Overzicht Chemische binding I

3 oktober 2001

let op: dit is de eerste versie, eventuele correcties volgen op de web-site. Een dictaatje met rekenregels voor het werken met inproducten, tensorproducten, spinoperatoren enz. volgt binnenkort.

1 Algemene aanpak: variatierekening

Probleem:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{1}$$

Stap 1: gebruik de Born-Oppenheimer benadering, dat wil zeggen, laat de kinetische energie van de kernen uit de Hamiltoniaan ($\hat{H}$) weg (maar behoud de kinetische energie van de elektronen en alle Coulomb termen) en kies de posities van de kernen.

Stap 2: kies een (n-dimensionale) basis $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_n$. Normaal gesproken zal de exacte oplossing niet in deze eindige basis uit te drukken zijn en leidt deze aanpak tot een benaderde oplossing.

Stap 3: bereken alle matrix-elementen $S_{i,j}$ van de overlap matrix S:

$$S_{i,j} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \tag{2}$$

Als je geluk hebt is S de éénheidsmatrix en heb je een orthonormale basis. Bereken ook de matrix-elementen van de Hamiltoniaan

$$H_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle. \tag{3}$$

Stap 4: los het gegeneraliseerde eigenwaarden probleem op:

$$H\mathbf{c} = ES\mathbf{c}. \tag{4}$$

Dit kan met een geschikte routine ("`eig`" in MATLAB) of in stappen. Herschrijf vgl. (4) als

$$(H - ES)\mathbf{c} = \mathbf{0}. \tag{5}$$

Bepaal de energieën waarvoor er niet-triviale oplossingen bestaan door de nulpunten van de seculiere determinant

$$\det(H - ES) = 0 \tag{6}$$

te zoeken. Voor een n-dimensionale basis is de determinant een n-de graads polynoom en zijn er in principe n oplossingen. Sorteer de energieën zodat $E_0 \leq E_1 \ldots \leq E_{n-1}$. E_0 is nu een benadering voor de grondtoestandsenergie. De andere eigenwaarden zijn benaderingen voor de energieën van de aangeslagen toestanden.

Vul nu E_0 in in vgl. (5) en los $\mathbf{c}$ op (oftewel, bepaal de kern van $H - E_0 S$). De bijbehorende golffunctie is nu

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n. \tag{7}$$

Deze procedure is equivalent met het minimaliseren van de verwachtingswaarde

$$E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{8}$$

door het variëren van de expansie-coefficienten c_i in de "probeer-golffunctie" (trial wave function) van vgl. (7). De aanpak wordt daarom ook wel lineaire variatierekening genoemd. De gevonden energie is nooit lager dan de exacte grondtoestandsenergie.

Als de basis-functies ϕ_i één of andere (niet-lineaire) parameter bevatten, b.v. de exponent α in de functie $e^{-\alpha r}$, dan kunnen we deze parameter ook variëren om de energie te minimaliseren. Dit wordt dan niet-lineaire variatie-rekening genoemd.

2 Eén elektron problemen (b.v. H_2^+)

Kies als basis functies atomaire orbitalen (AOs), b.v., $\phi_1 = \phi_{1s,A}, \phi_2 = \phi_{1s,B}$ en volg de algemene aanpak. We kunnen het werk vereenvoudigen door eventuele symmetrie te gebruiken. We kunnen het resultaat verbeteren door de basis uit te breiden met meer orbitalen (b.v. $\phi_{2s,A}$, $\phi_{2s,B}$, $\phi_{2pz,A}$, $\phi_{2pz,B}$ enz.)

3 Twee- en meer-elektronen problemen, de valence bond methode voor H_2

Stap 1: we kunnen meer-elektronen basis functies maken door directe producten te nemen van orbitalen (één-elektronen functies).

Als we verder de algemene aanpak volgen blijken er oplossingen van de Schrödinger vergelijking te zijn die niet met experimenteel waargenomen toestanden corresponderen. Het Pauli postulaat geeft de extra voorwaarde die nodig is. Het Pauli postulaat werkt echter alleen als we naast het baangedeelte van de golffuncties ook rekening houden met het spin-gedeelte. We moeten dus de spinfuncties in beschouwing nemen, zelfs als we in de Hamiltoniaan geen spin afhankelijke termen hebben. We gaan nu als volgt verder:

Stap 2: maak eerst N-elektronen spin eigenfuncties van $\hat{S}^2$ en $\hat{S}_z$. Dirac notatie voor deze functies:

$$\hat{S}^2|SM_S\rangle = \hbar^2 S(S+1)|SM_S\rangle \tag{9}$$

$$\hat{S}_z|SM_S\rangle = \hbar M_S|SM_S\rangle. \tag{10}$$

Voor het geval $n = 2$ vinden we een singlet ($S = 0, 2S+1 = 1$) functie:

$$|00\rangle = \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \tag{11}$$

en drie triplet ($S = 1, 2S+1 = 3$) functies

$$|11\rangle = \alpha\alpha \tag{12}$$

$$|10\rangle = \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \tag{13}$$

$$|1-1\rangle = \beta\beta. \tag{14}$$

Stap 3: het Pauli postulaat stelt dat meer-elektronen golffuncties antisymmetrisch moeten zijn onder verwisseling van elektron labels. We kunnen hiervoor zorgen door gebruik te maken van Slater determinanten.

Voorbeeld: valence bond aanpak voor singlet toestand van H_2. Kies orbital product en spin-eigenfunctie:

$$\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \tag{15}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_{1s,A}(1)\phi_{1s,B}(2)\beta(1)\alpha(2)]. \tag{16}$$

Maak nu de functie antisymmetrisch met behulp van Slater determinanten:

$$\Psi_{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left|\phi_{1s,A}\overline{\phi}_{1s,B}\right| - \left|\overline{\phi}_{1s,A}\phi_{1s,B}\right|\right\} \tag{17}$$

Deze functie wordt een *covalente* VB structuur genoemd.

3.1 Verbeteren van het resultaat

We kunnen de VB benadering voor H_2 verbeteren door in een variationele berekening meer structuren mee te nemen. Bijvoorbeeld de zogenaamde ionogene termen:

$$\Psi_{ion,A} = \left|\phi_{1s,A}\overline{\phi}_{1s,A}\right| \tag{18}$$

$$\Psi_{ion,B} = \left|\phi_{1s,B}\overline{\phi}_{1s,B}\right|. \tag{19}$$

De probeer golffunctie wordt nu dus

$$\Psi = c_1\Psi_{cov} + c_2\Psi_{ion,A} + c_3\Psi_{ion,B}. \tag{20}$$

en de coëfficiënten kunnen gevonden worden met de algemene aanpak.

4 Alternatief: de Molecular Orbital (MO) methode

We kunnen eerst de AOs combineren tot moleculaire orbitalen (MOs), en pas daarna meer-elektronen functies maken. Voor het 2-elektronen probleem H_2 betekent dat dus dat we eerst een 1-elektron probleem oplossen (H_2^+),

$$\begin{aligned} 1s\sigma &= N_+(\phi_{1s,A} + \phi_{1s,B}) && (21) \\ 1s\sigma^* &= N_-(\phi_{1s,A} - \phi_{1s,B}) && (22) \end{aligned}$$

en vervolgens deze 1-elektron functies gebruiken om twee-elektronen functies te maken. Natuurlijk moeten we nog steeds rekening houden met de elektronenspin en het Pauli postulaat, dus voor de singlet toestand nemen we:

$$\Psi_0 = \left| 1s\sigma\overline{1s\sigma} \right| . \qquad (23)$$

4.1 Verbeteren van de MO beschrijving, Configuratie Interactie (CI).

We kunnen het resultaat verbeteren door meer (antisymmetrische, spin-adapted) basis functies mee te nemen, b.v.,

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \left| 1s\sigma^*\overline{1s\sigma}^* \right| && (24) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| 1s\sigma\overline{1s\sigma}^* \right| - \left| \overline{1s\sigma} 1s\sigma^* \right| \right\} && (25) \end{aligned}$$

Probeer nu alles over twee-atomige moleculen in hoofdstuk 14 van Atkins te begrijpen.