

Pople-Nesbetovy rovnice

Unrestricted Open-Shell

Dříve jsme stále používali restricted orbitaly, kde jednomu prostorovému orbitalu náleží dva elektrony s navzájem opačnými spiny.

$$|\Psi_{RHF}\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots\rangle$$

Zde začneme hovořit o systému orbitalů, kde bude každému elektronu odpovídat jiný orbital.

$$|\Psi_{UHF}\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle$$

Hovoříme-li o otevřené slupce, máme na mysli, že počet elektronů se spinem α nemusí být stejný jako počet elektronů se spinem β .

Díky novému systému funkcí pro překryvovou matici nyní platí

$$S_{ij}^{\alpha\beta} \neq \delta_{ij}$$

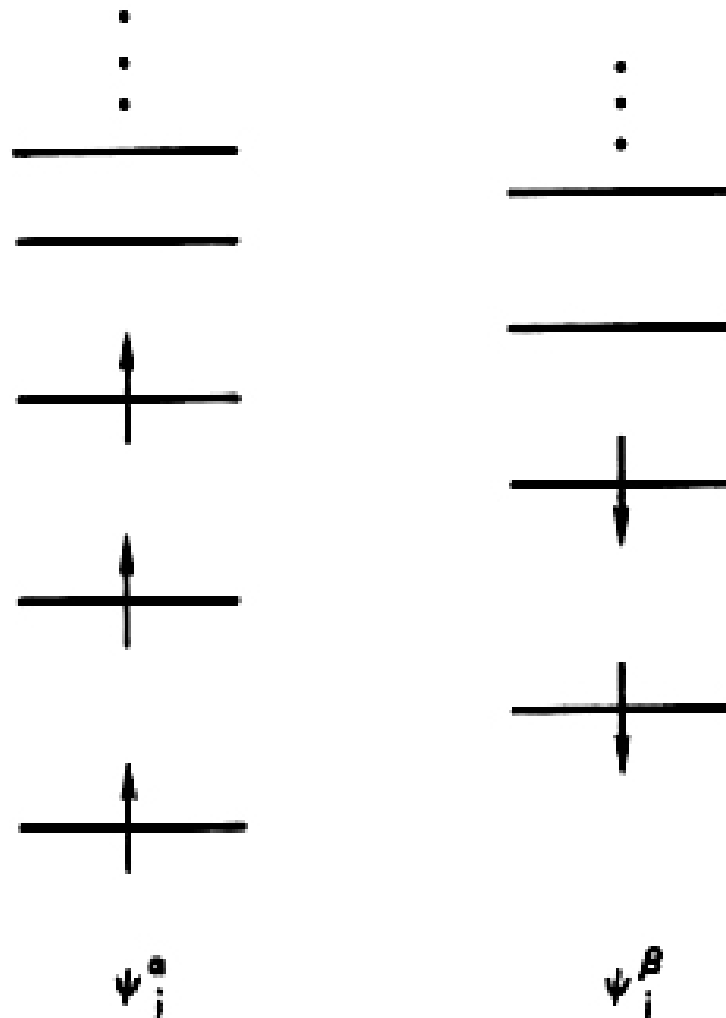
Open-Shell Hartree-Fock

Základní Hartree-Fockova rovnice se spinorbitaly je

$$f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1)$$

Unrestricted spinorbitaly:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$



Open-Shell Hartree-Fock

Pro každou sadu funkcí máme tedy Hartree-Fockovu rovnici zvlášť.

Protože je ale jasné, že rozdílný prostorový orbital bude mít jinou energii, je potřeba indexovat i příslušné energie.

$$f(1)\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

Rovnice pro oba dva spiny vynásobíme příslušnou spinovou komponentou komplexně sdruženou a vyintegrujeme přes spin. Získáme soustavu

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1)$$

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1)$$

Prostorové Fockovy operátory jsou definovány takto

$$f^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \alpha(\omega_1)$$

$$f^\beta(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \beta^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \beta(\omega_1)$$

Operátor $f^\alpha(1)$ zahrnuje kinetickou energii, nukleární atrakce a efektivní potenciál od elektronu se spinem α . Efektivní interakce obsahuje intrakci elektronu se spinem α coulombovskou a výměnnou se všemi elektrony jenom se spinem α coulombovskou se všemi elektrony se spinem β . Platí

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1)$$

Interakce α -elektronu s jím samým je samozřejmě nulová

$$[J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)]\psi_a^\alpha(1) = 0$$

Unrestricted coulombovský a výměnný operátor jsou definovány ve tvaru

$$J_a^\alpha(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^\alpha(2)$$

$$K_a^\alpha(1)\psi_i^\alpha(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^\alpha(2) \right] \psi_a^\alpha(1)$$

Než začneme odvozovat rovnice, podíváme se, jak vypadají některé používané termy.

$$h_{ii}^{\alpha} = \left(\psi_i^{\alpha} \mid h \mid \psi_i^{\alpha} \right) \quad h_{ii}^{\beta} = \left(\psi_i^{\beta} \mid h \mid \psi_i^{\beta} \right)$$

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = \left(\psi_i^{\alpha} \mid J_j^{\beta} \mid \psi_i^{\alpha} \right) = \left(\psi_j^{\beta} \mid J_i^{\alpha} \mid \psi_j^{\beta} \right) = \left(\psi_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha} \mid \psi_j^{\beta} \psi_j^{\beta} \right)$$

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = \left(\psi_i^{\alpha} \mid J_j^{\alpha} \mid \psi_i^{\alpha} \right) = \left(\psi_j^{\alpha} \mid J_i^{\alpha} \mid \psi_j^{\alpha} \right) = \left(\psi_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha} \mid \psi_j^{\alpha} \psi_j^{\alpha} \right)$$

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = \left(\psi_i^{\alpha} \mid K_j^{\alpha} \mid \psi_i^{\alpha} \right) = \left(\psi_j^{\alpha} \mid K_i^{\alpha} \mid \psi_j^{\alpha} \right) = \left(\psi_i^{\alpha} \psi_j^{\alpha} \mid \psi_j^{\alpha} \psi_i^{\alpha} \right)$$

Celková elektronová energie může být nyní přepsána pomocí těchto výrazů na tvar:

$$E_0 = \sum_a^{N^{\alpha}} h_{aa}^{\alpha} + \sum_a^{N^{\beta}} h_{aa}^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_a^{N^{\alpha}} \sum_b^{N^{\alpha}} \left(J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha} \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum_a^{N^{\beta}} \sum_b^{N^{\beta}} \left(J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta} \right) + \sum_a^{N^{\alpha}} \sum_b^{N^{\beta}} J_{ab}^{\alpha\beta}$$

Příklady

Př.: Unrestricted základní stav atomu Li je $|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha(1)\bar{\psi}_1^\beta(2)\psi_2^\alpha(3)\rangle$

Ukažte, že energie tohoto stavu je

$$E_0 = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + h_{22}^\alpha + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta}$$

Př.: Unrestricted orbitální energie jsou $\varepsilon_i^\alpha = (\psi_i^\alpha | f^\alpha | \psi_i^\alpha)$ a $\varepsilon_i^\beta = (\psi_i^\beta | f^\beta | \psi_i^\beta)$

Ukažte, že jsou dány

$$\varepsilon_i^\alpha = h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N^\alpha} (J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}) + \sum_a^{N^\beta} J_{ia}^{\alpha\beta}$$
$$\varepsilon_i^\beta = h_{ii}^\beta + \sum_a^{N^\beta} (J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha}$$

Nakonec ještě odvoďte výraz pro E_0 pomocí orbitálních energií a coulombických a výměnných energií.

Pople-Nesbetovy rovnice

Stejně jako v předchozích případech nejdříve sestavíme rozvoj atomových orbitalů, tak abychom získali molekulové orbitaly.

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Získáme tedy dva problémy řešení vlastních čísel, tj. dvě maticové rovnice.

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\varepsilon}^\beta$$

Tyto rovnice se nazývají Pople-Nesbetovy. Je nutné si pamatovat, že matice \mathbf{F} je závislá na matici koeficientů \mathbf{C} .

Matice hustoty

Celková nábojová hustota elektronů se spinem α (pro spin β obdobně) je

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2$$

Celková nábojová hustota všech elektronů $\rho^T(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})$

Integrováním tohoto výrazu dostáváme očekávaný počet nábojů.

$$\int d\mathbf{r} \rho^T(\mathbf{r}) = N = N^\alpha + N^\beta$$

Uvažujeme-li různý počet elektronů s opačnými spiny, je na místě zavést tzv. spinovou hustotu

$$\rho^S(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})$$

Uvedené vzorce pro nábojovou hustotu teď vyjádříme v původní bázi. Získáme tím maticovou reprezentaci – matici hustoty (zvlášť pro každý spin).

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})$$

Matice \mathbf{P}^α je hustotní maticí pro elektrony se spinem α . Matice \mathbf{P}^β je hustotní maticí pro elektrony se spinem β .

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_a^{N^\alpha} C_{\mu a}^\alpha (C_{\nu a}^\alpha)^*$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_a^{N^\beta} C_{\mu a}^\beta (C_{\nu a}^\beta)^*$$

Stejně jako jsme sčítali a odečítali nábojové hustoty pro rozdílné spiny, můžeme toto udělat i s hustotními maticemi.

$$\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$$

$$\mathbf{P}^S = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$$

Fockova matice

Máme potřebné matice, abychom mohli přistoupit k vyjádření tvaru Fockovy matice.

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f^{\alpha}(1) \phi_{\nu}(1) = \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N^{\alpha}} \left[(\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\alpha} | \psi_a^{\alpha} \phi_{\nu}) \right] + \sum_a^{N^{\beta}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta} \psi_a^{\beta}) \end{aligned}$$

Nahradíme-li molekulové orbitaly funkcemi báze dostaneme výraz:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[P_{\lambda\sigma}^T (\mu\nu | \sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda | \sigma\nu) \right]$$

Porovnáme-li tento výsledek s odpovídajícími rovnicemi pro restricted uzavřené slupky, dají se všechny získané vzorce použít též, s tím, že platí

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^T$$

Řešení unrestricted SCF

SCF řešení je myšlenkovitě stejné jako u předchozího řešení Roothanových rovnic. V každém kroku ale uvažujeme vždy po dvojici matic, zvlášť pro každý spin.

Přestože se oba problémy řeší nezávisle, self-konzistence musí být dosažena u obou dohromady.

Elektronová energie zde bude

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[P_{\nu\mu}^T H_{\mu\nu}^{core} + P_{\nu\mu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\nu\mu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta} \right]$$

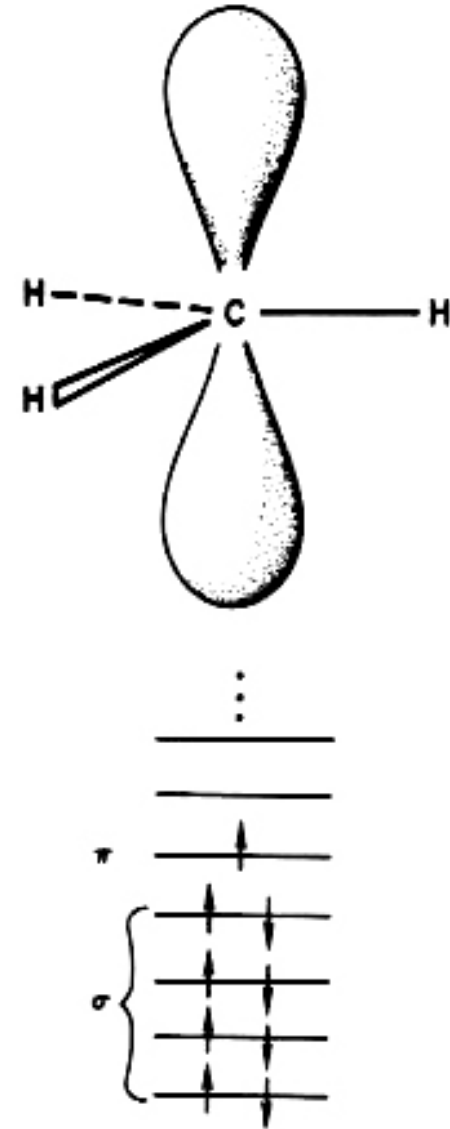
Modelové výpočty Radikál CH₃

Zajímavým příkladem unrestricted vlnové funkce je vlnová funkce methylového radikálu. Tato molekula má symetrii D_{3h} a rovinné vazby mají mezi sebou úhel 120°.

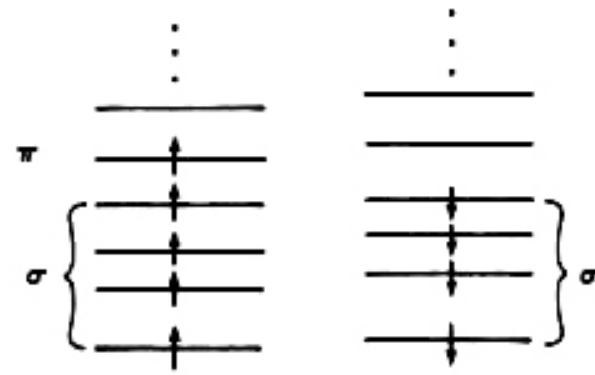
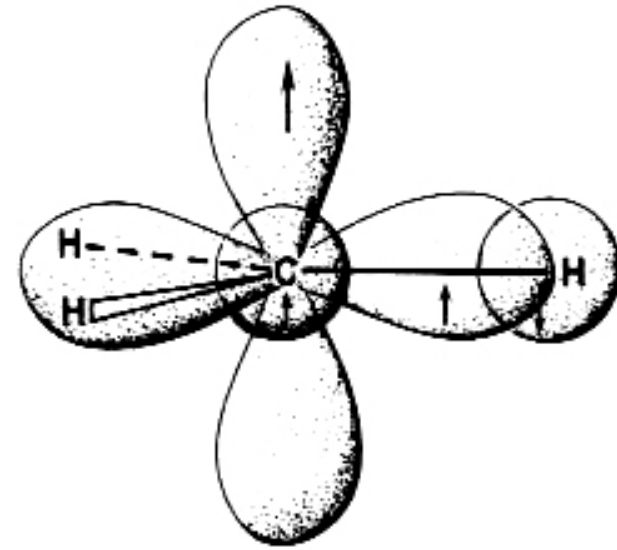
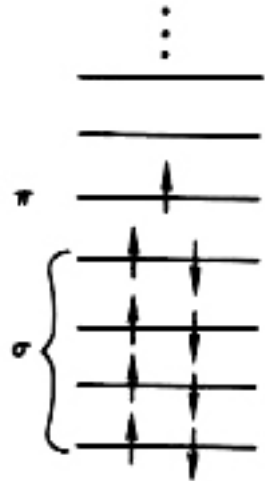
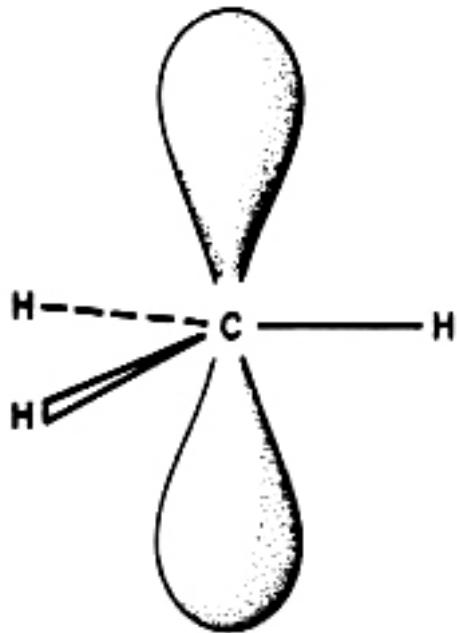
$$\text{RHF: } \rho^s(\mathbf{r}) \geq 0$$

To ale není v souladu s experimentem – ESR. Z experimentu vyplývá že spinová hustota H je záporná a spinová hustota C kladná.

UHF: rozdělení do hladin zvláště pro oba spiny dává správné řešení (obrázek na následující bláně). V RHF řešení se špatně uvažovali interakce mezi jedním nespárovaným elektronem a ostatními.



Radikál CH₃



Příklad

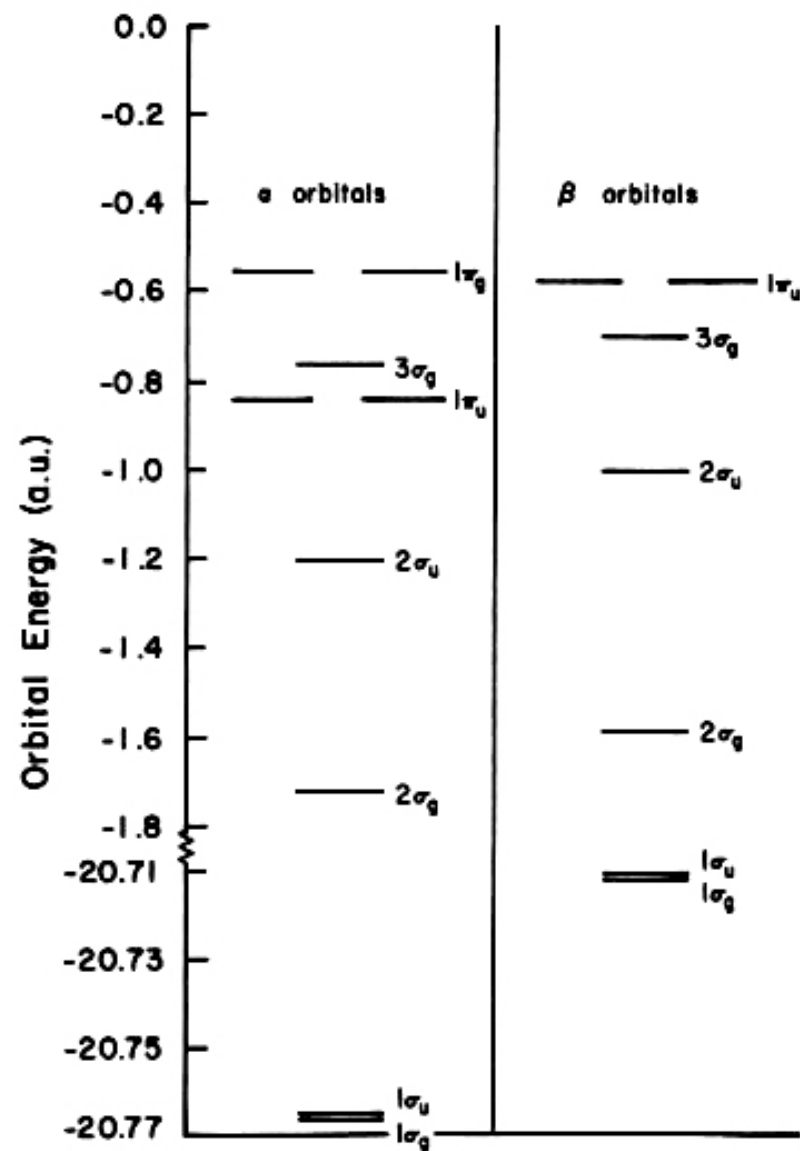
Př.: V UHF výpočtu se objevila kontaminace čtvrtého řádu. Pokud máme kontaminaci definovanou jak je níže uvedeno, vypočtete konkrétní kontaminaci při zadané hodnotě $\langle S^2 \rangle$.

$$S^2 |\Psi_{UHF}\rangle = 0.7615$$

$$|\Psi_{UHF}\rangle \doteq c_2 |^2\Psi\rangle + c_4 |^4\Psi\rangle$$

$$\text{procentuální kontaminace} = 100 \cdot \frac{c_4^2}{c_2^2 + c_4^2}$$

UHF řešení – paramagnetická molekula O₂



$$3 \sum_{\sigma_g} -$$

Disociační problém a jeho unrestricted řešení

Restricted molekulové orbital minimální báze molekuly vodíku jsou symetrické a dané výrazy:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Unrestricted molekulové orbitaly ale symetrické nejsou. Můžeme je ale napsat jako lineární kombinaci restricted molekulových orbitalů

$$\psi_1^\alpha = \cos \theta \psi_1 + \sin \theta \psi_2 \quad \psi_2^\alpha = -\sin \theta \psi_1 + \cos \theta \psi_2$$

$$\psi_1^\beta = \cos \theta \psi_1 - \sin \theta \psi_2 \quad \psi_2^\beta = \sin \theta \psi_1 + \cos \theta \psi_2$$

Př.: Ověřte, že oba soubory funkcí jsou orthonormální.

Dosadíme-li původní RHF molekulové orbitály do právě napsaných UHF, dostáváme:

$$\psi_1^\alpha = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

$$\psi_1^\beta = c_2\phi_1 + c_1\phi_2$$

kde

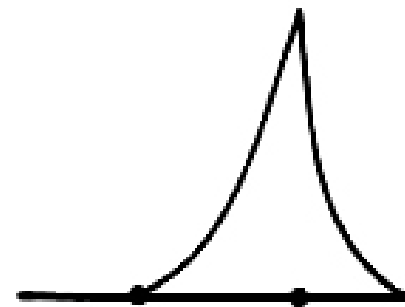
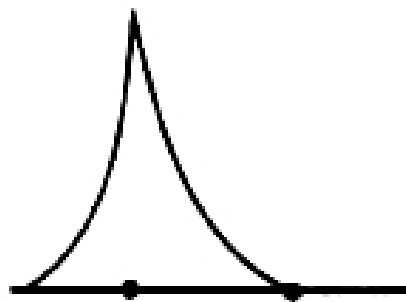
$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \sin \theta$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} \cos \theta - \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \sin \theta$$

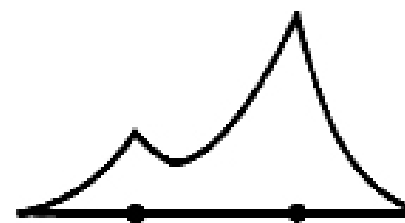
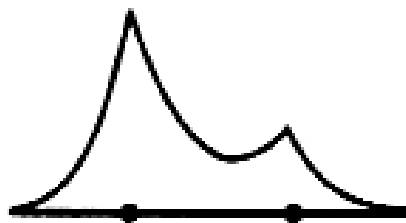
Jak se tyto funkce chovají je možné sledovat na následujících obrázcích. Ve zvláštním případě:

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1^\alpha \equiv \phi_1 \\ \psi_1^\beta \equiv \phi_2 \end{array} \right\} \theta = 45^\circ, \quad S_{12}(\psi_1^\beta \psi_1^\alpha) = 0$$

$\theta = 45^\circ$
($S_{12} = 0$)



$0 < \theta < 45^\circ$



$\theta = 0^\circ$



ψ_1^a

ψ_1^B

Unrestricted single determinant systemu: $|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha(1) \bar{\psi}_1^\beta(2)\rangle$

Jeho energie

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \\ &= \langle \psi_1^\alpha | h | \psi_1^\alpha \rangle + \langle \psi_1^\beta | h | \psi_1^\beta \rangle + \langle \psi_1^\alpha \psi_1^\beta | \psi_1^\alpha \psi_1^\beta \rangle = \\ &= 2 \cos^2 \theta h_{11} + 2 \sin^2 \theta h_{22} + \cos^4 \theta J_{11} + \\ &\quad + \sin^4 \theta J_{22} + 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta (J_{12} - 2K_{12}) \end{aligned}$$

Pokud je hodnota úhlu nulová, energie se redukuje na tvar $E_0 = 2h_{11} + J_{11}$

Spočteme první derivaci funkce pro energii

$$\frac{dE_0}{d\theta} = 4 \cos \theta \sin \theta \left[h_{22} - h_{11} + \sin^2 \theta J_{22} - \cos^2 \theta J_{11} \right] + (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (J_{12} - 2K_{12})$$

Pro nalezení řešení Pople-Nesbetových rovnic, položíme tuto derivaci rovnu nule.

$$\frac{dE_0}{d\theta} = A \cdot B = 0$$

kde $A = 4 \cos \theta \sin \theta$

$$B = h_{22} + \dots$$

nulovosti výrazu lze dosáhnout dvěma způsoby:

1, $A=0$, restricted řešení. Stačí pokud bude nulový úhel.

2, $B=0$, unrestricted řešení. Řešení existuje pouze, když je splněna podmínka

$$\cos^2 \theta = \eta$$

$$\eta = \frac{h_{22} - h_{11} + J_{22} - J_{12} + 2K_{12}}{J_{11} + J_{22} - 2J_{12} + 4K_{12}}$$

Nyní budeme hledat druhou derivaci vyjádření pro energii.

$$\begin{aligned}\left. \frac{d^2 E_0}{d\theta^2} \right|_{\theta=0} &= 4(h_{22} - h_{11} - J_{11} + J_{12} - 2K_{12}) = \\ &= 4(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - J_{12} - K_{12})\end{aligned}$$

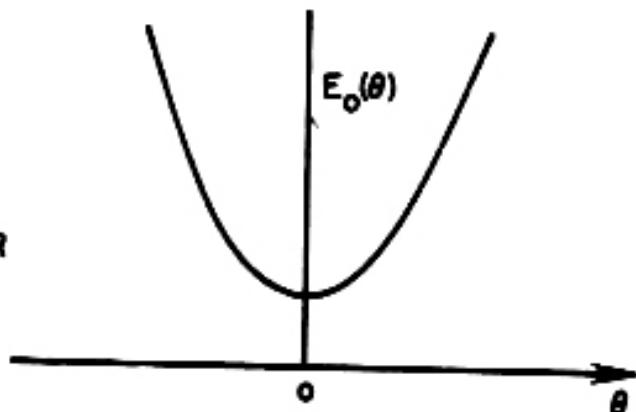
Pokud je derivace kladná, jde o energetické minimum.

Pokud záporná, tak o maximum.

Rovna nule, je v případě $h_{22} - h_{11} = J_{11} - J_{12} + 2K_{12}$. Restricted řešení má v tomto případě sedlový bod. Dosadíme-li tuto podmínku výše, vyjde nám, že to nastává v případě, kdy je η rovno 1.

Chování UHF energie v případě dvou různých délek vazby

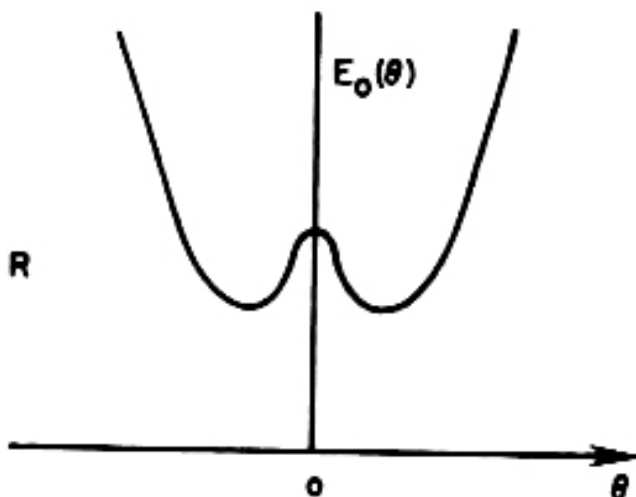
a) Small R



Krátká vazba, tj. $\eta > 1$.

$$R < 2.3$$

b) Large R



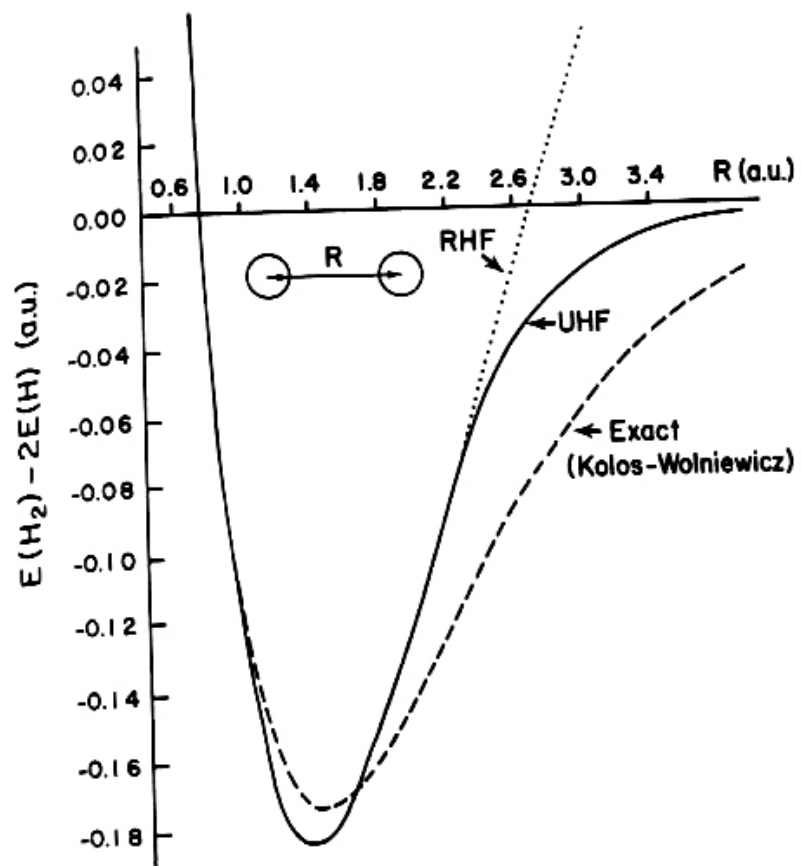
Pokud délka vazby roste, druhá derivace energie i η monotónně klesají, dokud nedosáhnou limitu

$$R_{12} = \infty$$

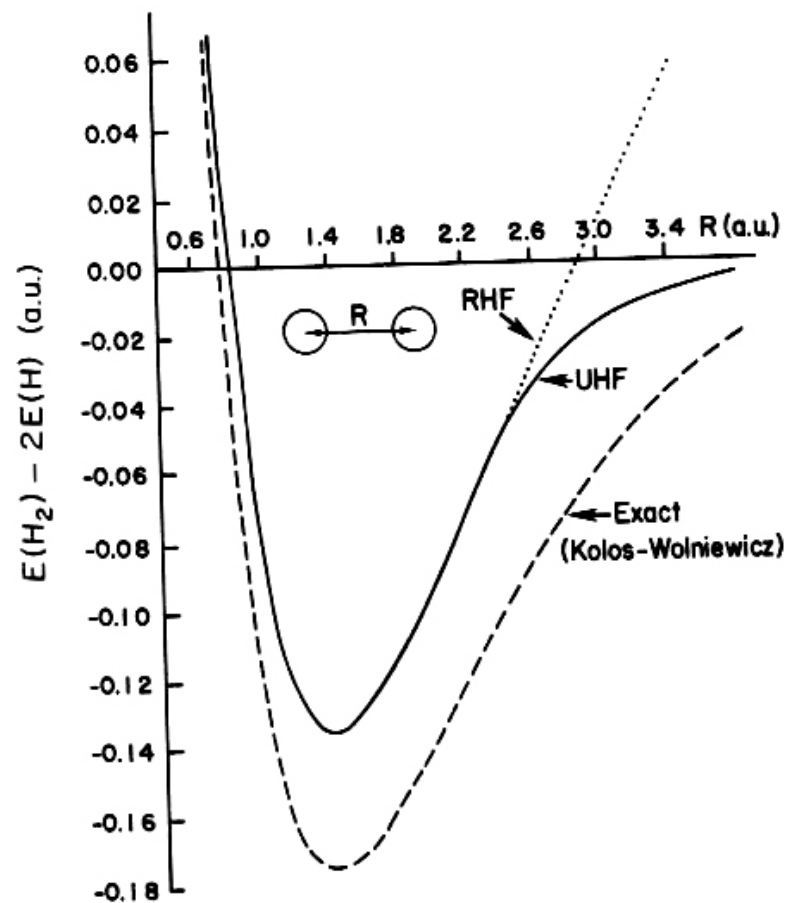
$$E_0''(0) = -\frac{1}{2}(\phi_1\phi_1 | \phi_1\phi_1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}$$

Potenciální energie v různých bazích



STO-3G



6-31G**

Energie jde ke správné limitě, ale celková vlnová funkce nikoli.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_0\rangle = |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\rangle$$

Toto není správná funkce pro singlet. Může jí být funkce

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\rangle + |\phi_2(1)\bar{\phi}_1(2)\rangle \right]$$

Orbitaly jsou v pořádku, ale celková vlnová funkce ne. Alternativní cesta je použití unrestricted molekulových orbitalů.

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta\rangle = \cos^2 \theta |\psi_1 \bar{\psi}_1\rangle - \sin^2 \theta |\psi_2 \bar{\psi}_2\rangle \\ &\quad - \sqrt{2} \cos \theta \sin \theta \frac{|\psi_1 \bar{\psi}_2\rangle - |\psi_2 \bar{\psi}_1\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \cos^2 \theta |\psi_1 \bar{\psi}_1\rangle - \sin^2 \theta |\psi_2 \bar{\psi}_2\rangle \\ &\quad - \sqrt{2} \cos \theta \sin \theta |^3\Psi_1^2\rangle \\ &= c_1^1 |^1\Psi\rangle + c_1^3 |^3\Psi\rangle \end{aligned}$$