

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average covalent radius determines bond
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 2002, 2nd ed., p. 100
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.00, 'Br': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0 }
```

Два електрони в одновимірній потенціальній ямі

Прообраз багатоелектронної системи

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Що треба вияснити при розв'язку задачі?

1. Як розв'язати рівняння Шредінгера?

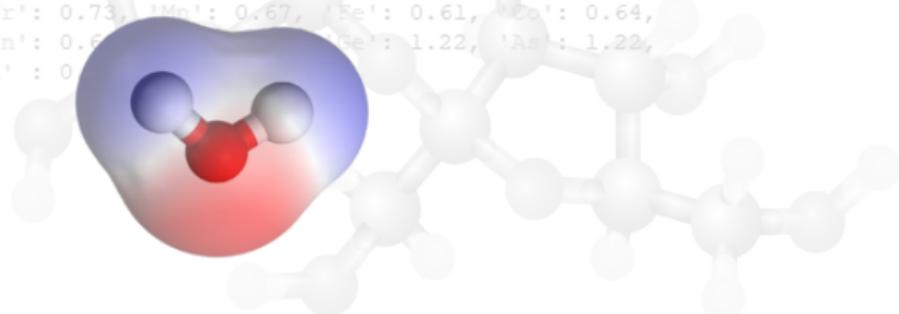
- Як спростити?
- Як розділити змінні?

2. Як виглядає хвильова функція системи?

3. Який сенс вона має?

4. Як розподілений заряд в системі (для молекул це особливо цікаво)?

atom	radius
'H': 1.00, 'He': 1.03, 'Li': 1.19, 'Be': 1.14, 'B': 1.18, 'C': 1.33, 'N': 0.30,	
'Ne': 0.88, 'O': 1.00, 'F': 1.02, 'Na': 0.27, 'Mg': 0.88, 'Al': 1.02,	
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,	
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,	
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.64, 'Ga': 0.67, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,	
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00	



Рівняння Шредінгера

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
boU thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft et al., Pearson, 2009
cov radii = { 'H': 0.37, 'F': 0.77, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.17, 'I': 1.22, 'Li': 1.02, 'Na': 1.27, 'K': 1.38, 'Rb': 1.42, 'Cs': 1.47, 'C': 0.77, 'N': 0.84, 'O': 0.86, 'S': 1.03, 'Ar': 1.00, 'Ne': 0.72, 'Al': 1.30, 'Mg': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'As': 1.22, 'Se': 1.22, 'Te': 1.22, 'X': 0.99}
```



$$\hat{H}\Phi(x_1, x_2) = E\Phi(x_1, x_2).$$

Гамільтоніан системи:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{|x_1 - x_2|}.$$

Спрощення — нехтуємо взаємодією електронів

$$\frac{1}{|x_1 - x_2|} = 0.$$

Незалежність руху електронів — розділяємо

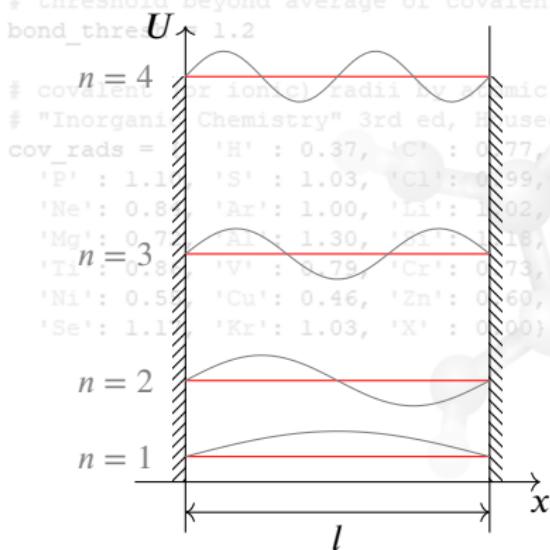
$$\Phi(x_1, x_2) = \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2).$$

Стани електронів в потенціальній ямі

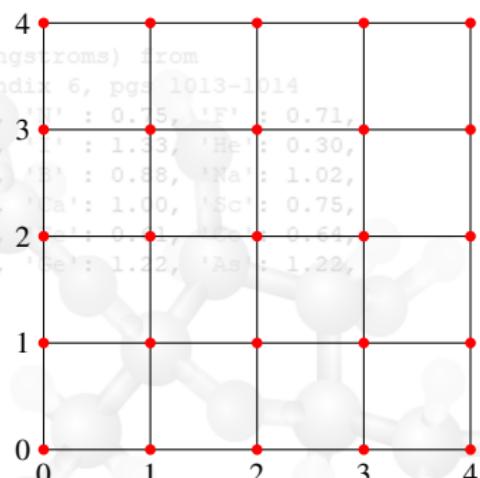
Невзаємодіючі електрони

$$\phi_{n_1}(x_1) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(n_1 \frac{\pi x_1}{l}\right), \phi_{n_2}(x_2) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(n_2 \frac{\pi x_2}{l}\right), E = \frac{\pi^2}{2l^2}(n_1^2 + n_2^2)$$

threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
 bond_thres



covdient (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
 # "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
 cov_rads =
 {
 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'P': 1.1, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
 'Ne': 0.8, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
 'Mg': 0.7, 'Al': 1.30, 'Si': 0.98, 'Mn': 0.67, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.8, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Ga': 1.22, 'Fe': 1.22,
 'Ni': 0.5, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ge': 0.61, 'As': 1.22,
 'Se': 1.1, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}



Функція системи двох електронів $\Phi(x_1, x_2) = \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2)$?

Симетричні та антисиметричні функції

Тотожність частинок

Тотожність частинок

У мікросвіті частинки одного «сорту» тотожні не тільки в тому сенсі, що їхні властивості (маса спокою, заряд ...) точно збігаються між собою, а в тому сенсі, що **перестановка місцями двох довільних частинок в системі не призводить до зміни фізичного стану системи.**

Власні значення операторів фізичних величин не повинні залежати від нумерації частинок!

Хвильова функція має задовольняти одному й тому самому рівнянню Шредінгера при зміні частинок місцями (при цьому не змінюється також і власне значення енергії):

$$\hat{H}\Phi(x_1, x_2) = E\Phi(x_1, x_2),$$

$$\hat{H}\Phi(x_2, x_1) = E\Phi(x_2, x_1).$$

Симетричні та антисиметричні функції

Тотожність частинок

```
import sys, math
```

При перестановці частинок функція системи може змінитись лише на фазовий множник $e^{i\alpha}$ (це не змінює стану системи згідно квантової механіки)

```
# t_mechanical average of covalent radii and covalent bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

$$\Phi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \Phi(x_2, x_1)$$

```
# cov_rads = { "H": 0.37, "He": 0.73, "N": 0.75, "F": 0.71,
```

```
"P": 1.10, "S": 1.03, "O": 1.13, "Ne": 0.30,
```

```
"Ar": 0.84, "Kr": 1.00, "Xe": 0.88, "Na": 1.02,
```

```
"Mg": 0.72, "Al": 1.30, "Si": 1.17, "K": 1.35, "Ca": 1.00, "Sc": 0.75,
```

```
"Ti": 0.66, "V": 0.79, "Cr": 0.73, "Mn": 0.67, "Fe": 0.61, "Co": 0.64,
```

```
"Mn": 0.63, "Cu": 0.46, "Zn": 0.62, "Ga": 1.22, "As": 1.22,
```

```
"Se": 1.17, "Kr": 1.03, "Xe": 1.22, "Rb": 1.22, "Cs": 1.22,
```

```
"Ba": 1.17, "Ra": 1.03, "Fr": 1.22, "Ra": 1.22, "Cs": 1.22,
```

$$\Phi(x_1, x_2) = e^{2i\alpha} \Phi(x_1, x_2).$$

Звідки

$$e^{2i\alpha} = 1, \quad e^{i\alpha} = \pm 1.$$

Тобто хвильова функція при перестановці може змінити лише знак.

Функції які змінюють знак при перестановці — **антисиметричні**, які не змінюють — **симетричні**.

Симетричні та антисиметричні функції

Тотожність частинок

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Оператор перестановки частинок:

```
# threshold by which average of covalent radii will be determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\hat{P}\Phi(x_1, x_2) = \lambda\Phi(x_2, x_1).$$

```
# covalent (or ionic) radii by atom (in Angstroms) from
```

```
# "Handbook of Chemistry and Physics", 84th edition, Appendix 6, pages 1013-1014
```

```
cov_P = { 'H': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
          'O': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Ar': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
          'Ne': 0.84, 'F^-': 0.27, 'Cl^-': 0.88, 'Na^+': 1.02,
          'Mg^+': 0.72, 'Al^3+': 1.00, 'Si^4+': 0.75, 'Ca^2+': 0.75,
          'Ti^3+': 0.66, 'V^3+': 0.79, 'Cr^3+': 0.71, 'Mn^4+': 0.61, 'Fe^2+': 0.64,
```

Власні значення оператора перестановки не може залежати від перестановки частинок, отже хвильова функція системи тотожних частинок має бути симетричною або антисиметричною щодо операції перестановки цих частинок.

Спін електрона

Досліди Штерна-Герлаха

Спін електрона — внутрішній момент імпульсу.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Базисні спінові стани електрона

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond_thresh = 1.2
```

$$\gamma = \{\alpha \text{ або } \uparrow, \beta \text{ або } \downarrow\}$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (from Wikipedia)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix C
cov
```

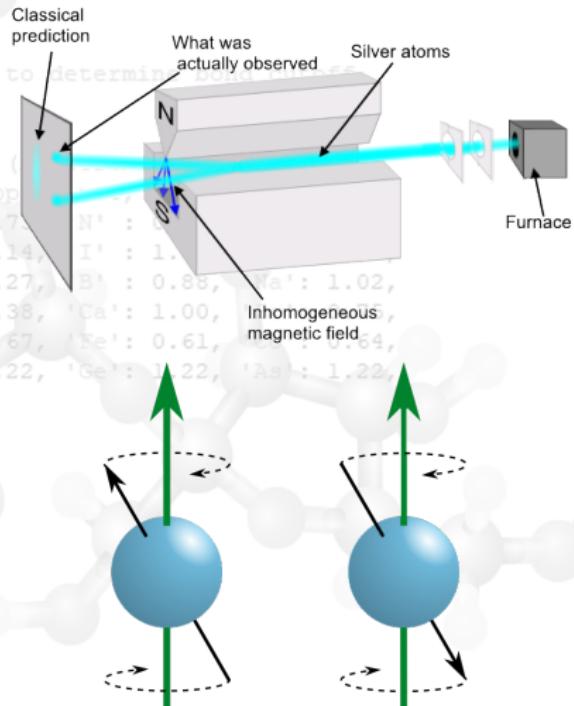
Квадрат модуля вектора спіну

$$\hat{s}^2 \gamma = s(s+1)\gamma.$$

Число проекцій на вісь z

$$2 = 2s + 1 \Rightarrow s = \frac{1}{2}.$$

$$\hat{s}_z \alpha = +\frac{1}{2}\alpha, \quad \hat{s}_z \beta = -\frac{1}{2}\beta.$$



Оператор спіну

Матриці Паулі — наслідок експериментів Штерна-Герлаха

```
import sys, math
```

Оператори проекцій спіну:

```
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{s}_z \alpha = +\frac{1}{2} \alpha, \quad \hat{s}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta.$$

```
# covalent { atomic element (Angstroms)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix A
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73,
    'P': 1.10, 'S': 1.02, 'Cl': 1.00, 'Br': 1.14,
    'Ne': 0.64, 'Ar': 1.20, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27,
    'Mg': 0.75, 'Al': 1.18, 'K': 1.38,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.99, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67,
    'Ni': 0.75, 'Cu': 0.70, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Оператор вектора спіну:

$$\hat{\vec{s}} = \hat{s}_x \vec{e}_x + \hat{s}_y \vec{e}_y + \hat{s}_z \vec{e}_z =$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_x \vec{e}_x + \hat{\sigma}_y \vec{e}_y + \hat{\sigma}_z \vec{e}_z) = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$$



Матриці Паулі

Рівняння Паулі:

$$\left[\hat{H}_0 - \frac{e}{mc} \left(\frac{\hbar}{2} \hat{\vec{\sigma}} \cdot \vec{B} \right) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Спін системи двох електронів

Кількість проекцій на вісь z — мультиплетність.

Вектор спіну системи двох електронів: $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$.

```
import sys, math
```

Проекція спіну системи двох електронів на вісь z : $\hat{s}_z = \hat{s}_{z_1} + \hat{s}_{z_2}$.

```
## CONSTANTS ##
```

$\#$ threshold beyond which two electrons are considered bonded (Angstroms) from

bond_thresh = 1.2

$\#$ covalent (or ionic) radius (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry", 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, $\hat{s}^2 \gamma^A = 0 \gamma^A$, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Zn': 0.70,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.83, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.69,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.20,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.93}

Мультиплетність $M = 2s + 1 = 1 \Rightarrow$ синглет



Спін системи двох електронів

Кількість проекцій на вісь z — мультиплетність.

Вектор спіну системи двох електронів: $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$.

```
import sys, math
```

Проекція спіну системи двох електронів на вісь z : $\hat{s}_z = \hat{s}_{z_1} + \hat{s}_{z_2}$.

```
## CONSTANTS ##
```

threshold beyond which to ignore bond angles
bond_thresh = 1.2

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 4th ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 10-11
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00,
    'Ti': 0.86, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 0.90, 'Xe': 1.20 }
```

$$\gamma_1^S = \alpha(1)\alpha(2), \quad \gamma_2^S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \quad \gamma_3^S = \beta(1)\beta(2).$$

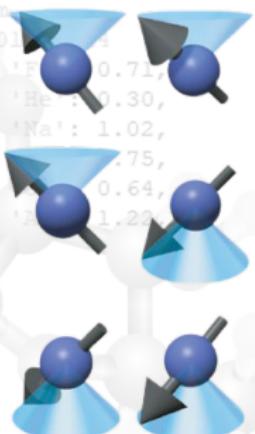
$$\hat{s}^2 \gamma_{1,2,3}^S = 1 \cdot (1+1) \gamma_{1,2,3}^S = 1$$

$$\hat{s}_z \gamma_1^S = +1 \gamma_2^S,$$

$$\hat{s}_z \gamma_2^S = 0 \gamma_2^S,$$

$$\hat{s}_z \gamma_3^S = -1 \gamma_3^S$$

Мультиплетність $M = 2s + 1 = 3 \Rightarrow$ триплет



Принцип Паулі

сформульовано Вольфгангом Паулі 1925 року

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```



```
e of covalent radii to determine bond cutoff
```

Принцип Паулі

Хвильова функція електронів має бути
антисиметричною по відношенню до перестановки
місцями двох довільних частинок:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = -\Phi(\vec{\xi}_2, \vec{\xi}_1)$$

Врахування антисиметрії хвильової функції

Детермінант Слейтера і принцип заборони Паулі

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
Φ(ξ⃗1, ξ⃗2) = 1/√2 [φn1(ξ⃗1)φn2(ξ⃗2) - φn1(ξ⃗2)φn2(ξ⃗1)]
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Детермінант Слейтера

Таку антисиметричну двоелектронну функцію можна також представити у вигляді детермінанта:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1) & \varphi_{n_2}(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_2) & \varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Якщо два електрони займають одинаковий стан ($n_1 = n_2$) → детермінант дорівнює 0.

Принцип заборони Паулі

Жодна пара електронів не може займати одинаковий стан.

Врахування антисиметрії хвильової функції

Спін-орбіталі та орбіталі

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = 1/\sqrt{2} \left[ \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_2)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_1) \right]$$


```

the threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
 bond_threshold = 1.2
 Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона
 залежить як від спінових змінних σ так і від просторових координат \vec{r} .

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.75, 'F': 0.71,
  'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.95, 'Br': 1.4, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
```

Так як гамільтоніан не враховує спін-орбітальну взаємодію, то спін-
 орбітель в свою чергу можна представити у вигляді добутку координа-
 тної та спінової функцій:

$$\varphi_{n_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_{n_i}(\vec{r}_i)\gamma_{n_i}(\sigma_i), \quad \text{де } \gamma = \alpha (\text{ або } \uparrow), \beta (\text{ або } \downarrow)$$

Координатна функція $\phi_{n_i}(\vec{r}_i)$ називається **орбіталлю**.

Врахування антисиметрії хвильової функції

Як отримати хвильову функцію системи?

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
 $\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = 1/\sqrt{2} \left[ \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_2)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_1) \right]$ 
```

the threshold beyond average of local bond length to determine bond cutoff
bond_threshold = 1.2

1. Розв'язати рівняння Шредінгера:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Houbenholz, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.91, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.92, 'Al': 1.03, 'Si': 1.13, 'P': 1.13, 'S': 1.13, 'O': 1.13,
    'Ti': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
 $\hat{H}\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = E\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2).$ 
 $\hat{h}_1\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1) = \varepsilon_1\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1),$ 
 $\hat{h}_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) = \varepsilon_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2).$ 
```

2. Для невзаємодіючих частинок рівняння розпадається на два (по числу електронів):
3. Стационарні розв'язки рівняння Шредінгера системи формують із знайдених спін-орбіталей $\{\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\}$ та $\{\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2)\}$ у вигляді детермінантів 2×2 (або їх суперпозиції), кожен з яких буде власною функцією оператора \hat{H} .

Приклади побудови детермінантів Слейтера

```

import sys
math
n = 2
## CONSTANTS ##
# thresh = 1.0 / (n + 1) average covalent radii to determine bond length
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3r(1)d, Housecroft(2), Appendix(3) pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'Cr': 0.72, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Zn': 0.70, 'Cu': 0.62, 'Ga': 0.64, 'Ge': 0.72,
    'As': 0.75, 'Se': 1.17 }
(0) Для випадку (0):
(1)  $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$ 
(2)
(3)
(4)
(5)

```

Детермінант — добуток симетричної координатної частини ϕ_S та антисиметричної спінової частини γ_A^0 . Верхній індекс «0» — повний спін системи дорівнює нулю.

$$\Phi_0 = \Phi_S \gamma_A^0.$$

Приклади побудови детермінантів Слейтера

```
import sys, math
n = 2
## CONSTANTS ##
# thresh = 1/2
n = 1
bond_thresh = 1/2
```

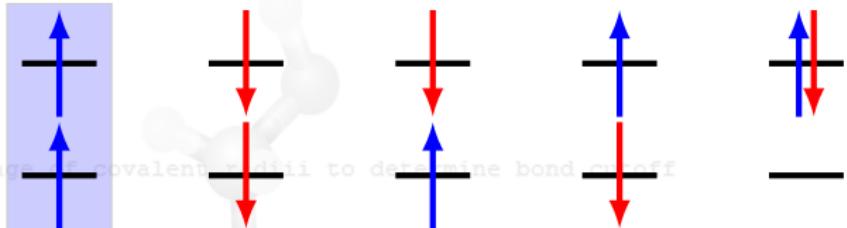
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3r ①d, Houseci ②, Appendix ③ pgs 1013-14 ④
⑤

For example: ① H : 0.37, ② C : 0.77, ③ O : 0.73, ④ N : 0.75, ⑤ F : 0.71,
 P : 1.10, S : 1.03, Cl : 0.99, Br : 1.14, I : 1.33, He : 0.30,
 Li : 1.02, Be : 0.27, B : 0.88, Na : 1.02,
 Mg : 0.72, Al : 1.30, Si : 1.18, K : 1.38, Ca : 1.00, Sc : 0.75,
 Ti : 0.86, Cr : 0.70, Mn : 0.67, Fe : 0.61, Co : 0.64,
 Se : 1.17

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)],$$

$$\Phi_1 = \Phi_A \gamma_S^{+1},$$

верхній індекс «+1» показує, що повний спін системи в цьому стані дорівнює +1.



Приклади побудови детермінантів Слейтера

```

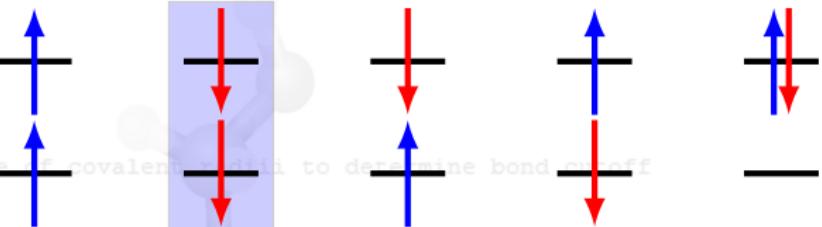
import sys, math
n = 2
## CONSTANTS ##
# thresh = 1/2 average covalent radii to determine bond type
bond_thresh = 1/2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3r (1)d, Housecroft (2), Appendix (3) pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'Cr': 1.00, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Se': 1.17}

```

Для випадку (2):

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)]$$

$$\Phi_2 = \Phi_A \gamma_S^{-1}$$



Приклади побудови детермінантів Слейтера

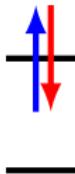
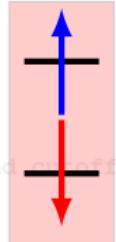
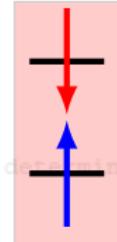
```
import sys math
n = 2
## CONSTANTS ##
# thresh = 1.0 average covalent radii to determine bond
bond_thresh = 2.0
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3r ①d, Houseci ②, Appendix ③ pgs 1013-14
cov_rads = { 'H': 0.37, 'Cl': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'I': 0.99, 'Br': 1.14, 'Tl': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Be': 0.61, 'Ca': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00} ④ ⑤
```

Для випадків ③ та ④ не можна побудувати однодетермінантні функції,
треба брати лінійні комбінації детермінантів.

Приклади побудови детермінантів Слейтера

```
import sys math
n = 2
## CONSTANTS ##
# thresh = 1/2 average covalent radii to determine bond
bond_thresh = 1/2
```



covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
 # "Inorganic Chemistry" 3r ①d, Housecroft ②, Appendix ③ pgs 1013-1014
 cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.70, 'Fe': 0.72, 'Co': 0.61, 'Zn': 0.64,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

Випадок ③: $\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} = (\Phi_I + \Phi_{II}) = \Phi_A \gamma_S^0$,

Випадок ④: $\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} = (\Phi_I - \Phi_{II}) = \Phi_S \gamma_A^0$,

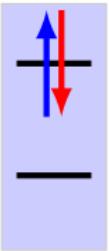
$$\Phi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad \Phi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}.$$

Приклади побудови детермінантів Слейтера

```
import sys, math
n = 2
#  
## CONSTANTS ##  
# thr n = 1 and average covalent radii to determine bond length
bond_thresh = 2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 3, pgs 1013-14
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.72, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Zn': 0.70, 'Cu': 0.72, 'Ga': 0.72, 'Ge': 0.72, 'As': 0.72, 'Se': 1.17}
```

Для випадку ⑤:

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2(1)\phi_2(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$


Основний стан двоелектронної системи

Синглєтний стан

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

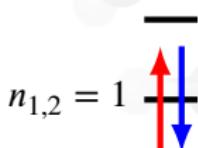
$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = 1/\sqrt{2} \left[\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_2)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_1) \right]$$

threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

Детермінант синглєтного основного стану невзаємодіючих електронів в станах $n_1 = n_2 = 1$ (однакова орбіталь):

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1)\alpha(1) & \phi_1(x_1)\beta(1) \\ \phi_1(x_2)\alpha(2) & \phi_1(x_2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

$$= 1/\sqrt{2}\phi_1(x_1)\phi_1(x_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$



Основний стан двоелектронної системи

Триплетний стан

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = 1/\sqrt{2} \left[\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{\xi}_2)\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_1) \right]$$

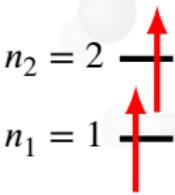
threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

Детермінант триплетного основного стану невзаємодіючих електронів з проекціями спінів $\uparrow\uparrow$ в станах $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ (**різні орбіталі**).

"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.12, 'Rb': 1.22, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
'Mg': 1.17, 'Al': 1.31, 'Si': 1.30, 'Pb': 1.22, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 1.00, 'Cr': 1.12, 'Mn': 1.22, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1)\alpha(1) & \phi_2(x_1)\alpha(1) \\ \phi_1(x_2)\alpha(2) & \phi_2(x_2)\alpha(2) \end{vmatrix} = 1/\sqrt{2} [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)] \alpha(1)\alpha(2).$$



Розподіл електронної густини

Заряд системи двох електронів $N_e = 2$:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

$$\int_V \rho(x, y, z) dx dy dz = N_e \text{ (сумарний заряд)}$$

```

Квадрат модуля хвильової функції:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'O': 0.71, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.05, 'Ar': 1.02, 'Ne': 0.84, 'He': 0.30,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.67, 'Cu': 0.63, 'Zn': 0.66, 'Ga': 0.64, 'Ge': 0.62, 'As': 1.22,
```

Квадрат модуля орбіталей $\int |\phi(x, y, z)|^2 dV = 1$.

Квадрат модуля спінових станів $\int |\alpha|^2 d\sigma = \int |\beta|^2 d\sigma = 1$, $\int \beta \alpha d\sigma = 0$.

Розподіл електронної густини:

$$\rho(x, y, z) = N_e \int_{V_2} \int_{\sigma_1} \int_{\sigma_2} |\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2)|^2 dV_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = |\phi_1(x, y, z)|^2 + |\phi_2(x, y, z)|^2.$$

Задачі

```
import sys, math
```

1. Запишіть детермінант Слейтера для основного стану системи трьох частинок (прикладом може бути основний стан атома Li). Яка мультиплетність основного стану?
 2. Знайдіть вираз електронної густини для цього випадку через обріталі використовуючи формулу:
- $$\rho(x, y, z) = 3 \int_{V_1} \int_{V_2} \int_{V_3} \int_{\sigma_1} \int_{\sigma_2} \int_{\sigma_3} |\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \vec{\xi}_3)|^2 dV_1 dV_2 dV_3 d\sigma_1 d\sigma_2 d\sigma_3.$$
3. Зробіть висновки з попереднього розв'язку: як має виглядати електронна густина для системи N_e електронів (виведення для загальному випадку робити не треба)?

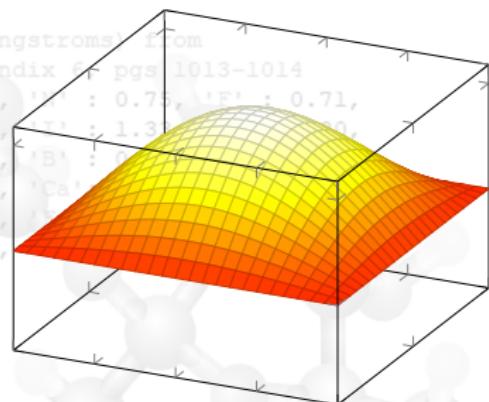
Синглетний стан

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
## CONSTANTS ##

$$\Phi_0(\xi_1, \xi_2) = \frac{2\sqrt{2}}{l} \sin\left(\frac{\pi\xi_1}{l}\right) \sin\left(\frac{\pi\xi_2}{l}\right) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent (diatomic) radii by atomic element (Angstroms)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs. 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.73, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.30, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.72,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.00, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.30, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.17, 'Se': 1.17, 'Xe': 0.00}
n = 2
# n=2
```

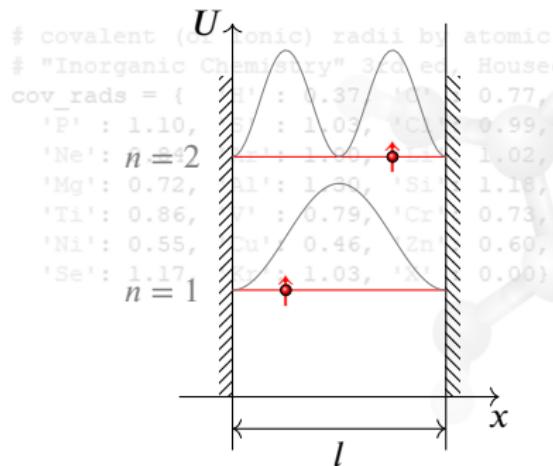


WolframAlpha

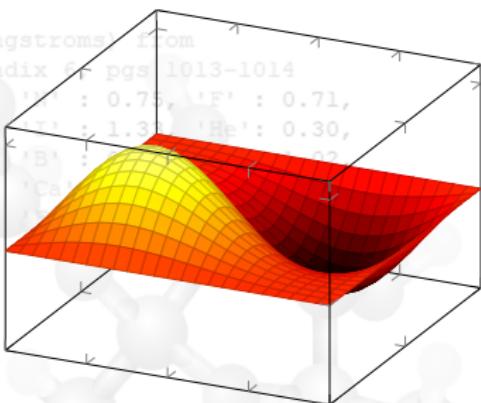
Триплетний стан

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
Phi_0(xi_1, xi_2) =  $\frac{2\sqrt{2}}{l} \left[ \sin\left(2\frac{\pi x_1}{l}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{l}\right) - \sin\left(2\frac{\pi x_2}{l}\right) \sin\left(\frac{\pi x_1}{l}\right) \right] \alpha(1)\alpha(2).$ 
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```



```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms)
# "Inorganic Chemistry" 3rd edn Housecroft, Appendix 6 pg 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'O': 0.77, 'N': 0.73, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'C': 0.99, 'Cl': 1.14, 'B': 0.27,
    'Ne': n=2, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.00, 'Si': 1.18, 'K': 1.38,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Xe': 1.03, 'Ar': 0.00}
```



WolframAlpha

Дірка Фермі — область довкола електрона, де ймовірність знаходження іншого електрона з таким же спіном є близькою до нуля.

Синглетний стан

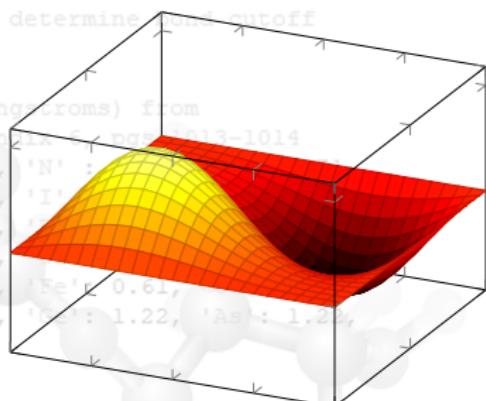
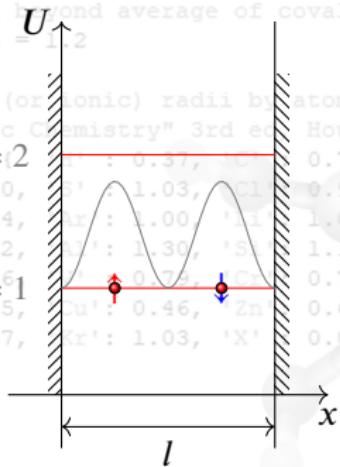
Взаємодіючі електрони

```
import sys, math
```

Salter E. A., Trucks G. W., Cyphert D. S. Two charged particles in a one-dimensional well. // American ## CONSTANTS Journal of Physics. 2001. T. 69, № 2. C. 120—124. DOI: 10.1119/1.1286859

```
# threshold bond average of covalent radii to determine cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix C, p. 1014
cov_rads n=2
  P': 0.37, O': 0.77, N': 0.73, Cl': 0.99, Br': 1.14, I': 1.02, Be': 0.27,
  Ne': 0.84, Ar': 1.00, Si': 1.18, K': 1.38, Mn': 0.67,
  Mg': 0.72, Al': 1.30, S': 0.73, Ga': 1.22,
  Ti': 0.86, Cu': 0.46, Zn': 0.60, As': 1.24,
  Ni': 0.55, Kr': 1.03, X': 0.00}
```



Кулонівська дірка — область довкола електрона, де ймовірність знаходження іншого електрона за рахунок відштовхування є близькою до нуля.

Висновки

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

1. Функція системи електронів антисиметрична.

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

2. Функція системи електронів залежить від координат електронів та від їх спінового стану.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry 3rd ed." by R. D. Wilkins, 2010, p. 1014
```

3. Якщо нехтувати взаємодією електронів, то для кожного електрона можна ввести одночастинкову хвильову функцію — спін-орбіталь.

```
'P': 1.0, 'O': 0.73, 'F': 0.67, 'N': 0.75, 'C': 0.61, 'H': 0.1,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
'Mg': 0.92, 'Al': 1.00, 'Si': 0.95, 'P': 1.0, 'S': 0.87, 'Cl': 0.95,  
'Ti': 0.55, 'Cr': 0.67, 'V': 0.61, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

4. В системі електронів виникає дірка Фермі для електронів з співнапрямленими спінами.
5. В системі електронів виникає кулоїнвська дірка за рахунок електричного відштовхування електронів.