

$$V \approx -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{\bar{q}_i}{r_{iA}} = -\frac{Z_i^A}{r_{iA}}$$

$Z_i^A = Z^A - \bar{q}_i$; задача сводится к рассмотрению n водородоподобных атомов. Орбитами, как и в случае атома H, задаются квантами n, m, l .

Эффективный заряд ядра:

$$Z_i^A = Z^A - \underbrace{S_i^A}_{\text{константа экранирования}}$$

Оставляя в полиномах Лейнера только старшие члены, получаем орбитали слэтэровского типа:

$$\varphi_i = r^{n^*-1} e^{-(Z-S)\frac{r}{n^*}} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (STO)$$

n^* — "исправленное" n

Побочный эффект: утрата ортогональности орбиталей: $1s \nperp 2s$; $2p \nperp 3p$.

Определим теперь n^* и S

$$1. \quad n=1, \quad n^*=1$$

$$n=2, \quad n^*=2$$

$$n=3, \quad n^*=3$$

$$n=4, \quad n^*=3,7$$

$$5 \quad 4$$

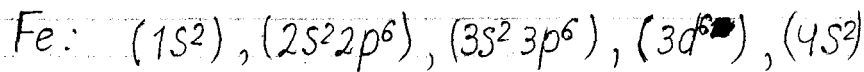
$$6 \quad 4,2$$

$$2. \quad 1s \mid 2s \ 2p \mid 3s \ 3p \ 3d \mid 4s \ 4p \ 4d \mid \dots$$

правила для S_i :

$$S_i = \underbrace{0}_{\text{внешн. АО}} + \underbrace{0,35}_{\substack{\text{е в той же} \\ \text{группе} \\ \text{(кр. расщ.)}}}_{(1s: 0,30)} + \underbrace{0,85}_{\substack{\text{ns, np} \\ \text{АО} \\ \text{(ниже:} \\ \text{n-1)}}} + \underbrace{1}_{\substack{\text{более} \\ \text{внутр.}}}_{(n-2, 1s)} + \underbrace{1}_{\substack{\text{для nf, nd} \\ \text{от всех} \\ \text{внутр. е.}}}$$

12



$$S - ? \quad (1s, 2s, 3s, 3d, 4s)$$

"Слэтеровская" энергия 1a.e.l.: $-\frac{1}{2} \left(\frac{Z-S}{n^*} \right)^2$.

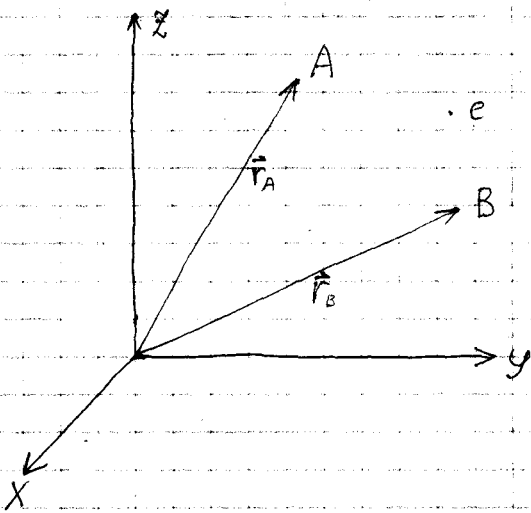
$$\approx H!$$

19.03.2004
§6

Орбитали Гауссовского типа GTF

Для 1s-функции:

$$1s = \varphi_{1s}^{STO}(\xi, \vec{r} - \vec{R}_A) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} \cdot e^{-\xi|\vec{r} - \vec{R}_A|}, \quad \xi - \text{показатель орбитальной экспоненты}$$



$$g_{1s}^{GTF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_A|^2}$$

$\xi, \alpha > 0$, определяют диффузность.

$$\left(\frac{d}{d\xi} e^{-\xi r} \right)_{r=0} \neq 0, \text{ что и подтверждается}$$

спектрами ЭПР (контактное взаимодействие)

$$\left(\frac{d}{d\alpha} e^{-\alpha r^2} \right)_{r=0} = 0 \quad ?!$$

$$\Psi_i^{HF} = \sum_{m=1}^{K^{STO}} c_{m_i} \Phi_m^{STO} \quad (\text{разложение "реальной" хартри-фоксовской ф-ции по слэтеровскому базису})$$

$$\Psi_i^{HE} = \sum_{m=1}^{K^{GTF}} d_{m_i} g_m^{GTF}$$

Для той же точности: $K^{STO} < K^{GTF}$.

С помощью орбиталей Гаусса легче решаются интегралы двух электронов для метода самосопряженного поля:

$$(\Phi_\mu^A \Phi_\nu^B | \Phi_\lambda^C \Phi_\sigma^D) = \iint \Phi_\mu^A(\vec{r}_1) \Phi_\nu^B(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_\lambda^C(\vec{r}_2) \Phi_\sigma^D(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

(четырёхцентровый интеграл общего вида).

Подход контракций позволяет устранить противоречие между применением орбиталей типа Гаусса и Слэтера:

$$\Phi_\mu^{CGTF}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p^{GTF}(\alpha_{p\mu}, \vec{r} - \vec{R}_A),$$

L — длина контракции
 α — показатель экспоненты
 d — коэф. контракции

Подбирая L, d, g , можно добиться удовлетворительно имитировать любую ф-цию. Данный подход позволяет уменьшить время квантовохимических расчетов.

Разложение STO-LG: приближение слэтеровских орбиталей при помощи контрактированных гауссовских.

Выпишем ф-ции для $L=1$:

$$\Phi_{1s}^{STO} \cong \Phi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO-1G) = g_{1s}^{GTF}(\alpha_{11});$$

$$L=2 \quad \Phi_{1s}^{STO} \cong \Phi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO-2G) = d_{12} g_{1s}^{GTF}(\alpha_{12}) + d_{22} g_{1s}^{GTF}(\alpha_{22})$$

$$L=3 \quad \Phi_{1s}^{STO} \cong \Phi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO-3G) = d_{13} g_{1s}^{GTF}(\alpha_{13}) + d_{23} g_{1s}^{GTF}(\alpha_{23}) + d_{33} g_{1s}^{GTF}(\alpha_{33})$$

Как оптимально найти параметры —
контракции L, ξ, d, α ? Можно воспользоваться
методом МНК:

$$I = \int d\vec{r} [\varphi_{1s}^{STO}(\xi=1, \vec{r}) - \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO-LG, r)]^2 = \min$$

\Rightarrow параметры.

Можно также ~~минимизировать~~ ^{максимизировать} интеграл
перекрывания:

$$S_{STO, CGTF} = \int d\vec{r} \varphi_{1s}^{STO}(\xi=1, \vec{r}) \cdot \varphi_{1s}^{CGTF}(\xi=1, STO-LG, \vec{r})$$

(взять для 1s STO, CGTF при $L=1$: Отв.: $\alpha_1 = 0,27$).

Для атома H (только) $\xi=1$; для других
атомов это не так. Вводит масштабирующий
множитель:

$$\xi'/\xi = \sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha}} \Rightarrow \boxed{\alpha = \alpha(\xi=1) \xi^2} \text{ для } \forall L$$

Используемые φ -уши:

$$g_{1s}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \rightarrow ns$$

$$g_{2px} = 8 \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \rightarrow np$$

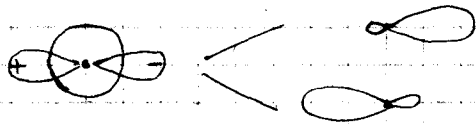
$$g_{3dxy} = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \rightarrow nd$$

$$\varphi_{2s}^{CGTF} = \sum_{i=1}^L d_{i,2s} g_{1s}(\alpha_{i,2sp}) \quad (\xi=1)$$

$$\varphi_{2p}^{CGTF} = \sum_{i=1}^L d_{i,2p} g_{2p}(\alpha_{i,2sp})$$

Направленность валентности и гибридизация

Систем, Планки: концепция гибридизации.



$$\begin{cases} \varphi_{d_i}^{(1)} = a_1 s + b_1 \vec{p}_x \\ \varphi_{d_i}^{(2)} = a_2 s + b_2 \vec{p}_x \end{cases}$$

Дополнительные условия
для нахождения коэффициентов:

1. $\int |\varphi_{d_i}^{(1)}|^2 d\tau = 1$
 2. $\int |\varphi_{d_i}^{(2)}|^2 d\tau = 1$
 3. $\int \varphi_{d_i}^{(1)} \varphi_{d_i}^{(2)} d\tau = 0$ (ортогональность)
- нормировка

$$1. \int (a_1 s + b_1 p_x) d\tau = a_1^2 \int s^2 d\tau + b_1^2 \int p_x^2 d\tau + \underbrace{2a_1 b_1 \int s p_x d\tau}_{=0}$$
$$\Rightarrow a_1^2 + b_1^2 = 1$$

$$2. a_2^2 + b_2^2 = 1$$

$$3. \int \varphi^{(1)} \varphi^{(2)} d\tau = 0 = a_1 a_2 \int s^2 d\tau + a_2 b_1 \int s p_x d\tau + a_1 b_2 \int s p_x d\tau + b_1 b_2 \int p_x^2 d\tau ; \Rightarrow a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$$

$$4. \begin{cases} |a_1| = |a_2| \\ |b_1| = |b_2| \end{cases}$$

(распределение электронов эквивалентно)

Запишем гибридные ф-ции:

$$\varphi_{d_i}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_x), \quad \varphi_{d_i}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_x).$$

$\varphi_i^h = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda_i^2}} (s + \lambda_i p_i)$, λ_i — параметр гибридизации для общего случая.

$\int p_i p_j d\tau \equiv (p_i, p_j) = \cos \theta_{ij}$ — угол между

гибридными орбитами.

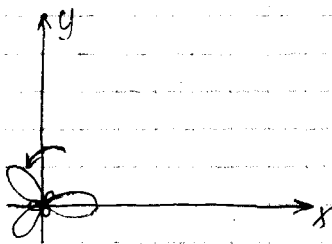
$$\int (s + \lambda_i p_i)(s + \lambda_j p_j) d\tau = 0 = \int s^2 d\tau + \underbrace{\lambda_i \int s p_i d\tau}_0 + \underbrace{\lambda_j \int s p_j d\tau}_0 + \int \lambda_i \lambda_j p_i p_j d\tau = 1 + \lambda_i \lambda_j \cos \theta_{ij}$$

при $\lambda_i = \lambda_j$: $\int = 1 + \lambda_i^2 \cos \theta_{ij} = 0$; $\cos \theta_{ij} < 0$, $\theta_{ij} > 90^\circ$.

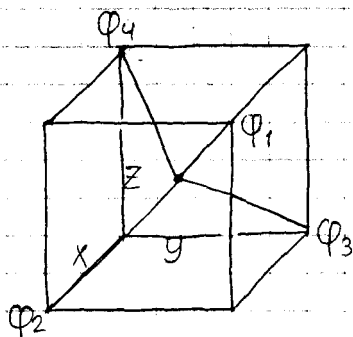
Различные типы гибридизации

φ_i^n	s	sp	sp ²	sp ³	p
λ	0	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$[\infty]$
θ	-	180°	120°	109°28'	90°

13



Задача: найти разложение орбит в зависимости от угла θ (через s, p_x, p_y, p_z).



sp³ - гибридизация

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z);$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z);$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z);$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z).$$

Углерод : $C(\varphi_1^1 \varphi_2^1 \varphi_3^1 \varphi_4^1)$ в sp^3 : $C:(te^1 te^1 te^1 te^1)$.

Азот : $N(te^2 te^1 te^1 te^1)$

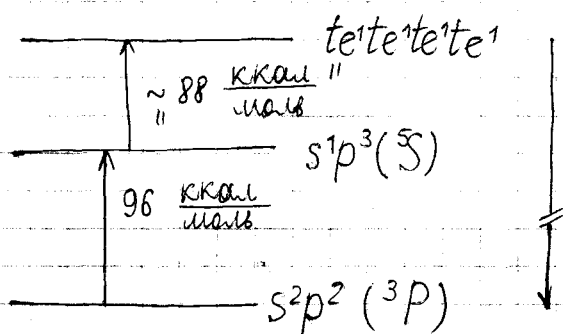
Кислород : $O(te^2 te^2 te^1 te^1)$

Направленность химической валентности обусловлена анизотропией атома в молекуле, за счет ориентирования электрона в гибридное состояние.

Гибридизация — логично, но позволяет многое понять.

Рассмотрим атом C.

Спектроскопическое основное состояние : $^3P (s^2 p^2)$;
гибризованное $(te^1 te^1 te^1 te^1)$; ориентированное состояние $^5S (s^1 p^3)$.



Гибридизация валентного состояния

тип	форма
sp	линейная
sp^2	тригональная плоская
sp^3	тетраэдрическая
sp^2d	тетрагональная
sp^3d	бипирамидальная
sp^3d^2	октаэдрическая

Гибридизация — фикция, ибо она приводит к появлению дипольного электрического момента орбитали.

Гибридная орбиталь в общем виде:

$$\varphi^n = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (s + \lambda p_x);$$

найдем среднее значение координаты электрона на гибридной орбите:

$$\bar{X} = \int \varphi^n \hat{x} \varphi^n d\tau = \frac{1}{1+\lambda^2} \{ \bar{X}_s + \lambda^2 \bar{X}_p + 2\lambda \bar{X}_{sp} \},$$

$$\bar{X}_s = \int s x s d\tau = 0,$$

$$\bar{X}_p = \int p_x x p_x d\tau = 0,$$

$$\bar{X}_{sp} = \frac{2\lambda}{1+\lambda^2} \int s x p_x d\tau \quad \text{— "центр тяжести" не}$$

совпадает с ядром. Молекулярный диполь:

$$\mu = e \bar{X}_{sp}.$$

Рассмотрим $\text{NH}_3 \approx sp^3$.

$N \cdot te^2 te^1 te^1 te^1$. Результирующий дипольный момент $\neq 0$ (за счет наличия электронных пар).

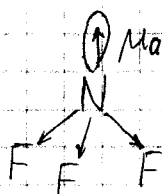
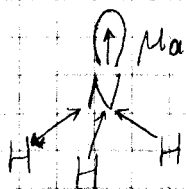
Для NF_3 :

N $эО=3$

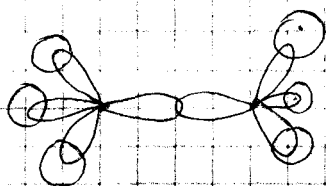
H $эО=2$

F $эО=4$

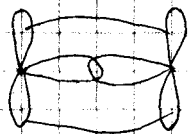
$d(\text{NF}_3) < d(\text{NH}_3)$.



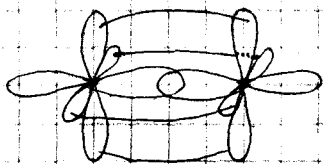
Химические связи между атомами в валентных состояниях



C_2H_6



C_2H_4



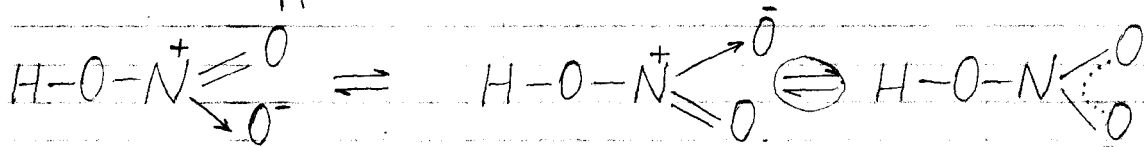
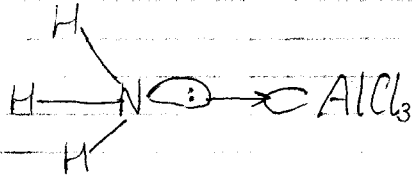
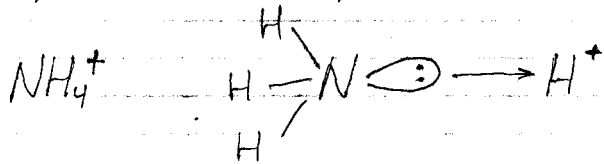
C_2H_2

m_l 0 1

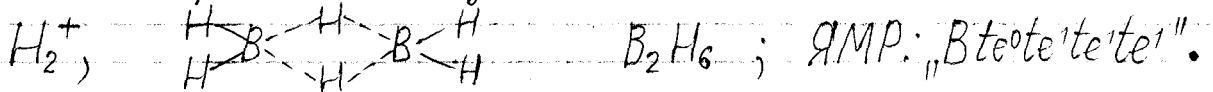
(AO) (s) (p)

MO σ π .

Одноэлектронная связь



Одноэлектронная связь



Теория возмущений

(Теорема Экарта).

Будем рассматривать вариант Рэлея-Шредингера.

$$\hat{H} | \varphi_i \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i \rangle, \quad \hat{H} | \varphi_i \rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}) | \varphi_i \rangle,$$

\hat{H}_0 — начальное приближение,

\hat{V} — возмущение.

\hat{H}_0 — это точное решение (для He^{2+}).

Введем модельный оператор:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda (\hat{H} - \hat{H}_0) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

$$\lambda = 0 \quad \hat{H}_\lambda = \hat{H}_0$$

$$\lambda = 1 \quad \hat{H}_\lambda = \hat{H}$$

Построим ряды Плейора:

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

$$|\varphi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots, \quad \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 1.$$

Тривиальная нормировка: $\langle \psi_i^{(0)} | \varphi_i \rangle = 1$.

$$\begin{aligned} &\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + \dots = \\ &= \langle \psi_i^{(0)} | \varphi_i \rangle = 1; \quad \text{отсюда } \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad (n=1, 2, \dots) \end{aligned}$$

Подставим в уравнение $\hat{H}_\lambda |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$

полученные ряды:

$$\begin{aligned} &(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots) = \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) \cdot (|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \end{aligned}$$

$$1) \lambda^0: \hat{H}_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle$$

$$2) \lambda^1: \hat{H}_0 |\psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle + E_i^{(0)} |\psi_i^{(1)}\rangle$$

$$3) \lambda^2: \hat{H}_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(2)} |\psi_i^{(0)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle$$

$\times |\psi_i^{(1)}\rangle$, после интегрирования:

$$1) E_i^{(0)} = \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle}{\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle}$$

$$2) E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle \equiv V_{ii}$$

$$3) E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Если $|\psi_i^{(0)}\rangle$ вырождено n -кратно, то: E находят из секулярного уравнения:

$$\begin{vmatrix} E_i^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} & \dots & V_{1n} \\ & E_i^{(0)} + V_{22} - E & \dots & \\ & & \dots & \\ V_{n1} & & & E_i^{(0)} + V_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

⇓

$$A_n E^n + A_{n-1} E^{n-1} + \dots + A_0 = 0$$

При наложении возмущения вырождение снимается полностью (и различные корни) или частично (не все корни разные).

Контрольная работа

I. 1) 3 лн. эрм. $\zeta \in \mathbb{R}$, $|\alpha\rangle$ ортогон. (и в случае вырожд.)

2) Проверить: \hat{M}^2 , \hat{H} и \hat{M}_z попарно комм.

✓ II. 1) если \hat{O}_1, \hat{O}_2 комм., то общ. наб. $|\alpha\rangle$

2) $Y_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$. Выполнили ли усл. норм. и попарн. ортогон.?

III. 1) \hat{M}_z — мин., самосопр.

2) \hat{S}^2 и \hat{S}_z комм.

IV. 1) $\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ — самосопр.

2) $\varphi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, $m = \pm 1, \pm 2, 0$

$[-\pi; \pi]$

ортонорми?

V. 1) $\hat{O} = x + \frac{d}{dx}$, \hat{O}^2 — ?

2) \hat{H} — мин., эрм.

3) Уетн.: $I^{(1)}(\text{Fe})$? $I^{(1)}(\text{Na})$ — ?

3) Флетн.: $\Delta U = 100 \pm 0,01$ кВ, Δx ?

2.04.2004
§7

Метод самосогласованного поля

Запишем электронный гамильтониан (в системе ядер): n -число e^- в системе:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(\vec{x}_i) + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}^{sch}}$$

\hat{V}^{sch} — "кулоновский потенциал"

\hat{h} — основной потенциал:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Все основные операторы друг с другом и с "усеченным оператором" (первое приближение):

$$\hat{H} = \sum \hat{h}_i.$$

Решим уравнение в первом приближении (по аналогии с атомом H):

$\Psi^H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \chi_1(\vec{x}_1) \cdot \dots \cdot \chi_n(\vec{x}_n)$ (факторизованный вид):

$\sum \hat{h}(\vec{x}_i) \Psi^H = E \Psi^{\text{Hartree}}$ (спин-орбитами, т.е. как бы одноэлектронные);

$$E = e_1 + \dots + e_n;$$

можно связать ф-ции для электронов произвольным образом:

$$\Psi^H(\dots) = \chi_j(\vec{x}_1) \cdot \dots \cdot \chi_k(\vec{x}_n), \quad E = e_j + \dots + e_k$$

Будем решать уравнения:

$$\hat{h}(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_i) = e_j \chi_j(\vec{x}_i).$$

16

Показать правомерность более общей записи
"усеченного" уравнения и гамильтониана.

* $\chi_i \dots \chi_k$ — хартриевское произведение.

Замечание. Потенциал отталкивания, который был отброшен, в случае многотомных молекул отнюдь не мал, что не позволяет применить метод возмущений:

$$C_6H_6 \text{ (benzene)}: -2.5 \frac{\text{kcal}}{\text{m}};$$

$$E_{\text{св.}} \sim 2 \frac{\text{kcal}}{\text{m}}.$$

Предложение Хартри (1927 г.): усредняют потенциал отталкивания:

$$\hat{H}_i(\bar{X}_i) = \hat{h}_i(\bar{X}_i) + \overline{\sum_j \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{ср. } j}},$$

т. е. в рассмотрение берут среднее расстояние $e_i - e_j$, которые затем также усредняют;

Получаем такие уравнения:

$$\hat{H}_{i(i)} = \hat{h}_{i(i)} + \sum_j \hat{J}_{ji}, \quad \hat{J}_j(i) \text{ — кулоновский оператор}$$

$$\hat{H}_{i(i)} \chi_{i(i)} = \varepsilon_i \chi_{i(i)};$$

полученное выражение для E :

$$E^H = E^I - \overline{\sum_{(i,j)} \sum_{(i,j)} \frac{1}{r_{ij}}} \quad (\text{среднее по } i, j)$$

После таких упрощений уравнение Шредингера принимает вид:

$$\hat{H}^H \psi^H = E^H \psi^H.$$

Напомним, что $|\chi_j|^2$ — плотность вероятности.
Чтобы найти среднее значение, нужно:

$$\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_j = \iint \frac{1}{r_{ij}} \cdot |\chi_j|^2 d\tau_j$$

(среднее по j)

Аналогично,

$$\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_{ij} = \iint \frac{1}{r_{ij}} |\chi_i|^2 |\chi_j|^2 d\tau_i d\tau_j \quad (\text{"Кулоновский интеграл"})$$

Вернемся к решаемому уравнению:

$$\hat{H}(i) \chi_i(i) = \varepsilon_i \chi_i(i).$$

Чтобы найти решение этого уравнения, нужно знать кулоновский интеграл $J_j(i)$, который выражается через решение уравнения. Процедура самосогласования позволяет избежать эту трудность:

1) произвольно выбирают ф-ции нулевого приближения:

$$\psi_i^{(0)}$$

и строят гамильтониан; далее решают набор одноэлектронных уравнений:

$$2) \hat{H}(i) \psi_i^{(+)}(i) = \varepsilon_i \psi_i^{(+)}(i)$$

Повторяют процедуру до тех пор, пока две ф-ции итерационной последовательности не будут отличаться друг от друга на заданную величину, и получают самосогласованные ф-ции (self-consistent field).

Данная процедура не всегда дает удовлетворительное решение уравнения Шредингера. Даже если итерационный процесс сходится, можем получить функцию локального, а не глобального минимума.

Метод самосогласованного поля в практических расчетах применяется редко.

Слэтеровские детерминанты

Полная вероятность (Фортн):

$$dW = |\Psi|^2 d\tau_1 \dots d\tau_n$$

для спин-орбитали:

$$dw_i = |X_i|^2 d\tau_i$$

$$W = |\Psi^H|^2 d\tau_1 \dots d\tau_n = |X_1|^2 \dots |X_n|^2 \cdot d\tau_1 \dots d\tau_n$$

(хотя можно записать в общем виде, см. выше).

$W = \prod_{i=1}^n w_i = w_1 \cdot w_2 \dots w_n$, что возможно только в случае независимости (некоррелированности). Такая модель не реалистична. К тому же, данная запись не отражает принципа тождественности частиц (имеется строгая привилегия); Ψ^H не соответствует принципу Паули.

Во-первых, необходимо корректно антисимметризовать функцию Ψ . Рассмотрим такую антисимметризацию на примере двух электронов:

$$\Psi_{12}^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_1) \cdot \chi_j(\vec{x}_2)$$

$$\Psi_{21}^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_2) \cdot \chi_j(\vec{x}_1)$$

Энергия, отвечающая каждой из этих ф-ций, одинакова (16), т. е. имеет место вырождение.

Поэтому любая ЛК ф-ций будет решением уравнения Шредингера. Построим

антисимметризованную ф-цию:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) - \chi_i(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_1) \right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

17

Доказать, что ф-ция $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ есть собственная для гамильтониана $H' = \sum_i H_i(\vec{x}_i)$ и нормализована.

Дж. Слэтер: обобщение детерминантной записи на случай n электронов:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \|\chi_i(\vec{x}_j)\| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_k(\vec{x}_1) & \chi_l(\vec{x}_1) & \dots & \chi_m(\vec{x}_1) \\ \chi_k(\vec{x}_2) & \chi_l(\vec{x}_2) & \dots & \chi_m(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_k(\vec{x}_n) & \chi_l(\vec{x}_n) & \dots & \chi_m(\vec{x}_n) \end{vmatrix}$$

слэтеровский детерминант для полной волновой ф-ции Ψ

В данном случае соблюдается и принцип тождественности частиц, и принцип Паули.

Допустим, что $n_i = 2, l_i = 1, (m_l)_i = 0, (m_s)_i = \frac{1}{2}$.

Тогда можно однозначно задать форму спин-орбиталей.

Предположим, что $i=j$. Тогда и $\Psi=0$ (ср. принцип Паули). Видно, что на одной орбитали могут находиться максимум пара e^- с антипараллельными спинами.

Часто слэтеровский детерминант записывают в сокращенном виде:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = |\chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_n)| = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k|.$$

Два детерминанта, различающиеся лишь одним столбцом, ортогональны.

18

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle$$

$$|L\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle$$

$$\text{Показать: } \langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$$

Обменные эффекты: проявляются при смене пространственных и спиновых координат (хотя Ψ_0 инвариантны отн. такой смене): движение e^- с параллельными спинами движутся независимо.

Рассмотрим случай двух e^- :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_2(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2);$$

пространственные орбитали:

$$\Psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\theta_1); \quad \Psi_2(\vec{r}_2)\beta(\theta_2).$$

$$|\Psi|^2 = \frac{1}{2} |\Psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \beta(\theta_2) - \Psi_1(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) \Psi_2(\vec{r}_1) \beta(\theta_1)|^2$$

найдем вероятности нахождения электронов в соответствующих физических пространствах (r_1, r_2) :

$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int d\theta_1 d\theta_2 |\Psi|^2 = \frac{1}{2} \{ |\Psi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\Psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\Psi_1(\vec{r}_2)|^2 \cdot |\Psi_2(\vec{r}_1)|^2 \}$, т.е. среднее арифметическое, и поэтому движение двух электронов с антипараллельными спинами не коррелировано.

При $\Psi_1 = \Psi_2$:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\Psi(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\Psi(\vec{r}_2)|^2 = w_1 \cdot w_2 \neq 0, \Rightarrow$$

два электрона могут находиться два электрона.

Рассмотрим случай $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$,

$P(\vec{r}, \vec{r}) \neq 0$ ($\Psi_1 \neq \Psi_2$), т.е. вероятность обнаружить два электрона с антипараллельными спинами в одной точке физического пространства неравна нулю.

Электронная корреляция

$$\chi_1 = \Psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1)$$

$$\chi_2(\vec{r}_2) = \Psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2)$$

по аналогии получим:

$$|\Psi|^2 = \frac{1}{2} \{ \Psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) - \Psi_1(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) \Psi_2(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \} ;$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int = \frac{1}{2} \{ |\Psi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\Psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\Psi_1(\vec{r}_2)|^2 \cdot |\Psi_2(\vec{r}_1)|^2 -$$

$$- [\Psi_1^*(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_1) \Psi_2^*(\vec{r}_2) \Psi_1(\vec{r}_2) + \Psi_1^*(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_2^*(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_1)]$$

перекрестный член отражает обменную корреляцию.

Пусть $\Psi_1 = \Psi_2$.

$W = w_1 w_2 - w_1 w_2$, на одной пространственной орбитали не могут находиться два электрона с одинаковыми спинами.

Пусть $\Psi_1 \neq \Psi_2$. $P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$, т.е. e^- с параллельными спинами двигаются коррелированно.

19

Убедиться, что в методе Хартри энергии одинаковы для:

$$\uparrow \Psi^H = \Psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \beta(\theta_2)$$

$$\uparrow\uparrow \Psi^H = \Psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2)$$

Нахождение энергии по детерминанту

$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum \hat{h}(i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle$, где $|\Psi\rangle = |X_k X_l \dots X_m\rangle$. Используя слэтеровские детерм., вычислим матричные элементы.

Правила вычисления матричных элементов:

— $|K\rangle$ идентичен $|L\rangle$: $|K\rangle \equiv |L\rangle = | \dots X_i X_j \dots \rangle$

— $|L\rangle$ отличается от $|K\rangle$ лишь одной спин-орбиталью: $|L\rangle \neq | \dots X_r X_j \dots \rangle$

— $|L\rangle = |X_r X_s \dots\rangle$

— три и более различий:

$$\langle K | \hat{O} | L \rangle \equiv 0$$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(i)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{i,j \\ j>i}} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$1) \langle K | \hat{O}_1 | K \rangle = \sum_{i=1}^n \langle i | \hat{h}_i | i \rangle = \sum_i h_{ii}$$

↑
спин-орбиталь

$$\langle K | \hat{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

Кулоновский интеграл обменные интегралы

$$2) \langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \langle i | \hat{h}_i | r \rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \sum_j (\langle ir | lj \rangle - \langle ij | jr \rangle)$$

1/r_{ij} 1/r_{ij}

$$3) \langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = 0$$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \langle ir | js \rangle - \langle is | jr \rangle$$

1/r_{ij}

Процедура станет менее трудоемкой, если добиться максимального сходства $|K\rangle$ и $|L\rangle$.

Далее будем понимать $i \equiv 1, j \equiv 2$.

$$\langle i | \hat{h}_i | j \rangle = \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_j \rangle = h_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \hat{h}_i(1) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1;$$

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^* \chi_l(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2;$$

$$\langle ii | jj \rangle = J_{ij} \text{ — кулоновский интеграл;}$$

$$\langle ij | ji \rangle = K \text{ — обменный интеграл.}$$

Для основного состояния Ψ_0 получим полную

энергию:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle i | \hat{h}_i | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle) \equiv \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}).$$

20 / не на экзамен!

$$\langle K | \hat{H} | L \rangle = \frac{M N}{\sqrt{n!}} \cdot \langle K^H | \hat{H} | L \rangle,$$

$$|K\rangle = |X_m(x_1) X_n(x_2) \dots\rangle;$$

то $|K^H\rangle = |X_m(x_1) X_m(x_2) \dots\rangle$ и использовать теорему для выражения 1) (в 1-й строке)

Трансформированные слетеровские орбитали

$$\psi_i^\alpha = \psi_i^\beta$$

Для практических расчетов необходимо перейти от спиновой к пространственной форме:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha \psi_1^\beta \psi_2^\alpha \psi_2^\beta \dots \psi_{N/2}^\alpha \psi_{N/2}^\beta\rangle$$

$$|X_1 X_2 X_3 X_4 \dots X_{N-1} X_N\rangle -$$

(RHF) ограниченные (закрытые) орбитали.

Т.е. * осуществили переход:

$$\text{---}^* \text{---}^N \quad \updownarrow \quad \psi_{N/2}$$

$$\text{---}^* \text{---} \quad \Rightarrow \quad \updownarrow$$

$$\text{---}^* \text{---} \quad \updownarrow \quad \psi_2$$

$$\text{---}^* \text{---} \quad \updownarrow \quad \psi_1$$

$$\sum_{i=1}^n X_i = \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^{(\beta)} \quad (\text{для четного числа}$$

электронов); т.к. две суммы одинаковы с т. зр. \hat{H} , то:

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_i \sum_j^{N/2} (2 \langle \psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle);$$

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Обменное взаимодействие по своей природе есть чисто кулоновское.

$$\uparrow \psi_2^\alpha$$

$$\equiv |\psi_1^\alpha \psi_2^\alpha\rangle \Rightarrow E = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

$$\uparrow \psi_1^\alpha$$

(подсчет полной энергии)

(триplet)

$$\downarrow \psi_2^\beta$$

$$\equiv |\psi_1^\alpha \psi_2^\beta\rangle \Rightarrow E = h_{11} + h_{22} + J_{12}$$

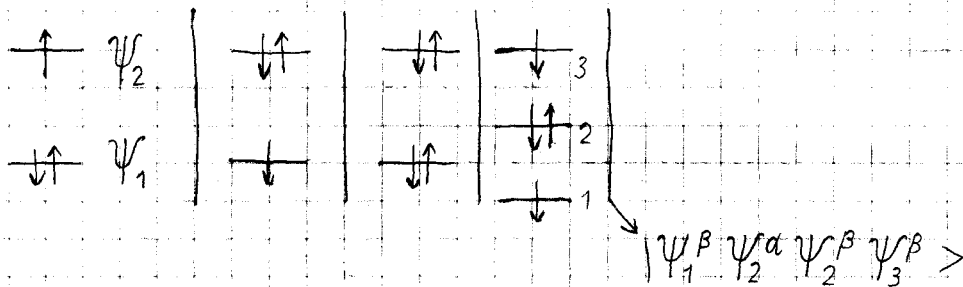
$$\uparrow \psi_1^\alpha$$

(синглет)

Триplet ниже по энергии, чем синглет.

21

Имеется конфигурация:



$E = ?$