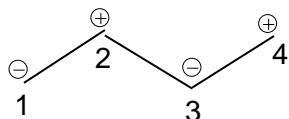
Παράδειγμα: Η περιγραφή του **βουταδιενίου** με δομές συντονισμού:



$$|K_1| = \|\varphi_1(1) \bar{\varphi}_2(2) \bar{\varphi}_3(3) \varphi_4(4)\|$$



$$|K_2| = \|\varphi_1(1) \bar{\varphi}_2(2) \varphi_4(3) \bar{\varphi}_4(4)\|$$



$$|K_3| = \|\varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \varphi_3(3) \bar{\varphi}_3(4)\|$$

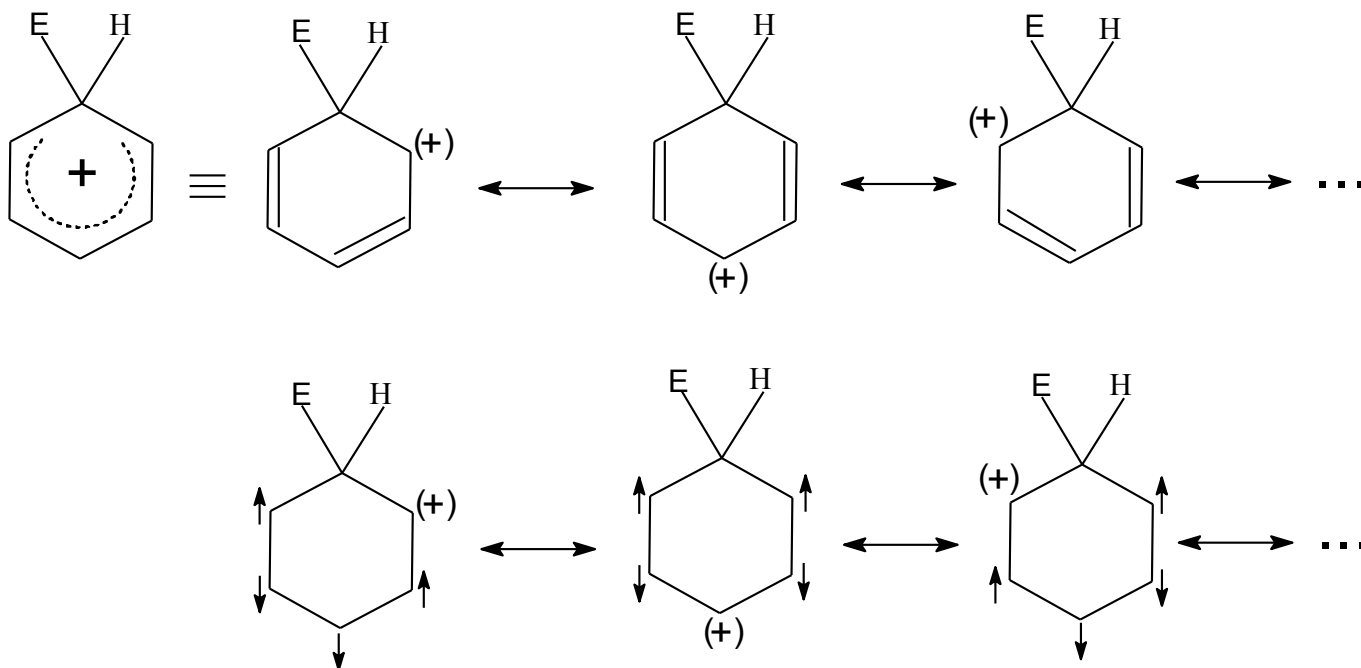


$$\Psi(VB) = T_1 |K_1| + T_2 |K_2| + T_3 |K_3| + \dots$$



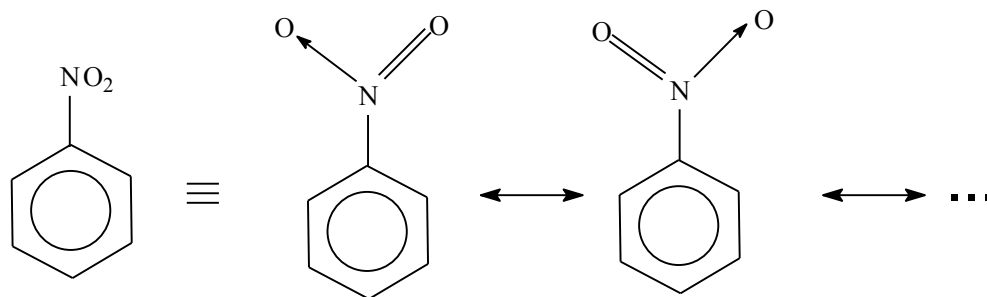
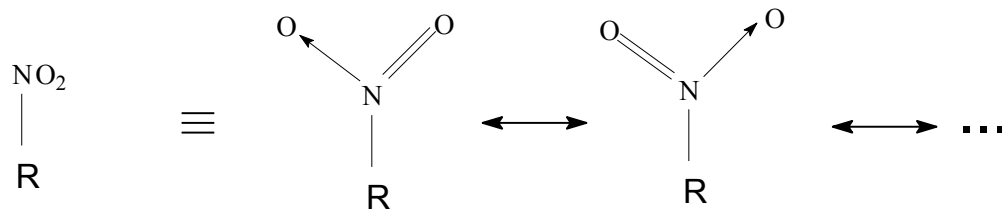
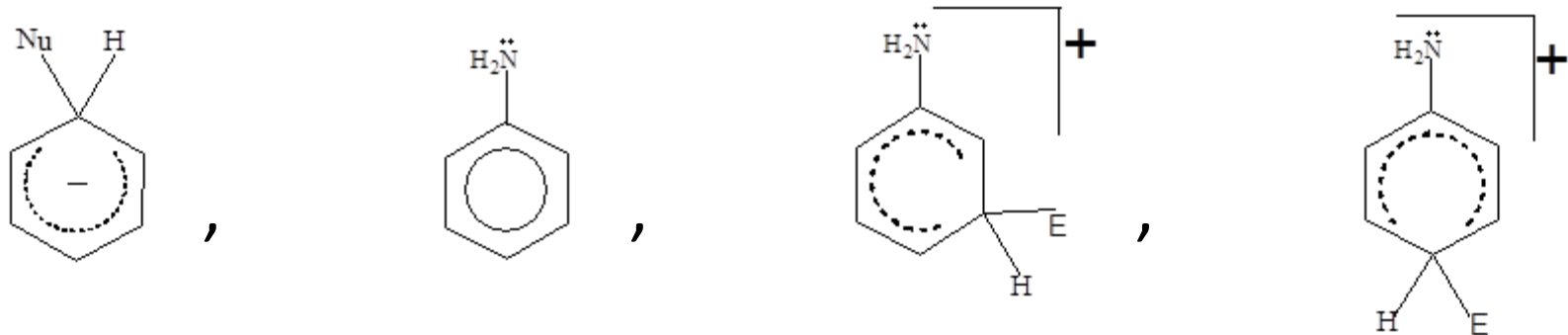
Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (3/7)

- Να γραφούν οι οριζουσες Slater που περιγράφουν τις δομές συντονισμού διαφόρων μορίων ή μεταβατικών καταστάσεων:



Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (4/7)

- Να γραφούν οι οριζουσες Slater που περιγράφουν τις δομές συντονισμού διαφόρων μορίων ή μεταβατικών καταστάσεων:



Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (5/7)

- ΠΛΗΘΟΣ ΟΡΙΖΟΥΣΩΝ SLATER (VB).**

Να υπολογιστεί το πλήθος των οριζούσων για ένα μοριακό σύστημα που έχει M (σε πλήθος) Ατομικά Τροχιακά (AO) και N (σε πλήθος) ηλεκτρόνια ($N = N_\alpha + N_\beta$).

N_α = το πλήθος των ηλεκτρονίων με α -spin

N_β = το πλήθος των ηλεκτρονίων με β -spin

Θεωρούμε πρώτα ένα απλό παράδειγμα ενός συστήματος με $M=3$, και $N_\alpha = 2$, $N_\beta = 2$

(π.χ. το ανιόν του αλλυλίου) : 3 AO \Rightarrow 6 α -spin τροχιακά: 3 α -spin, 3 β -spin: $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \bar{\phi}_1, \bar{\phi}_2, \bar{\phi}_3$

α -spin:



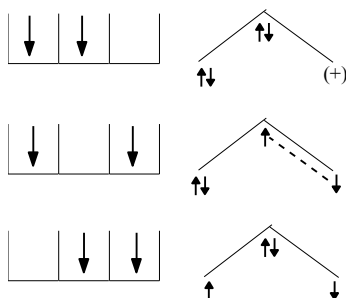
α -spin:



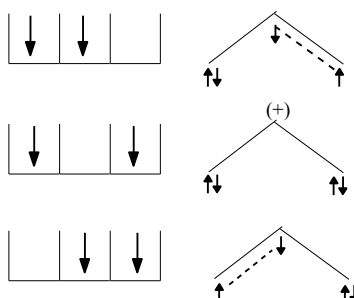
α -spin:



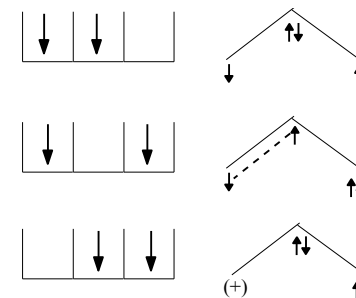
β -spin:



β -spin:



β -spin:



Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (6/7)

- ΠΛΗΘΟΣ ΟΡΙΖΟΥΣΩΝ SLATER (VB).

Λαμβάνουμε, λοιπόν, 9 ορίζουσες VB που προκύπτουν από τη διευθέτηση των 2 α-spin ηλεκτρονίων σε 3 α-spin τροχιακά, και των 2 β-spin ηλεκτρονίων σε 3 β-spin τροχιακά:

$$\begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \left(\frac{3!}{2! (3-2)!} \right)^2$$

Γενίκευση:

Το πλήθος των οριζουσών VB, που προκύπτει από τη διευθέτηση των N_α (σε πλήθος) α-spin ηλεκτρονίων σε M α-spin τροχιακά, και των N_β (σε πλήθος) β-spin ηλεκτρονίων σε M β-spin τροχιακά:

$$\begin{pmatrix} M \\ N_\alpha \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} M \\ N_\beta \end{pmatrix} = \left(\frac{M!}{N_\alpha! (M - N_\alpha)!} \right) \times \left(\frac{M!}{N_\beta! (M - N_\beta)!} \right)$$



Κυματοσυναρτήσεις Δεσμού Σθένους (VB) και δομές συντονισμού (7/7)

- ΠΛΗΘΟΣ ΟΡΙΖΟΥΣΩΝ SLATER (VB).

Ασκήσεις :

Να υπολογίσετε το πλήθος των οριζουσών VB για τα ίδια συστήματα για τα οποία δώσατε προηγούμενα τον ηλεκτρονικό χαμιλτόνιο θεωρώντας:

- (α) όλα τα ηλεκτρόνια (μέθοδοι *ab initio*)
- (β) μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους (μέθοδοι CNDO, INDO, AM1, MOPAC, κλπ)
- (γ) μόνο τα π-ηλεκτρόνια (μέθοδοι Hückel)





7. Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbitals-MO)

Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (MO) (1/5)

➤ Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (M.O.):

$$\Psi (\text{MO}) = \sum_I C_I | I |$$

C_I : Οι συντελεστές της αλληλεπίδρασης των διαμορφώσεων (Configuration Interaction)
 $| I |$: Οι ορίζουσες που περιέχουν τα Μοριακά Τροχιακά, ψ_i .

$$\psi_i = \sum_k c_{k,i} \phi_k$$

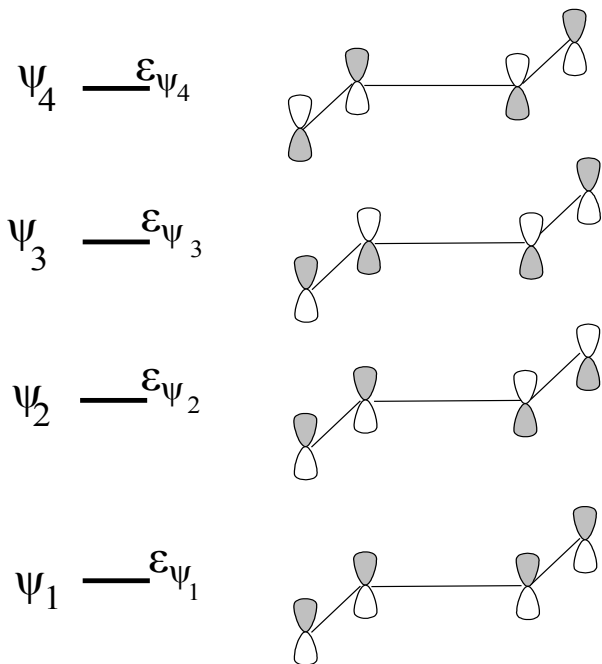
$c_{k,i}$: Οι συντελεστές L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals, *Βλ. Ενότητα 2*), για τα Ατομικά Τροχιακά, ϕ_k , στα Μοριακά Τροχιακά, ψ_i .



Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (MO) (2/5)

➤ Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (Μ.Ο.):

Παράδειγμα: Η περιγραφή του βουταδιενίου με Μοριακά Τροχιακά (MO):



Στο ψ_4 οι συντελεστές L.C.A.O. έχουν εναλλασσόμενο (+/-) πρόσημο

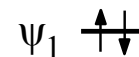
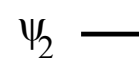
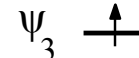
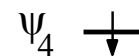
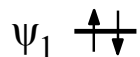
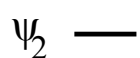
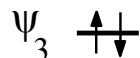
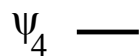
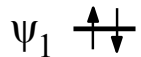
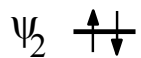
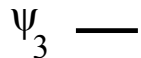
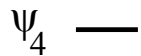
Στο ψ_1 όλοι οι συντελεστές L.C.A.O. έχουν το ίδιο πρόσημο



Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (MO) (3/5)

➤ Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (M.O.):

Τα προηγούμενα MO έχουν διαφορετική καταλειψημότητα σε διαφορετικές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις:



$$|I_1| = \|\Psi_1(1) \bar{\Psi}_1(2) \Psi_2(3) \bar{\Psi}_2(4)\|$$

$$|I_2| = \|\Psi_1(1) \bar{\Psi}_1(2) \Psi_3(3) \bar{\Psi}_3(4)\|$$

$$|I_3| = \|\Psi_1(1) \bar{\Psi}_1(2) \Psi_3(3) \bar{\Psi}_4(4)\|$$



Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (MO) (4/5)

➤ Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (M.O.):

Η ορίζουσα $|I_1|$ έχει τη χαμηλότερη ενέργεια (επειδή τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα χαμηλότερα σε ενέργεια MO) και ονομάζεται **μη-συσχετισμένη κυματοσυνάρτηση MO**. Γενικά, στη βασική κατάσταση των περισσοτέρων συστημάτων κλειστής στοιβάδας (δηλ. των συστημάτων με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων) αυτές οι μη-συσχετισμένες κυματοσυναρτήσεις έχουν το μεγαλύτερο βάρος ($C_1^2 \approx 0.85-0.95$) μέσα στην ολική κυματοσυνάρτηση $\Psi(\text{MO})$, η οποία έχει τη γενική μορφή:

$$\Psi(\text{MO}) = C_1 |I_1| + C_2 |I_2| + C_3 |I_3| + \dots$$

Επειδή, λοιπόν, η $\Psi(\text{MO})$ αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (0.85% – 0.95%) από την ορίζουσα $|I_1|$, οι υπόλοιπες ορίζουσες (των οποίων το πλήθος είναι πολύ μεγάλο, και συνεπώς, το βάρος τους πολύ μικρό) μπορούν να παραλειφθούν. Κατά συνέπεια, η βασική κατάσταση ενός συστήματος κλειστής στοιβάδας περιγράφεται συνήθως από μία μόνο ορίζουσα, δηλαδή τη μη-συσχετισμένη κυματοσυνάρτηση MO, $|I_1|$:

$$\Psi(\text{MO}) \approx |I_1|$$



Κυματοσυναρτήσεις Μοριακών Τροχιακών (MO) (5/5)

➤ Πλήθος οριζουσών MO, $|I_1|$:

Υπενθυμίζουμε, ότι το πλήθος, M , των Ατομικών Τροχιακών ενός μορίου ισούται πάντοτε με το πλήθος των MO, ψ_i . Κατά συνέπεια, το πλήθος των οριζουσών MO, $|I_1|$ δίνεται από το ίδιο τύπο που δίνει το πλήθος των οριζουσών VB (προφανώς, το πλήθος των ηλεκτρονίων N_α και N_β είναι ίδιο).



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/1)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

1. Attila Szabo, Neil S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
2. Frank Weinhold, Clark Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor - Acceptor Perspective*, Cambridge Univeristy Press, 2005.
3. Peter Atkins - Julio De Paula, *Φυσικοχημεία*, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας-Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2014).
4. Π. Καραφίλογλου, *Παραδόσεις και ασκήσεις του μαθήματος «Κβαντοχημικοί Υπολογισμοί»*, Εκδόσεις Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2010.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Καραφίλογλου Παντελεήμων. «Αρχές Κβαντικής Χημείας και Φασματοσκοπίας. Η εξίσωση του Schrödinger σε μόρια ». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://eclass.auth.gr/courses/OCRS424/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Μη Εμπορική Χρήση - Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Ιππολύτη Γκουντενούδη - Εσκιτζή
Θεσσαλονίκη, Ιούλιος 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ