HMO,
EHT Semiemp. m.

DFT → Pokročilé teorie (v přípravě)

HF-SCF

Konfigurační interakce	Poruchové metody	Spřažené (vázané) klastry
9^{15}	10^{15}	11^{15} - 11^{30}

11 – 12 Konfigurační interakce

molekula H_2 : Metoda HF-SCF :

změna elektronu

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\,\alpha(1) & 1\sigma_g(2)\,\alpha(2) \\ 1\sigma_g(1)\,\beta(1) & 1\sigma_g(2)\,\beta(2) \end{vmatrix}$$

změna spinorbitalu

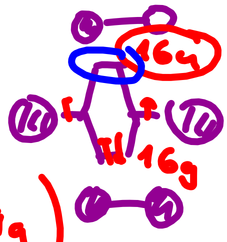
$1\sigma_g^2$

$\underline{n}$ lin. komb. AO ... $\underline{n}$ MO (2 báz. AO)

$1\sigma_g$ ... OBSAZENÉ MO

$n-1$ virtuální MO ($1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $1\pi_g$)

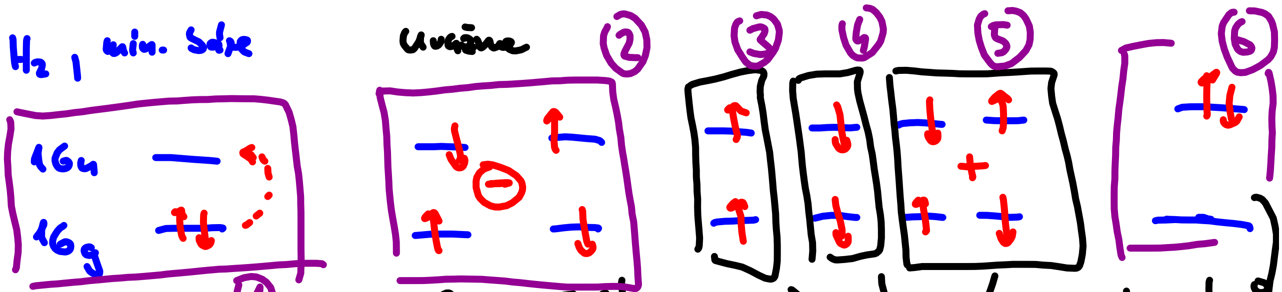
2s AO 2p AO



Použití virt. MO pro zlepšení VF základního stavu

H_2, min. báze

uvážíme

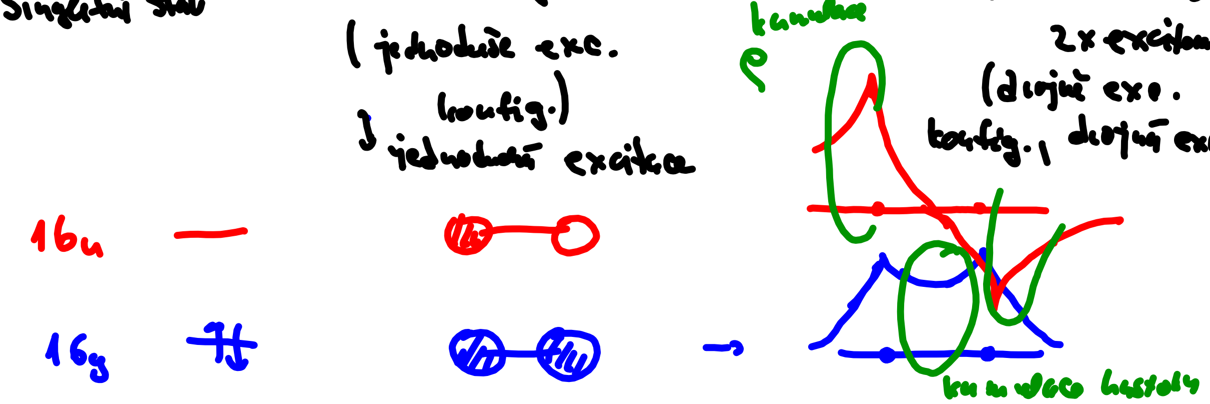


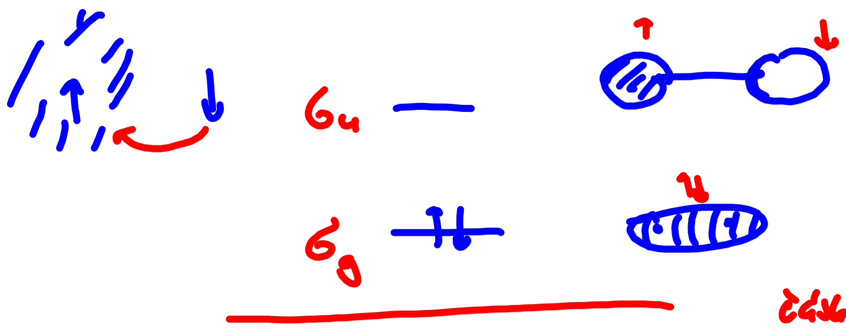
Konfigurace ZS
Singletní stav

Singletní stav
1× excitovaná konfigurace
(jednoduše exc. konfig.)
jednoduchá excitace

Triplet spin. stavy
1× excitovaná konfigurace

2× excitovaná
(dvojně exc. konfig., dvojná exc.)





F pokud má důvod částečně obsazení σ_u

M hledisko ... Variační teorém:

zkuš. VF → Energie $\geq E_{exact}$

$\downarrow$

$\boxed{\text{optimální VF z metody HF (zanedbává el. korelaci)}}$ $\geq$ Přesný popis zahrnující korelaci

+ alternativy + optimalizace

H_2:

$1\sigma_g = N_g(1s_A + 1s_B)$

$1\sigma_u = N_u(1s_A - 1s_B)$

ZS → prostorová část: $\Psi_{SPACE} = 1\sigma_g(1)\cdot 1\sigma_g(2)$

$$\Psi_{SPACE} = N_g\left[1s_A(1) + 1s_B(1)\right]\cdot N_g\left[1s_A(2) + 1s_B(2)\right] =$$

$$N_g^2\left[1s_A(1)\cdot 1s_A(2) + 1s_B(1)\cdot 1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)\right]$$

Oba ē blízko A
velký
„oba ē na j. A"
iontový člen
A B

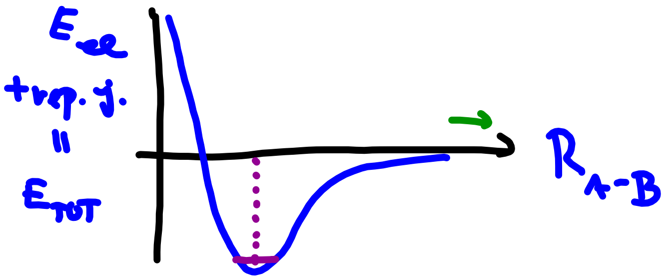
kovalentní členy
1ē na A, 1ē na B

„oba ē na j. B"
B
iontový člen

stejný koeficient (N_g^2) → STEJNÁ VÁHA

50% $H^- \cdots H^+$
iontový popis

50% H—H
kovalentní popis



$H^- \dots\; H^+$

$H\bullet \qquad \bullet H$

Disociační limita
z exp

metoda CI $\quad \Psi = \underline{c_1} D_1 + \underline{c_2} D_1 \qquad (11-29)$

$\sigma_g \; \overline{\uparrow\downarrow}$

$\underline{\uparrow\downarrow} \; \sigma_u \qquad 1\sigma_u(1)\, 1\sigma_u(2)$

$$1\sigma_u(1)\cdot 1\sigma_u(2) = N_u \left(1s_A(1) - 1s_B(1)\right) \cdot N_u\left(1s_A(2) - 1s_B(2)\right) =$$

$$= N_u^2 \left[\underbrace{1s_A(1)\, 1s_A(2)}_{\text{iont.1}} + \underbrace{1s(1)\cdot 1s_B(2)}_{\text{iont 2}} - \underbrace{1s_A(1)\, 1s_B(2)}_{\text{kov.1}} - \underbrace{1s_B(1)\, 1s_A(2)}_{\text{kov.2}} \right]$$

$$\Psi_{CI} = c_1 \underbrace{1\sigma_g(1)\,1\sigma_g(2)} + c_2 \underbrace{1\sigma_u(1)\,1\sigma_u(2)} =$$

$$= c_1 N_g^2 \Big[\overbrace{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)}^{\text{iont}} + \overbrace{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)}^{\text{kov}} \Big]$$

$$+ c_2 N_u^2 \Big[\overbrace{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)}^{\text{iont}} \overbrace{- 1s_A(1)1s_B(2) - 1s_B(1)1s_B(2)}^{\text{kov}} \Big]$$

$R_{A-B} = R_{eq}$ iont OK, kov OK

jiný poměr c_1 a c_2, který „vylepší" HF vln. fci zahrnutím korelace el.

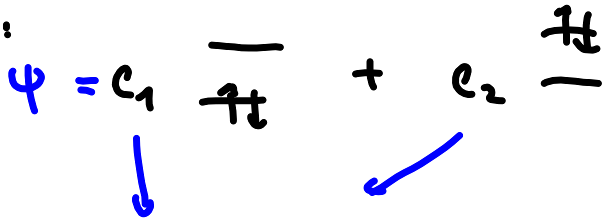
$R_{AB} \to \infty$ iont NO, kov OK

$c_2 N_u^2 = -c_1 N_g^2$

iontové členy se zcela odečtou

kovalentní -II- sečtou

Princip CI:



optimalizujeme ve variačním výpočtu

Přestávka: 10:20 – 10:35

Pak organiz. + cvičení na pomocnou metodu.

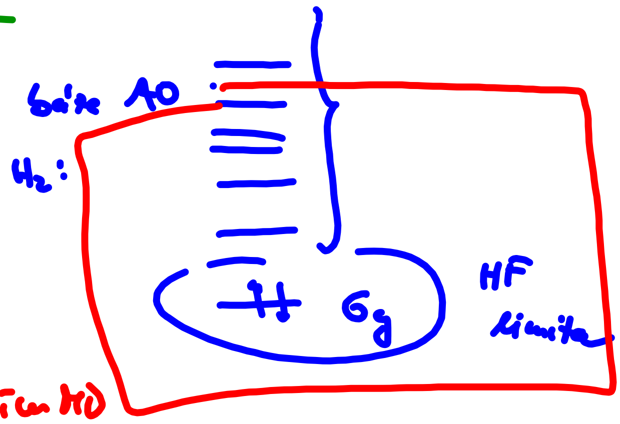
Ke zkoušce:

- online forma (zkouškový test), – prezenční f. (domácí / krátký test)
- další termín (e-mail)
- vyjasnit vzorového testu vs. loňský běh (do konce tohoto týdne)
- bonusové body: 5 úloh (n+1) á 6 bodů

$\Sigma = 60$ bodů

12. Poruchová teorie

CI ... v principu: nekonečná báze AO



reálná báze

konečný počet virtuálních MO

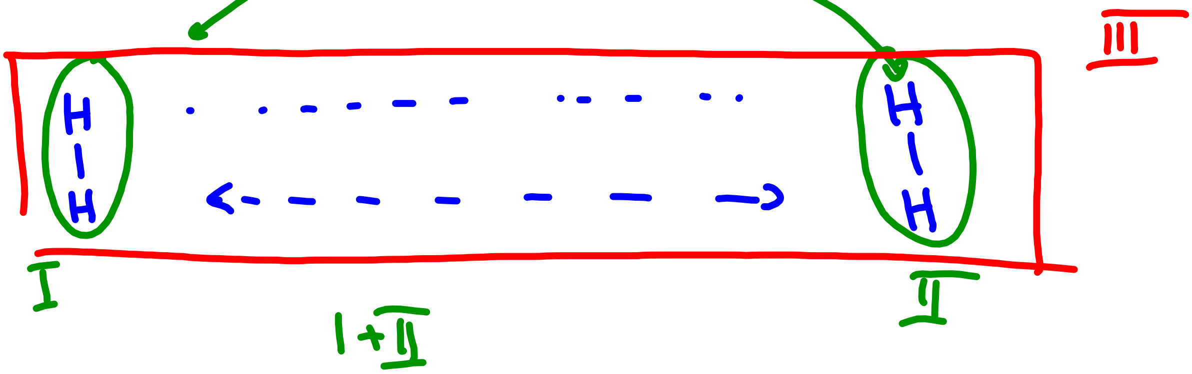
$$\Psi_{el} = c_1 + c_2 + c_3 + \ldots$$

(plná CI)

V principu musíme zahrnout všechny excitace.

V praxi: CISD, CISDTQ (zkrácená CI)

singles doubles



Zkrácené varianty CI nejsou tzv. velikostně konzistentní.

(Tj. energie neškáluje správně s velikostí systému)

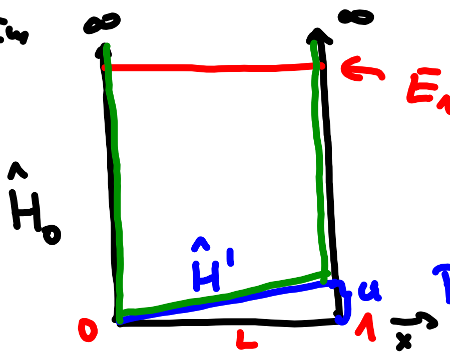
Poruchová metoda

je tzv. velikostně konzistentní.

Př. Uniformní elektrická porucha elektronu v 1D

„Elektron v jámě na šikmé ploše".

A. Systém



$$E_1 = \frac{1^2 \cdot h^2}{8 m_e L^2} \quad (SI)$$

(a.u.) $h = 2\pi$, $m_e = 1$

Porucha: $\hat{H}' = \frac{u x}{L}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$\hat{H}$: pravý Hamiltonián (reálný problém)

$\hat{H}_0$: Hamiltonián idealizovaného problému, jehož E a Ψ známe

$\hat{H}'$: $\hat{H} - \hat{H}_0$

Energie pro $\hat{H}$ hledáme pomocí $(\Psi_{1,0})$ Energie pro $\hat{H}_0$

řád poruchové teorie

$$E_1 = E_{1,0} + W_1^{(1)} + W_1^{(2)} + \ldots$$

$$W_1^{(1)} = \langle \Psi_{1,0} | \hat{H}' | \Psi_{1,0} \rangle$$

$$W_1^{(1)} = \int \psi_1^* \frac{4x}{L} \psi_1 \, dx =$$

$$= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \underbrace{\sin \frac{\pi x}{L}} \frac{4x}{L} \sqrt{\frac{2}{L}} \underbrace{\sin \frac{\pi x}{L}} dx =$$

VF pro č. v jámě.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{n\pi x}{L}$$

$$= \frac{2}{L} \cdot \frac{4}{L} \int_0^L \sin^2 \underbrace{\left(\frac{\pi x}{L}\right)}_{y} \cdot x \, dx =$$

$$= \frac{24}{L^2} \cdot \underbrace{\frac{L}{\pi} \cdot \frac{L}{\pi}}_{\frac{L^2}{\pi^2}} \int_0^L \sin^2 \underbrace{\left(\frac{\pi x}{L}\right)}_{y} \cdot \underbrace{\frac{\pi x}{L}}_{y} \, d \underbrace{\frac{\pi x}{L}}_{y} =$$

subst. $y = \frac{\pi x}{L}$

$x = 0 \quad y = 0$

$x = L \quad y = \pi$

$$= \frac{24}{\cancel{L^2}} \cdot \frac{\cancel{L^2}}{\pi^2} \int_0^\pi y \cdot \sin^2 y \, dy =$$

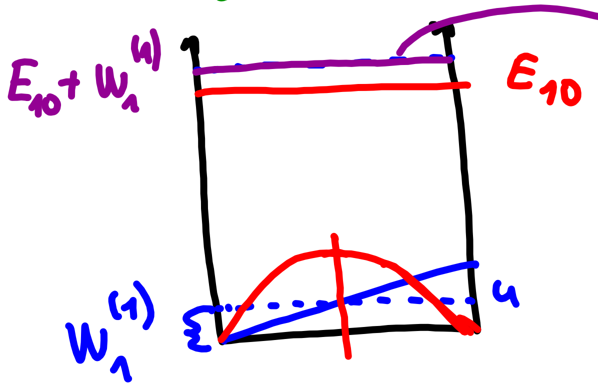
A1 $\int x \cdot \sin^2 x \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2x}{4} - \frac{\cos 2x}{8} + C$

$\left(\frac{y^2}{4} - \underbrace{\frac{y \sin 2y}{4}} - \frac{\cos 2y}{8} + C \right)$

$$= \frac{24}{\pi^2} \left\{ \left[\frac{y^2}{4}\right]_0^\pi - \left[\frac{y \cdot \sin 2y}{4}\right]_0^\pi - \left[\frac{1}{8} \cos(2y)\right]_0^\pi \overset{*}{=} \frac{4}{2} \right.$$

$$\doteq \frac{2\varepsilon}{\cancel{\pi^2}}\left\{\left[\frac{\cancel{\pi^2}}{4}-0\right]-\underbrace{\left[0-0\right]}_{0}-\underbrace{\left[\frac{1}{8}-\frac{1}{8}\right]}_{0}\right\}$$

$$= \frac{2\varepsilon}{4} = \frac{\varepsilon}{2}$$



energie opravená do 1. řádu PT

Pro započtení el. korelace : $\hat{H}'$ = rozdíl mezi časově zprům. a skutečnými repulzemi

↓

tzv. Møller Plesset poruchová teorie