Lekce I | Letní semestr

Úvod do kvantové teorie ~~atomů a~~ molekul

- Born - Oppenheimerova aproximace, pohyb elektronů ve fixním poli jáder → jádrová dynamika v ~~parametricky~~ na R-závislém (parametricky) poli elektronů.

ÚVOD

Budeme se věnovat ~~m~~ neelastickým srážkám elektronů s molekulami

$$e + M \to M^*(X) + e$$
$$\to M^*(j) + e$$
$$\to M^*(v) + e$$
$$\to M^{*-} \to A + B + e$$

Naším počátečním úkolem bude řešení N-elektronové vlnové fce $\Psi(x_1, \ldots, x_N)$ v poli fixních jader $\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$

$\vec{x}_i$ .. $\{\vec{r}_i, \omega\}$ .. prostorová a spinová souřadnice.

.. $\alpha(\omega) \equiv \uparrow$, $\beta(\omega) \equiv \downarrow$

Elektronický Hamiltonián:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{h = \sum_{i=1}^{N} h(i)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{2-elektronová část Hamilton.}}$$

Nebudeme hledat vl. stav Hamiltoniánu, ale stav, který minimalizuje funcionál

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \text{za podmínky} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

- Aproximace Hartree 1927

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\dots \chi_N(\vec{x}_N)$$ ... nerespektuje Pauliho vylučovací princip

- Slater a V.A. Fock poukázali na ↗. Hartree v 1935 přeformuloval metodu pro Slaterovy determinanty. Použití až po 1950.

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \chi_1(N) & \dots & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\chi_1(1)\dots\chi_N(N)|$$

$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow \Psi$ je normalizovaná, ale také více. Požadujeme ortogonalitu a také víme proč.

$$E_0 = \frac{1}{N!}\langle |\chi_1(1)\dots\chi_N(N)| \underbrace{\sum_{i=1}^{N} h(i)}_{A} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{B1 + B2} |\chi_1(1)\dots\chi_N(N)| \rangle$$

$$A = \frac{1}{N!}\sum_{i=1}^{N}(N-1)!\sum_{j=1}^{N}\langle \chi_j(i)|h(i)|\chi_j(i)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle \chi_i(1)|h(1)|\chi_i(1)\rangle$$

$$B1: \quad \frac{1}{N!}\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}(N-2)!\sum_{k\neq l}\langle \chi_k(i)\chi_l(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\chi_k(i)\chi_l(j)\rangle$$ (i,j) jsou dummy, je jich $N(N-1)$

$$= \frac{1}{2}\sum_{k\neq l}\langle \chi_k(1)\chi_l(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_k(1)\chi_l(2)\rangle \equiv [\chi_k^*(1)\chi_k(1)|\chi_l^*(2)\chi_l(2)]$$

$$\equiv [\chi_k\chi_k|\chi_l\chi_l]$$

$$B2: \quad -\frac{1}{N!}\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}(N-2)!\sum_{k\neq l}\langle \chi_k(i)\chi_l(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\chi_l(i)\chi_k(j)\rangle$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{k\neq l}\langle \chi_k(1)\chi_l(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_l(1)\chi_k(2)\rangle \overset{k\leftrightarrow l}{\equiv} [\chi_k\chi_l|\chi_l\chi_k]$$

I - 3

V Hartree-Fockově aproximaci máme:

$$\boxed{E_0 = \sum_{i=1}^{N} \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\{ [\chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] - [\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i] \right\}}$$

kinetická energie + nukleární atrakce — repulze mezi orbitaly — výměnná interakce

Variační princip k hledání χ_i.

$\delta E_0 = 0$ + omezená variace splňující $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$

Metoda Lagrangeových multiplikátorů.

$$\mathcal{L} = E_0 - \sum_{ij} \left(\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \varepsilon_{ji}$$

$\mathcal{L}$ je reálný $\Rightarrow$ $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$ A

$$\delta A = \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^* \left(\langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_j | \delta \chi_i \rangle \right) = \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \underbrace{\varepsilon_{ji}^* \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle}_{\text{complexně zdvojený první člen}}$$

$$\delta E_0 = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta \chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta \chi_i \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N} [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] + \overset{cz}{[\chi_i \delta \chi_i | \chi_j \chi_j]} + [\chi_i \chi_i | \delta \chi_j \chi_j] + \overset{cz}{[\chi_i \chi_i | \chi_j \delta \chi_j]}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N} [\delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i] + \overset{cz}{[\chi_i \delta \chi_j | \chi_j \chi_i]} + [\chi_i \chi_j | \delta \chi_j \chi_i] + \overset{cz}{[\chi_i \chi_j | \chi_j \delta \chi_i]}$$

$$= \sum_{i}^{N} [\delta \chi_i | a | \chi_i] + \sum_{ij} \left\{ [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] - [\delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i] \right\} + cz$$

$$\boxed{\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^{N} [\delta \chi_i | h | \chi_i] + \sum_{ij}^{N} [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] - [\delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i] - \sum_{ij}^{N} \varepsilon_{ji} [\delta \chi_i | \chi_j] + cz}$$

$$\boxed{(\hat h + \hat J - \hat K)\,|\chi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}\,|\chi_j\rangle}$$

$\chi_i(\vec x) = \chi_i(\vec r)\,\alpha_i(\omega)$

$$\langle \vec r|\hat J|\chi_i\rangle = \sum_j \int \frac{|\chi_j(\vec r')|^2}{|\vec r - \vec r'|}\,d\vec r'\,\chi_i(\vec r)$$

$$\langle \vec r|\hat K|\chi_i\rangle = \sum_j^N \int \frac{\chi_i(\vec r')\,\chi_j^*(\vec r')}{|\vec r - \vec r'|}\,d\vec r'\,\chi_j(\vec r)\;\delta_{\alpha_i\alpha_j}$$

$$\langle \vec r|\hat h|\chi_i\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \chi_i(\vec r) - \chi_i(\vec r)\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec r - \vec R_j|}$$

1- elektronový problém vlastních čísel? Operátory $\hat J$ a $\hat K$ závisí na řešení. Iterace a SCF.

$$\boxed{\hat f\,|\chi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}\,|\chi_j\rangle}$$

Důvodem k ↗ je určitá flexibilita v $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}|\chi_1(1)\dots\chi_N(N)|$

Unitární transformace sady $|\chi_j\rangle$ vede na fázový faktor

$$|\chi_i'\rangle = \sum_j |\chi_j\rangle U_{ji}$$

$$\Psi' = \Psi \det U = \Psi e^{i\varphi}$$

$\hat f$ je invariantní vůči unitární transformaci spinorbitalů.

$$\langle \chi_k|\hat f|\chi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji}\underbrace{\langle\chi_k|\chi_j\rangle}_{\delta_{kj}} = \varepsilon_{ki}$$

V prostoru spin-orbitalů: $\cancel{U^\dagger \underline{f}\, U = \underline{\varepsilon}'}$ $\quad \underline{f} = \underline{\varepsilon}$

$$\varepsilon'_{ki} = \langle \chi_k'|\hat f|\chi_i'\rangle = \sum_{lm} U_{mi} U^*_{lk} \langle \chi_l|f|\chi_m\rangle$$

$$\boxed{\varepsilon' = U^\dagger \varepsilon\, U}$$

kanonické orbitaly ⇓

Takže existuje U takové, že ε' je diagonální a $\boxed{f\,|\chi_i\rangle = \varepsilon_i\,|\chi_i\rangle}$