



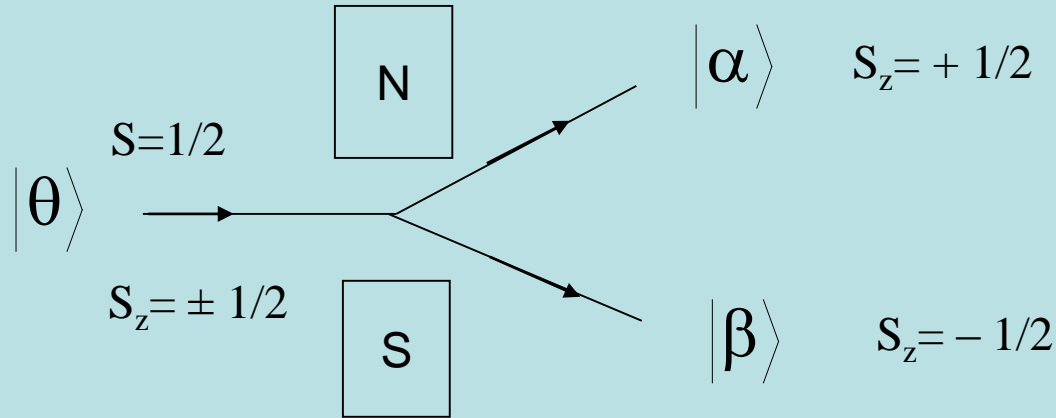
Chemical Materials Department

Розрахунки систем із відкритою електронною оболонкою

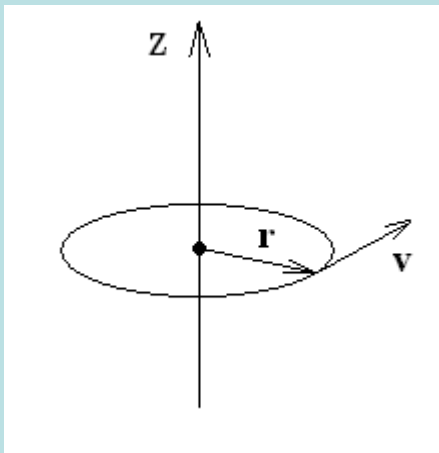
В. В. Іванов

*Chemical Materials Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkov, Ukraine
Email: vivanov@karazin.ua*

Одноелектронна система (Експеримент Штерна-Герлаха)



механіка



$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{v}$$

$$L = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}$$

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$$

Квантова механіка

$$\vec{L} \rightarrow \begin{matrix} \vec{S} \\ \vec{L} \end{matrix}$$

Спін. Є характеристики обертання, але самого обертання немає !

$$\left. \begin{array}{l} \vec{S} = (S_x, S_y, S_z) \\ [H, S_z] = [H, S^2] = 0 \end{array} \right\} \longrightarrow \begin{array}{l} S_z |\theta\rangle = s_z |\theta\rangle \\ S^2 |\theta\rangle = s(s+1) |\theta\rangle \end{array}$$

(Тут, і далі, атомна система одиниць)

$$[H, S_z] = HS_z - S_z H$$

s-спін

s_z – проекція спіну

$s(s+1)$ – квадрат спіну

Основні рівняння

$$S_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

$$S_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$S^2 |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |\alpha\rangle = \frac{3}{4} |\alpha\rangle = 0.75 |\alpha\rangle$$

$$S^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} |\beta\rangle$$

Нормування спінових функцій:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$
$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Спінова мультиплетність: $M = 2s + 1$

Одноелектронна система $s=1/2$, $M = 2 \frac{1}{2} + 1 = 2$ (Дублетний стан)

Двохелектронна система

$$|\Psi(12)\rangle = |\Phi(12)\rangle|\theta(12)\rangle$$

Просторова
частина

Спінова
частина

Антисиметрія хвильової функції

$$|\Psi(12)\rangle = -|\Psi(21)\rangle$$

1 варіант (триплет)

$$|\Phi(12)\rangle = -|\Phi(21)\rangle$$

$$|\theta(12)\rangle = |\theta(21)\rangle$$

2 варіант (синглет)

$$|\Phi(12)\rangle = |\Phi(21)\rangle$$

$$|\theta(12)\rangle = -|\theta(21)\rangle$$

1 варіант Спінова частина Симетрична (триплет)

$$|\theta(12)\rangle = \begin{cases} |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ |\beta(1)\beta(2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle \end{cases} \quad \begin{array}{l} s = 1 \\ M = 2 \cdot 1 + 1 = 3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \varphi_b \uparrow \\ \varphi_a \uparrow \end{array} \quad |\Psi_{s=1, s_z=1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\rangle |\alpha(1)\alpha(2)\rangle$$

$$\begin{array}{l} \varphi_b \downarrow \\ \varphi_a \downarrow \end{array} \quad |\Psi_{s=1, s_z=-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\rangle |\beta(1)\beta(2)\rangle$$

$$\begin{array}{l} \varphi_b \downarrow \\ \varphi_a \uparrow \end{array} \quad |\Psi_{s=1, s_z=0}\rangle = \frac{1}{2} |\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\rangle$$

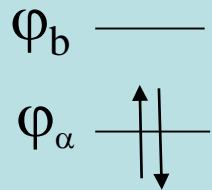
Спінова частина антисимметрична (синглет)

$$|\theta(12)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle$$

$$s = 0$$

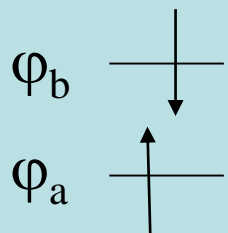
$$M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

Основний стан



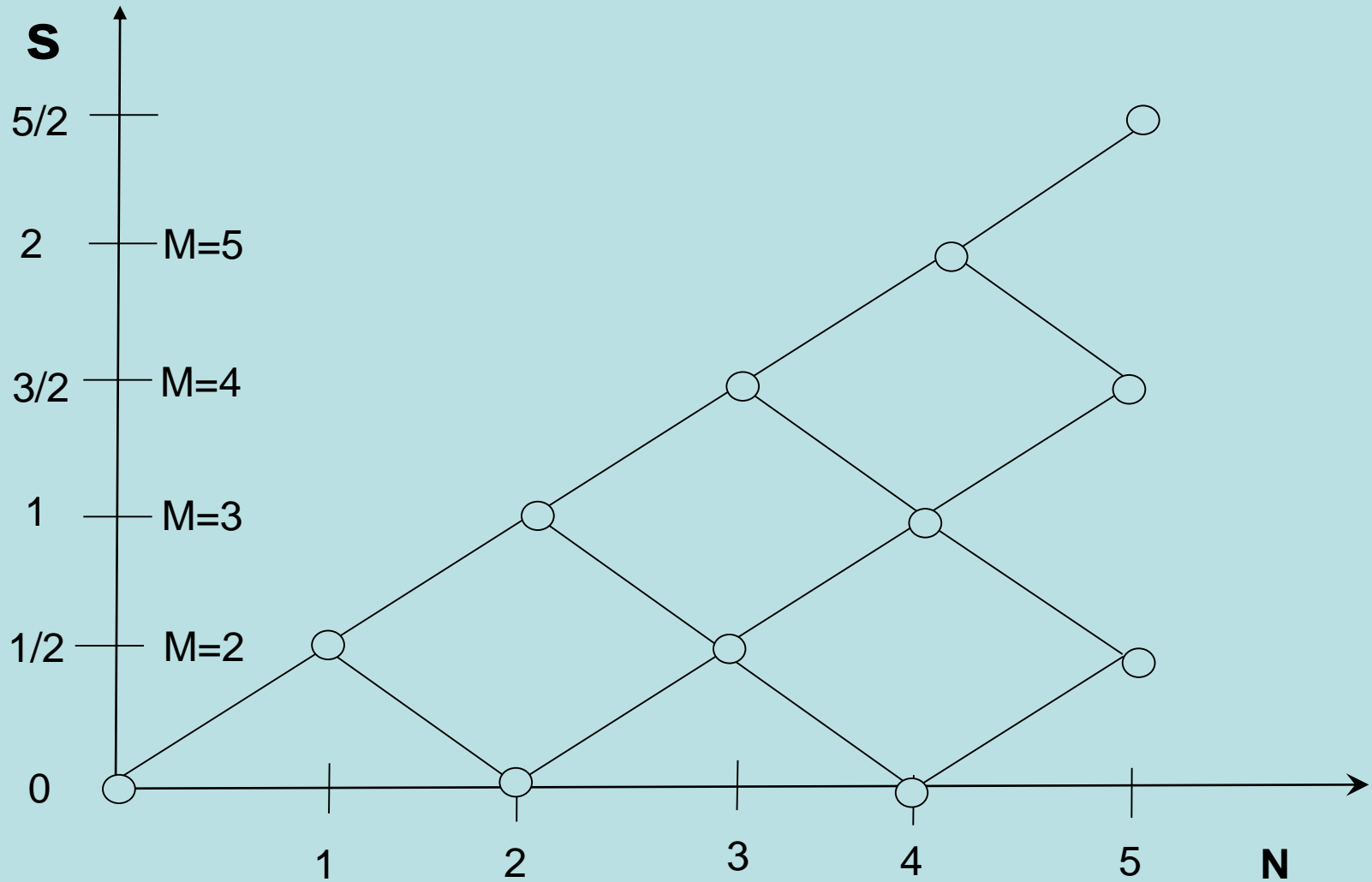
$$|\Psi_{s=0, s_z=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_a(1)\varphi_a(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle$$

Збуджений стан



$$|\Psi_{s=0, s_z=0}\rangle = \frac{1}{2} |\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)\rangle |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\rangle$$

Діаграма вітвлення



Найважливіші (для хімії) спінові стани

N	функція	S	S_z	S²	M=2S+1
непарно	$ \alpha\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}=0.75$	2, дублет
	$ \beta\rangle$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}=0.75$	
парно	$ \alpha\alpha\rangle$	1	1	2	3, триплет
	$ \beta\beta\rangle$	1	-1	2	
	$\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	1	0	2	
	$\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	0	0	0	1, синглет

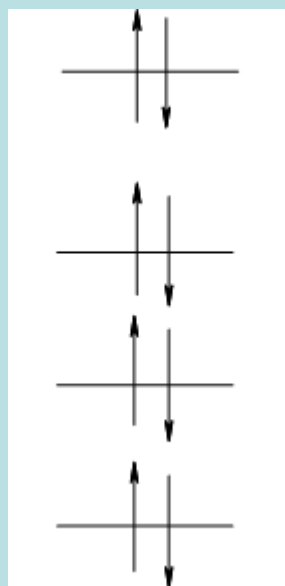
Методи розрахунку систем з відкритою електронною оболонкою

RHF (Restricted Hartree-Fock) для замкненої оболонки

ROHF (Restricted Open Shell Hartree-Fock) для відкритої оболонки

UHF (Unrestricted Hartree-Fock) для відкритої оболонки

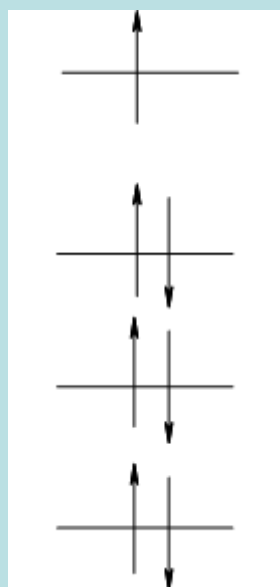
RHF



$$R = \rho_{\alpha} + \rho_{\beta} = 2\rho_0$$

$$Q = \rho_{\alpha} - \rho_{\beta} = 0$$

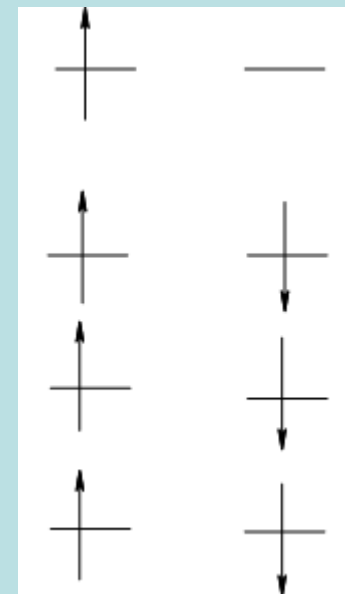
ROHF



$$R = 2\rho_0 + \rho_{\alpha}$$

$$Q = \rho_{\alpha}$$

UHF



$$R = \rho_{\alpha} + \rho_{\beta}$$

$$Q = \rho_{\alpha} - \rho_{\beta}$$

Методи розрахунку

парноелектронні
системи

RHF

MP2

B3LYP

Відкрита оболонка

ROHF

ROMP2

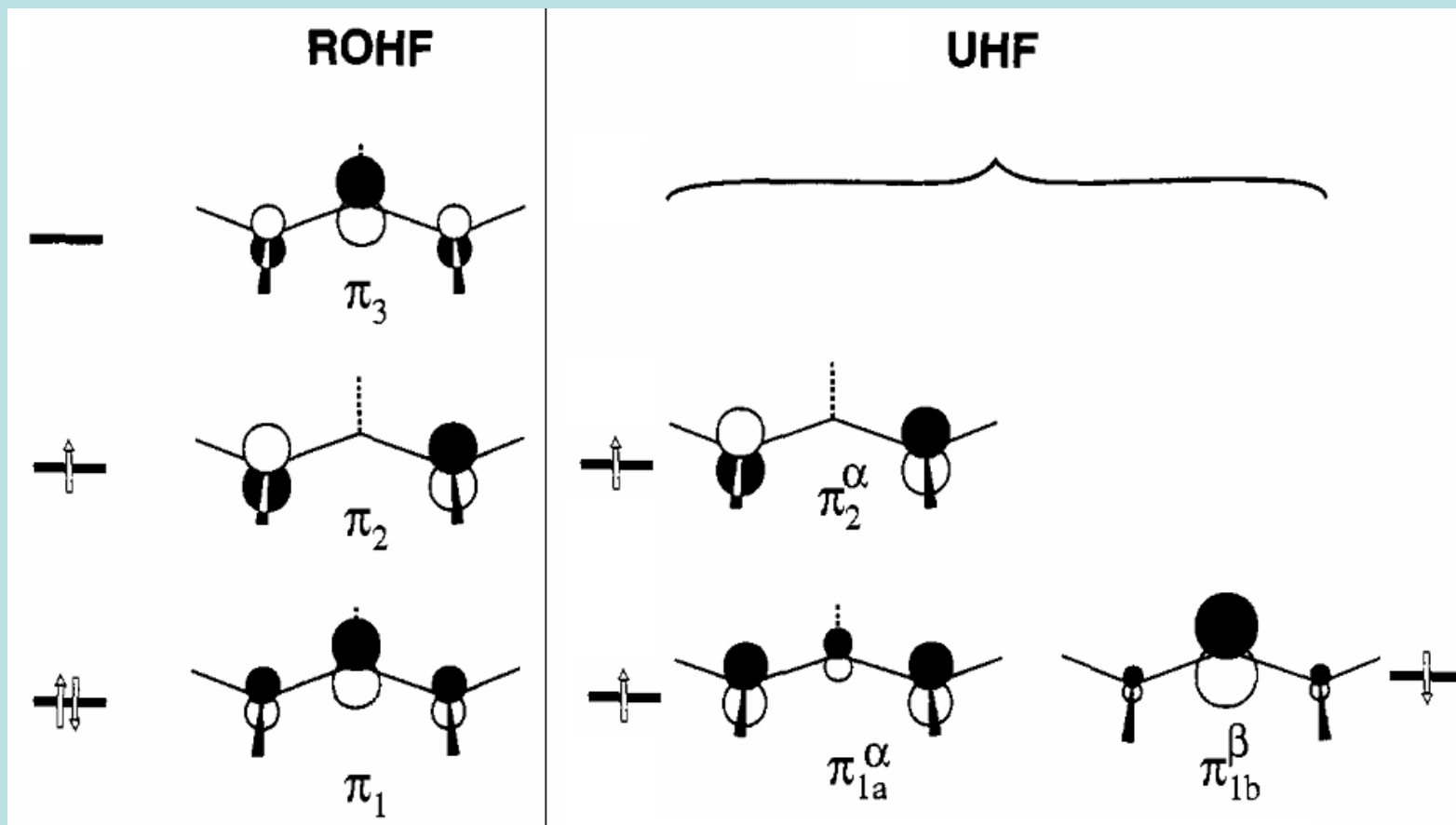
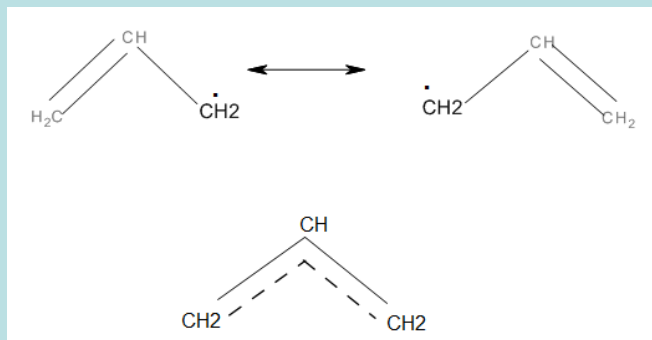
R-B3LYP

UHF

UMP2

U-B3LYP

π-МО аллільного радикалу



Параметри електронної будови молекули аллілу, 6-31G(d)

	E, ат. од.	$\langle S^2 \rangle$	Q	R, Å
ROHF	-116.445793	0.75	0.167 0.001 0.832	1.332 1.435
UHF	-116.468100 (14 ккал/моль)	0.973	1.027 -0.796 1.027	1.390
CASSCF(3,3)	-116.483586 (24 ккал/моль)	0.75	–	1.390
R-B3LYP	-117.172444	0.75	0.496 0.009 0.496	1.384
U-B3LYP	-117.176597	0.782	0.702 -0.278 0.702	1.387
U-MP2	-116.810216 (229 ккал/моль)	0.961	0.750 -0.336 0.750	1.378

Методи розрахунку систем з відкритою оболонкою

Недоліки ROHF

- Відсутність спінополяризованих рішень
- Значині похибки в описі енергій станів
- Нестабільність по відношенню до порушення симетрії молекул (з'являються несиметричні розв'язки)

Недоліки UHF

- Некоректні величини $\langle S^2 \rangle$

Діаграма Яблонського

