

5.2. Jednoduché součiny a elektronová výměnná symetrie

Po proběhnutí n cyklů pro He dostaneme:

$$\Psi(1,2) = \underbrace{1s}_{\text{Hartree}}(1) \cdot \overline{1s}(2)$$

\downarrow \downarrow
 el. 1 el. 2 $m\bar{a}$ spin β
 $m\bar{a}$ spin α

$$\Psi_{\text{Hartree}}(1,2) = 1s^{\tilde{w}}(1) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(2) \quad \text{Je antisymetr.?}$$

$$\Psi_{\text{Hartree}}(2,1) = 1s^{\tilde{w}}(2) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(1) \neq -\Psi_{\text{Hartree}}(1,2)$$

$$\Psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1s^{\tilde{w}}(1) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(2) - 1s^{\tilde{w}}(2) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(1) \right]$$

↓
ANTISYMETRICKÁ

$$\Psi_a(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1s^{\tilde{w}}(2) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(1) - 1s^{\tilde{w}}(1) \cdot \bar{1}s^{\tilde{w}}(2) \right]$$

5-4 Slaterovy determinanty a Metoda

Hartree-Fock SCF

Zápis AS VF pro složitější atomy / molekuly?

J. C. Slater; (1901-1976) Determinant má tu vlastnost,
že při přehození 2 řádků nebo 2 sloupců
mění znaménko.

$$\Psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s^v(1) & 1s^w(2) \\ \bar{1}s^w(1) & \bar{1}s^v(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[+1s^v(1) \cdot \bar{1}s^w(2) - \bar{1}s^w(1) \cdot 1s^v(2) \right]$$

* $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ pro n elektronů



$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) \\ \bar{1}s(1) & \bar{1}s(2) & \bar{1}s(3) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) \end{vmatrix}$$

1. cvičení / 11.5.

Ukažte, že Ψ_a pro ${}^3\text{Li}$ je skutečně antisymetrická vůči výměně Vámi zvolené dvojice elektronů.

Hartreeho metoda SEF \checkmark \rightarrow Hartree součin

Slatevů determinant \rightarrow opava symetrie

Vladimir A. Fock \rightarrow Rovnice pro „Hartreeho
(1898 - 1974)

Prof. sov: St. Petersburg
↓
Leningrad

orbitaly se zohlední
antisymetrie

Li Hartree SCF

$$\Psi_{\text{Hartree}}(1,2,3) =$$

$$1s(1) \bar{1}s(2) 2s(3)$$

elektrony NAPEVNO v AO



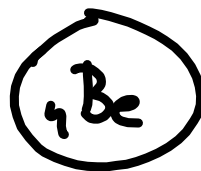
Li HF-SCF

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{3!}} [1s(1) \bar{1}s(2) 2s(3) + 1s(2) \cdot \bar{1}s(3) \cdot 2s(1) + \dots - \dots]$$

elektrony "STĚHUJEME" mezi AO



Jak se projeví v vlnicích pro AO
A V ORBITÁLNÍCH ENERGIÍCH?

Hartreeho rovnice

$$\hat{H} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

↓

Hartreeho operátor

$$\hat{H}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{n=1}^4 \frac{1}{r_{n1}} + \sum_{j=2}^4 \hat{J}_j$$

↓
Coulombův op.

Hartree-Fockovy rovnice

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (11-6)$$

↓

Fockův operátor

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{n=1}^4 \frac{1}{r_{n1}} + \sum_{j=2}^4 \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (11-7)$$

abecvár 2,3,4

$$j_j = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2$$

↓
2,3,4

hustota el. 2

(11-8) : Platě pro Hartree : HF.

Výsledek působení $\hat{J}_{1s}(2)$ na $1s(1)$:

$$\hat{J}_{1s}(2) 1s(1) = \left[\int \bar{1s}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \bar{1s}(2) d\tau_2 \right] 1s(1)$$

význam



Výsledek působení $\hat{j}_{2s}(2)$ na os. $1s(1)$

$$\hat{j}_{2s}(2) 1s(1) = \left[\int 2s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 2s(2) d\tau_2 \right] 1s(1)$$

výsledkem



Hartree

konverze (11-9)

\hat{K}_{2s}

$$1s(1) = \left[\int 2s^*(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(2) d\tau_2 \right] 2s(1)$$

↳
voždě
víci
Coulombou
operátor.

Výměnný
operátor

tzv.
výměnná

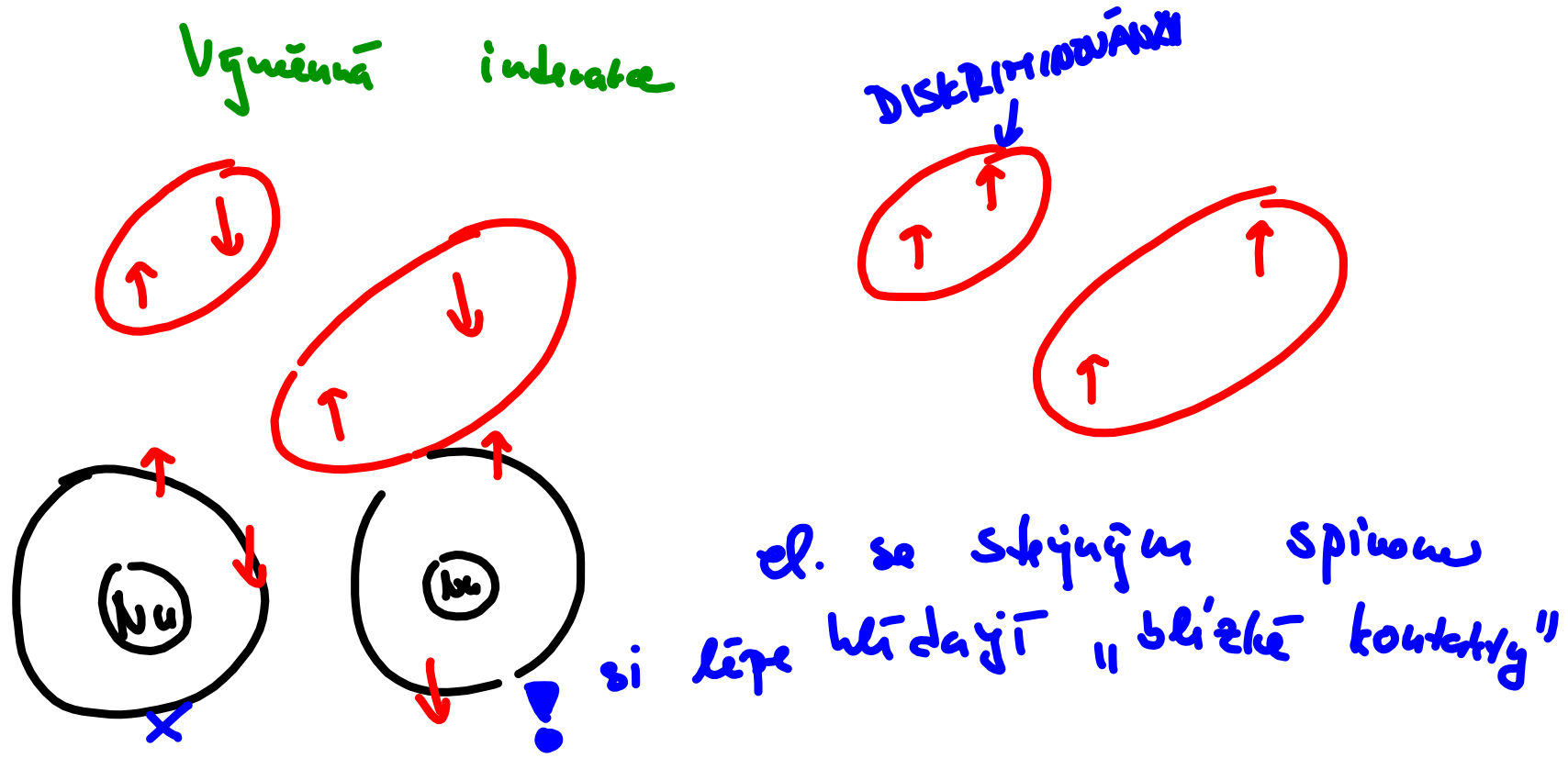
invariance



zeslabení
repulze

el. $1r$ a $2r$

díky tomu, že mají stejný spin



Výpočet orbitálních energií :

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\phi_i^* \hat{F} \phi_i = \phi_i^* \varepsilon_i \phi_i$$

$$\int \phi_i^* \hat{F} \phi_i d\tilde{r} = \varepsilon_i \int \phi_i^* \phi_i d\tilde{r}$$

* je-li normovaný = 1

Zápis : $\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \epsilon_i$

- tzv. Diracova notace

dosadíme

(M-14) $-\frac{1}{2} \nabla_1^2$
(Kin. energie)

$-\frac{4}{r_{12}}$
(Pot. jader)

+ $\sum_{j=1}^2 (2J_{ij} - K_{ij})$
(Repulze e⁻)

Be :

2 dvojité
obs. AO

Def. nácl. sloupa

$J_{ij} \dots$ Coulombův INTEGRÁL

$$\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \iint \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \, d\tau_1 d\tau_2$$

(11-11)

$K_{ij} \dots$ výměnný INTEGRÁL

$$\langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \iint \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) \, d\tau_1 d\tau_2$$

(11-12)

11-6 Interpretace vlastních hodnot,
nalezených v metodě Hartree-Fock
(Löwe "LEAD-NO-SEF")

Kontaktní rovnice 11-14 pro at. He:

$$\hat{F} 1s = \epsilon_1 1s$$

ozn. I_1
 $I_1 = \epsilon_1$
 e^- v iontu
 He^+

složky energie orb. 1s?

E_{kin} , energie atrakce jádra,

J_{12}

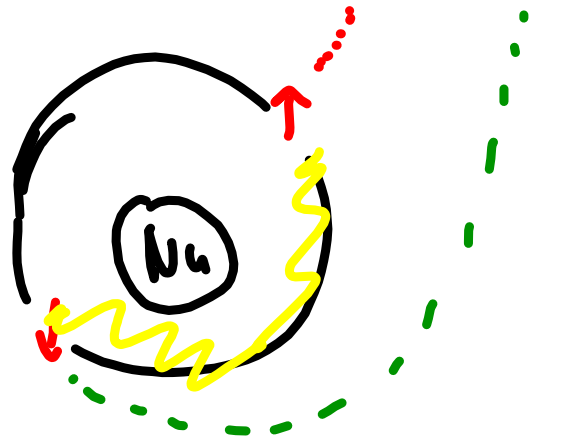
$$\hat{F} \bar{1s} = \epsilon_2 \bar{1s}$$

I_2 ewyie E_{kin} , atwalec jądrow, J_{12}
 elektronu u iontu He^+

$$\text{Sečlěwe } \epsilon_1 + \epsilon_2 = I_1 + J_{12} + I_2 + J_{12} = I_1 + I_2 + 2J_{12}$$

Fyzikální $E_{\text{tot}} = I_1 + I_2 + \textcircled{1} I_{12}$

Tedy: $E_{\text{tot}} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$



Konec 11/5