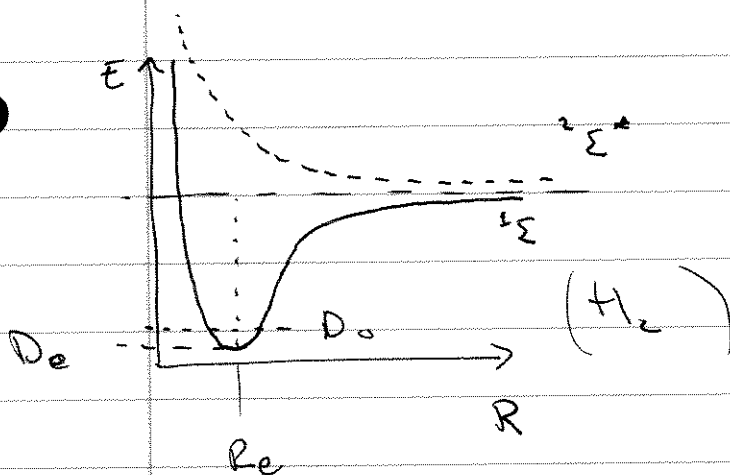


# Born-Oppenheimer approximationen

- Den fulla S.E för atomer och molekyler involverar i princip ett explicit beräkande av de elektroniska- och kärnfrihetsgraderna.
- Att explicit behandla alla frihetsgrader samtidigt görs S.E. mycket komplicerad att lösa
- I praktiken alla molekylära teorier bygger därför på Born-Oppenheimer approximationen.
- B.O. approximationen kan anses bygga på följande antagande: Elektronernas hastighet ~~är~~ är oändligt mycket större än kärnornas, dvs. till följd av sin låga massa inställer sig elektronerna omedelbart till kärnornas positioner, samt att elektronernas massor inte har någon som helst betydelse i den totala reducerade massan för systemet (C.M. är oberoende av elektronerna)
- Denna approximation låter oss betrakta den elektroniska och kärnvågfunktionen separat, dvs  $\Psi_e(r; R)$  är parametriskt beroende av kärnpositionerna

- På samma vis kan vi betrakta kärndynamikproblemet som parametriskt beroende av elektronerna (deras förväntningsvärde):

- Detta ger oss hela konceptet med potentialytor, dvs. den elektroniska energin som funktion av kärnornas positioner:



- Born-Oppenheimer approximationen är vanligtvis mycket bra, så länge de elektroniska tillstånden är väl separerade

- I fall vi är intresserade av egenskaper som involverar exciterade tillstånd och/eller föjda/komprimerade system måste vi vara försiktiga och möjligen inkludera vibrationiska korrekturen.

## Molekylorbitaler (repetition)

- MO-teori är starten för i praktiken nästan all elektronisk-struktur teori (undantag GWB)
- MOs är, likt AOs, en-elektron funktioner för den molekylära potentialen
- MOs kan skapas genom LCAO-ansatsen: Av  $N$  AOs kan man skapa  $N$  linjärt oberoende MOs!

$$\text{ex. } \psi_{\pm} = N(c_A \pm c_B)$$

- För diatomära system kan vi enkelt klassificera orbitalerna som bindande eller anti-bindande.

- En MO i sig har ingen fysikalisk tolkning, men  $\psi^2$  kan betraktas som elektron densiteten från en orbital:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad P \in [0, 1]$$

$$P = \psi_i^* \cdot \psi_j$$

(4)

- Bindande MOs ger upphov till en större sannolikhet att finna elektronen mellan atomerna (överlapps densitet):

$$\Psi_+ = N(c_1A + c_2B) \Rightarrow \Psi_+^2 = \left( \underset{\uparrow}{c_1^2} A^2 + \underset{\uparrow}{c_2^2} B^2 + \underbrace{2c_1c_2}_{\text{ö}} AB \right) N^2$$

medan anti-bindande orbitaler minskar sannolikheten

$$\Psi_- = N(c_1A - c_2B) \Rightarrow \Psi_-^2 = \left( c_1^2 A^2 + c_2^2 B^2 - \underbrace{2c_1c_2}_{\text{ö}} AB \right) N^2$$

- För molekyler mer komplicerade än  $H_2$ , som bara har 2 AOs, har vi många AOs att kombinera till en MO. Vilka skall vi välja? Svar: ALLA!

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$$

För enkla molekyler (linjära, osv.) kan vi ofta på basen av symmetri, energi och överlapp bestämma vilka  $c_j$  som inte är försummande. Generellt kan vi det inte!


Betydelsen av  $c$ : koeficienterna är hur mycket en AO bidrar till en given MO! Pga. normaliseringen gäller

$$1 = \sum_k c_{ik}^2$$

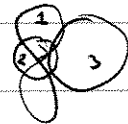
~~Hetero~~

Momo: 

$$c_1 = c_2$$

Metero: 

$$c_1 < c_2$$



$$c_1 = 0$$
$$c_2 < c_3$$

$$S_{ik} = \int c_1 X_i c_2 X_k = 0$$



övertapps elementet.

## Variationsprincipen

- Hur kan vi bestämma  $C_k$  koefficienterna?  
Vi kan gissa vad dom är och sedan variera dem tills energin blir så liten som möjligt!

- Variationsprincipen säger att varje ~~trial~~ försöksfunktion (trial function) har en högre energi än den riktiga energin! (bevis)

Vi kan alltid skriva vår trial func som en linjärkombination av exakta egentillstånd till  $\hat{H}$

$$\tilde{\Psi} = \sum_k C_k \Psi_k \quad \hat{H} \Psi_k = E_k \Psi_k$$

Vi antar normalisering av  $C_k$ :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \tilde{E} = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle \Psi_m | \hat{H} | \Psi_n \rangle \\ &= \sum_m C_m^2 E_m \langle \Psi_m | \Psi_m \rangle \\ &\geq \sum_m C_m^2 E_m \geq E \quad \square \end{aligned}$$

7

Antag ett enkelt system med 2 AOs

$$\tilde{\Psi} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$$

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

Kriteriet för att E är ett minimum

$$\text{är } \frac{\partial E}{\partial C_A} = \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0 \quad \left( + \frac{\partial^2 E}{\partial C_A \partial C_B} < 0 \right)$$

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = C_A^2 \int \underbrace{\Psi_A^2}_1 + C_B^2 \int \underbrace{\Psi_B^2}_1 + 2C_A C_B \int \Psi_A \Psi_B$$

$$= C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S$$

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = C_A^2 \int \underbrace{\Psi_A \hat{H} \Psi_A}_{\alpha_A} + C_B^2 \int \underbrace{\Psi_B \hat{H} \Psi_B}_{\alpha_B} + 2C_A C_B \int \underbrace{\Psi_A \hat{H} \Psi_B}_{\beta}$$

$$\hookrightarrow E = \frac{C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2C_A C_B \beta}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = \frac{2(C_A \alpha_A - C_A E + C_B \beta - C_B S E)}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_B} = \frac{2(C_B \alpha_B - C_B E + C_A \beta - C_A S E)}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} = 0$$

- Täljaren måste således vara noll. Detta leder till följande sekulära ekvationer:

$$\begin{aligned}(\alpha_A - E)C_A + (\beta - ES)C_B &= 0 \\ (\beta - ES)C_A + (\alpha_B - E)C_B &= 0\end{aligned}$$

Lösningen till detta system lös som

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{d}$$

vilket ger ~~ett~~ <sup>en</sup> andragsaders ekv. för  $E$

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

Insättning av  $E_+$  och  $E_-$  i ekv ovan ger  $C_A$  och  $C_B$ !

- För en homoatomär diatom är  $\alpha_A = \alpha_B$

$$\Rightarrow E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

- De sluträa ekvationerna (determinanten) kan formuleras betydligt mer generellt och effektivt med matriser och linjär algebra

- För ett två-nivå system:

$$\begin{aligned} (H_{AA} - E_i S_{AA}) C_{i,A} + (H_{AB} - E_i S_{AB}) C_{i,B} &= 0 \quad i = \{1, 2\} \\ (H_{BA} - E_i S_{BA}) C_{i,A} + (H_{BB} - E_i S_{BB}) C_{i,B} &= 0 \end{aligned}$$

- Vi introducerar matriserna

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad \underline{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad \underline{C}_i = \begin{pmatrix} C_{i,A} \\ C_{i,B} \end{pmatrix}$$

$$\underline{C} = (C_1 \quad C_2) = \begin{pmatrix} C_{1A} & C_{2A} \\ C_{1B} & C_{2B} \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

- Ovanstående ekvationssystem kan nu skrivas

$$\underline{H} \underline{C}_i = \underline{S} C_i E_i \quad \rightarrow \quad \boxed{\underline{H} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} E}$$

- I fall vi väljer en <sup>har/</sup> orthonormal bas,  $\underline{S} = \underline{1}$

$$\underline{H} \underline{C} = \underline{E} \underline{C} \quad E = \underline{C}^T \underline{H} \underline{C} \neq \underline{1}$$

↑  
diagonalisering av  $\underline{H}$ !

# Gram-Schmidt orthogonalisering

(10)

$$\text{proj}_u v = \frac{\langle u | v \rangle}{\langle u | u \rangle} u$$

- Givet ett set med vektorer  $V = \{v_1, \dots, v_n\}$  som är linjärt oberoende av varandra kan vi alltid finna en ny bas så att denna är ortogonal!

$$u_1 = v_1$$

$$u_2 = v_2 - \text{proj}_{u_1} v_2$$

$$u_3 = v_3 - \text{proj}_{u_1} v_3 - \text{proj}_{u_2} v_3$$

$\vdots$

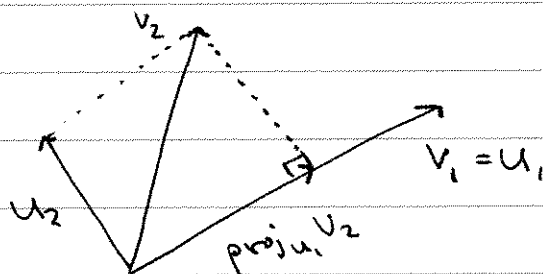
$$u_n = v_n - \sum_{j=1}^{n-1} \text{proj}_{u_j} v_n$$

$$e_1 = \frac{u_1}{\|u_1\|}$$

$\vdots$

$\vdots$

$$e_n = \frac{u_n}{\|u_n\|}$$



## Hückel - approximationen

(11)

- Vi har ett problem ~~end~~ med lösa

$$HC = SCE \xrightarrow{G \rightarrow} H'C' = C'E \quad ;$$

Vad är  $H'$  och hur räknar vi integralerna?!

- Detta problem kan lösas genom att beräkna integralerna ( $H_{AB}$   $H_{AA} \dots$ ) i AO bas och sedan göra en integraltransformation till MO bas (bättre alternativ finns också :)  
 $\rightarrow H(c)$

- Ett annat sätt är att göra vissa approximationer, i Hückel - approximationen görs följande trick

① Alla  $S_{AB} = 0$

② Alla "resonans" integraler ( $\beta$ ) mellan atomer som inte är grannar  $= 0$

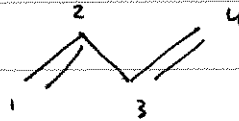
③ Alla andra resonans integraler  $= \beta$

- Dessa approximationer leder till att vi direkt kan lösa sekulärproblemet som  $HC = EC$

- Mückel-approximationen funger bäst till kvalitativ beskrivning av front-orbitalerna för konjugerade organiska molekyler.

- Vi ignorerar  $\sigma$ -bindningarna som håller ihop molekylerna, och fokuserar på  $p$ -orbitaler som kan bilda  $\pi$ -bindningar.

- Ex: butadien



$$H = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & \beta \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \end{matrix}$$

diagonalisering av H ger C och E!