

# Два електрони в одновимірній потенціальній ямі

Прообраз багатоелектронної системи

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw
```

```
cov_radii = { '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, '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,
```

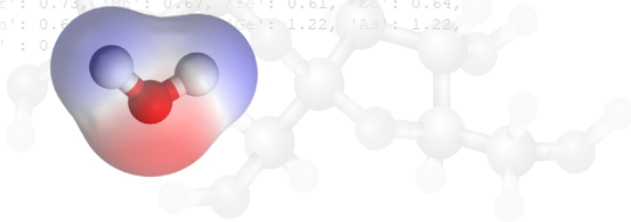
```
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

```
'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': 0.00 }
```

# Що треба в'яснити 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)?



# Рівняння Шредінгера

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, 1993-1994
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71, 'Si' : 1.11, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Mg' : 1.02, 'Al' : 0.72, 'Ar' : 1.00, 'K' : 1.18, 'Ca' : 1.38, 'Sc' : 1.90, 'Ti' : 1.36, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.86, 'Mn' : 0.86, 'Fe' : 0.86, 'Co' : 0.86, 'Ni' : 0.86, 'Cu' : 0.86, 'Zn' : 0.86, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.00 }
```

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

Гамільтоніан системи:

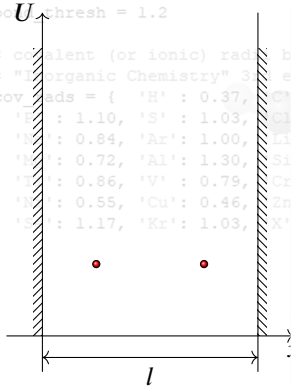
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{|x_1 - x_2|}.$$

Спрощення — нехтуємо взаємодію електронів

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

Незалежність руху електронів — розділяємо

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



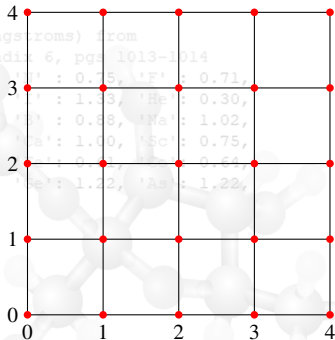
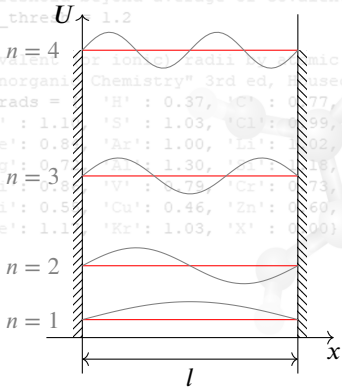
# Стани електронів в потенціальній ямі

Невзаємодіючі електрони

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

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

```
# covalent or ionic radii by periodic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Hasegawa, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = {
    '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' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.8, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.71, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.5, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Se' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Sr' : 1.1, 'Y' : 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)

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

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

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

```
# "Повторна перестановка дає: scioff, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radi = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

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

Звідки

```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.13, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 0.68, 'Be': 0.36, 'B': 0.88, 'Mg': 1.02,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'V': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.53, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.74, 'Ga': 1.22, 'Se': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.37, 'X': 1.22, 'Xe': 1.22,
```

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

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 beyond average of covalent radii to 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 atomic element (Angstroms) from
```

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

Повторна перестановка дає:

```
cov = {'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
       'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'H': 0.30,
       'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.88, 'Cs': 1.02,
       'Mg': 0.72, 'Al': 1.37, 'Si': 1.11, 'Ga': 0.75,
       'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.69, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

$$\hat{P}^2\Phi(x_1, x_2) = \lambda^2\Phi(x_1, x_2), \quad \lambda = \pm 1.$$

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.

Базисні спінові стани електрона

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

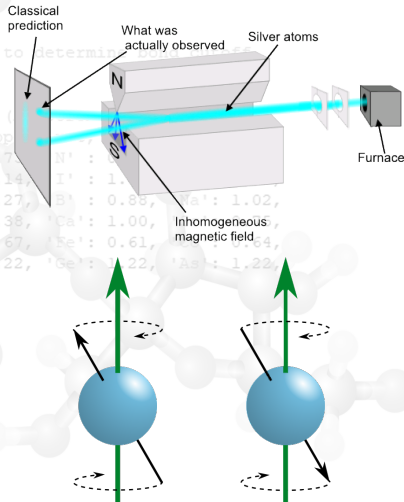
Квадрат модуля вектора спіну

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

Число проєкцій на вісь z

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

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





# Оператор спіну

Матриці Паулі — наслідок експериментів Штерна-Герлаха

Оператори проекцій спіну:

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

Матриці Паулі:

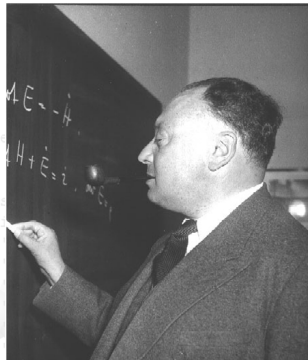
$$\hat{\sigma}_z \alpha = \alpha, \quad \hat{\sigma}_z \beta = \beta,$$

$$\hat{\sigma}_x \alpha = \beta, \quad \hat{\sigma}_x \beta = \alpha,$$

$$\hat{\sigma}_y \alpha = i\beta, \quad \hat{\sigma}_y \beta = -i\alpha.$$

Оператор вектора спіну:

$$\begin{aligned} \hat{\vec{s}} &= \hat{s}_x \vec{e}_x + \hat{s}_y \vec{e}_y + \hat{s}_z \vec{e}_z = \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_x \vec{e}_x + \hat{\sigma}_y \vec{e}_y + \hat{\sigma}_z \vec{e}_z) = \frac{1}{2} \hat{\vec{\sigma}} \end{aligned}$$



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 проєкцій на вісь  $z$  — мультиплетність.

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

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

```
## CONSTANTS ##
```

Антисиметрична спінова функція двох електронів

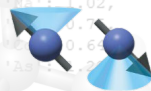
```
# threshold between covalent and ionic bond (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
             'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
             'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'K' : 1.19, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
             'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.15, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 1.07,
             'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.77, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
             'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.40, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
             'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.00 }
```

$$\gamma^A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\hat{s} \gamma^A = 0 \gamma^A,$$

$$\hat{s}^2 \gamma^A = 0 \gamma^A,$$

$$\hat{s}_z \gamma^A = 0 \gamma^A,$$



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

# Спін системи двох електронів

Кількість проєкцій на вісь  $z$  — мультиплетність.

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

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

Симетричні спінові функції двох електронів

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from "Inorganic Chemistry", Housecroft, Appendix 6, pgs 101-104
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.14, 'I': 1.33, 'Br': 0.94, '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, 'V': 0.73, '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': 0.93, 'Xe': 1.08, 'Rn': 1.20 }
```

$$\gamma_1^S = \alpha(1)\alpha(2),$$

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

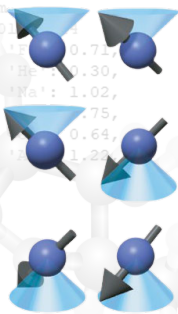
$$\gamma_3^S = \beta(1)\beta(2).$$

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

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

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

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



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
```

```
ii b ... (stroms) from  
rd e ... x 6, pgs 1013-1014
```

## 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 ##
```

```
# 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 електрона займають однаковий стан ( $n_1 = n_2$ )  $\rightarrow$  детермінант дорівнює 0.

## Принцип заборони Паулі

Жодна пара електронів не може займати однаковий стан.

# Врахування антисиметрії хвильової функції

## Спін-орбіталі та орбіталі

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона залежить як від спінових змінних  $\sigma$  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_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Li' : 0.84, 'Be' : 0.68, 'B' : 0.87, 'Al' : 1.19, 'Ga' : 1.22, 'In' : 1.42, 'Tl' : 1.48,
'Mg' : 0.72, 'Zn' : 1.30, 'Cd' : 1.18, 'Hg' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sr' : 0.95,
```

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

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.75, 'Zn' : 1.25, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Br' : 1.05, 'Kr' : 0.00 }
```

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

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 ##
```

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

Для отримання хвильової функції необхідно:

1. Розв'язати рівняння Шредінгера:

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.75, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.38, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.03, 'Rn' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.38, 'Si' : 1.10, 'P' : 1.38, 'S' : 1.00, 'Se' : 0.75,
```

```
'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 }
```

$$\hat{H}\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = E\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2).$$

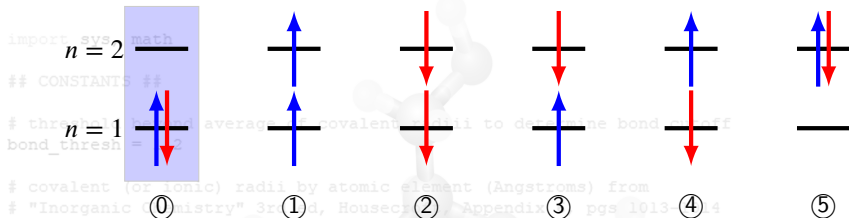
2. Для невзаємодіючих частинок рівняння розпадається на два (по числу електронів):

$$\hat{h}_1\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1) = \varepsilon_1\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1),$$

$$\hat{h}_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) = \varepsilon_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2).$$

3. Стаціонарні розв'язки рівняння Шредінгера системи формують із знайдених спин-орбіталей  $\{\varphi_{n_1}(\vec{\xi}_1)\}$  та  $\{\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2)\}$  у вигляді детермінантів  $2 \times 2$  (або їх суперпозиції), кожен з яких буде власною функцією оператора  $\hat{H}$ .

# Приклади побудови детермінантів Слейтера



Для випадку ①:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Детермінант — добуток симетричної координатної частини  $\phi_S$  та антисиметричної спінової частини  $\gamma_A^0$ . 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 ##
# threshold based average of covalent radii to determine bond type
bond_thresh = 1.2
```



①



②



③



④



⑤

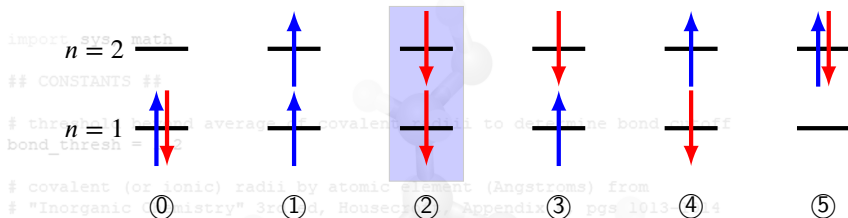
Для випадку ①:

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

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

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

# Приклади побудови детермінантів Слейтера

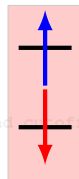
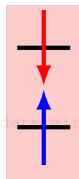
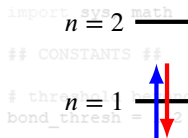


Для випадку ②:

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

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

# Приклади побудови детермінантів Слейтера



①

②

③

④

⑤


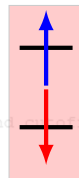
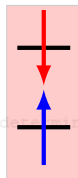
⑥

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

```
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': 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': 0.00 }
```

# Приклади побудови детермінантів Слейтера

```
import sys, math
n = 2
## CONSTANTS ##
# threshold based average of covalent radii to determine bond strength
bond_thresh = 1.2
n = 1
```

①

②

③

④

⑤

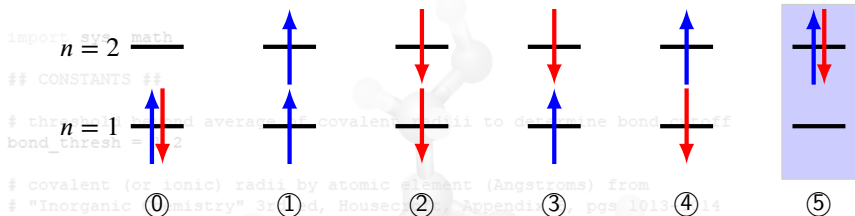
⑥

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



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

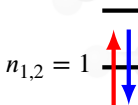
## Синглетний стан

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

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

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

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



# Основний стан двоелектронної системи

## Триплетний стан

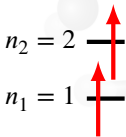
Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

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

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

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

$$= 1/\sqrt{2} [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)] \alpha(1)\alpha(2).$$







# Задачі

```
import sys, math
```

```
## CONSTRAINTS
```

1. Запишіть детермінант Слейтера для основного стану системи трьох частинок (прикладом може бути основний стан атома Li).  
Яка мультиплетність основного стану?

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

2. Знайдіть вираз електронної густини для цього випадку через орбіталі використовуючи формулу:

```
# "Inorganic Chemistry", 4th ed., by Greenwood and Earnshaw, 1984, pgs 1013-1014
cov_radii = { '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' : 0.98, 'Kr' : 1.16, 'Xe' : 1.38, 'Rn' : 1.60, 'Li' : 0.75,
              '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' : 0.00 }
```

$$\rho(x, y, z) = 3 \int_{V_2} \int_{V_3} \int_{\sigma_1} \int_{\sigma_2} \int_{\sigma_3} |\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \vec{\xi}_3)|^2 dV_2 dV_3 d\sigma_1 d\sigma_2 d\sigma_3.$$

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
```

$$\Phi_0(\xi_1, \xi_2) = \frac{2\sqrt{2}}{l} \sin\left(\frac{\pi x_1}{l}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{l}\right) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

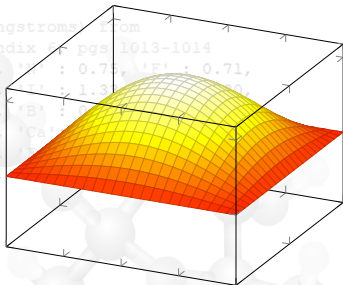
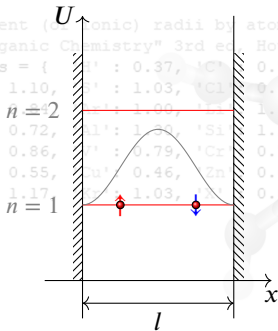
```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 4 pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {
    '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,
    'Ne': 1.00, 'Ar': 1.02, 'Be': 0.27, 'B' : 0.80,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca': 1.90,
    'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.71,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.14,
    'Se': 1.17, 'Br': 1.03, 'Kr': 0.00}
```



WolframAlpha

# Триплетний стан

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
```

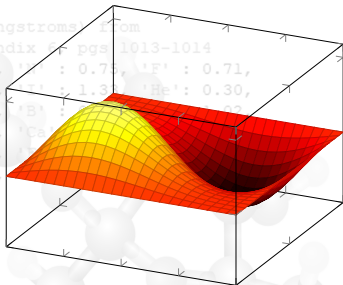
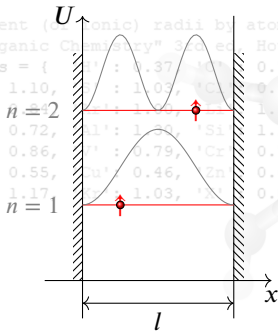
```
## CONSTANTS ##
Phi_0(xi_1, xi_2) = (2*sqrt(2)/l) * [sin(2*pi*x1/l) * sin(pi*x2/l) - sin(2*pi*x2/l) * sin(pi*x1/l)] * alpha(1)alpha(2).
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 4 pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {
    'P' : 1.10, 'O' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'S' : 1.03, 'C' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.38, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.20, 'Si' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.42,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.71,
    'Se' : 1.17, 'As' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



WolframAlpha

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

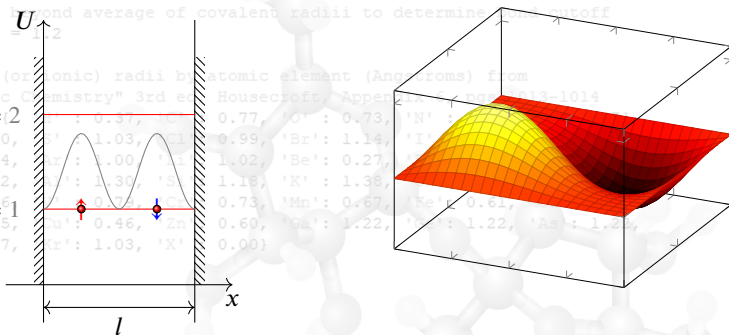
## Взаємодіючі електрони

Salter E. A., Trucks G. W., Cyphert D. S. Two charged particles in a one-dimensional well. // American

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix 5, pp. 1013-1014
```

Figure 1: A schematic diagram illustrating the proposed method for predicting the ground state of a molecule. The diagram is divided into three main sections. The left section shows a vertical stack of elements (P, Ne, Mg, Ti, Ni, Se) with their corresponding 'cov\_rad' values (1.10, 0.84, 0.72, 0.86, 0.55, 1.17) and a 'n' value of 2. The middle section shows a vertical stack of elements (Cl, Br, S, Se, Zn, X) with their corresponding 'cov\_rad' values (1.03, 1.00, 1.30, 0.46, 1.03, 0.00) and a 'n' value of 1. The right section shows a 3D surface plot of the potential energy landscape, with a red arrow indicating the path from the initial state to the ground state.



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

# Висновки

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_2_re = 0.001 # threshold to determine bond cutoff
```

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

```
# covalent radii by element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" by Cotton & Wilkinson
```

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

```
'Ne': 0.34, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Mg': 0.72, 'Ca': 1.00, 'Sc': 1.04, 'Ti': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
```

4. В системі електронів виникає дірка Фермі для електронів з співнапрямленими спінами.

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

```
'Se': 1.16
```

5. В системі електронів виникає кулонівська дірка за рахунок електричного відштовхування електронів.