

ROZDZIAŁ 8. SUPLEMENT 1

DYSOCJACJA MOLEKUŁY WODORU (PRZYBLIŻENIE DWUWYZNACZNIKOWE)

Gdyby chcieć wyjść *poza przybliżenie Hartree–Focka*, można by wzbudzić oba elektrony na LUMO i uzyskać w ten sposób drugi wyznacznik Slatera (obok tego, który powstał z obsadzenia HOMO), a następnie użyć obu wyznaczników w metodzie oddziaływania konfiguracji (opis tej metody w rozdz. 10 podręcznika). Można by również zamiast tego wyznacznika opisującego podwójne „wzbudzenie” użyć wyznacznika, w którym tylko *jeden* z elektronów został „pobudzony” do LUMO. Oczywiście, jeszcze lepiej byłoby wziąć trzy wyznaczniki. Ponieważ jednak chcemy się tu ograniczyć do *dwóch* funkcji rozwinięcia (dla przejrzystości), nasz wybór pada na wyznaczniki¹:

1) oba elektrony na HOMO,

2) oba elektrony na LUMO.

A więc,

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

przy czym

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix},$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_3(1) & \phi_3(2) \\ \phi_4(1) & \phi_4(2) \end{vmatrix},$$

gdzie spinorbitale ϕ_1 i ϕ_2 powstały z orbitalu wiążącego, a ϕ_3 i ϕ_4 z orbitalu antywiążącego z funkcjami spinowymi odpowiednio α i β . Jeśli wyrazimy wprost te funkcje w orbitalach atomowych χ_a i χ_b , to dostaniemy stany (singletowe):

$$\psi_1 = N_1(aa + ab + ba + bb)(\alpha\beta - \beta\alpha),$$

$$\psi_2 = N_2(aa - ab - ba + bb)(\alpha\beta - \beta\alpha),$$

gdzie aa itd. oznacza $\chi_a(1)\chi_a(2)$ itd., podobnie $\alpha\beta$ — to $\alpha(1)\beta(2)$ itd., N_1 i N_2 — to czynniki normalizacyjne.

Wynika z tego, że

sama funkcja ψ_1 (jest to funkcja metody Hartree–Focka) nie opisze nam poprawnie dysocjacji, bo przewiduje *szttywną*, niezależną od odległości międzyjądrowej, proporcję między strukturami jonowymi aa i bb oraz tzw. strukturą Heitlera–Londona $ab + ba$. Spośród tych struktur tylko struktura Heitlera–Londona poprawnie przewiduje, że przy dużych odległościach jeden elektron znajdzie przy jądrze a , a drugi przy jądrze b .

¹Zrezygnowaliśmy z wyznacznika Slatera dla stanu pojedynczo wzbudzonego (elektron nr 1 na HOMO, elektron nr 2 na LUMO), bo wkrótce okazałoby się, że w tej sytuacji (tzn. sytuacji 2×2) jego udział w funkcji falowej stanu podstawowego wynosi dokładnie 0 (na podstawie twierdzenia Brillouina, o którym jest mowa w rozdz. 10 podręcznika).

Podobną wadę co funkcja ψ_1 ma funkcja ψ_2 . Natomiast ich liniowa kombinacja ma *regulowaną* proporcję struktur jonowych do struktury Heitlera–Londona, a więc *potrafi* opisać poprawnie dysocjację H_2 . Przypomnimy sobie o tym wyniku w rozdz. 10 podręcznika przy omawianiu metody wiązań walencyjnych (VB).

Poszukiwanie współczynników c doprowadza do wyznacznika wiekowego

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

gdź zgodnie z regułami Slatera–Condon’a całka $S_{12} = S_{21} = 0$. Jeśli jako niewiadomą x wprowadzimy energię korelacji, czyli różnicę między energią ε i energią Hartree–Focka H_{11} , tzn. $x = \varepsilon - H_{11}$, to wyznacznik wiekowy przekształci się do postaci

$$\begin{vmatrix} -x & H_{12} \\ H_{21} & -x + (H_{22} - H_{11}) \end{vmatrix} = 0$$

lub, po rozwinięciu,

$$x^2 - x(H_{22} - H_{11}) - |H_{12}|^2 = 0.$$

Biorąc niższe energetycznie z dwóch rozwiązań, otrzymujemy

$$x = \frac{1}{2} \left((H_{22} - H_{11}) - \sqrt{\Delta} \right),$$

gdzie $\Delta = (H_{22} - H_{11})^2 + 4|H_{12}|^2$.

1. Załóżmy najpierw, że $(H_{22} - H_{11}) \gg |H_{12}|$, co oznacza, że dwa stany energetyczne (w języku wieloelektronowym: podstawowy i podwójnie wzbudzony; w języku jednoelektronowym: HOMO i LUMO) są daleko od siebie w skali energii. Wtedy $x \cong 0$, czyli błąd korelacji jest znikomo mały.

2. Rozpatrzmy teraz przypadek odwrotny: HOMO i LUMO są bliskie sobie (duża odległość), czyli H_{22} prawie równa się H_{11} . Wtedy $x = -|H_{12}|$. Stosując trzecią regułę Slatera–Condon’a, dostajemy w naszym przypadku:

$$\begin{aligned} x &= -|\langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle| = -|\langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \phi_3(1)\phi_4(2) \rangle| = \\ &\cong -\frac{1}{4} |((a+b)(a+b)(a-b)(a-b))| = -\frac{1}{2} |(aa|aa) - (ab|ab)|, \end{aligned}$$

przy czym najpierw zastosowaliśmy notację Diraca. Znak przybliżenia wynika z zaniedbania całki nakrywania w porównaniu z 1.

Oznacza to, że gdy $R \rightarrow \infty$, błąd korelacji ma wartość stałą $-\frac{1}{2}(aa, aa)$, czyli wcale nie dąży do 0 (a więc *metoda Hartree–Focka źle opisuje dysocjację molekuly wodoru*), co tłumaczy jakościowo rozbieżność wykresów energii Hartree–Focka i energii dokładnej.