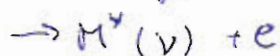
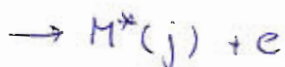
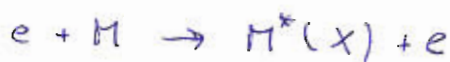


- Born - Oppenheimerova aproximace, pohyb elektronů ve fixním poli jader  $\rightarrow$  jadrová dynamika v ~~parametricky~~ na R-závislém (parametricky) poli elektronů.

ÚVOD

Půjdeme se věnovat neelastickým srážkám elektronů s molekulami:



Nášim počátečním úkolem bude řešení N-elektronové úlohy pro

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) \quad \text{v poli fixních jader} \quad \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

$\vec{x}_i \dots \{ \vec{r}_i, \omega \}$  ... prostorová a spinová souřadnice.  
 $\dots \alpha(\omega) \equiv \uparrow, \beta(\omega) \equiv \downarrow$

Elektronový Hamiltonián:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2}_{h = \sum_{i=1}^N h_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{Z\text{-elektronová část Hamiltonianu}}$$

Z-elektronová část Hamiltonianu.

Vekundeme hledat vl. stav Hamiltoniánu, ale stav, který minimalizuje energii

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



U Hartree-Fockové aproximaci máme:

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

kinetická energie + smlouvání atrakce
společné vlastní orbitály
výměnná interakce

Variacní princip k hledání  $\chi_i$

$\delta E_0 = 0$  + omezení s pomocí splýnající  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$

Metoda Lagrangeových multiplikátorů

$\mathcal{L} = E_0 + \sum_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \lambda_{ij}$

$\lambda_{ji}$  reálný  $\Rightarrow \lambda_{ji} = \lambda_{ij}^*$  ⊗ A

$\delta \mathcal{L} = \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta \chi_j \rangle) = \sum_i \lambda_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_j \lambda_{ij}^* \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle$

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

$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] + [\chi_i \delta \chi_i | \chi_j \chi_j] + [\chi_i \chi_i | \delta \chi_j \chi_j] + [\chi_i \chi_i | \chi_j \delta \chi_j]$

$- \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j] + [\chi_i \delta \chi_j | \chi_i \chi_j] + [\chi_i \chi_j | \delta \chi_i \chi_j] + [\chi_i \chi_j | \chi_i \delta \chi_j]$

$= \sum_i [\delta \chi_i | a | \chi_i] + \sum_{ij} \left\{ [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] - [\delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_i] \right\} + c2$

Complexně zdvojnásobíme člen

$\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^N [\delta \chi_i | h | \chi_i] + \sum_{i,j} [\delta \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j] - [\delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_i] - \sum_{ij} \lambda_{ij} [\delta \chi_i | \chi_j]$

+ c2

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

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

$$\chi_i(\vec{r}) = \chi_i(\vec{r}) \alpha_i(\omega)$$

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

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

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

$$\hat{f} |\chi_i\rangle = \sum_j \epsilon_{ji} |\chi_j\rangle$$

Důvodem k  $\rightarrow$  je určitá flexibilita u  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\chi_1(\omega) \dots \chi_N(\omega)\rangle$

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

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

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

$\hat{f}$  je invariantní vůči unitární transformaci spin-orbitálí.

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

V prostoru spin-orbitálí:

$$U = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_N \end{pmatrix} \quad \hat{f} = \underline{\epsilon}$$

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

$$\epsilon' = U^+ \epsilon U$$

$$f |\chi_i\rangle = \epsilon_i |\chi_i\rangle$$

Takže existuje U takové, že  $\epsilon'$  je jediagonální

kanonické orbitály