

# Molekulfizika

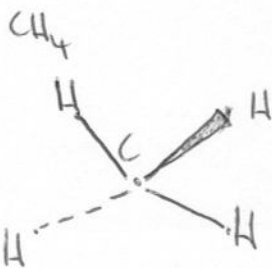
oktató: Kúti János

honlap: virag.elte.hu/kuti → oktatás

## 1. óra

### 1) Közelítés:

- nemrelativisztikus Schr.-egyenletet adjuk meg
- ha a relativisztikus - " - akkor  $\frac{v}{c} \rightarrow 0$  közelítéssel majdnem ugyan kapjuk a nemrelat. egyenlet megoldását, DE a spin megmarad
- a legegyszerűbb molekula ( $H_2^+$ ) is már 3 test probléma → csak közelítő módszerek vannak!
- numerikus módszerek is csak közelítések!



numerikus

- 5 db mag
- 10 db  $e^-$

- a magok magjától tekintünk el  
→ 10 db el.

- a spin-től is tekintünk el

$$\Rightarrow \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{10}) \rightarrow 3 \cdot 10 = 30 \text{ db koord.}$$

par am testmennyiség oszunk fel 100 pontra →  $100^{30} = 10^{60}$  pont

(komplex szám) adja meg a hullám-függvény

100<sup>30</sup> ponton kell megadni a hullám-függvény

1. pont:
1. koordináta
  2. " "
  - ...
- Statisztika  
100 értéke lehet  
"- "

ha  $1 \text{ \AA}^3$ -on tudunk gondolni 1 riamot

$$\Rightarrow 10^{60} \cdot 10^{-30} = 10^{30} \text{ m}^3$$

$\uparrow$        $\uparrow$   
 db       $\text{m}^3$

$$V_{\text{Föld}} < 10^{22} \text{ m}^3$$

100 millió Föld helyg  $1 \text{ \AA}^3$ -ben kéne adatot tudni nem túl nagy felbontás (100 pont) eléréséhez

$\Rightarrow$  KÖZELÍTÉSEK  $\begin{cases} \text{perturbációszámítás} \\ \text{variációszám.} \end{cases}$

2) Perturb. számítás:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

$\lambda$  kicsi (dimenziólan paraméter esetén  $\ll 1$ )

$\Rightarrow$  sorjázás  $\lambda$ -ban

$\rightarrow$  stacionárius állapotok megkeresése (láb. ban alapállapotok keresünk)  
+ hozzájuk tartozó energiák

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle \quad \rightarrow \text{ezt meg tudjuk oldani}$$

$\uparrow$   
0. közelítésben ezek a hullámfüggvények is energiák,

perturbatíván ezek lineáris kombinációban keressük a megoldást

alapállapotra:

$$|\psi_0\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} |\varphi_n\rangle + \dots$$

$\leftarrow$  a nagyobb energiájú állapotok kisebbüllyel keverednek össze

$$E_0 = E_0^{(0)} + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots$$

( $\hat{V}$  irányított  
térképe a v. konvergenz) ①

② ( $\hat{V}$  irányított térképe az 1. konvergenzban)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_{el}} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^{N_{mag}} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i, \alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|}$$

↑  
azaz, mint  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}$

BORN - OPPENHEIMER - közelítés (adiabatikus közelítés):

rögzített magok térben mozognak az  $e^-$ -ek

==, — tagok kellenek

problémák:

- több középpontú von (spec. eset: 1 mag → gömbszimmetria.  
2 mag → henger-szimmetria.  
hátsz (szimmetria) → elliptikus szimmetria.)
- elektronok taszítása!

ha ez nem lenne, független részecskéket mozognának a magok térben

⇒ perturbatív pot.: elektronok taszítása

(technikai bonyolalok: Slater-determináns (spin))

BAF: az elektronok taszítási energiája a magok és elektronok

kötési energiájához képest nem elhanyagolható!

(arány  $\sim \frac{1}{5}, \frac{1}{4} \Rightarrow$  2. rend is még 1%-os hibát ad)

↓

nem nagyon logikus használni

(de pl. spin-pályák kkv.-t, ... lehet ezek számolni)

- megj.: energia 2. rendű korrekciójánál alappályától mindig negatív  
 $\Rightarrow$  kereshetjük a legmélyebb energiaszintet (nem alappál.-ban  
 már nem igaz ez)

### 3) Variációs elv:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad n=0,1,2,\dots$$

tetszőleges (szokásesetben) hullámf. -re igaz:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\psi_n\rangle \quad 1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum |c_n|^2$$

ahol  $|\psi_n\rangle$ -ek orthonormáltak teljes  $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$   
 fr. rendűek alkotnak ( $\hat{H}$  sajátállapotai)

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum \langle \psi_n | c_n^* \rangle \sum c_m |\psi_m\rangle$$

$$= \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \left( \sum |c_n|^2 \right)$$

$\uparrow$   
 $E_0 \leq E_n$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (\text{csak akkor egyenlő, ha } \psi = \psi_0)$$

tetsz.  $\psi$  állapotra



→ Eljárás:

felvesszük egy próbafüggvényt, amiben tetsz. számú paramétert engedek meg,  
és a paraméterek szerint minimalizáljuk energiát

⇒ energiatfüggvény minimumát keressük (melyen  $\Psi$ -ben lesz min.?)

$$\delta E(k_1, k_2, \dots, k_r) = 0$$

✓  
nemlineáris variáció:

pl.  $e^{-k_1 x}$

↘  
lineáris variáció:

ismert  $\Psi_n$  fű. -ekre (pl.  $\sin(k_n x)$ )

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \quad c_n\text{-ek a paraméterek!}$$

→  $\Psi_n$ -ek lehetnek egy ismert fizikai mennyiség  
sajátállapotai → ezek teljes rendszert alkotnak

pl. H atom  $\hat{H}$ -ának ←  
sajátállapotai!

(de ez csak a kötött állapotokat

adja meg → elvileg kellene a nem kötött állapotok is)

ha a teljes rendszer össes elemét beveszem a lineáris komb. -ba,  
egyszerű megoldást kapok

DE össes ( $\infty$ ) elemét nem tudunk kezelni <sup>numerikusan</sup> → véges bázist veszünk

→ a közelítés jórága a helyes bázisválasztástól nagyon függ!

Ha bázist a bázist, monoton mélyülni fog az energia!

↓  
perturb. szám. nál ez nem igaz, nem lesz monoton a változás a rendszeren előrehaladása!

4) Tömegközéppont leválasztása:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(\overbrace{r_1 - r_2}^{\vec{r}_{rel}})$$

$$\Psi(r_1, r_2) \quad \vec{R}_{TKP} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{\underbrace{(m_1 + m_2)}_{M}} ; \quad \vec{r}_{rel} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{R}_{TKP}, \vec{r}_{rel})$$

Milyen lesz a  $\Delta$ ?

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_{TKP}} \cdot \underbrace{\frac{m_1}{M}}_{\frac{\partial x_{TKP}}{\partial x_1}} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}} \cdot \underbrace{1}_{\frac{\partial x_{rel}}{\partial x_1}} ; \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_{TKP}} \cdot \frac{m_2}{M} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}} \cdot (-1)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP}^2} \cdot \frac{m_1^2}{M^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2} + 2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP} \partial x_{rel}} \cdot \frac{m_1}{M} ; \quad \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP}^2} \cdot \frac{m_2^2}{M^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2} - 2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP} \partial x_{rel}} \cdot \frac{m_2}{M}$$

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{m_1^2}{M^2} \Delta_{TKP} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{rel} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \cdot 2 \cdot \frac{m_1}{M} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP} \partial x_{rel}} \right) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{m_2^2}{M^2} \Delta_{TKP} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{rel} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left( -2 \frac{m_2}{M} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{TKP} \partial x_{rel}} \right) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{m_1 + m_2}{M} \Delta_{TKP} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{red}} \Delta_{rel} + U(r_{rel})$$

$\Rightarrow$  írjuk le a  $\hat{H}$  operátort

$$m_{red} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}$$

$$\text{ha } m_1 = m_{el} \quad m_{red} \approx m_{el}$$

$$m_2 = m_{proton}$$

→ molekulákat is lehet TKP-i rendszerrel nézni

↓  
az egész TKP székulám  
mögött végez

↓  
a belső (relatív) mozgásokat  
külön kezelhetjük

## 2. óra

(d) Kiegészítés:

Restur. számítás:

Elhajított energiaszintek → a rendszerben 0 lenne →

→ elhajított part. számítás

↓  
part.  
a<sup>+</sup> potenciálból diagonalizált energiák adják az elsőrendű korrekciókat

$$2 \times \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} +C \\ - \\ -C \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} A & C \\ C^* & A \end{pmatrix}$$

1) Variációs számítás:

$$a) |\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} E_i |c_i|^2 \geq E_0 \rightarrow \text{az energiát minimalizáljuk tényleg}$$

• ha változtatjuk a paramétereket (pl. előző óra), a minimalizált hullámleír. egyre jobban közelíti az alaphállapotot

⇒ más mennyiség is közelít az alaphállapothoz várható értékekhez, nem csak az energia!

↓ his.

ECKART - egyenletlenség:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 |c_0|^2 + \sum_{i=1}^{\infty} E_i |c_i|^2 \geq E_0 |c_0|^2 + E_1 (1 - |c_0|^2)$$

$$|c_0|^2 = |\langle \psi_0 | \psi \rangle|^2 \leq 1$$

$E_1$ : 1. gerj. áll. energia

$c_0$  jelzi, hogy mennyire vagyunk közel az alapállapothoz

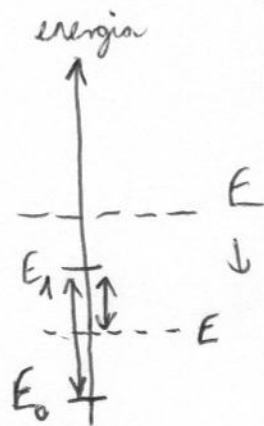
( $c_0 = 1 \Rightarrow$  alapállapothoz vagyunk)

$$E \geq E_1 - |c_0|^2 \overbrace{(E_1 - E_0)}^{>0}$$

$$E + |c_0|^2 (E_1 - E_0) \geq E_1$$

$$1 \geq |c_0|^2 \geq \frac{E_1 - E}{E_1 - E_0}$$

ECKART - egyenletlenség



ha  $E \rightarrow E_0$  (közelről),

$$\text{akkor } \frac{E_1 - E}{E_1 - E_0} \rightarrow 1$$

$$\Rightarrow |c_0|^2 \rightarrow 1$$

$\Rightarrow$  ha az energiával tartunk az alapállapoti energiahoz, a hullámf.-ünk is közelít az alapállapoti hullámf.-hez

b) gerjesztett állapotok keresése: először is, hogy a minimalizált állapot  $\approx$  alapáll.  $\Rightarrow$  ezt ortogonális f. osztályban keressük az első gerjesztett állapot minimalizálással ...



2) a)  $\delta(\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle) = 0$  és  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  mellékfelt. (lagr. multipl.)

b)  $\delta E = \delta \left( \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = 0$  ✓ ha a normálás <sup>külön</sup> teher, beépítjük

$$\delta E = \frac{\delta(\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle) \cdot \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \delta \langle \psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} =$$

$$= \frac{\langle \psi | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta \psi \rangle) - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta \psi \rangle)}{\langle \psi | \psi \rangle^2} =$$

↑  
valós, nemnegatív szám

$$= \frac{\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta \psi \rangle)}{\langle \psi | \psi \rangle^2} =$$

↑  
c.c.

$$= \frac{\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \delta \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \langle \psi | \delta \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} + \text{c.c.} = 0$$

↑  
E  $\langle \psi | \psi \rangle$

$$= \frac{\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta \psi \rangle - E \langle \delta \psi | \psi \rangle - E \langle \psi | \delta \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} + \text{c.c.} = 0$$

↑  
= 0

↓

(mert a c.c. is 0, csak így lehet az összeg 0)

$$\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \delta \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\boxed{\langle \delta \psi | (\hat{H} - E) | \psi \rangle = 0}$$

↑  
az energia minimumának keresése egyenletként ezzel!

(Ha a teljes Hilbert térben keressük  $\psi$ -t (egyszerű m.o.),

↓  
 $\langle \delta \psi |$  tetsz. lehet  $\Rightarrow (\hat{H} - E) | \psi \rangle = 0$  bármilyen  $\delta \psi$ -re

ha nem a teljes térben  $\Rightarrow \hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$  visszakapjuk a Schr.-egyenletet)

keressük, akkor csak az ortogonalitás igaz

— 3 — a minimális elv. a Schr.-egyenlet megoldása

### 3) Mértékegységek:

a.u. atomic unit = atomi egység(ek)

H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, ...  
konkretizáció

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{1}{\lambda_{nm}} = Z^2 \frac{m_{rd}}{m_e} R_{\infty} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

↑  
spektrumvonalak  
(Balmer-formula)

es az első H  
atómmag körül  
mozgó e<sup>-</sup>-ről  
van.

a rendszer  
is ad konkrétn

valójában

ez kétféle probléma

$$\frac{m_{rd}}{m_e} = \frac{1}{m_e} \cdot \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$$

$R_{\infty}$  már univerzális (egyként a kül. ion spektrumokból más  
R adódna, ha a konkrétn nem részük)

$$R_{\infty} = 1,097 \cdot 373 \cdot 156 \cdot 852 \cdot 5(73) \cdot 10^7 \frac{1}{m} \quad (2002)$$

$$h \cdot c \cdot R_{\infty} = 2,179 \cdot 908 \cdot 10^{-18} J = 13,605 \cdot 692 \cdot 3(12) eV$$

SZÁMOLÁS után  $h \cdot c \cdot R_{\infty}$

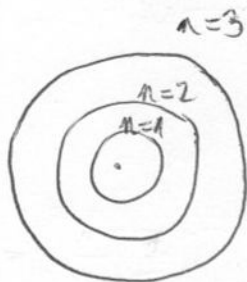
nyugalmi energia ( $\sim 512 keV$ )

$$E_n = -Z^2 \frac{m_e \cdot e^4}{2A^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} Z^2 m_e \cdot c^2 \cdot \alpha^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\alpha \text{ (finomszerk. ill.)} = \frac{e^2 / 4\pi\epsilon_0}{\hbar c} \approx \frac{1}{137,036 \dots}$$

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$$

Bohr - körök hogy jön ki



$$r_n \sim \frac{1}{Z}$$

ha nö a magtöltés, kisebbek

a Bohr-pályák

$$E_n \sim Z^2$$

$$\frac{m v^2}{m \cdot r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$\rightarrow \frac{m^2 v^2 r^2}{m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot Ze^2 \cdot r_n$$

$$mvr = n\hbar \quad \text{a Bohr-modellben plusz}$$

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m Ze^2} \cdot 4\pi\epsilon_0$$

$$+ \text{VIRIÁLTÉTEL} + \frac{\langle U \rangle}{2} = E$$

$$E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

atomic units:  $m_e = 1$   $\hbar = 1$   $e = 1$   $4\pi\epsilon_0 = 1$

$$\text{pl. } H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \Rightarrow -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

H-atom

$$\Rightarrow r_1 = a_0 = 1 \text{ (a.u.)} = 52,9177 \text{ pm} (\approx 0,5 \text{ \AA})$$

alapáll. Bohr-pálya (Bohr)

sugara

↑  
a távolságról  
beszélünk

1 a.u. (hartree)

$$E_{\text{alapáll.}} = -\frac{1}{2} \text{ a.u.} = -27,2114 \dots \text{ eV} (= 2 \text{ Ry})$$

(hartree)

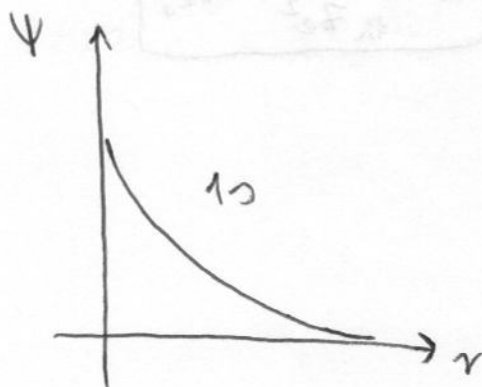
↑  
energia atomi egysége

(sebesség atomi egysége:  $\approx \frac{1}{137} c$ )

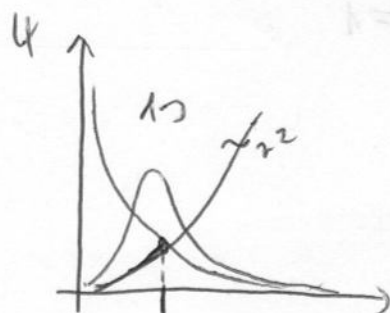
(atomik idő  $\approx \frac{0,5 \text{ \AA}}{\frac{1}{137} c} = \frac{0,5 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^8} \cdot 137 \approx 10^{-17} \text{ sec}$ )

$\approx 10 \text{ as} = 10 \text{ attosec}$

lényekkel ilyen  
időfelbontás már elérhető



$4\pi r^2 |\psi|^2 dr \rightarrow$  melyik távolságon  $((r, r+dr)$  körgyűrűn)



$r_0$ : ez pont a Bohr-sugár!

ilyenkor a Bohr-közelítés  
↑  
nagyon jó

Rydberg-atomok: felgyújtott az egyik elektront közel ionizált

állapothoz ( $n=100$ )  $\rightarrow$  vizsgálják a visszalökést (csak rövid ideig él,  
de lényegesen vizsgálható)



#### 4) Virial-tétel:

- klasszikus eset:

$$E_{kin} \quad E_{pot}$$

ezek időben változnak, de

(klasszikus fizikában) vehetjük időátlagukat

$$\overline{E}_{kin} \quad \overline{E}_{pot}$$

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \alpha x_3, \alpha x_4, \dots) = \alpha^k \cdot f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

homogén  $k$ -adrendű fv. )

ha a pot. energia hom.  $k$ -adrendű fv.-e a változóknak

(koordinátáknak), akkor

$E_{kin}$  a sebesség 2. rendű fv.-e

$$\boxed{2 \overline{E}_{kin} = k \overline{E}_{pot}}$$

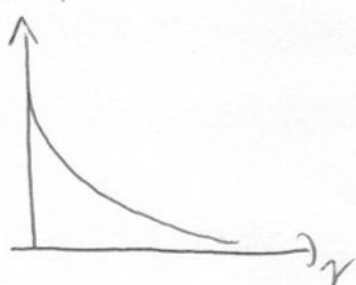
- kvantumosan: stacionárius esetben, időátlag helyett

várható érték

$$\boxed{2 \cdot \langle E_{kin} \rangle = k \cdot \langle U \rangle}$$

### 3. ora

3) Kérg.: Bohr-sugár



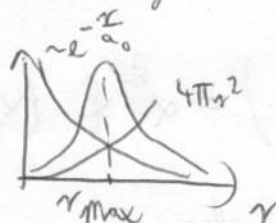
$$a_0 = \dots = 1 \text{ a.u.}$$

$$\psi(r) \sim e^{-r/a_0}$$

$$|\psi|^2 \sim e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Adott távolságra (görbék) mekkor a megtalálási val.

$$4\pi r^2 |\psi|^2 \sim r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$



$$0 = \frac{d}{dr} \left( r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \right) = \left( 2r - \frac{2}{a_0} r^2 \right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

↓

$$\underline{\underline{r_{\max} = a_0 : \text{Bohr-sugár}}}$$

4) Vinál tétel:

a) klasszikus

- homogén k-aderendű fr.

$$f(\alpha, x_1, \alpha x_2, \alpha x_3, \dots) = \alpha^k f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

• Euler-tétel:  $\frac{\partial f}{\partial \alpha}$

$$\frac{df}{d\alpha} = \frac{\partial f}{\partial (\alpha x_1)} \cdot x_1 + \frac{\partial f}{\partial (\alpha x_2)} \cdot x_2 + \dots = k \cdot \alpha^{k-1} f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

$$\alpha \rightarrow 1 \quad \boxed{\sum \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i = k \cdot f}$$

$$\sum_{i=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i(t)$$

$m_i \cdot \underline{r}_i$  (vagy  $\frac{d}{dt} \rightarrow \dots$ )

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right) = \underbrace{\sum \underline{r}_i \cdot \dot{\underline{F}}_i}_{2 \cdot \overline{E_{kin}}} + \underbrace{\sum \dot{\underline{r}}_i \cdot \underline{F}_i}_{-k \cdot \overline{E_{pot}}}$$

$$\underline{F}_i = - \frac{\partial E_{pot}}{\partial \underline{r}_i} \quad \leftarrow 3N \text{ változó}$$

külön-külön  $E_{kin}$  és  $E_{pot}$   
is változhat időben

$-k \cdot \overline{E_{pot}}$

$U: (k)$  homogén  
( $k$ -adrendű)

↓  
DE időátlagot véve:

pl.  $k=2$  (oszcill.)  
 $k=-1$  (Coulomb-pot., grav. erő)

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right) = 2 \cdot \overline{E_{kin}} - k \cdot \overline{E_{pot}}$$

Ha korlátos mozgást végez a portrendszer:

$$\overline{\dot{x}(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \dot{x}(t) dt = \frac{1}{T} \left( \sum \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \Big|_{T/2} - \sum \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \Big|_{-T/2} \right) \rightarrow 0$$

$\uparrow$   
 $\dot{x} = \frac{d}{dt} \left( \sum \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right)$

ha  $\underline{r}_i$  és  $\underline{F}_i$  is korlátos, akkor  $\lim \rightarrow 0$

↓

Ez csak TKP rendszerben igaz, mert külső rendszerből a TKP mozg. (itt. van egy. von. egy. mozgással)

$$\Rightarrow \boxed{2 \cdot \overline{E_{kin}} = k \cdot \overline{E_{pot}}}$$

- zárt rendszer
  - TKP visz. rendszerre
  - konzervatív erők
  - pot. homogén  $k$ -adrendű sk.-e
- 15 -

⇒ virial tétel

b) kvantumozon:

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N \hat{r}_i \hat{p}_i \right) \quad [\hat{p}_i, \hat{x}_i] = -i\hbar$$

Most kvantummechanika ~~átlag~~ <sup>átlag</sup> ~~veszünk!~~ <sup>veszünk!</sup>

$$\frac{d}{dt} \left( \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right) = \underbrace{\left( \frac{\partial \psi}{\partial t} | \hat{A} | \psi \right)}_{\frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle} + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \frac{\partial \psi}{\partial t} \rangle}_{-\frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle} =$$

$$= \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle =$$

$$= \langle \psi | \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] \right) | \psi \rangle$$

↑  
inál  
extern      "  $\frac{d\hat{A}}{dt}$  "

- ha nincs explicit időfüggés, és
- stacionárius állapot (energia sajátáll.) esetén:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_{\text{stac}} | \hat{A} | \psi_{\text{stac}} \rangle = 0 \quad \text{trivi}$$

(stac. állapotban csak fiz. mennyiség ~~inhold~~ ~~elke~~ idővel független)

(bizs!)

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_{\text{stac}} | \hat{A} | \psi_{\text{stac}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi_{\text{stac}} | \overset{E}{\hat{H} \hat{A}} - \overset{E}{\hat{A} \hat{H}} | \psi_{\text{stac}} \rangle = 0$$



$$\Rightarrow \langle [\hat{H}, \sum_i \hat{r}_i \hat{p}_i] \rangle = 0 \quad \text{stac. állapotban} \quad \left( \frac{d}{dt} \langle \dots \rangle = \langle [\hat{H}, \dots] \rangle = 0 \right)$$

msz.:

$$[\hat{H}, \hat{x} \hat{p}_x] = \left[ \frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \hat{x} \hat{p}_x \right] + [U, \hat{x} \hat{p}_x]$$

$\frac{\hat{p}_x^2}{2m}$  ← ~~csak az~~   
~~kommutál~~   
~~kommutál~~   
 $\hat{r}_i, \hat{r}_j$   $\hat{p}_i, \hat{p}_j$ -k   
 $\hat{x} \left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \hat{p}_x \right) + \left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \hat{x} \right) \hat{p}_x$    
 $\frac{1}{2m} (\hat{p}_x [\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}] \hat{p}_x) \hat{p}_x = -i\hbar 2 \cdot \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$    
 $-i\hbar \quad -i\hbar$

$$\Rightarrow \langle [\hat{H}, \sum_i \hat{r}_i \hat{p}_i] \rangle = -i\hbar 2 \langle E_{kin} \rangle + \underbrace{\langle [U, \hat{x} \hat{p}_x] \rangle}_{i\hbar \cdot 2 \langle E_{pot} \rangle}$$

msz.:

$$[U, \hat{x} \hat{p}_x] = m i\hbar \sum_i x_i \cdot \frac{\partial U}{\partial x_i} \stackrel{\text{Euler tétel}}{=} m i\hbar \cdot U$$

↑   
 melyik részecske melyik koord.-jának melyik hatvány

$$[\hat{x}^m, \hat{x} \hat{p}_x] = \hat{x} [\hat{x}^m, \hat{p}_x] + \underbrace{[\hat{x}^m, \hat{x}]}_0 \hat{p}_x = m \cdot i\hbar \hat{x}^m = m i\hbar \hat{x} \cdot \frac{\partial U}{\partial x}$$

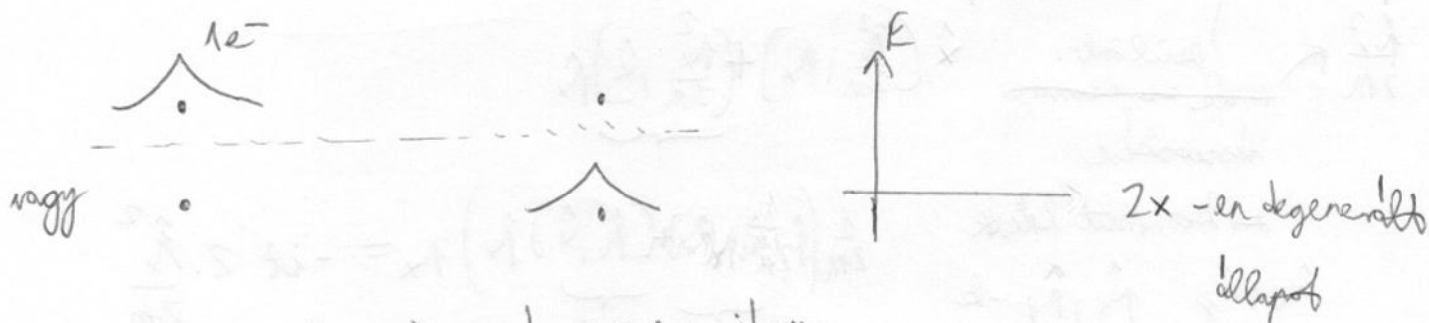
$$\left( \hat{x} [\hat{x}^{m-1}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{x}^{m-1} \right) = m \cdot i\hbar \hat{x}^{m-1} = i\hbar \frac{\partial U}{\partial x}$$

$$\hat{x} [\hat{x}^{m-2}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{x}^{m-2}$$

$$\vdots$$

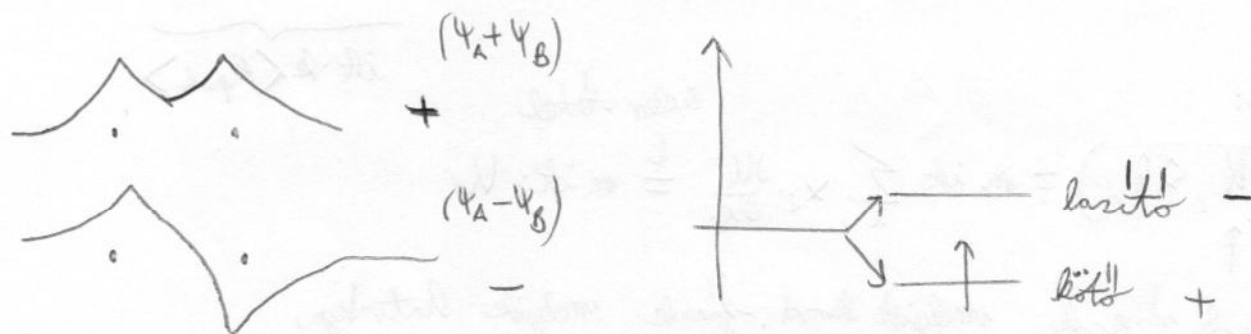
$$\boxed{2 \langle E_{kin} \rangle = 2 \langle E_{pot} \rangle}$$

5)  $H_2^+$ : H-molekula ion:



→ ez már nem egy jó m. (többcentrumú megoldás)

↓ helyett superpozíció



kvalitatív indoklás: az  $\sigma$  összerállyat kedvezőbb, mert a két mag között is van elektronsűrűség

(másik állapotnál csomók vannak)

(de azért a töltés is kettős → nem lehet teljesen összerágni (ez eddig jól működő indoklás) a két magot)

Kibás értékelés:

- delokalizáltabb állapot (több magra terjed ki)
- ha delokalizálódik, mélyebb a kin. energia  $\frac{1}{2}$  (2. derivált ind. érték alapján)

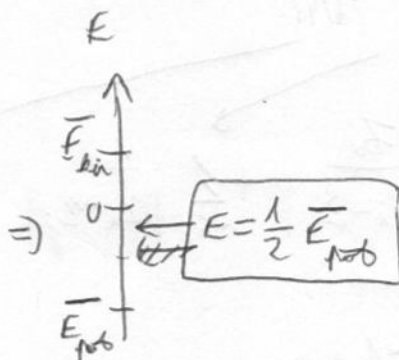
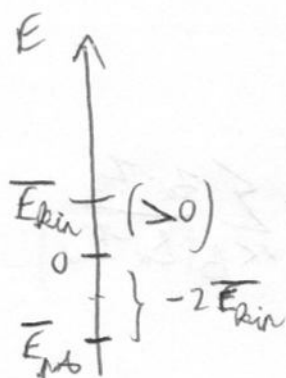
~~↓~~  
~~= kedvesroll állapot~~

VIRIAL-tétel:

$$2 \cdot \bar{E}_{kin} = -\bar{E}_{pot} \quad (k=-1)$$

DE

$$\bar{E}_{kin} + \bar{E}_{pot} = E = \text{all (telj)}$$



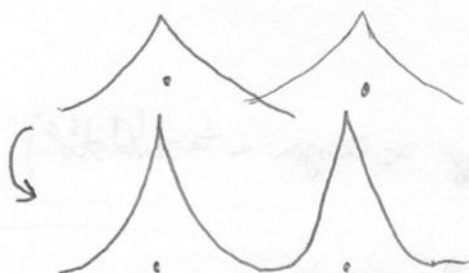
ha  $\bar{E}_{kin}$  csökken,  $E_{pot}$  nő (közelebb kerül s-hoz)

$\Rightarrow E$  nő!

↓

a potenciális energiát kell csökkenteni !!!

$$\psi_{mol} \neq \psi_A + \psi_B$$



$\rightarrow$  jobban lokalizálódik

az atompályára (amit összerakunk) a

valóságban  $\Rightarrow$  lokalizáltabb lesz az állapot

- 19 -  $\Rightarrow$  nő  $E_{kin}$ ,  $E_{helyesi}$  csökken

(2 atommagra  
 húzódik rá,  
 de ez akkor is  
 lokalizáltabb)

# 6) Born - Oppenheimer - közelítés:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_\alpha\}) = \Psi_{el}(r; R) \cdot \Psi_N(R)$$

↑  
paraméterként  
függ az el. áll.  
& magkonfigurációtól

$$\hat{H} = \hat{K}_{el} + \hat{K}_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$\begin{aligned} & \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow \\ \sum_i -\frac{1}{2} \Delta_i & \quad \sum_\alpha -\frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha & -\sum_{i \neq \alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} & + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} & + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha \cdot Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \\ & \uparrow & \uparrow & & \\ & \text{(atomi} & \text{H}\epsilon_0 = 1 \text{ a.u.} & & \\ & \text{egységekben)} & & & \end{aligned}$$

$$\hat{H} \Psi(r, R) = \epsilon \cdot \Psi(r, R)$$

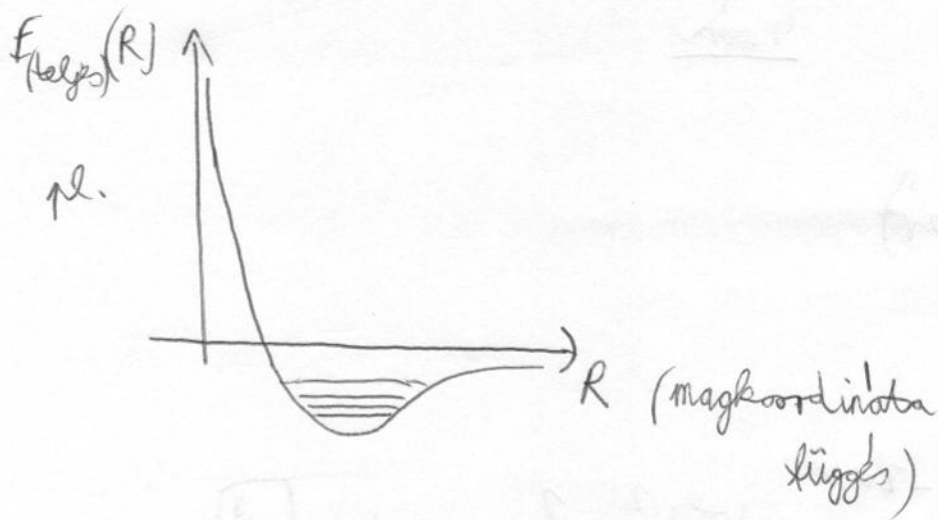
$$\textcircled{1} (K_{el} + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}) \Psi_{el}(r; R) = E_{(R)} \Psi_{el}(r; R)$$

↑  
ilyenkor ez  
egy konstans,  
de az elektron  
államokról → a  
konstans is befolyásolja (függ az energia & torzításról)

$$\textcircled{2} \hat{H} (\Psi_{el}(r; R) \cdot \Psi_N(R)) = (\hat{K}_N + E(R)) \cdot \Psi_{el}(r; R) \cdot \Psi_N(R)$$

↑  
potencial





$E(R)$  jelöli a potenciál energiát a magok esetén

Fontos lépés!

$$\hat{K}_N \psi_{el}(r; R) = \sum_{\alpha} -\frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \psi_{el}(r; R)$$

igazából a mozgásekv. → kéne ideírni

a)  $\hat{B} = 0 \rightarrow$  Born-Oppenheimer-közelítés

b)  $\langle \psi_{el} | \hat{B} | \psi_{el} \rangle$  adiabatikus közelítés

- Elektronok szempontjából mindkettő ugyanazt adja
- Born-opp. közelítésben is adiabat. kör. -ben a magmozgásra kicsit más additív

[HF] H-atom  $\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$  Variációsformák

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} \psi(r) = N \cdot e^{-\alpha r} \\ \textcircled{2} \psi(r) = N' e^{-\beta r^2} \end{array} \right\} \text{ilyen alakokban}$$

késszűk  
az alapáll. -b

②  $\psi = N \cdot e^{-\alpha r}$  ("Slater")

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = N^2 \cdot 4\pi \int_0^\infty r^2 dr e^{-2\alpha r} = 4\pi N^2 \cdot \frac{2}{(2\alpha)^3} \Rightarrow N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

↑  
nincs  
mögkössz

msz.:  $\int_0^\infty r^k e^{-\alpha r} dr = (-1)^k \frac{1}{\alpha^k} \int_0^\infty e^{-\alpha r} d\left(\frac{r^k}{k}\right) = \frac{k!}{\alpha^{k+1}}$

1/c

$$\langle E_{pot} \rangle = \langle \psi | -\frac{1}{r} | \psi \rangle = \dots = -Z \cdot \alpha$$

$$\begin{aligned} \langle E_{kin} \rangle &= \langle \psi | -\frac{\Delta}{2} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-\alpha r} = \\ &= \frac{1}{2} \alpha^2 \\ &= -\frac{\alpha}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot e^{-\alpha r}) = \\ &= Z r e^{-\alpha r} - \alpha r^2 e^{-\alpha r} \end{aligned}$$

$$E(\alpha) = \frac{1}{2} \alpha^2 - Z \alpha$$

$$E'(\alpha) = \alpha - Z = 0$$

$$\boxed{\alpha = Z}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{E_{min} = -\frac{1}{2} Z^2}}$$

ez pont az alapállapot energiája!

↑  
msz.  $\psi = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \rightarrow$  alapállapot

$$\textcircled{1} \quad \psi = N! e^{-\beta r^2}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = N!^2 \underbrace{4\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-2\beta r^2}}_{-\frac{1}{2} \frac{d}{d\beta} \int_0^\infty e^{-2\beta r^2} dr}$$

$$\Downarrow$$

$$N! = \left( \frac{2\beta}{\pi} \right)^{3/4}$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}}}_{\uparrow \text{integral 0-to-}\infty \text{ mag}}$$

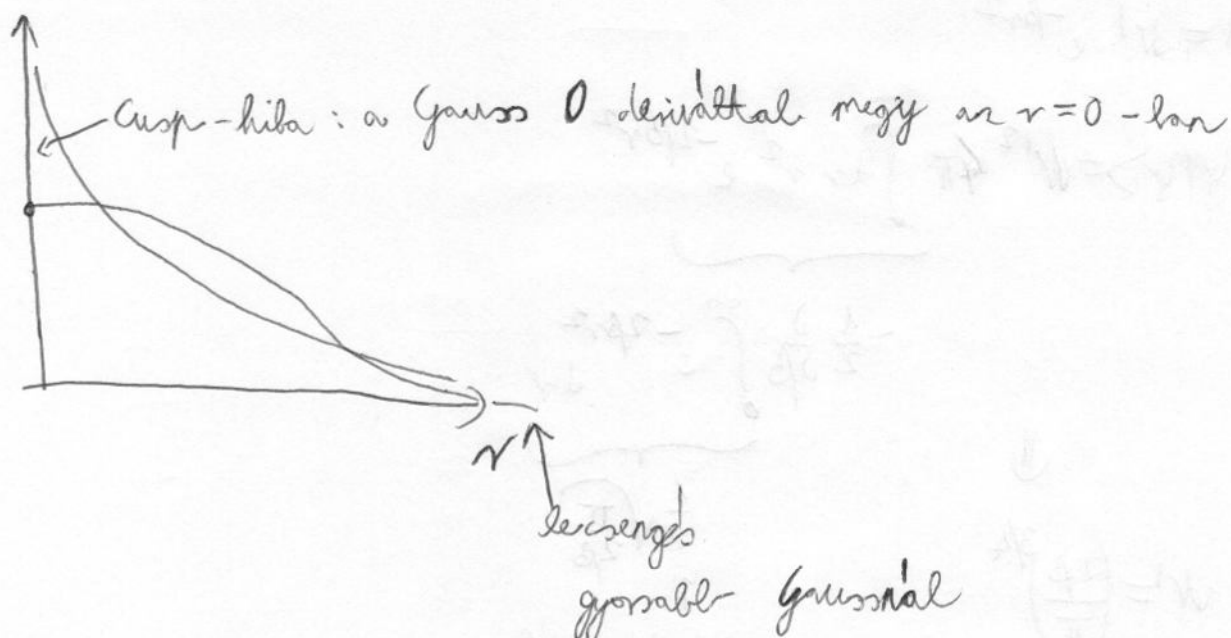
$$E_{\text{pot}} = \langle \psi | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta | \psi \rangle = -\hbar^2 \cdot N!^2 \cdot 4\pi \underbrace{\int_0^\infty r e^{-2\beta r^2} dr}_{-\frac{1}{4\beta} \frac{d}{d\beta} \int_0^\infty e^{-2\beta r^2} dr} = -\hbar^2 \sqrt{\frac{8\beta}{\pi}}$$

$$E_{\text{kin}} = \langle \psi | -\frac{1}{2} \Delta | \psi \rangle = \dots = \frac{3}{2} \beta$$

$$E(\beta) = \frac{3}{2} \beta - \hbar^2 \sqrt{\frac{8\beta}{\pi}}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{3}{2} - \hbar^2 \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\beta}} = 0 \quad \beta_0 = \frac{8\hbar^2}{9\pi}$$

$$E_0 = -\frac{4}{3\pi} \hbar^2$$



STO: Slater type orbitals

GTO: Gaussian — II —

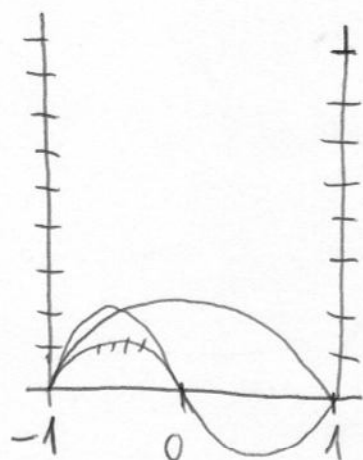
~~6311~~ 6311 → Több

Gausst vesnek

(kül. paraméterekkel),

és ezek lineáris kombinációjával keresik a megoldást

③



$$\Psi_1 = \cos\left(\frac{\pi}{2}x\right)$$

$$E_1 = \frac{\pi^2}{8} = 1,2337$$

$$\Psi_2 = \sin$$

$$E_2 = \frac{\pi^2}{2}$$

$$\Psi^{(2)} = -ax^2 + b$$

← szimmetriamegfontolásból  $x$ -et kihagyjuk



~~$\psi^{(2)}$~~

határfeltétel:  $-a + b = 0$

$$\Rightarrow \psi^{(2)} = a(1-x^2)$$

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = a^2 \int_{-1}^1 (1-x^2)^2 dx \rightarrow a = \dots$$

0 paraméteres variációs módszer!

$$H = -\frac{1}{2} \Delta$$

$$\downarrow$$
$$E_1^{(2)} = 1,25$$

$$\psi^{(4)} = ax^4 + bx^2 + c = \dots$$

$$E_1^{(4)} = 1,2337$$

Gejlesztett állapotok: ortogonális hullámfun-ek

$$\psi^{(3)} = ax^3 + bx$$

$$E_2 = 4,9348$$

$$E^{(3)} = 5,25$$

$$\psi^{(5)} = ax^5 + bx^3 + cx$$

$$E^{(5)} = 4,9377$$

$\Rightarrow$  Nem csak alapállapot lehet közelíteni var. számításokkal

$\Rightarrow \exists$  0 paraméteres var. számítás is

$\Rightarrow$  ha nem megfelelő szimmetriájú fr. osztályt választok,  
nem jutok el az alapállapotig

#### ④ Hellmann - Feynman - tétel

$$E_\lambda = \langle \psi_\lambda | H_\lambda | \psi_\lambda \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} | H_\lambda | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | H_\lambda | \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle = \\ &= E_\lambda \left( \underbrace{\left\langle \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + \text{c.c.}}_{\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 0} \right) + \left\langle \psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \right\rangle \end{aligned}$$

↓  
elegendő 1 sajátérték

problémát megoldani,  
attól lehet H  
sajátállapotokat meghatározni

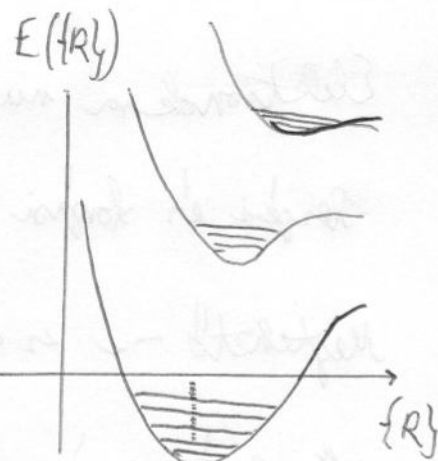
#### 5. óra

#### 1) Born - Oppenheimer - közelítés (folyt.)

(molekula) teljes energiája

$$\left( \hat{K}_N + \underbrace{\hat{K}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}}_{\substack{\hat{H}_e(\{R\}) \\ \uparrow \\ \text{ahol } \{R\} \text{-re} \\ \text{konstans}}} \right) \psi_e(\{r\}, \{R\}) \cdot \psi_N(\{R\}) = E \cdot \psi_e(\{r\}, \{R\}) \cdot \psi_N(\{R\})$$

$$1. \hat{H}(\{r\}) \psi_e(\{r\}, \{R\}) = E(\{R\}) \cdot \psi_e(\{r\}, \{R\})$$



$$2. \left( \hat{K}_N + E(\{R\}) \right) \psi_N(\{R\}) \psi_e(\{r\}, \{R\}) =$$

↓  
"potenciális  
en."

$$= E \cdot \psi_e(\{r\}, \{R\})$$

↓  
e<sup>-</sup>-ok energiája

vesztes + forgási en. szintek (transzlációs mozgás nincs, mert TKP)

el.: néhány eV → UV, látható

vesztes: néhány 0,1 eV → IR (köeli IR)

forgási: néhány 0,001 eV → (távol) IR

Közelítés:  $\hat{K}_N \psi_e(\{r\}, \{R\})$  elhanyagolható-e?

↑  
(paraméterként) lenne van  $\{R\}$  !

~~Precíz~~ ↓ (ezek jellemzők meg + la)

$$B = \sum -\frac{1}{2} \left( \Delta_\alpha \psi_e(\{r\}, \{R\}) \right) \cdot \psi_N(\{R\}) + 2 \sum_\alpha -\frac{1}{2} \text{grad}_\alpha \psi_e(\{r\}, \{R\}) \cdot$$

$$\cdot \text{grad}_\alpha \psi_N(\{R\})$$

B:  $\phi$  Born-Oppenheimer-közelítés

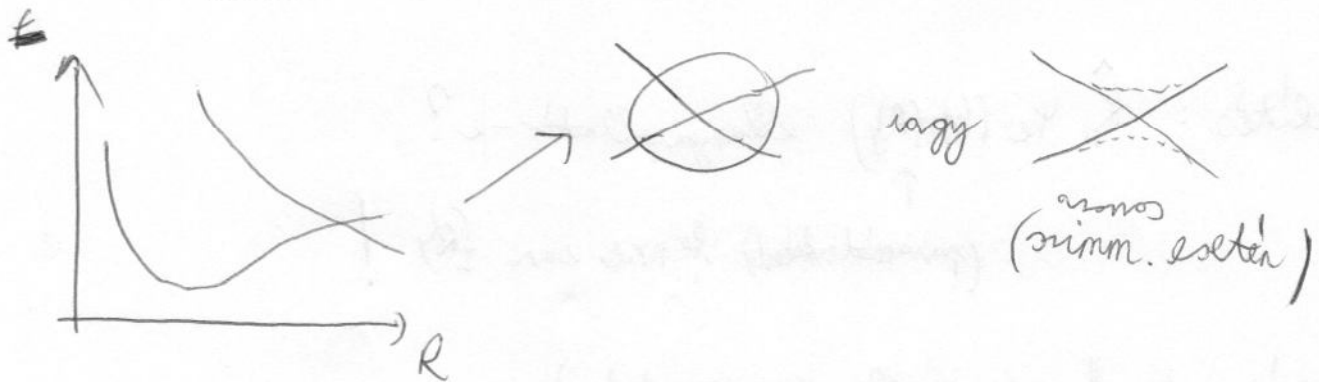
B:  $\langle \psi_{el} | B | \psi_{el} \rangle$  adiabatikus közelítés

Elektronok ~~in~~ nincs különbség!

Régi és forgási energiához ad egy kis konstantát.

Megtehető  $-e$  és a közelítés?

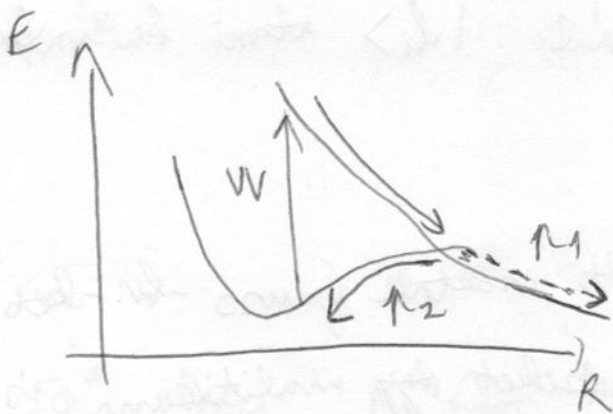
- Ha ~~akkor~~ régi során csak egy kis energiatartományok vannak ( $20,1 \text{ eV}$ ), hogy az elektronok <sup>bl.</sup> követik a magok mozgását  
(~~akkor~~ ugyanabban a potenciál ~~területen~~ <sup>ban</sup> maradnak), akkor az elektronhullámfr. -ben ( $\text{eV}$ ) <sup>energia</sup> nincs <sup>jelentős</sup> változás  $\Rightarrow$  elhanyagolható  
(nincs ugrikénti vált.) hat
- DE ha az elektronhullámfr. -ek közel kerülnek ( $0,1 \text{ eV}$ ), akkor lehetséges az átugrás a másik en. szintre a hullám



$\Downarrow$   
ilyenkor nem alkalmazható az adiabatikus közelítés!  
(magasabb dim. ban felületek metszik egymást)



konikus keresztelés



Lehet olyan hogy a görvített állapotban nincs minimum.

Olyan felgyorsítással (pl. UV fény) egyes mol.-nál) kiterjeszhető a molekulák!

de lehetséges, hogy a metakénél (kiterjesztés közben) átugrik a másik állapotba

Metakénél keverni kell a metakén hullámf. -ket (degenerált pert. számítás).

## 2) Variációs számítás:

a) valb: nemlineáris var. számítás: a hullámf. nemlineárisan függ a paraméterektől, pl.  $e^{-\alpha r}$

b) lineáris var. számítás

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

↑  
rögzített



~~(Tipikus)~~ Gyakran molekulákban  $| \psi_i \rangle$  atomi hullámfv.

→ LCAO

(az egyszerű atomi h.fv. helyett inkább Gauss-fv.-ket is használni (l. előző bar), ezeket ~~egy~~ analitikusan is fel lehet írni.)

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \min.$$

És eigenértékű:

$$\langle \delta \Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$$

- Ha ~~végtelen~~ sok van,  $\forall \delta \Psi$ -re igaz  $\Rightarrow$  Schrödinger-egyenlet
- véges térben ez csak az adott állapotban igaz, akkor lehet csak  $\Psi$ -t variálni  $\nparallel$

$$\delta \Psi = \sum_j \delta c_j | \psi_j \rangle \quad \text{pl. } \delta c_j := \delta_{jk} \cdot c \quad (\text{adott } c_k \text{ mint}$$

variálós)

$$c \cdot \langle \psi_k | \hat{H} - E | \sum_i c_i | \psi_i \rangle = 0$$

$$\sum_i \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_i \rangle c_i = E \sum_i \langle \psi_k | \psi_i \rangle c_i$$

$$\boxed{\sum_i H_{ki} c_i = E \sum_i S_{ki} c_i}$$

↑  
Helyesei integrálók

②

→ akkor sima saját ~~érték~~ probléma, ha  $\underline{\underline{5 = 1}}$

(*stogonialis* <sup>big</sup> fr. - ~~et~~ *alastide*)

= äquivalent S  $\rightarrow$  diagonalisierbar  $\rightarrow$  H <sup>reduzibel</sup> ~~erzeugend~~ <sub>eben</sub> <sup>als</sup> ~~erzeugend~~ <sub>eben</sub>



atomi hullamifer.

$$q_1 = 1 \text{ A} \quad I_B = q_2$$

↓  
crakets hell stogonalizalni

- Schmidt-~~lee~~<sub>pl.</sub> etc. eljards

→ \* ↗

$$\Rightarrow$$

→

$\Rightarrow \uparrow$

Baj: ettel aszimmetrikus lesz!

a retülétek  
kivonjuk

- Löwdin - fele otogonálisak egyike

↳ Milyen tagokat kell a Born-O. közelítésben figyelembe venni?

- elektron miringa magak <sup>1</sup>teken:

Imag  $\rightarrow$  gömü koordinat

2 mag  $\rightarrow$  elliptikus - II - (axialis rimm.)

tölb mag  $\rightarrow$  bonydult

- DE még bonyolultabbá teszi a problémát az  $e^-e^-$  kölcsönhatás

Legyenek a feladatok:

3) He-atom:



$Z=2$  (mag elé van)

regisztrál → Born-opp. kör.)  
az origóban

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

Megoldás:

I. Perturbációelmélet:

$$\hat{H} = \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left( -\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_2} \right)}_{\hat{H}_0} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

$$\psi_0(1,2) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \quad \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$\uparrow$   $\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr_1}$       $\uparrow$   $\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr_2}$

Pauli-elv miatt a spinhullámfn. antiszimmetr.

$$E_0^{(0)} = 2 \left( \underbrace{-Z^2}_{\text{pot.}} + \underbrace{\frac{Z^2}{2}}_{\text{kin.}} \right) = -Z^2 = -4 \text{ a.u. (Hartree)} (= -108.8 \text{ eV})$$

(atom i egyégekben  $E_0^{\text{hidrogén}} = -13.6 \text{ eV} = -\frac{1}{2} \text{ a.u.}$ )

$$\underline{\underline{E_0 \text{ (méréből)} = -2.9033 \dots = -78.98 \text{ eV}}}$$

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_0 \rangle = J$$

$$J = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) =$$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \underbrace{|\psi(\vec{r}_1)|^2}_{\rho(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{|\psi(\vec{r}_2)|^2}_{\rho(\vec{r}_2)} =$$

2 elektron

töltéseloszlás

Coulomb-torzítás

2 gömbösim. töltés-  
eloszlás C.-k. -a

$$\frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr}$$

= Coulomb-integrál

$$= \int \int_{|r_1| < |r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \dots + \int \int_{|r_2| < |r_1|} d^3r_1 d^3r_2 \dots = 2 \cdot \int d^3r_1 \rho(\vec{r}_1) \int_{r_2 < r_1} d^3r_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_2) =$$

meto ugyanabban  
a töltéseloszlásban vannak (1 ↔ 2 cser)



gömbön töltésláncokkal és helyettesíthetjük az origóra helyezett töltéssel!  $\Rightarrow$

$$F = 2 \int d^3 r_1 \rho(r_1) \frac{1}{r_1} \int_{r_2 < r_1} d^3 r_2 \rho(r_2) = 2 \int_0^\infty dr_1 \cdot 4\pi r_1^2 \rho(r_1) \frac{1}{r_1} \cdot$$

$$\int_0^{r_1} dr_2 \cdot 4\pi r_2^2 \rho(r_2) =$$

$$\uparrow$$

$$\frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_2}$$

$$\frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_1}$$

$$= F = \frac{Z^6}{\pi} 32 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \cdot \frac{1}{r_1} \cdot \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} =$$

$$= Z^6 \cdot 32 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left( \frac{1}{(2Z)^2} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} dr_2 \right) \left( r^2 \cdot e^{-\alpha r} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2}{d\alpha^2} e^{-\alpha r} \right)$$

$\alpha = 2Z$       Trükk!

$$= \dots = 8Z^3 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1} \left\{ 1 - e^{-2Zr_1} (1 + 2Zr_1 + 2Z^2 r_1^2) \right\} =$$

$$Zr_1 = x \quad dr_1 = \frac{dx}{Z} \quad r_1 = \frac{x}{Z}$$

$$r_1 = \frac{x}{Z}$$

$$= 8Z \int_0^\infty dx \cdot x \cdot e^{-2x} \left\{ 1 - e^{-2x} (1 + 2x + 2x^2) \right\} \stackrel{\int \exp. \text{ hatvány} = \dots}{=} \dots = \underline{\underline{\frac{5}{8} Z}}$$



$$\Rightarrow E_0^{(pert., 1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4} \text{ a.u.} = -2,75 \text{ a.u.}$$

$$\approx -74,8 \text{ eV}$$

kísérleti eredmény:  $-78,98 \text{ eV}$

$4 \text{ eV}$  hiányzik!

Ez így nem jó közelítés! (UV fény)

Milyen jó ez?  $\frac{Z}{E_0} = \frac{5/4}{4} = \frac{5}{16} \sim \frac{1}{4} < 1$ , de

nem  $\ll 1$

$\Rightarrow$  konvergál, de lassan!

6. óra

He atom (folyt.)

1) Értékelés:

$$E_0 = -2,9033 \text{ a.u.} = -78,98 \text{ eV}$$

$$Z = 2 \cdot \left( \frac{Z^3}{\pi} \right) \cdot (4\pi) \int_0^\infty dr \cdot r^2 \cdot e^{-2Zr} \cdot \frac{1}{r} \left\{ 1 - e^{-2Zr} (1 + 2Zr + 2Z^2 r^2) \right\} =$$

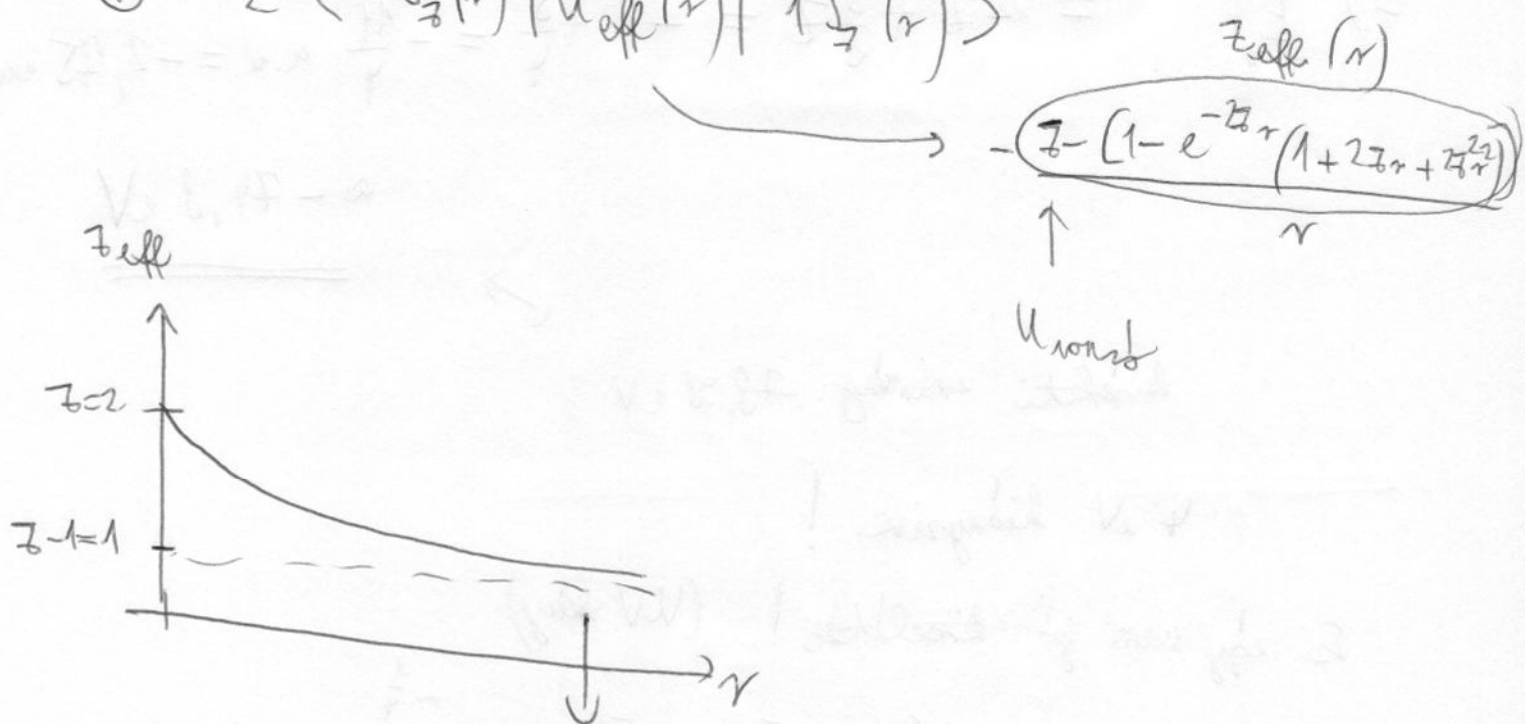
$e^-$ -ek kötött töltés

$$\psi_{1s, Z}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr}$$

$$= \cancel{0} \rightarrow \frac{5}{8} Z$$

(l. old. feladat)

$$\langle \rangle = 2 \langle 1S_z(r) | U_{\text{eff}}(r) | 1S_z(r) \rangle =$$



az egyik  $e^-$  iránykölja a magot a másik  
számára!

(a magtól távol)

(a maghoz közel éri mindig a teljes magtöltést)

⇓

## 2) Variációs számítás

egy iránykölh magtöltés vezetünk be, mint var. paramétert

→ és fejezzük ki az  $e^-$ -ok közötti taszítást!

$$\Psi(r_1, r_2) = 1 \rightarrow \psi(r_1) \cdot 1S_z(r_2)$$

$$1 < Z < 2 \Rightarrow Z_{\text{min}} = ?$$

kin. en. (vseb. tel):  $E_{kin} = \frac{v^2}{2} = -\frac{\langle U \rangle}{2}$

$$\langle 4 | \hat{H} | 4 \rangle = 2 \cdot \left( -\frac{7}{2} \zeta + \zeta^2 \right) + \frac{5}{8} \zeta = \zeta^2 - 4\zeta + \frac{5}{8} \zeta$$

pot.  
a magtöltés  
mármé  
a hullámfü.  
maga való  
szélesedését  
már  $\zeta$  írja le

$$E = \min = 2 \zeta^* - 4 + \frac{5}{8}$$

$$\zeta^* = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} = \underline{\underline{1,6875}}$$

$$\underline{\underline{E_{min}}} = -(\zeta^*)^2 = \underline{\underline{-2,848 \text{ a.u.}}}$$

$$\leftarrow E_0^{(pert., 1)} = -2,75 \text{ a.u.}$$

$$(E_0^{mult} = -2,9033 \text{ a.u.})$$

↓

Mostantól az  $e^-$ -ek közötti taszítás (sok  $e^-$ -s rendszerekben)  
egy effektív magtöltéssel fordítható le (var. parameter)!

$$\Psi(1,2) = \phi(r_1) \phi(r_2) \cdot \left( \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \right)$$

$\phi$ : Kéreltűsek

① ~~15~~  $15_z (z=2)$   $-2,75$  ~~a.u.~~ a.u. (0 var. par. (perturb. nóm.))

②  $15_\zeta (\zeta=1,6875)$   $-2,848$  ~~a.u.~~ a.u. (1 var. par.)

H-pályák:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N_{nl} \cdot \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l \underbrace{L_{n-l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right)}_{\text{asszociált Laguerre-polinom}} \cdot e^{-\frac{Zr}{n}} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

pl.

$$1s = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr}$$

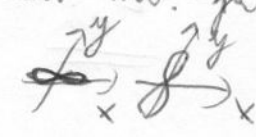
$$2s = \psi_{200} = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi}} \cdot (2 - Zr) \cdot e^{-\frac{Z}{2}r}$$

$$2p_0 = \psi_{210} = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi}} \cdot (Zr) \cdot e^{-\frac{Z}{2}r} \cdot \cos\vartheta$$

$$2p_{\pm 1} = \psi_{21\pm 1} = \sqrt{\frac{Z^3}{64\pi}} \cdot Zr \cdot e^{-\frac{Z}{2}r} \cdot \sin\vartheta \cdot e^{\pm i\varphi} \rightarrow \text{reális}$$

⋮

↑  
nem homogénizáció  
↳ bizonyított szabályok

lin. komb.-ja  
a   
pályák

nem teljes rendszer! Vannak még nem kötött (székhüllám) megoldások is!

Kellette SLATER-pályák: Slater Type Orbital = STO  
(Gauss Type - " - " = GTO)

exponenciális lecsengés, de

nem pontos a H-átalakítás pályák

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{A_n}_{\text{normalizációs faktor}} r^{n-1} \cdot e^{-\frac{Z}{2}r} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$A_n = \left( \frac{Z^3}{2^n} \right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot (2n!)^{-\frac{1}{2}}$$



Különbség:

~~( $\sigma$  expon. lecsengés nem függ  $n$ -től  $\rightarrow$  nem igaz)~~

• radialis <sup>hatvány</sup> ~~polinom~~  $r^l \rightarrow$  nincs bonyolult polinom!

(csak a legmagasabb hatvány)

• teljes ~~mt.~~  $\rightarrow$  alkotnak!

(de nem ortogonálisak)

$\Rightarrow$  Bonyolultabb eseteknél már Slater-pályákat alkalmaznak,

(Slater)  $\xi = \frac{Z_{\text{eff}}}{n} = \frac{Z - \sigma}{n}$  var. paraméter

$\sigma$ : árnyékolási tényező

$$(3) \quad n^* \int_0^\infty \left( \begin{matrix} \xi = 1,61162 \\ n^* = 0,955 \end{matrix} \right) = 2,8542 \text{ a.u.}$$

(Slater-típusú pályák), 2 var. paraméter

$\leftarrow$  gyors

Hartree-Fock-eljárás

(4) ( $\infty$  var. paraméter): Melyik lesz a legjobb fr.?

$$\psi(1,2) = \phi(1) \cdot \phi(2) \quad \text{eredmény} \quad -2,8617 \text{ a.u.}$$

$\Downarrow$   
szóval már nem jóvalank se

Milyen  $\phi$   ~~$\phi(1), \phi(2)$~~  adja a minimumot  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ -nek  
mellekfeltétel  $\langle \phi | \phi \rangle = 1$  (Lagr. multiplikátor)

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(1,2)$$

$$\hat{h}(r) = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

$$\hat{g}(r_1, r_2) = \frac{1}{r_{12}}$$





$\phi^*$  tetsz. (a Lagr. multipl. biztosítja a normálást)

$\Downarrow$

$$\left\{ \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}}_{\hat{h}} + \underbrace{\int d^3r' \frac{|\phi(r')|^2}{|r-r'|}}_{\hat{J}} \right\} \cdot \phi(r) = E \phi(r)$$

Olyan, mint egy sajátérték probléma (de nem a Hamilton-op.-é!), DE  $\phi(r)$  szerepel az operátorban is!

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J}$$

$\nwarrow$  Jack-operátor  
 $\nwarrow$  kr. m. m. Coulomb-tasítás  
 $\downarrow$  integrodiff. egyenlet

Megoldás:

válasszunk egy tetsz. indukáló hullámfüggvényt:  $\phi^{(0)}$   
 (pl. H-szerű pályák, ...)

$\rightarrow$  ezt beírjuk a Jack-operátorba, majd megoldjuk a s. értékek egyenletét, és az eredmény lesz az új kiind. állapot.

$$\phi^{(0)} \rightarrow \hat{F}^{(0)} \Rightarrow \phi^{(1)} \rightarrow \hat{F}^{(1)} \Rightarrow \dots$$

addig csináljuk, amíg "inkonzisztens" lesz az egyenlet,

vagyis  $\phi^{(n)} \rightarrow$  beírva  $F^{(n)}$ -be ugyanazt kapjuk ( $\phi^{(n)} = \phi^{(n+1)}$ )

$\rightarrow$  "self consistent field" = SCF (ciklus)

$\downarrow$   
 Mi a biztosíték, hogy konvergál? Bizonyos jól választott felt. mellett belátható, hogy konvergál

⇒ Hartree - Fock - megoldás: ez a lehető legjobb  $1e^-$  hullámfü. (sorozat alakú megoldás)



a valóságban nem sorozat alakú a megoldás, ezért lehet az igazi energia még kisebb  
DE ez a módszer szemléletes

(Hartree → sorozat alak, Fock → antiszimmetrizálás:  
Slater - determináns (sorozat-permutációk))  
→ sorozatok lin. kombinációja



ebből már  $2e^-$  -nél is adódik egy + tag →

→ "kieszködési tag" (Pauli - taszítás) a Fock-operátorban)

### További közelítések

$$\Delta E_{\text{korreláció}} = E_{\text{egzakts}} - E_{\text{Hartree-Fock}} < 0$$

↑  
nemrelat. Schr.-egyenlet  
egzakts megoldása

CSAK EZT  
munka korr.  
energiainak hívni

$$E_{\text{kinetika}} = E_{\text{egrási}} + \Delta E_{\text{korrekció}}$$

$$\Delta E_{\text{korrekció}} \geq 0$$

↑  
enne nincs  
garancia

↑  
pl. relat. korrekciók (spin-pályán),  
nem rögzített magok (Born-Oppenheimer  
túl)

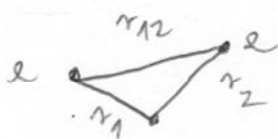
Sokatomos rendszerek már a nemlineáris var. számítás nem jó.

↓  
lin. variációs szám.: Slater-determinánsok lineáris kombinációjaként  
keressük a megoldást  
(var. param. = együtthatók)

Configurational Interaction = CI közelítés

7. óra  
He-atom (folyt.)

1) Hylleraas (1929)



$$r = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix}, \quad \text{és } r_{12} = |r_1 - r_2|$$

$r, b, u \rightarrow 3$  új változó

↓  
első lépés túl a Hartree-

a Hartree-féle csak kiátlagolás  
vagy figyelembe a Coulomb-térrel

-fok-közelítésen  
(közvetlen korrekció)

$$\phi(r_1, r_2) e^{-\xi \rho} [1 + f(\rho, u)]$$

↓

$$\sum_{l,m,n} c_{l,m,n} (r_1 + r_2)^l (r_1 - r_2)^m \cdot u^n$$

pl.  $e^{-\xi(r_1+r_2)} (1 + c r_{12}) \rightarrow \xi, c: \text{var. parameter}$

encl  $\Rightarrow E = -2,89 \text{ a.u.}$

$(E_{HF} = -2,86!)$

$(E_{dis} = -2,9033 \text{ a.u.})$

2) C. L. Pekeris (1958)

Hylleraas ~~interak~~ <sup>(r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, u)</sup> nem függvények! ( $\Delta$  eigenfunktionsig)

(pl.  $u < 0$ )

↓

szelvény: prismatic coordinates

$$u = \xi(r_2 + r_{12} - r_1) \quad v = \xi(r_1 + r_{12} - r_2) \quad w = 2\xi(r_1 + r_2 - r_{12})$$

$$\xi = \sqrt{-E}$$

↑  $(E < 0)$

(2 ddal ösregl - 3. ddal)

asympt.

megoldásból

→ ezek függvények!

→ es  $0 \leq u, v, w$



$$\Rightarrow \psi = e^{-\frac{1}{2}(\underbrace{u+v+w}_{2\varepsilon(r_1+r_2)}} \cdot \boxed{F(u, v, w)}$$

$$F(u, v, w) = \sum_{l, m, n=0}^{\infty} A(l, m, n) L_l(u) L_m(v) L_n(w)$$

(mígán nem kell  
májd)

$$\leftarrow \text{ahol } L_n(w) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \frac{(-w)^k}{k!}$$

normált Laguerre-polinomiok

Schr.-egyenletre belna: <sup>lineáris</sup> rekursív formula  $A(l, m, n)$ -re

(33 táblát kell!)

⋮

$$E \approx E_{\text{egyszeres}} = -2,903724375 \text{ a.u.}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & 0,098 \text{ a.u.} & & 0,014 & & 0,042 & \Rightarrow \Delta E_{\text{korreláció}} = -0,042 \text{ (a.u.)} \\ -2,75 & \rightarrow -2,8477 & \rightarrow -2,8617 & \rightarrow -2,9037 & & & = -1,14 \text{ eV} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \\ \text{pert. szám.} & \text{variációs módszer} & \text{Kontre-Fock} & & & \approx \text{egyszeres} & \\ & \uparrow & & & & & \\ & \text{árciklás} & & & & & \end{array}$$

$$-2,9037 < -2,9033$$

→ Hogy lehet ez?

(nemillat. Schr.-eggy.)  
↑  
-2,9033 nem az egyszerű megoldás, amit felülre lehet közelíteni,  
hanem a kísérleti érték (amiben már korrekció is van).

↓

↓

Milyen korrekciók vannak?

- 3 test probléma: atommag mozgása (~~relatív mozgás~~) (TKP)

$$\rightarrow +4 \times 10^{-4} \text{ a.u.} \Rightarrow E_{\text{egrábbs}} + 4 \cdot 10^{-4} \approx -2,9033 \text{ a.u.}$$

- relat. korrekciók

(He atomra kicsik). ~~pl.~~ a spin-polarizáció ~~rel.~~ ~~rel.~~ ~~rel.~~

$$\rightarrow -10^{-5} \text{ a.u.}$$

(magasabb rendszámú <sup>atomokra</sup> a TKP korrekció csökken (lassuló mozgás),  
a relat. korrekciók nőnek (<sup>rel.</sup> SL-csatolás)).

$$E_{\text{HF}} = -2,8612$$

$$E_{\text{egrábbs}} = -2,9037$$

$$E_{\text{exp}} = -2,9033$$

dim. variációs számításos megoldás

$$1) \quad \phi(1,2) = \overset{\xi}{1} \overset{\xi'}{1} = \left( 1 \cdot (1) \cdot 1 \cdot (2) + 1 \cdot (1) \cdot 1 \cdot (2) \right) \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

rel. relat. különbség  
exponenciális megoldás!

2 paraméter:  $\xi, \xi'$

$$\rightarrow \xi = 1,188530 \quad \xi' = 2,173171$$

(aromás lecsengésnél:  $1,6875 = \xi$  volt)

$$\left( \xi = 1,6809 \right)$$

-46

$$E = -2,8757 < E_{HF}$$

ECKART-alak

radialis korreláció

(in-out -||-) : az  $e^-$ -k igyekeznek elkerülni egymást  
(egyik befelé, másik kifelé, és fordítva)  
↑  
Pauli-elv

$$2) \phi(1,2) = \phi(r_1)\phi'(r_2) + \phi'(r_1)\phi(r_2) \Rightarrow E = -2,8790$$

S-limit  $\nearrow$  először has., kül.  
lesz, de korlátozott  
 $\approx$  poljok

$$\approx 41\% \Delta E_{kon}$$

3) Szögfüggő korreláció:

$$\phi(1,2) = \sum_{l=0}^{\infty} \phi_l(r_1, r_2) P_l(\cos \theta_{12})$$

$$1 \rightarrow 1 \rightarrow 1 + (21)^2 + (3d)^2 + (4f)^2 \Rightarrow E = -2,8974$$

$$\downarrow$$

$$r_x(1)r_x(2) + r_y(1)r_y(2) + r_z(1)r_z(2)$$

Ez a módszer nagyobb kombinációkban is lehet általánosítani!  
(de a módszer megoldása hosszú).

Virial-tétel :  $2 \langle E_{kin} \rangle = - \langle E_{pot} \rangle$

az az egyszerű megoldás tudja + a Katree-Fock-mó. is!

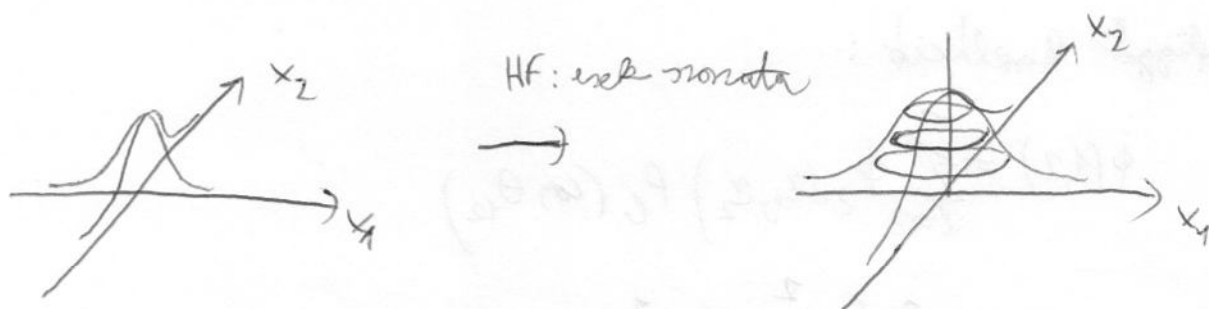
(általános körlettel nem tudja, de ellenőrzésnek akkor is használatos,  
hogy teljesül-e)

DE ha a HF tudja és az egyébként mo. is  $\Rightarrow E_{\text{kor.}}$  is tudja

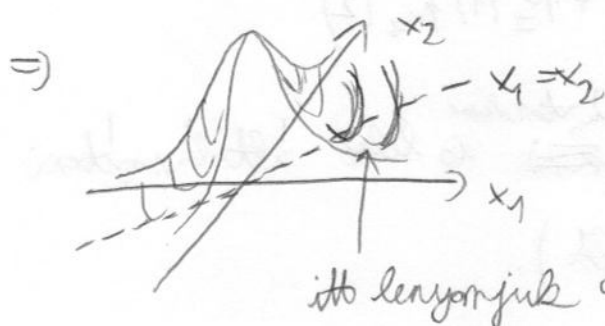
$$\Rightarrow \underbrace{2 \langle \Delta E_{\text{kor.}, \text{kin}} \rangle}_{>0} = - \underbrace{\langle \Delta E_{\text{kor.}, \text{pot}} \rangle}_{<0}$$

$\Rightarrow$  a potenciális energiát a korlációban csökkenteni kell,  
 akkor mélyül az en.  $\rightarrow$  pl. növelem az  $e^-$ -k  
 tömegsűrűségét  $\Rightarrow$  csökken az átlagos

$\Rightarrow$  kinetikus energiát növelni kell  $\rightarrow$  „csírább”, melyből  
 több hullámf.-ből kell választani



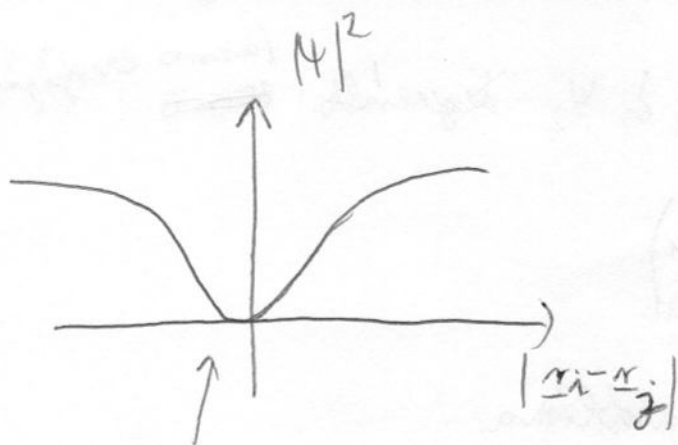
ahol van hely ahol  $x_1 = x_2 \rightarrow$  nagy átlagos



(és még nem állítottuk elő  
 2 hullámf. sorozatából)

itt leszünk a hullámf.-t!

$\Rightarrow$  a ~~potenciális~~ potenciális energia lecsökken, a fr. „csírázósság” lett #,  
 # azaz a kin. energia.



"Coulomb-hyuk": ha 2 elektron meggyezik  $\Rightarrow |\psi| = 0$ ,  
 ha közel vannak  $\Rightarrow$  kicsitlen

#  
 (Fermi-hyuk: ez spinfüggő)  
 l. példák

HL

$$\left[ \psi(r_1) \cdot \psi'(r_2) + \psi'(r_1) \psi(r_2) \right] \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

Hartree-Fock-mó.: lehető legjobb Slater-determináns

Korreláció: Slater-det. - és lin. komb.-ja

HL:

→ ez a hullámf. nem Slater-det., hanem csak lin. kombinációja

Biz.:  $\rightarrow ?$

He-atom (2elek.): igazolt állapotok

$$\hat{H} = \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \quad h = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

$$\psi_1(r_1, r_2) = \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \quad \hat{h} \psi_a(r) = E_a \psi_a(r) \quad \psi_a, \psi_b \text{ leggyak}$$

$$\psi_2(r_1, r_2) = \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) \quad \hat{h} \psi_b(r) = E_b \psi_b(r) \quad \text{ortonormáltak}$$

(de  $\psi_a \approx$  alapáll.,  $\psi_b \approx$  gerjesztett állapot!)



Mivel  $\hat{h}(r_1), \hat{h}(r_2)$  azonosak  $\rightarrow \psi_1$  és  $\psi_2$  degeneráltak (azonos energiájúak)

$$\Psi(r_1, r_2) = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \Rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}} = E \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}}} \quad \text{v.e. probléma}$$

Pauli-elvvel tudjuk, hogy  $\psi_1 + \psi_2, \psi_1 - \psi_2$  alakú lesz a két mo.

$$S_{11} = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_2) \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) =$$

$$= \langle \psi_a | \psi_a \rangle \langle \psi_b | \psi_b \rangle = 1$$

$$S_{22} = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = \dots = 1$$

$$S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) =$$

$$= \underbrace{\langle \psi_a | \psi_b \rangle}_{\phi} \underbrace{\langle \psi_b | \psi_a \rangle}_{\phi} = \phi$$

$$S_{21} = \dots = \phi$$

$$\Rightarrow \text{ha } \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \Rightarrow \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}$$

$$H_{11} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \cdot \left( \overset{E_a}{\hat{h}(1)} + \overset{E_b}{\hat{h}(2)} + \frac{1}{r_{12}} \right) \cdot \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) =$$

$$= E_a + E_b + \underbrace{\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_a(r_1)|^2 |\psi_b(r_2)|^2}{r_{12}}}_{\text{v.e.}}$$

$$= E_a + E_b + J_{ab}$$

↑  
a, b állapotok non. Coulomb-int.

$$H_{22} = \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \hat{H}_{11} = E_a + E_b + J_{ab}$$

$$H_{12} = H_{21} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left[ \cancel{\frac{1}{r_1}} + \cancel{\frac{1}{r_2}} + \frac{1}{r_{12}} \right]$$

↑  
hermitikus,  
vagy

$\begin{matrix} \phi \\ \nwarrow \nearrow \\ E_b \cdot \langle \psi_b | \psi_b \rangle & E_a \cdot \phi \end{matrix}$

$$\psi_b(r_1) \psi_a(r_2) = \int d^3r_1 d^3r_2 \underbrace{(\psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1))}_{r_{12}} \underbrace{(\psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2))}_{r_{12}}$$

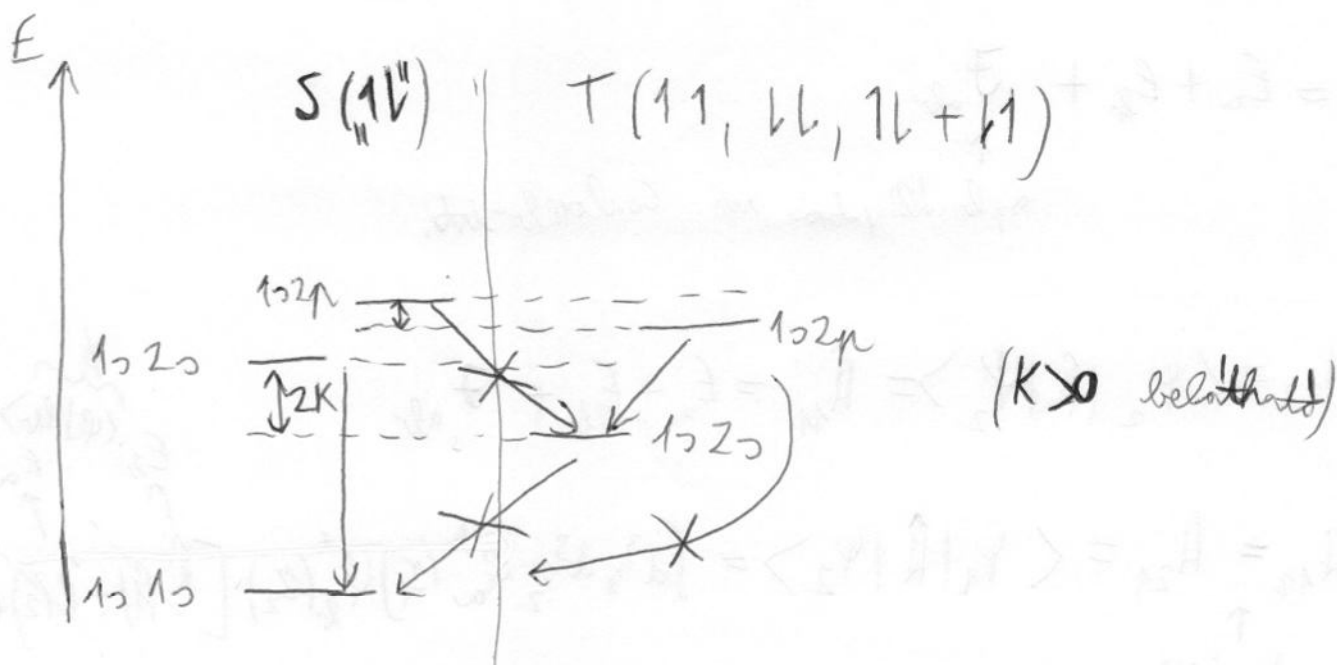
nincs klasszikus < 2 köl. állapot  
megfelelője monoton  $= K_{ab}$

↓  
kicszelelője integrál

$$\begin{pmatrix} \overbrace{E_a + E_b + J}^A & K \\ K & \underbrace{E_a + E_b + J}_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A & K \\ K & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A+K \\ K+A \end{pmatrix} = (A+K) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow E_+ = E_a + E_b + J + K$$

$$\begin{pmatrix} A & K \\ K & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A-K \\ K-A \end{pmatrix} = (A-K) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \Rightarrow E_- = E_a + E_b + J - K$$



$a \rightarrow 1s$   
 $b \rightarrow nmi$   
 (gyj. all.)

$\psi_+$

$\psi_-$

$\downarrow$  megengedett átmenet  
 $\times$  nem megengedett átmenet

$\rightarrow$  kiválasztási szabály:  
 $\Delta s = 0$  direkt optikai  
 átmenetről (dipólátmenet)

$\Downarrow$

Pauli-elv ~ He atom spektrumából jöttek rá

8. óra

1) Írj meg: He atom gerjesztett állapotai:

$\psi_a$ : alapáll.  
 $\psi_b$ : gerjesztett állapot

$$\psi(r_1, r_2) = c_1 \underbrace{\psi_a(r_1) \psi_b(r_2)}_{\text{his Slater-det!}} + c_2 \underbrace{\psi_a(r_2) \psi_b(r_1)}_{\text{his Slater-det!}}$$

Slater-det.-ek  
 lin. komb.-ja!

(a spin közel  
 együtt)

az  
 most nem  
 látszik

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \Rightarrow \underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}} = E \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}} \quad (\text{h. elso } \underline{\underline{S}} \text{ 'na})$$

$$\Psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{\psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)}{\sqrt{2}} \quad \begin{cases} \text{singlett} \\ \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \text{ ha } \oplus \\ \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \\ \frac{\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \\ \frac{\beta_1 \beta_2}{\sqrt{2}} \end{cases} \text{ ha } \ominus$$

$$E_{\pm} = E_a + E_b + F_{ab} \pm K_{ab}$$

$$\text{ahol } F_{ab} = \int \frac{|\psi_a(r_1)|^2 |\psi_b(r_2)|^2}{r_{ab}} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad \text{Coulomb-int.}$$

$$K_{ab} = \int \frac{\psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) \cdot \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2)}{r_{ab}} d^3 r_1 d^3 r_2$$

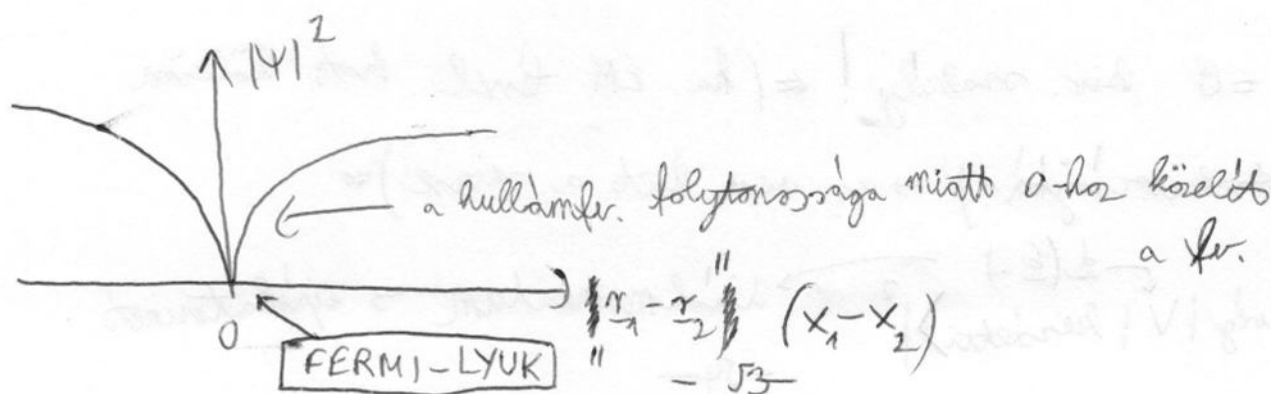
$$1, 2 \rightarrow \begin{array}{c} \downarrow \\ E_+ \\ \hline -2K- \\ \hline \uparrow \\ E_- \end{array} \quad \begin{array}{l} S=0 \\ \text{nem egy felhasadás!} \\ S=1 \text{ (nem degenerált } \Psi_+ \text{ és } \Psi_- \text{ energiája)} \end{array}$$

kicsérklődési  
- int

$$(1\sigma)^2$$

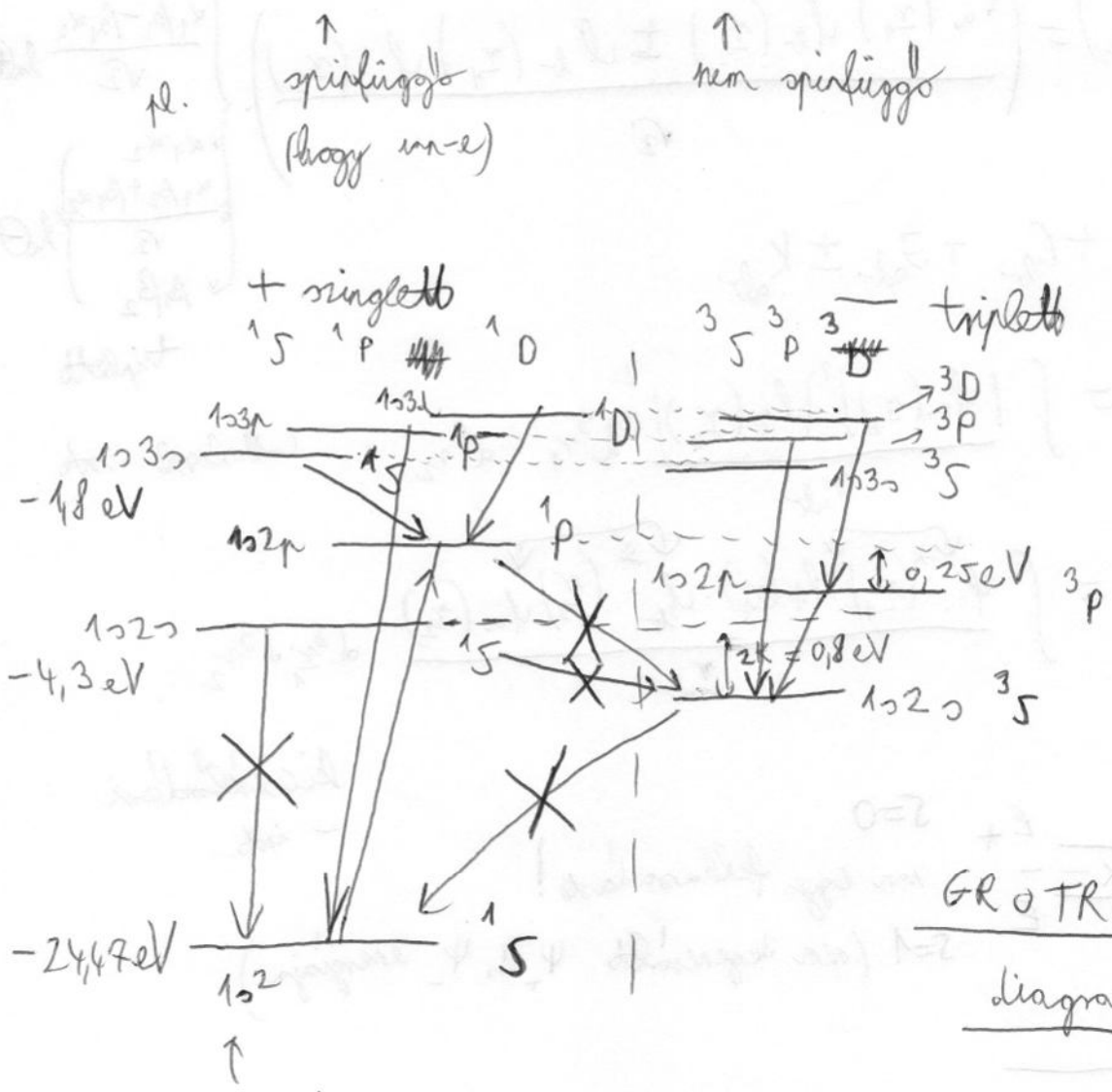
A triplett a mélyebb energiájú!

$$\text{ha } r_1 = r_2 \Rightarrow \Psi_- = 0$$



- azonos spinű elektronok (triplett állapot) elkerülik egymást!  
(ellentétes spinűek nem)

- (FERMI-LYUK  $\neq$  Coulomb-lyuk (l. előző óra))



GROTRIAN -  
Diagram

$\approx$  alapállapot  
csak singlett lehet (0 spin miatt!)

PARA - He                      ORTO - He

•  $\Delta S = 0$  kiv. szabály!  $\Leftarrow$  (ha EM ténél hat kölcsön  
(fotonkibocsátás)  $\rightarrow$  az nem hat a spinre)  $\neq$

•  $|\langle \text{reg} | V | \text{kerdetri} \rangle|^2 \xrightarrow{\frac{d(E...)}{d\lambda}}$  dipólmomentum  $\rightarrow$  dipólátmenet



ha ~~inverzió~~ inverzió csinalunk (k.r. váltás)

$\Rightarrow$  d előjelet vált (valódi vektor)

$\Rightarrow$  a mátrixelem nem változik

INVERZIO  $\rightarrow +$  páros (páros) fr.  $\rightarrow g$

$\rightarrow -$  páros (páros) fr.  $\rightarrow u$

$\Rightarrow$  a kezdeti és a végáll. paritása különböző kell

legyen (egyként azonos paritással inverzióra mindkettő azonos előjelű  $\Rightarrow$  a mátrixelem d miatt előjelet váltana).

Mivel  $\sigma, d, \dots$  páros

$\pi, \phi, \dots$  páros.

$\Rightarrow$   $\sigma - \sigma, \sigma - d$  (váltakozó) átmenet nincs!

2) HF vekt (k. elb. íra)

$$\psi_{1,2} = \left[ \psi(\frac{r_1}{2}) \psi'(\frac{r_2}{2}) + \psi'(\frac{r_1}{2}) \psi(\frac{r_2}{2}) \right] \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

$$\hat{A} \left( \psi_1(1) \psi_2(2) \psi_3(3) \dots \psi_N(N) \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{N!}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\| \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \right\|$$

$\uparrow$   
antiszimmetrizáló op.

SLATER - DET.

pl.  $N=2$

$$\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)$$

$\psi_i$  a teljes hullámf. !  $\rightarrow$  spinor ("spin-orbit")

$$\psi_i = \psi_i(\underline{r}) \cdot \gamma_i \quad \psi_i(\underline{r}): \text{terhelési rész}$$

ahd  $\gamma: \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\underline{r}) \\ \psi_2(\underline{r}) \end{pmatrix} = \psi_1(\underline{r}) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2(\underline{r}) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\uparrow$

a (relativisztikus)

Szinc-egyenlethez

jön ki, de nemrelat. limitben

is megjelenik (nem tűnik el)

Spec.  $\psi_1 = \psi \alpha \quad \psi_2 = \psi \beta$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \begin{matrix} \leftarrow \psi_1 \\ \leftarrow \psi_2 \end{matrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi(\underline{r}_1) \alpha_1 \psi(\underline{r}_2) \beta_2 - \psi(\underline{r}_1) \beta_1 \psi(\underline{r}_2) \alpha_2 \right)$$

$$= \psi(\underline{r}_1) \psi(\underline{r}_2) \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

HF

$$\psi(1,2) = \underbrace{(\psi(r_1)\psi'(r_2) + \psi'(r_1)\psi(r_2))}_{\text{szimmetrikus, de } \psi \text{ különbözõ} \rightarrow \text{melyen Slater-det. (PB) kól lehet fel}} \frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$$

szimmetrikus, de  
 $\psi$  különbözõ  $\rightarrow$  melyen

Slater-det. (PB) kól lehet  
 fel

### 3) Magasabb rendszámú atomok

a)  $\uparrow$  spin rész a Pauli-elv miatt jön be (spin rész  $\rightarrow$  térbeli rész), nem a kól. miatt

ellentétes spinű  $e^-$ -k nem a spinek körti dist. kól. miatt nem osztják egymást!

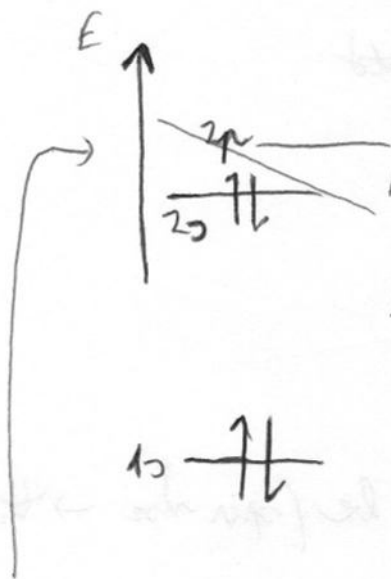
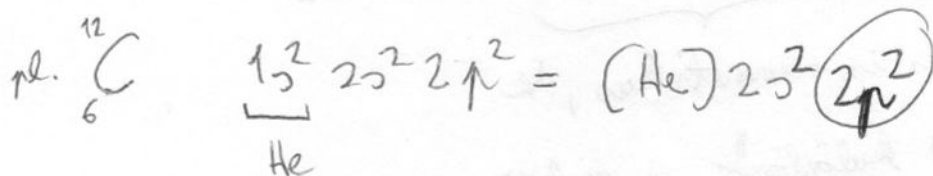
(nem a spinek, mint mágneses mom.-k taszítják egymást, hanem a térbeli rész, amit a spin jelöl)

b)  $\begin{matrix} 2x & 2x \\ \downarrow & \downarrow \\ 1s & 2s \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} 1^1 5 & -1 \\ 3^3 5 & -3 \end{matrix}$   
 konfiguráció (térbeli rész)

$\Rightarrow$  adott konfiguráció különbözõ nintek tud felhasadni (ezeket a spin jelöl, de nem az azonos!)  
 - 57 -

Bonyolultabb atomoknál

## Kond - szabályok



alapvetően  $2s$  és  $2p$  áll. nem azonos energiájú, de hibridizálható kémiai kötésben

← DE

kémiai kötés nélkül elég erős fogalkozni (külső héj)

Megj.:

Mért kül.  $s$  és  $p$  energiája (H-atomnál degeneráltak)?

Mert az  $e^-$ -ek miatti taszítás ( $\Leftrightarrow$  árnyékolás)

attól is függ, hogy milyen a pályaimp. mom. (a pályaimp.

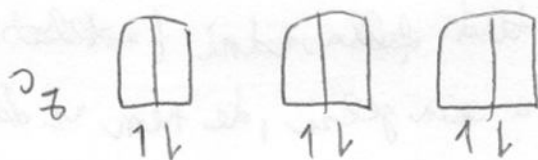
mom. befolyásolja a magtól való távolságot): mivel

nagyobb  $l$ , annál nagyobb a pálya mérete  $\Rightarrow$  csökken

a mag vonzása (az árnyékolás miatt).

$2p^2$  konfiguráció:

$l_z$  -1 0 +1



$\binom{6}{2} = 15$  féleként lehet elhelyezni  $2$  ~~elektron~~  $e^-$ -t

↓  
Eredő elvileg azonos energiájúak <sup>(első kör.)</sup>  $\psi, DE$  van köztük  
kk. is (kicszekeklési)

↓  
pl. ha azonos dobosba rakjuk ~~ket~~  $\rightarrow$  singlett

↓  
• triplett ~~(ez a Pauli-elv)~~

triplett azonos dobosba nem tehető (Pauli-elv)

↓  
Pauli-elv miatt nem tudunk 2-es pályasimp. mom. -t  
triplettben létrehozni (30 nincs!)

•  $3p_2, 3p_1, 3p_0$   
↑  
eredő imp. mom. ( $\sigma + l$ )

$\underbrace{5 \quad 3 \quad 1}_{\substack{2 \cdot 2 + 1 \quad 2 \cdot 1 + 1 \quad 2 \cdot 0 + 1}} \rightarrow 9 \text{ db}$

• singlett

$1D_2, 1D_0$   
↑  
 $\sigma + l \quad (\sigma = 0)$

↓  
 $5 \quad 1 \rightarrow 6 \text{ db}$

15 db ✓



# (Empirikus) Hund-szabályok

1. A triplett állapotok mindig mélyebb energiájúak, mint a singlettek  $\Rightarrow l=0 = \max$  (spinben szim.  
 $\Downarrow$   
 tén. antiszim.)

$\Downarrow$   
 legyen a FERMILYUK  
 a Coulomb-taszítást

2. ~~Energia~~ <sup>Energia</sup>  $s=0 = \max$  mellett az a kedvezőbb,  
 ha  $l = \max$

(remlétes magy.: ha az  $e^-$ -k azonos irányba  
 "keringnek", el tudják kerülni egymást, ha  
 ellentétes irányba, néha találkoznak  $\rightarrow$  megrö a társ.)

3.  $F = \min$  (ha  $\leq$ , mint az összes hely fele)  $\Leftarrow$  spin-pályák  
 $\uparrow$   $(s=\max, l=\max \text{ mellett})$   $\Leftarrow$   $\text{max } 6$   
 $s$  és  $l$  ellentétesen  $\Leftarrow$  (ha  $>$ , mint az összes hely fele,  $F_{\max}$ )

$\Rightarrow$

|        |   |              |
|--------|---|--------------|
| $1s_0$ | — | } 2. szabály |
| $1p_2$ | — |              |

|        |   |              |
|--------|---|--------------|
| $3p_2$ | — | } 3. szabály |
| $3p_1$ | — |              |
| $3p_0$ | — |              |

— 60 —

V  
 energia ( $< 0$ )

HF megoldása:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2) \\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) \end{vmatrix} = \left( \psi(r_1) \psi'(r_2) \alpha_1 \beta_2 - \psi(r_2) \psi'(r_1) \alpha_2 \beta_1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \oplus$$

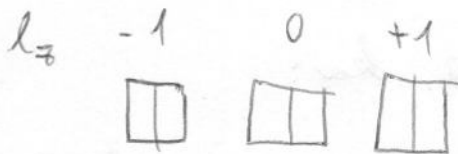
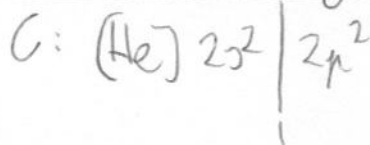
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi'_{\alpha}(1) & \psi'_{\alpha}(2) \\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) \end{vmatrix} = \left( \psi'(r_1) \psi(r_2) \alpha_1 \beta_2 - \psi'(r_2) \psi(r_1) \alpha_2 \beta_1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi(r_1) \psi'(r_2) \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}} + \psi'(r_1) \psi(r_2) \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}} =$$

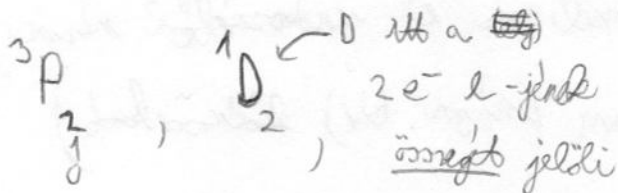
$$= \left( \psi(r_1) \psi'(r_2) + \psi'(r_1) \psi(r_2) \right) \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

9.óra

1) Im. Hund-szabály

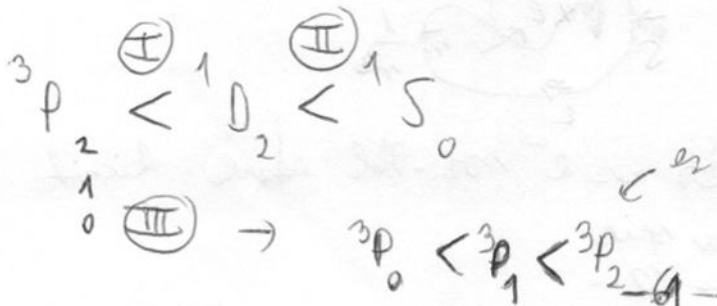


$\binom{6}{2} = 15$

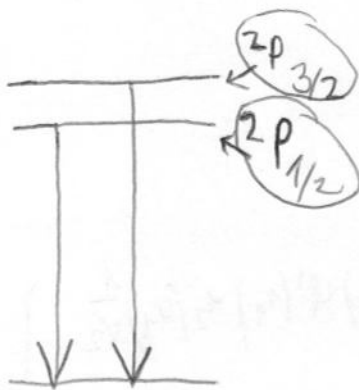


$15_0$

ez a spin-pálya k.h. között



és kis energiakülönbség a másik 2-hez képest: finomfelhasadás



spin-pálya:  $\hat{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$   
 $(H_{LS})$   $\uparrow$  skalárszorzat

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \left( (\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right) \cdot \frac{1}{2}$$

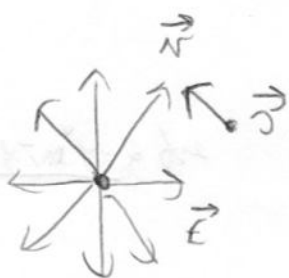
$\uparrow$   $\vec{J}$        $\uparrow$   $L(L+1)$        $\uparrow$   $S(S+1)$

↓  
 ha  $\vec{J}$  kicsi, akkor  $\vec{H}_{LS}$  is kicsi  
 ellentétben  
 inkább az

adott  $L$  és  $S$  esetén (pl.  ${}^2p_{3/2}, {}^2p_{1/2}$ )  
 $S = \frac{1}{2}$      $L = 1$

spin-pálya kh. ka:

(atommag "kering" az  $e^-$  körül az  $e^-$  mágneses tere miatt,  $e^-$  spinjével és a körmozg. (magn. H) kölcsönhatás)



az atommag el. tere az  $e^-$  mágneses tere miatt kicsit  
 magn. H-nek érzi a spin

(ha nem csak az el. tér transformáljuk a Maxwell-egyenletek szintjén (el.-ar), hanem az időt is (Thomas-precessió (?)), a 2-es faktort is helyesen megkapjuk).

- ⇒ a spin-pálya csat. állandója ( $\lambda$ ) függ az el. tértől!
- kül. pályákra a spin-pálya csatolás  $\lambda$ -ját átlagolni kell (kis korrekció)
  - OE ha más ~ magnetiz., nőt az el. tér is: nagy rendszámú elemeknél nagyobb a spin-pálya kkt.!

$$\left[ \lambda \sim \overline{r} \cdot \overline{r^{3*}} = \overline{r^4} \right]$$

$\uparrow$   
 $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sim \overline{r^3}$

Na:  $\Delta\lambda$  ( $^3P_{3/2}$  és  $^3P_{1/2}$  között)

0,6 nm

⋮

Cs: 42,2 nm

⇒ rel. korrekciók:

- spin léte
- spin-pálya kkt.

• kinetikus energia  $E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \approx mc^2 + \frac{mv^2}{2m} + \underbrace{p^4 \dots + \mathcal{O}(p^6)}$

(⇒ az anyag szintén már a spin-pálya kkt. is befolyásolja)

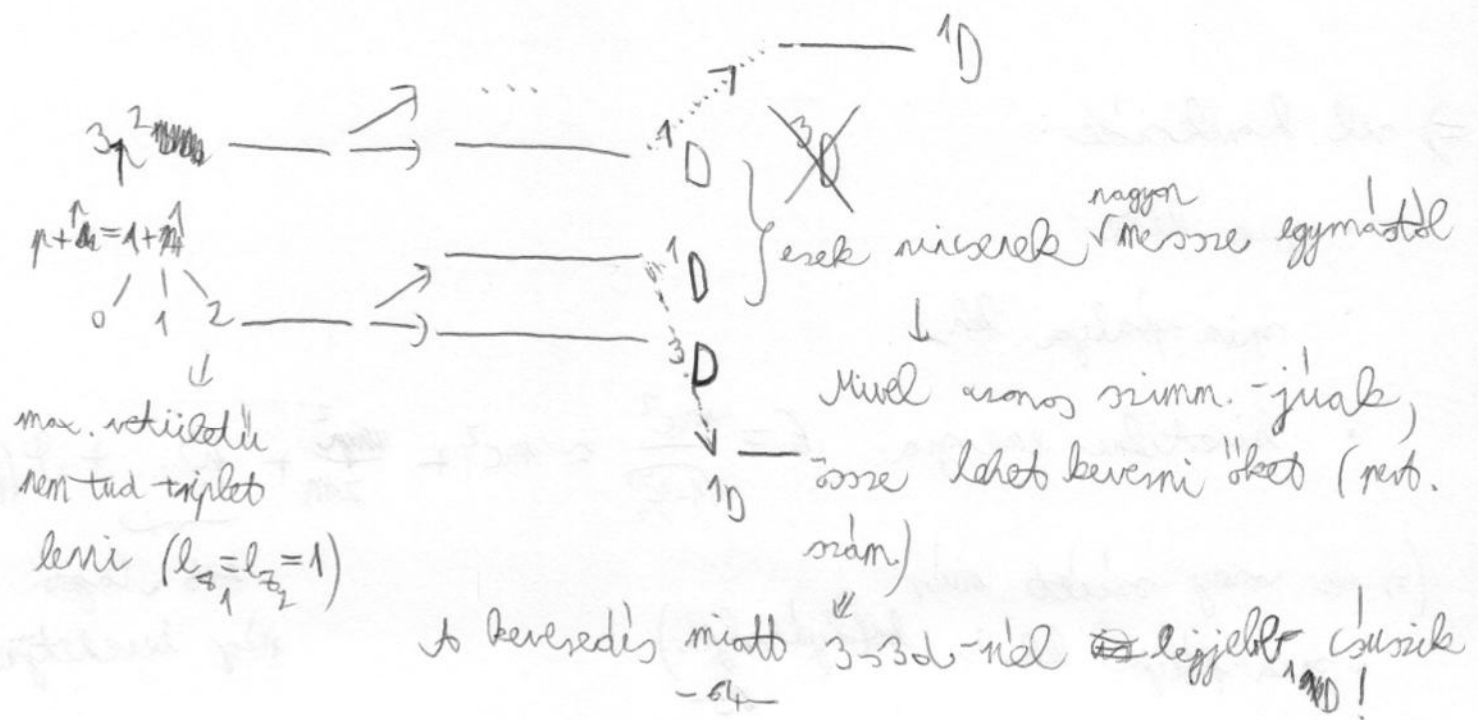
est a tagok még levezethetők

3. Kund - szabály: ha  $\exists$  nagyobb, mint a lehetséges helyek fele,  $\exists = \max$  (inverzió hányada végre gondolatlan: a lyukak számának)

2) Mg: (Nk) 32 <sup>alapállás-ra</sup> ~~→~~ még jó a Kund - szabály DE gyesztett áll. ra bukhat az 1. - II - is!



Miért? Mert közel van egy másik gyesztett konfiguráció (~~32~~) is!





Kalózában ez a keveredés miatt a létező lév 10

$$3s^2 3d + 3p^2$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 75%                  25%

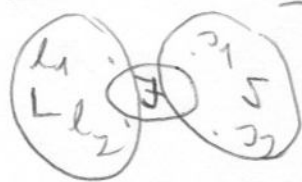
Es az ún. konfigurációs kl.:

energiában nem túl messze lévő, azonos szimmetria konfigurációk keveredhetnek

### 3) L-S csatolás (Russell-Saunders-csatolás):

kisamitjuk külön L-t, S-t (ezek összeállnak "jó kvantumszámra"), majd a végén kombináljuk

az össz L-t és össz S-t vehetjük L·S-t

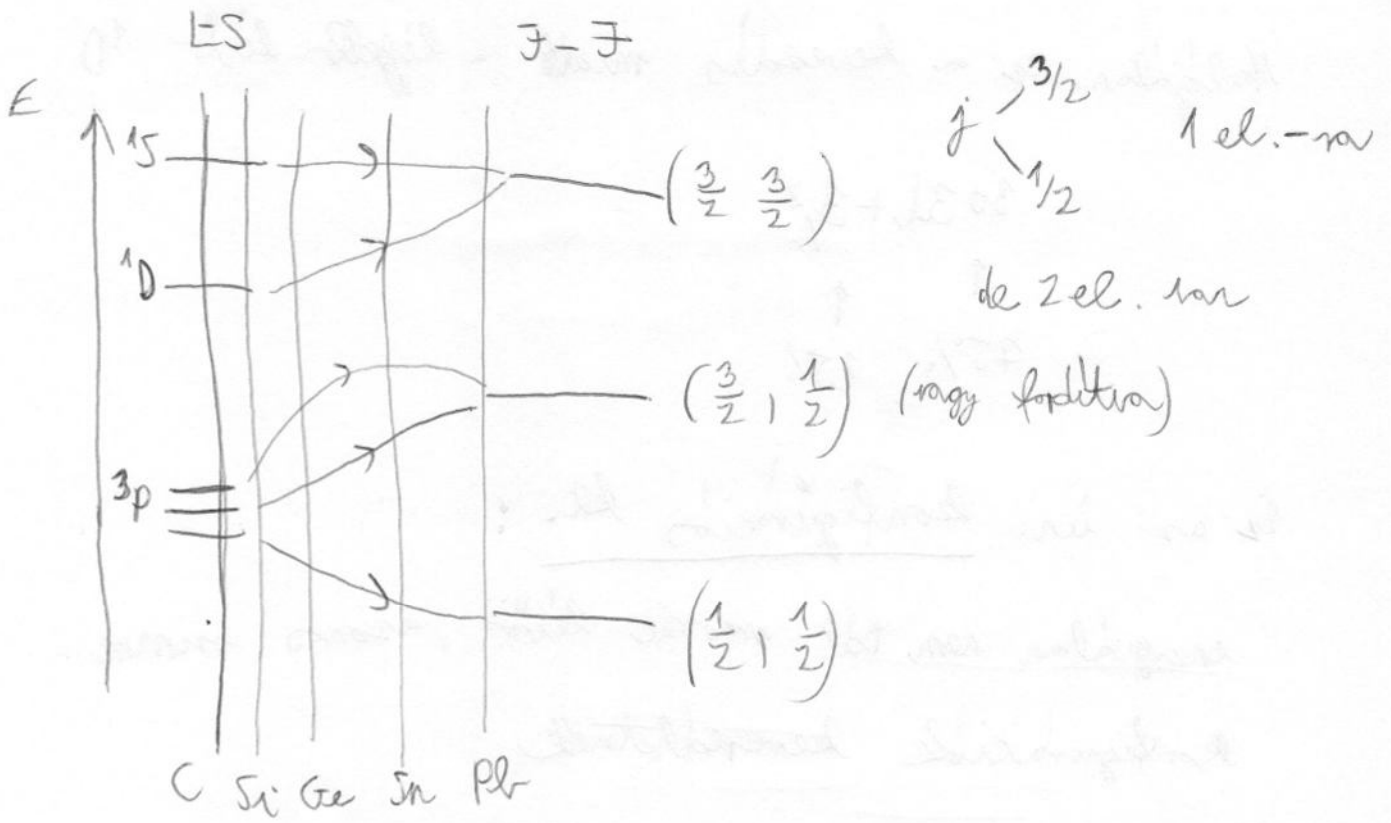


J-J csat.

ha a spin-pálya csat. erős, már 1 elektronnál sem lehet elhanyagolni a spin-pálya csatolást



→ ilyenkor csak  $j_1, j_2, \dots$   
jó kvantumszám!



# Molekulák

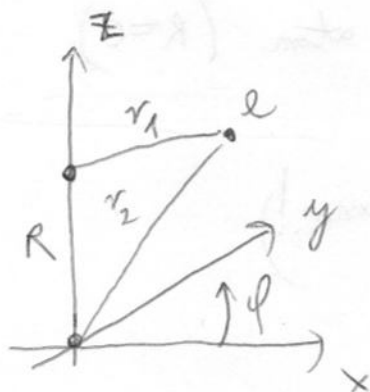
1)  $H_2^+$

nincs  $e^-e^-$  köl.

• egyetlen mol., amitt egzaktul meg lehet oldani

(nemrel. Schr.-egyenlet Born-Oppenheimer-közelítésben

történo megoldása, azaz rögzített 2 atom felel 1 elektron)



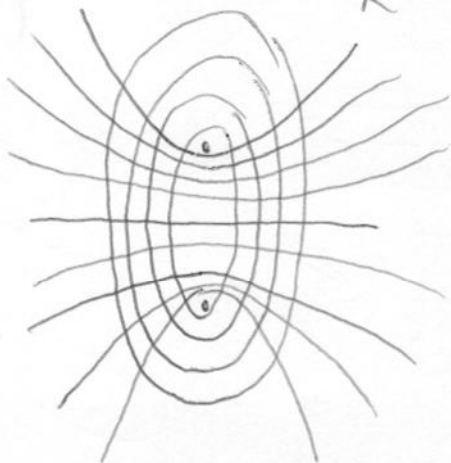
$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

az  $e^-$  lengvissim. pot.-ban mozog,  $R$  jelenti az egyensúlyi távolságot!

⇒ elliptikus koordináták:

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R}$$

$$\nu = \frac{r_1 - r_2}{R}$$



$$0 \leq \mu < \infty \quad | \quad -1 \leq \nu \leq 1$$

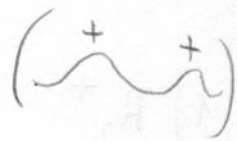
→ ... egzakt mo.

• alapállapot:

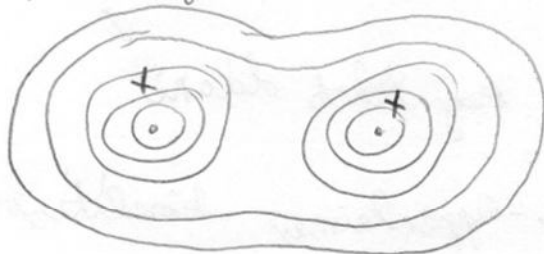
itt közel 0 a hullámfüggvény.



a magok szigélén  
vélhető metaszt.



közelítő ~ magokból



↓ lim : He atom ( $R=0$ )

(Ez nem szuperpoz., hanem az egybeesés mo.!)

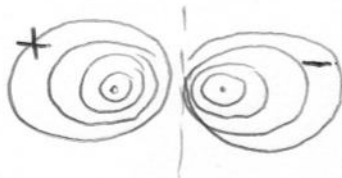
• gerj. állapot



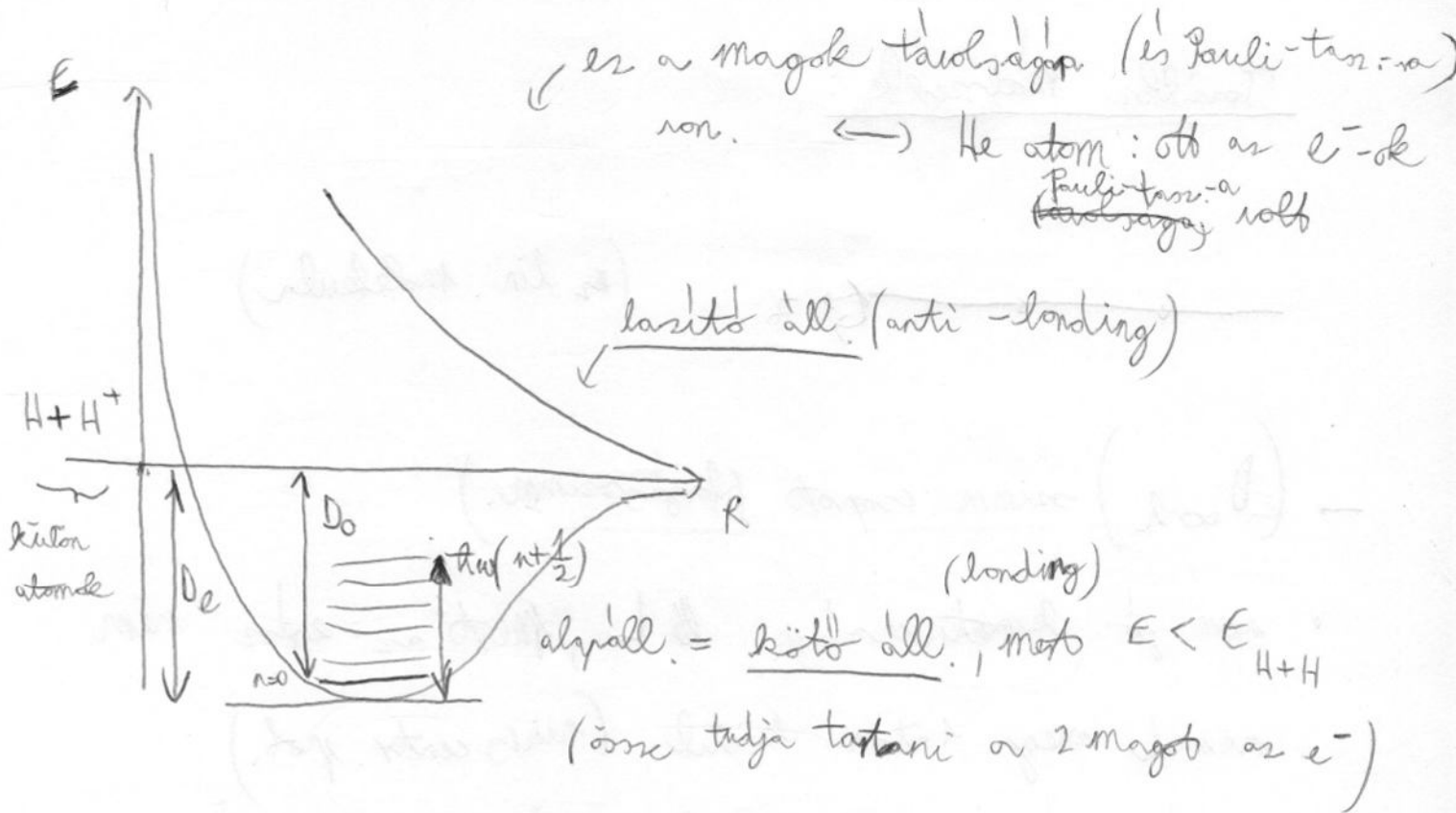
(+ - : hullámfüggvény)

de ++ a megtal. val.

(1412)



isomórik



↓

- nem jó energetikailag, ha van szomszédos  $\Rightarrow$  lasító állapot
  - nincs szomszédos  $\Rightarrow$  kötő áll.
- = ez általában is többnyire érvényes lesz

$$R_0 = 2 \text{ a.u.} \quad (106 \text{ pm})$$

$$D_e = 0,10263 \text{ a.u.} = 2,7928 \text{ eV} \quad (\text{reális dissz. energia})$$

↑  
 valójában nem ez a dissz. energia, mert erre kívül még  
 a magok rezgése is (ami min.  $\frac{h\nu}{2}$ )

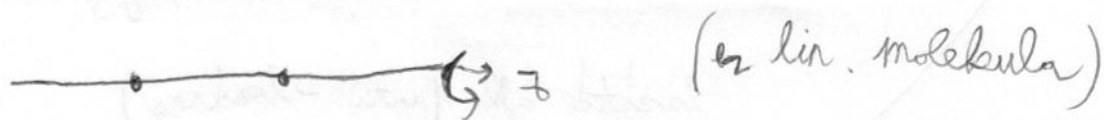
↓

$$D_0 = 0,09748 \text{ a.u.} = 2,6524 \text{ eV} \quad \text{a kémiai dissz. energia}$$

$$D_0, \text{exp (kísérleti érték)} = 2,6481 \text{ eV} \quad \text{Bom.-agn. - közelítés miatt (nem a rel. hibák miatt)}$$



# További módszerek:



→ ( $D_{\infty h}$ ) szim. csoport (forgásszim.)

- nem jó kvantumszám  $L$ , mert az egész nem marad meg 1 atom körül (nincs centr. pont.)

DE  $L_z$  (tengelyre vett vetület) jó



$$\frac{1}{2} L_z: \Lambda \quad 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad \pm 3$$

↑  
ez  $\forall$  lin. mol.-ra igaz  
(pl.  $H_2, N_2, \dots$ )

( $\rightarrow$   $\uparrow$   $\downarrow$   $\dots$ ) ← ez csak gömbszim.  
hátsó nézet

molekula  
pályák :  $\sigma \quad \pi \quad \delta \quad \dots$  ← hengerszim.-ra ez a jó

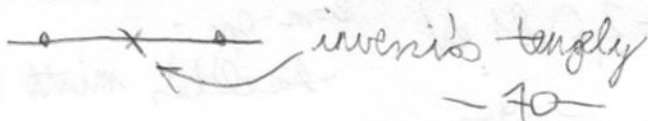
(szim. tengely körüli forgatásra a hatás hogyan vált.)

A két <sup>előző</sup> ~~féltér~~ áll.-nál  $L_z = 0 \Rightarrow \sigma$

kötés :  $\sigma$

laktó :  $\sigma^*$

- inverzió centrum: azonos ~~azonos~~ <sup>lin.</sup> mol.-ra



$\sim$  invariáns | szim. áll.:  $g$  (grade)  
 antiszim. áll.:  $u$  (ungrade)

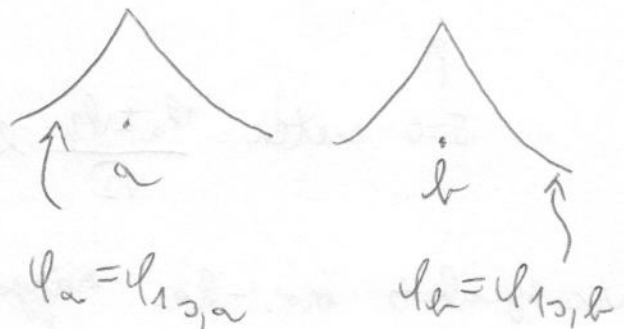
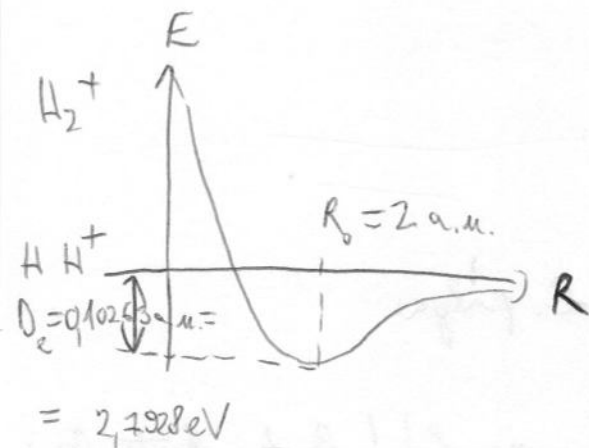
$\Rightarrow$  2 elemű áll.:  $\sigma_u^*$  (gij. áll.)

$\sigma_g$  (alapáll.)

A teljes rz. pályájának jelölése:

$\uparrow \sum^2 \leftarrow$  tűbírósíkra való eljelenítés (szim.)  
 $\uparrow g$   
 $\uparrow$  invariáns  
 $\uparrow$  spin  
 $\uparrow$  1

10. lecke



egyenlő mo. való  
 ↓  
 mélt. bázis

MO - LCAO (közelítő mo.)

$$\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

$\leftarrow$  a mol. pályák atomi pályák lineáris kombinációi

$$\underline{H} \underline{c} = E \underline{S} \underline{c}$$

$$\underline{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} \langle \phi_a | \phi_a \rangle & \langle \phi_a | \phi_b \rangle \\ \langle \phi_b | \phi_a \rangle & \langle \phi_b | \phi_b \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} A-E & B-E S \\ B-E S & A-E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{\pm} = E_{10} - \frac{j' \pm k'}{1 \pm S} + \frac{1}{R}, \text{ és}$$

$$\psi_{\pm} = \frac{\psi_a \pm \psi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

$\uparrow$   
 $S=0$  esetén  $\frac{\psi_a \pm \psi_b}{\sqrt{2}}$  lenne a mol. pályák

szegregált mo.-hoz nagyon hasonló megoldásokat kaptunk:

- melyik energiás h.f.r.:  (azonos elöl)
- magasabb —||— :  (ellentétes —||—, csomópont)

$$A = \int d^3r \psi_a \left[ \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta}_{E_{10} \text{ (rajzolt.)}} - \frac{1}{r_a} \underbrace{\left(-\frac{1}{r_b}\right)}_{\frac{1}{R} \text{ (hál.)}} + \frac{1}{R} \right] \psi_a$$



(Megj.: ~~mit~~ kristályokban

LCAO ugyanez, csak

a részallandóval eltérő

hullámf.-ek ismét

szorzófaktor kapnak

(Block-tétel) az origóban

lehető cellához képest

$\Downarrow$

cellán belüli atomok

úgy viselkednek a szomszédok,

mint mol. atomjai)



az  $a$ -ra

lokalizált

állapotot viszont  $a$  és  $b$  atom is!

||

$$-j^1 = \int d^3r \psi_a \left( -\frac{1}{r_b} \right) \psi_a = \dots = -\frac{1}{R} + \left( 1 + \frac{1}{R} \right) e^{-2R}$$

$\langle \psi_b | \dots | \psi_b \rangle$  - ez ugyanez

$E_{1s}$  sajátáll. (hermitikus, balra is kihasználható)

$$B = \int d^3r \psi_a \left[ -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi_b = \left( E_{1s} + \frac{1}{R} \right) \cdot S$$

||

$$-K^1 = \int d^3r \psi_a \left( -\frac{1}{r_b} \right) \psi_b = \dots =$$

$$\Rightarrow (1+R) e^{-R}$$



az átfedési

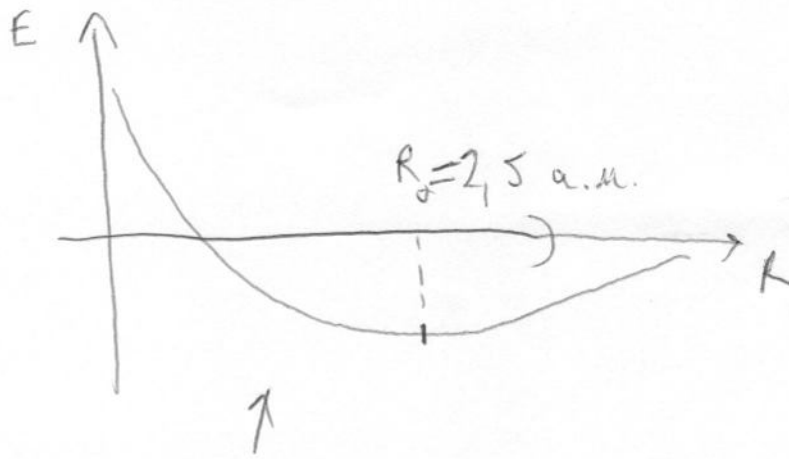
tartalom (  $\langle \psi_a | \psi_b \rangle$  ) viszont

$a$  és  $b$  atom  $\left( \frac{1}{r_b} \right) \Rightarrow \langle \psi_a | \frac{1}{r_b} | \psi_b \rangle$

[ "kisekldési" tag, de nem az  
a kisekldés, mint He atomnál  
(ott  $2e^-$  csatlakozt ki, most

az atomok tésben ~~csatlakozt~~)

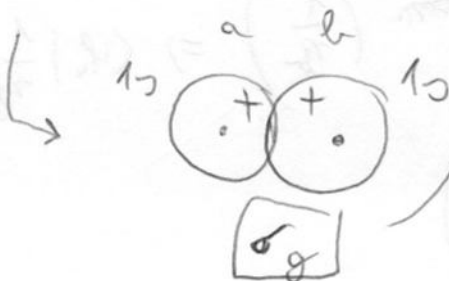
"választ", az atomok az  $e^-$ -t "csatlakozt") ]



↑  
 kicsit más a mo. ~~de~~ (nummerikusan) <sup>mint az egysejt</sup> de hasonló az alakja

|                                                                                                | $R_0$ (a.u.)                                                                                                     | $D_e$ (a.u.) | $D_e$ (eV)        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------|
| • egysejt (b.o.)                                                                               | 2                                                                                                                | 0,10263      | 2,7928            |
| • $\frac{1\sigma_a + 1\sigma_b}{\sqrt{2(1+S)}}$ (0 var. paraméter)                             | 2,5 (132 pm)                                                                                                     | 0,0654       | $\approx 1,78$ eV |
| • $\frac{1\sigma_{avg} + 1\sigma_{b/2}}{\sqrt{2(1+S)}}$ (újabb var. paraméter $\frac{C}{R}$ )  | $\xi = 1,24$<br>↑<br>jólkor össze<br>hiszódik a pályák (inaktív)                                                 | 0,0871       | $\approx 2,37$ eV |
| • var. paraméterrel                                                                            | 3 paraméter $\begin{Bmatrix} \xi \\ \rho_{10} \\ \xi_{2p1} \end{Bmatrix} C$                                      |              |                   |
| • újabb állapotokat (magasabb sz. -jű) bevenünk hozzá DE csak dyot, aminek <u>ja</u> szim. -ja | $\frac{1\sigma_{avg} + 1\sigma_{b/2}}{\sqrt{2(1+S)}} + \frac{+C \cdot (2\rho_{10}a - 2\rho_{21}b)}{(DICKINSON)}$ | 2,00         | $\approx 2,43$ eV |

csak  $\sigma_g$ -t adhatok hozzá



→ az ilyen irányú ( $p_z$ ) pályának var. csak 0 imp. mom. - a  $z$  körüli forgatás





$$2\mu_{z,a} + 2\mu_{z,b}$$

nem jó, mert

isomériája van  $\rightarrow$  ungerade

DE  $\sigma_g$ -hez csak  $\sigma_g$ -t keverhetek



$$2\mu_{z,a} - 2\mu_{z,b} \Rightarrow \sigma_g$$

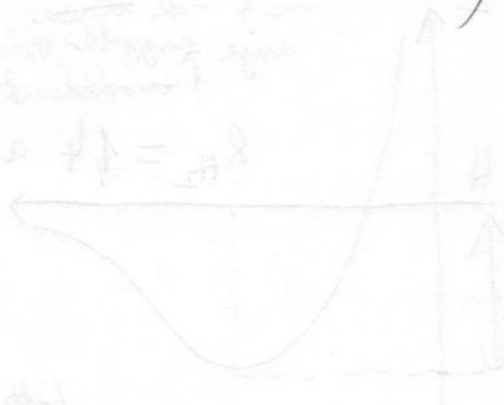
Bonyolultabb molekulákra: H-atom <sup>széle</sup> ~~helyett~~ polárok helyett

Slater - vagy Gauss-típusú polárok.

(JAMES)  
nemlin. var. szám.

$$\uparrow e^{-\alpha\mu} (1 + \beta r^2) \quad 2,00 \quad \approx 2,77 \text{ eV}$$

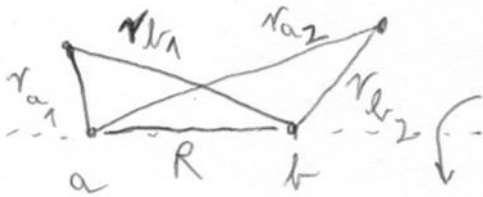
Nagyobb molekulákra ~~is~~ már nem  
sokszor alkalmaszni



# H<sub>2</sub> molekula

Van:

- 2 mag
- 2 elektron!



$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}$$

1) „Egyszerűsítő” mo.:

Meg lehet csinálni teljes pontossággal elliptikus koordinátákkal!

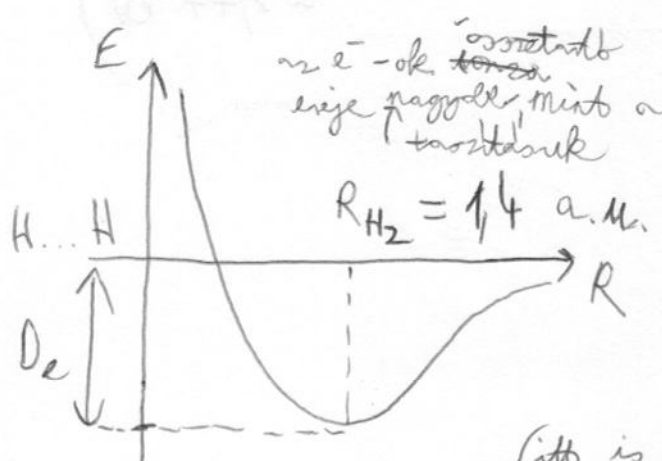
$$\psi(1,2) = \sum_{\mu, \nu} A_{\mu\nu} \underbrace{\left( M_1^{\mu} Y_1^{\nu} \cdot M_2^{\mu} Y_2^{\nu} + M_1^{\mu} Y_1^{\nu} M_2^{\nu} Y_2^{\mu} \right)}_{\text{hatványok összeadása}} \begin{cases} \mu = \frac{r_a + r_b}{R} \\ \nu = \frac{r_a - r_b}{R} \end{cases}$$

$$\cdot e^{-q/(\mu_1 + \mu_2)} \cdot \frac{t}{r_{12}}$$

explicit tag

(-) most nem lehet  $\frac{1}{r_{12}}$  alakban felírni a poláris, mert nem 1e<sup>-</sup> állapotok sorozata (egyszerűsítő mo.)

(itt is lehet megírni mint számolni → ioniz. energia)



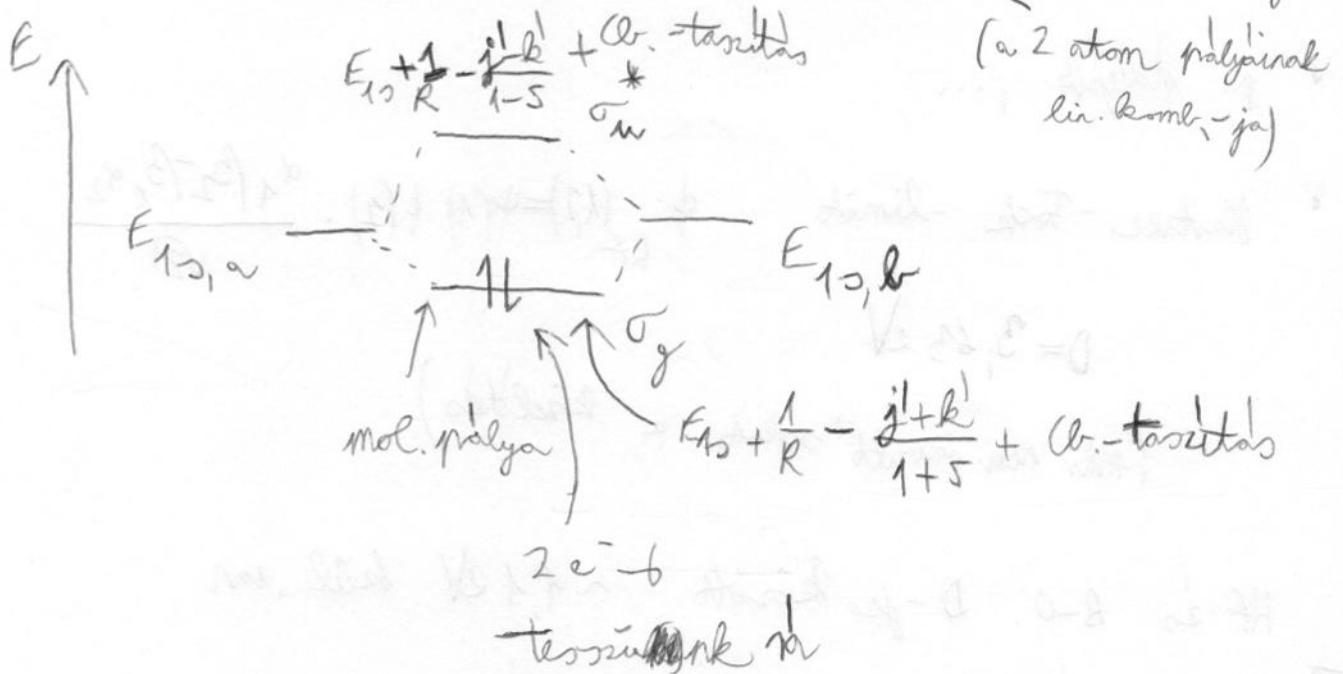
$$0,1744 \text{ a.u.} \approx 4,7467 \text{ eV}$$

$$D_{exp} = 4,7466 \text{ eV}$$

↓ (B.O. hibája, relat. kor., ...)

## 2) MO-LCAO

- molekulapályák szorításként áll. elő a  $2e^-$  h. fr.,  
ahol a molekulapályák atomi pályák lin. komb. -ja



DE az energia az  $e^-$ -ek C. tasárlása miatt konkrétan kap

## HUND-MULLIKAN-BLOCH

$$\phi_{MO}(1,2) = \frac{\left( \frac{1}{\sqrt{2}} (1a + 1b) \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2}} (1a + 1b) \right)}{2(1+S)} \cdot \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

mol. pálya ( $2e^-$ )      mol. pálya (másik  $e^-$ )

↑  
spin-ek

0 var. paraméter!

$$D = 2.65 \text{ eV} \quad (\xi = 1)$$

- 1 parameter:  $\xi = 1,197 \rightarrow$  redukció ~ magra, de a töltés miatt nem annyira, mint  $H_2^+$ -nál

$$D = 3,49 \text{ eV}$$

- $n$  pályák, ...

- Hartree-Fock-limit  $\phi_{HF}(1,2) = \phi(1)\phi(2) \cdot \frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$

$$D = 3,63 \text{ eV}$$

(már nem járult sokat a kötéshez)

HF és B-O. D-je kötés ~ 1,1 eV köl. van

$\downarrow$   
 $\approx D_{exp}$

$\downarrow$   
korr. energia

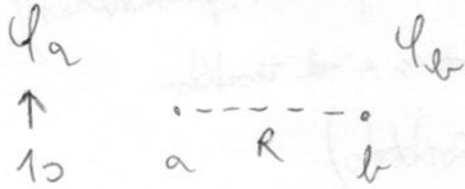
(Abb. van  $e^-$  páronként 1,1 eV korr. energia lesz)

Ezek SZORZAT megoldások

Korr. energia a nemszorozat m.o.-okból jön

Vegyes kötés:

(Valence Bond (VB, Heitler-London))



Azért indultak ki, hogy 2 ellentétes spinű  $e^-$  alkot egy kötet:

$$\left[ \underbrace{\psi_a(1) \cdot \psi_b(2)}_{\text{atomi pályák}} \pm \underbrace{\psi_a(2) \psi_b(1)}_{\text{Pauli-elv miatt kell lin. komb. (Slater)}} \right] \cdot \begin{cases} + : \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \quad (+-) & \text{singlett} \\ - : \begin{cases} \alpha_1 \alpha_2 \quad (++) \\ (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (+-) \\ \beta_1 \beta_2 \quad (--) \end{cases} & \text{triplett} \end{cases}$$

2 db  $e^-$  1-1 atompályán  $\leftarrow$  egyelőre nem foglalkozunk a molekulapályákkal  
 van ellentétes spinű  $\rightarrow$  ezek alkotják a kötetet  
 $\hookrightarrow$  ez a leírás.

$$\left[ \psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1) \right] \left[ \psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1) \right] =$$

$$= 2 \pm 2S^2 = 2(1 \pm S^2)$$

$$\underline{H} \subseteq \underline{E} \subseteq \underline{C}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$



$$\langle \psi_a(1) \psi_b(2) | \hat{H} | \psi_a(1) \psi_b(2) \rangle = 2E_{1s}(H) +$$

$$+ \frac{1}{R} + \boxed{-2j^1}$$

ahol  $j^1 < 0$  "hatékonyabb" a 2 mag vonzása, mint az  $e^-$ -ek taszítása (0 var. paraméter)

$$j = \iint \frac{|\psi_a(r_1)|^2 \cdot |\psi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{Coulomb-taszítás})$$

$$+ j^1 = \int + \frac{|\psi_a(r_1)|^2}{r_{b1}} d^3r_1$$

(Coulomb-vonzás  $\rightarrow$  a másik atommag mennyire vonzza a ~~egy~~ elektront)

$$\langle \psi_a(2) \psi_b(1) | \hat{H} | \psi_a(2) \psi_b(1) \rangle = -11- \quad (\text{var.})$$

$$\langle \psi_a(1) \psi_b(2) | \hat{H} | \psi_b(1) \psi_a(2) \rangle = 2E_{1s}(H) \cdot 5^2 + \frac{1}{R} 5^2 + \boxed{k - k^1 \cdot 5 \cdot 2}$$

amelyik 1s energiája oldalon sajátáll.-ot látunk, a maradék tag egy töltési  $s$ -t ad

a maradék ad még egy  $s$ -t (amire nem hat  $\pi$  mág)

$\tilde{K} < 0$

ez a tag fog dominálni

$$k = \iint \psi_a(1) \psi_b(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \psi_b(1) \psi_a(2) d^3r_1 d^3r_2$$

kisérletési tag ( $e^-$ -ek kisérletéséből)

$$k^1 = \int \frac{\psi_a(1) \psi_b(1)}{r_{b1}} d^3r_1$$

$\rightarrow$  a mag vonzása erre a furcsa kísérlet pályára

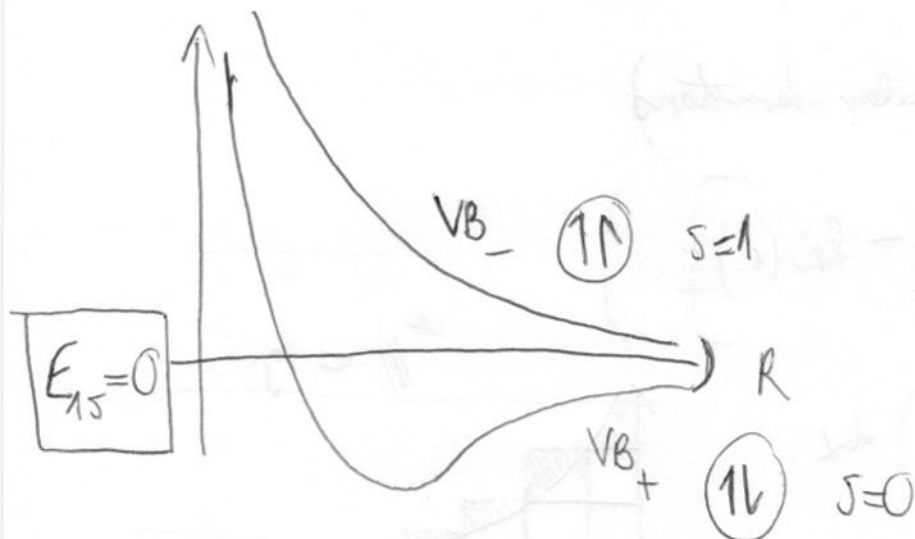
-10-



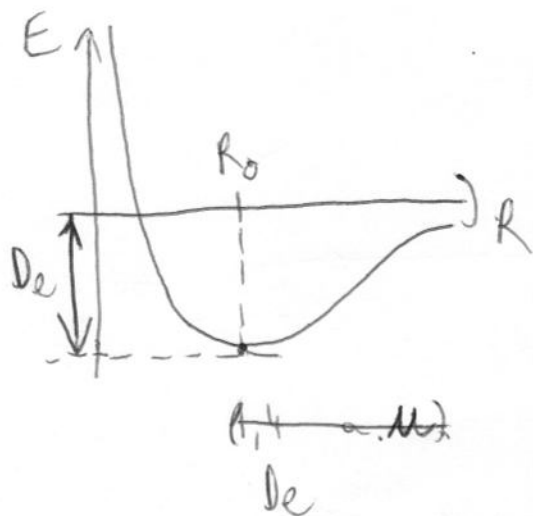
$$E = \frac{\langle \phi_{VB} | \hat{H} | \phi_{VB} \rangle}{\langle \phi_{VB} | \phi_{VB} \rangle} = 2E_{15}(H) + \frac{1}{R} + \frac{\tilde{J} \pm \tilde{K}}{1 \pm S^2}$$

$\underbrace{\langle \phi_{VB} | \phi_{VB} \rangle}_{2(1+S^2)}$  ~~normálási tény.~~

$\underbrace{2E_{15}(H)}_{\text{a magok másik elektronja gyakoriabb ionizáció}}$



azonos spinű elektronok esetén a 2 H- $\rightarrow$  egyenlőhöz közelítő nem alakul ki kötés!



MO 2,65 eV  
 VB 3,20 eV  
 ("egyenlő": 4,75 eV)

$$S = \dots = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)e^{-R}$$

$$j' = \frac{1}{R} \left(1 - (1+R)e^{-2R}\right)$$

$$k' = (1+R) \cdot e^{-R}$$

$$j = \frac{1}{R} - \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{R} + \frac{11}{4} + \frac{3}{2}R + \frac{1}{3}R^2 \right\} \cdot e^{-2R}$$

$$k = \frac{A-B}{5}, \text{ ahol } \oplus$$

(Kiszen nem kell tudni)

$$A = \frac{6}{R} \left\{ R^2 (\gamma + \ln R) - 5^{1/2} E_1(R) + 25 \cdot 5^{1/2} E_1(2R) \right\}$$

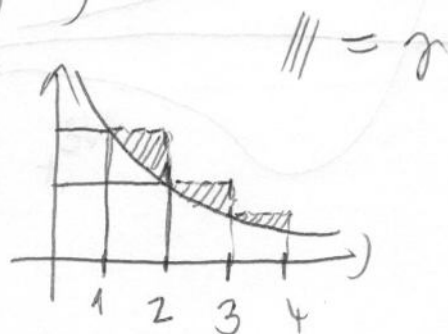
$$B = \left\{ -\frac{25}{8} + \frac{23R}{4} + 3R^2 + \frac{1}{3}R^3 \right\} e^{-2R}$$

ahol  $S'(R) = S(-R)$

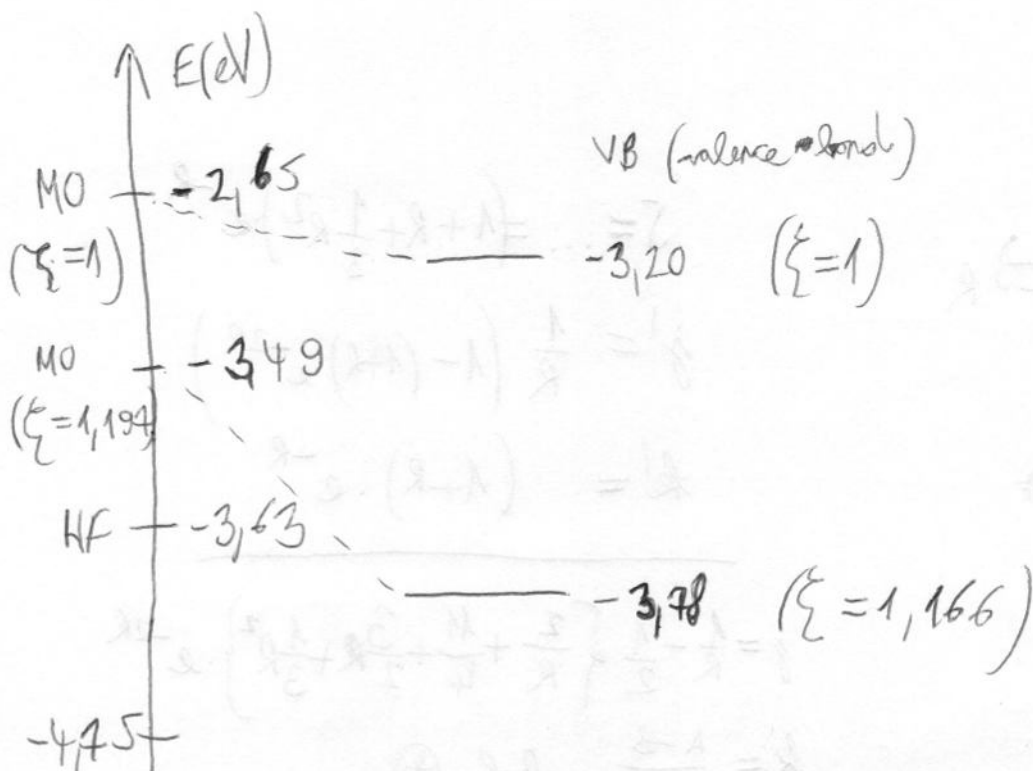
$\gamma = 0,57722...$  (Euler-konstans)

$$\left( \gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln(n) \right] \right)$$

meggy  $\gamma = \int_1^{\infty} \left( \frac{1}{\lceil x \rceil} - \frac{1}{x} \right) dx$



$$E_1(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-tx}}{t} dt$$



1 var. paraméterrel a Hartree-Fock alá költünk:

$\Rightarrow$  VB hullámf. korlációt tartalmaz!

Hogy lehet ez?

Mo:  $1e^-$  hullámf.-ek (két<sup>o</sup> mol. pálya) sorozata

$$\phi_{\text{Mo}} = \underbrace{(\psi_a(1) + \psi_b(1))}_{\text{mindkét } e^- \text{ az } a \text{ atommagon van}} \cdot \underbrace{(\psi_a(2) + \psi_b(2))}_{\text{mindkét } e^- \text{ az } b \text{ atommagon van}} = \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) + \underbrace{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)}_{\phi(\text{VB})}$$

a ~~mag~~ atommagon van

ez a VB hullámf.!

$$\phi_{\text{Mo}} = \underbrace{\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)}_{\text{H}_a^- \dots \text{H}_b^+ \text{ ill. H}_a^+ \text{H}_b^-} + \underbrace{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)}_{\phi_{\text{VB}}}$$

"  $\phi$  ionos

"  $\phi$  kovalens  
(kovalens kötés és adja)

a VB körelítés est kidobja,  
mert feltételezi, hogy az azonos atommagon  
való találkozás

Ebbsz  $\alpha_2$  is kör., hogy a VB nem Slater!

|   | $\psi_a \alpha$     | $\psi_b \beta$     |
|---|---------------------|--------------------|
| 1 | $\psi_a(1)\alpha_1$ | $\psi_b(1)\beta_1$ |
| 2 | $\psi_a(2)\alpha_2$ | $\psi_b(2)\beta_2$ |

$$= \psi_a(1)\psi_b(2)\alpha_1\beta_2 - \psi_b(1)\psi_a(2)\beta_1\alpha_2$$

|   | $\psi_a \beta$     | $\psi_b \alpha$     |
|---|--------------------|---------------------|
| 1 | $\psi_a(1)\beta_1$ | $\psi_b(1)\alpha_1$ |
| 2 | $\psi_a(2)\beta_2$ | $\psi_b(2)\alpha_2$ |

$$= \psi_a(1)\psi_b(2)\beta_1\alpha_1 - \psi_b(1)\psi_a(2)\alpha_1\beta_2$$

$$\left( \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2) \right) (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

VB: Slater - ek lin. komb. - ja!

Mi a koreláció?

Iha az egyik  $e^-$  az egyik atomon van, a másik  $e^-$  a másik atomon! Ez erős koreláció!!!



$\Phi_{VB}$ : 100% koreláció

$\Phi_{MO}$ : 0% koreláció



↓  
DE lehet hogy ez a korreláció tül sok!

Mo: 50% ionos 50% kovalens  
VB: 0% -||- 100% kovalens

$$\Rightarrow VB (\text{var. par.}) : \phi_{\text{kov}} + \boxed{C} \phi_{\text{iono}}$$

$$C \approx \frac{1}{6}$$

↓  
közelebb van a vegyes kötéshez, de nem 0

Ha  $\xi$  is van:  $\xi = 1,193$   $C = \frac{1}{8}$   
(3% ionosság)

$$\Rightarrow D_e 4,02 \text{ eV}$$

12. dr

1) VB (kiegészítés):

$$\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)$$

$$\psi_a \rightarrow \tilde{\psi}_a = \psi_a + d \cdot \psi_b$$

$$\psi_b \rightarrow \tilde{\psi}_b = \psi_b + d_i \psi_a$$

↓

"VB":  $\phi(1,2) = \tilde{\phi}_a(1)\tilde{\phi}_b(2) + \tilde{\phi}_b(1)\tilde{\phi}_a(2) = \underbrace{(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))}_{\text{kovars (100\%-os kovarhatás)}}$

↑  
ionos részel kiegyensúlyozva

$\cdot (1+d^2) + 2d \underbrace{(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2))}_{\text{ionos}}$

$$\frac{2d}{1+d^2} \approx \frac{1}{6} \quad (\text{2. előző ha})$$

$d = 0$  egyetemes kötés (VB)

$d = 1$  molekulapálya (MO)

## 2) Molekulapálya módszer jelentése

(ism.) molekulapályák sorozatainak lin. komb.-ja

→ ezt egysejtű italanosítási konjugált molekulákra is

a) 2 atomos molekulák:

Eddig  $\sigma_g$  kötés pályákra helyeztük csak az  $e^-$ -okat!

$\sigma_g(1)\sigma_g(2)$

$\sigma_g(1)\sigma_u^*(2) \pm \sigma_u^*(1)\sigma_g(2)$

↑  
lasított pálya (atompályák ellenkező előjellel)  
Pauli elv miatt

$\sigma_u^*(1)\sigma_u^*(2)$  : mindkettő ~~lasított~~ lasított pályán

$$\sigma_g(1)\sigma_g(2)$$

→  $\sum_g$  → invariáns tengelyre vetett vetület  
pályáimp. - mon. simm. tengelyre vetett vetülete

$$\sigma_g(1)\sigma_u^*(2) \pm \sigma_u^*(1)\sigma_g(2) \rightarrow \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \sum_u$$

$$\sigma_u^*(1)\sigma_u^*(2)$$

→  $\sum_g$  → a szorzat mindkét h.fv.-e előjelet vált  
azonos a térbeli rész ⇒ spin antisz.  
↓  
a szorzat nem vált előjelet

Az egész h.fv. tükrözi a molekula szimmetriáját (simm. művelettel, melyekkel keleszkethető a  $\hat{H}$ ) ⇒ azonos szimmetriájú

Alapállapotok összekeverhetők ⇒  $\sigma_g(1)\sigma_g(2)$  és  $\sigma_u^*(1)\sigma_u^*(2)$

összekeverhető ⇒ Configurational Interaction (CI) = konfigurációs köl. módszer

$$\Rightarrow \text{MO: } \sigma_g(1)\sigma_g(2) + \delta \cdot \sigma_u^*(1)\sigma_u^*(2) =$$

↑  
Eltérítésként az alapállapotú h.fv.-ek nem szelők, ha 2 hasonló pályát keverünk, de nem tiltja semmi

$$= (\psi_a(1) + \psi_b(1))(\psi_a(2) + \psi_b(2)) + \delta (\psi_a(1) - \psi_b(1))(\psi_a(2) - \psi_b(2)) =$$

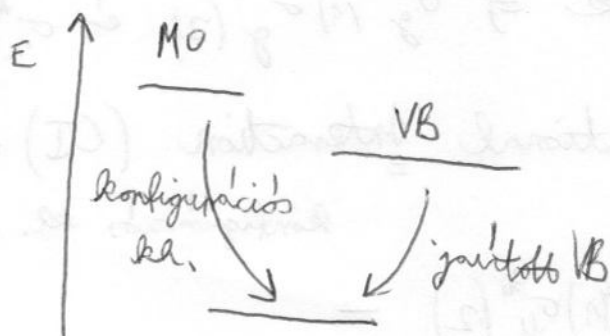
$$= \underbrace{(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2))}_{\Psi_{\text{kovalens}}} + \underbrace{(\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2))}_{\Psi_{\text{ionos}}} +$$

$$\delta \cdot (\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)) + \delta (\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)) =$$

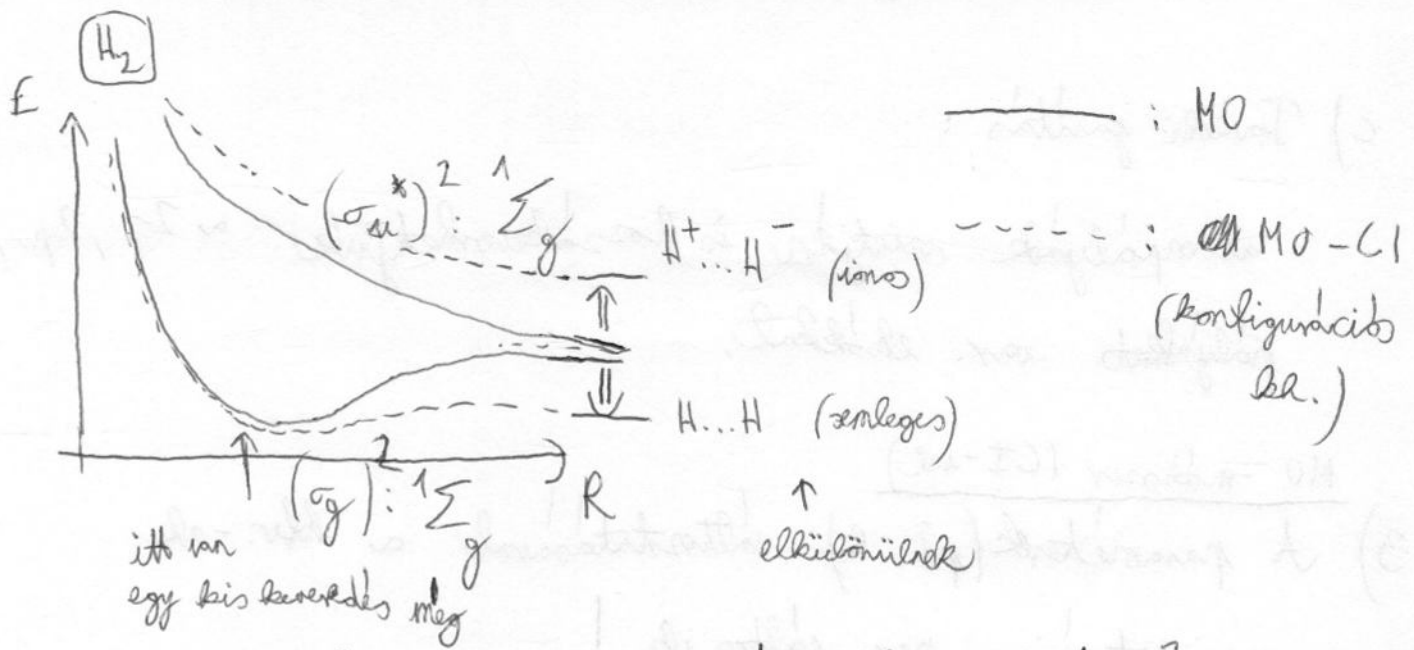
$$= (1-\delta) \Psi_{\text{kovalens}} + (1+\delta) \Psi_{\text{ionos}} \quad (\delta \text{ var. } \vec{e} \cdot \vec{e})$$

to látszik pályák hosszakeverése ugyanazt eredményezi,  
mint a juttatott vegyérték - kötés módszer!

$$\frac{1+\delta}{1-\delta} \approx \frac{1}{6}$$



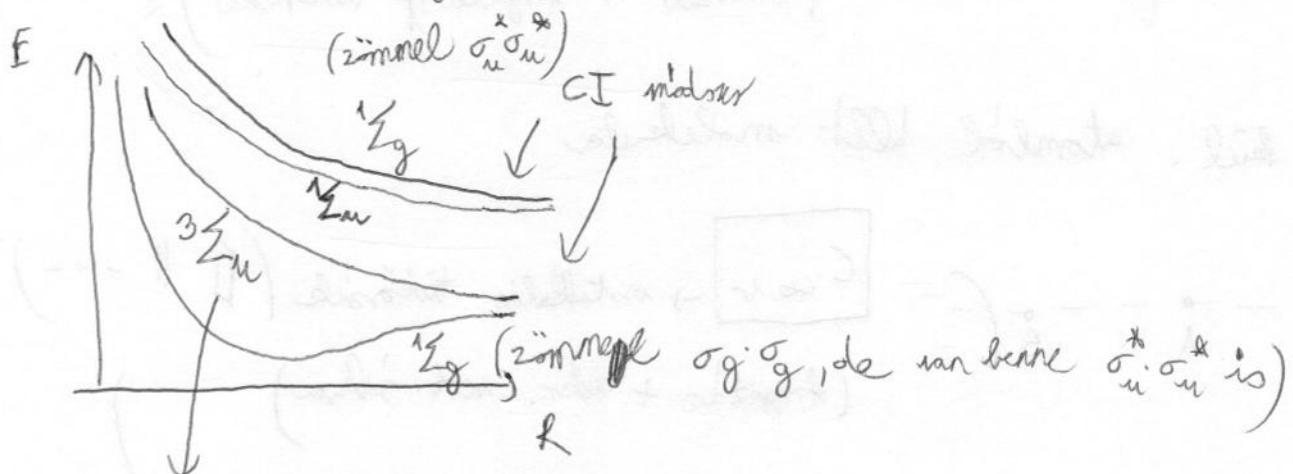
= azonos szimmetriájú mol. pályák hosszakeverésével  
lehet juttatni a mol. pályák módszerét



- Ha  $R \rightarrow \infty$ , eltűnik a különbség, ha csak  $(\sigma_g)^2$  vagy  $(\sigma_u^*)^2$  pályákat használunk.

- DE az  $e^-$ -ek közötti bh. miatt ez felhasad  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  ez  $\sim Cl$  módszer visszaadja!

b) Ha a  $\sigma_g \sigma_u^* \pm \sigma_u^* \sigma_g$  htv. -t is hozzáadjuk



- ha  $H \dots H$  felállás van, akkor tök mind<sup>1</sup>, hogy a spin zömös ( $\uparrow\uparrow$ ) vagy különböző ( $\uparrow\downarrow$ )  $\Rightarrow \Sigma_u^+ \uparrow \downarrow \Sigma_g^+ (\sigma_g \sigma_g)$
- ha  $H^+ \dots H^-$  van, akkor az  $\sigma_g$  és  $\sigma_u^*$  ugyanoda tart  $\Rightarrow \Sigma_u^+ \uparrow \downarrow \Sigma_g^+ (\sigma_u^* \sigma_u^*)$



c) Törbéli jantás:

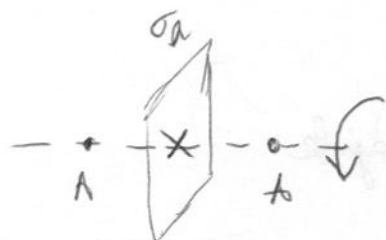
atompályák szintjén is hosszakeverhetjük  $\sim 2s, 2p, \dots$   
pályákat var. ehőkkel.

MO -módszer (CI-sel)

3) A paraméterek (pl. R) változtatásával a hlv.-ek  
szimmetriája nem változik!

→ korrelációs diagram: a szimmetriák alapján követjük  
végig a hlv.-eket

( 2 azonos atomból álló molekula )



$D_{\infty h}$  → horizontális tükrösök (  $\square \perp \dots - x$  )  
(inverzió + forgatás/tükrosés)

2 kül. atomból álló molekula

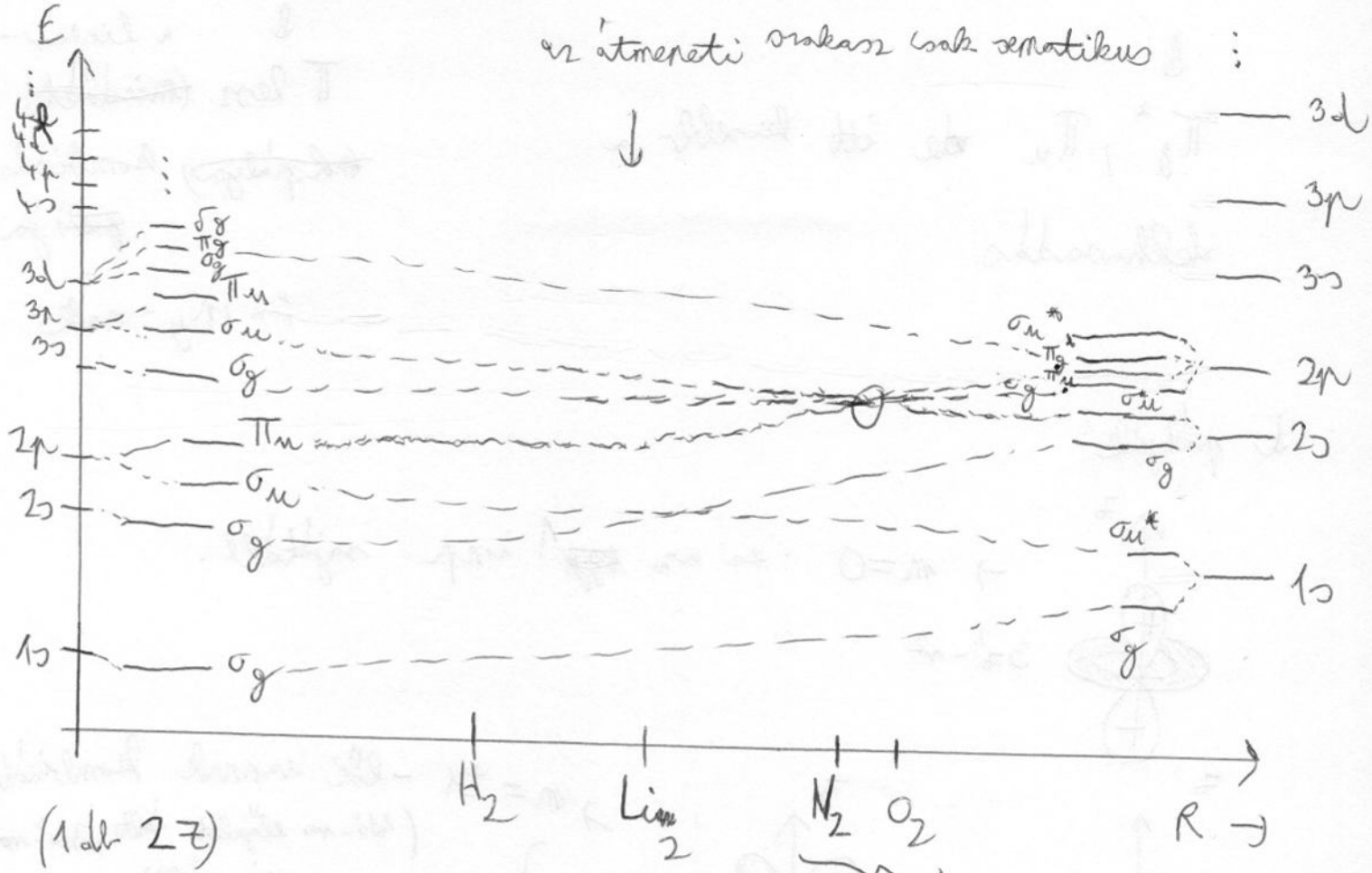


$C_{\infty v}$  → vertikális tükrösök (  $\square \parallel \dots$  )  
(forgatás + tükr. vert. síkra)

2 azonos atomból álló molekula korrelációs diagramja

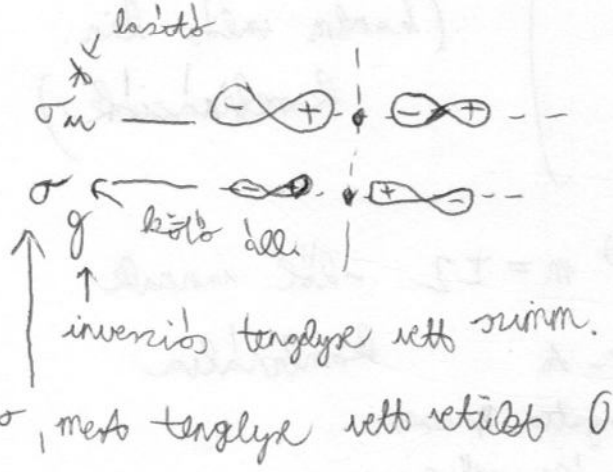


az atomnemi molekula csak szimmetrikus :

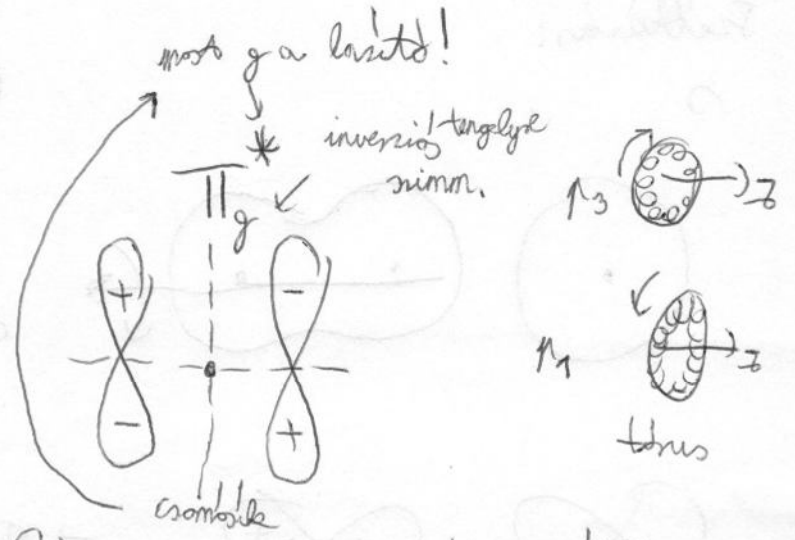
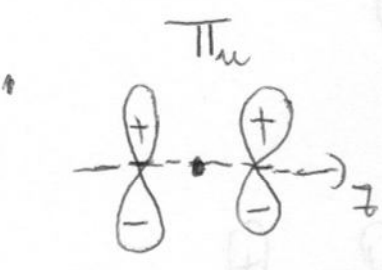


itt bizonyítatlan,  
hogy  $\sigma_g$  vagy  $\pi_u$   
molekulák 2p-nél

p pályákhoz már többféle lehet:



lasított áll.: ellentétes előjel miatt csomópont  
kötés áll.: nincs csomópont



$(p_z \rightarrow L_z = 0)$

$p_x \sim x \sim \cos \phi$   
 $p_y \sim y \sim \sin \phi$

csak nem  $L_z$  sajátértéke  
 $p_x \pm i p_y : \cos \phi \pm i \sin \phi \sim e^{\pm i \phi}$

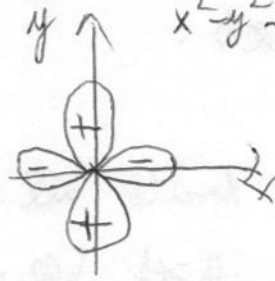
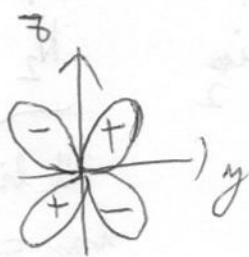
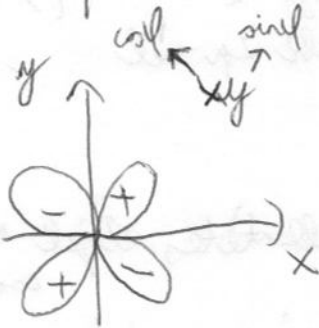
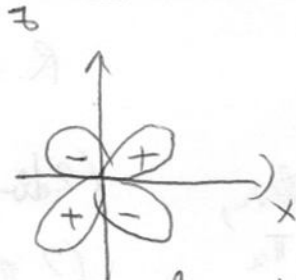
↓  
 $\pi_g^+$ ,  $\pi_u$  de itt kivelel a felhasználás

↓ a lineáris-  
 $\pi$  lesz (mindkét)  
~~ind. pályák~~ kombinációját  
~~függő~~ ja  
 $1 \times 1 \pi_y$ -nak

4 pályák:



→  $m=0$  : ez az ~~egy~~ imp. sajátáll.

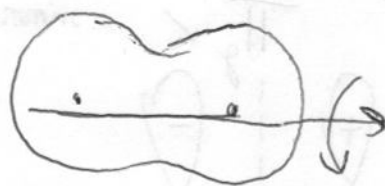


→  $m=\pm 1$  -löl vannak kombinációk  
 (180°-os eltolással, 360°-os  
 visszatér)

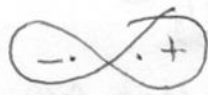
ezek nem imp. mom.  
 sajátállapotok  
 (három valódi lin.  
 kombinációk)

Szétválasztás:

↪



$\sigma_g$



→  $\sigma_u$



→  $\pi_u$

## Nemkeresztelési szabály

Azono szimmetriájú pályák nem keresztelnek egymást  
a kov. diagramon (ha keresztelnék egymást  $\rightarrow$  perturb. szim.)  
(kül. szim.-jűk keresztelhetnek egymást)

### 13.óra

#### 1) Ortogonalizációs eljárások:

$$\underline{H} \cdot \underline{c} = E \underline{S} \cdot \underline{c} \quad S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = S_{ij}^*$$

$\uparrow$   
 $\{\psi_i\}$  basis

$\downarrow$   
szimmetrikusan nem igazán szeretjük  $\underline{S}^{-1}$ -t

$\Downarrow$   
jobb ortogonális bázist választani.

#### a) Schmidt-féle ort. eljárás

bevitjük az egyik bázisvektort a másikba, és kivonjuk belőle a vetületet  $\rightarrow \dots$

#### b) Löwdin-féle ortogonalizáció

$\rightarrow$  az szimmetrikus bázisvektorokat (tr.-eket) csinál!

$$\underline{V}^+ \underline{S} \underline{V} = \underline{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_i) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \lambda_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \rightarrow \text{be látható, hogy pozitív definit!}$$

Nem lehet  $\ominus$  (~~miatt~~) (mert  $S$  önadjungált),

is ha fűggetlenek a bázisvektorok  $\{ \psi_i \}$ , akkor  $\sigma$  sem

$$\Lambda^{1/2} \quad \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{V}}^+ \quad \left( \underline{\underline{V}} \underline{\underline{V}}^+ = \underline{\underline{1}} \right)$$

$$\underline{\underline{S}}^{1/2} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\Lambda}}^{1/2} \underline{\underline{V}}^+$$

$\rightarrow$  gyökös vonhatunk,

mert  $\underline{\underline{\Lambda}}$  pozitív definit

$$\underline{\underline{S}}^{1/2} \underline{\underline{S}}^{1/2} \stackrel{?}{=} \underline{\underline{S}}$$

$$\underline{\underline{V}} \underline{\underline{\Lambda}}^{1/2} \underbrace{\underline{\underline{V}}^+ \underline{\underline{V}}}_{\underline{\underline{1}}} \underline{\underline{\Lambda}}^{1/2} \underline{\underline{V}}^+ = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{V}}^+ = \underline{\underline{S}} \quad \checkmark$$

$$\underline{\underline{H}} \subseteq \underline{\underline{E}} \subseteq \underline{\underline{S}} \quad / \quad \underline{\underline{S}}^{-1/2}$$

$$\underbrace{\underline{\underline{S}}^{-1/2} \underline{\underline{H}} \underline{\underline{S}}^{-1/2}}_{\underline{\underline{H}}'} \subseteq \underbrace{\underline{\underline{S}}^{-1/2} \underline{\underline{E}} \underline{\underline{S}}^{-1/2}}_{\underline{\underline{E}}'} = \underbrace{\underline{\underline{S}}^{-1/2} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{S}}^{-1/2}}_{\underline{\underline{E}}'} \subseteq \underbrace{\underline{\underline{S}}^{-1/2} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{S}}^{-1/2}}_{\underline{\underline{E}}'} \quad (\text{relatív})$$

$$\boxed{\underline{\underline{H}}' \subseteq \underline{\underline{E}}' \subseteq \underline{\underline{E}}}$$

Hogy fogható ez fel a bázis nyelven?

$$(\subseteq \rightarrow \subseteq')$$

$$\{ \psi_i \} \rightarrow \{ \psi'_i \}$$



$$\underline{\Psi} = \underline{S}^{-1/2} \underline{\varphi}$$

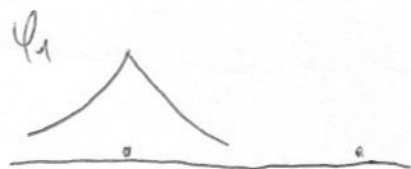
$$\Psi_i = \sum_j \underbrace{S_{ij}^{-1/2}}_{S_{ji}^{-1/2} \text{ (hermitisch)}} \varphi_j$$

$$\underline{(\Psi_i | \Psi_k)} =$$

$$= \left( \sum_j S_{ij}^{-1/2} \varphi_j \mid \sum_l S_{kl}^{-1/2} \varphi_l \right) = \sum_{j,l} S_{ij}^{-1/2} S_{kl}^{-1/2} \underbrace{(\varphi_j | \varphi_l)}_{S_{jl}} =$$

$$= \sum_{j,l} S_{ij}^{-1/2} S_{jl} S_{lk}^{-1/2} \quad \leftarrow \text{inadjungiert}$$

$$= \left( \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{S} \cdot \underline{S}^{-1/2} \right)_{ik} = \underline{\underline{S_{ik}}}$$



$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S \quad \leftarrow \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

$$\underline{V} = \underline{V}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\underline{S}^{-1/2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}}}_{2a_1} & \underbrace{\frac{1}{\sqrt{1+S}} - \frac{1}{\sqrt{1-S}}}_{2a_2} \\ \frac{1}{\sqrt{1+S}} - \frac{1}{\sqrt{1-S}} & \frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{1}}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \sqrt{1+S} & 0 \\ 0 & \sqrt{1-S} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\Psi} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \underline{S}^{-1/2} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

$$\psi_1 = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2$$

$$\psi_2 = a_2 \psi_1 + a_1 \psi_2$$

$$R(a.u.) = 5$$

1,5

0,7252

$a_1$

1,3345

$a_2$

-0,5731

2

0,5865

1,1745

-0,3806

3

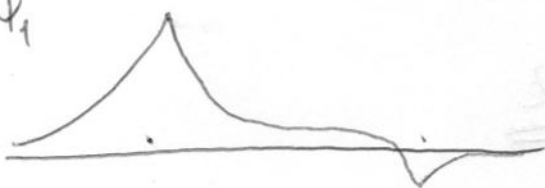
0,3485

1,05003

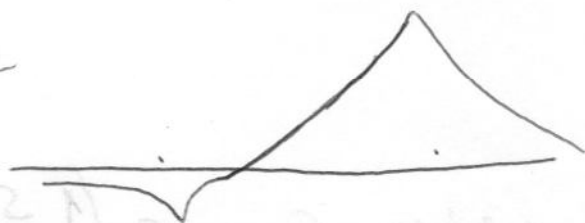
-0,1889

(nem kell  
tudni az  
értékeket)

$\psi_1$



$\psi_2$



$\psi_1$  és  $\psi_2$  ortogonálisak és szimmetrikusak!

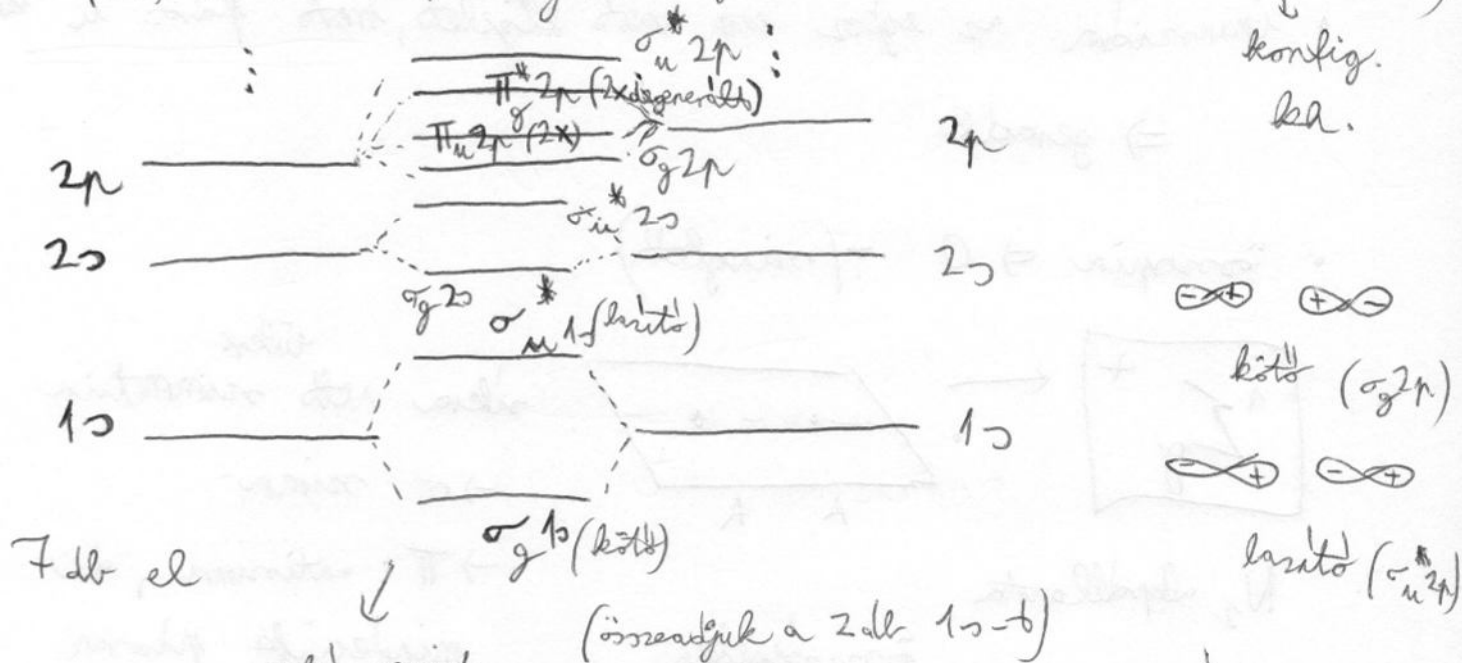
## 2) $N_2$ ill. $O_2$ molekulák

molekulapályák körelítés

(szeto rend)

(~~a~~ a módszer elején megállunk, de lehet továbbmenni)

↓  
konfig.  
ka.



szeto rend

így kerülnek

ki a mol. pályákba (szeto rend)

$\pi_u 2p$   
 $\sigma_g 2p$  } energiája megfordult

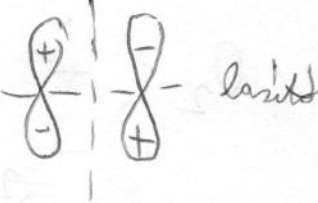
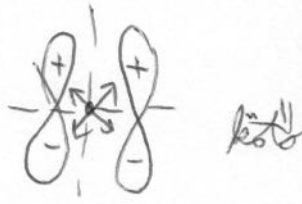
az atomtárolás fr.-ben

ungerade

$\pi_u$

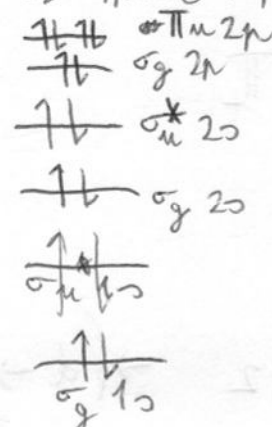
gerade

$\pi_g^*$

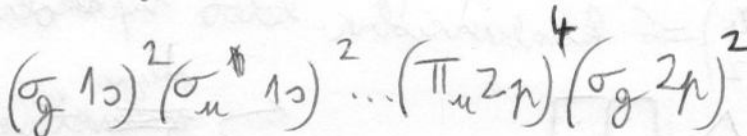


→  $N_2$ -nél,  $O_2$ -nél ez meg is fordul, de

ez mind 1, mert mindkettő pont be lesz töltve

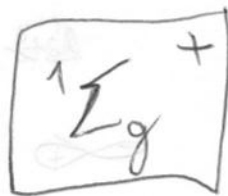


⇒ konfiguráció:

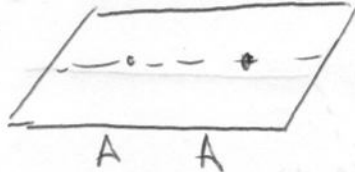


↓  
Mi lesz a ~~sokelés~~ m. <sup>szó</sup>jelölése?

- tengelyre vett vetület  $\sigma \rightarrow 0$ ,  $\pi \begin{matrix} \nearrow + \\ \searrow - \end{matrix}$  de ugyanannyi van  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  örvetület  $0 \Rightarrow \Sigma$  (páros számmal van  
 mindegyik betöltve)
- inverzióra az egész nem vált eljelet, mert páros  $n$  van  
 $\Rightarrow$  gerade
- "örvspin"  $\Rightarrow 0$   $\neq$  (singlett)



$N_2$  lapallapota



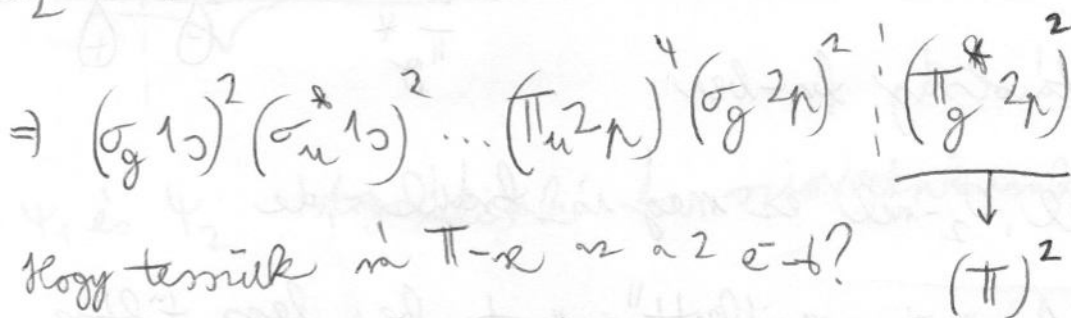
zuerst geben  
sinn. (+)

$\sigma$  <sup>über</sup> ~~rot~~ symmetria  
 $\rightarrow \sigma$  symm

→  $\Pi$  antisimmetrisch, de  
minalegijk pñaron  
van betötte

$O_2$ : +2 ab elektron!

La ves niamt

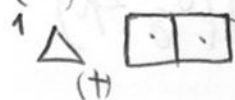


Hogy tessék a  $\pi$ -re  $\approx 2e-1$ ?

$\Lambda: +1 \quad -1$  polynom.  
retül

$$\rightarrow \pi_+, \pi_-$$


$\binom{4}{2} = 6$  kombinasi dan letak <sup>nama</sup> pakoln:



← ~~metrikt~~ <sup>polys</sup> +2 / -2 → (d-) $\Delta$



- 28 -

$\Delta_g$  (2 db)



$$\pi_+(1)\pi_-(2) \oplus \pi_+(2)\pi_-(1)$$



$$\frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$$

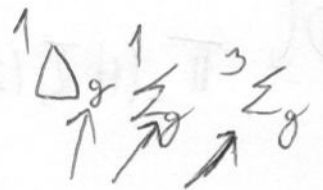
nincs



$$\begin{cases} \alpha_1\alpha_2 \\ \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 \\ \beta_1\beta_2 \end{cases}$$

triplett

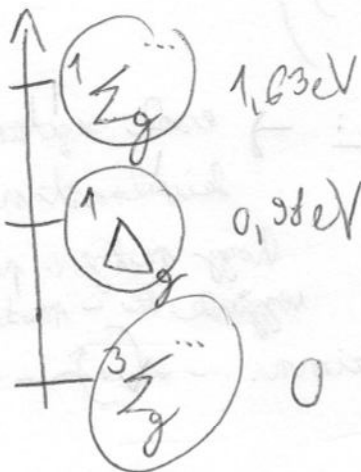
előzől  
nem tudom  
a később



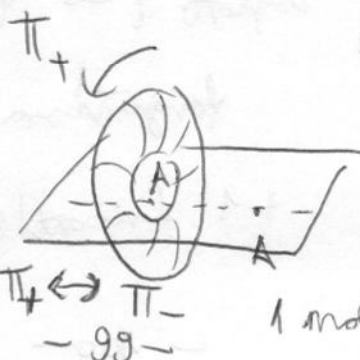
- azonos konfiguráció, de az utolsó  $2e^-$ -t másképp pakolhatjuk fel
- ⇒ Milyen lesz az energiájuk?
- azonos spinű elektronok elkerülik egymást →  
→ a Coulomb-tasz. kisebb lesz (fermi lyuk, atomokhoz  
analóg módon)

$^3\Sigma$  lesz a legkisebb en.-jű

- $^1\Sigma$  és  $^1\Delta$  körül ~~a~~ nagyobb imp. momentumú lesz  
a kisebb en.-jű (mélyebb)



$$^3\Sigma_g < ^1\Delta_g < ^1\Sigma_g$$



- jobb felső sarok ( $\Sigma$ )  
-nál

1 mol. pályára  $\rightarrow$  töltés  $e^-$  esetén



$$\begin{aligned} & \pi_+(1)\pi_+(2) + \pi_+(2)\pi_-(1) \\ \Downarrow \\ & \pi_-(1)\pi_+(2) + \pi_-(2)\pi_+(1) \\ \Rightarrow & \boxed{{}^1\Sigma_g^+} \end{aligned}$$

${}^1\Sigma_g$  ismeretlen  
 $\rightarrow$  nem volt eljellel

$$\begin{aligned} & \pi_+(1)\pi_-(2) - \pi_+(2)\pi_-(1) \\ \Downarrow \text{tükr.} \\ \textcircled{-1} \left( \pi_-(1)\pi_+(2) - \pi_-(2)\pi_+(1) \right) \end{aligned}$$

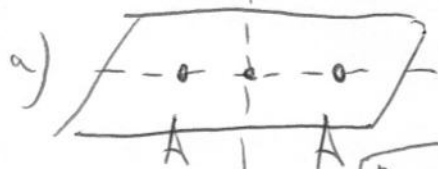
${}^3\Sigma_g$  ismeretlen eljellel  
 volt

$$\boxed{{}^3\Sigma_g^-}$$

$\text{Ar } \text{O}_2$  alapállapota:  $\boxed{{}^3\Sigma_g^-}$ .

Lesz egy 1-es eredő spin  $\rightarrow$  paramágneses az  $\text{O}_2$   
 mágness mérésről (ESR)  
 $(\rightarrow$  a levegő beszavashat ( $\text{O}_2$  igen,  $\text{N}_2$  nem))

3) 2 atomos molekulák szimmetriacsoportja:  $\rightarrow$  ezek egyének kiválasztani,



2 atomos md.

$$\boxed{D_{\infty h}}$$

csoport ( $\infty$  fősíri szimm.  $\rightarrow$  forgatásra)

+1 horizontális tükk tengely

hogy milyen pályákat vegyük be a modellbe

ind  
 $O_{\infty h}$  ~~alak~~ alakjai:

$1D \rightarrow \sigma \Sigma$

$2D \rightarrow \pi, \Delta$

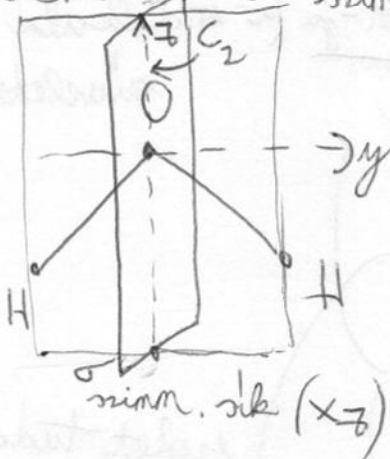
ezek az  $O_{\infty h}$  pont

az irreducibilis  
 alakok

$\rightarrow \Sigma_g^+$   
 $\rightarrow \Sigma_g^-$   
 $\vdots$

b) Egyéb molekulák  $\sigma$  szim. ik (yz)

pl.  $H_2O$



$E$   $C_2$   $\sigma$   $\sigma$   
 egyéj elem  $490^\circ$  forgatás  $2$  szim. síkra tükr  
 $z-x$

} ezek az szim. ~~alakok~~ műveletek  
 $\Rightarrow C_{2v}$  csoport

karaktértábla

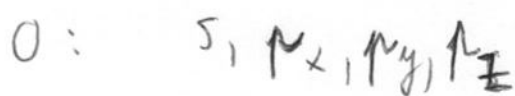
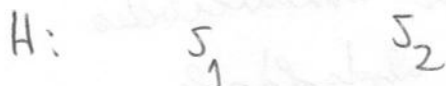
$\Rightarrow C_{2v}$

|       | $E$ | $C_2$ | $\sigma$ | $\sigma'$ |
|-------|-----|-------|----------|-----------|
| $A_1$ | 1   | 1     | 1        | 1         |
| $A_2$ | 1   | 1     | -1       | -1        |
| $B_1$ | 1   | -1    | 1        | -1        |
| $B_2$ | 1   | -1    | -1       | 1         |

$\rightarrow$  skálár  
 alr.

ahány db konjugált  
 elemestény, annyi  
 nyírt db (függellen)  
 ind. alakok

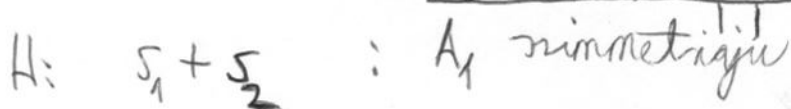
$\uparrow$   
 itt csak 10 alr. van!  
 -101-



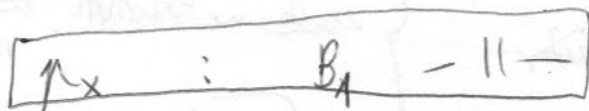
al'palyotok

$\Rightarrow$  elől kell kikérni a mol. hányakat

atompälysimon-ja (a molekulaarim.  
A<sub>1</sub> simmetriaju müteteise)

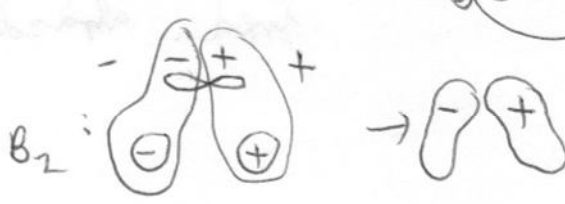
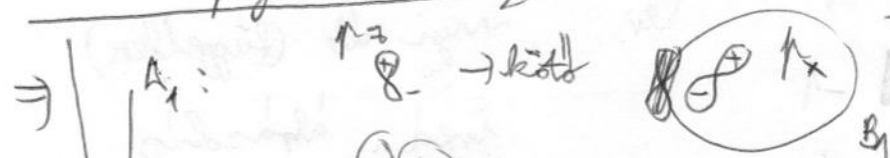
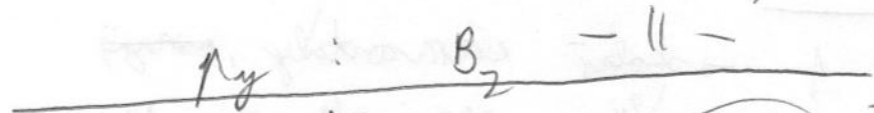


szekes tudom keverni

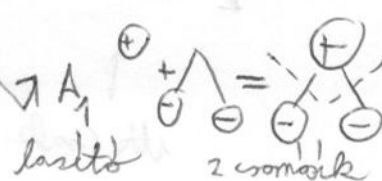


→ esb nem tudom beírni  
a táblázat (nincs más  
B<sub>1</sub> szám. - jén)

( $\kappa_2$ -x eljélet  
vált,  $\sigma$ -x  
eljélet vált)  $\uparrow$  kar. tábla


$$k \approx 11$$

lasito 4 comosik



Energja