11-1 Ab initio výpočty

Variační metoda: Centrální QCH přístup

semiempirické aplikace

(HMO, EHT)

H_{ij}, S_{ij} → α, β (exp) ; S_{ij} → 1, 0

H_{ij} → $H_{ij} = S_{ij} \cdot K \cdot \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$; S_{ij} → výpočet

(C_{2s}) $H_{11} = -19{,}44\ eV$

⋮

(H_{1s}) $H_{55} = H_{66} = \dots = H_{88} = -13{,}6\ eV$

rigorózní aplikace

(HF - SCF)

Hartree-Fock

Self-Consistent-Field

1) Zápis $\hat{H}$ pro systém se všemi elektrony

2) Výběr M tvar zkušební funkce

3) Minimalizace $\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$

Návrat ke kapitole 5

[Opakování z PS]

5-1 Aproximace nezávislých elektronů

Atom He, Hamiltonián v a.u.

$$\hat{H}(1,2) = \overbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}}^{H_{approx}} + \frac{1}{r_{12}}$$

$\hat{h}(1)$ $\hat{h}(2)$

Laplaceův operátor

$\cancel{\frac{1}{r_{12}}}$ zanedbáme: APROX. NEINT. e^-

$\frac{1}{r_{12}}$ v HMO a EHT v semiemp. param.

Potom:

AO e^- pro iont typu H

$$\hat H_{approx}\underbrace{\phi_i(1)\,\phi_j(2)}_{\text{Hartreeho součin}} = \left[\hat h(1) + \hat h(2)\right]\phi_i(1)\,\phi_j(2) =$$

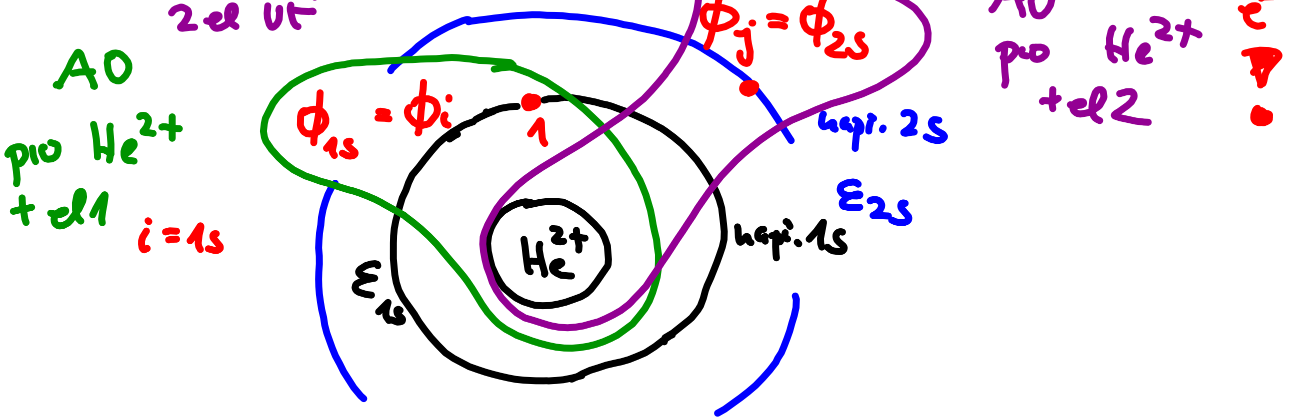
$$= \hat h(1)\,\phi_i(1)\phi_j(2) + \hat h(2)\,\phi_i(1)\phi_j(2) =$$

$$= \phi_j(2)\underbrace{\hat h(1)\,\phi_i(1)}_{\varepsilon_i\cdot\phi_i(1)} + \phi_i(1)\underbrace{\hat h(2)\,\phi_j(2)}_{\varepsilon_j\cdot\phi_j(2)} -$$

$$= \phi_j(2)\,\varepsilon_i\cdot\phi_i(1) + \phi_i(1)\,\varepsilon_j\,\phi_j(2) =$$

$$= \underbrace{\phi_i(1)\cdot\phi_j(2)}_{\text{2el VF}}\;\overbrace{\left[\varepsilon_i + \varepsilon_j\right]}^{\text{vl. hodnota}}$$

Pouze v aprox. neint. e^- !



Pi. 5-1

Atom Li, zákl. stav $(1s^2 2s^1)$:

a) Jaká je $E_{el,\text{neint}}$ v aproximaci NEINT. e^-

b) Jaká je $E_{el,\text{exp}}$ z exp, jsou-li

$I_1 = 0{,}198$ a.u. (5,4 eV) a $I_2 = 2{,}778$ a.u. (75,6 eV)

Řešení:

a) $E_{el,\text{neint}} \overset{\text{Předchozí}}{\underset{\text{snímek}}{=}} 2 \cdot \varepsilon_{1s} + 1 \cdot \varepsilon_{2s} \overset{\text{C4020} \to \text{eV}}{\underset{\text{C9920} \to \text{a.u.}}{=}}$

H: $\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{n^2}$

lokál. H: $\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ =

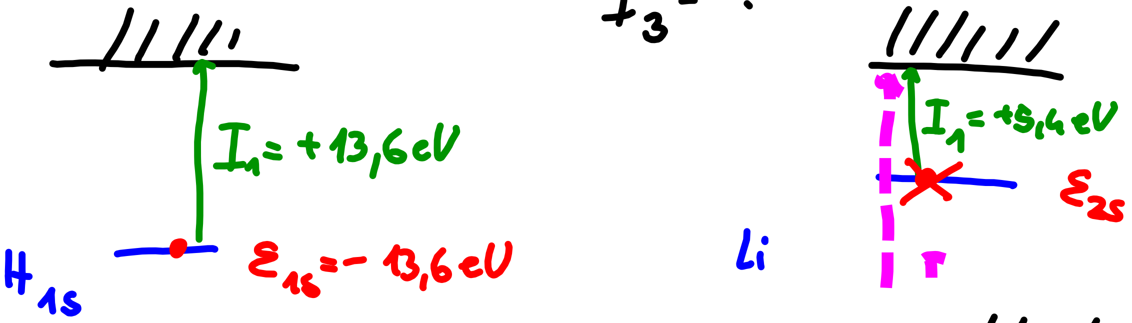
$2 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2}{\underset{1}{n^2}}\right) + 1 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2}{\underset{4}{n^2}}\right) =$

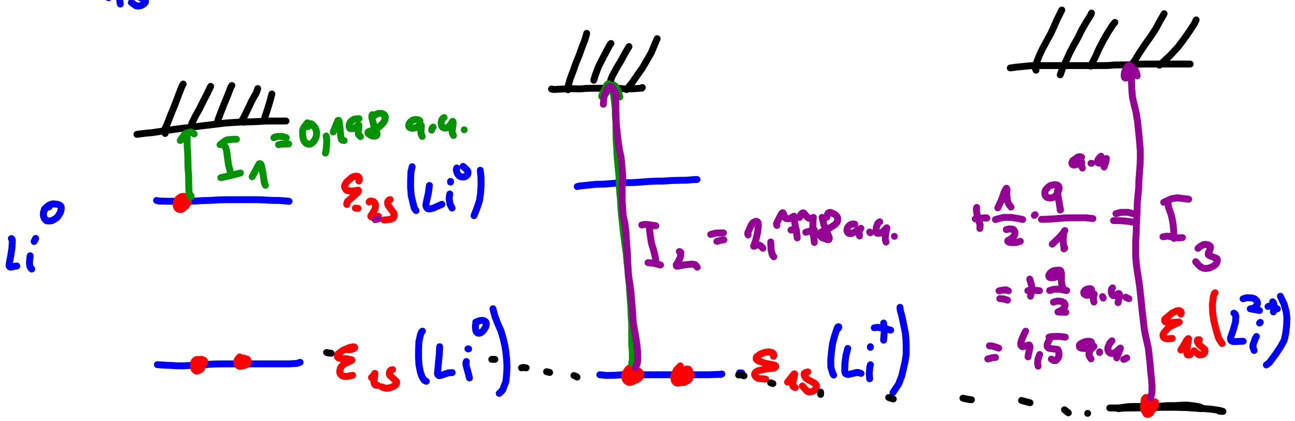
$= 2 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{9}{1}\right) + 1 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{9}{4}\right) = -\frac{18}{2} - \frac{9}{8} =$

$= \frac{-72-9}{8} = -\frac{81}{8} = -10\frac{1}{8} = -10{,}125$ a.u.

b) $E_{el,exp} = -(I_1 + I_2 + I_3)$

$I_3 = ?$





$E_{el,exp} = -(0{,}198 + 2{,}778 + 4{,}500)$ a.u. $=$

$= \underline{-7{,}476 \text{ a.u.}}$ $\overset{?}{\text{vs.}}$ $\underline{-10{,}125 \text{ a.u.}} = E_{el,exakt}$

(Nové)

5-5 Singletní a tripletní stavy pro konfiguraci He $1s^1 2s^1$

VF se správnou symetrií vůči výměně e^-

[5-2 (PS 2020)] $\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)\right]$

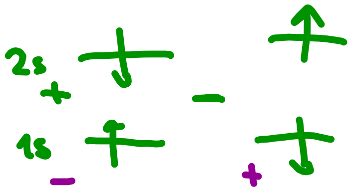
2 prostorové $\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2) - 2s(1)\,1s(2)\right]$

části VF se správnou prost. symetrií

Prostorová x Spinová část : AS vůči výměně 2 el.

Ψ_S x AS spinová

Ψ_A x S spinová



$\Psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$

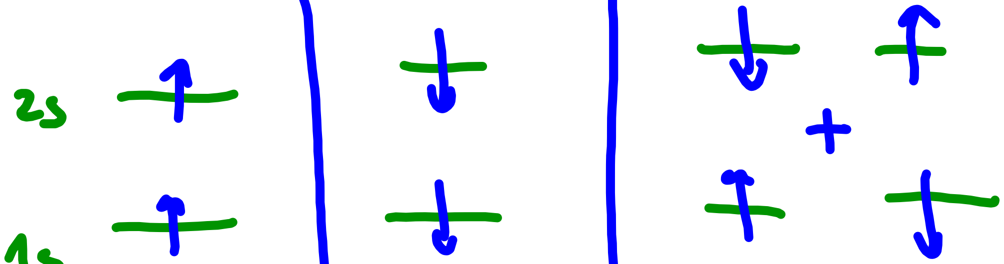
space spin

tzv. SINGLET

$$\Psi_{A,S} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right]$$

$$\left\{\begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \quad \text{5-43 a} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right] \\ \beta(1)\beta(2) \quad \text{e} \end{array}\right.$$

Tzv. TRIPLET



$\alpha(1)\cdot\alpha(2)$ | $\beta(1)\cdot\beta(2)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\cdot\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right]$

přehodím 1 a 2

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(2)\beta(1)+\beta(2)\alpha(1)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\beta(1)\alpha(2)+\alpha(1)\beta(2)\right]$$

Příště: vypočítáme energie pro SINGLET i TRIPLET.