

\*MOCh\*

24/IV/2014

①

Mate: zväčšujúci  
 FA! polara nodata

→ Inak sa píše a vstupuje do (Matriky)

5. Využitie veta a CI-dokazanie

→ Matrika elementu CI (konfig. situácie)

$$\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

↑  
 ale delenie  
 slabej (mali)  
 jednod. VF)  
 ( $H_{ij}$ )  
 veľ. element

pro ZS i etc. star

co mají spoločnýho?

zapíma našu velkost jakej vod. chvate,  
 jstli jsm mali m. nulov!

Kterú matriku elementu jsm ukramme a ktorú sa odobchme?

$$\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

prostor. časť VF  
 (.)  $\otimes$  spin  
 spinová časť

dečo delenie

neobavuje  
 spin  
 (reprezent. ra  
 spin. časť, puse)  
 ra prostor. č.  
 $\Rightarrow \hat{H} = \text{const.}$

$$\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_{i, \text{space}} \cdot \Phi_{i, \text{spin}} | \hat{H} | \Phi_{j, \text{space}} \cdot \Phi_{j, \text{spin}} \rangle$$

$$= \langle \Phi_{i, \text{space}} | \hat{H} | \Phi_{j, \text{space}} \rangle \cdot \langle \Phi_{i, \text{spin}} | \Phi_{j, \text{spin}} \rangle$$

keďže  $\Phi_{i,j}$   
 celkom, aby to bylo vlastne funkce operacie  
 $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2$

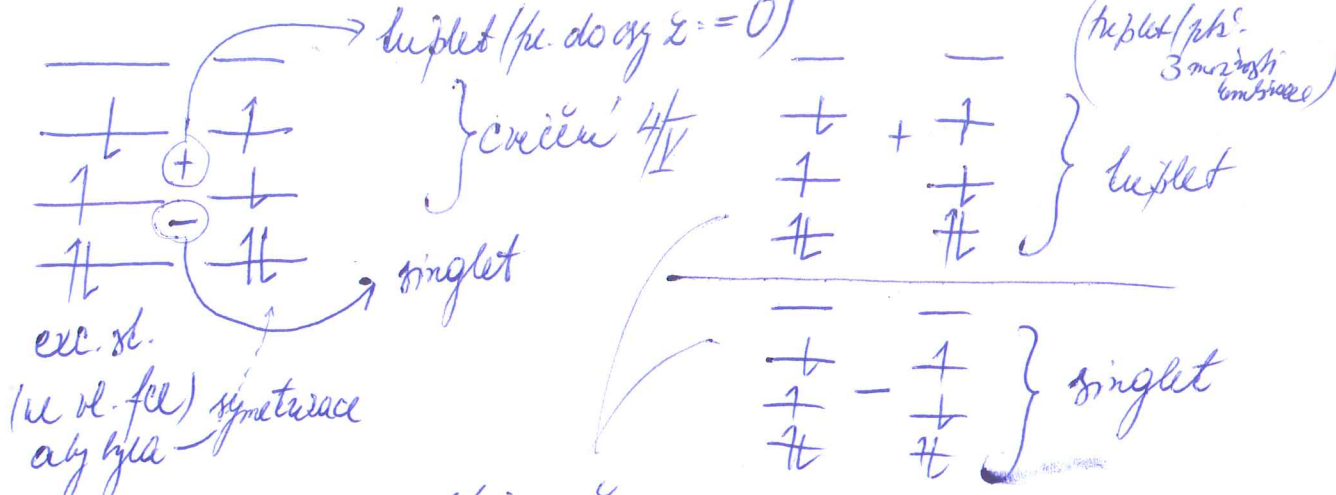
vybran: prečun spin. fei  
 $= 1$   
 $= 0$   
 ľavý spin

exc.  
 $1/2 + 1/2 = 1$   
 $2 \cdot 1 + 1 = 3$

—  
 —  
 1/2  
 1/2  
 ZS - singlet

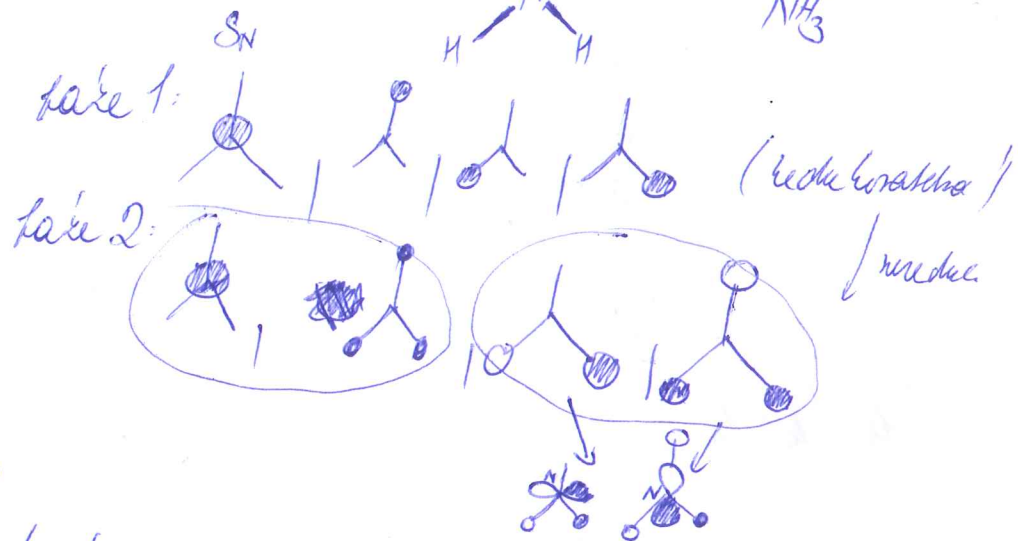
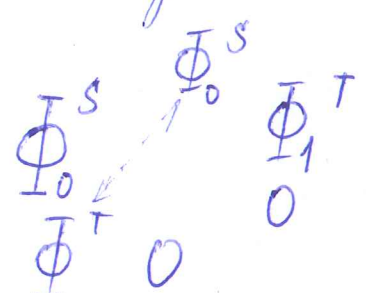
spinová multiplika  
 spalnýe  
 $2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$  (singlet)

1/2 1/2  
 1/2 1/2  
 $\Rightarrow$  triplet (celný spin)  
 prímé do osy  $S_z = +1$   
 $-1$



spirová  
 přizpůsobení  
 Lombrace (analogue symetrie p.p. kombinace)  
 (SAC)  
NH3

a) singlet situace pouze  
 x singlet



b) aditivnost prostorových  
 částí: Brillouinův teorém

Brillouinův teorém: všechny dělení mají  
 všechny val. e., u. n  
 větší počet excitovaných stavů od z. s.  
 u p. s. p. r. a. j. (=0)  
 všechny dělení mají  
 u. n. větší počet  
 excitovaných stavů od z. s.  
 u p. s. p. r. a. j. (=0)

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{\text{singly}} \rangle$$

(HF) Slater det.  
 u. n. větší počet  
 excitovaných stavů od z. s.  
 u p. s. p. r. a. j. (=0)

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

je záporná, aby bylo jasné, že  
 stabilnější  
 nemá 2. příklad

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{\text{double}} \rangle = \text{význam přispěvů}$$

u kombinací dvojic ( $E_{\text{corr}}$ )

? Objem se udele jednoduše rovnice v CI matici



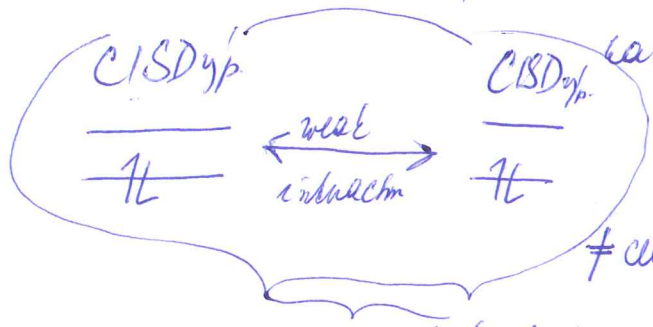
\*MOCCh\*

③  
27/IV/

| $\langle \Phi_i   \hat{H}   \Phi_j \rangle$ | $\Phi_0$        | $\Phi_{\text{single}}$ | $\Phi_{\text{double}}$ | $\Phi_{\text{triple}}$ |
|---|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\Phi_0$                                    | $E_{\text{HF}}$ | 0                      | !                      |                        |
| $\Phi_{\text{sing}}$                        | 0               |                        | !                      |                        |
| $\Phi_{\text{d}}$                           | !               | !                      |                        |                        |
| $\Phi_{\text{t}}$                           |                 |                        |                        |                        |

(M<sup>6</sup>)  
n...kaze)

Opis jiných CI metod:  
(Zjednodušená CI metody (truncated))  
CID ... obs. dvojité excitace  
CISD ... obs. dvojité-jednoduché excitace  
CISDT (M<sup>8</sup>)  
CISDTQ (M<sup>10</sup>)



zakázat se vypracovat jak ude bude

CISD zp. (cella)

≠ celku

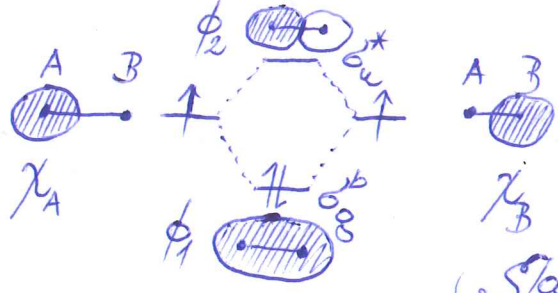
metoda není ter. invariantní:  
(uprosuje, s. uzavře jako podjednotky reálné systémy)  
číslo: metody CC (coupled clusters) jsou ter. invariant.  
CCSD ... spělka)

CISD ... je ter. invariantní

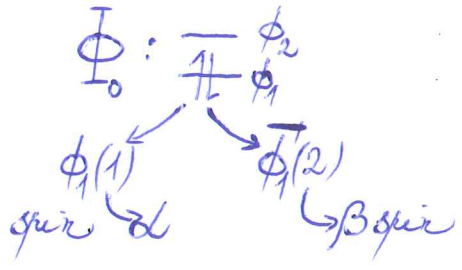
$$E \geq E_{\text{přesná}}^{\text{min}}$$

VI) Ilustrace, jak CI započítává elektronovou korelaci & RHF disociační problém

molekula H<sub>2</sub>



Slater's detern. ZS



$$\Phi_0 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix}$$

singlet





\*MOCh\*

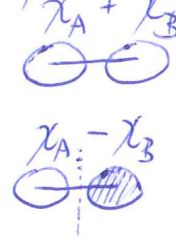
H rezánie' ra spira! spirove' částe' irlegrují zplášt' (HF metoda)

27/11/1414

prostor. část:  $\Phi_0, \text{space} = (\chi_A(1) + \chi_B(1)) \cdot (\chi_A(2) + \chi_B(2)) =$

$\chi_A + \chi_B$

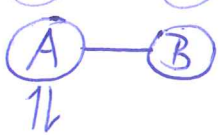
$\Phi_1, \text{space} = (\chi_A(1) - \chi_B(1)) (\chi_A(2) - \chi_B(2)) =$



$= \underbrace{\chi_A(1)\chi_A(2)}_{\text{iontový}} + \underbrace{\chi_A(1)\chi_B(2)}_{\text{konakterní}} + \underbrace{\chi_B(1)\chi_A(2)}_{\text{konakterní}} + \underbrace{\chi_B(1)\chi_B(2)}_{\text{iontový člen}}$

$= \underbrace{\chi_A(1)\chi_A(2)}_{\text{iontový člen}} - \underbrace{\chi_A(1)\chi_B(2)}_{\text{konakterní}} - \underbrace{\chi_B(1)\chi_A(2)}_{\text{konakterní}} + \underbrace{\chi_B(1)\chi_B(2)}_{\text{iontový člen}}$

(2e na jadrón jádře)



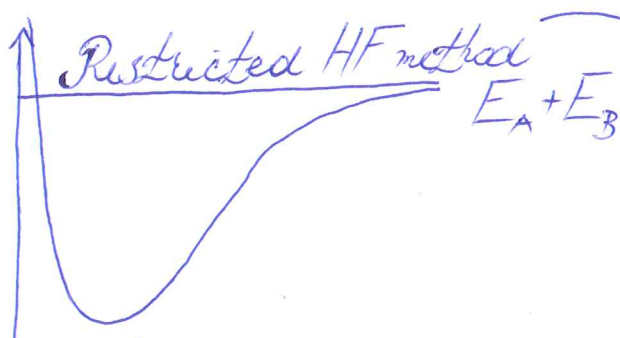
$\Psi_{CI} = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1$

$\Psi_{CI} = c_0 (2 \times \text{iontový} + 2 \times \text{konakterní}) + c_1 (2 \times \text{iontový} - 2 \times \text{konakterní}) =$

$= \text{iontový} (2c_0 + 2c_1) + \text{konakterní} (2c_0 - 2c_1)$

$\Phi =$  50% iont.  
50% konakterní

(HF)  $\rightarrow$  2e v 1 orbitálu, ale problém, že si garajej' a CI dovolín exc. obor do protiraz a díky uzlové



iont. se umístí konakterní

50% H · H (homolytické)

50% :H H<sup>+</sup> (heterolyt.)

+H H:

CI: koef. závisí na  
rozjádře zplášt'

Spát' ra' dis. HF limita: 1) energi' roztažení' vazeb je vysoká  $\Rightarrow E_a$  vysoké

2) energii koste puzis prudce

(PES)  
→ minimum na kuzce rastare bezy => HF delky razeb  
puzis kratke

3) Kuzost kuzky PES puzis 'ysoke' => vibracni frekvence puzis  
SE => vize frekvence ysoke'

4) VF moc iortove => puzeriu dip. rezerte