



WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Nieorganicznej

Chemia teoretyczna

laboratorium komputerowe

Andrzej Okuniewski, Aleksander Herman

Gdańsk 2017

Wybrane wielkości

Prędkość światła:

$$c = 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx 3,00 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Stała Plancka:

$$h = 6.626070040(81) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Promień Bohra:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,2917721067(12) \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,529 \text{ Å}$$

Energia Hartree:

$$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 4,35974434(19) \cdot 10^{-18} \text{ J} \approx 2,625 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 27,2 \text{ eV}$$

Wprowadzenie

Chemia teoretyczna jest nauką, która dostarcza ważnych narzędzi pozwalających lepiej lub gorzej wyjaśniać i przewidywać wyniki doświadczalne. Celem laboratorium komputerowego, do którego tekst ten stanowi opracowanie, jest zapoznanie studentów z prostymi metodami teoretycznymi umożliwiającymi przewidywanie wybranych właściwości atomowych.

Każdy ze studentów prowadzi obliczenia dla przypisanego pierwiastka. Do wyznaczania energii oraz orbitali atomowych dla rozmaitych konfiguracji elektronowych studenci wykorzystają metodę HFS zaimplementowaną w programie FDA (David Heisterberg, 1995).

W ramach sześciu kolejnych ćwiczeń studenci podejmą próbę określenia konfiguracji elektronowej stanu podstawowego danego atomu, przewidzenia położenia wybranych prążków w atomowym widmie emisyjnym lub absorpcyjnym, przewidzenia widma fotoelektronowego, wyznaczenia elektroujemności Mullikena i twardości Pearsona oraz porównania tych parametrów dla sąsiednich pierwiastków w układzie okresowym. Na koniec porównają energie orbitalne elektronów wyznaczone metodą Slatera z wyliczonymi przy pomocy modelu HFS.

Efektem pracy na laboratorium powinno być samodzielnie wykonane sprawozdanie, które w postaci wydruku należy oddać przed zakończeniem semestru. Sprawozdanie powinno zawierać:

- stronę tytułową (szablon dostępny w materiałach przedmiotu)
- wstęp dotyczący danego pierwiastka ze szczególnym uwzględnieniem konfiguracji elektronowej, położenia w układzie okresowym i wynikających z tego właściwości
- wyczerpujące opisy wszystkich sześciu ćwiczeń, w tym:
 - cel ćwiczenia
 - uzyskane wyniki
 - dyskusja w oparciu o zależności i wartości liczbowe dostępne w literaturze (w każdym przypadku należy podać odnośnik do źródła)
- wnioski końcowe

Program FDA

Program FDA (Finite-Difference Approximation) autorstwa Davida Heisterberga powstał w 1995 roku. Wykorzystuje on metodę HFS (Hartree-Focka-Slatera) z potencjałem $X\alpha$ do obliczania energii i orbitali atomowych.

FDA jest programem wsadowym – wczytuje on plik wejściowy, którego nazwa (bez rozszerzenia .inp) stanowi jedyny argument podczas uruchamiania programu, a wyniki obliczeń zapisuje do plików .out i .dmp. Nazwa pliku wejściowego nie powinna zawierać znaków specjalnych oraz spacji, a zakończona musi być rozszerzeniem .inp.

Budowa pliku wejściowego programu FDA

Plik wejściowy programu FDA to plik tekstowy z rozszerzeniem .inp. Na komputerach w pracowni rozszerzenie to jest domyślnie powiązane z edytorem tekstu.

Pierwszy wiersz w pliku określa parametry siatki (grid), na której prowadzone są obliczenia, drugi definiuje parametry metody HFS, a trzeci opisuje atom stanowiący przedmiot obliczeń. Czwarty i kolejne wiersze opisują obsadzenie kolejnych poziomów energetycznych atomu.

Szczegółowy opis wszystkich parametrów znajduje się na kolejnej stronie.

Przykładowy plik wejściowy dla atomu wodoru o konfiguracji $1s^1$:

1:	300	0.0001	30.0			
	N_{grid}	x_0	x_n			
2:	50	0.00001	0.10	0.50	0.667	0.0042
	N_{iter}	ΔE_{cnv}	mix_1	mix_2	α	β
3:	1	1				
	Z	N_{orb}				
4:	1	0	1	0		
	n	l	$N_{\uparrow}$	$N_{\downarrow}$		

Linia 1:

int N_{grid} – liczba punktów siatki

double x_0 – współrzędna pierwszego punktu siatki (w jednostkach Bohra)

double x_n – współrzędna ostatniego punktu siatki (w jednostkach Bohra)

Linia 2:

int N_{iter} – maksymalna liczba iteracji

double ΔE_{cnv} – warunek zbieżności

double mix_1 – początkowe mieszanie funkcji rozkładu gęstości

double mix_2 – asymptotyczne mieszanie funkcji rozkładu gęstości

double α – parameter funkcjonału $X\alpha$ ¹

double β – parametr Beckego (wymagany, ale nie używany przez program)

Linia 3:

double Z – ładunek jądra

int N_{orb} – liczba orbitali

Linia 4 (i ew. kolejne; tyle linii ile wynosi parametr N_{orb}):

int n – główna liczba kwantowa

int l – poboczna liczba kwantowa

double $N_{\uparrow}$ – obsadzenie orbitalu elektronami ze spinem „w górę”

double $N_{\downarrow}$ – obsadzenie orbitalu elektronami ze spinem „w dół”

int – liczba całkowita, **double** – liczba zmiennoprzecinkowa podwójnej precyzji

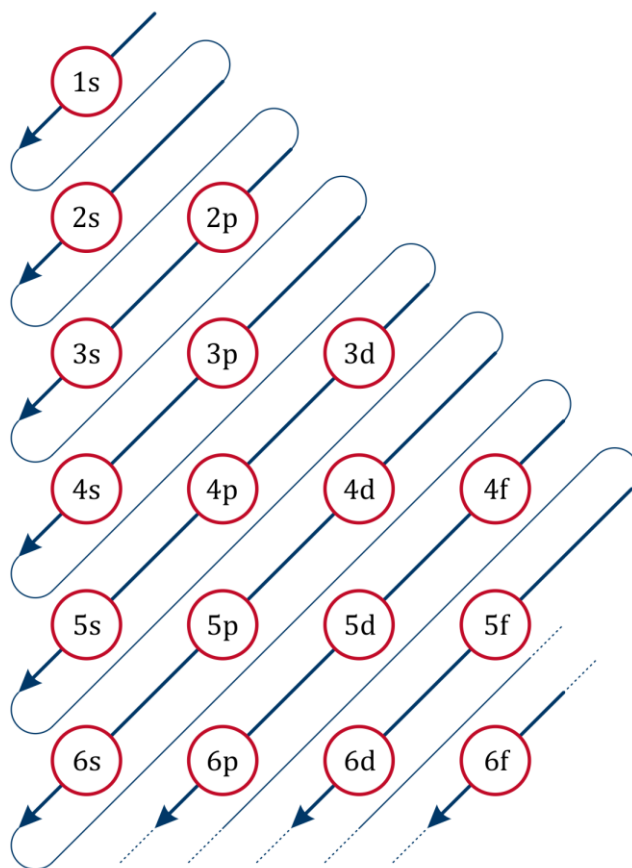
Wartości w obrębie linii muszą być oddzielone przynajmniej jednym znakiem spacji, a znakiem dziesiętnym jest kropka (nie przecinek!).

¹ A. Herman: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** (2003) 21-32.

Ćwiczenie 1

Sprawdzenie słuszności reguł zabudowy powłok elektronowych

Teoria orbitali atomowych wraz z zakazem Pauliego wyjaśnia uporządkowanie pierwiastków w układzie okresowym. Konfigurację elektronową stanu podstawowego każdego pierwiastka można otrzymać, umieszczając elektrony na orbitalach atomowych w kolejności wzrastającej energii aż do osiągnięcia liczby Z elektronów na atom. Ten sposób postępowania nazywany jest **zasadą rozbudowy powłok elektronowych** (niem. *Aufbauprinzip* – ‘zasada budowy’). Kolejność obsadzania orbitali jest zazwyczaj następująca:



Zadania do wykonania

1. Zapoznaj się obsługą programu FDA oraz budową pliku wejściowego i wyjściowego.
2. Zbuduj atom X dodając kolejno po jednym elektronie. Dla każdego stopnia jonizacji oblicz energię całkowitą układu w konfiguracji zgodnej z regułami zabudowy oraz dla możliwie prawdopodobnej konfiguracji alternatywnej. Wyniki ujmij w tabeli. ②
3. Uzyskane wyniki przedstaw też na wykresie energii w funkcji liczby elektronów posiadanych przez układ. Wyniki dla konfiguracji zgodnych i niezgodnych z regułami zabudowy oznacz na wykresie w odmienny sposób. ②
4. Przeprowadź dyskusję otrzymanych wyników. ②

Ćwiczenie 2

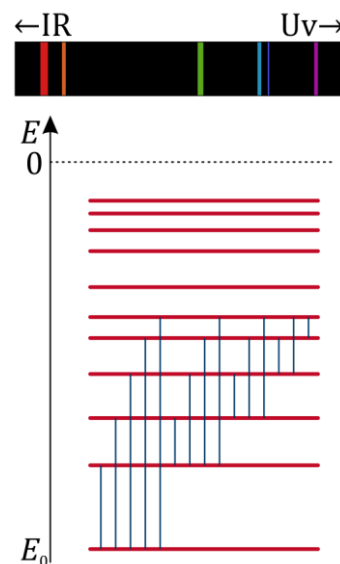
Wyznaczanie energii wzbudzeń elektronowych

Oprócz układu okresowego pierwiastków można za pomocą orbitali atomowych wytłumaczyć i usystematyzować drugi bardzo ważny zespół faktów doświadczalnych, a mianowicie ogromny materiał dotyczący widm atomowych.

Jak wiadomo emisyjne i absorpcyjne widma atomowe są widmami liniowymi, składającymi się z poszczególnych prążków przy określonej długości fali, a zatem o określonej częstotliwości. Każdy z nich odpowiada określonemu kwantowi energii $h\nu$. Zgodnie z wnioskami płynącymi z mechaniki kwantowej, a mianowicie z istnieniem kwantowanych poziomów energii w atomie, każdy taki kwant odpowiada przejściu atomu z jakiegoś określonego poziomu energetycznego E_2 na niższy, również określony poziom energetyczny E_1 .

Różnica energii ΔE w obu tych stanach atomu wyemitowana zostaje w postaci kwantu światła o takiej częstotliwości ν , że:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



Zadania do wykonania

1. Metodą prób i błędów wyznacz energie dziesięciu prawdopodobnie nisko energetycznych stanów wzbudzonych atomu X. ②
2. Wyniki przedstaw na osi energii w postaci pionowego diagramu. ②
3. Dla pięciu najniższych energetycznych stanów wzbudzonych oraz stanu podstawowego oblicz wszystkie możliwe energie przejść (jest ich 15). ②
4. Dokonaj symulacji widma absorpcyjnego/emisyjnego przeliczając otrzymane energie przejść na długości fali w nm i nanosząc te wartości na poziomy wykres. ②
5. Opisz jak zmienia się średnia odległość elektronów od jądra $\langle r \rangle$ dla poszczególnych poziomów energetycznych w procesie wzbudzenia. ②
6. Wyniki porównaj z danymi doświadczalnymi dotyczącymi pasm absorpcji/emisji² i przeprowadź dyskusję otrzymanych wyników. ②

² Np. ze strony www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database.

Ćwiczenie 3

Wyznaczanie energii jonizacji

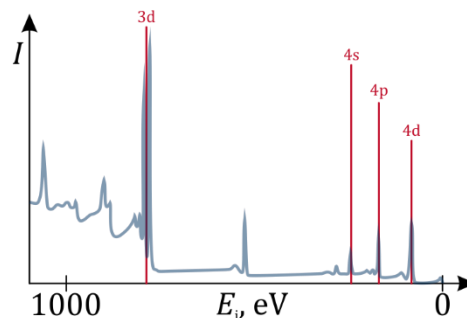
Znakomitą potwierdzeniem koncepcji poziomów energetycznych jest widmo fotoelektronów. Podstawą tej spektroskopii jest efekt fotoelektryczny. Widmo rejestruje się, napromieniowując monochromatyczną wiązką fotonów o dużej energii daną substancję w fazie gazowej (np. helowa lampa wyładowcza: 58,4 nm, przejście $1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$). Nadmiar energii fotonu transformuje się w energię kinetyczną elektronu (E_k):

$$E_k = h\nu - E_i$$

gdzie: $h\nu$ – energia fotonu, E_i – energia jonizacji.

Wybite fotoelektrony zlicza się w funkcji ich energii kinetycznej, którą przelicza się na energię jonizacji ($h\nu$ jest wartością znaną). Powstały obraz nazywa się widmem fotoelektronów.

Światło o długości fali 58,4 nm odpowiada energii fotonów 21,2 eV, a więc może zjonizować jedynie elektrony o energii mniejszej. Przy energii większej (np. promieniowanie rentgenowskie $\text{CrK}\alpha$, 5414,7 eV) można zjonizować elektrony również z niższych powłok – otrzymujemy wtedy widma XPS (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).



Zgodnie z twierdzeniem Koopmansa wartości własne orbitali (ε) dla danego poziomu energetycznego (n) wzięte z przeciwnym znakiem są bliskie potencjałom jonizacji (E_i):

$$-\varepsilon_n \cong E_{i,n}$$

Niewielka różnica stanowi energię relaksacji (E_R) układu po usunięciu elektronu:

$$E_{R,n} = -\varepsilon_n - E_{i,n}$$

Zadania do wykonania

1. Porównaj wyliczone wartości własne orbitali atomu X z energią fotonów helowej lampy wyładowczej oraz promieniowania rentgenowskiego $\text{CrK}\alpha$. Określ ile pasm można się spodziewać w każdym z tych widm fotoelektronowych dla atomu X. ②
2. Oblicz energie całkowite wszystkich możliwych kationów X^+ usuwając każdorazowo elektron z innego poziomu energetycznego. Odpowiednie potencjały jonizacji oblicz odejmując od uzyskanych wartości energię stanu podstawowego. ②
3. Dokonaj graficznej symulacji widma fotoelektronowego. Na poziomy diagram nanieś energie (w elektronowoltach) uzyskane dwiema metodami (w punkcie 1 i 2). Serie oznacz w odmienny sposób. ②
4. Z różnicy wartości otrzymanych w punkcie 1 i 2 oblicz energie relaksacji układu podczas odpowiednich jonizacji. ②
5. Odszukaj w literaturze jak największą liczbę eksperymentalnych położenia pasm w widmie XPS dla atomu X i przeprowadź dyskusję otrzymanych wyników³. ②

³ Np. na stronie xpssimplified.com.

Ćwiczenie 4

Wyznaczanie elektroujemności Mullikena i twardości Pearsona

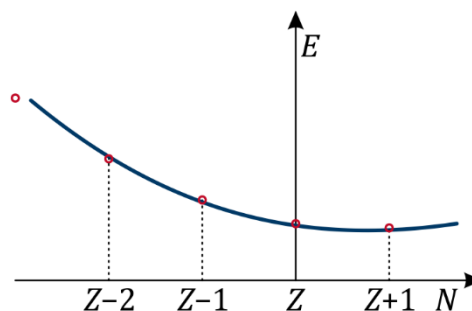
Jeśli wykonamy wykres energii atomu w funkcji posiadanych przezeń elektronów, to przekonamy się, że w pobliżu $N = Z$ zależność taka jest w przybliżeniu kwadratowa.

Wartość pierwszej pochodnej powyższej funkcji w punkcie $N = Z$ stanowi tzw. potencjał chemiczny (μ). Mulliken zaproponował, że potencjał ten wzięty z przeciwnym znakiem może definiować elektroujemność (χ):

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_Z$$

Pearson zaproponował zdefiniowane w analogiczny sposób pojęcie twardości (η):

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z$$



Stosując zamiast pochodnej przybliżenie różnic skończonych możemy napisać:

$$\chi = \frac{E_i + |E_{ea}|}{2}$$

$$\eta = \frac{E_i - |E_{ea}|}{2}$$

gdzie: $E_i = E_{Z-1} - E_Z$ to energia jonizacji, a $E_{ea} = E_{Z+1} - E_Z$ to powinowactwo elektronowe (eV).

Zadania do wykonania

1. Oblicz energię całkowitą badanego atomu oraz jego jonów (X^{4+} , X^{3+} , X^{2+} , X^+ , X^0 , X^- , X^{2-}). Konfiguracje jonów dobierz tak, aby wynikowe energie były jak najniższe. Energie przeliczone na elektronowolty ujmij w tabeli. ②
2. Uzyskane energie nanieś na wykres w funkcji liczby elektronów. Metodą najmniejszych kwadratów znajdź równanie paraboli aproksymujące punkty z obliczeń w pobliżu $N = Z$ (wyklucz punkty wyraźnie odbiegające od trendu). ②
3. Oblicz elektroujemność i twardość atomu jako odpowiednie pochodne funkcji aproksymacyjnej w punkcie $N = Z$. ②
4. Na podstawie energii dla X^+ , X^0 , X^- wyznacz energię jonizacji i powinowactwo elektronowe, a następnie oblicz elektroujemność i twardość metodą różnic skończonych. ②
5. Przedyskutuj różnice pomiędzy dwiema metodami wyznaczania elektroujemności i twardości. W miarę możliwości porównaj otrzymane wyniki z danymi doświadczalnymi⁴. Do porównania elektroujemności ze skalą Paulinga możesz ponadto skorzystać z zależności⁵: ②

$$\chi_P = 0,322 \cdot \chi + 0,03$$

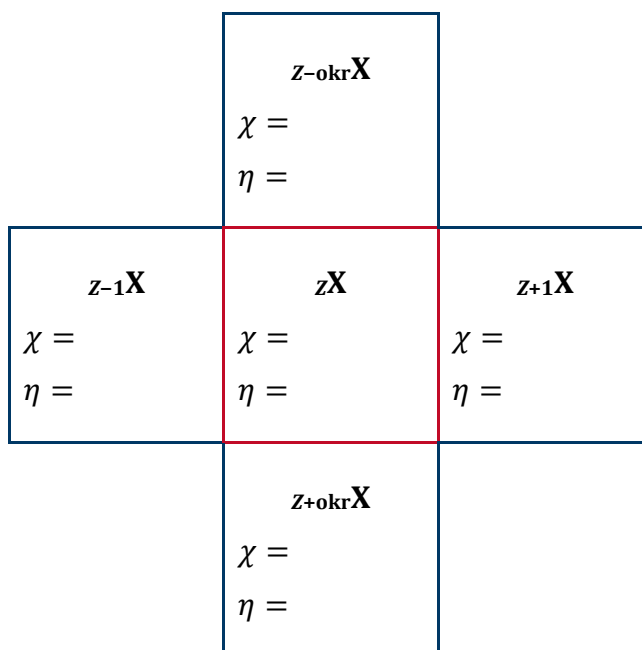
⁴ R. G. Parr, R. G. Pearson: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512–7516.

⁵ S. G. Bratsch: *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 34.

Ćwiczenie 5

Badanie zmienności elektroujemności oraz twardości w układzie okresowym

Teoria orbitali atomowych wraz z zakazem Pauliego wyjaśnia uporządkowanie pierwiastków w układzie okresowym oraz zmienność ich właściwości. W tym ćwiczeniu chcemy zbadać jak zmienia się elektroujemność Mullikena i twardość Pearsona w obrębie grupy i okresu dla najbliższych sąsiadów badanego atomu. Sprowadza się to do wypełnienia poniższego diagramu:



Zadania do wykonania

1. Wyznacz energie X^+ , X^0 , X^- dla atomów sąsiednich pierwiastków w układzie okresowym (pamiętaj o zmianie wartości parametrów Z i α w pliku wejściowym .inp). ②
2. Na podstawie otrzymanych wartości oblicz odpowiednie energie jonizacji oraz powinowactwa elektronowe. Energie przelicz na elektronowolty. ②
3. Metodą różnic skończonych wyznacz elektroujemność i twardość atomów sąsiednich pierwiastków (w eV). Wyniki przedstaw w postaci powyższego diagramu. ②
4. Przedyskutuj zmienność elektroujemności i twardości atomów w ramach grupy i okresu. ①

Ćwiczenie 6

Ładunek jądra i jego ekranowanie

Jak wykazał Slater, zachowanie elektronów w atomach wieloelektronowych można opisać w przybliżeniu posługując się orbitalami obliczonymi dla atomu wodoru pod warunkiem, że wprowadzi się do obliczeń skorygowaną wartość efektywnego ładunku jądra $Z^* = Z - \sigma$. Energię orbitalną danego elektronu wyraża wówczas skorygowany wzór (będący wzorem ścisłym dla atomu wodoru):

$$E = -\frac{Z^{*2}m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -13,6 \left(\frac{Z - \sigma}{n} \right)^2 [\text{eV}]$$

Slater podał empiryczne reguły pozwalające na obliczenie stałej ekranowania σ wyrażającej różnicę pomiędzy wartościami Z i Z^* . Dla przeprowadzenia takiego obliczenia zapisujemy najpierw konfigurację elektronową danego atomu przy zachowaniu następujących ugrupowań orbitali i ich kolejności:

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) ...

Obliczając stałą σ dla elektronu ns lub np przyjmujemy, że:

1. Elektrony położone w ugrupowaniach w prawo od ugrupowania (ns, np) nie wnoszą żadnego udziału do stałej.
2. Pozostałe elektrony w ugrupowaniu (ns, np) wnoszą udział w wysokości 0,35; wyjątek stanowią elektrony 1s wnoszące udział 0,30.
3. Każdy z elektronów w powłoce ($n - 1$) wnosi udział 0,85.
4. Każdy z elektronów w powłoce ($n - 2$) i w powłokach położonych jeszcze bliżej jądra wnosi udział 1,00.

Obliczenie stałej ekranowania dla elektronów nd i nf następuje w taki sam sposób, z tą jednak różnicą, że udział każdego z elektronów należących do wszystkich ugrupowań w lewo od nd lub nf liczy się jako równy 1,00.

Zadania do wykonania

1. Wyznacz metodą Slatera energie poziomów energetycznych w atomie X i porównaj je z wartościami obliczonymi w programie FDA. Wyniki ujmij w tabeli. ②
2. Korzystając z danych wynikowych zawartych w pliku .dmp stwórz wykres ilustrujący rozkłady gęstości elektronowej $r^2 R^2$ w funkcji r dla poszczególnych orbitali. ②
3. Przeprowadź dyskusję otrzymanych wyników. ①

