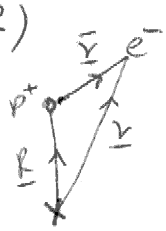
H atom, redukált tömeg (kieg.)

$$\left\{\frac{1}{2M_H}\Delta_{\underline{R}} + \frac{1}{2m_{e^-}}\Delta_{\underline{r}} - \frac{1}{|\underline{r}-\underline{R}|}\right\}\Psi(\underline{r},\underline{R}) = E\,\Psi(\underline{r},\underline{R})$$



$$\bar{\underline{r}} = \underline{r} - \underline{R}$$

$$\underline{r}_{tkp.} = \frac{m_{e^-}\underline{r} + M_H\underline{R}}{m_{e^-}+M_H} \quad \Longleftrightarrow \quad \underline{r} = \underline{r}_{tkp.} + \frac{M_H}{M}\bar{\underline{r}}, \qquad \underline{R} = \underline{r}_{tkp.} - \frac{m_{e^-}}{M}\bar{\underline{r}}$$

$(M = m_{e^-} + M_H)$

$$\frac{\partial}{\partial \bar{x}} = \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}}_{\frac{M_H}{M}}\frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{\frac{\partial X}{\partial \bar{x}}}_{-\frac{m_{e^-}}{M}}\frac{\partial}{\partial X}$$

$\underline{r} = (x, y, z)$

$\underline{R} = (X, Y, Z)$

$$\frac{\partial^2}{\partial \bar{x}^2} = \left(\frac{M_H}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m_{e^-}}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2\,\frac{M_H m_{e^-}}{M^2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{tkp}} = \underbrace{\frac{\partial x}{\partial x_{tkp}}}_{1}\frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{\frac{\partial X}{\partial x_{tkp}}}_{1}\frac{\partial}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_{tkp}^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}$$

$$\frac{1}{2}\underbrace{\frac{M}{M_H M_{e^-}}}\bar{\Delta} + \frac{1}{2M}\Delta_{tkp.} = \frac{1}{2M_H}\Delta_{\underline{R}} + \frac{1}{2m_{e^-}}\Delta_{\underline{r}}$$

$$\frac{1}{m_{redu}} = \frac{1}{M_H} + \frac{1}{M_{e^-}}$$

$$E = -\frac{m_{redu}\, e^2}{2\hbar^2 n^2 (4\pi\varepsilon_0)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

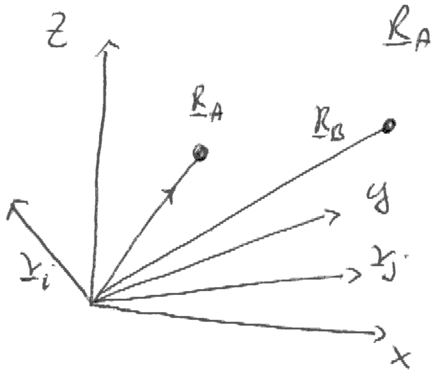
ok, Miki

– Molekuláris rendszerek Schrödinger-egyenlete

$$\hat{H}\,\Psi(\{\underline{r}_i\},\{\underline{R}_A\}) = E\,\Psi(\{\underline{r}_i\},\{\underline{R}_A\})$$

Szabo-Oslund
Mayer-könyv
Jensen: Intro. to Comp. Chem.
Tajti A.: PhD

$\underline{r}_i \in e^-$-ok
$\underline{R}_A \in$ magok koordinátái



$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i\in e^-}\nabla_i^2 - \sum_{A\in \text{magok}}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i,A}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}$$

$$+\sum_{B>A}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} =$$

$R_{AB} = |\underline{R}_A - \underline{R}_B|$

$r_{iA} = |\underline{R}_A - \underline{r}_i|$

$r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$

$$= -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

– A magok és e^--ok közös leírása, közelítések

- 0. közelítés: A magok nehezek, jó közelítéssel rögzíthetők!

$$\hat{H}_{e^-}\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R}) = E_{e^-}\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R})$$

~ az $\underline{R}$ itt paraméter

~ a teljes energia: $U(\underline{R}) = E_{e^-}(\underline{R}) + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$

- Born–Oppenheimer közelítés

$$\hat{H}_{B.O.} = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \overbrace{\langle \Psi_{e^-}|\hat{H}_{e^-}|\Psi_{e^-}\rangle}^{E_{e^-}(\underline{R})} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

↳ az e^--okra átlagolunk

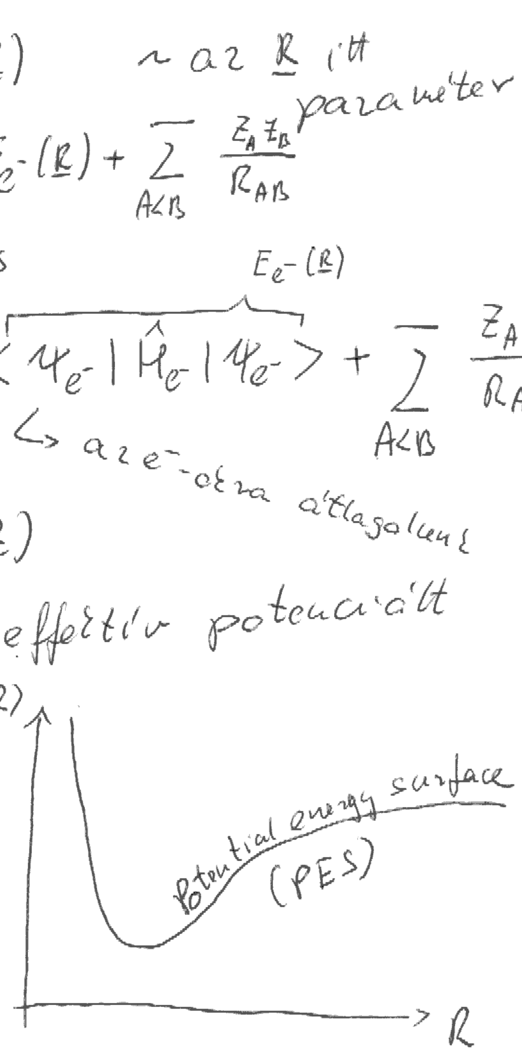
$$= -\sum_A \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + U(\underline{R})$$

~ az $U(\underline{R})$ meghatároz egy effektív potenciált

$$\hat{H}_{B.O.}\Psi_N(\underline{R}) = \varepsilon_{BO}\Psi_N(\underline{R})$$

↳ rezgési-forgási állapotok

~ a B.O. természetesen nem egzakt



~ a gyorsan mozgó e^- átlagterében közlekedő magok

• Adiabatikus közelítés

$$\Psi(\underline{r},\underline{R}) = \Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R})\,\Psi_N(\underline{R})$$

~ itt Ψ_{e^-} a $\hat{H}_{e^-}$ sajátállapota

$$\hat{H}\,\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R})\,\Psi_N(\underline{R}) = -\sum_A \frac{1}{2M_A}\underline{\nabla}_A^2\,\Psi_e(\underline{r};\underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A)$$

$$+\left(\hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\right)\Psi_{e^-}(\underline{r},\underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A) = *$$

$$\underline{\nabla}_A^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2}$$

$$\partial_{x_A}^2\,\Psi_{e^-}(\underline{r};\underline{R}_A)\,\Psi_N(\underline{R}_A) = \partial_{x_A}\left((\partial_{x_A}\Psi_{e^-})\Psi_N + \Psi_{e^-}\partial_{x_A}\Psi_N\right)$$

$$= \left(\partial_{x_A}^2\Psi_{e^-}\right)\Psi_N + 2\left(\partial_{x_A}\Psi_{e^-}\right)\left(\partial_{x_A}\Psi_N\right) + \left(\partial_{x_A}^2\Psi_N\right)\Psi_{e^-}$$

$$* = -\sum_A\frac{1}{2M_A}\left(\underline{\nabla}_A^2\Psi_N\right)\Psi_{e^-} \underbrace{-\sum_A\frac{1}{2M_A}\left[\left(\underline{\nabla}_A^2\Psi_{e^-}\right) + 2\left(\underline{\nabla}_A\Psi_{e^-}\right)\underline{\nabla}_A\right]\Psi_N}_{\hat{B}\,\Psi_{e^-}\Psi_N \,=\, (\hat{B}_1+\hat{B}_2)\,\Psi_{e^-}\Psi_N}$$

$$+\underbrace{\left(\hat{H}_{e^-} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\right)}_{U(\underline{R})}\Psi_{e^-}\Psi_N =$$

~~csak az elektronikus részre hat!~~

$$= \left(\mathcal{E}_{BO} + \hat{B}_1 + \hat{B}_2\right)\Psi_{e^-}\Psi_N$$

~ ha $\hat{B}$-t elhagyjuk $\Rightarrow$ B.O. köz.

~ ha a $\hat{B}$-t a $\langle\Psi_{e^-}\Psi_N|\hat{B}|\Psi_{e^-}\Psi_N\rangle$ értékkel közelítjük $\Rightarrow$ <u>diagonális B.O. korrekció (DBOC)</u>

$$\langle\Psi_{e^-}\Psi_N|\hat{B}|\Psi_{e^-}\Psi_N\rangle = \langle\Psi_N|\,\langle\Psi_{e^-}|\hat{B}|\Psi_{e^-}\rangle\,|\Psi_N\rangle =$$

$$-\sum_A\frac{1}{2M_A}\langle\Psi_N|\,\langle\Psi_{e^-}|\underline{\nabla}^2|\Psi_{e^-}\rangle + 2\langle\Psi_{e^-}|\underline{\nabla}_A|\Psi_{e^-}\rangle\underline{\nabla}_A\,|\Psi_N\rangle$$

~ ha Ψ_{e^-} az r szerint normált, akkor $\langle\Psi_{e^-}|\underline{\nabla}_A|\Psi_{e^-}\rangle = 0$

$$\frac{\partial}{\partial x_A}\langle\Psi_{e^-}|\Psi_{e^-}\rangle = \langle\frac{\partial}{\partial x_A}\Psi_{e^-}|\Psi_{e^-}\rangle + \langle\Psi_{e^-}|\frac{\partial}{\partial x_A}\Psi_{e^-}\rangle =$$

$$= 2 \langle \Psi_{e^-} | \frac{\partial}{\partial X_A} \Psi_{e^-} \rangle = \frac{\partial}{\partial X_A} 1 = 0$$

ha a hullámfv. valós — a norma miatt

mag-elektron csatolás

$$U_{ad.}(\underline{R}) = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \langle \Psi_{e^-} | \underline{\nabla}_A^2 | \Psi_{e^-} \rangle + U(\underline{R})$$

$$\hat{H}_{ad.} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \underline{\nabla}_A^2 + U_{ad.}(\underline{R})$$

izotóp-effektus a potenciál felületen!

- Nem-adiabatikus megközelítés

~ az egzakt mag-e^- hullámfv.

$$\Psi_i(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_k \Psi_{e_k^-}(\underline{r}; \underline{R}) \Psi_{N_{ki}}(\underline{R})$$

~ a $\Psi_{e_k^-}$ a $\hat{H}_{e^-}$ op. ortonormált sajátvektorai

~ $\Psi_{N_{ki}}(\underline{R}) \Psi_{e_k^-}(\underline{r}; \underline{R})$ fv.-ek ortonormált és teljes bázist alkotnak

$$\int d\underline{R} \int d\underline{r}\, \Psi^*_{N_{ji}}(\underline{R}) \Psi^*_{e_j^-}(\underline{r}) \Psi_{N_{ki}}(\underline{R}) \Psi_{e_k^-}(\underline{r})$$

$$= \int d\underline{R}\, \Psi^*_{N_{ji}}(\underline{R}) \Psi_{N_{ki}}(\underline{R})\, \delta_{jk} = \langle \Psi_{e_j^-} \Psi_{N_{ji}} | \Psi_{e_k^-} \Psi_{N_{ki}} \rangle$$

$$\hat{H} \Psi_i(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_k \Big\{ - \sum_A \frac{1}{2M_A} (\underline{\nabla}_A^2 \Psi_{N_{ki}}) \Psi_{e_k^-} + \hat{B} \Psi_{N_{ki}} \Psi_{e_k^-}$$

$$+ U_k(\underline{R}) \Psi_{e_k^-} \Psi_{N_{ki}} \Big\} = E_i \sum_k \Psi_{e_k^-} \Psi_{N_{ki}}$$

$\int d\underline{r}\, \Psi_{e_j^-}$ /

$$- \sum_A \frac{1}{2M_A} \underline{\nabla}_A^2 \Psi_{N_{ji}} + \underbrace{\sum_k \langle \Psi_{e_j^-} | \hat{B} | \Psi_{e_k^-} \rangle \Psi_{N_{ki}}}_{\text{csatolás a PES-ek között}}$$

$$+ U_j(\underline{R}) \Psi_{N_j} = E \Psi_{N_i}$$

↳ csatolt egyenletrendszer a $\Psi_{N_{ji}}$ fv.-ek megoldásához

~ csatolást elhagyjuk $\Rightarrow$ B.O.

~ a csatolás diagonális részét tartjuk meg!

$\Rightarrow$ adiabatikus köz.

~ a $\hat{B}_2$ diagonális része 0, de az off-diagonálisok adnak járulékot:

$$\frac{\partial}{\partial X_A} \langle \Psi_{e^-_i} | \Psi_{e^-_k} \rangle = \langle \partial_{X_A} \Psi_{e^-_i} | \Psi_{e^-_k} \rangle + \langle \Psi_{e^-_i} | \partial_{X_A} \Psi_{e^-_k} \rangle = 0$$

ez ált. nem nulla

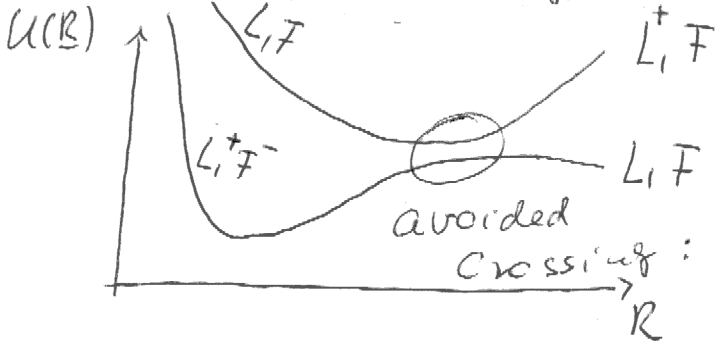
megj.: - a $\hat{B}$ összecsatolja a kül. PES-eket

$\Rightarrow$ a B.O. közelítésen túllépve olyan fogalmak, mint geometria v. kötéstávolság elmosódnak

- a B.O. közelítés általában kielégítő
- fontos lehet a pontosabb leírás:

a, könnyű atomok (H atom)

b, az e^- állapotok a PES-ek mentén (közel) degeneráltak



avoided crossing: aszimmetria miatt a PES-ek nem metszik egymást

- gyakorlatban sokszor a magproblémát csak kvadratikus közelítésben tárgyaljuk: lineáris oszcillátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \Rightarrow E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \; n = 0, 1, 2, \ldots$$

$$E_{tot} \cong \underbrace{E_{e^-}(R_e)}_{\text{egyensúlyi geom.}} + E(R_e)_{\text{magtasz.}} + E_{DBOC}(R_e) + E_{\text{mag lin.osz.}}$$

$m\omega^2$

$\sim V_{l.o.} = \frac{1}{2} k (x - x_0)^2$

Az ammónia inverziós mozgása (kieg.)

- Két ekvivalens minimum a PES-en
- Kicsi a gát ($\approx 0{,}01\, E_h$)
- Ha a gát végtelenül magas volna $\Rightarrow$ deg. rezgési áll.-ok
- A gát két oldalán lokalizált oszcillátor áll.-ok kölcsönhatnak: feloldódik a degeneráció

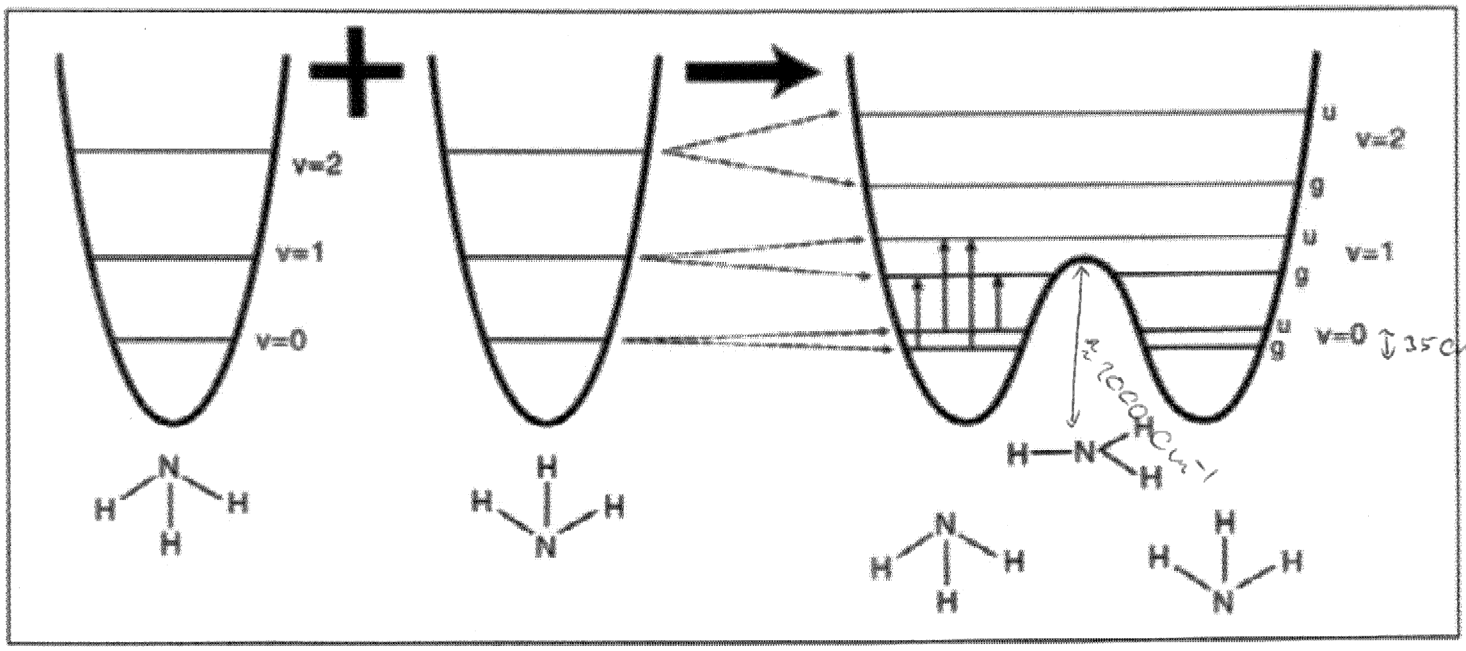
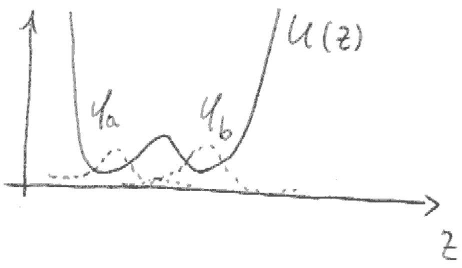


Figure 1 (Michael Bradley [Inversion Doubling of Ammonia])

- Egy dimenziós eff. Hamilton-op.:

$$\hat{H}_{eff} = \frac{1}{2\cdot M(z)} \frac{d^2}{dz^2} + U(z)$$

- 

Szimmetrikus rezgési áll.-ok

$\Psi_g \sim \varphi_a + \varphi_b \qquad \hat{i}\,\Psi_g = \Psi_g$

$\Psi_u \sim \varphi_a - \varphi_b \qquad \hat{i}\,\Psi_u = -\Psi_u$

Sokelektron rendszerek leírása
Determináns hullámfv.

- spinpályák: $\psi = \psi(\underline{r}, \sigma) = \psi(\underline{x})$

$\hat{S}_z \psi(\underline{r}, \alpha) = \frac{1}{2}\hbar\, \psi(\underline{r}, \alpha)$

$\hat{S}_z \psi(\underline{r}, \beta) = -\frac{1}{2}\hbar\, \psi(\underline{r}, \beta)$

spin ~ „saját" imp. momentum

kevert spinállapot: $c_\alpha \psi(\underline{r}, \alpha) + c_\beta \psi(\underline{r}, \beta)$

$\sigma_1 = \alpha$, $\sigma_2 = \beta$ $\quad \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle = \delta_{ij}$

$\alpha \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\beta \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\left.\begin{aligned} \psi(\underline{r}, \alpha) &= \psi(\underline{r})\alpha = \psi(\underline{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \psi(\underline{r}, \beta) &= \psi(\underline{r})\beta = \psi(\underline{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \sim \text{két komponensű reprezentáció}$$

skalárszorzat:

$$\langle \psi_1(\underline{r}, \sigma_1) | \psi_2(\underline{r}, \sigma_2) \rangle = \int \psi_1^*(\underline{r})\, \psi_2(\underline{r})\, d\underline{r}\; \underbrace{\langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle}_{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}$$

Pauli-mátrixok:

$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$, ahol

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Longleftrightarrow \quad [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\, \hat{S}_z$$

$\vdots$

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar^2\, \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Sokrészecske rendszere: $\underline{\hat{S}} = \sum_i \underline{\hat{s}}_i$

$$\underbrace{[\hat{H}, \hat{S}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0}$$

A $\hat{H}$ sajátállapotai ${}^{2S+1}\psi_{m_S}$ alakúak

$\hat{S}_z\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} = m_S \hbar\, {}^{2S+1}\psi_{m_S}$ $\qquad S = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$

$\hat{S}^2\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} = \hbar^2 S(S+1)\, {}^{2S+1}\psi_{m_S}$ $\qquad m_S = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$

- Pauli-elv

  Az e^- rendszer Ψ-je antiszimmetrikus

$$\Psi_{e^-}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots, \underline{x}_i, \ldots, \underline{x}_j, \ldots) =$$
$$-\Psi_{e^-}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots, \underline{x}_j, \ldots, \underline{x}_i, \ldots)$$

- Slater-determináns

  Antiszimmetrikus hullámfv.-t kapunk a determináns segítségével:

$$\Psi_{e^-} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\underline{x}_1) & \varphi_1(\underline{x}_2) & \ldots & \varphi_1(\underline{x}_N) \\ \varphi_2(\underline{x}_1) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \varphi_N(\underline{x}_1) & \varphi_N(\underline{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\underline{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \operatorname{Det} \underline{\underline{\varphi}},$$

ahol $(\underline{\underline{\varphi}})_{ij} = \varphi_i(\underline{x}_j)$

~ emlékeztető: $\operatorname{Det} \underline{\underline{A}} = \sum_{\{P_1, P_2, \ldots, P_N\}} (-1)^P A_{1P_1} A_{2P_2} \ldots A_{NP_N}$

$$= \sum_{\hat{P}} (-1)^P \prod_{i=1}^{N} A_{iP_i}$$

$\{P_1, P_2, \ldots, P_N\}$ → 1, 2, ..., N számok $\forall$ permutációján fut végig

P: a felcserélések száma

$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}^T = \operatorname{Det} \underline{\underline{A}}$

$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}} = \operatorname{Det} \underline{\underline{A}} \operatorname{Det} \underline{\underline{B}}$

$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}^{-1} = (\operatorname{Det} \underline{\underline{A}})^{-1}$

ha $\underline{\underline{A}}$-nak vannak lineárisan összefüggő sorai => $\det \underline{\underline{A}} = 0$

Sorok és oszlopok felcserélésekor a det. előjelet vált!

↳ teljesül a Pauli-elv

- elsősorban zárt héjú molekulákkal fogunk foglalkozni: ezek az $S_z = 0$ spinhez tartoznak