

C9930, 9. lekce, 28. 4. 2021

5-5/end: Výměnný integrál & experiment

11-3+4+5 Rovnice pro metodu (HF-SCF)

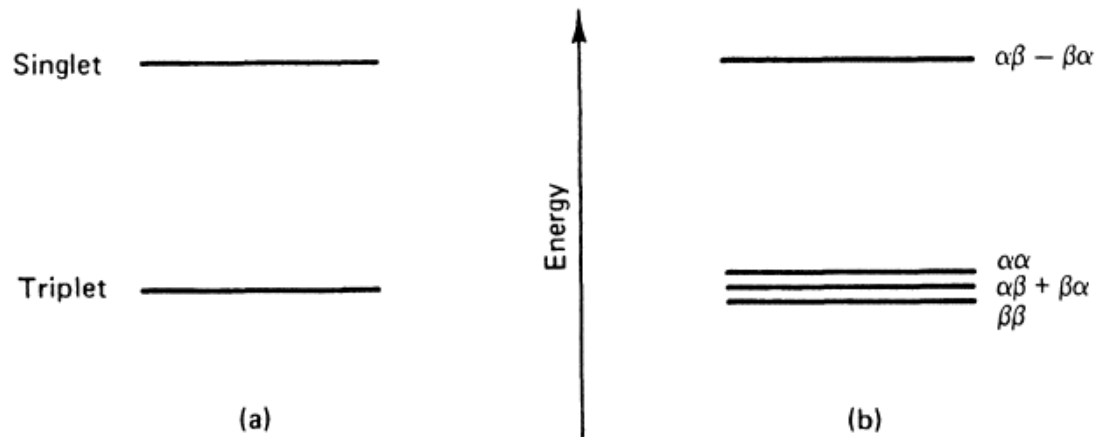
11-6+7 Vlastní hodnoty a celková E

Literatura: John P. Löwe, Quantum Chemistry

Konec minulé přednášky:

Energie **singletního** a **tripletních** stavů pro He $1s^1 2s^1$

$$\bar{E}_{\substack{1 \\ 3}} = E_{1s} + E_{2s} + J \pm K$$



11.5 Angular Momentum in Many-Electron Atoms | 313

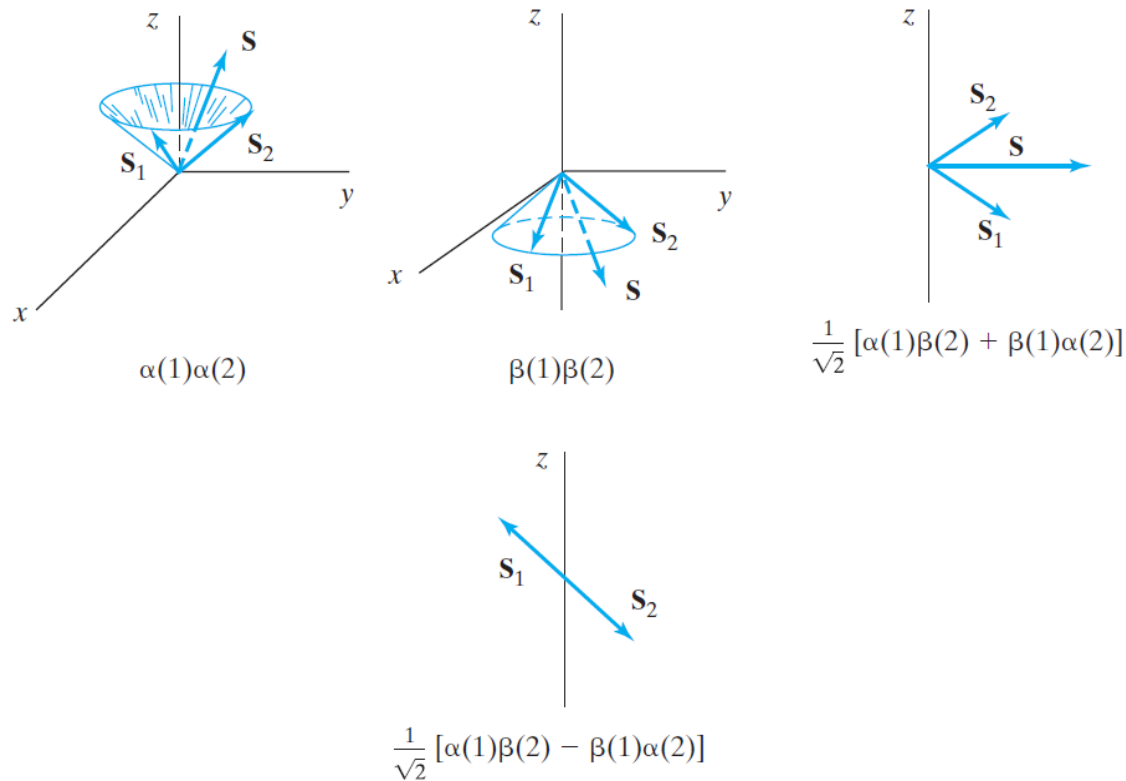
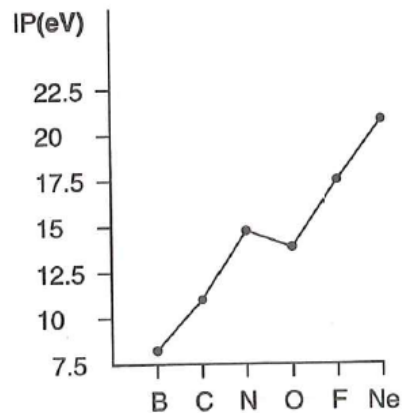


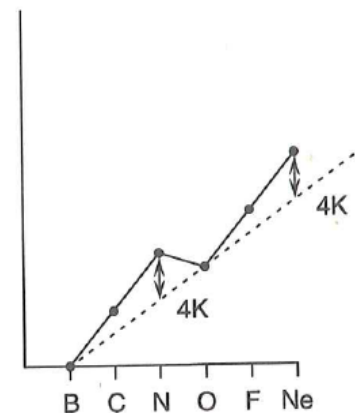
FIGURE 11.3 Vector addition of the spins of two electrons. For $\alpha(1)\alpha(2)$ and $\beta(1)\beta(2)$, the projections of \mathbf{S}_1 and \mathbf{S}_2 in the xy plane make an angle of 90° with each other (Prob. 11.18c).

Table 2.6: Exchange energy for the p^1-p^6 configurations

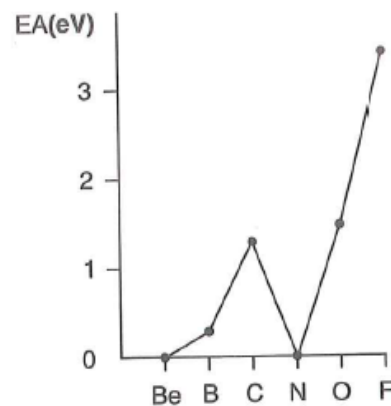
	Exchange energy		
	neutral (or anion)	cation (or neutral)	Δ
B	0K	0K	0
C (B^-)	2K	0K	2K
N (C^-)	6K	2K	4K
O (N^-)	6K	6K	0
F (O^-)	8K	6K	2K
Ne (F^-)	12K	8K	4K



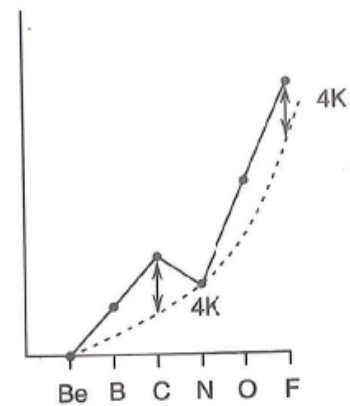
2-18a



2-18b



2-19a



2-19b

11-2...11-5 Rovnice pro metodu Hartree-Fock SCF (HF-SCF)

Molekulový Hamiltonián:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n Z_{\mu} / r_{\mu i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (11-2)$$

Tvar VF:

$$\psi_{\text{closed shell}} = |\phi_1 (1) \bar{\phi}_1 (2) \phi_2 (3) \bar{\phi}_2 (4) \cdots \phi_n (2n-1) \bar{\phi}_n (2n)| \quad (11-4)$$

Zkrácený zápis Slaterova determinantu

11-5 Rovnice HF-SCF

Obecný tvar rovnic pro (atomové nebo molekulové) orbitaly:

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

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

$$\hat{J}_j = \int \phi_j^*(2) (1/r_{12}) \phi_j(2) d\tau(2)$$

$$\hat{K}_j\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2) (1/r_{12}) \phi_i(2) d\tau(2) \phi_j(1)$$

Coulombův a výměnný integrál v bra-ket notaci:

$$\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle = J_{ij} \quad (11-11)$$

$$\langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle = K_{ij} \quad (11-12)$$

11-6+7

Celková elektronová energie v HF-SCF vs.
Jednoelektronové energie ϵ_i

Viz zápis na SMART NB

Zadání dobrovolné DÚ z přednášky 9

(pls řešení zaslat do cca 5. května, inspirováno cvič. 11-10/Lowe)

Na následujících dvou snímcích jsou uvedeny (a obrázky ilustrovány) výsledky HF-SCF výpočtu na základním stavu molekuly H_2 v tzv. minimální bázi pro mezijadernou vzdálenost $R = 1,40$ a.u.:

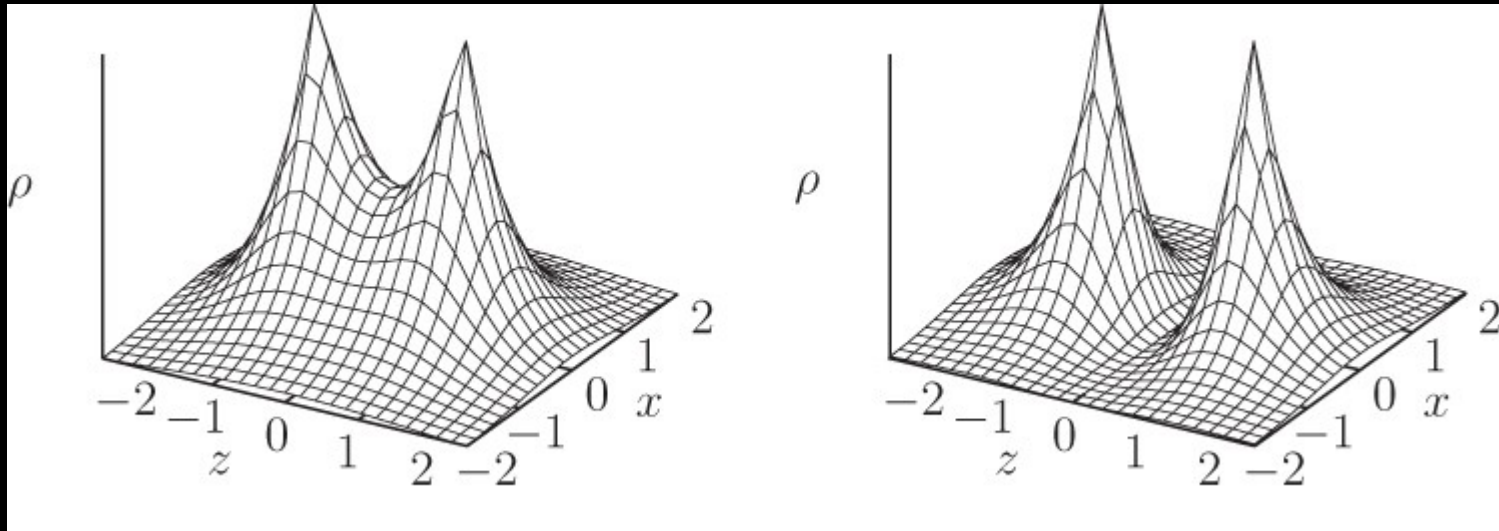
energie obou MO a hodnoty nenulových dvouelektronových integrálů.

- Napište Slaterův determinant pro základní stav H_2
- Vypočtěte celkovou energii molekuly z metody SCF pro toto R v základním stavu
- Vypočtěte celkovou energii stejné molekuly v tripletním prvním excitovaném stavu.
Hodnoty orbitálních energií a integrálů považujte za stejné jako v základním stavu.

(Nápověda: vyjádřete jednoelektronové energie ϵ_a a ϵ_b pomocí H_{aa} , H_{bb} , J_{aa} a K_{aa} . Pak porovnejte součet orbitálních energií pro dané obsazení s E_{celk} určenou na základě fyzikální úvahy o přítomných interakcích. Dosazením určete E_{celk} .

Orbitální energie a Coulombovy integrály pro H_2

$$\epsilon_{\sigma_g} = -0.619 \text{ a.u.} \quad \epsilon_{\sigma_u} = +0.401 \text{ a.u.}$$



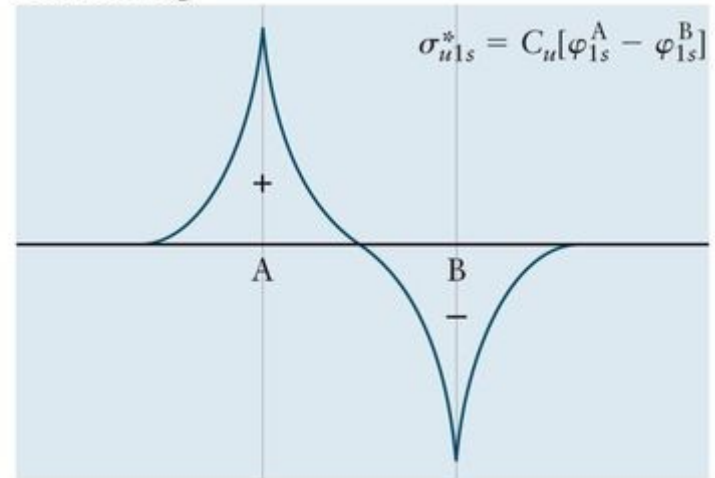
$$\iint \sigma_g(1)\sigma_g(2)(1/r_{12})\sigma_g(1)\sigma_g(2)dv(1)dv(2) = 0.566 \text{ a.u.}$$

$$\iint \sigma_u(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_u(1)\sigma_u(2)dv(1)dv(2) = 0.582 \text{ a.u.}$$

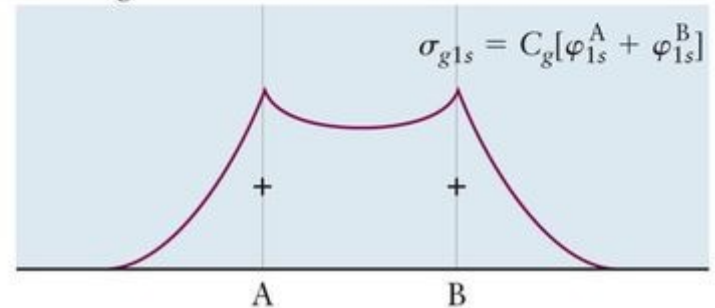
$$\iint \sigma_g(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_g(1)\sigma_u(2)dv(1)dv(2) = 0.558 \text{ a.u.}$$

Výměnný integrál
 pro H_2
 (přispívá k energii
 pro excitovaný
 stav)

Antibonding



Bonding



$$\iint \sigma_g(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_g(2)\sigma_u(1)dv(1)dv(2) = 0.140 \text{ a.u.}$$