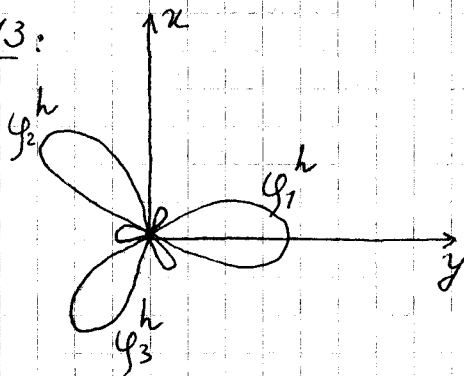
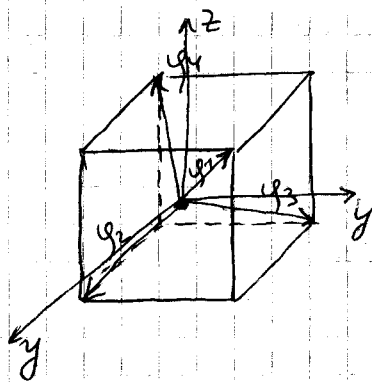


$\psi_i^n \rightarrow$	s	sp	sp ²	sp ³	p
λ	0	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	∞
θ_{ij}	-	180°	120°	109°28'	90°

Задача №13:



Найти радиусы по s, p_x, p_y и p_z



Случай sp³-гибридизации.

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

групп. C ($\psi_1^1 \psi_2^1 \psi_3^1 \psi_4^1$) \equiv C ($te^1 te^1 te^1 te^1$) ($\angle \approx 109^\circ 28'$)
 конфигурация атома C в случае sp³-гибридизации.

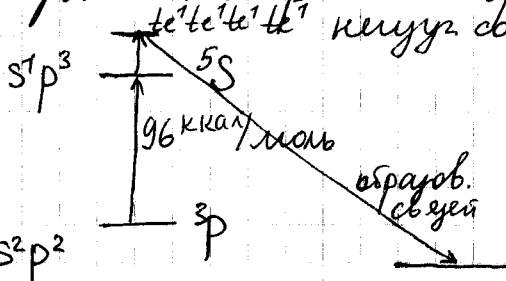
Азот в аммиаке: N ($te^2 te^1 te^1 te^1$) ($\angle \sim 108^\circ$)

Кислород в воде: O ($te^2 te^2 te^1 te^1$) ($\angle \sim 105^\circ$)

Направленность вал-стм.

Это аннотированный распредел. электр. плотности атома в молекуле.

Пример в ~~каждой~~ ^{мбр.} вал. сост. :
~~каждой~~ ^{каждой} ~~вал. сост.~~ ^{вал. сост.}



Оценка перехода в гибрид. вал. сост. ~ 80 ккал/моль

Тип гибрид.	Простр. напр. вал.
sp	лин. (ацетилен)
sp^2	тригон. плоск. (этилен)
sp^3	тетраэдр. (метан)
sp^2d	квадратн. (тетраокс.)
sp^3d	бипирамид.
sp^3d^2	октаэдрич.

? {и наличие дительного момента у молекулы}
 • {следует, что гибридизация - фиктивна.



Центр тяжести заряда может находиться на значит. расст. от ядра.

$$\psi^h = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (s + \lambda p_x)$$

$$\bar{x} = \int \psi^h x \psi^h d\tau = \frac{1}{1+\lambda^2} [\bar{x}_s + \lambda^2 \bar{x}_p] + 2\lambda \bar{x}_{sp}$$

$$\bar{x}_s = \int_{-\infty}^{+\infty} s x s d\tau = 0; \quad \bar{x}_p = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x x p_x d\tau = 0$$

$$\bar{x} = \frac{2\lambda}{1+\lambda^2} \int s x p_x d\tau$$

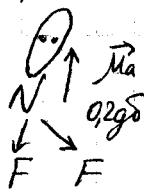
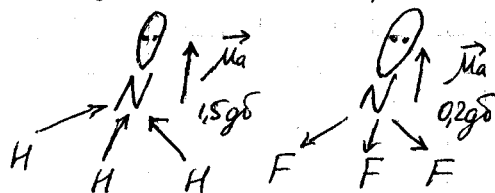
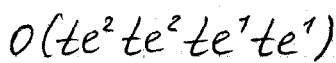
среднее расст. до ц. масс
 дипольного заряда

Максимум достигается при $\lambda = 1$ (sp -гибрид.)

Атомный диполь:

$$\mu = e \bar{x} \quad (\text{где } e \text{ до } 2,0 \text{ дб (и больше - 2,5)})$$

(на 1e)

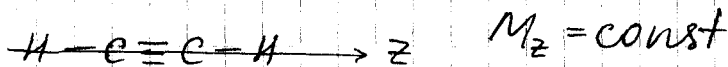
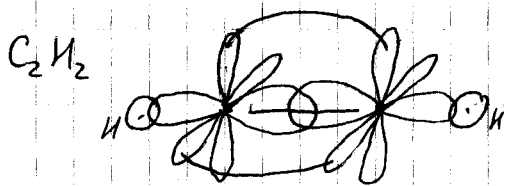
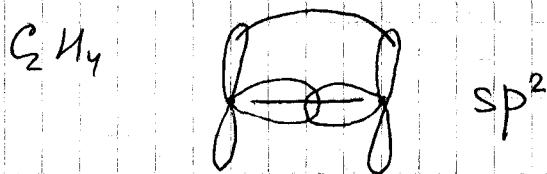
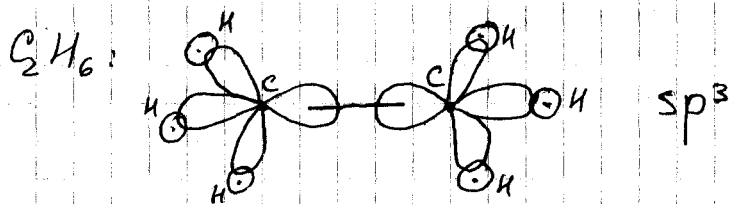


гибридизация здесь одинаковая.

ЭО по Пол.: H N F
 2,1 3,0 4,0

Атомный диполь очень важен и учитывается в дипольном моменте молекулы.

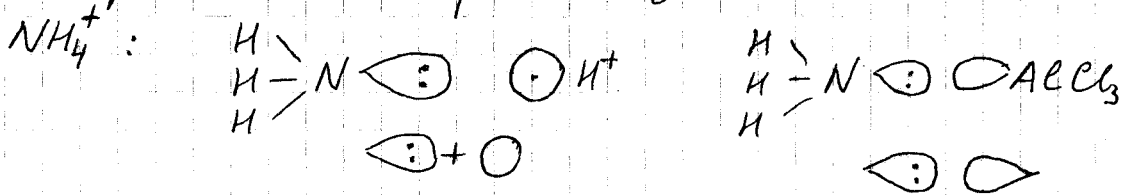
Химические связи между атомами в валентных состояниях.



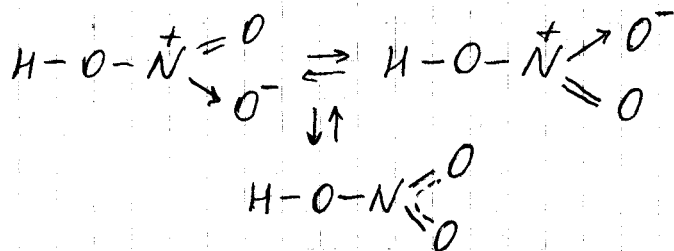
m_l	0	1
(AO)	(S)	(P)
MO	σ	π

Напомним σ и π связи (с точки зрения КМ) могут иметь только строго линейные молекулы.

Формоно-акцепторная связь:



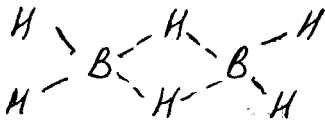
„4-валентной“ N в HNO_3 :



Одноэлектронная связь: H_2^+ $d_{H-H} = 1,06 \text{ \AA}$ ($d(H_2) = 0,75 \text{ \AA}$)

$E_{св} = 2,57 \text{ В}$ ($E(H_2) = 4,74 \text{ В}$)

Трёхцентровая связь (в бералах):



По данным ЯМР: $B(te^0, te^1 te^1 te^1)$

Это т.н. двухэлектронная трёхцентровая связь.

Теория возмущений.

$$\hat{H} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \Rightarrow (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

Предварительно была решена задача $\hat{H}_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle$
(где H_0^+)

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

модельный оператор
оператор возмущения

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

1 поправка
2-я поправка

$$|\varphi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 1$$

Промежуточная нормировка: $\langle \psi_i^{(0)} | \varphi_i \rangle = 1$

$$\text{Тогда у } \begin{cases} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = 1 \\ \langle \psi_i^{(0)} | \varphi_i \rangle = 1 \end{cases} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle \neq 1$$

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1$$

Т.о. $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = 0, n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Значит:

$$\hat{H}_\lambda |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots)$$

$$\lambda^0: 1) \hat{H}_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^1: 2) \hat{H}_0 |\psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(1)} |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(0)} |\psi_i^{(1)}\rangle$$

$$3) \hat{H}_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(2)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle$$

$$\lambda^2: 3) \hat{H}_0 |\psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(2)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(0)} |\psi_i^{(2)}\rangle$$

Умножим слева на $\psi_i^{(0)}$ и проинтегр. с учетом нормировки.

$$1) E_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle \quad \hat{H}\text{-эри.} \Rightarrow \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 = E_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} |$$

$$2) E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle \equiv V_{ii}$$

$$3) E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle$$

Т.о., имея дело с 1-ой поправкой к энергии, поправки к $\psi_i^{(0)}$ не используются.

Зная $E_i^{(1)}$, из уравнения (2) можно найти $\psi_i^{(1)}$ и подст. в (3)

В результате:
$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Все это относится к случаю, когда $\hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle$ не имеет вырожд. решений.

Если вырожденные решения есть, то:

$$\textcircled{n} \rightarrow \begin{vmatrix} E_i^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} & \dots & V_{1n} \\ E_i^{(0)} + V_{22} - E & & & \\ \vdots & & & \\ V_{n1} & V_{n2} & \dots & E_i^{(0)} + V_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$A_n E^n + A_{n-1} E^{n-1} + \dots + A_0 = 0$$

Алгебраич. ур-ние n степени с n корнями.

Если они все разные, то действие \hat{V} снимает вырождение с n -кратно вырожд. уровня.

Если часть корней кратна, то наложение возмущения снимает вырождение лишь частично.

Лекция №7
Варьютонный метод

26.03.2004г.

Теорема Рундара: для заданной нормированной ф-ции χ , удовлетв. граничному условию, следующее значение энергии не может быть меньше E_0 .

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1;$$

$$\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle \geq E_0$$

Равенство достигается, когда χ и ϕ_0 совпадают.

Доказательство:

$$\begin{aligned} 1) \langle \chi | \chi \rangle = 1 &= \sum_{\alpha, \beta} \underbrace{\langle \chi | \phi_\alpha \rangle}_{\frac{1}{E}} \underbrace{\langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle}_{\frac{1}{E}} \langle \phi_\beta | \chi \rangle = \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \chi | \phi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \phi_\beta | \chi \rangle = \sum_{\alpha} \langle \chi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \chi \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} |\langle \phi_\alpha | \chi \rangle|^2 = 1 \end{aligned}$$

2) Ищем следующее значение энергии:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \chi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \chi \rangle = \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \chi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \epsilon_\beta \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \chi \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} \epsilon_\alpha |\langle \phi_\alpha | \chi \rangle|^2 \geq E_0 \underbrace{\sum_{\alpha} |\langle \phi_\alpha | \chi \rangle|^2}_{=1} \end{aligned}$$

Т.о. $\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle \geq E_0$ Доказано

Вариационный принцип — основа вариационного метода.

Найденное значение называется точкой верхней границей основного значения энергии основного состояния.

Линейный вариационный принцип.

$|\chi\rangle = \sum_{i=1}^L c_i |\psi_i\rangle$, где ф-ции ψ_i — базис, фиксированные.

Не ограничивая общности, можно считать, что ψ_i — действ. и ортонорм.

$$\langle \chi | \chi \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^L c_i^2 = 1$$

$$\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle = \sum_{i,j} c_i \underbrace{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle}_{\substack{\text{матриц. эл-т } H}} c_j = \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}$$

Т.к. \hat{H} -цим действительными, то H_{ij} -симметрична.

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle = 0 \quad k=1, 2, \dots, \ell \quad \text{взять это нельзя.}$$

c_k не являются линейно независимыми ($\sum_{i=1}^{\ell} c_i^2 = 1$)

Проблема решается с помощью множителя Лагранжа.

$$\mathcal{L}(c_1, c_2, \dots, c_k, E) = \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle - E(\langle \chi | \chi \rangle - 1)$$

лагранжиан мн-ль лагр.

Т.о. минимум $\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle$ совпадает с минимумом \mathcal{L} .

Потребуем условия: $\frac{\partial}{\partial c_k} \mathcal{L} = 0 \quad \forall k=1, \bar{\ell}$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 = \sum_{j=1}^{\ell} c_j H_{kj} + \sum_{i=1}^{\ell} c_i H_{ik} - 2E c_k \approx; \Rightarrow$$

$$\{ H_{ij} = H_{ji}, \text{ т.к. } H - \text{сим.} \}$$

$$0 = \sum_j H_{ij} c_j - E c_i$$

$$\hat{H} \vec{c} = E \vec{c}$$

(м-ца)
exl

Матрица \hat{H} имеет ℓ собств. значений и столько же ортонорм. собств. векторов.

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{\ell-1}$$

Числу E можно поставить в соответствие диаг. м-цу (т.к. скаляр \leftrightarrow диаг. матрица):

$$(\hat{E})_{\alpha\beta} = E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$$

Матрица собственных векторов: $c_{i\alpha} \equiv c_i^{\alpha}$
(i - комп. α -того СВ)

В матричной форме:

$$\hat{H} \hat{C} = \hat{E} \hat{C} \quad (\text{или } \hat{C} (\hat{H} - \hat{E}) \hat{C} = 0)$$

$$\forall |x_{\alpha}\rangle: |x_{\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^{\ell} c_i^{\alpha} |\psi_i\rangle$$

Все решения являются ортонормированными.

$$\langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle = \sum_{i,j=1}^L c_i^\alpha c_j^\beta \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{i=1}^L c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta}$$

Эрмитова оператор и соответствующая матрица имеют одни и те же собственные значения.

Линейной вариационной приемом на практике является приближенный метод.

Задача №14: $|\chi'\rangle$ - пробная ф-ция, ортогональная точкой.

$$\langle \chi' | \varphi_0 \rangle = 0.$$

Показать, что $\langle \chi' | \hat{H} | \chi' \rangle = E_1$ является точкой верхней границы энергии 1-го возб. состояния, т.е.

$$\langle \chi' | \hat{H} | \chi' \rangle \geq E_1$$

Аксиома квантовой механики:

$$E = \frac{\int \chi \hat{H} \chi d\tau}{\int \chi^2 d\tau} = \frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} \equiv \frac{f_1}{f_2}$$

интеграл
перекрестков

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$$

$$H_{ij} = \int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau$$

Найдем вариацион. ур-ние для коэффициентов.

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = \frac{f_2}{f_1^2} \frac{\partial f_1}{\partial c_k} - \frac{f_1}{f_2^2} \frac{\partial f_2}{\partial c_k} = 0;$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial c_k} - E \frac{\partial f_2}{\partial c_k} = 0;$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial c_k} - E \frac{\partial f_2}{\partial c_k} = 0 = \sum_j 2c_j H_{ij} - E \sum_j 2c_j S_{ij} \Rightarrow$$

$$\sum_{j=1}^L c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0, \quad i = 1, \bar{L}$$

Эквивалентная матричная форма:

$$(\hat{H} - E \hat{S}) \hat{C} = 0$$

Чтобы решения были нетривиальными, необходимо:

$$\det(\hat{H} - E\hat{S}) = 0$$

Это уравнение решается в расшир. методе Хюккеля.

$$\det(H_{ij} - E\delta_{ij}) = 0$$

А это - в обобщен.

Теорема Тейлора-Фейнмана:

Если \hat{H} зависит от какого-то параметра (напр., $\hat{H}(v)$, v - расст. между ядрами), то

$$\frac{dE}{dv} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \psi d\tau \quad \left| \quad \int \psi^* \hat{\epsilon} \phi d\tau = \int (\psi \hat{\epsilon})^* \phi d\tau \right.$$

$$\frac{\partial E}{\partial v} = \int \frac{\partial \psi^*}{\partial v} \hat{H} \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial v} d\tau \quad \left| \quad E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \right.$$

Используем эрмитовость оператора \hat{H} :

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi & \hat{H}^* \psi^* &= E^* \psi^* \\ \hat{H}\psi^* &= E^* \psi^* & \hat{H} \psi^* &= E\psi^* \end{aligned}$$

$$\frac{\partial E}{\partial v} = E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial v} \psi d\tau + \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle + E \int \frac{\partial \psi}{\partial v} \psi^* d\tau =$$

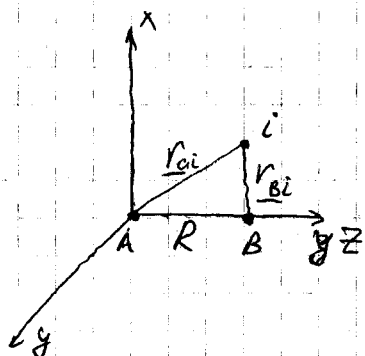
$$= \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle + E \left(\frac{\partial}{\partial v} \int \psi^* \psi d\tau \right) = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle$$

Т.о.

$$\boxed{\frac{dE}{dv} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial v} \right\rangle}$$

Доказано.

Теорема Вермана для двухатомных систем:



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

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \right) + \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Перейдя в сферу, ест. можно прийти к вар-
рантности:

$$\hat{H} = \frac{1}{R^2} \hat{T} + \frac{1}{R} \hat{V}$$

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial R} = -\frac{2}{R^3} \hat{T} - \frac{1}{R^2} \hat{V} = -\frac{1}{R} \left(\frac{2}{R^2} \hat{T} + \frac{1}{R} \hat{V} \right) = -\frac{1}{R} (2\hat{T} + \hat{V})$$

По теореме Гельмана-Фейнмана:

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \right\rangle = -\frac{1}{R} (2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle)$$

$$\boxed{2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0}$$

В виде $2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle = 0$ теорема применима и для атома.

$$E = \bar{T} + \bar{V}$$

$$\bar{T} = -E - R \frac{dE}{dR}$$

$$\bar{V} = 2E + R \frac{dE}{dR}$$

Задача 15: Энергия в-д-в в атомод. 2 нейтр. атомов

$$E = E_0 - \frac{C}{R^6}$$

$C > 0$, E_0 - полная энергия ~~в~~ изолир. атом.

Какая энергия определяет энергию в-д-в:
потенц. или кинет. и на каких расст.

Адиабатическое приближение
(приближение Борна-Оппенгеймера).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Это приближение исходит из того, что ядра
много тяжелее е, движутся много медленнее и
их можно считать неподвижными.

Состояние электр. подсистемы зависит от
мгновенного состояния ядерной подсистемы.

Ядерная подсистема чувствует лишь усреднен.
все воздействия электронной подсистемы.

Это достаточно точное приближение.

$$\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2$$

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \text{const в АП}$$

0 в адиаб. прибл.

Отметим то, что касается e-подсистемы:

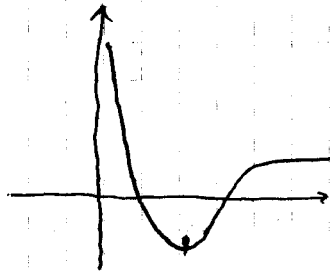
$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Описывает сост. N электр. в поле M ядер.

$$\hat{H}_e \psi_e = \epsilon_e \psi_e \quad \psi_e = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$$

$$\epsilon_e = \epsilon_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Потенс энергии



Упра движения в усредненном поле \Rightarrow ядерный \hat{H} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_n &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \\ &= \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2}_{\text{потенс. ян-яв. (?)}} + \epsilon_{tot}(\{\vec{R}_A\}) \end{aligned}$$

зависит от ядерн. коорд. как от параметров.

Т.о. движение ядер происходит на некоторой поверхности потенциальной энергии, получ. при решении электр. задачи.

$$\hat{H}_n \chi_n(\{\vec{R}_A\}) = \epsilon \chi_n(\{\vec{R}_A\})$$

Решение этого ур-ния описывает колебательные, вращательные и поступательные движения.

E дает полную оценку искомого полной энергии.

$$\hat{H} \Phi = E \Phi$$

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \underbrace{\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})}_{\text{ядро}} \cdot \underbrace{\chi_n(\{\vec{R}_A\})}_{\text{ядро}}$$

$$\hat{H}_e \equiv \hat{H}$$

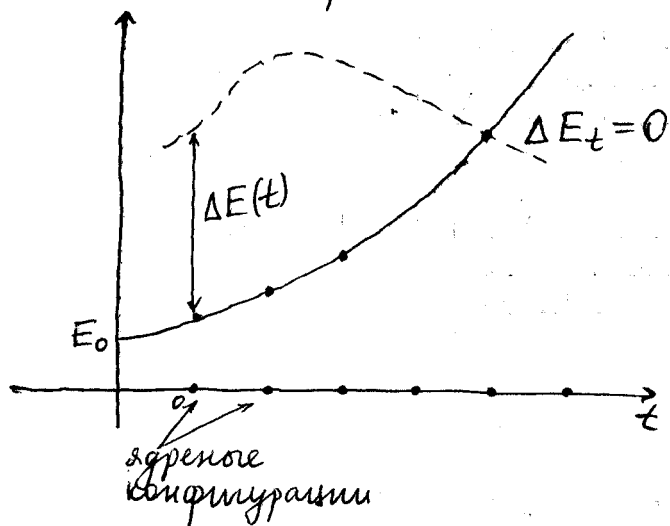
$$\epsilon_e \equiv E$$

$$\psi_e \equiv \Psi$$

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

Случай вырождения.

Ядра движутся, а значит, генерируют переменное электрическое поле.



Величина $\hbar\omega \ll \Delta E$.

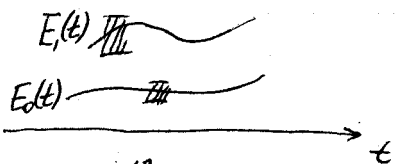
При наличии вырождения состояния E_0 и E_1 теряют физический смысл с точки зрения АП.

Т.н. виртуальное состояние.

При наличии вырождения адiabатический потенциал становится членом формального решения, через физический смысл.

$$\Delta E(t) \Delta \tau \geq \hbar$$

$\Delta \tau$ не бесконечен, поэтому $\Delta E(t) \neq 0$, это видно в спектрах.



$$\Delta \tau_A \sim 10^{-13} \text{ c}$$

$$\omega_A = \frac{1}{\Delta \tau_A}$$

$$\omega_e = 10^{15} \frac{1}{\text{c}}$$

Рассмотрим случай $\Delta E \sim 1 \text{ eV}$

$$\frac{\Delta E}{\hbar} = \omega_e = 10^{15} \frac{1}{\text{c}}$$

$$\frac{\Delta \tau_A}{\Delta \tau_e} = \frac{\omega_e}{\omega_A} = \frac{10^{15}}{10^{13}} = 100, \text{ т.е. ядерная свет. живет в } 100 \text{ раз дольше.}$$

Это значит, что АП должно выполняться, т.е. условия непересечения терм.

Спин-орбитали и пространственные орбитали.

Одноэлектронное приближение.

Орбиталь - это волновая функция одного электрона.

$|\psi_i(\vec{r}_i)|^2$ - плотность вероятности нахождения электрона в \vec{r}_i точке пространства.

Например, спин зависит от напр. в пр-ве.

Ф-ции для спина: $\alpha(\theta), \beta(\theta)$

Они составл. полной набор: $\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle = 1$;

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

Спин-орбиталь:

$\chi_i(\vec{X}_i)$ (где \vec{X}_i - сочетание \vec{r} и спина)

С-О - это одноэлектр. волновая ф-ция, существующая как пространств. распределение, так и спин. Зависит от обобщенной орбит координат.

$\chi_i(\vec{X}_i)$; i фактически нумерует четверку квантовых чисел.

У каждой пространственной орбитали можно построить две спин-орбитали:

$$\chi_i(\vec{X}) = \{ \psi_i^\alpha(\vec{r}) \alpha(\theta) \text{ или } \psi_i^\beta(\vec{r}) \beta(\theta) \}$$

У ортогонального k набора простр. ор-лей можно построить ортонорм. $2k$ набор спин-ор-лей.

$$\{ \psi_i \mid i=1, 2, \dots, k \}$$

↓

$$\{ \chi_i \mid i=1, 2, \dots, 2k \}$$

$$\int d\vec{X} \chi_i^*(\vec{X}) \chi_j(\vec{X}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\int d\vec{r} (\psi_i^\alpha(\vec{r}))^* \psi_j^\beta(\vec{r}) = S_{ij}$$

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}^{(\vec{X})} &= \psi_i^\alpha(\vec{r}) \cdot \alpha(\theta) \\ \chi_{2i}^{(\vec{X})} &= \psi_i^\beta(\vec{r}) \cdot \beta(\theta) \end{aligned} \right\} i=1, 2, \dots, k$$

Использование спин-орбиталей значительно упрощает теоретические алгебраические расчеты.

Проведение расчетов лучше делать после их упрощения.

2.04.2004г.

Лекция №8

Метод самосогласованного поля.

Электронный гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{x}_i) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right)$$

\vec{r} - уредитеровский потенциал

$$\hat{h}_i(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{— основной потенциал (или основной гамильтониан)}$$

Попытались отбросить \vec{r} , а после учесть его в теории возмущений.

$$\Psi^H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot \chi_N(\vec{x}_N)$$

в таком виде следует искать решение.

$$\text{т.о.} \quad \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{x}_i) \Psi^H = E \Psi^H \quad (\text{Hartree})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

$$\boxed{\Psi^H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot \chi_k(\vec{x}_N)} \quad (\text{хартриевское произведение})$$

$$E' = E_i + E_j + \dots + E_k$$

$$\hat{h}(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_i) = E_j \chi_j(\vec{x}_i)$$

опр. энергия

Задача №16 Показать, что правалогна более общая запись.

т.о. имеем N уравнений, каждое из которых зависит лишь от 3 пространственных координат.

Усреднение всех электронов по положению одного из них:

$$H_i(\vec{x}_i) = \hat{h}_i(\vec{x}_i) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \text{среднее по } j$$

После усреднения по i и j отталкивания оказываются учтены два раза.

$$H_i = \hat{h}_i(i) + \sum_j \hat{J}_j(i) \quad (\text{кулоновский оператор})$$

$$\hat{H}_i \chi_i(i) = \epsilon_i \chi_i(i)$$

$$\text{Тогда } E^H = E' - \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \text{ среднее по } ij$$

В гамильтониане $\hat{H} = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N \hat{Y}_j(i)$ второй член не зависит от координат.

$$\hat{H}^H \psi^H = E^H \psi^H$$

$|\chi_i|^2$ - плотность вероятности

$|\chi_j|^2$ - то же и так далее.

$$\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } j} = \iint \frac{1}{r_{ij}} |\chi_j|^2 d\tau_j \equiv \hat{Y}_j(i) \text{ кулоновский оператор}$$

$$\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{средн. по } ij} = \iint \frac{1}{r_{ij}} |\chi_i|^2 |\chi_j|^2 d\tau_i d\tau_j \equiv Y_{ij} \text{ кулоновский интеграл}$$

Процедура самосогласования.

1) Произвольно задаем N функций $\psi_i^{(0)}$ нулевого приближения.

2) Строим оператор $\hat{H} = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N \hat{Y}_j(i)$

Решаем набор одноэлектронных уравнений:

$$\hat{H}(i) \psi_i^{(n)}(i) = \epsilon_i \psi_i^{(n)}(i)$$

Решаем уравнения, получаем $\psi^{(2)}$ и т.д., пока функции не будут согласованы с параметрами, соответствующими заданному приближению.

Это получило название метода самосогласованного поля.

В этом методе нет гарантий, что итерационный процесс сходится и сходится к глобальному минимуму.

Слейторовские детерминанты:

$$W = |\psi|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \text{ вероятность}$$

$$w_i = |\chi_i|^2 d\tau_i$$

Полная вероятность в приближении Хартри:

$$W = |\psi|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = |x_i|^2 |x_j|^2 \dots |x_k|^2 d\tau_i d\tau_j \dots d\tau_k$$

$$W = w_1 w_2 \dots w_N$$

Т.о. это говорит о независимости событий, т.е. вероятности независимы и не зависят от положений остальных.

Хартриевское произведение не учитывает корреляцию движений электронов.

Кроме того, нарушен принцип тождественности частиц.

Наконец, хартриевское произведение нарушает принцип Паули.

Т.о. в первую очередь необходимо корректно антисимметризовать волновую функцию.

Двухэлектронная система:

$$\psi_{12}^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = x_i(\vec{x}_1) x_j(\vec{x}_2)$$

$$\psi_{21}^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = x_i(\vec{x}_2) x_j(\vec{x}_1)$$

Каждой из этих функций отвечает одна и та же энергия.

Имеет место случай вырождения, а значит, можно построить любую комбинацию.

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [x_i(\vec{x}_1) x_j(\vec{x}_2) - x_i(\vec{x}_2) x_j(\vec{x}_1)] =$$

коэф.
нормы

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} x_i(\vec{x}_1) & x_j(\vec{x}_1) \\ x_i(\vec{x}_2) & x_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

Задача 17: Показать, что ф-ция нормализована и явл. собств. ф-цией $\hat{H} = \sum_{i=1}^N H_i(\vec{x}_i)$

Обобщение для системы N электронов:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_i(\vec{x}_1) & x_j(\vec{x}_1) & \dots & x_k(\vec{x}_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_i(\vec{x}_N) & x_j(\vec{x}_N) & \dots & x_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

Это т.н. слейтеровский детерминант.

Принцип тождественности частиц выполнен.

i, j и m, g - квантовые числа:

$$n_i = 2 \quad l_i = 1 \quad (m_l)_i = 0 \quad (m_s)_i = \frac{1}{2}$$

$2p_{0, \alpha}$

Если $i = j$, то имеют два одинаковых столбца, тогда $\det = 0$, т.е. принцип Паули выполнен.

При перестановке двух строк, \det изменить знак-антисимметричность выполнена.

Укороченная запись:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) &= |\chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N)\rangle \\ &= |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle \end{aligned}$$

N -электронное слейтеровские детерминанты ортогональны.

Задача 18: Дано два слейт. det.

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle$$

$$|L\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle$$

$$\text{Показать, что } \langle K | L \rangle = \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}$$

Обменные эффекты

возникают за счет инвариантности волн. ф. сим.

Обменная корреляция электронов - движение двух электронов с параллельными спинами коррелировано.

Однако с антипар-некоррелировано, т.е. слейт. det частично сохраняет картр. приближения.

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \Rightarrow$$

пусть спин α, β

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1))$$

$$\psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1)$$

$$\psi_2(\vec{r}_2) \beta(\theta_2)$$

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \psi_2(\vec{r}_2) \beta(\theta_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) \psi_2(\vec{r}_1) \beta(\theta_1)|^2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \text{плотность одновр. находя 1 в } \vec{r}_1 \text{ и 2 в } \vec{r}_2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int d\theta_1 d\theta_2 |\psi|^2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2] \neq 0$$

(перекрестный член занул, т.к. α и β ортогональны)

Рассмотрим случай $\psi_1 = \psi_2$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\psi_{1(2)}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1(2)}(\vec{r}_2)|^2 \neq 0 \quad \text{в некот. т. пр-ва такое произв. не обязано быть 0.}$$

$$W = \omega_1 \omega_2$$

Это значит, что вероятность нахождения \bar{e} на одной орбитали не 0 - принцип Паули (спин \uparrow).

$$\psi_1 \neq \psi_2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq 0$$

При этом электроны с \uparrow движутся некоррелировано.

Два электрона с параллельными спинами:

$$\psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1)$$

$$\psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2)$$

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) \psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) \psi_2(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1)|^2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int d\theta_1 d\theta_2 |\psi|^2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2] +$$

$$+ [\psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) + \psi_1^*(\vec{r}_2) \psi_2^*(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)]$$

Добавка говорит об условной вероятности и т.о. о корреляции движ. электр. с \uparrow спинами

$$\psi_1 = \psi_2$$

$$W = \omega_1 \omega_2 - \omega_1 \omega_2 = 0, \quad \text{т.е. принцип Паули.}$$

$$\psi_1 \neq \psi_2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad \text{т.е. даже находясь на разных орбиталях, } \bar{e} \text{ не могут попасть в одну и ту же точку.}$$

Все это может быть отнесено и к системе $N \bar{e}$.

Задача 19: $\psi^H = \psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) + \psi_2(\vec{r}_2) \beta(\theta_2) \quad \uparrow \downarrow$

$$\psi^H = \psi_1(\vec{r}_1) \alpha(\theta_1) + \psi_2(\vec{r}_2) \alpha(\theta_2) \quad \uparrow \uparrow$$

Убедиться, что в методе Хартри эти термы букмахови

Полная энергия N-электронной системы

$$\langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) | \psi \rangle + \langle \psi | \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle$$

$$\langle K | \hat{O} | L \rangle$$

- 1) $|K\rangle$ и $|L\rangle$ идентичны, т.е. $|K\rangle = |L\rangle = |\dots \chi_i \chi_j \dots\rangle$
- 2) $|K\rangle$ и $|L\rangle$ отличаются одной спин-орбиталью, т.е. $|L\rangle = |\dots \chi_r \chi_j \dots\rangle$
- 3) $|L\rangle$ и $|K\rangle$ отличаются двумя орбиталями: $|L\rangle = |\dots \chi_r \chi_s \dots\rangle$
- 4) $|K\rangle$ и $|L\rangle$ отличаются тремя и более, тогда $\langle K | \hat{O} | L \rangle = 0$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(i) \quad \hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$1) \langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii}$$

$$\langle K | \hat{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \{ \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle \}$$

$$2) \langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \langle i | \hat{h} | r \rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \sum_{j=1}^N (\langle ir | jj \rangle - \langle ij | jr \rangle)$$

$$3) \langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = 0$$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \langle ir | js \rangle - \langle is | jr \rangle$$

Обозначения:

$$\langle i | h | j \rangle = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle = h_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1$$

(договоримся, что i-ый и j-ый $\in \frac{1}{2}$ -ой)

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(\vec{x}_2) \chi_l(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

$Y_{ij} \equiv \langle ii | jj \rangle$ кулоновский интеграл

$K \equiv \langle ij | ji \rangle$ т.н. обменный интеграл.

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h}(i) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N (\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle) =$$

$$= \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (Y_{ij} - K_{ij})$$

здесь не нужно $j > i$, если $i=j$ то $Y_{ij} - K_{ij} = 0$

Задача №20
(на экзамене не будет!)

$$\langle K | \hat{H} | L \rangle = \sqrt{N!} \langle K^H | \hat{H} | L \rangle$$

K^H - сдвиг хармп. нр. нр. нр., с. с. с. с. det

$$|K\rangle = |\chi_m(\vec{x}_1) \chi_n(\vec{x}_2) \dots\rangle$$

$$|K^H\rangle = |\chi_m(\vec{x}_1) \chi_n(\vec{x}_2) \dots\rangle$$

Трансформированной с. с. s. det.

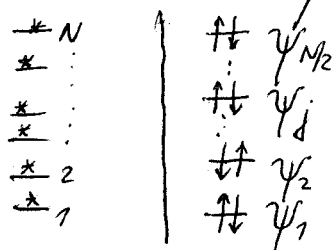
Пусть N электр., N -земное.

$$\psi_i^\alpha = \psi_i^\beta$$

$$|\psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha \psi_1^\beta \psi_2^\alpha \psi_2^\beta \dots \psi_{N/2}^\alpha \psi_{N/2}^\beta\rangle =$$

$$= |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \chi_4 \dots \chi_{N-1} \chi_N\rangle$$

Такой det называется волновой функцией для запертых электронов оболочек в ограниченном объеме.



$$\sum_{i=1}^N \chi_i = \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^\alpha + \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^\beta$$

$$\sum_i^N = \sum_i^{N/2} + \sum_i^{N/2}$$

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2 \langle \psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle)$$

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2 Y_{ij} - K_{ij})$$

$$\begin{matrix} \psi_2^\alpha \uparrow \\ \psi_1^\alpha \uparrow \end{matrix} \equiv (|\psi_1^\alpha \psi_2^\alpha\rangle) \quad E = h_{11} + h_{22} + Y_{12} - K_{12}$$

$$\begin{matrix} \psi_1^\alpha \uparrow \\ \psi_2^\beta \uparrow \end{matrix} \equiv (|\psi_1^\alpha \psi_2^\beta\rangle) \quad E = h_{11} + h_{22} + Y_{12}$$

Т.о. триплет расположен ниже синглета.

Задача №21:

\uparrow	ψ_2	}	\uparrow	\uparrow	}	\uparrow	ψ_3	$ \psi_1^\beta \psi_2^\alpha \psi_2^\beta \psi_3^\beta\rangle$
\uparrow	ψ_1	}	\uparrow	\uparrow	}	\uparrow	ψ_2	
\uparrow	ψ_1	}	\uparrow	\uparrow	}	\uparrow	ψ_1	