Rydberg

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

$$R = \frac{m_{red}}{m_e} \cdot R_\infty \qquad R_\infty = 1{,}09\,373\,156\,8525(73) \cdot 10^7\ m^{-1}$$

↑ (2002-es eredmény)

$$h c \cdot R_\infty = 2{,}179\,908 \cdot 10^{-18}\ J$$
$$= 13{,}605\,6923(12)\ eV$$

↓ energiaegység: rydberg

$= 1\ Ry$

számolás:
$$E_n = -Z^2 \cdot \underbrace{\frac{m_e e^4}{2 h^2 (4\pi\varepsilon_0)^2}}_{hcR_\infty} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} Z^2 \cdot m_e c^2 \cdot \alpha^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137{,}036\ldots}$$

Atomi egység (a. u.)

$h = 1$, $e = 1$, $m_e = 1$ és $4\pi\varepsilon_0 = 1$

$\Rightarrow$ $c = 137{,}036$ a. u.

Bohr-pályák sugara: $r = \frac{1}{Z} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2} \cdot n^2$

↓ 1. a. u. = 52,9177 pm
bohr ($\approx 0{,}5$ Å)

H-atom energiája:

$-h c R_\infty = -\frac{1}{2}$ a. u.

hartree

Egzakt numerikus módszer:

x tengely → 100 pont

10^6 pont / e^-

$CH_4 \rightarrow 10\, e^- \rightarrow 10^{60}$ pontban kell a hullámfv. értéke

1 Å-ként 1 pont → 10^{60} Å^3 $= 10^{30}$ m^3

(Föld térfogata ~ 10^{20} m^3)

⇒ Közelíteni kell:

I. Perturbációszámítás $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{K}$

II. Variációszámítás $\hat{H}: \Psi_0, \Psi_1, \ldots$

$$E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq E_0$$

Eckart-egyenlőtlenség

$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ $\quad \Psi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i$

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

$S = \langle\Psi_0|\Psi\rangle = c_0$

↑

átfedési integrál

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 \cdot E_i = \underbrace{|c_0|^2}_{|S|^2} \cdot E_0 + \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 \cdot \underset{E_1}{\underset{\uparrow}{E_i}} \geq$$

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

$$\geq |S|^2 \cdot E_0 + \underbrace{\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2}_{1-|c_0|^2} \cdot E_1$$

$$E \geq |S|^2 \cdot E_0 + \left(1-|S|^2\right) E_1$$

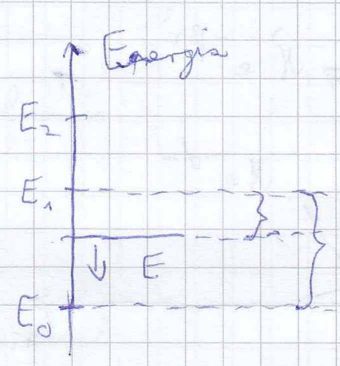
$$|S|^2 \cdot (E_1 - E_0) \geq E_1 - E$$

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

$E_1 \neq E_0$ alapállapot nem degenerált

$E \to E_0$

$|S| \to 1$



Példa: H-atom

1) $\Psi = N \cdot e^{-\alpha r}$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = N^2 \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \underbrace{dr \cdot r^2 \cdot e^{-2\alpha r}}_{\frac{1}{4}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} e^{-2\alpha r}} \overset{\text{Hf.}}{=} \dots = N^2 \cdot \frac{\pi}{\alpha^3} \overset{!}{=} 1$$

$$N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r} \quad \text{(atomi egységekben)}$$

$$\langle\psi| -\frac{1}{r} |\psi\rangle = \ldots = -\alpha$$

$$\langle\psi| -\frac{1}{2}\Delta |\psi\rangle = \ldots = \frac{\alpha^2}{2}$$

$$E = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha$$

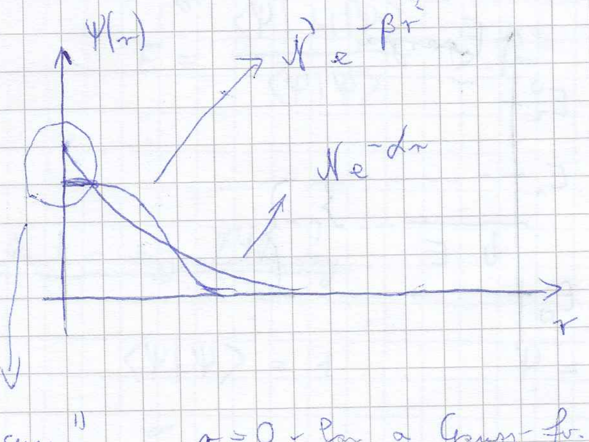
$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha = 1 \Rightarrow E = -\frac{1}{2}$$

2) $\psi = N \cdot e^{-\beta r^2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{c}}$$

Hf

$$E = -\frac{4}{3\pi} = -0{,}424$$



„cusp" $r = 0$-ban a Gauss-fv. vízszintes érintővel indul

$r = \infty$-ben rossz a lecsengés

→ kompromisszum: exponenciális fv.-t néhány Gauss-fv. lineáris kombinációjával közelítik

Miért jó a Gauss-bázis? Integrálok analitikusan kiszámolhatók

$$E = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$ variáljuk

$$0 = \delta E = \frac{\delta\left(\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\right)\langle\psi|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\,\delta\langle\psi|\psi\rangle}{\left(\langle\psi|\psi\rangle\right)^2} =$$

$$= \frac{\langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle\langle\delta\psi|\psi\rangle}{\left(\langle\psi|\psi\rangle\right)^2} + c.c. \qquad /\cdot\langle\psi|\psi\rangle$$

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

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

<u>Ritz-féle variációszámítás: lineáris</u>

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i |\varphi_i\rangle$$

↑ variációs paraméterek

$$|\delta\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} \delta c_j |\varphi_j\rangle \qquad \delta c_j \sim \delta_{jk}$$

$$0 = \langle\varphi_k|\hat{H} - E|\sum_i c_i|\varphi_i\rangle$$

$$0 = \sum_i \underbrace{\langle\varphi_k|\hat{H}|\varphi_i\rangle}_{H_{ki}}\cdot c_i - E\cdot\sum_i \underbrace{\langle\varphi_k|\varphi_i\rangle}_{S_{ki}}\cdot c_i$$

S_{ki} → átfedési mátrixelem

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

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

Viriáltétel

(I.)

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i r_i p_i\right) = \sum_i \dot{r}_i p_i + \sum_i r_i \dot{p}_i =$$

klasszikus

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

$$H = K + V$$

$$= \underbrace{\sum_i \frac{\partial K}{\partial p_i} p_i}_{2K} - \underbrace{\sum_i \frac{\partial V}{\partial r_i} \cdot r_i}_{\alpha \cdot V}$$

homogén függvényekre Euler-összefüggés

$\overline{(\ldots)} \rightarrow$ időátlag

$$0 = \overline{\frac{d}{dt}\left(\sum_i r_i p_i\right)} = 2 \cdot \overline{K} - \alpha \cdot \overline{V} \Rightarrow \boxed{2\overline{K} = \alpha \cdot \overline{V}}$$

ha $\sum_i r_i p_i$ korlátos

$\Rightarrow$ ha $\alpha = -1$ $\quad \overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{V}$

(II) kvantumos bizonyítás

$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$|\Psi\rangle$ stac. állapot

$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$

$$0 = \frac{d}{dt}\left(\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle\right) = \langle\Psi| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}]|\Psi\rangle$$

miért 0?

$\langle\Psi|\hat{H}\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\Psi|E\hat{A}|\Psi\rangle$

$\langle\Psi|\hat{A}\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{A}E|\Psi\rangle$

mindkettő $= E\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$

$$\hat{A} = \sum_i \hat{r}_i \hat{p}_i \xrightarrow{\text{átindexeljük}} \hat{A} = \sum_{i=1}^{3N} \hat{x}_i \cdot \hat{p}_i$$

$$[\hat{H}, \hat{x}_i \hat{p}_i] = [\hat{H}, \hat{x}_i]\hat{p}_i + \hat{x}_i[\hat{H}, \hat{p}_i] =$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$$

$$= [\hat{K}, \hat{x}_i]\hat{p}_i + \hat{x}_i[\hat{V}, \hat{p}_i] =$$

$$[\hat{p}_i, \hat{x}_j] = -i\hbar \cdot \delta_{ij}$$

$$[\hat{p}_i^2, \hat{x}_i] = \underbrace{[\hat{p}_i, \hat{x}_i]}_{-i\hbar} \cdot \hat{p}_i + \hat{p}_i \underbrace{[\hat{p}_i, \hat{x}_i]}_{-i\hbar} = -i\hbar \cdot \underbrace{2 \cdot \hat{p}_i}_{\frac{\partial}{\partial \hat{p}_i}(\hat{p}_i^2)}$$

$$[\hat{V}, \hat{p}_i] = i\hbar \cdot \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{x}_i}$$

$$= -i\hbar \frac{\partial \hat{K}}{\partial \hat{p}_i} \cdot \hat{p}_i + i\hbar\, \hat{x}_i \cdot \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{x}_i}$$

$$\left[\hat{H}, \sum_i \hat{x}_i \hat{p}_i\right] = -i\hbar\left[\underbrace{\sum_i \frac{\partial \hat{K}}{\partial \hat{p}_i} \cdot \hat{p}_i}_{2\hat{K}} - \underbrace{\sum_i \hat{x}_i \cdot \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{x}_i}}_{\alpha \cdot \hat{V}}\right]$$

$$0 = \langle\Psi| \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{A}]|\Psi\rangle = 2\underbrace{\langle\Psi|\hat{K}|\Psi\rangle}_{\langle\hat{K}\rangle} - \alpha\cdot\underbrace{\langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle}_{\langle\hat{V}\rangle}$$

$$\boxed{2\cdot\langle\hat{K}\rangle = \alpha\cdot\langle\hat{V}\rangle}$$

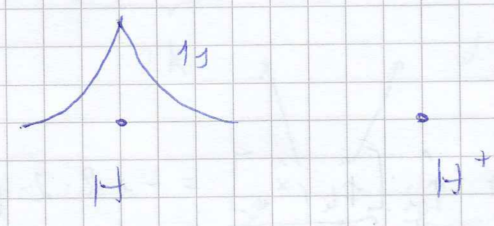
ha $\alpha = -1 \Longrightarrow \langle\hat{K}\rangle = -\frac{1}{2}\langle\hat{V}\rangle$

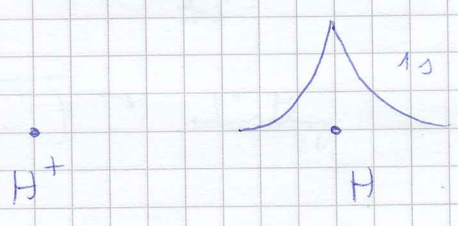
$$E = \langle\hat{H}\rangle = \langle\hat{K}+\hat{V}\rangle = \frac{1}{2}\langle\hat{V}\rangle = -\langle\hat{K}\rangle$$

kötés kialakulása: E csökken

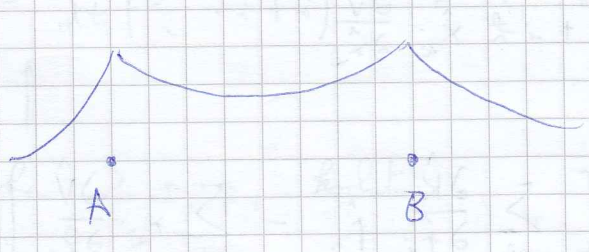
$\langle\hat{V}\rangle$ csökken

$\langle\hat{K}\rangle$ nő





$\rightarrow e^{-\lambda r}$



$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(A) + 1s(B)\right)$

He (Z = 2)

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_2}}^{\hat{H}_0} + \frac{1}{r_{1,2}}$$

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0 \Psi_0 \qquad \text{perturbációszámítás}$$

$$\Psi_0(1,2) = \underbrace{\varphi(r_1)\,\varphi(r_2)}_{\text{térbeli hullámfv}} \cdot \underbrace{\frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}}_{\text{spinhullámfv}} \longrightarrow \text{Pauli-elv} \checkmark$$

$$\varphi(r) = 1s_Z(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Z \cdot r}$$

$$E_0^{(0)} = 2 \cdot \left(-Z^2 + \frac{Z^2}{2}\right) = -Z^2 = -4 \text{ a.u.}$$

($-Z^2$: potenciális; $\frac{Z^2}{2}$: kinetikus)

kísérleti eredmény: $-2{,}9033$ a.u. $=$

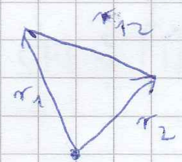
$= -78{,}98$ eV

energiakorrekció:

$$E_0^{(1)} = \langle\Psi|\frac{1}{r_{1,2}}|\Psi\rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2\, \varphi^*(\underline{r}_1)\,\varphi^*(\underline{r}_2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\varphi(\underline{r}_1)\,\varphi(\underline{r}_2)$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2\, \underbrace{|\varphi(\underline{r}_1)|^2}_{\rho(\underline{r}_1)} \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \underbrace{|\varphi(\underline{r}_2)|^2}_{\rho(\underline{r}_2)} = \mathcal{J}$$

Coulomb-integrál



$$I = \int_{r_1<r_2} \ldots + \int_{r_2<r_1} \ldots$$

felbontjuk az integrált, a két rész egyenlő

$$I = 2\cdot\int d^3r_1\, \rho(r_1) \int_{r_2<r_1} d^3r_2 \cdot \frac{1}{r_{12}}\, \rho(r_2)$$

$\downarrow$

rögzített r_1 mellett r_1 sugarú gömbre integrálunk

gömbszimmetrikus töltéseloszlás $\Rightarrow$ a teljes töltés beírható az origóba

$$\Rightarrow \int_{r_2<r_1} d^3r_2 \cdot \frac{1}{r_{12}}\, \rho(r_2) = \frac{1}{r_1}\int_{r_2<r_1} d^3r_2\, \rho(r_2)$$

$$I = 2\cdot \int_0^\infty dr_1\, 4\pi r_1^2\, \rho(r_1)\cdot\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} dr_2 \cdot 4\pi r_2^2 \cdot \rho(r_2)$$

$$I = \frac{Z^6}{\pi^2}\cdot 32\cdot\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \cdot r_1^2 \cdot e^{-2Zr_1}\cdot\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} dr_2 \cdot \underbrace{r_2^2\cdot e^{-2Zr_2}}_{\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\left(e^{-\alpha r}\right)}$$

$$\alpha = 2Z$$

$\downarrow$

$$\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\left(\frac{1-e^{-\alpha r}}{\alpha}\right)$$

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

$$J = \frac{5}{8} Z$$ (egyszerű számolás után)

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8} Z = -4 + \frac{5}{4} = -2{,}75 \text{ a.u.}$$

($-74{,}8$ eV)

kísérleti: -2.9033 a.u

($-78{,}98$ eV)

4 eV különbség → baj

$$\left| \frac{E_0^{(1)}}{E_0^{(0)}} \right| = \frac{5}{16}$$ nem túl kicsi a sorfejtési paraméter

perturbációszámítás helyett variációszámítás!

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

U_{eff} ↓ effektív potenciál

másik e^- taszító hatását írja le

$$J = 2 \cdot \langle 1S_{(Z)} | U_{eff}(r) | 1S_{(Z)} \rangle$$

↑ 2db e^-

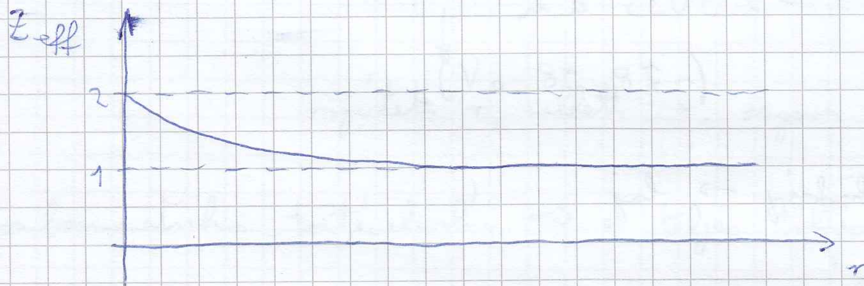
$$-\frac{Z}{r} + V_{eff}(r) = -\frac{Z_{eff}(r)}{r}$$

$-\frac{Z}{r}$ → mag vonzó hatása

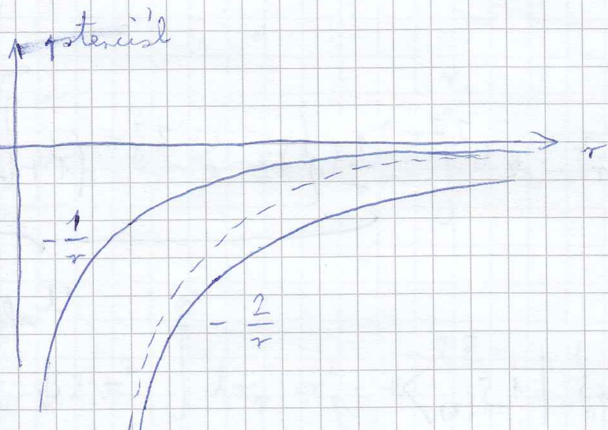
$V_{eff}(r)$ → másik e^- taszító hatása

$Z_{eff}(r)$ ← effektív rendszám

$$Z_{eff}(r) = Z - 1 + e^{-2Zr}\left(1 + 2Zr + 2Z^2r^2\right)$$



az egyik elektron leárnyékolja az atommag töltését a másik elektron számára



$$\Psi(r_1, r_2) = 1s_\rho(r_1)\cdot 1s_\rho(r_2) = \frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho(r_1+r_2)}$$

$1 < \rho < 2$ variációs paraméter

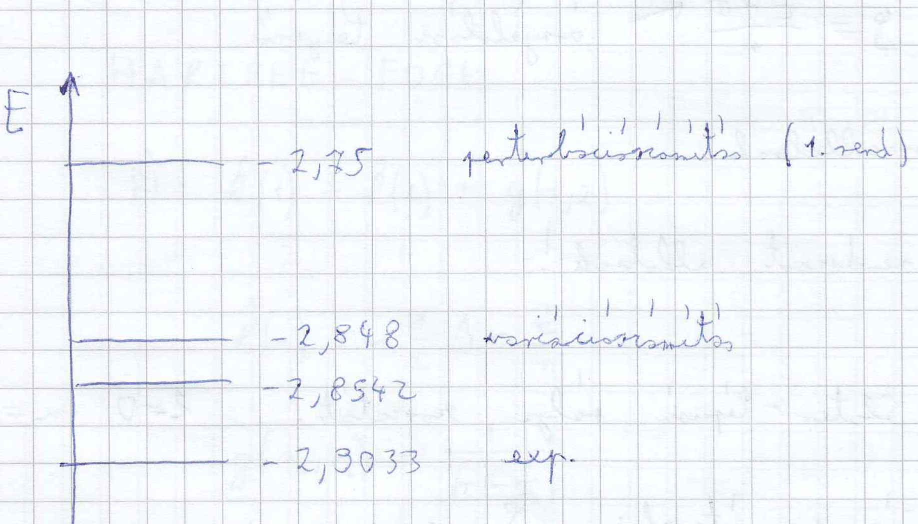
$$E(\rho) = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = 2\cdot\left(\frac{1}{2}\rho^2 - Z\cdot\rho\right) + \frac{5}{8}\rho$$

- $\frac{1}{2}\rho^2$: kinetikus energia
- $-Z\cdot\rho$: mag terében mozgó e^--ok potenciális energiája
- $\frac{5}{8}\rho$: e^--ok kölcsönhatási energiája

$$E(\rho) = \rho^2 - 4\rho + \frac{5}{8}\rho$$

$$0 = \left.\frac{dE}{d\rho}\right|_{\rho^*} = 2\cdot\rho - 4 + \frac{5}{8} \Rightarrow \rho^* = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} = 1{,}6875$$

$$E^* = -\rho^{*2} = -2{,}848 \text{ a.u.}$$



• H-szerű hullámfv.

$$\phi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = N_{nl}\left(\frac{2Zr}{n}\right)^{l} \cdot L^{2l+1}_{n+l}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \cdot e^{-\frac{Z}{n}r} \cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

N_{nl} ← normálás

$\left(\frac{2Zr}{n}\right)^{l}$ ← $l \neq 0$ esetén nem tartózkodhat a mag helyén (mert van perdülete)

L^{2l+1}_{n+l} ← Laguerre-polinom (oszcilláció)

$e^{-\frac{Z}{n}r}$ ← exponenciális lecsengés

Y_{lm} ← gömbfv.

nem alkotnak teljes rendszert, mert ezek csak a kötött állapotok

• Slater-pályák STO (Slater type orbital)

$$S_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = A_n \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r}\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$A_n = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} \cdot \left[(2n)!\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\zeta = \frac{Z-\sigma}{n}$$ ← árnyékolási tényező

nem oszcillálnak

teljes rendszert alkotnak!

Vegyük két Slater-típusú pálya szorzatát. $l=0$ $m=0$

variációs paraméterek: ζ, n

ζ ← árnyékolás

n → „elengedjük"

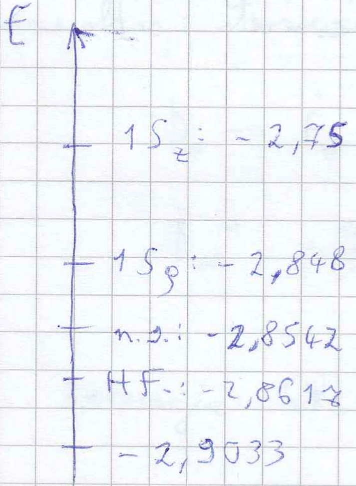
eredmény: $\xi = 1,61162$
$r = 0,355$ $\Bigg\} \longrightarrow E = -2,8542$

következő lépés: $\Psi = \phi(r_1)\,\phi(r_2)$

$\downarrow$ HARTREE – FOCK

tetszőleges fv.

$\hookrightarrow$ eredménye: $-2,8617$



$$\Psi(1,2) = \phi(r_1)\,\phi(r_2) \qquad \phi = ?$$

HARTREE – FOCK

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

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

$$g(r_1, r_2) = \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min \qquad \langle \phi | \phi \rangle = 1$$

$$\langle \phi(1)\,\phi(2) \,|\, \hat{h}(r_1) \,|\, \phi(1)\,\phi(2) \rangle = \langle \phi(1) | \hat{h}(1) | \phi(1) \rangle \underbrace{\langle \phi(2) | \phi(2) \rangle}_{1}$$

$$= \langle \phi | \hat{h} | \phi \rangle \longrightarrow \int d^3r \; \phi^*(r)\, \hat{h}\, \phi(r)$$

↓

Z-es részecske járuléka egyforma

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

$$\delta \langle \phi | \hat{h} | \phi \rangle \longrightarrow \underline{\langle \delta\phi | \hat{h} | \phi \rangle} + \underbrace{\langle \phi | \hat{h} | \delta\phi \rangle}_{c.c.}$$

$$\int d^3r \; \delta\phi^*(r)\, \hat{h}\, \phi(r)$$

$$= 2 \int d^3r \; \delta\phi^*(r) \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \right) \phi(r) +$$

(2 részecske)

$$+ \; 2 \int d^3r \int d^3r' \; \delta\phi^*(r)\, \phi^*(r')\, \frac{1}{|r - r'|}\, \phi(r)\, \phi(r') \; + c.c.$$

↑

$\phi^*(r)$ és $\phi^*(r')$ variálása egyformát ad

Lagrange-multiplikátor $\quad - 2E \left(\int d^3r \; \delta\phi^*(r)\, \phi(r) \; + c.c. \right)$

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

$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J}$ FOCK-OPERÁTOR

$\hat{F}\phi = E\cdot\phi$ kvázi-sajátérték-egyenlet (1 részecskés)

Miért kvázi?

$$\hat{J} = \int d^3r' \frac{|\phi(r')|^2}{|r - r'|}$$ függ ϕ-től

↓

másik e által keltett Coulomb-potenciál

megoldás: iterációval

$$\phi_0 \to \hat{F}_0 \to \phi_1 \to \hat{F}_1 \to \phi_2 \to \dots$$

„ϕ_∞" self consistent field SCF

összenergia: $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \dots = 2E \to -2{,}8617$

$$\Psi(1,2) = \phi(r_1)\,\phi(r_2)$$

$|\Psi|^2$ akkor maximális, mikor $|\phi(r_1)|^2$ és $|\phi(r_2)|^2$ is maximális

→ 2 é azonos helyen van ilyenkor

↓

de ezt nem szeretik a Coulomb-taszítás miatt

↓

$|r_1 - r_2|$-től függ

MEAN FIELD elmélet

a kölcsönhatást átlagosan veszi figyelembe

$$E = E_{HF} + \Delta E_{kor}$$

↳ korrelációs energia

↓

nemrelativisztikus

Schrödinger-egyenlet egzakt megoldása

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

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi(r_1)\alpha_1 & \phi(r_1)\beta_1 \\ \phi(r_2)\alpha_2 & \phi(r_2)\beta_2 \end{vmatrix}$$

Slater-determináns

<u>Korrelációs módszerek</u>

a) 1, Hylleraas (1930) $\quad r_i = |\underline{r}_i| \quad i = 1,2$

$$s = r_1 + r_2 \qquad t = r_1 - r_2 \qquad u = r_{12} = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$$

$$\phi(s,t,u) = e^{-\xi s}\left[1 + f(s,t,u)\right]$$

$$\hookrightarrow \sum_{l,m,n} c_{lmn} \cdot s^l \cdot t^m \cdot u^n$$

$$e^{-\xi(r_1+r_2)}\left(1 + c_1 \cdot u + c_2 \cdot t^2 + c_3 \cdot s + c_4 \cdot s^2 + c_5 \cdot u^2 + \ldots\right)$$

$$\longrightarrow -2,90324$$

2) PEKERIS (P.R. 1958)

perimetrikus koord.

$$u = \varepsilon\left(r_2 + r_{12} - r_1\right) \qquad \varepsilon = \sqrt{-E}$$

$$v = \varepsilon\left(r_1 + r_{12} - r_2\right) \qquad 0 \le u, v, w < \infty$$

$$w = 2\varepsilon\left(r_1 + r_2 - r_{12}\right)$$

miért jobb 1)-nél? s, t, u az előbb nem volt független

Δ - egyenlőtlenségek

most: u, v, w független

$$\Psi = e^{-\frac{1}{2}(u+v+w)} \cdot F(u, v, w)$$

$$u+v+w = 2\varepsilon(r_1 + r_2)$$

Laguerre-polinomok

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

⇓

A_{lmn}-re rekurzió

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

$$E_{egzakt} = -2{,}903724375$$

alacsonyabb a kísérleti értéknél!

↓

miért?
- relativisztikus
- sugárzási
- magmozgási

} korrekciók

$E_{kin, mag} = +4 \cdot 10^{-4}$ a.u.

$E_{korr, rel} = -10^{-5}$ a.u.

b) Configurational Interaction (CI)

$\rightarrow \quad \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s_{\varrho}(1) \cdot 1s_{\varrho'}(2) + 1s_{\varrho'}(1)\, 1s_{\varrho}(2)\right)$

$\varrho = 1{,}188530$ $\qquad (\bar{\varrho} = 1{,}6803)$

$\varrho' = 2{,}173171$

$E = -2{,}8757$

$\rightarrow \quad \Psi(1,2) = \Phi(r_1)\,\Phi'(r_2) + \Phi'(r_1)\,\Phi(r_2)$

$E = -2{,}8790$

S limit: 0 impulzusmoment

$\rightarrow \quad 1s \cdot 1s' + (2p)^2 + (3d)^2 + (4f)^2$

szögfüggő rész

$E = -2{,}8974$

He gerjesztett állapota

a, b térbeli hullámfv.-ek

$\Psi_1 = a(r_1)\, b(r_2) \quad \Psi_2 = b(r_1)\, a(r_2)$ degenerált

$\underline{\underline{H}}\, \underline{c} = E \cdot \underline{\underline{S}}\, \underline{c}$ $\quad \underline{\underline{S}} \rightarrow$ átfedési mátrix

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1}}_{h_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_2}}_{h_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E \cdot S_{11} & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{21} - E \cdot S_{21} & H_{22} - E \cdot S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$S_{11} = \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = 1$

$S_{22} = \langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle = 1$

a, b 1-re normált

$S_{12} = 0 \quad S_{21} = 0$ $\quad$ a, b ortogonális

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{11} = \int a^*(r_1)\, b^*(r_2) \left(h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) a(r_1)\, b(r_2)\, d^3r_1\, d^3r_2 =$$

$$= E_a + E_b + \underbrace{\int |a(r_1)|^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot |b(r_2)|^2\, d^3r_1\, d^3r_2}_{J}$$

Coulomb-kölcsönhatás

$$H_{22} = H_{11}$$

$$H_{12} = H_{21} = \int a^*(1)\, b^*(2) \left(h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) b(1)\, a(2)\, d^3r_1\, d^3r_2$$

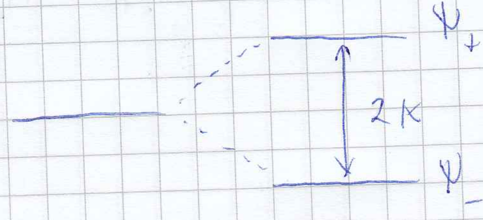
$$= (E_a + E_b) \cdot 0 + \underbrace{\int \frac{a^*(1)\, b(1)\, b^*(2)\, a(2)}{r_{12}}\, d^3r_1\, d^3r_2}_{K}$$

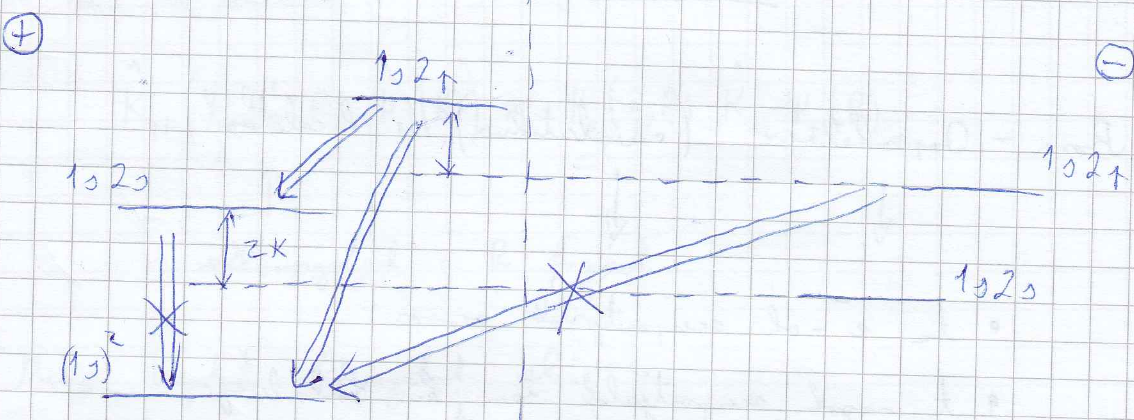
kicserélődési kölcsönhatás

$$\begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = E_a + E_b + J \pm K$$

$$\Psi_\pm(1,2) = \frac{a(1)\, b(2) \pm b(1)\, a(2)}{\sqrt{2}}$$





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

szinglett

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

triplett

$1s2s \not\Longrightarrow (1s)^2$

tiltott átmenet: paritássértő

dipólmomentum vektor átmeneti eleme azonos paritású állapotok között 0

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

(HF) nem írható fel egy Slater-determinánssal

akkor hogy írható fel?

Molekulák

Born – Oppenheimer (adiabatikus) közelítés

- t_e e⁻-ok szempontjából mozog
- t magok szempontjából igen kis különbség (egy)

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

$\{R_\alpha\}$, $\{r_i\}$

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{n_N} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha}_{\hat{K}_N} + \overbrace{\underbrace{\sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i}_{\hat{K}_e} + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}}^{\hat{H}_e}$$

$$V_{ee} = \sum_{i<j} e^2 \cdot \frac{1}{r_{ij}}$$

$$V_{eN} = -\sum_\alpha \sum_i e^2 \cdot \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \qquad V_{NN} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R)\, \Psi_N(R)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e(R, r) = E(R)\, \Psi_e(R, r) \qquad \text{e}^- \text{– probléma}$$

$$\underbrace{\left(\hat{K}_N + E(R)\right)}_{\hat{H}_N} \Psi_N(R) = \varepsilon \cdot \Psi_N(R) \qquad \text{mag – probléma}$$

Hol van a közelítés?

$$\hat{K}_N\left(\Psi_e(r,R)\,\Psi_N(R)\right) \approx \Psi_e(r,R)\,\hat{K}_N\,\Psi_N(R)$$

$\uparrow$ elhanyagoljuk a R függést

Milyen tagokat hanyagolunk el?

$$B = \sum_\alpha\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right)\Delta_\alpha\Psi_e(r,R)\,\Psi_N(R) + 2\sum_\alpha\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right)\nabla_\alpha\Psi_e(r,R)\,\nabla_\alpha\Psi_N(R)$$

$$\hat{H}\,\Psi_e\Psi_N = B + \Psi_e\hat{K}_N\Psi_N + \underbrace{\Psi_N\hat{K}_e\Psi_e + \Psi_N\hat{V}\Psi_e}_{\Psi_N\underbrace{\left(\hat{H}_e\Psi_e\right)}_{E(R)\Psi_e}} =$$

$$V = V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}$$

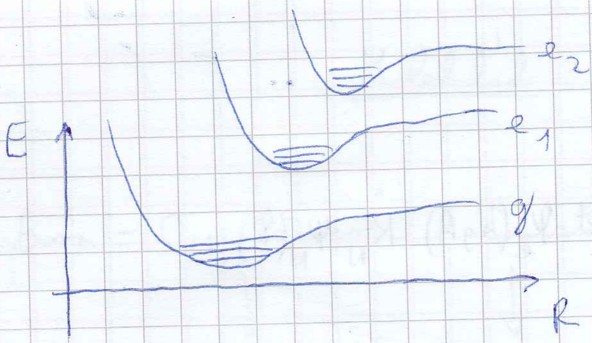
$$= B + \underbrace{\Psi_e\left(\hat{K}_N + E(R)\right)\Psi_N}_{\hat{H}_N\Psi_N = \varepsilon\cdot\Psi_N}$$

a) $B \approx 0 \longrightarrow$ Born–Oppenheimer közelítés

b) Ψ_e megvan $\longrightarrow$ B-t kiintegráljuk az elektronokra $\;/\int \Psi_e^* \cdot B\, d^3r$

$\Rightarrow$ benne marad Ψ_N és korrekciós tagot kapunk a mag egyenletében

adiabatikus közelítés

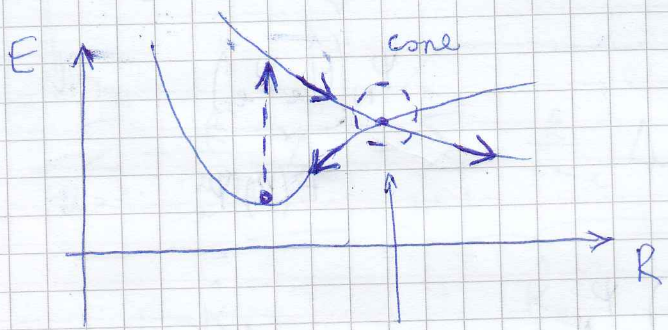


el. 1–10 eV

rezgés 0,1–1 eV

forgás 0,001–0,01 eV

Bej. fn.: e^- gerjesztési energia összemérhetővé válik a rezgéssel



kónikus interszekció

elromlik a Born–Oppenheimer

Coulomb-lyuk: két e^- taszítja egymást $\Rightarrow$ elkerülik egymást

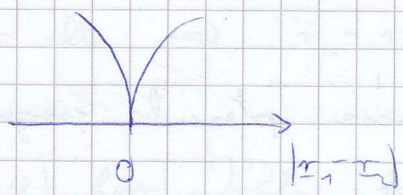
korrelációs effektus, dinamikus

Fermi-lyuk: statikus effektus

Pauli-elv miatt: spin-rész szimmetrikus $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ térbeli hullámfv. antiszimmetrikus

$$\varphi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = -\varphi(\underline{r}_2, \underline{r}_1) \Rightarrow \varphi(\underline{r}_1, \underline{r}_1) = 0$$



$\Rightarrow$ azonos spinű elektronok taszítják egymást $\Rightarrow$ Hund-szabály

Hellmann – Feynman

$$\hat{H}(\lambda) \Rightarrow \hat{H}(\lambda)\,|i, \lambda\rangle = E_i\,|i, \lambda\rangle$$

$$|\Psi_i(\lambda)\rangle \qquad E_i(\lambda) \qquad |\Psi_i(\lambda)\rangle$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right| \hat{H} |\Psi_i\rangle + \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_i \rangle +$$

$$+ \langle \Psi_i | \hat{H} \left| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right| E_i |\Psi_i\rangle + \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_i \rangle +$$

$$+ \langle \Psi_i | E_i \left| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right\rangle =$$

$$= \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_i \rangle + E_i \underbrace{\left(\left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right| \Psi_i \rangle + \langle \Psi_i \left| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right\rangle \right)}$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \underbrace{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}_{1} = 0$$

<u>alkalmazás</u>: Born – Oppenheimer közelítésnél

λ : $\{\underline{R}_\alpha\}$ magkoordináták

e^--ok energiája a magok számára potenciális energiaként jelentkezik

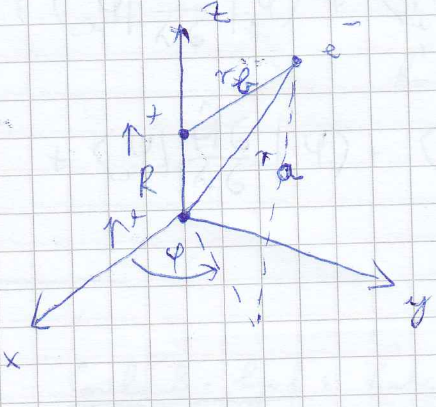
magokra ható erő a pot. energia deriváltja

→ nem kell numerikusan deriválni, a Hellmann – Feynman tétellel lehet analitikusan

⇒ Hellmann – Feynman erők

H_2^+ molekulaion

↳ Born – Oppenheimer közelítésben egzaktul tárgyalható



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

elliptikus koordináták

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R}$$

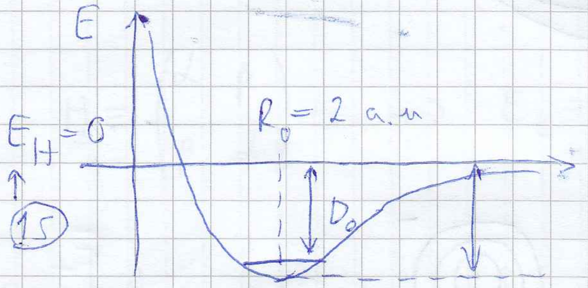
$R \leq r_a + r_b \Rightarrow 1 \leq \mu < \infty$

$|r_a - r_b| \leq R \Rightarrow -1 \leq \nu \leq +1$

μ = áll $\Rightarrow$ $r_a + r_b$ = áll ellipszis - sereg

ν = áll $\Rightarrow$ $r_a - r_b$ = áll hiperbola - sereg

(μ, ν, φ) koordinátákban felírva a probléma szeparálható



$D_e = 0{,}10263$ a.u. $= 2{,}7928$ eV

spektroszkópiai disszociációs energia

rezgés zérusponti energiája $\Rightarrow$ kicsit följebb vagyunk a minimumnál

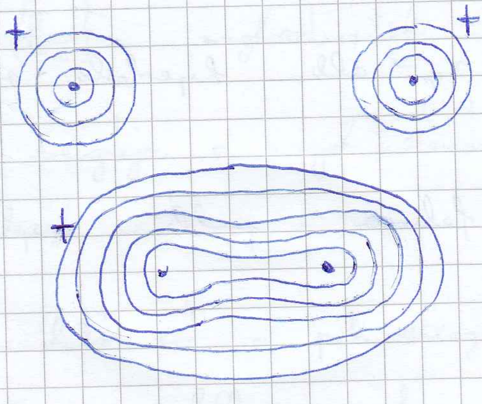
$D_e > D_0 = 0{,}09748$ a.u. $= 2{,}6524$ eV

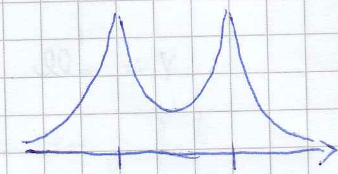
exp: 2,6481 eV → 4 meV hiba

kémiai disszociációs energia

Born - Oppenheimer közelítés miatt

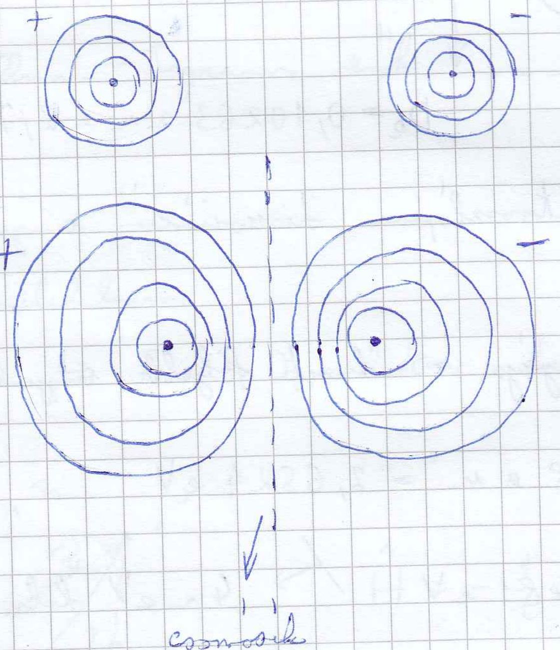
ha a BO közelítésen túllépünk és a 3 test problémát oldjuk meg → D_0-t pontosan egyezik alapállapot





KÖTŐ

gerjesztett állapot



LAZÍTÓ

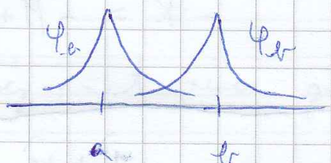
Közelítő eljárások

Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals
(MO) (LCAO)

$$\Psi = c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b$$

$\uparrow$ $1s_a$ $\uparrow$ $1s_b$

$$\boxed{\underline{\underline{H}}\,\underline{c} = E\cdot\underline{\underline{S}}\,\underline{c}}$$ ← kiesik variációszámításból



$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

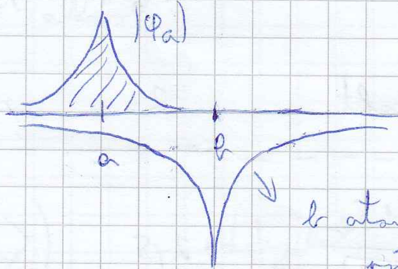
$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ valós

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \implies E_\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$S = \int d^3r\, \varphi_a(r)\, \varphi_b(r) = \ldots = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

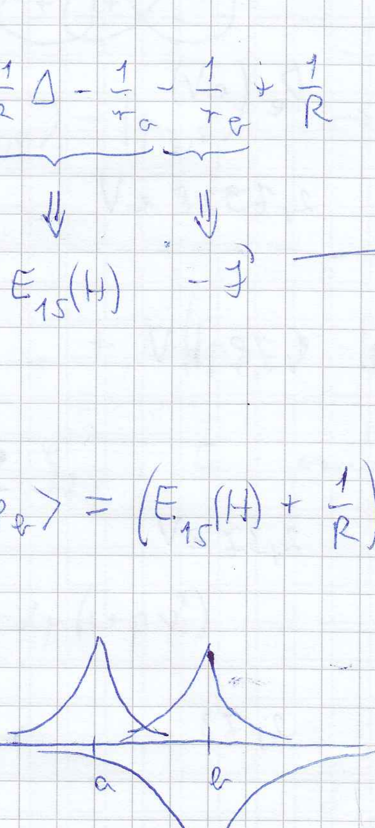
$$\alpha = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \hat{H} | \varphi_b \rangle = E_{1s}(H) - J + \frac{1}{R}$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a}}_{\Downarrow\ E_{1s}(H)} \underbrace{- \frac{1}{r_b}}_{\Downarrow\ -J} + \frac{1}{R}$$



b atom vonzó potenciálja

$$\beta = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle = \left(E_{1s}(H) + \frac{1}{R}\right) S - K$$



két hullámfv. szorzata van a b atom vonzó potenciáljában

→ nincs klasszikus megfelelője, ~ kicserélődési kölcsh.

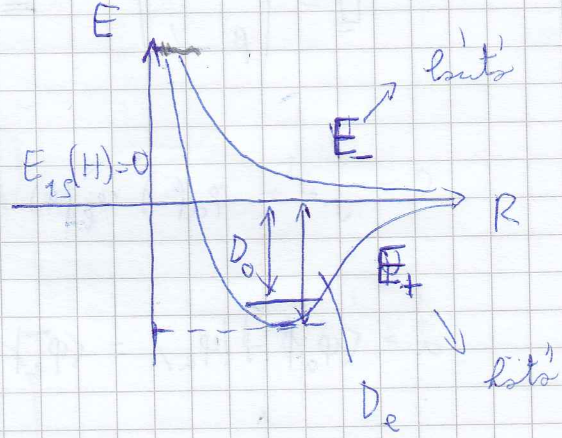
kiintegrálva: $-J' = -\frac{1}{R} + (1+R)\,e^{-2R}$

$$-K' = -(1+R)\,e^{-R}$$

$$E_{\pm} = E_{1s}(H) - \frac{J' \pm K'}{1 \pm S} + \frac{1}{R}$$

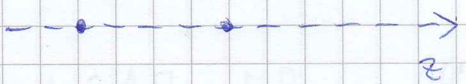
↑ R függvénye

$$\Psi_{\pm} = \frac{\varphi_a \pm \varphi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$



	R_0 (a. u)	D_e (eV)
egzakt	2	2,7928 eV
$\frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1+S)}}$	2,5	1,78 eV
$\frac{1s_{a\varsigma} + 1s_{b\varsigma}}{\sqrt{2(1+S)}}$	2,02	2,37 eV
DICKINSON	2,00	2,73
JAMES	2,00	2,77

$\varsigma = 1,24$ → variációs paraméter, exp. kitevőjét hangolja



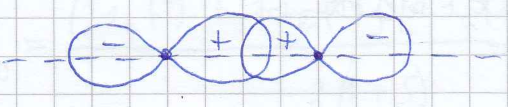
hengerszimmetrikus potenciál

L^2 nem megmaradó mennyiség, mert nincs gömbszimmetria

de z-tengely körüli forgási szimmetria van

$\Rightarrow L_z \to \Lambda$ megmarad

Λ	0,	±1,	±2,	±3, ...
	↓	↓	↓	↓
	σ	π	δ	φ
	(s)	(p)	(d)	(f)



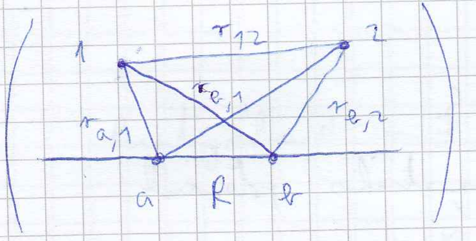
$|p_{z,a}\rangle - |p_{z,b}\rangle \to \sigma$ állapot

DICKINSON:

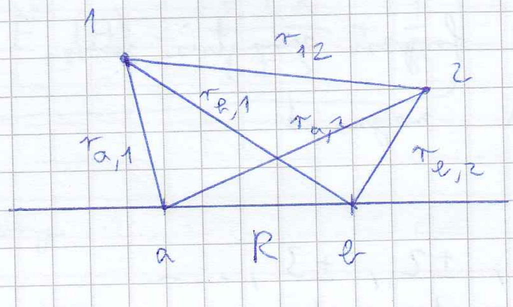
$\ldots + C\cdot\left(|p_{z,a}\rangle - |p_{z,b}\rangle\right)$ az előzőhöz

ξ_{1s}, ξ_{2p}, C variációs paraméterek

JAMES: $e^{-\alpha\mu(1+\beta\nu^2)}$



H_2 molekula



Born–Oppenheimer közelítés

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \qquad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}$$

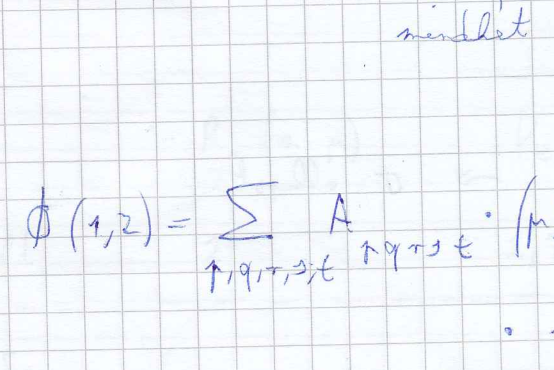
elliptikus koordináták

mindkét elektronra

$$\Phi(1,2) = \sum_{p,q,r,s,t} A_{pqrst} \cdot \left(\mu_1^p \nu_1^q \mu_2^r \nu_2^s + \mu_1^r \nu_1^s \mu_2^p \nu_2^q\right) e^{-\alpha(\mu_1+\mu_2)}$$

$$\cdot\ r_{12}^t \cdot (\ldots\ldots)$$

spin szinglett $\quad \dfrac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$



$R_e = 1,4$ a.u.

$D_e = 4,7467$ eV

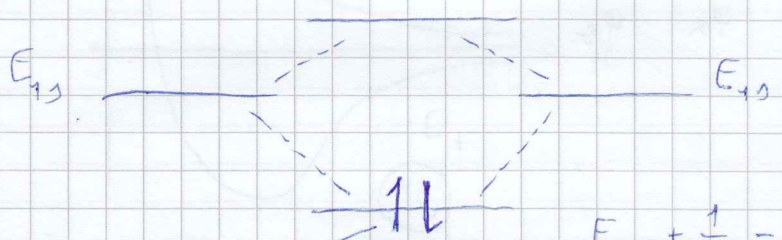
Kísérleti: $D_{exp} = 4,7466$ eV

triplett állapot instabil

① LCAO - MO (Hund - Mulliken - Bloch)

molekulapályák kikeverése

σ* lazító $E_{1s} + \frac{1}{R} + \frac{J' - K'}{1 - S}$



berakjuk az e^--okat → σ kötő $E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{J' + K'}{1 + S}$

$$2 \times \left(E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{J' + K'}{1 + S}\right) + \text{Coulomb-taszítás}$$

$$\Phi_{MO} = \frac{\left[1s_a(1) + 1s_b(1)\right]\left[1s_a(2) + 1s_b(2)\right]}{2(1+S)}$$

$D_e = 2,65$ eV

ζ → exp. lecsengés variációs paraméter

$\zeta = 1,197 \Rightarrow D_{e,\zeta} = 3,49$ eV

HF-limit $\Phi(1,2) = \Phi_{HF}(1)\,\Phi_{HF}(2) \cdot \frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$

$D_{HF} = 3,63$ eV

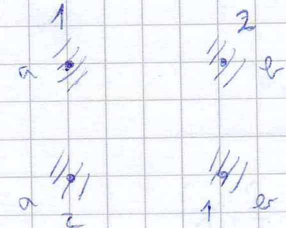
hiányzik a korrelációs energia: $\approx 1,1$ eV

② VEGYÉRTÉK KÖTÉS, VALENCE BOND (kovalens)

(Heitler – London)

$$\phi_{VB} = \frac{1s_a(1)\,1s_b(2) \pm 1s_b(1)\,1s_a(2)}{N} \cdot (\text{spin-rész})$$

($1s_a \to \varphi_a$, $1s_b \to \varphi_b$)



$$\int d^3r_1\, d^3r_2 \left[\varphi_a(r_1)\,\varphi_b(r_2) \pm \varphi_a(r_2)\,\varphi_b(r_1)\right]\left[\varphi_a(r_1)\,\varphi_b(r_2) \pm \varphi_a(r_2)\,\varphi_b(r_1)\right]$$

$$= 2\cdot\left(1 \pm S^2\right)$$

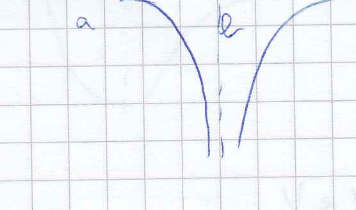
S az atompályák átfedése

$$E = \frac{\langle \phi_{VB} | \hat{H} | \phi_{VB} \rangle}{\langle \phi_{VB} | \phi_{VB} \rangle}$$

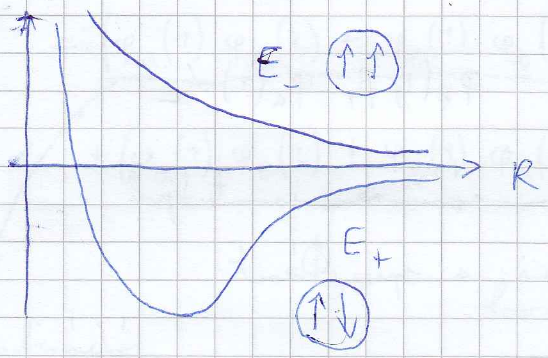
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

integrálva

$$\hookrightarrow \left(2E_{1s} + \frac{1}{R} + \underbrace{J - J'\cdot 2}_{\tilde{J} < 0}\right) + \left(2E_{1s}\, S^2 + \frac{1}{R}\cdot S^2 + \underbrace{K - K'\cdot S\cdot 2}_{\tilde{K} < 0}\right)$$



$$E_{\pm} = \frac{\langle \Phi_{VB} | \hat{H} | \Phi_{VB} \rangle}{\langle \Phi_{VB} | \Phi_{VB} \rangle} = \ldots = 2E_{1s} + \frac{1}{R} + \frac{\tilde{J} \pm \tilde{K}}{1 \pm S^2}$$



$D_e = 3{,}20 \text{ eV}$

$\xi = 1{,}166$ variációs paraméter

↳ $D_e = 3{,}78 \text{ eV}$

jobb, mint a Hartree – Fock !

Hartree – Fock

	$\phi\alpha$	$\phi\beta$
1	$\phi(1)\alpha_1$	$\phi(1)\beta_1$
2	$\phi(2)\alpha_2$	$\phi(2)\beta_2$

Slater – determináns

$$\rightarrow \underbrace{\phi(1)\,\phi(2)}_{\text{térbeli}}\ \underbrace{(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)}_{\text{spin}}$$

VB függvény térbeli része így nem írható föl

	$\varphi_a\alpha$	$\varphi_b\beta$
1	$\varphi_a(1)\alpha_1$	$\varphi_b(1)\beta_1$
2	$\varphi_a(2)\alpha_2$	$\varphi_b(2)\beta_2$

$$\rightarrow \varphi_a(1)\alpha_1 \cdot \varphi_b(2)\beta_2 - \varphi_b(1)\beta_1 \cdot \varphi_a(2)\alpha_2$$

$\varphi_a \neq \varphi_b$ esetén már nem is tudjuk leválasztani a spin-részt

	$\varphi_a\beta$	$\varphi_b\alpha$
1	$\varphi_a(1)\beta(1)$	$\varphi_b(1)\alpha_1$
2	$\varphi_a(2)\beta(2)$	$\varphi_b(2)\alpha_2$

$$\rightarrow \varphi_a(1)\beta_1 \cdot \varphi_b(2)\alpha_2 - \varphi_b(1)\alpha_1 \cdot \varphi_a(2)\beta_2$$

Vonjuk ki a kettőt egymásból!

$$\varphi_a(1)\varphi_b(2)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

$$+ \varphi_b(1)\varphi_a(2)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

$$= (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2))(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

VB hullámfv.

→ két Slater-determináns különbsége

$$\psi_{MO} = \varphi_a + \varphi_b$$

$$\Psi(1,2) = \psi_{MO}(1)\,\psi_{MO}(2) = \big(\varphi_a(1) + \varphi_b(1)\big)\big(\varphi_a(2) + \varphi_b(2)\big) =$$

$$= \underbrace{\big(\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_b(2)\big)}_{\text{ionos kombináció}} +$$

$$+ \underbrace{\big(\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\big)}_{\Phi_{VB}}$$

kovalens kombináció

⇒ ettől rosszabb DE: valami kisebb súllyal ezért berakhatnánk

$$C\underbrace{\big(\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_b(2)\big)}_{\text{ionos}} + \underbrace{\big(\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\big)}_{\text{kovalens}}$$

VB: $C = 0$

MO: $C = 1$

válasszuk variációs paraméternek

$$C = \frac{1}{6} \;\longrightarrow\; D_e = 4{,}02\,\text{eV}$$

$$\psi_+(1)\,\psi_+(2) + K \cdot \psi_-(1)\,\psi_-(2)$$

↑ molekulapálya

↘ kis lazító kombinációt variációs paraméterrel bekeverek

Configurational Interaction   CI : Slater-determinánsok keverése

$K = -1 \rightarrow$ VB-t megkapjuk

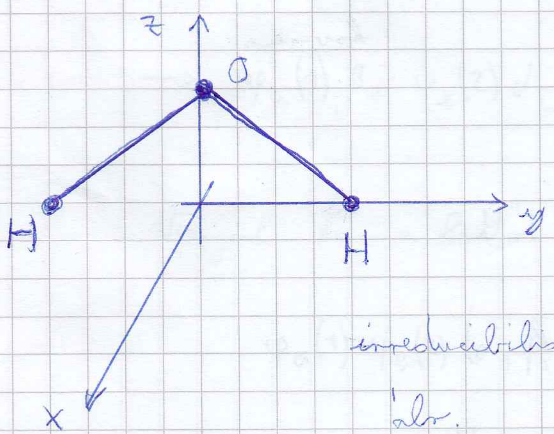
A két módszer javításával egymáshoz jutok

$$\varphi_a \rightarrow \varphi_a + d \cdot \varphi_b = \tilde{\varphi}_a$$

$$\varphi_b \rightarrow \varphi_b + d \cdot \varphi_a = \tilde{\varphi}_b$$

VB-t így módosítva bejön az ionos kombináció

H_2O szimmetriái



szimmetria-csoport

konjugált osztályok

irreducibilis ábr.

∀ 1 dim.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Γ_9	9	-1	+1	+3	

$$\Gamma_9 = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

ábrázolás

3·3 dim, reducibilis

Mik a rezgési normálmódusok?

9 szabadsági fok − 3 transzlációs − 3 forgási

A_1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	R_z	xy
B_1	x, R_y	xz
B_2	y, R_x	yz

$x, y, z \rightarrow$ eltolással

$R_x, R_y, R_z \rightarrow$ forgatással

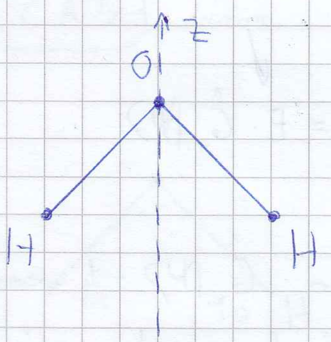
$$\Gamma_9 = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

$$\downarrow \ominus A_1 \ominus A_2 \ominus 2B_1 \ominus 2B_2$$

$$\boxed{2A_1 \oplus B_2}$$

rezgési normálmódusokra

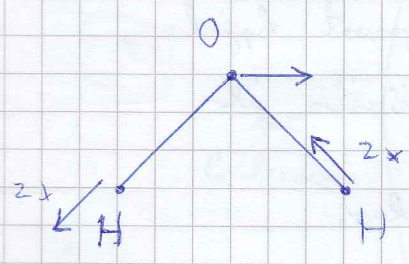
(3 db)



C_2: z körüli 180°-os forgatás

σ_v: z-n átmenő, ábra síkjára merőleges síkra vett tükrözés

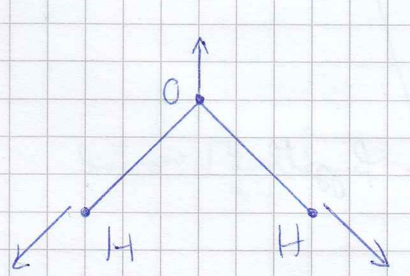
σ'_v: ábra síkjára vett tükrözés



B_2 szerint transzformálódik

antiszimmetrikus nyújtási-rezgési

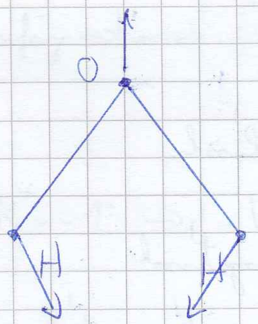
3756 cm^{-1}



A_1 szerint

szimmetrikus nyújtási-rezgési

3657 cm^{-1}



másik A_1

legyező – módus

$1595\ cm^{-1}$ ← spektroszkópiában frekvencia helyett a hullámszámot adjuk meg

$\hat{H}$ → szimmetriaműveletek vele felcserélhetők

$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ $|\Psi\rangle$ sajátállapot

$\hat{G}_1, \hat{G}_2, \hat{G}_3, \hat{G}_4, \ldots$ szimmetriaműveletek

$|\Psi\rangle \rightarrow \hat{G}_1|\Psi\rangle$ is sajátfv.: E-hez tartozó ő is

$\hat{H}(\hat{G}_1|\Psi\rangle) = \hat{G}_1\hat{H}|\Psi\rangle = \hat{G}_1 E|\Psi\rangle = E \cdot \hat{G}_1|\Psi\rangle$

előfordulhat, hogy $\hat{G}_1|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$, akkor $\hat{G}_2|\Psi\rangle$-t vesszük

, ... folytatjuk, amíg nem kapunk újat

↓

ha ∀ ugyanazt kapjuk

⇒ triviális ábr.

→ kapunk újabb $|\Phi\rangle$ sajátállapotot E-hez

$|\Phi\rangle \rightarrow \hat{G}_1|\Phi\rangle, \hat{G}_2|\Phi\rangle, \ldots$

$|\Phi\rangle$-től és $|\Psi\rangle$-től lin. függetlent vesszük

... ezt csináljuk ⇒ kapunk egy irreducibilis ábrázolást

, amíg lehet

ired. ábrázolás dimenziója = energiaszint degenerációjának foka

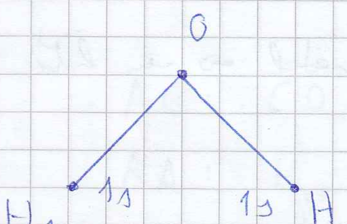
H_2O → $\forall$ ábrázolás 1 dim ⇒ nincs degeneráció
(ired.)

$$\hat{P}_i = \sum_R \chi_i(R)\cdot\hat{R}$$

$\chi_i(R)$ → karakter

$\hat{P}_i$ → i-edik ired. ábrázolásra vetítő projektor

LCAO vízre — atompályák → molekulapályák



	E	C_2	σ_v	σ_v'	
1s(H_1)	1s(H_1)	1s(H_2)	1s(H_2)	1s(H_1)	nem ired.
1s(H_2)	1s(H_2)	1s(H_1)	1s(H_1)	1s(H_2)	nem ired.
2s(O)	2s(O)	2s(O)	2s(O)	2s(O)	← A_1
$2p_x$(O)	$2p_x$(O)	$-2p_x$(O)	$2p_x$(O)	$-2p_x$(O)	← B_1
$2p_y$(O)					← B_2
$2p_z$(O)					← A_1

lin. kombináció

$\Gamma_6 = ?$

1s(H_1) + 1s(H_2) ← A_1

1s(H_1) − 1s(H_2) ← B_2

irreducibilisek

$\psi_x \sim x f(r)$

$\psi_y \sim y f(r)$

$\psi_z \sim z f(r)$

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1^* \hat{H} \varphi_2 \, d^3r$$

↑ A_1 szerint transzformálódik

csak azonos trafó szerint transzformálódó φ_1-re és φ_2-re lesz $H_{12} \neq 0$

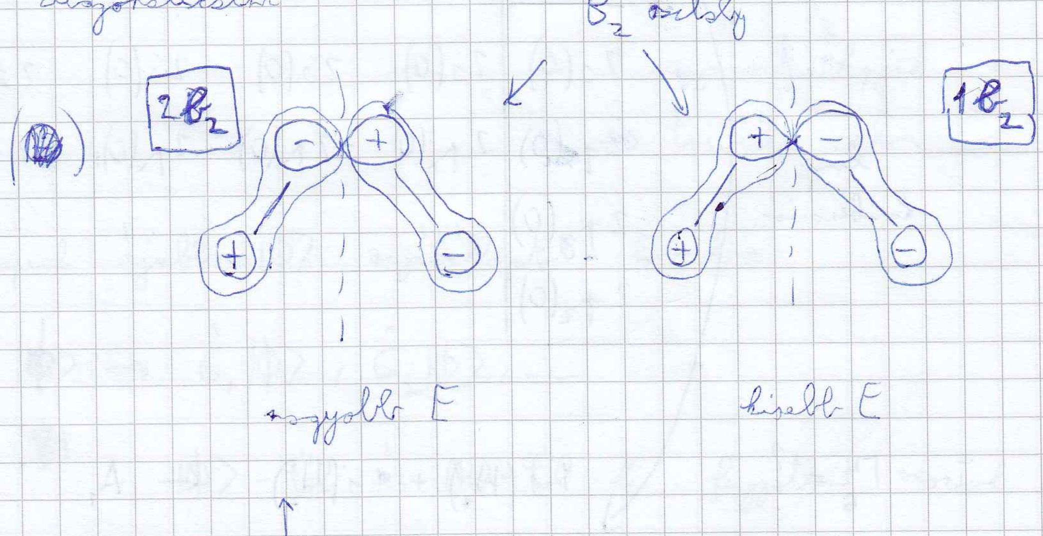
a különböző szimmetriaosztályokat $\hat{H}$ nem tudja keverni

van: 3 db A_1

1 db B_1 → semmivel sem keveredik ⇒ nem kötő

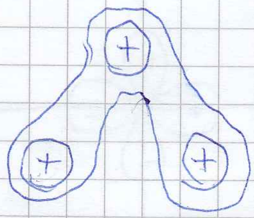
2 db B_2

6 × 6-os mátrix helyett elég 2 × 2-eset és 3 × 3-asat diagonalizálni



↑

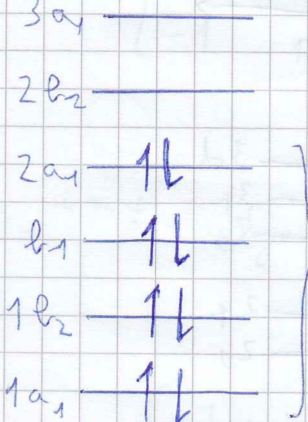
Ψ többet különbözik ⇒ nagyobb a rezgési energia



A_1 osztályba tartozó

→ legalacsonyabb E ⇒ $1a_1$

__molekulapályák:__



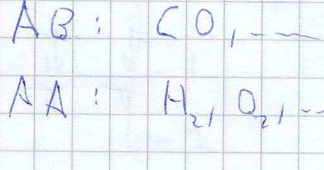
alulról betöltjük a 8 db (~~[illegible]~~) e^--t

AB: CO, ...

AA: H_2, O_2, ...

$C_{\infty v}$

$D_{\infty h}$



C — tetsz. szögű forgatás

σ_h → inverzió

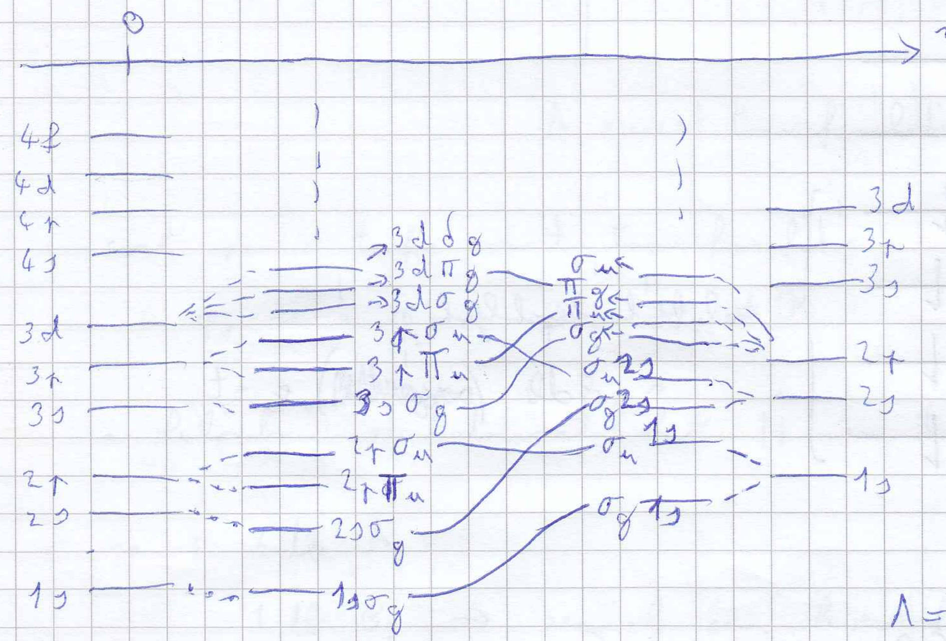
Kétatomos molekulák

azonos atomok → D_{∞}

különböző atomok → C_{∞}

Korrelációs diagram

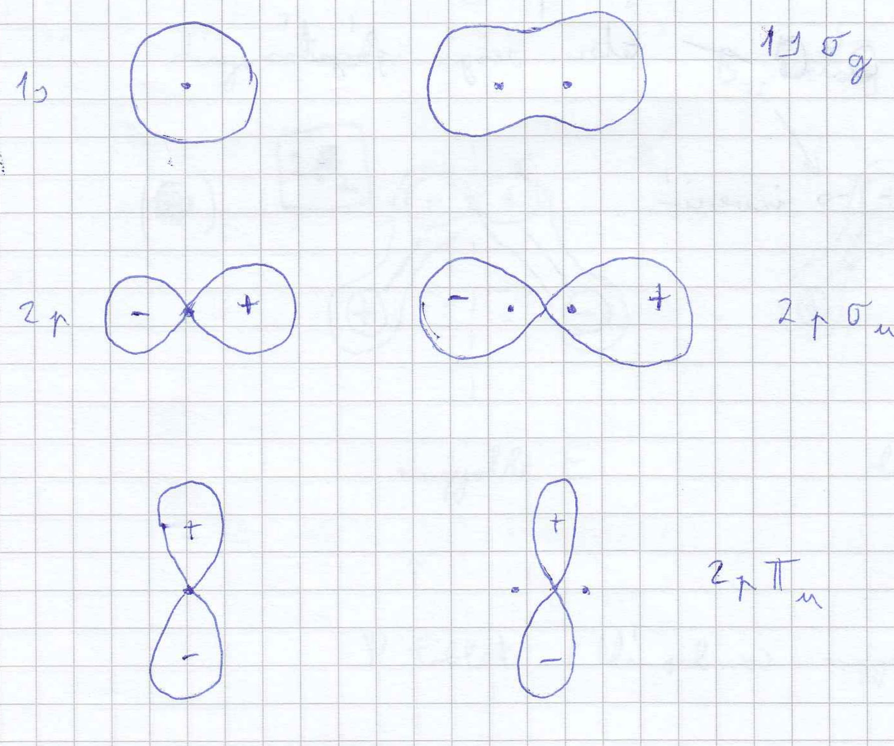
két véglet
- $r = 0$
- $r = +\infty$



$\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

$\downarrow$ σ, π, δ, φ

$r = 0$ $r \to 0$

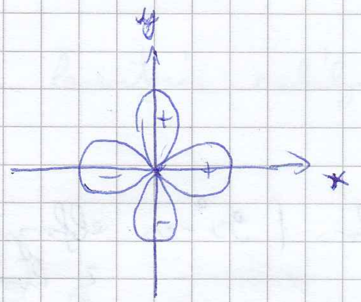


inverzió op.

$+1 \to g$

$-1 \to u$

(p)



$p_x = x \cdot f(r)$

$p_y = y \cdot f(r)$

$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$

$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$

$z = r \cdot \cos\vartheta$

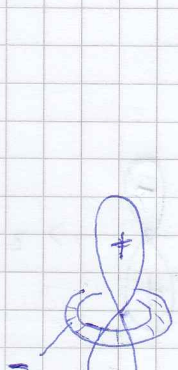
$$m = \begin{cases} +1 & p_x + i p_y = (x + iy) f(r) = r f(r) \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin\vartheta \\ 0 & p_z = z \cdot f(r) = r f(r) \cdot \cos\vartheta \\ -1 & p_x - i p_y = (x - iy) f(r) = r f(r) e^{-i\varphi} \sin\vartheta \end{cases}$$

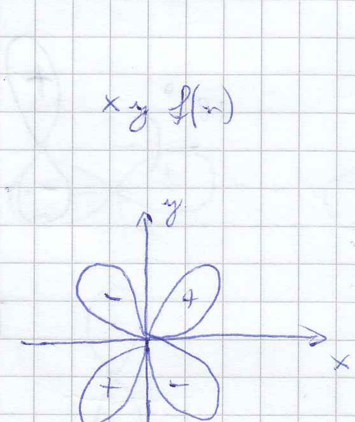
$e^{im\varphi}$ adja a φ-függést Ψ-ben

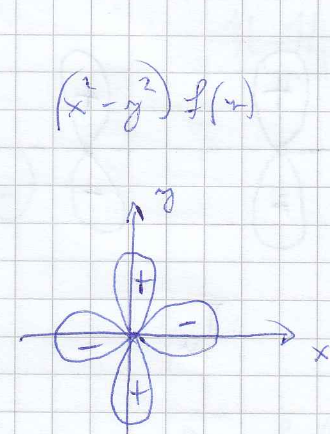
(d)

$$m = \begin{cases} +2 \\ +1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{cases}$$

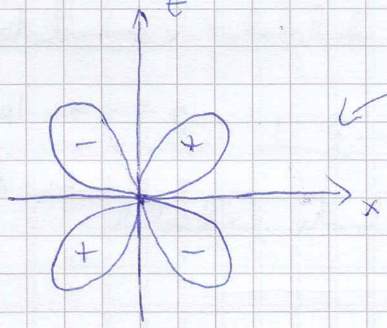
$xy\, f(r)$ $(x^2 - y^2) f(r)$







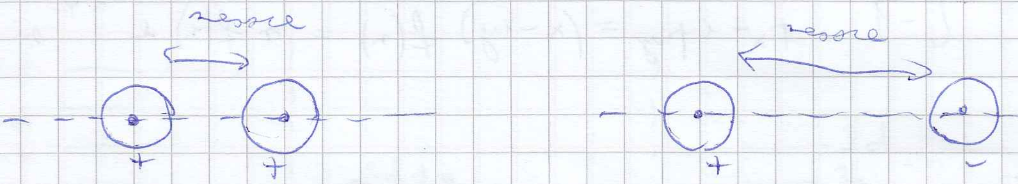
$m = \pm 2$ ezek lineárkombinációi



$xz: f(r)$

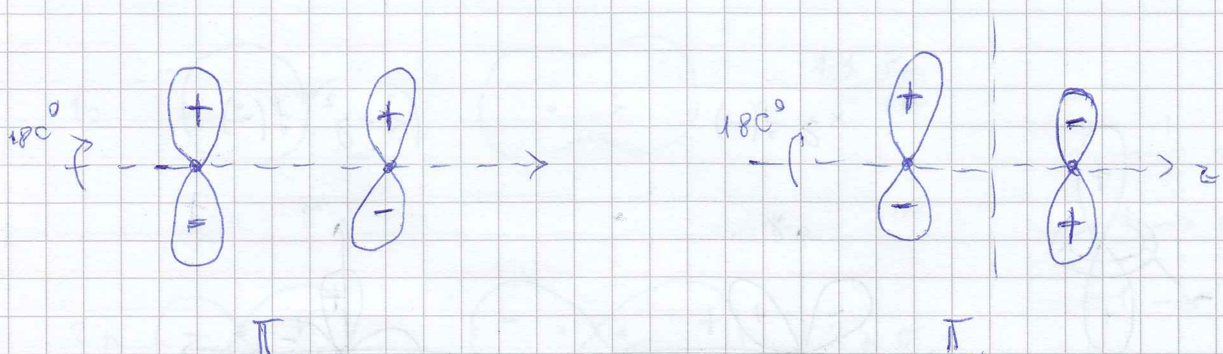
$yz: f(r)$ hasonló (90°-os elforgatott z körül)

$m = \pm 1$ ezek lineárkombinációi



$\sigma_g\, 1s$ $\sigma_u\, 1s$

σ_g σ_u



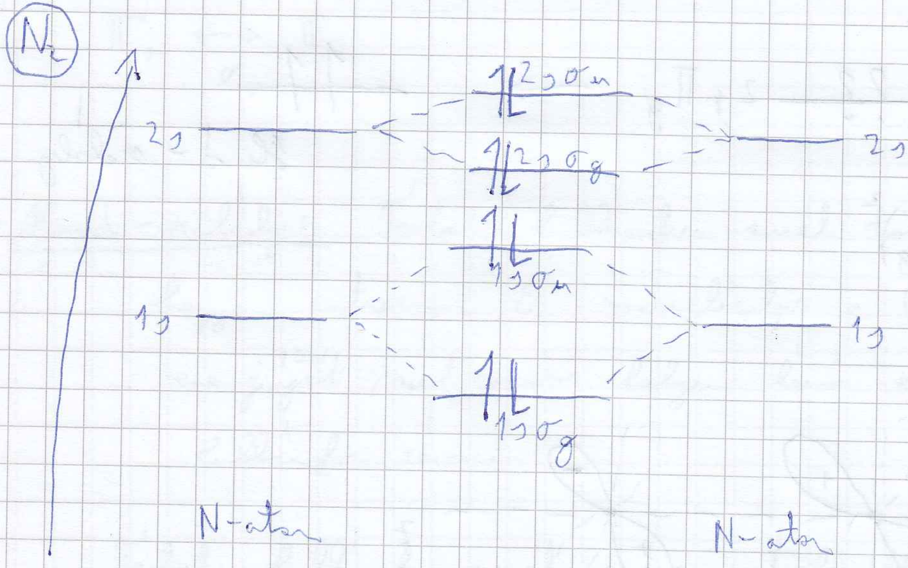
π_u π_g

A diagramon a két végletet össze lehet kötni.

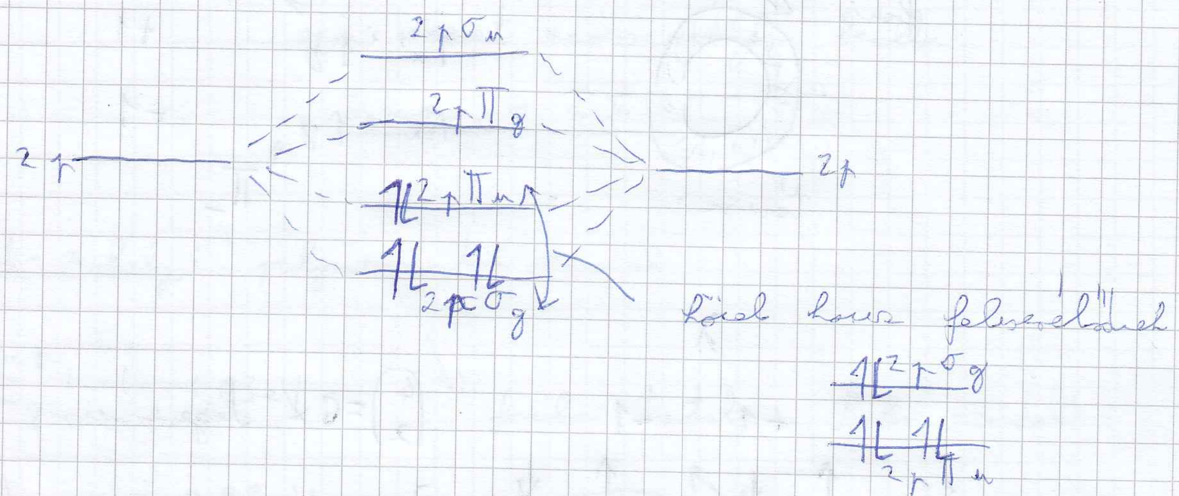
Összekötésnél szimmetria megmarad: σ_g — σ_g, ...

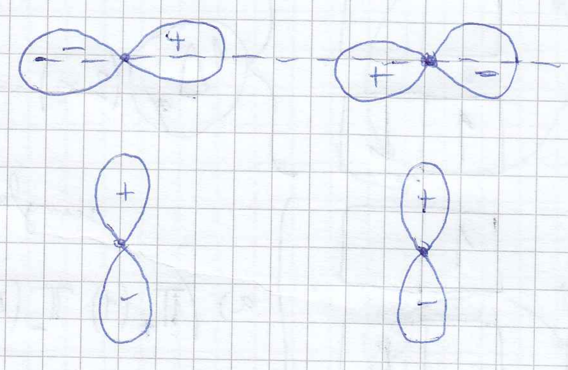
Nem keveredés szabálya: kül. szimmetriájúak nem keveredhetnek

N_2



fölé:





e^--konfiguráció

$$(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi_u)^4(2p\sigma_g)^2$$

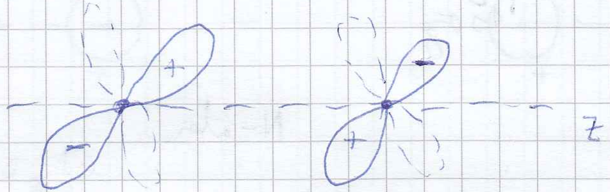
$$\rightarrow {}^1\Sigma_g^+$$

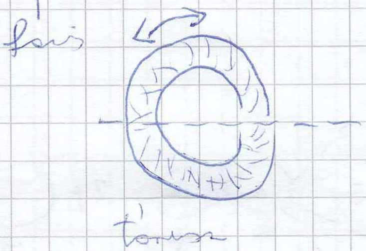
JAHN-TELLER TORZULÁS

O_2 → olja usz.

$\uparrow\downarrow$ $2p\pi_g$ → $\uparrow\uparrow$ Hund-szabály

$(2p\pi_g)^2$





		λ
$\pi_x + i\pi_y$	$= \pi_+$	+1
$\pi_x - i\pi_y$	$= \pi_-$	−1

λ

$\binom{4}{2} = 6\times$ degeneráció

	+1 ↑	+1 ↓	−1 ↑	−1 ↓
1:	↑	↓		
			↑	↓
	↑		↑	
	↑			↓
		↓	↑	
		↓		↓

First two rows: $^1\Delta_g$ (2×)

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

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

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

térbeli rész

$\alpha_1\alpha_2$; $\beta_1\beta_2$; $\frac{\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$

triplet

a) $^1\Sigma_g^+$ b) $^3\Sigma_g^-$

$$\Pi_+ \overset{\sigma_v}{\longleftrightarrow} \Pi_-$$

1. **Hund-szabály:** Térbeli hullámfv. minél több e^--párra legyen antiszim. Ez minimalizálja a Coulomb-taszítás energiáját, mert azonos helyen lévő e^- párra a hullámfv. zérus.

Térbeli hullámfv. minél antiszimmetrikusabb ⇒

⇒ spin annál szimmetrikusabb

spin szeret azonos irányba beállni

összspin = max

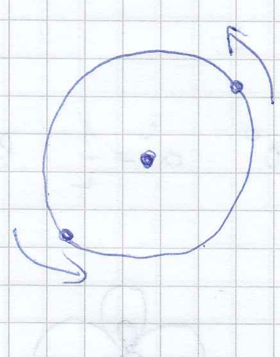
2. **Hund-szabály:** pályamomentum = max

$^1\Sigma_g^+$ —— 1,63 eV

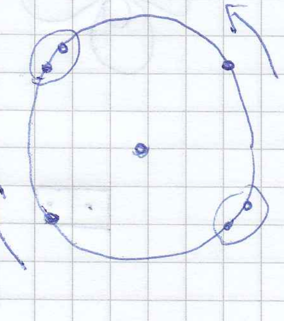
$^1\Delta_g$ —— 0,98 eV

$^3\Sigma_g^-$ —— 0

↘ fizikai tartalom: Bohr-modell



nem találkoznak

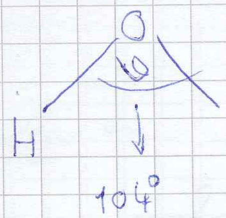


félperiódusonként találkoznak

⇓

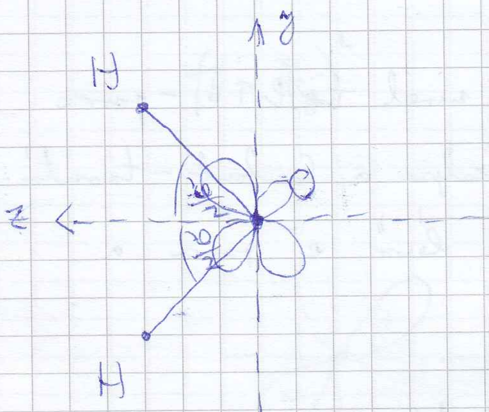
Coulomb-taszítás

H_2O



$(2s)^2(2p)^4$

hibrid pályák: s és p keveréke



$p = p_z, p_y \Rightarrow h_1 = a \cdot s + b \cdot p$

$p' = p_z, p_y \Rightarrow h_2 = a \cdot s + b \cdot p'$

$h' = a' \cdot s + b' \cdot p_z$

$a^2 + b^2 = 1$, ortogonalitás

$a'^2 + b'^2 = 1$

$p = p_z \cos\frac{\theta}{2} + p_y \sin\frac{\theta}{2}$

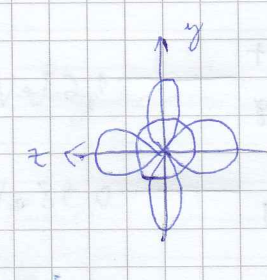
$p' = p_z \cos\frac{\theta}{2} - p_y \sin\frac{\theta}{2}$

$a^2 = \frac{\cos\theta}{\cos\theta - 1}$ $\quad a'^2 = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}$

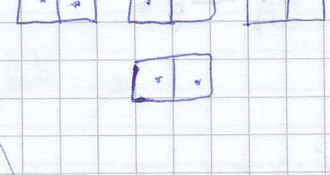
(θ) $\theta = 90°$ $\quad a = 0 \quad b = 1$

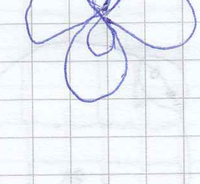
↓

$\theta = 180°$ $\quad a^2 = \frac{1}{2} \quad b^2 = \frac{1}{2}$

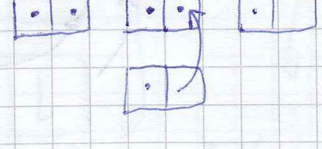


$(2s)^2(2p)^4$





$(2s)(2p)^5$



Az (I_h) csoport karaktertáblázata

(mindig a triviá.)

csoport elemeinek száma

$g = 120$

5-ös forgatás — inverzió (tükrözés) — forgatva tükrözés — tükörsík

rotáció

2 indexes tenzor spurja

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ			
• A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}$	R
$T_{1g}\equiv F_{1g}$	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	R		
$T_{2g}\equiv F_{2g}$	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1			
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0			
• H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}-2\alpha_{zz}, \alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	R
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1			
• $T_{1u}\equiv F_{1u}$	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	T		!R
$T_{2u}\equiv F_{2u}$	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1			
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0			
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1			

transzláció

IKOZAÉDERES CSOPORT

sorok és oszlopok ortonormáltak

120 elemű

ábrázolás

	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$ (60)	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ
Γ	180	0	0	0	0	0	0	0	0	4

$$\Gamma = n_{A_g}\cdot A_g \oplus n_{F_{1g}}\cdot F_{1g} \oplus \dots$$

$n_{A_g} = 2 = \frac{180+15\cdot 4}{120}$

$n_{F_{1g}} = 4 = \frac{3\cdot 180-15\cdot 4}{120}$ skalárszorzat

$\ominus 1 F_{1g}$ rotáció

$\ominus 1 F_{1u}$ transzláció

$\Gamma \ominus 1F_{1g} \ominus 1F_{1u}$ → $2A_g \oplus 3F_{1g} \oplus 4F_{2g} \oplus 6G_g \oplus 8H_g \oplus 1A_u \oplus 4F_{1u} \oplus 5F_{2u} \oplus 6G_u \oplus 7H_u$

$4F_{1u}$ → valódi 3 dim vektor így transzformálódik

IR-spektroszkópia: dipólátmenet =>

=> csak ezt látja

átmeneti el. dipólmomentum ilyen

4 vonal

$2A_g$, $8H_g$ → **Raman**

polarizálhatóság számít

2 indexes tenzor

10 vonal