

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 16

Конфигурационни функции. Конфигурационно взаимодействие.

В Метода на Хартри-Фок не се отчитат **електростатичните взаимодействия** между електроните.

пренебрегва се електронната корелация

Конфигурационни функции

базис от M функции \longrightarrow $2M$ спин-орбитали

населени с n електрона: n спин-орбитали
(по възходящ ред на енергията)

вълнова функция на
основно състояние: Φ_o

$$\Phi_o = |\phi_1\phi_2\dots\phi_a\phi_b\dots\phi_n|$$

свободни спин-орбитали: $2M-n$

В общият случай, тези n електрона биха могли да населят произволно орбиталите и по този начин да се генерират различни електронни състояния или *електронни конфигурации*.

Квантовохимични методи

Слейтърва детерминанта на *единично възбудане*:

$$\Phi_a^p = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_b \dots \phi_n|$$

Слейтърва детерминанта на *двойно възбудане*:

$$\Phi_{ab}^{pq} = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_q \dots \phi_n|$$

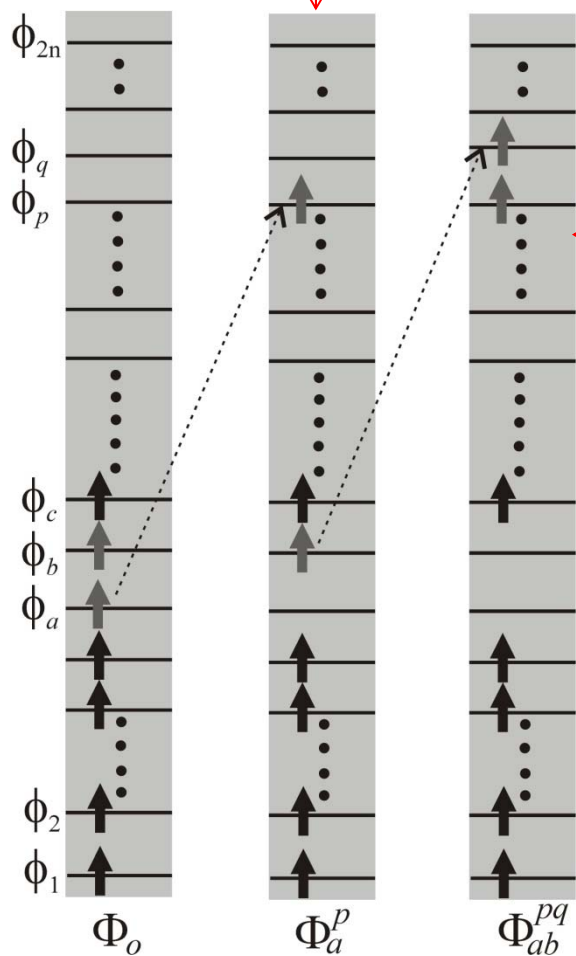
Всяка от тези детерминантни функции или линейна комбинация от тях се нарича **конфигурационна функция**.

Конфигурационно взаимодействие

Пълната вълнова функция ψ на основното състояние или дадено възбудено състояние:

$$\psi = C_o \Phi_o + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a<b<c \\ p<q<r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (1)$$

коэффициенти, определящи относителния дял на конфигурациите в пълната вълнова функция



Конфигурация на основно състояние и две възбудени електронни състояния

Квантовохимични методи

Метод на конфигурационно взаимодействие (КВ или CI – configuration interaction): неемпиричен метод, в който вълновата функция е представена като линейна комбинация от детерминантни функции на електронните състояния.

Енергия: енергия с отчитане на конфигурационното взаимодействие

Пълно конфигурационно взаимодействие: в уравнение (1) се включват само детерминантни функции с еднаква симетрия.

Корелационна енергия на базисния набор: разликата между енергията, намерена с метода на Хартри-Фок и с пълно КВ с един и същи базисен набор.

Дори за система с малък брой електрони (n) и относително малък брой (M) базисни функции θ ($2M$ спин-орбитали), общият брой на конфигурационните детерминантни вълнови функции е голям: Например, за система от 10 електрона и 20 функции в базисния набор броят на детерминантните функции е:

10 електрона и 20 функции в базисния набор:
$$\binom{2M}{n} \approx 8.477 \cdot 10^8$$
детерминантни функции

Решение: ограничаване до няколко члена на уравн. (1)

↓
недостатък на метода на конфигурационното взаимодействие

Квантовохимични методи

Методът на конфигурационното взаимодействие за H_2 :

$1\sigma(1) 1\sigma(2)$

$1\sigma(1) 2\sigma(2)$

$2\sigma(1) 1\sigma(2)$

$2\sigma(1) 2\sigma(2)$

координатни вълнови функции (1σ и 2σ – МО)

$\sigma_+(1,2)$

$\sigma_-(1,2)$

симетрична и асиметрична спинова функция

Всяка симетрична координатна вълнова функция трябва да бъде умножена с асиметрична спинова функция и обратно:

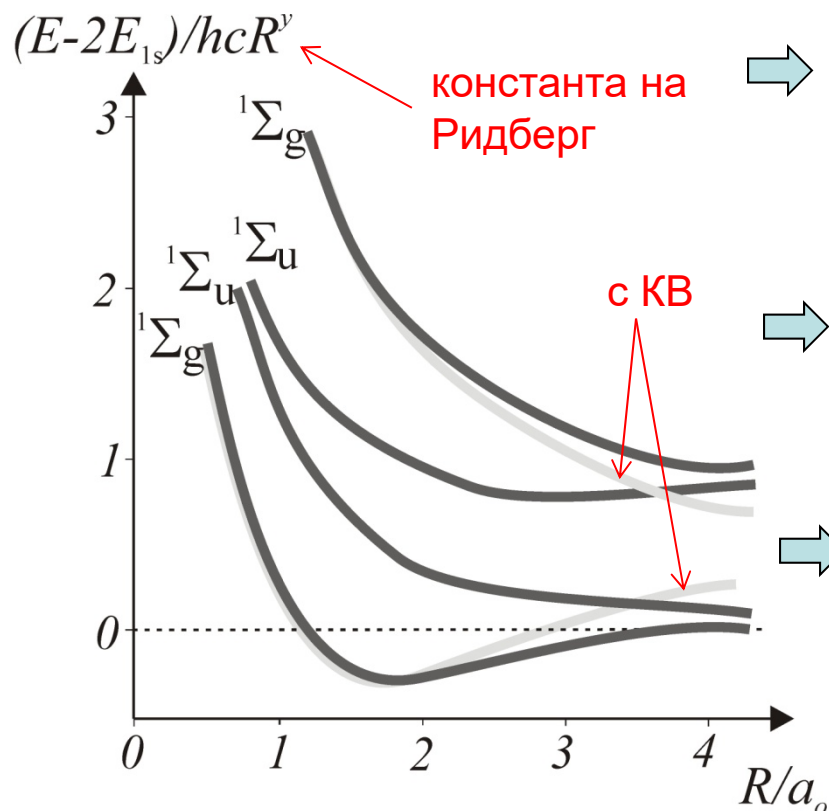
$$\Psi_1(1,2) = 1\sigma(1)1\sigma(2)\sigma_-(1,2) \quad \text{симетрия} \quad {}^1\Sigma_g$$

$$\Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\sigma(1)2\sigma(2) + 2\sigma(1)1\sigma(2))\sigma_-(1,2) \quad \text{симетрия} \quad {}^1\Sigma_u$$

$$\Psi_3(1,2) = 2\sigma(1)2\sigma(2)\sigma_-(1,2) \quad \text{симетрия} \quad {}^1\Sigma_g$$

$$\Psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1\sigma(1)2\sigma(2) - 2\sigma(1)1\sigma(2))\sigma_+(1,2) \quad \text{симетрия} \quad {}^1\Sigma_u$$

Квантовохимични методи



Енергиите на четирите състояния като функция от разстоянието между двете водородни ядра (R).

➔ Съгласно Хартри-Фок: при $R \rightarrow \infty$ функциите $\Psi_1(1,2)$ и $\Psi_2(1,2)$, които са с еднаква симетрия, имат една и съща енергия. недостатък

➔ При включване на конфигурационното взаимодействие в изчисленията се наблюдава взаимно отблъскване на двете състояния.

➔ Конфигурационното взаимодействие води до намаляване на енергията на основното състояние.

конфигурационно взаимодействие:

$$\psi = c_1 \Psi_1 + c_3 \Psi_3 \quad (2)$$

➔ вълнова функция на основно състояние

комбинират се вълнови функции с еднаква симетрия

$$1\sigma \text{ MO} \longrightarrow 1\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A + \phi_B) \text{ ЛКАО}$$

$$2\sigma \text{ MO} \longrightarrow 2\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A - \phi_B) \text{ ЛКАО}$$

Заместваме ги в Ψ_1 и Ψ_3 , а тях в (2).

Квантовохимични методи

$$\psi \approx \frac{1}{2}(c_1 + c_3)(\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)) + \frac{1}{2}(c_1 - c_3)(\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2))$$

По-гъвкава от тази без отчитане на КВ – c_1 и c_3 се варират.

без отчитане на КВ:

$$\psi \approx \frac{1}{2}\phi_A(1)\phi_A(2) + \frac{1}{2}\phi_B(1)\phi_B(2) + \frac{1}{2}\phi_A(1)\phi_B(2) + \frac{1}{2}\phi_B(1)\phi_A(2)$$

Изчисления с отчитане на конфигурационното взаимодействие

s - основно или възбудено електронно състояние

$$\psi_s = \sum_{J=1}^L C_{Js} \Phi_J$$

Детерминантни конфигурационни функции на Слейтър

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

вариационен принцип

$$\sum_{J=1}^L H_{IJ} C_{Js} = E_s \sum_{J=1}^L S_{IJ} C_{Js} \quad (2)$$

в матрична форма

$$HC = ESC$$

Квадратна матрица $L \times L$ с елементи C_{Js} .

Диagonalна матрица с елементи E_s .

$$HC = EC \quad \text{тъй като детерминантните функции са нормирани.}$$

матрични елементи на квадратните матрици ($L \times L$):

$$H_{IJ} = \int \Phi_I^* \hat{H} \Phi_J dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

$$S_{IJ} = \int \Phi_I^* \Phi_J dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

Квантовохимични методи

Матричното уравнение се решава като се диагонализира матрицата H .

Резултат: L вълнови функции (собствени функции) Ψ_s
 L енергии (собствени стойности) E_s (най-ниската е на основното състояние).