Spinově adaptovaná konfigurace

Spin a determinanty

- spin jednohoelektronu popisuje jedna ze dvou spinových funkcí $$\alpha(\omega)=\alpha$$ $$\beta(\omega)=\beta$$

- pro mnoha-elektronový systém použijeme použijeme lineární kombinací oribtalů

- restricted orbitaly – stejná prostorová část pro opačné spiny. Restricted orbitaly, krom speciálních případů, nejsou vlastní funkcí celkového eletronového spinového operátoru. Lze sestavit lineární kombinaci, která je *spin-adaptovaná*, tj. je vlastní funkcí.

$$\chi_i = \psi_i \alpha$$
$$\chi_{i+1} = \psi_i \beta$$

- unrestricted orbitaly – různá prostorová část i pro různé spiny.

$$\chi_i = \psi_i^{\alpha} \alpha$$
$$\chi_{i+1} = \psi_i^{\beta} \beta$$

Spinový operátor

Spinový moment hybnosti částice je vektor *s*.

$$\vec{s} = s_x \vec{i} + s_y \vec{j} + s_z \vec{k}$$

$$s^2 = \vec{s} \cdot \vec{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$$

Vektory *i*, *j* a *k* jsou vektrory ve směru souřadnicových os *x*, *y* a *z*.

Jeho složky splňují komutační relace (cyklické):

$$\left[s_x, s_y \right] = i s_z$$

K popisu stavu jednotlivé částice nám stačí čtverec spinového momentu částice a jedna jeho komponenta – užívá se *z*-ová (ħ=1):

$$s^2 \left| s, m_s \right\rangle = s(s+1) \left| s, m_s \right\rangle$$

$$s_z \left| s, m_s \right\rangle = m_s \left| s, m_s \right\rangle$$

Spin elektronu

Jednotlivý elektron může nabývat dvou spinových stavů, které značíme:

$$\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \equiv \left|\alpha\right\rangle$$

$$\left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \equiv \left|\beta\right\rangle$$

Tyto spinové stavy jsou vlastními funkcemi s^2 a s_z.

$$s^2\left|\alpha\right\rangle = \tfrac{3}{4}\left|\alpha\right\rangle \quad s^2\left|\beta\right\rangle = \tfrac{3}{4}\left|\beta\right\rangle$$

$$s_z\left|\alpha\right\rangle = \tfrac{1}{2}\left|\alpha\right\rangle \quad s_z\left|\beta\right\rangle = -\tfrac{1}{2}\left|\beta\right\rangle$$

Ale nejsou vlastními funkcemi ostatních komponent spinu.

$$s_x\left|\alpha\right\rangle = \tfrac{1}{2}\left|\beta\right\rangle \quad s_x\left|\beta\right\rangle = \tfrac{1}{2}\left|\alpha\right\rangle$$

$$s_y\left|\alpha\right\rangle = \tfrac{i}{2}\left|\beta\right\rangle \quad s_y\left|\beta\right\rangle = -\tfrac{i}{2}\left|\alpha\right\rangle$$

Ladder operátory

Místo komponent s_x a s_y spinu se častěji používá tzv. „step-up“ a „step-down“ ladder operátory. Definované jsou takto:

$$s_+ = s_x + is_y$$

$$s_- = s_x - is_y$$

A působí takto:

$$s_+|\alpha\rangle = 0 \qquad s_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$$

$$s_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \qquad s_-|\beta\rangle = 0$$

Použitím komutačních relací lze čtverec spinového momentu hybnosti přepsat na tvar

$$s^2 = s_+s_- - s_z + s_z^2$$

$$s^2 = s_-s_+ + s_z + s_z^2$$

Př.: Odvoďte vztahy

$$s^2 = s_+ s_- - s_z + s_z^2$$

$$s^2 = s_- s_+ + s_z + s_z^2$$

a dokažte komutační relaci

$$\left[s^2, s_z \right] = 0$$

Mnoha elektronový systém

Celkový spin je dán součtem jednotlivých spinových momentů od všech elektronů systému.

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{N} \vec{s}(i)$$

Pro jakoukoliv komponentu obdobně:

$$\vec{S}_I = \sum_{i=1}^{N} \vec{s}_I(i), \qquad I = x, y, z, +, -$$

A pro velikost čtverce celkového spinu:

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j)$$

$$= S_+ S_- - S_z + S_z^2$$

$$= S_- S_+ + S_z + S_z^2$$

Mnoha elektronový systém

V nerelativistickém pojetí neobsahuje Hamiltonián žádné spinové koordináty a proto celkový spin jeho *z*-ová komponenta, obdobně jako spin elektronu a jeho *z*-ová komponenta spinu elektronu, komutují s Hamiltoniánem.

$$\left[H, S^2\right] = 0 = \left[H, S_z\right]$$

A jejich vlastní čísla jsou:

$$S^2 \left|\Phi\right\rangle = S\left(S+1\right)\left|\Phi\right\rangle$$

$$S_z \left|\Phi\right\rangle = M_s \left|\Phi\right\rangle \qquad S = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, \ldots$$

Multiplicita = 2S+1 = 1, 2, 3, …

$$2S+1 = 1 \qquad \ldots \text{ singlet}$$

$$= 2 \qquad \ldots \text{ dublet}$$

$$= 3 \qquad \ldots \text{ triplet} \qquad \ldots \text{ atd.}$$

Libovolný single determinant je vlastní funkcí S_z.

$$S_z \left| \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \right\rangle = \tfrac{1}{2}\left(N^\alpha - N^\beta \right) \left| \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \right\rangle = M_S \left| \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \right\rangle$$

Př.: Mějme operátor A, který komutuje s Hamiltoniánem. Předpokládejme, že $|\Phi\rangle$ je vlastní funkcí H s vlastním číslem E. Vlnová funkce je nedegenerovaná. Ukažte, že $A\,|\Phi\rangle$ je maximálně násobek $|\Phi\rangle$, tj. $A|\Phi\rangle = a\,|\Phi\rangle$ a $|\Phi\rangle$ je vlastní funkcí A.

Př.: Mějme dvě nedegenerované vlastní funkce k hermitovskému operátoru A, který komutuje s H.

$$A\left|\Psi_1\right\rangle = a_1\left|\Psi_1\right\rangle$$

$$A\left|\Psi_2\right\rangle = a_2\left|\Psi_2\right\rangle$$

$$a_1 \neq a_2$$

Ukažte $\left\langle \Psi_1 \,|\, H \,|\, \Psi_2 \right\rangle = 0.$

Restricted determinanty a spin adaptovaná konfigurace

Restricted determinanty: Máme set *K* ortonormálních prostorových orbitalů a z něho můžeme vytvořit set *2K* spinových orbitalů, vynásobením každého prostorového orbitalu jednou ze spinových funkcí.

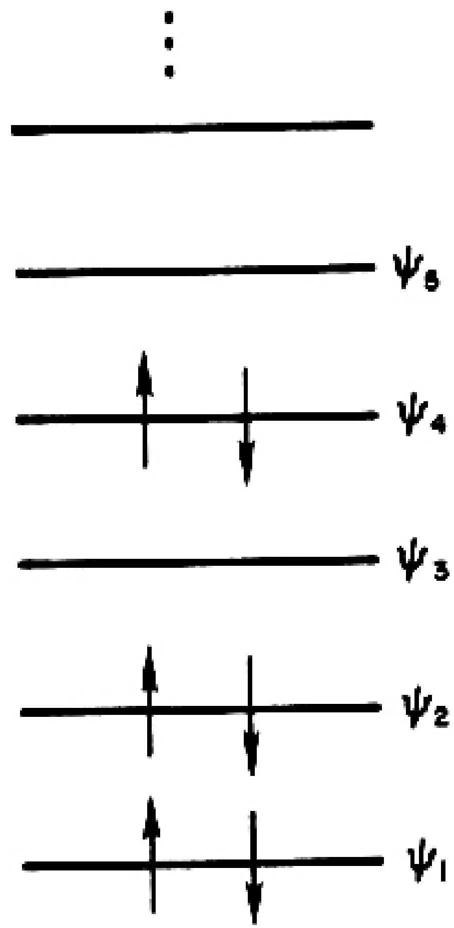
$$\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \qquad\qquad i = 1, 2, \ldots, K$$
$$\chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

Closed-shell: každý prostorový orbital je dvakrát obsazen. Takovýto determinant je čistý singlet s vlastním číslem rovným nule.

$$S^2 \left| \psi_i \bar{\psi}_i \psi_j \bar{\psi}_j \cdots \right\rangle = 0(0+1) \left| \psi_i \bar{\psi}_i \psi_j \bar{\psi}_j \cdots \right\rangle = 0$$

Př.: Dokažte tuto rovnici.

Open-shell: alespoň jeden prostorový orbital je obsazen jen jedním elektronem.



$$|{}^{1}\Psi\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_4 \bar{\psi}_4\rangle$$

Singlet s uzavřeným systémem slupek.

Hartree-Fockův základní stav minimální báze molekuly H_2.

$$\left|\Psi_0\right\rangle=\left|\psi_1\bar{\psi}_1\right\rangle=\psi_1(1)\psi_1(2)\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right)$$

Jde o singlet. Stejně jako dvojexcitovaný stav $\left|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\right\rangle=\left|2\bar{2}\right\rangle$.

<u>Open-shell determinanty</u> nejsou vlastními funkcemi S^2, kromě případu, kdy mají všechny elektrony stejný spin.

Open-shell determinanty pro molekulu vodíku, které jsou vlastními funkcemi kvandrátu celkového spinu:

$$\left|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle=\left|\bar{2}\,\bar{1}\right\rangle=-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\psi_2(2)-\psi_2(1)\psi_1(2)\right)\beta(1)\beta(2)$$

$$\left|\Psi_{1}^{2}\right\rangle=\left|12\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\psi_2(2)-\psi_2(1)\psi_1(2)\right)\alpha(1)\alpha(2)$$

Vlastní číslo těchto vlnových funkcí je *1(1+1) =2.* A proto jsou oba tyto stavy triplety.

Další dva jednoexcitované determinanty

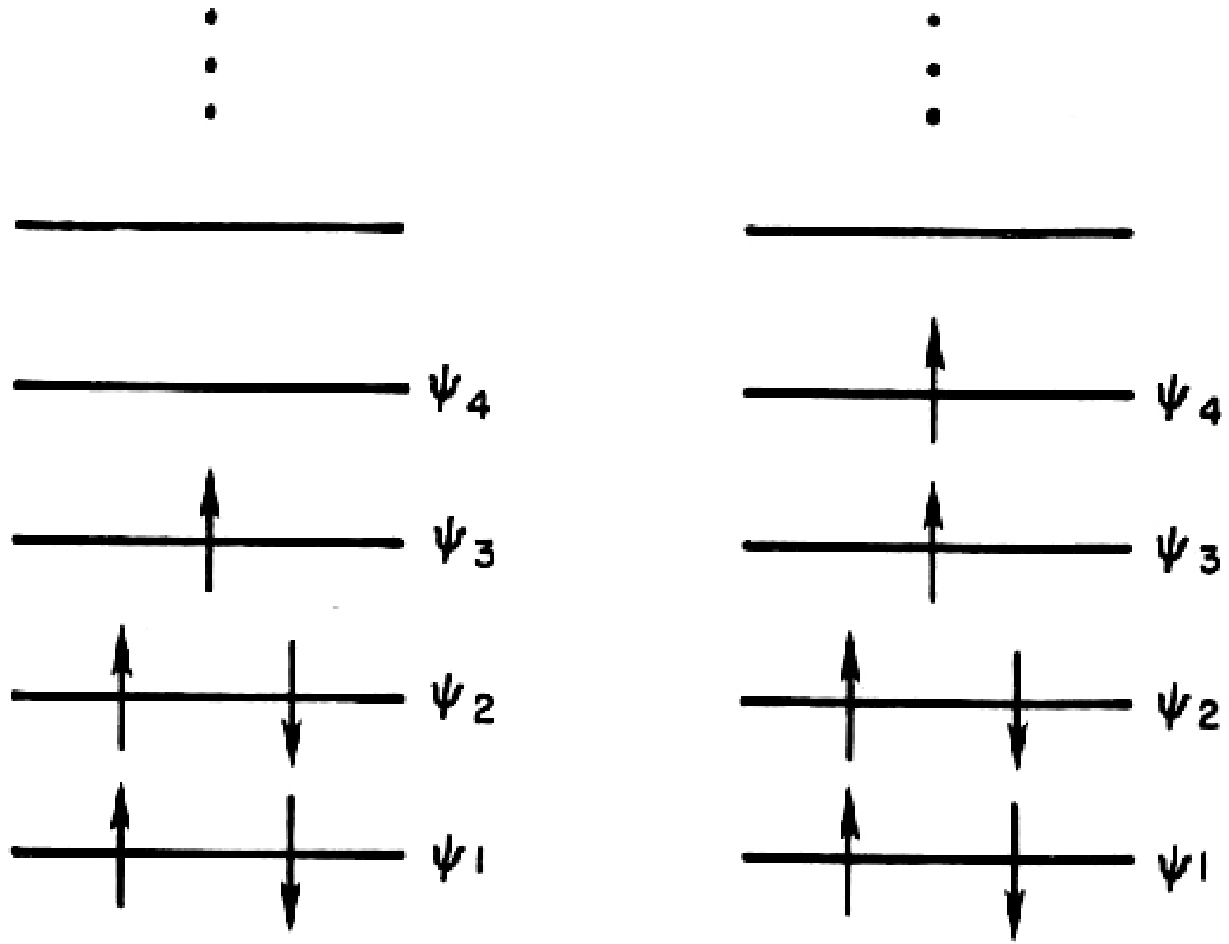
$$\left|\Psi_1^2\right\rangle = \left|2\,\bar{1}\right\rangle$$

$$\left|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle = \left|1\bar{2}\right\rangle$$

Nemají čistý spinový stav.

Ale lze najít lineární kombinaci, která už bude vlastní funkcí S^2.

Př.: Vypočti $S^2\left|2\,\bar{1}\right\rangle = ?$



$$|{}^2\Psi\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3\rangle \qquad |{}^3\Psi\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \psi_4\rangle$$

Dublet a triplet restricted determinanty.

Spin adaptované funkce pro molekulu vodíku

Lineární kombinace stavů, které nejsou čistými spinovými stavy, do stavu, který je vlastní funkcí S^2. Jsou to

Spin adaptovaný singlet:

$$\left|{}^1\Psi_1^2\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle + \left|\Psi_1^2\right\rangle\right)$$

$$= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|1\bar{2}\right\rangle + \left|2\bar{1}\right\rangle\right)$$

$$= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)\right]\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

Spin adaptovaný triplet:

$$\left|{}^3\Psi_1^2\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle - \left|\Psi_1^2\right\rangle\right)$$

$$= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|1\bar{2}\right\rangle - \left|2\bar{1}\right\rangle\right)$$

$$= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right]\tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right)$$

Př.: Použitím výrazu $S^2 = S_- S_+ + S_z + S_z^2$, ukaž že je $\left| {}^1\Psi_1^2 \right\rangle$ singlet a $\left| {}^3\Psi_1^2 \right\rangle$ je triplet.

$$S^2 \left| {}^1\Psi_1^2 \right\rangle = 0 \left| {}^1\Psi_1^2 \right\rangle$$

$$S^2 \left| {}^3\Psi_1^2 \right\rangle = 2 \left| {}^3\Psi_1^2 \right\rangle$$

Př.: Ukažte, že $\left\langle {}^1\Psi_1^2 \,|\, H \,|\, {}^1\Psi_1^2 \right\rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$

$$\left\langle {}^3\Psi_1^2 \,|\, H \,|\, {}^3\Psi_1^2 \right\rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

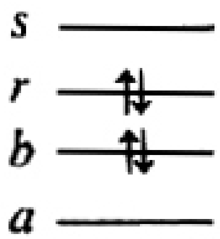
OBECNĚ: základní stav

$$\left| \Psi_0 \right\rangle = \left| 1\,\bar{1} \cdots a\bar{a}b\bar{b} \cdots \right\rangle$$

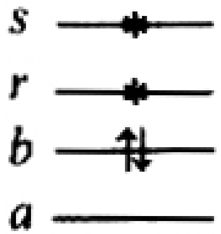
jednoexcitovaná spin-adaptovaná konfigurace

$$\left| {}^1\Psi_a^r \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \Psi_{\bar{a}}^{\bar{r}} \right\rangle + \left| \Psi_a^r \right\rangle \right)$$

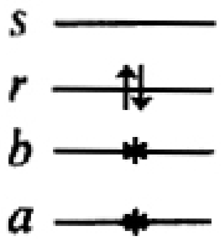
Doubly-excited singlet spin-adapted configurations



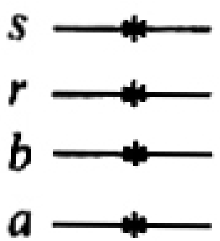
$$|{}^1\Psi_{aa}^{rr}\rangle = |\Psi_{a\bar{a}}^{r\bar{r}}\rangle$$



$$|{}^1\Psi_{aa}^{rs}\rangle = 2^{-1/2}(|\Psi_{a\bar{a}}^{r\bar{s}}\rangle + |\Psi_{a\bar{a}}^{s\bar{r}}\rangle)$$



$$|{}^1\Psi_{ab}^{rr}\rangle = 2^{-1/2}(|\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{r}r}\rangle + |\Psi_{a\bar{b}}^{r\bar{r}}\rangle)$$



$$|{}^A\Psi_{ab}^{rs}\rangle = (12)^{-1/2}(2|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + 2|\Psi_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{r}\bar{s}}\rangle - |\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{s}r}\rangle + |\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{r}s}\rangle + |\Psi_{a\bar{b}}^{r\bar{s}}\rangle - |\Psi_{a\bar{b}}^{s\bar{r}}\rangle)$$

$$|{}^B\Psi_{ab}^{rs}\rangle = \tfrac{1}{2}(|\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{s}r}\rangle + |\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{r}s}\rangle + |\Psi_{a\bar{b}}^{r\bar{s}}\rangle + |\Psi_{a\bar{b}}^{s\bar{r}}\rangle)$$

Unrestricted determinanty

Prostorový orbital není stejný pro žádné dva různé spiny.

Pro Li:

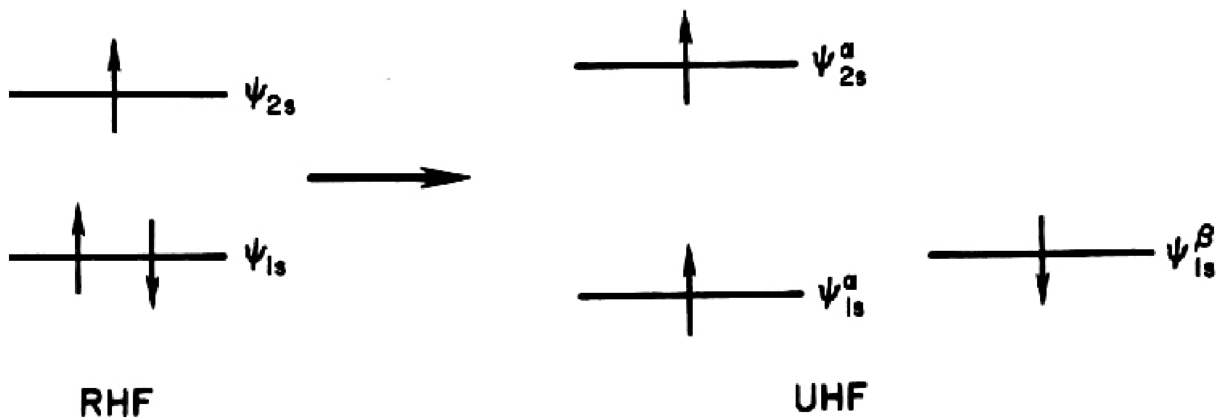
$$\left|{}^2\Psi_{RHF}\right\rangle = \left|\psi_{1s}\bar{\psi}_{1s}\psi_{2s}\right\rangle$$

$$\left|\Psi_{UHF}\right\rangle = \left|\psi_{1s}^{\alpha}\bar{\psi}_{1s}^{\beta}\psi_{2s}^{\alpha}\right\rangle$$

Interakce $1s\alpha \leftrightarrow 2s\alpha \,:\, J_{12} - K_{12}$

$1s\beta \leftrightarrow 2s\alpha \,:\, J_{12}$

$\Rightarrow$ 2sα polarizuje první slupku



Unrestricted determinanty

Unrestricted determinanty jsou složeny s unrestricted spin orbitalů. Ty mají rozdílnou prostorovou část pro rozdílné spiny. Mějme sadu *K* ortonormálních prostorových orbitalů $\left\{\psi_i^\alpha\right\}$

$$\left\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \right\rangle = \delta_{ij}$$

a jinou sadu *K* ortonormálních prostorových orbitalů $\left\{\psi_i^\beta\right\}$

$$\left\langle \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \right\rangle = \delta_{ij}$$

tak, že obě sady orbitalů nejsou ortonormální vůči sobě

$$\left\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \right\rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

S je matice překryvu. Z toho uděláme sadu *2K* unrestricted spin orbitalů takto

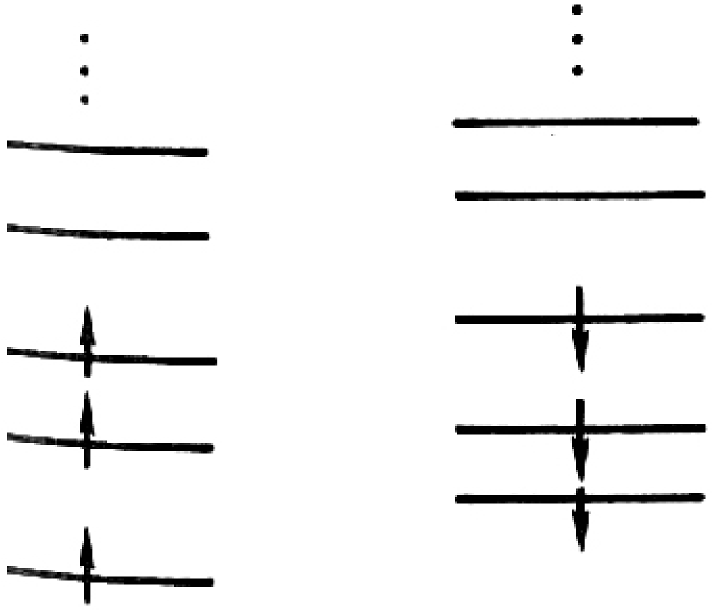
$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)\end{aligned} \qquad i = 1, 2, \ldots, K$$

Unrestricted determinanty nejsou vlastními funkcemi S^2. Navíc - nelze vytvořit lineární kombinaci konečného počtu unrestricted determinantů, která by byla spin-adaptovaná.

Srovnání

$N_\alpha = N_\beta$

- přibližně singlet
- zpravidla spadá řešením k odpovídajícímu řešení restricted singletu, v closed shell modelu

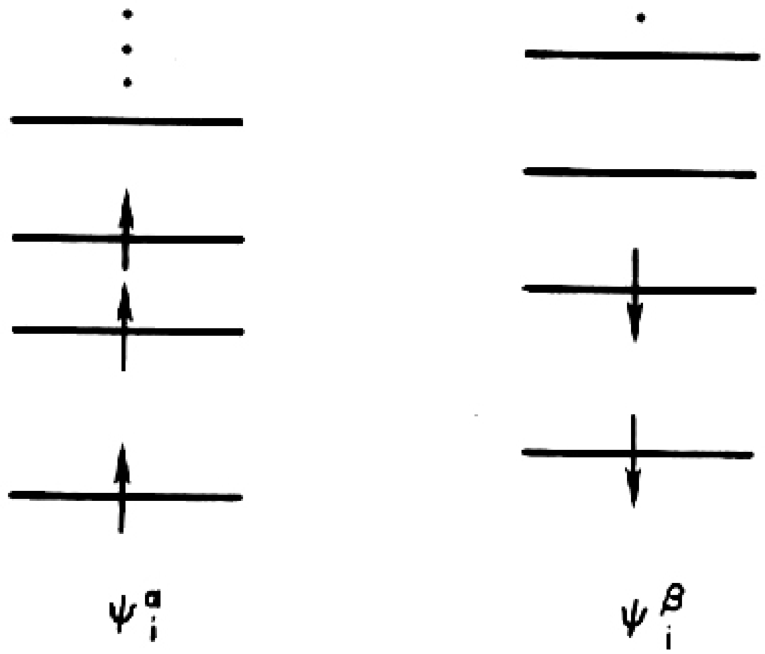


ψ_i^α ψ_i^β

$$|{}^1\Psi\rangle = |\psi_1^\alpha \overline{\psi_1^\beta} \psi_2^\alpha \overline{\psi_2^\beta} \psi_3^\alpha \overline{\psi_3^\beta}\rangle$$

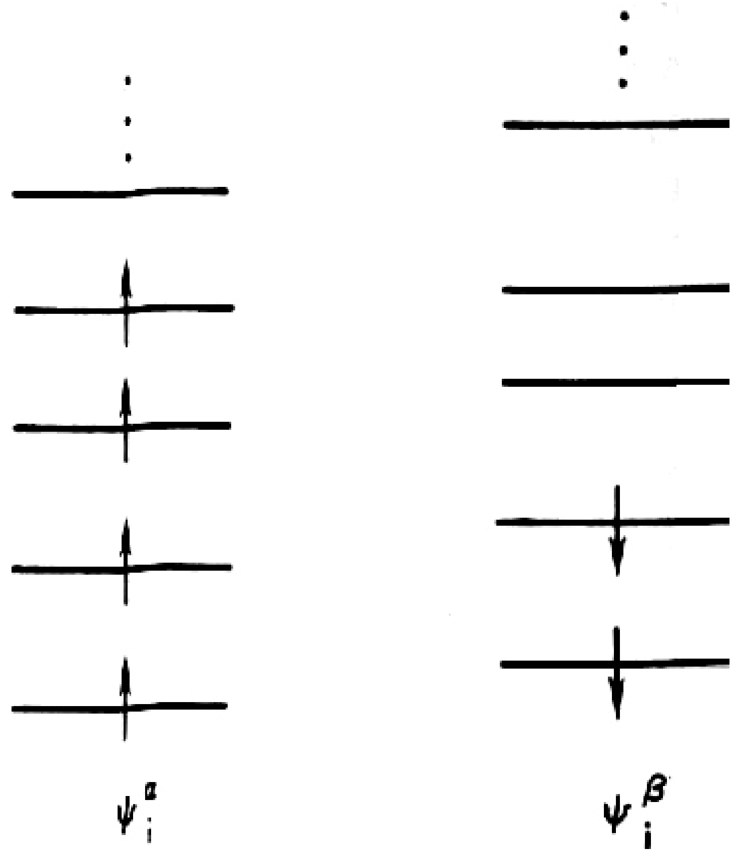
Přibližně dublet

$N_\alpha = N_\beta + 1$



$$|{}^2\Psi\rangle = |\psi_1^\alpha \, \overline{\psi_1^\beta} \, \psi_2^\alpha \, \overline{\psi_2^\beta} \, \psi_3^\alpha\rangle$$

Přibližně triplet



$$|{}^3\Psi\rangle = |\psi_1^\alpha \, \overline{\psi_1^\beta} \, \psi_2^\alpha \, \overline{\psi_2^\beta} \, \psi_3^\alpha \, \psi_4^\alpha\rangle$$

Jestliže $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$, atd. jsou správné singlety, dublety, triplety atd, pak unrestricted stavy mohou být rozepsány do jejich rozvojů

$$\left|{}^1\Psi\right\rangle = c_1^1\left|1\right\rangle + c_3^1\left|3\right\rangle + c_5^1\left|5\right\rangle + \cdots$$

$$\left|{}^2\Psi\right\rangle = c_2^2\left|2\right\rangle + c_4^2\left|4\right\rangle + c_6^2\left|6\right\rangle + \cdots$$

$$\left|{}^3\Psi\right\rangle = c_3^3\left|3\right\rangle + c_5^3\left|5\right\rangle + c_7^3\left|7\right\rangle + \cdots$$

V rozvoji se vždy uplatňují jen stavy o vyšší (a té samé) multiplicitě, než má stav, který rozvíjíme.

Střední hodnota *S* pro unresctricted řešení je vždy větší, protože je řešení kontaminováno vysokými hodnotami *S*.

$$\left\langle S^2 \right\rangle_{UHF} = \left\langle S^2 \right\rangle_{Exact} + N^{\beta} - \sum_{i}^{N^{\alpha}} \sum_{j}^{N^{\beta}} \left| S_{ij}^{\alpha\beta} \right|^2$$

$$N^{\alpha} \geq N^{\beta}$$

Kde

$$\left\langle S^2 \right\rangle_{Exact} = \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + 1 \right)$$

Př.: Předpokládejme determinant K vytvořený z neortogonálních prostorových orbitalů.

$$\left| K \right\rangle = \left| \psi_1^\alpha \overline{\psi}_1^\beta \right\rangle$$

$$\left\langle \psi_1^\alpha \,|\, \psi_1^\beta \right\rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

Ukažte, že K je vlastní funkce S^2 jenom, když $\psi_1^\alpha = \psi_1^\beta$

Ukažte, že $\left\langle K \,|\, S^2 \,|\, K \right\rangle = 1 - \left| S_{11}^{\alpha\beta} \right|^2$

v souladu s poslední rovnicí.