

Hartreeho metoda SCF

$\hat{H}(1,2)$ \hat{H}_{approx} atom He

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \cancel{\frac{1}{r_{12}}}$$

$\phi_i(1)$ He^+

$\phi_j(2)$ He^+

součin: $\phi_i(1) \cdot \phi_j(2)$
(minim)

neut. vl. fce \hat{H}
je vl. fce \hat{H}_{approx}

aproximace
NEINTERAG.
 e^-

$\underbrace{\phi_i(1) \cdot \phi_j(2)}_{\text{součin}} \dots$ chyby v energii: ?

He $1s^2$

E_{approx}

(pro \hat{H}_{approx}

$$\approx \underbrace{1s(1)}_{\epsilon_{1s}} \underbrace{\overline{1s(2)}}_{\epsilon_{1s}}$$

$$\epsilon_{1s_{\text{He}^+}} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \text{ (a. u.)} =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{2^2}{1^2} = \underline{2 \text{ a.u.}}$$

(iont He^+)

$$E_{\text{approx}} = \epsilon_{1s_{\text{He}^+}} + \epsilon_{1s_{\text{He}^+}} = 2 \text{ a.u.} + 2 \text{ a.u.} = 4 \text{ a.u.} = \boxed{-108.84 \text{ eV}}$$

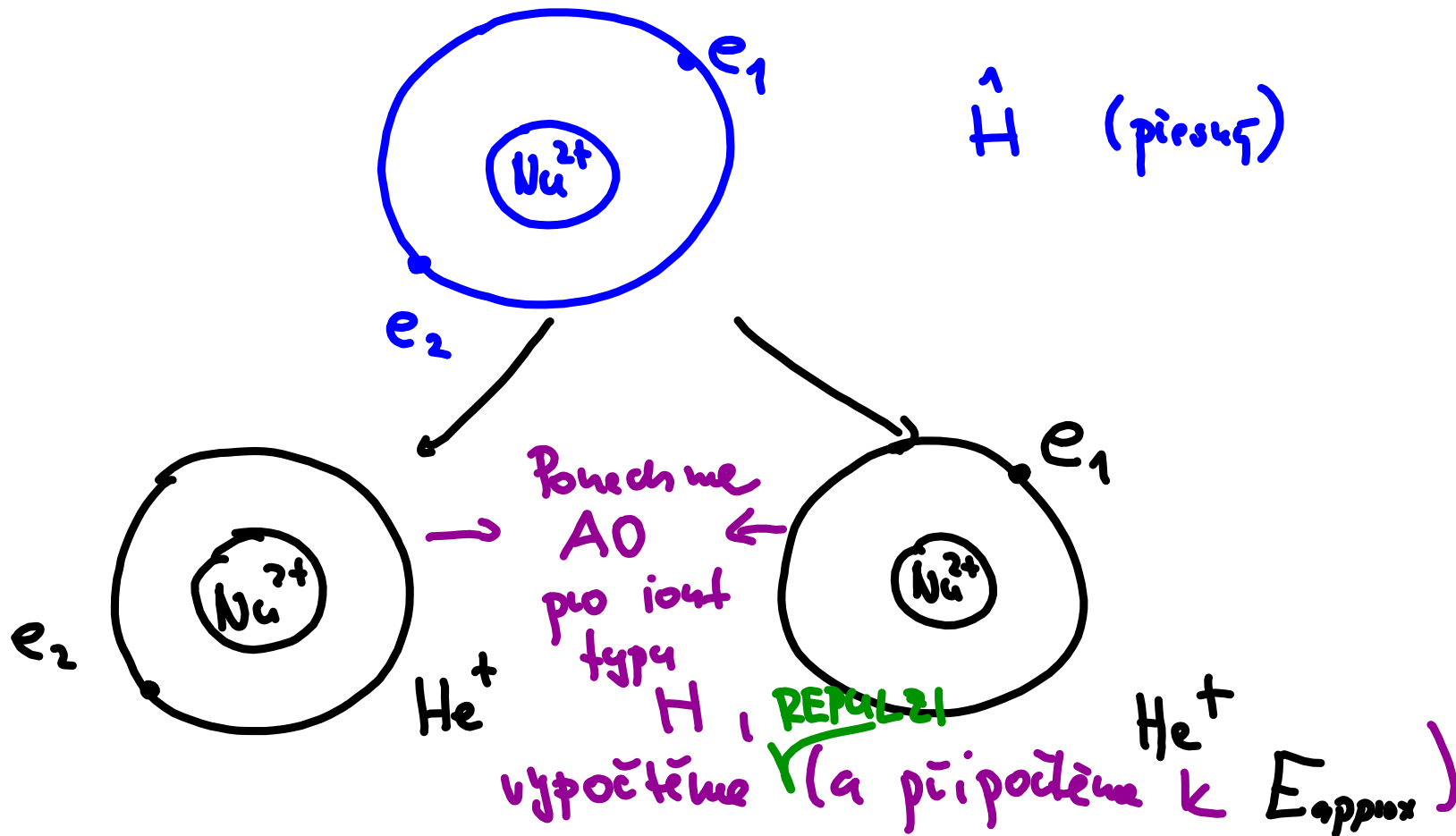
$$E_{\text{exp}} = -79.0143 \text{ eV}$$



Jak ji uvést?

Součet ionizačních energií $I_1 + \bar{I}_2$
a obvrácením znaménka.
(Minule cvičení pro Li)

E_{approx} je příliš nízká.



Výide $E_{\text{"polovič"}} = -74.83 \text{ eV}$

Ale AO jsou vhodné relaxovat ^{jak uchat} nebo AO relaxovat?

prítomnost 2. elektronu

↓
Chyba v nábojových hustotách
(příliš velké a jádra)

He $1s^2 \dots$ \hat{H}_{approx}

Lowe (5-55)

$\frac{2s}{\bar{2s}}$ $\frac{2p_x}{\bar{2p_x}}$ $\frac{2p_y}{\bar{2p_y}}$ $\frac{2p_z}{\bar{2p_z}}$

$$1s = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \exp(-2r_1)$$

$$\bar{1s} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \exp(-2r_2)$$

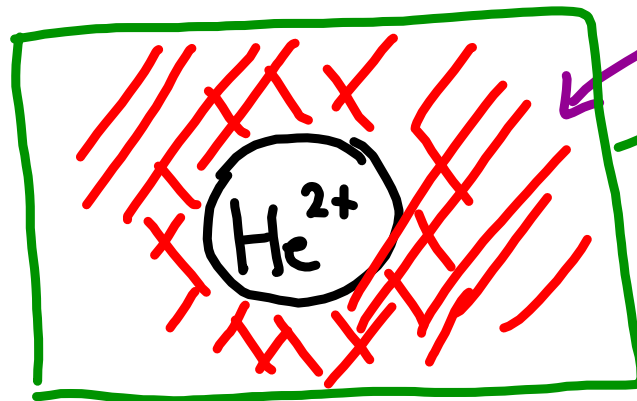
$$VF_{\text{approx}}(1,2) =$$

$$= 1s(1) \bar{1s}(2) = \underbrace{\sqrt{\frac{8}{\pi}} \exp(-2r_1)}_{\delta=0} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \exp(-2r_2)$$

$$\xi = z - \delta = z = 2$$

Opravíme VF elektronu 1, tj. $1s(1)$
 na přítomnost elektronu 2 v časově
zprůměrované distribuci.

AO
 pro el. 1
 $1s(2)$



Použiji jako
 $\hat{V}(r_1)$
 do zprůměrovaného \hat{H}
 pro el. 1.

↳ VF umocním na druhou

$$[1s(2)]^2$$

Vyřešim SR pro el. 1 a získám ^{"zeta"}
 opravěný at. obs. pro el. 1 : $1s'(1) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \exp^{-\xi r}$

Schizofrenie :

el. 1

el. 2

vypočet ξ :

VARIACNÍ

METODA

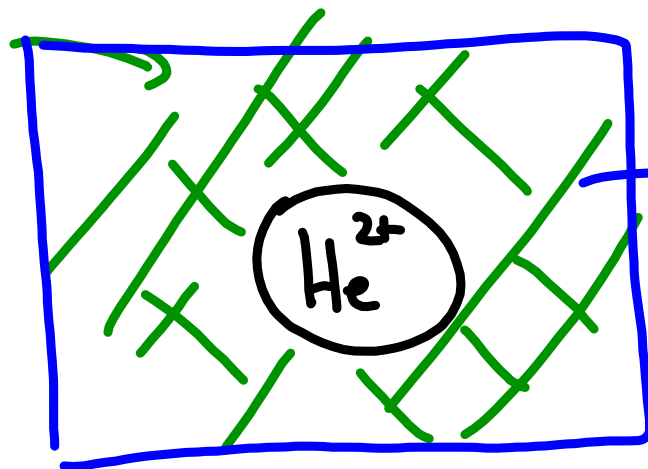
$1s'(1)$

$\overline{1s}(2)$

DIFÚZNĚJŠÍ
 $\xi < 0$

KONTRAHOVANĚJŠÍ
 $\xi = 2$

$[1s|1s]^2$



Potenciál
 $V(r_2)$

pro el. 2

Schr. rovnice

$$\bar{1s}(2) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp(-\zeta r)$$

$\zeta < 2$
el. 1

optim. pro ζ

$\neq \zeta$
vidět

optimalizováno pro "hustý" ne-realistický el. 2

$$\underbrace{1s'(1)}_{\text{red}} \neq \underbrace{\bar{1s}'(2)}_{\text{blue}}$$

optimal. el 1

v distribuci

el. 2 dané $\bar{1s}(2)$

optimalizace el 2

v distribuci

el. 1 dané $1s'(1)$

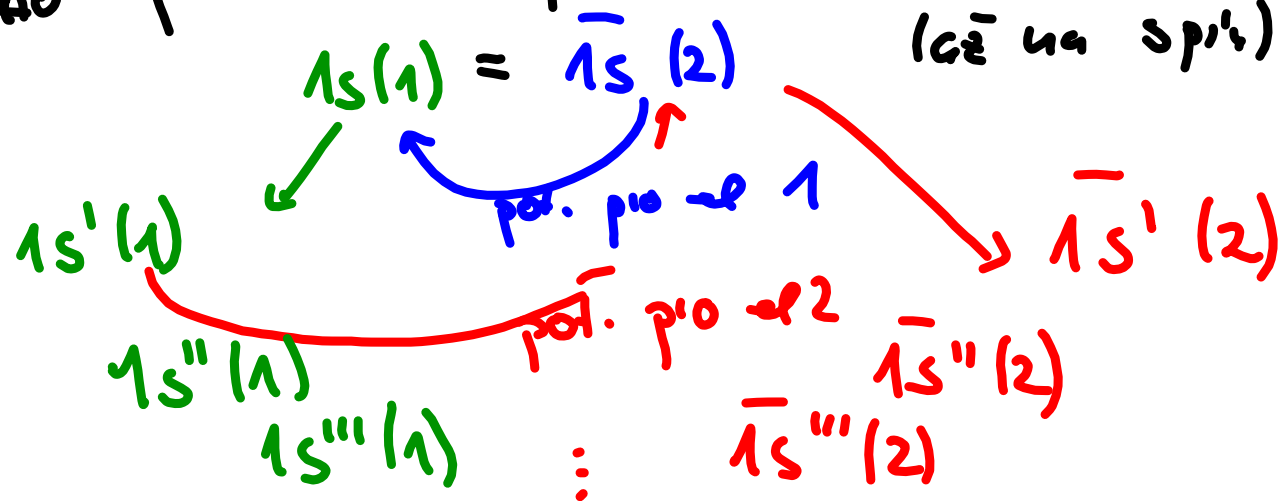


Nejsou tzv. konzistentní

Znovu přeoptimalizuj el. 1 v "čerstvém
poví" el. 2, daném $1s'(2)$, získám $1s''(1)$

Znovu probl. el. 2, získám $\bar{1s}''(2)$.

Hartree : pro "rozumné" startovní orbitály
tato procedura postupně zkonverguje
(až na spis)



$$VF \text{ pro } 1 \text{ je } 1s^{(1, \dots, 1)} (1) = 1s^{(1, \dots, 1)} (2)$$

optimalni zocina
 v poi danem aktuelni
 VF pro el 2

↓
 ziskuli jsue tzv.
 SELFKONZISTENTNI
 POLE :

VF pro el 2
 je optimal.

v poi danem
aktuelni VF pro el 1

$$1s^{(1, \dots, 1)} (2) = 1s^{(1, \dots, 1)} (2)$$

=
PRINCIP 120. HARTREEHO METODY
SELFKONZISTENTNÍHO POLE.

koue 7/5/2020

očekávejte e mail (do Po vāna)
ohledně úloh pro násled. cvičení
(st 13/5).