

C9930, 9. lekce, 11. 5. 2020

# Slaterovy determinanty a Hartree-Fockova metoda SCF

*Doplnění k videu a DÚ*

Lowe, Quantum Chemistry, Kapitoly 5 a 11:

5-3, 5-4, 11-3, 11-5, 11-6

*Tato prezentace byla vytvořena po nahrání přednáškového videa k dvojímu účelu:*

1. Vyjasnění několika přednáškových bodů, které se mi zpětně jeví jako nedovysvětlené nebo utrpěly přeřeknutími.
2. Zadání procvičovacích úloh na doma popř. ke konzultačnímu řešení ve středu 13. 5.

## 1.1 Přeřeknutí resp. chybějící stříšky u Coulombova operátoru a výměnného operátoru, snímky 9-12

- Hartreeho operátor obsahuje operátor kinetické energie, operátor přitahování jádrem a tzv. Coulombův **operátor** (několikrát **chybně nazván integrálem**).
- Fockův operátor obsahuje totéž co Hartreeho operátor a navíc tzv. výměnný **operátor** (**nikoli integrál**).
- U obou operátorů jsem myslím **stříšky doplňovala až později během výkladu** (video ještě nevidím).

## 1.2 Přeřeknutí u Coulombova integrálu a výměnného integrálu, snímky 15-19

- Od chvíle, kdy hovoříme nikoli o rovnicích k hledání orbitalů (to byly snímky 9-12), ale již o **energiích počítaných pro výsledné orbitaly** (snímky 14-19), pracujeme se vztahy integrované přes souřadnice obou elektronů.
- V příspěvcích k energii pak vystupuje **Coulombův integrál  $J_{ij}$**  a **výměnný integrál  $K_{ij}$** . Nemají stříšku a jsou rovny konkrétním číslům (nikoli operátorovým předpisům).

## 1.3 Nedovysvětlení vztahu 11-14 na snímku 15

*Abstraktní vztah 11-14 jsem se snažila „zprůhlednit“ na příkladu atomu „He, ale vysvětlení jsem nedokázala do konce. Doplňuji níže.*

- *Dle výkladu u snímku 12 „působí výměnný operátor  $\hat{K}_j$  pouze na elektrony se stejným spinem“.*
- ***Tím je míněno, že výměnný integrál z něj vypočtený je nulový, neboť do něj zahrnujeme i spinové funkce, které integrál pro různé spiny „vynulují“***

- Vztah 11-14 a související definice na snímku 16 jsou ovšem formulovány tak, že se integruje pouze přes prostorovou část orbitalů a spiny se opomíjejí.
- Tím pádem se i pro atom  ${}_2\text{He}$  při aplikaci vztahu 11-14, kde  $j = 1$  ( ${}_2\text{He}$  má jeden dvojně obsazený AO) objeví jedenkrát integrál  $K_{11}$  (ačkoli nečekáme žádnou výměnu) a integrál  $J_{11}$  se objeví dvakrát (ačkoli čekáme pouze jednu repulzi dvou  $e^-$ )

- Vtip je v tom, že  $K_{11}$  a  $J_{11}$  se přesně odečtou.
- Tj. nefyzikální Coulombovská self-repulze elektronu se sebou samým (započtená v nadbytečném  $J_{11}$ ) se kompenzuje jedním  $K_{11}$  přidaným „navíc.“
- Coulombův integrál se zde přesně rovná výměnnému integrálu, protože měníme jeden orbital ( $1s$ ) se zcela stejným ( $1s$ ).

## Poznámka: Důvod umělého přidávání

$-K_{ij}$  a  $+J_{ij}$  do vztahu 11-4

- Výše popsané přidání selfrepulze ( $+J_{ij}$ ) odečtené nadbytečnou výměnou ( $-K_{ij}$ ) se v rovnicích zavádí proto, aby šla sumace stručně zapsat přes sadu  $j$  dvojně obsazených orbitalů.
- Vztah 11-4 ovšem díky tomu platí pouze pro tzv. closed-shell systémy (tj. ty bez nepárových  $e^-$ )!



## 2.1 Cvičení 11.5./1

(Slaterův determinant a antisymetrie, formulováno též ve videu)

- Zapište Slaterův determinant pro atom  ${}_{3}\text{Li}$  ve tvaru Lowe/(5-38), tj. s rozepsáním prostorové i spinové části orbitalu pro každý elektron.
- Dle vlastní volby přehodíte pořadí dvou elektronů a rozepsáním determinantu ukažte, že Slaterův determinant se v důsledku toho pouze vynásobí číslem -1.

## 2.2 Cvičení 11.5./2

(Orbitální celková energie pro atom  ${}_4\text{Be}$ , započato v přednášce)

- Konkretizujte vztah 11-14 pro atom  ${}_4\text{Be}$  v základním stavu ( $1s^2 2s^2$ ) takto:
- Vyjádřete  $\Psi$  pro  $\Psi = 1s$ : Dosadte v 11-14 za  $\phi_i$ , sumaci přes  $\mu$  převedte na jediný člen a vypište všechny členy sumace přes  $j$ .
- Z těchto členů pak ponechte pouze ty, které odpovídají reálným interakcím (neodečtou se navzájem). Ve výsledném vztahu označte členy kinetické energie, přitahování jádrem a odpuzování elektronů.
- Totéž provedte pro  $\Psi$  a  $\Psi = 2s$ .

- Nyní určete součet orbitálních energií

$$\sum 2\varepsilon_i = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$$

- Dále určete fyzikální úvahou, které členy a kolikrát jsou přítomny ve vyjádření skutečné celkové energie systému,  $E_{\text{TOT}}$ .
- Jak se liší  $E_{\text{TOT}}$  od součtu orbitálních energií?