1 Mnohoelektrónové systémy, Hartree-Fock.

Hamiltonián mnohoelektrónového systému je

$$H = H_o + H_{int} \tag{1}$$

$$H_o = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + U(r_i) \tag{2}$$

$$H_{int} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i} V(r_i - r_j); V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r}. \tag{3}$$

Elektróny sú fermióny, a teda N-elektrónová mnohočasticová vlnová funkcia (vrátane spinu) musí byť *antisymetrická* vzhľadom na zámenu ľubovolných dvoch častíc:

$$\Psi_\gamma(x_1, x_2, ..., x_N) = -\Psi_\gamma(x_2, x_1, ..., x_N), \tag{4}$$

γ je index číslujúci presné vlastné stavy operátora $H\Psi_\gamma = E_\gamma\Psi_\gamma$, $x = (r, \sigma)$, kde $\sigma = \pm\frac{1}{2}$.

Jednoelektrónová HF aproximácia je zalozená na predstave, že každý elektrón má svoj jednočasticový orbitál $\psi_k(x)$, a teda

$$\begin{aligned} \Psi_\gamma(x_1, x_2, ..., x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^P \psi_i(x_k)\psi_{k'}(x_2)...\psi_{k''}(x_N) && (5) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{Vmatrix} \psi_k(x_1) & \psi_{k'}(x_1) & \dots \\ \psi_k(x_1) & \psi_{k'}(x_1) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{Vmatrix} && (6) \end{aligned}$$

Aby platilo (4). Znak $\sum_P(-1)^P$ znamená sumácia cez všetky permutácie, s tým, že nepárne permutácia sa berú so záporným znamienkom. Funkcia (5) je presným vlastným riešením Hamiltoniánu H_o, s vlastnou energiou E_γ, ak

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi_k(x) + U(r)\psi_k(x) = \epsilon_k\psi_k(x). \tag{7}$$

Potom $E_{gamma} = \sum_k \epsilon_k$.

Ale $H_{int} \neq 0$. Ako voliť $\psi_k(x)$? Pomocou variačného princípu: Najlepšia možná voľba $\psi_k(x)$ je taká, pre ktoré

$$\underbrace{\int\int\int}_{N} dx_1...dx_N \Psi^*_{gamma}(x_1, .., x_N) H \Psi_{gamma}(x_1, .., x_N) - \sum_{k,k'} \epsilon_{k,k'} \int dx \psi^*_k(x)\psi_{k'}(x) \tag{8}$$

nadobúda absolútne minimum. Výraz $\sum_{k,k'} \epsilon_{k,k'} \int dx\psi^*_k(x)\psi_{k'}(x)$ je vedľajšia podmienka, zabezpečujúca, že funkcie $\{\psi_k(x)\}_{k=1}^N$ budú ortonormované. Varírovaním (8) dostaneme Hartree-Fockove rovnice:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi_k(x) + U(r)\psi_k(x) + J_k\psi_k(x) - \sum_{k'\neq k} K_{k,k'}\psi_{k'}(x) = \epsilon_k\psi_k(x) \tag{9}$$

kde

$$
\begin{aligned}
J_k &= \sum_{k' \neq k} \int_{x'} dx' V(r-r') \psi^*_{k'}(x') \psi_k(x') && (10) \\
K_{k,k'} &= \int_{x'} dx' V(r-r') \psi^*_{k'}(x') \psi_k(x') && (11)
\end{aligned}
$$

Vybavenie spinových funkcií. Každá jednočasticová funkcia sa dá napísať ako $\psi_k(x) = \sum_{\alpha=+,-} \phi_k^\alpha(r) u_\alpha$. Dosadením do (9) a uvážením

$$\int dx \phi_k^\alpha(r) u_\alpha \phi_{k'}^\beta(r) u_\beta = \delta_{k,k'} \delta_{\alpha,\beta} \qquad (12)$$

okamžite dostaneme dva systémy HF rovníc, pre $\alpha = \pm\frac{1}{2}$ spiny.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \phi_k^\alpha(r) + U(r) \phi_k^\alpha(r) + J_k^\alpha \phi_k^\alpha(r) - \sum_{k' \neq k} K_{k,k'}^\alpha \phi_{k'}^\alpha(r) + J_k^{-\alpha} \phi_k^\alpha(r) = \epsilon_k^\alpha \phi_k(r), \qquad (13)$$

kde

$$
\begin{aligned}
J_k^\alpha &= \sum_{k' \neq k} \int_{x'} dx' V(r-r') \phi_{k'}^{\alpha*}(r') \phi_k^\alpha(r') && (14) \\
K_{k,k'}^\alpha &= \int_{x'} dx' V(r-r') \phi_{k'}^{\alpha*}(r') \phi_k^\alpha(r') && (15)
\end{aligned}
$$

Iba štvrtý člen v (13) predstavuje väzbu medzi elektrónmi s opačným spinom - Výmenný člen, spôsobujúci koreláciu dvoch elektrónov je rôzny iba pre elektróny rovnakého spinu.

RHF Ak je párny počet elektrónov, a položíme $\phi_k^+ = \phi_k^-(r)$. V kažom priestorovom orbitály máme presne dva elektróny. Funguje iba pre 'uzavreté' energetické štruktúry so S=0.

RUHF Ak pre $k = 1, ..., 2n$ položíme $\phi_k^+(r) = \phi_k^-(r)$ a pre $2n+1, ..., N$ budú všetky ostatné elektróny iba so spinom $+\frac{1}{2}$.

UHF Bez restrikcie, ale nevýhoda - nemáme čisté spinové stavy. ($\Psi_{gamma}(x_1, .., x_N)$ nie je vlastnou funkciou S^2_{celk}.)

Praktický výpočet

$$\phi_k^\alpha(r) = \sum_i c_i^{\alpha,k} \xi_i(r) \qquad (16)$$

kde $\xi_i(r)$ sú "rozumné" funkcie (napr. Gaussiány, vodíkové funkcie so zmenenými exponentami, centrované na jadrách atómov a pod...). Riešenie (13) sa tým prevádza na riešenie nelineárnych algebraických rovníc, na získanie rozvojových koeficientov $c_i^{\alpha,k}$.

2 Atómy.

Symetria.

- H je rotačne symetrický, vzhľadom na *súčastné* otočnie súracníc všetkých elektrónov $(r'_1, r'_2, ..., r'_N) = (\mathcal{O}_\phi r_1, \mathcal{O}_\phi r_2, ..., \mathcal{O}_\phi r_3)$ kde $\mathcal{O}_\phi$ je 3x3 matica otočenia o uhol ϕ okolo ľubovolnej osi. Takéto rotácie (napr. okolo osi z) možno tvoriť pomocou operátora $L_{z,celk} = l_{z,1} + l_{z,2} + ... + l_{z,N}$. A teda, pomocou všeobecného formalizmu pre maticové elementy operátorov $L_z, L^2, L^\pm$ vieme, že vlastné funkcie $\Psi_{gamma}(x_1, .., x_N)$ musí byť aj vlastnou funkciou L_z, L^2, a môžeme ich indexovať z kvant.číslami $L = 0, 1, 2, ...; M = -L, -L+1, ... + L$.

- V prípade že zahrnieme aj spin-orbitálnu interakciu, treba rotovat súčastné nie len súradnice, ale aj spiny. Operátor otočenia napr. okolo osi z je potom $J_z = L_{z,celk} + s_{z,1} + ...s_{z,N}$. Celkom analogickou úvahou potom prijdeme ku kvantovým číslam $J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, ...; M_J = -J, -J+1, ..., J$.

- Ak by sme neuvažovali spin-orbitálnu interakciu, ,môžeme nezávisle rotovať súradnice a spiny (ale pritom všetky spiny naraz), a prijdeme ku kvantovým číslam Ψ_{γ,L,M,S,M_S}, ktoré presne charakterizujú mnohoelektrónový stav, a teda aj príslušnú hladinu E_{γ,L,M,S,M_S}.

Jednočasticové priblíženie.

Použijeme (13) pre $U(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$, čo je Coulombický potenciál jadra s počtom Z protónov. Aby sa dali splniť podmienky symetrie, hľadajú sa riešenia 13) v tvare funkcií $\phi_k(r)$ s presne určeným hodnotami l^2, l_z, a teda máme $\phi_{k,l,m_l}(r), \epsilon_{k,l}; l = 0, 1, 2, ...m_l = -l, -l+1, ..., l$.

Príklad: uhlík C, 6 elektrónov. Výsledok UHF dal:

n	Energia [27.211eV]	l, m_l	spin$_z$
1	-11.3979	0,0	+
2	-11.3580	0,0	-
3	-0.8440	0,0	+
4	-0.6116	0,0	-
5	-0.2840	1,1	+
6	-0.2840	1,0	+

Ak toto poskladáme do (5) dostaneme funkciu s L = 1 (P term), s multiplicitou približne 2S+1 = 3. (Toto musí platiť pre presnú Ψ, bez akéhokoľvek 'priblíže'. Jeden Slaterov determinant nie je vždy schopný zaručiť čistý spinový stav, t.j. presne určené nie len S_z ale aj S^2.) Označuje sa ako ^{3}P stav, a je základným stavom atómu uhlíka. To, že vynásobením týchto stavov s (l, m_l) danými v tabuľke dostaneme stav typu L = 1, S = 1 nie je jednoduché ukázať, je však dobré vedieť, prečo majú jednoelektrónove stavy v mnohoelektrónovom atóme symetrické vlastnosti....

Jednoelektrónové priblíženie je veľmi fajn, lebo sa s ním dá kvalitatívne rozumieť Mendelejevovej tabuľke.

3 Molekuly, chemická väzba.

V prvom priblížení sa považujú jadrá za stacionárne z hľadiska elektrónovej dynamiky (Born-Oppenheimerove priblíženie) Pre konštantné polohy jadier $\{R_m\}_{m=1}^{M}$ sa získajú vlastné elektrónové energie $E_k(\{R_m\})$. $E_k(\{R_m\})$ sa nazýva *adiabatický potenciál*. Rovnovážna geometria je tá $\{R_m^e\}$, pre ktorú je $E_k(\{R_m\})$ minimálna. Ak jadrá mierne vysunieme z $\{R_m^e\}$, energia systému začne rásť kvadraticky s veľkosťou vysunutia $\Rightarrow$ harmonické vibrácie. Ďalej budeme uvažovať, že jadrá sú v rovnovážnej polohe, a nehybné.

Symetria.

- Priestorová symetria molekúl sa často efektívne využíva, ale jej všeobecná analýza je mimo náš rámec. Napr. molekula vodíka H_2 má jednu rovinu zrkadlenia ležiacu v spojnici oboch vodíkov, a druhú kolmú na túto spojnicu. Preto každý vlastný stav molekyly H_2 je buď symetrický alebo antisymetrický vzhľadom na tieto roviny (ak nie je degenerovaný) .

- Hamiltonián komutuje z celkovým operátorom veľkosti spinu S^2, a priemetom do jedného smeru S_z. Preto presná Ψ má kvantové čísla $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, ...; M_S = -S, -S + 1, ..., S$. Ψ sa podľa toho voľajú: singlet - $S = 0$, dublet - $S = \frac{1}{2}$, triplet - $S = 1$. N-plet je n-násobne degenerovaný, ak nemáme mag.pole. Táto terminológia sa používa aj pre atómy.

Jednočasticové priblíženie na príklade H_2.

Hamiltonián obsahuje $U(r_i) = \sum_{m=1}^{2} -\frac{Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 \|r_i - R_m^e\|}$, potenciálnu energiu jadier. Vzhľadom na symetriu molekuly, geometria je jednoznačne zadaná jediným parametrom $2R$, vzdialenosťou jadier. Nech súradnice vodíkov sú $(0, 0, \pm R)$.

Vezmime jednočasticové funkcie $\phi_k(r) = (c_1\xi_{1s}(r - R) + c_2\xi_{1s}(r + R))$, ξ_{1s} vlastné funkcie základného stavu atómu vodíka situované na jednom a druhom jadre (Toto je dobrá voľba v rovnici (16)). Jednočasticovú funkciu vrátane spinu (spinorbitál) dostaneme ak vynásobíme $\phi_k(r)$ so spinovou funkciou.

Aby $\phi_k(r)$ bolo buď symetrické alebo antisymetrické vzhľadom na zrkadlenie cez rovinu yz (viď. prílad pre symetriu molekuly vyššie), musíme koeficienty c_i položiť $c_2 = \pm c_1$. Tým je presne určený tvar ϕ v tomto prípade.

$$\phi_+(r) = c_1 \left(\xi_{1s}(r - R) + \xi_{1s}(r + R)\right) \tag{17}$$
$$\phi_-(r) = c_1 \left(\xi_{1s}(r - R) - \xi_{1s}(r + R)\right) \tag{18}$$

Orbitálové energie patriace týmto stavom ϵ_+, ϵ_- sú vždy v vzťahu $\epsilon_+ < \epsilon_-$, a to čisto z titulu elektrostatickej energii oboch vodíkových jadier. Toto poradie nezmení ani elektrón - elektrónová interakcia (to sa ale musí overiť výpočtom).

Každý z týchto ϕ treba vynásobiť jednou spinovou funkciou, čím získame štyri rôzne spinorbitály - $\phi_\pm(r)u_\pm$. Teraz možno postaviť dvojelektrónovú funkciu v tvare (5). Označme $(+-, -+)$ ako stav, keď jeden elektrón je v ϕ_+u_- a druhý v ϕ_-u_+. Existujú tieto možnosti (1) $(++, +-)$, (2) $(++, -+)$, (3) $(++, --)$, (4) $(-+, --)$. Ak pre tieto determinanty spočítame celkovú energiu $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ dostaneme $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$. Toto poradie má svoje kvalitatívne vysvetlenie (viď. prednášky). Ľahko vidno, že stav (1) má $S = 0, M_S = 0$, t.j. singlet , a (2) $S = 1, M_S = 1$, t.j. triplet. Stav (3) nie je čistý spinový stav... :-(.

Pretože $E_1 < E_H + E_H < E_2$... je iba stav (1) *väzbovým*, stav (2) sa zvykne nazývať *antiväzbový* .