

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# thresh...  
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# "Inorganic  
cov_radi = {
```

```
'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' : 1.00, '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' : 1.00
```

Два електрони в одновимірній потенціальній ямі

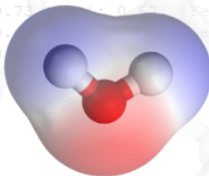
Прообраз багатоелектронної системи

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Що треба в'яснити при розв'язку задачі?

- ```
import sys
CONSTANTS
threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_order = 1
cov_r = covalent radius (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_r = {'P': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.38, 'Li': 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, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.46, 'Se': 1.22, 'As': 1.22,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.0}
```
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

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

Гамільтоніан системи:

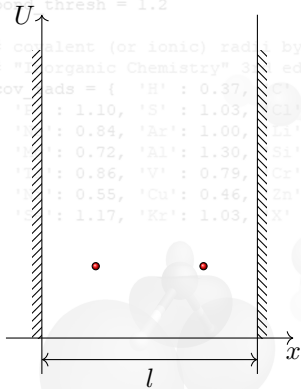
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{|x_1 - x_2|}.$$

Спрощення — нехтуємо взаємодією електронів

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

Незалежність руху електронів — розділяємо змінні

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



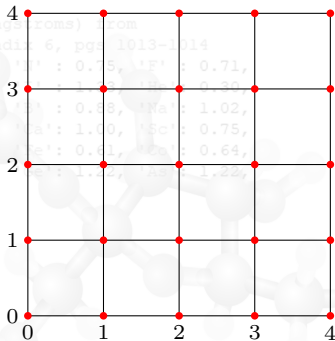
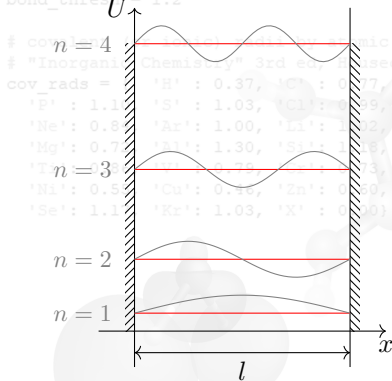
# Стани електронів в потенціальній ямі

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
```

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

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



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

# Спін електрона

Досліди Штерна-Герлаха

Спін електрона — внутрішній момент імпульсу.

Базисні спінові стани електрона

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

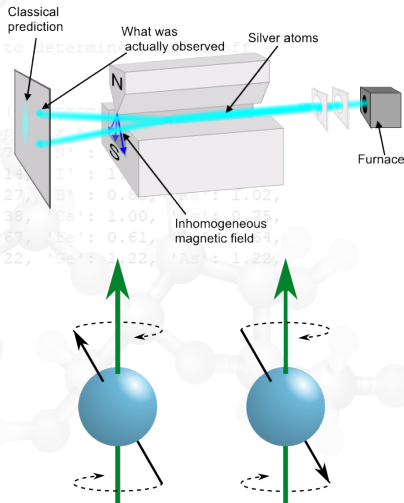
Квадрат модуля вектора спіну

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

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 проєкції спіну:

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

Матриці Паулі:

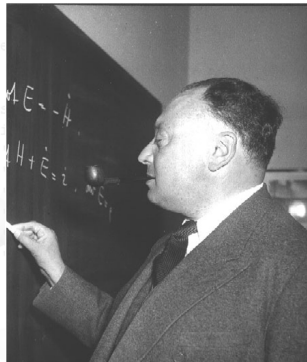
$$\hat{\sigma}_z \alpha = \alpha, \quad \hat{\sigma}_z \beta = \beta,$$

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

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

Оператор вектора спіну:

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



Матриці Паулі

# 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  $z$ :  $\hat{s}_z = \hat{s}_{z_1} + \hat{s}_{z_2}$ .

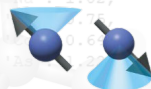
Антисиметрична спінова функція двох електронів

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

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

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

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



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

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

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

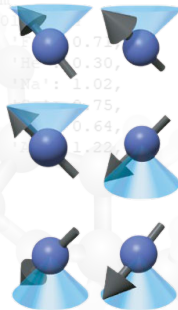
$$\gamma_3^S = \beta(1)\beta(2).$$

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

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

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

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



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



# Принцип Паулі

сформульовано Вольфгангом Паулі 1925 року

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```



## Принцип нерозрізненості частинок

В просторі де хвильові функції двох і більше частинок перекриваються — то розрізнити, яка з них знаходиться в даній області, взагалі немає сенсу: можна говорити лише про ймовірність знаходження в даній області однієї з тотожних частинок.

## Принцип Паулі

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

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

# Врахування антисиметрії хвильової функції

Детермінант Слейтера і принцип заборони Паулі

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```

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

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

Таку антисиметричну двоелектронну функцію можна також представити у вигляді детермінанта:

```
covalent radii (Angstroms) from
```

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

```
cov_rad = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71, 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.02, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Ne' : 0.30, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 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' : 0.64, 'Ni' : 0.63, 'Cu' : 0.61, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.26, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.20, 'Se' : 1.17, 'Br' : 1.14, 'Kr' : 1.10, 'Rb' : 2.46, 'Sr' : 2.49, 'Y' : 2.22, 'Zr' : 1.75, 'Nb' : 1.78, 'Mo' : 1.70, 'Tc' : 1.70, 'Ru' : 1.62, 'Rh' : 1.62, 'Pd' : 1.61, 'Ag' : 1.65, 'Cd' : 1.68, 'In' : 1.44, 'Sn' : 1.41, 'Sb' : 1.40, 'Te' : 1.38, 'I' : 1.33, 'Xe' : 1.30, 'Ba' : 2.53, 'La' : 2.53, 'Ce' : 2.53, 'Pr' : 2.53, 'Nd' : 2.53, 'Pm' : 2.53, 'Sm' : 2.53, 'Eu' : 2.53, 'Gd' : 2.53, 'Tb' : 2.53, 'Dy' : 2.53, 'Ho' : 2.53, 'Er' : 2.53, 'Tm' : 2.53, 'Yb' : 2.53, 'Lu' : 2.53, 'Hf' : 1.58, 'Ta' : 1.56, 'W' : 1.56, 'Re' : 1.56, 'Os' : 1.56, 'Ir' : 1.56, 'Pt' : 1.56, 'Au' : 1.56, 'Hg' : 1.56, 'Tl' : 1.56, 'Pb' : 1.56, 'Bi' : 1.56, 'Po' : 1.56, 'At' : 1.56, 'Rn' : 1.56, 'Fr' : 2.53, 'Ra' : 2.53, 'Ac' : 2.53, 'Th' : 2.53, 'Pa' : 2.53, 'U' : 2.53, 'Np' : 2.53, 'Pu' : 2.53, 'Am' : 2.53, 'Cm' : 2.53, 'Bk' : 2.53, 'Cf' : 2.53, 'Es' : 2.53, 'Fm' : 2.53, 'Md' : 2.53, 'No' : 2.53, 'Lr' : 2.53, 'X' : 0.00 }
```

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

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
```

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

```
threshold beyond 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 radii taken by standard IUPAC (Angewandte, 1986)
```

```
"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' : 1.02, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30, 'Li' : 0.84, 'Na' : 1.00, 'K' : 1.02, 'Ca' : 0.99, 'Sc' : 0.88, 'Ti' : 1.03, 'V' : 0.82, 'Cr' : 1.00, 'Mn' : 1.00, 'Fe' : 0.99, 'Co' : 0.99, 'Ni' : 0.99, 'Cu' : 0.99, 'Zn' : 0.99, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.22, 'Br' : 1.22, 'Kr' : 1.22, 'Rb' : 1.22, 'Sr' : 1.22, 'Y' : 1.22, 'Zr' : 1.22, 'Nb' : 1.22, 'Mo' : 1.22, 'Tc' : 1.22, 'Ru' : 1.22, 'Rh' : 1.22, 'Pd' : 1.22, 'Ag' : 1.22, 'Cd' : 1.22, 'In' : 1.22, 'Sn' : 1.22, 'Sb' : 1.22, 'Te' : 1.22, 'I' : 1.22, 'Xe' : 1.22, 'Ba' : 1.22, 'La' : 1.22, 'Ce' : 1.22, 'Pr' : 1.22, 'Nd' : 1.22, 'Pm' : 1.22, 'Sm' : 1.22, 'Eu' : 1.22, 'Gd' : 1.22, 'Tb' : 1.22, 'Dy' : 1.22, 'Ho' : 1.22, 'Er' : 1.22, 'Tm' : 1.22, 'Yb' : 1.22, 'Lu' : 1.22, 'Hf' : 1.22, 'Ta' : 1.22, 'W' : 1.22, 'Re' : 1.22, 'Os' : 1.22, 'Ir' : 1.22, 'Pt' : 1.22, 'Au' : 1.22, 'Hg' : 1.22, 'Tl' : 1.22, 'Pb' : 1.22, 'Bi' : 1.22, 'Po' : 1.22, 'At' : 1.22, 'Rn' : 1.22, 'Fr' : 1.22, 'Ra' : 1.22, 'Ac' : 1.22, 'Th' : 1.22, 'Pa' : 1.22, 'U' : 1.22, 'Np' : 1.22, 'Pu' : 1.22, 'Am' : 1.22, 'Cm' : 1.22, 'Bk' : 1.22, 'Cf' : 1.22, 'Es' : 1.22, 'Fm' : 1.22, 'Md' : 1.22, 'No' : 1.22, 'Lr' : 1.22 }
```

$$\varphi_{n_i}(\vec{\xi}_i) = \varphi_{n_i}(\vec{r}_i, \sigma_i),$$

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

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

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

Для отримання хвильової функції необхідно:

1. Розв'язати рівняння Шредінгера:

```
covalent radii (in Angstroms) from
```

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

```
cov_radii = { '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' : 0.34, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 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 }
```

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

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

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

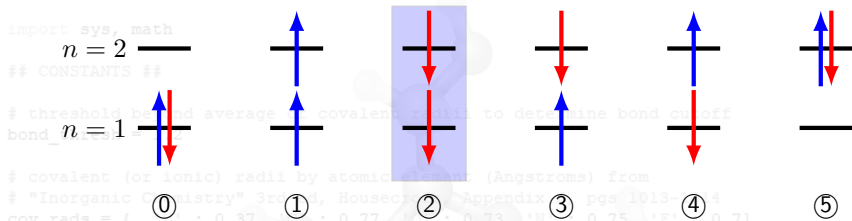
$$\hat{h}_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2) = \varepsilon_2\varphi_{n_2}(\vec{\xi}_2).$$

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  $\hat{H}$ .





# Детермінанти Слейтера для двоелектронної системи

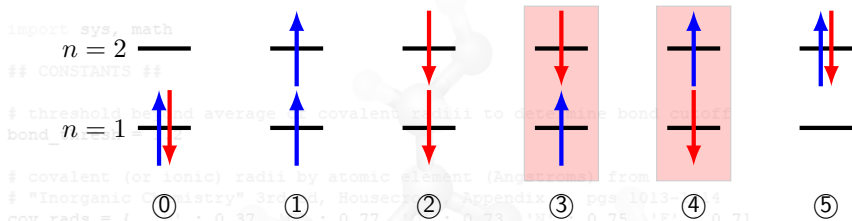


Для випадку ②:

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

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

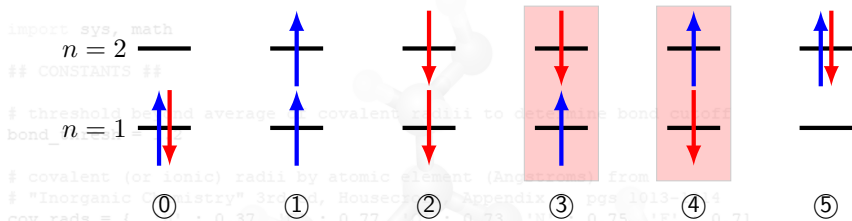
# Детермінанти Слейтера для двоелектронної системи



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



# Детермінанти Слейтера для двоелектронної системи



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

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

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

# Детермінанти Слейтера для двоелектронної системи

```
import sys, math
n = 2
```

```
CONSTANTS
```

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

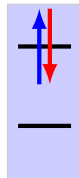
```
covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

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

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'Be': 0.75, 'B': 0.71, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.71, 'Na': 1.10, 'Mg': 1.03, 'Al': 0.99, 'Si': 1.14, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.99, 'K': 1.33, 'Ca': 0.99, 'Sc': 0.99, 'Ti': 0.99, 'V': 0.99, 'Cr': 0.99, 'Mn': 0.99, 'Fe': 0.99, 'Co': 0.99, 'Ni': 0.99, 'Cu': 0.99, 'Zn': 0.99, 'Ga': 0.99, 'Ge': 0.99, 'As': 0.99, 'Se': 0.99, 'Br': 0.99, 'Kr': 0.99, 'Rb': 1.33, 'Sr': 1.33, 'Y': 1.33, 'Zr': 1.33, 'Nb': 1.33, 'Mo': 1.33, 'Tc': 1.33, 'Ru': 1.33, 'Rh': 1.33, 'Pd': 1.33, 'Ag': 1.33, 'Cd': 1.33, 'In': 1.33, 'Sn': 1.33, 'Sb': 1.33, 'Te': 1.33, 'I': 1.33, 'Xe': 1.33, 'Ba': 1.33, 'La': 1.33, 'Ce': 1.33, 'Pr': 1.33, 'Nd': 1.33, 'Pm': 1.33, 'Sm': 1.33, 'Eu': 1.33, 'Gd': 1.33, 'Tb': 1.33, 'Dy': 1.33, 'Ho': 1.33, 'Er': 1.33, 'Tm': 1.33, 'Yb': 1.33, 'Lu': 1.33, 'Hf': 1.33, 'Ta': 1.33, 'W': 1.33, 'Re': 1.33, 'Os': 1.33, 'Ir': 1.33, 'Pt': 1.33, 'Au': 1.33, 'Hg': 1.33, 'Tl': 1.33, 'Pb': 1.33, 'Bi': 1.33, 'Po': 1.33, 'At': 1.33, 'Rn': 1.33, 'Fr': 1.33, 'Ra': 1.33, 'Ac': 1.33, 'Th': 1.33, 'Pa': 1.33, 'U': 1.33, 'Np': 1.33, 'Pu': 1.33, 'Am': 1.33, 'Cm': 1.33, 'Bk': 1.33, 'Cf': 1.33, 'Es': 1.33, 'Fm': 1.33, 'Md': 1.33, 'No': 1.33, 'Lr': 1.33, 'La': 1.33, 'Ce': 1.33, 'Pr': 1.33, 'Nd': 1.33, 'Pm': 1.33, 'Sm': 1.33, 'Eu': 1.33, 'Gd': 1.33, 'Tb': 1.33, 'Dy': 1.33, 'Ho': 1.33, 'Er': 1.33, 'Tm': 1.33, 'Yb': 1.33, 'Lu': 1.33, 'Hf': 1.33, 'Ta': 1.33, 'W': 1.33, 'Re': 1.33, 'Os': 1.33, 'Ir': 1.33, 'Pt': 1.33, 'Au': 1.33, 'Hg': 1.33, 'Tl': 1.33, 'Pb': 1.33, 'Bi': 1.33, 'Po': 1.33, 'At': 1.33, 'Rn': 1.33, 'Fr': 1.33, 'Ra': 1.33, 'Ac': 1.33, 'Th': 1.33, 'Pa': 1.33, 'U': 1.33, 'Np': 1.33, 'Pu': 1.33, 'Am': 1.33, 'Cm': 1.33, 'Bk': 1.33, 'Cf': 1.33, 'Es': 1.33, 'Fm': 1.33, 'Md': 1.33, 'No': 1.33, 'Lr': 1.33 }
```

Для випадку ⑤:

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



⑤

# Основний стан двоелектронної системи

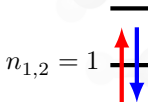
## Синглетний стан

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

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

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

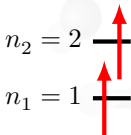
## Триплетний стан

Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів:

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

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

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



# 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
```

Квадрат модуля хвильової функції:

```
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, 'B' : 0.88, 'Al' : 1.02,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Xe': 1.02, 'Be': 0.27, 'Mg': 0.72, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.00, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Ni': 0.61, 'Cu': 0.64, 'Zn': 0.64,
'As': 1.17, 'Se': 1.03, 'Br': 0.99, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.22, 'As': 1.22,
```

$$\int \int \int \int |\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2)|^2 dx_1 dx_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = 1$$

Квадрат модуля орбіталей  $\int |\phi(x)|^2 dx = 1$ .

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

Розподіл електронної густини:

$$\rho(x_1) = N_e \cdot \int \int \int |\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2)|^2 dx_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = |\phi_1(x_1)|^2 + |\phi_2(x_1)|^2.$$

# Задачі

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```

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

```
bond_thresh = 1.2
```

```
covalent radii (in Å) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'Li': 1.47, 'Be': 0.98, 'B': 0.87, 'C': 0.75, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ba': 2.22,
```

```
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.16, 'Xe': 1.30, 'Cs': 2.43, 'Fr': 2.48,
```

```
'Mg': 1.46, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Ti': 1.47, 'V': 1.25, 'Cr': 1.25, 'Mn': 1.25, 'Fe': 1.25, 'Co': 1.25,
```

```
'Ni': 1.25, 'Cu': 1.25, 'Zn': 1.25, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

1. Записати явний вигляд функції системи двох електронів в одновимірній потенціальній ямі для основного синглетного та триплетного стану (три функції).
2. Знайти розподіл електронної густини системи двох електронів в одновимірній потенціальній ямі для основного синглетного та триплетного стану.

# Синглетний стан

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS
```

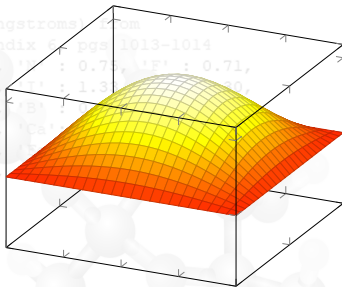
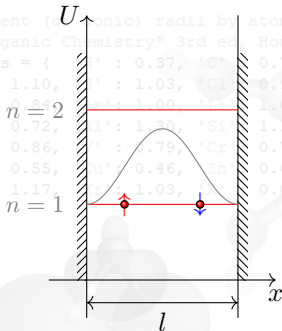
$$\Phi_0(\xi_1, \xi_2) = \frac{2\sqrt{2}}{l} \sin\left(\frac{\pi x_1}{l}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{l}\right) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

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

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

```
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, 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' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 0.27, 'Rn' : 0.20,
 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.20, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.97,
 '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' : 1.20,
 'Se' : 1.17, 'Br' : 1.03, 'Kr' : 0.00, 'Xe' : 0.00, 'Rn' : 0.00
}
```



WolframAlpha

# Триплетний стан

Невзаємодіючі електрони

```
import sys, math
```

```
CONSTANTS ##

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

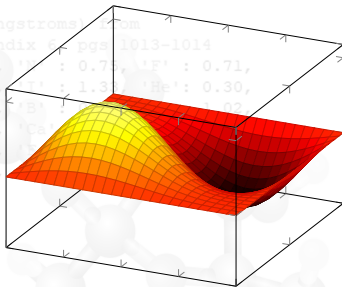
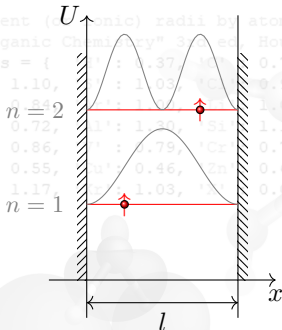
```

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

```
covalent (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, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.31, 'He': 0.30,
'Ne': 0.34, 'Li': 1.20, 'Be': 0.27, 'B': 0.85, 'K': 1.38, 'Ca': 1.23,
'Mg': 0.72, 'Al': 0.79, 'Si': 1.18, 'V': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.71,
'Ti': 0.86, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.20,
'Ni': 0.55, 'Au': 1.03, 'Hg': 0.00,
'Se': 1.17, 'Ag': 1.03, 'Pt': 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

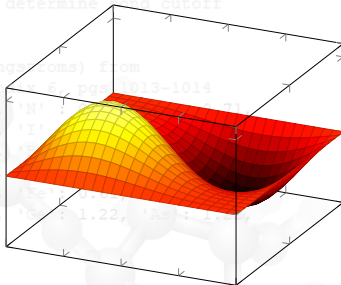
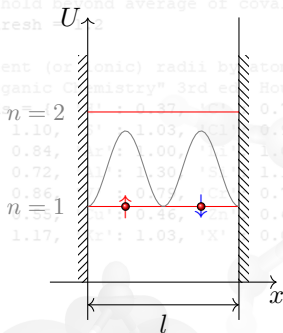
```
import sys, math
```

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

```
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 6, pgs. 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.71, 'F': 0.71, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.03, 'Al': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'K': 1.38, 'Ca': 0.99, 'Sc': 1.04, 'Ti': 0.86, 'V': 0.75, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.64, 'Co': 0.63, 'Ni': 0.53, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.21, 'Se': 1.17, 'Br': 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
```

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

```
bond_thresh = 1.1
```

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

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

```
"Inorganic Chemistry Principles of Molecular Structure" by C. E. Scharif
```

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

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.05, 'Cl' : 1.05, 'Br' : 1.15, 'I' : 1.35, 'F' : 0.70,
```

```
'Ne' : 0.72, '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' : 0.50, 'V' : 0.46, 'Cr' : 0.50, 'Mn' : 0.50, 'Fe' : 1.22, 'Co' : 1.22, 'Ni' : 1.22,
```

```
'Cu' : 1.22, 'Zn' : 1.22, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.22, 'Br' : 1.22, 'Kr' : 1.22, 'Rb' : 1.22, 'Sr' : 1.22, 'Y' : 1.22,
```

```
'Zr' : 1.22, 'Nb' : 1.22, 'Mo' : 1.22, 'Tc' : 1.22, 'Ru' : 1.22, 'Rh' : 1.22,
```

```
'Pd' : 1.22, 'Ag' : 1.22, 'Cd' : 1.22, 'In' : 1.22, 'Sn' : 1.22, 'Sb' : 1.22,
```

```
'Te' : 1.22, 'I' : 1.22, 'Xe' : 1.22, 'Ba' : 1.22, 'La' : 1.22, 'Ce' : 1.22,
```

```
'Pr' : 1.22, 'Nd' : 1.22, 'Pm' : 1.22, 'Sm' : 1.22, 'Eu' : 1.22, 'Gd' : 1.22,
```

```
'Tb' : 1.22, 'Dy' : 1.22, 'Ho' : 1.22, 'Er' : 1.22, 'Tm' : 1.22, 'Yb' : 1.22,
```

```
'Lu' : 1.22, 'Hf' : 1.22, 'Ta' : 1.22, 'W' : 1.22, 'Re' : 1.22, 'Os' : 1.22,
```

```
'Ir' : 1.22, 'Pt' : 1.22, 'Au' : 1.22, 'Hg' : 1.22, 'Tl' : 1.22, 'Pb' : 1.22,
```

```
'Bi' : 1.22, 'Po' : 1.22, 'At' : 1.22, 'Rn' : 1.22, 'Fr' : 1.22, 'Ra' : 1.22,
```

```
'Ac' : 1.22, 'Th' : 1.22, 'Pa' : 1.22, 'U' : 1.22, 'Np' : 1.22, 'Pu' : 1.22,
```

```
'Am' : 1.22, 'Cm' : 1.22, 'Bk' : 1.22, 'Cf' : 1.22, 'Es' : 1.22, 'Fm' : 1.22,
```

```
'Md' : 1.22, 'No' : 1.22, 'Lr' : 1.22, 'La' : 1.22, 'Ce' : 1.22, 'Pr' : 1.22,
```

```
'Nd' : 1.22, 'Pm' : 1.22, 'Sm' : 1.22, 'Eu' : 1.22, 'Gd' : 1.22, 'Tb' : 1.22,
```

```
'Dy' : 1.22, 'Ho' : 1.22, 'Er' : 1.22, 'Tm' : 1.22, 'Yb' : 1.22, 'Lu' : 1.22,
```