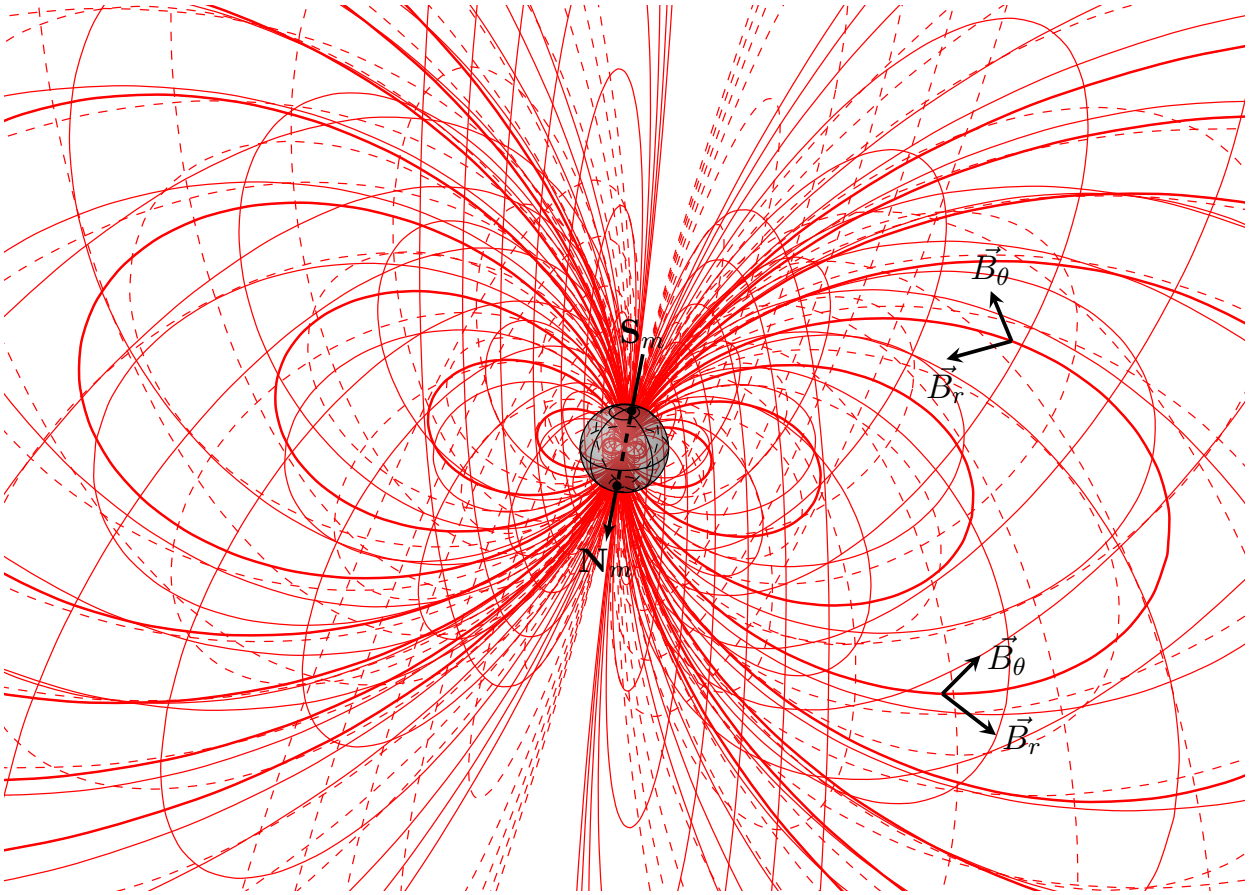
Notatki z wykładu i ćwiczeń:

Chemia Teoretyczna

Wprowadzenie do teoretycznych metod opisu struktury elektronowej, spektroskopii oraz liniowych i nieliniowych właściwości elektrooptycznych

Robert W. Góra



Dipolar magnetic field plot by Cyril Langlois taken from texample.net

Struktura elektronowa atomów i cząsteczek

Streszczenie

Notatki z wykładów i ćwiczeń są materiałem uzupełniającym dla słuchaczy kursu *"Chemia Teoretyczna"*. Celem kursu jest wprowadzenie do zagadnień teorii struktury elektronowej układów molekularnych oraz teoretycznych metod wyznaczania ich właściwości.
W pierwszych rozdziałach omawiane są fundamentalne przybliżenia molekularnej mechaniki kwantowej. Ten materiał przygotowany został w oparciu o podręczniki Atkinsa i Friedmana[1] oraz Engela[2] oraz monografię autorstwa May'a i Kühn'a.[3] Ćwiczenia rachunkowe na podstawie monografii Szabo i Ostlunda.[4]
Materiały zawierają rysunki objęte prawami autorskimi i przeznaczone są tylko do użytku wewnętrznego dla studentów kursu Chemia Teoretyczna.

Robert W. Góra
Wrocław, 2026.03.16

[1] P. W. Atkins i R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 5th ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2011.

[2] T. Engel i P. Reid, *Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 3rd ed. Boston: Pearson, 2013.

[3] V. May i O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 3rd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[4] A. Szabo i N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Courier Corporation, czer. 2012.

Spis treści

Mechanika klasyczna **5**

Postulaty nierelatywistycznej mechaniki kwantowej **11**
2.1 Postulat I (o stanie układu kwantowego) 11
2.2 Postulat II (o reprezentacji wielkości mechanicznych) 16
2.3 Postulat III (o ewolucji w czasie stanu układu kwantowego) 22
2.4 Postulat IV (o interpretacji wyników pomiarów) 22
2.5 Spin 25
2.6 Operatory unitarne 27
2.7 Generatory 28
2.8 Równanie Schrödingera 31
2.9 Cząstka swobodna 34
2.10 Cząstka w pudle potencjału 36

Struktura elektronowa i oscylacyjna cząsteczek **41**
3.1 (Nie)zależne od czasu równanie Schrödingera 41
3.2 Hamiltonian molekularny 42
3.3 Podział Borna–Oppenheimera 42
3.4 Powierzchnia energii potencjalnej 43
3.5 Przybliżenie Borna–Oppenheimera 44
3.6 Przybliżenie harmoniczne 45
3.7 Analiza drgań normalnych 47
3.8 Hamiltonian w reprezentacji adiabatycznej 55

Przybliżone metody wyznaczania struktury elektronowej **59**
4.1 Metoda wariacyjna 59
4.2 Metoda orbitali molekularnych 61
4.3 Rachunek zaburzeń 64
4.4 Wyznacznikowa funkcja falowa 67
4.5 Metoda Hartree–Focka 72
4.6 Orbitale molekularne 79
4.7 Metoda oddziaływania konfiguracji 83
4.8 Sprzężone klastry 90
4.9 Teoria funkcjonału gęstości 95
4.10 Wzbudzenia elektronowe w paradygmacie RPA 101
4.11 Przybliżenie losowej fazy (RPA) 103

Chemia obliczeniowa **109**
5.1 Dokładność chemiczna 109
5.2 Dobre praktyki KS-DFT 109
5.3 Dobre praktyki WFT 118

Oddziaływanie światła z materią **128**
6.1 Diagram Jabłońskiego 128
6.2 Złota zasada 129
6.3 Oddziaływanie z polem zewnętrznym 131

6.4 Absorpcja pojedynczego fotonu 132

Oddziaływania międzycząsteczkowe **144**
7.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe 144

References **150**

Rozdział 1
Mechanika klasyczna

1.1

Krótkie wprowadzenie do mechaniki Lagrange'a i Hamiltona

- Mechanika Newtonowska bazuje na siłach i drugiej zasadzie dynamiki.
- Mechanika Lagrange'a i Hamiltona korzysta z *zasady najmniejszego działania*.
- Ułatwia analizę układów z więzami i stanowi pomost do mechaniki kwantowej.
- Podstawowe wielkości:
  - Lagrangian $L = T - V$,
  - Hamiltonian $H = T + V$,
  - Działanie $S = \int L\,dt$.

1.2

Zasada najmniejszego działania

$$\delta S = 0, \quad S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t)\, dt$$

- Trajektoria rzeczywista minimalizuje (lub ekstremalizuje) działanie.
- q — współrzędne uogólnione, $\dot{q}$ — prędkości uogólnione.
- Warunek $\delta S = 0$ prowadzi do równań Eulera-Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

1.3

Przykład

Rozważmy prosty przykład dla cząstki w jednowymiarowym potencjale:

$$L = \frac{mv^2}{2} - V(x) = \frac{m\dot{q}^2}{2} - V(q)$$

Wstawmy powyższy L do równań Eulera-Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$
$$\frac{d}{dt}(m\dot{q}) + \frac{\partial V(q)}{\partial q} = 0$$
$$m\ddot{q} = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} \quad \rightsquigarrow \quad F = -\nabla V$$

Formalizm Lagrange'a nie wymaga jawnego wprowadzania sił - wszystko wynika ze skalarnego potencjału.

1.4

Formalizm Hamiltona

- Przejście od prędkości do pędów:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

- Hamiltonian:

$$H(q,p,t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

- Równania Hamiltona:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

- Zestaw równań I rzędu — często wygodniejszy do numerycznych rozwiązań.

1.5

Przykład: Oscylator harmoniczny

- Współrzędna uogólniona: x
- Położenie równowagi: $x = 0$
- Energia kinetyczna:

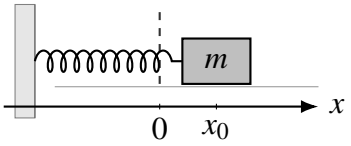
$$T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2$$

- Energia potencjalna:

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

- Równanie ruchu:

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \ddot{x} + \omega^2 x = 0$$



1.6

Równania ruchu oscylatora

Ansatz: $x(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t)$ gdzie $\omega^2 = \frac{k}{m}$ Istotnie jesli wstawimy to rozwiązanie do równania

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

otrzymamy

$$\frac{d}{dt}(-A\omega\sin(\omega t) + B\omega\cos(\omega t)) = -\omega^2 x(t)$$

Pozostaje nałożyć warunki początkowe:

$$\begin{cases} x(0) = x_0 & \rightsquigarrow A = x_0 \\ \frac{dx}{dt}(0) = 0 & \rightsquigarrow B = 0 \end{cases}$$

Zatem

$$\boxed{x(t) = x_0\cos(\omega t)}$$

1.7

Oscylator harmoniczny - formalizm Lagrange'a

Współrzędna uogólniona:

$$q = x$$

Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$$

Równanie Eulera–Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

prowadzi do równania ruchu:

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

1.8

Oscylator harmoniczny — formalizm Hamiltona

- Hamiltonian:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

gdzie

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

- Równania Hamiltona:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \qquad \text{lub} \qquad p = m\frac{dx}{dt}$$

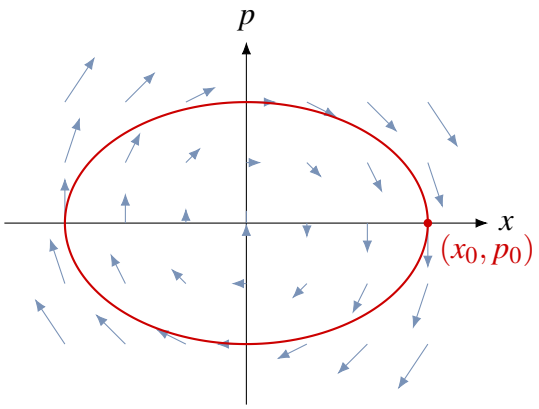
$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \qquad\qquad \frac{dp}{dt} = -kx$$

- Połączenie równań prowadzi do tego samego równania ruchu (wstawiając $\dot{p} = m\ddot{x}$ do drugiego równania i dzieląc przez m otrzymamy $\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0$).

1.9

Przestrzeń fazowa — oscylator harmoniczny

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} x \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p/m \\ -kx \end{pmatrix}$$



Pole wektorowe: $\dot{x} = \frac{p}{m}$, $\dot{p} = -kx$. Czerwona krzywa to trajektoria dla stałej energii - elipsa $\frac{x^2}{2E/k} + \frac{p^2}{2mE} = 1$.

1.10

Przykład: Wahadło proste

- Uogólniona współrzędna: $q = \theta$
- Energia kinetyczna:

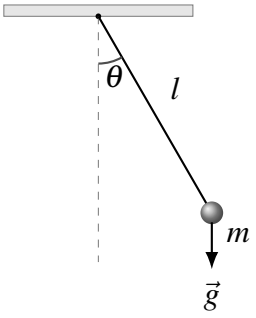
$$T = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2$$

- Energia potencjalna:

$$V = mgl(1 - \cos\theta)$$

- Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 - mgl(1 - \cos\theta)$$



1.11

Równania ruchu wahadła

$$\frac{d}{dt}\left(ml^2\dot{\theta}\right) + mgl\sin\theta = 0$$

$$\Rightarrow \ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$

- Nieliniowe równanie ruchu.
- Dla małych wychyleń $\sin\theta \approx \theta$:

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\theta = 0$$

— ruch harmoniczny prosty.

1.12

Formalizm Lagrange'a — Wahadło proste

- Współrzędna uogólniona:

$$q = \theta$$

- Energia kinetyczna:

$$T = \frac{1}{2}m(l\dot{\theta})^2 = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2$$

- Energia potencjalna:

$$V = mgl(1-\cos\theta)$$

- Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 - mgl(1-\cos\theta)$$

- Równanie Eulera–Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \theta} = 0$$

- Równanie ruchu:

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$

$\sin\theta \approx \theta$ dla małych wychyleń ruch harmoniczny prosty

1.13

Rozwiązanie równania ruchu — Wahadło proste (Lagrange)

- Równanie ruchu:

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$

- Dla małych wychyleń: $\sin\theta \approx \theta$

$$\ddot{\theta} + \omega_0^2 \theta = 0 \qquad \text{gdzie } \omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l}}$$

- Rozwiązanie ogólne:

$$\theta(t) = \Theta_0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

- Równanie opisuje prosty ruch harmoniczny z częstością ω_0 i amplitudą Θ_0.
- Okres drgań:

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}$$

1.14

Rozwiązanie równania ruchu — Wahadło proste (Hamilton)

- Zmienna uogólniona: $q = \theta$, pęd uogólniony:

$$p_\theta = ml^2\dot{\theta}$$

- Hamiltonian:

$$H = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} + mgl(1 - \cos\theta)$$

- Równania Hamiltona:

$$\dot{\theta} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{ml^2} \qquad \dot{p_\theta} = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = -mgl\sin\theta$$

- Dla małych wychyleń: $\sin\theta \approx \theta$

$$\dot{p_\theta} = -mgl\theta \qquad \Rightarrow \qquad \ddot{\theta} + \frac{g}{l}\theta = 0$$

- Rozwiązanie:

$$\theta(t) = \Theta_0 \cos(\omega_0 t + \varphi), \qquad p_\theta(t) = -ml^2\omega_0\Theta_0 \sin(\omega_0 t + \varphi)$$

1.15

Rozdział 2
Postulaty nierelatywistycznej mechaniki kwantowej

2.16

2.1 Postulat I (o stanie układu kwantowego)

Jak określić stan układu kwantowomechanicznego?
Stan układu o f stopniach swobody określa funkcja falowa $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \ldots, r_f, t)$, zależna od współrzędnych uogólnionych r_i i czasu t. Współrzędne te oznaczymy dalej jako wektor $\vec{r}$:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$$

2.17

Interpretacja statystyczna Maxa Borna

Iloczyn kwadratu modułu funkcji falowej i elementu objętości $d\tau$ określa prawdopodobieństwo, że w chwili t układ znajduje się w elemencie objętości $d\tau$ wskazywanym przez $\vec{r}$.

$$p(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)\, d\tau$$

Dla jednej cząstki[a] prawdopodobieństwo znalezienia jej gdziekolwiek musi być równe jedności a zatem:

$$\int_\tau \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)\, d\tau = 1$$

[a] zwyczajowo funkcje falowe wielocząstkowe normalizuje się do 1

2.18

Przykład
A jeśli warunek normalizacji nie jest spełniony?

$$\int_\tau \psi^*(\vec{r},t)\,\psi(\vec{r},t)\,d\tau = A$$

Ponieważ równanie Schrödingera jest liniowe, jeśli ψ jest jego rozwiązaniem to rozwiązaniem będzie również funkcja $N\psi$. Wystarczy pomnożyć naszą funkcję ψ przez odpowiednią stałą N aby warunek ten był spełniony

$$\int_\tau [N\psi(\vec{r},t)]^*\,N\psi(\vec{r},t)\,d\tau = A|N|^2 = 1$$

skąd $N = \pm\frac{1}{\sqrt{A}}$ ... albo $N = e^{i\phi}\frac{1}{\sqrt{A}}$ itd.

2.19

Stany kwantowe jako wektory

- Stan kwantowy reprezentowany jest przez wektor $|\psi\rangle$ w zespolonej przestrzeni Hilberta $\mathscr{H}$, który zawiera informacje o wielkościach mechanicznych układu (ich wartościach i prawdopodobieństwie).
- Przykładowo dla dyskretnego widma stanów energetycznych stan kwantowy reprezentowany jest przez liniową kombinację (superpozycję):
$$|\psi\rangle = c_1\,|E_1\rangle + c_2\,|E_2\rangle + c_3\,|E_3\rangle + \cdots = \sum_i c_i\,|E_i\rangle$$
gdzie współczynniki c_i determinują prawdopodobieństwo pomiaru danej wartości.
- Ten sam stan kwantowy można zapisać również za pomocą możliwych wartości momentu pędu (lub innej wielkości mechanicznej):
$$|\psi\rangle = a_1\,|L_1\rangle + a_2\,|L_2\rangle + a_3\,|L_3\rangle + \cdots = \sum_i a_i\,|L_i\rangle$$

2.20

- Jednak nie wszystkie wielkości w mechanice kwantowej są dyskretne – przykładowo położenie elektronu. Jak wówczas zapisać stan układu?
$$|\psi\rangle = b_1\,|x_1\rangle + b_2\,|x_2\rangle + b_3\,|x_3\rangle + \cdots$$
- Ponieważ możliwe położenia $|x_i\rangle$ zmieniają się w sposób ciągły:
$$|\psi\rangle = \int dx\,b(x)\,|x\rangle$$
gdzie $b(x)$ to de facto funkcja falowa w reprezentacji położeń, która jest w pewnym sensie listą współczynników przy każdym możliwym wektorze położenia.

2.21

Dlaczego potrzebujemy przestrzeni Hilberta?

- Mechanika kwantowa opisuje stany układu jako **wektory** w przestrzeni zespolonej, które można dodawać i skalować liniowo.
- Potrzebujemy struktury, która:
  - pozwala mierzyć „długości" i „kąty" (czyli amplitudy i prawdopodobieństwa),
  - zapewnia zupełność — każdy graniczny ciąg stanów ma sens fizyczny,
  - umożliwia reprezentację operatorów obserwabli i ewolucji czasowej.
- Taką strukturą jest **przestrzeń Hilberta** $\mathscr{H}$ – zupełna przestrzeń wektorowa z iloczynem skalarnym $\langle\cdot|\cdot\rangle$.
- Dzięki temu:
  - iloczyn wewnętrzny daje regułę Borna: $p = |\langle\phi|\psi\rangle|^2$,
  - operatory hermitowskie reprezentują obserwable,
  - operatory unitarne opisują ewolucję i zmiany bazy.

2.22

Iloczyn wewnetrzny

- W przestrzeni kartezjańskiej iloczyn skalarny jest miarą kąta pomiędzy wektorami:

$$\vec{v}\cdot\vec{w} = v_1w_1 + v_2w_2 + v_3w_3 + \cdots = |\vec{v}||\vec{w}|\cos\theta$$

- pozwala również wyznaczyć długość wektora:

$$|\vec{v}| = \sqrt{\vec{v}\cdot\vec{v}}$$

- iloczyn wewnętrzny jest uogólnieniem iloczynu skalarnego mapującym wektory na skalary:

$$\langle\psi|\phi\rangle = c$$
$$\langle\psi|\xi+\phi\rangle = \langle\psi|\xi\rangle + \langle\psi|\phi\rangle$$
$$\langle\psi|a\phi\rangle = a\langle\psi|\phi\rangle$$
$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*$$

2.23

- Iloczyn wewnętrzny będzie miarą wagi danego stanu w superpozycji (prawdopodobieństwa):

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|E_i\rangle$$
$$\langle E_2|\psi\rangle = \langle E_2|\sum_i c_i|E_i\rangle = \sum_i c_i\langle E_2|E_i\rangle$$

dla ortonormalnej bazy

$$\langle E_i|E_j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } i=j, \\ 0, & \text{gdy } i\neq j. \end{cases}$$

gdzie δ_{ij} to tzw. delta Kroneckera, zatem

$$\langle E_2|\psi\rangle = \sum_i c_i\delta_{2i} = c_2\delta_{22} = c_2$$

Rozważmy iloczyn wewnętrzny dwóch funkcji
$|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ reprezentują stan układu jako superpozycję dyskretnych stanów energetycznych

$$\langle\psi|\phi\rangle = \Big(\sum_i a_i^* \langle E_i|\Big)\Big(\sum_j b_j \big|E_j\big\rangle\Big) =$$
$$\sum_i \sum_j a_i^* b_j \big\langle E_i\big|E_j\big\rangle =$$
$$\sum_i \sum_j a_i^* b_j \delta_{ij} = \sum_i a_i^* b_i$$

dla rzeczywistych wsp. $\{a_i\}$ i $\{b_i\}$ otrzymaliśmy iloczyn skalarny w $\mathbb{R}^n$

Iloczyn wewnetrzny dla ciągłych liniowych kombinacji

- Podobnie jak dla przypadku dyskretnego chcemy otrzymać wsp. odpowiadający danemu położeniu:

$$\langle x_2|\psi\rangle = \langle x_2| \int dx\, b(x)\, |x\rangle$$
$$\int dx\, b(x)\, \langle x_2|x\rangle = b(x_2)$$

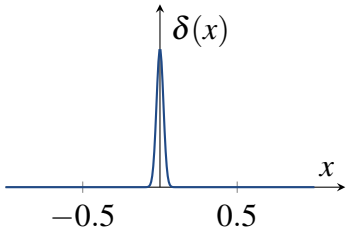
w tym celu wykorzystamy funkcję specjalną tzw. deltę Diraca $\delta(x)$:

$$b(x_2) = \int dx\, b(x) \delta(x_2 - x)$$

z definicji jedyną różną od zera wartość funkcji δ dostaniemy w pkt. x_2, zatem:

$$\int dx\, b(x_2)\delta(x_2 - x_2) = b(x_2) \underbrace{\int dx\, \delta(x_2 - x_2)}_{1} = b(x_2)$$

Właściwości funkcji delta Diraca
Funkcja $\delta(x)$ to funkcja idealizowana, skoncentrowana w punkcie $x = 0$. Formalnie: $\delta(x) = 0$ dla $x \neq 0$ oraz $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\, dx = 1$



- Własność próbkująca:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)\, dx = f(x_0)$$

- Przykładowo “ciasna” funkcja Gaussa:

$$\delta(x) = \lim_{a\to 0} \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

ale równie dobrze:

$$\lim_{a\to 0} \frac{1}{x\pi} \sin\left(\frac{x}{a}\right)$$

2.27

- Podobnie jak dla przypadku dyskretnego chcemy otrzymać wsp. odpowiadający danemu położeniu:

$$\langle x_2|\psi\rangle = \langle x_2| \int dx\, b(x)\, |x\rangle$$
$$\int dx\, b(x)\, \langle x_2|x\rangle = b(x_2)$$

w tym celu wykorzystamy funkcję specjalną tzw. deltę Diraca $\delta(x)$:

$$b(x_2) = \int dx\, b(x) \delta(x_2 - x)$$

2.28

Rozważmy iloczyn wewnętrzny dwóch funkcji
$|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ reprezentują stan układu jako superpozycję ciągłych położeń

$$\langle\psi|\phi\rangle = \left(\int dx\, \psi^*(x)\, \langle x|\right) \left(\int dy\, \phi(y)\, |y\rangle\right) =$$
$$\iint dxdy\, \psi^*(x)\phi(y)\, \langle x|y\rangle =$$
$$\iint dxdy\, \psi^*(x)\phi(y)\delta(x-y) =$$
$$\int dx\, \psi^*(x)\phi(x)$$

Jak widać w tym wypadku iloczyn wewnętrzny dany jest całką z iloczynu funkcji. Dlatego taką całkę często nazywany iloczynem skalarnym.

2.29

Przykłady

Normalizacja wektora stanu
Dany jest stan:

$$|\psi\rangle = 2|E_1\rangle - i|E_2\rangle + |E_3\rangle$$

Oblicz normę i znormalizuj ten stan. Oblicz prawdopodobieństwo pomiaru E_2. Norma:

$$\langle\psi|\psi\rangle = |2|^2 + |-i|^2 + |1|^2 = 4 + 1 + 1 = 6$$

Stan znormalizowany:

$$|\psi\rangle_{norm} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|E_1\rangle - i|E_2\rangle + |E_3\rangle)$$

Prawdopodobieństwo E_2:

$$P(E_2) = \left|\frac{-i}{\sqrt{6}}\right|^2 = \frac{1}{6}$$

2.30

2.2 Postulat II (o reprezentacji wielkości mechanicznych)

Dla każdej obserwabli definiujemy operator
Wielkości mechaniczne opisujące cząstkę (jej energia, wektory położenia, pędu, momentu pędu itp.) reprezentowane są przez *liniowe operatory hermitowskie* działające w przestrzeni funkcji falowych.

2.31

Liniowy?
Operator taki spełnia następujący warunek:

$$\hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2$$

gdzie c_1 i c_2 są dowolnymi liczbami zespolonymi.

Hermitowski?
Operator taki spełnia następujący warunek:

$$\int_\tau \psi^* \hat{A}\phi \, d\tau = \int_\tau [\hat{A}\psi]^* \phi \, d\tau$$

2.32

Dlaczego Hermitowski?
Ważną cechą operatorów Hermitowskich jest to, że ich wartości własne są zawsze rzeczywiste!
Popatrzmy np. na następujące równanie własne:

$$\hat{p}\psi = p\psi$$
$$\hat{p}^*\psi^* = p^*\psi^*$$

jeśli pomnożymy oba równania odpowiednio przez ψ^* i ψ i scałkujemy po całej przestrzeni to prawdą musi być również, że $p^* = p$, a to oznacza że wartości własne muszą być rzeczywiste.

$$\int \psi^* \hat{p}\psi \, d\tau = p \int \psi^* \psi \, d\tau$$
$$\int \psi \hat{p}^* \psi^* \, d\tau = p^* \int \psi^* \psi \, d\tau$$
$$\int \psi^* \hat{p}\psi \, d\tau = \int [\hat{p}\psi]^* \psi \, d\tau$$
$$p^* = p$$

2.33

Kolejna ważna cecha operatorów Hermitowskich
Różnym wartością własnym operatora Hermitowskiego odpowiadają funkcje ortogonalne ale nawet gdy jednej wartości własnej odpowiada więcej funkcji własnych to ich liniowa kombinacja jest również funkcją własną i w rezultacie *zawsze można skonstruować ortogonalny zbiór funkcji własnych operatora hermitowskiego*. Jeśli więc wartości a_k są dyskretne wtedy odpowiadające im funkcje własne są ortonormalne:

$$\int_\tau \phi_k^*(\vec{r})\phi_l(\vec{r})\,d\tau = \delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{gdy} \quad k = l, \\ 0, & \text{gdy} \quad k \neq l. \end{cases}$$

2.34

Łatwo sprawdzić, że tak jest w istocie
Jeśli operator $\hat{A}$ jest hermitowski, to

$$\int \phi_k^* \hat{A}\phi_l\,d\tau - \int [\hat{A}\phi_k]^*\phi_l\,d\tau = 0$$

Jednak z założenia rozpatrujemy funkcje własne tego operatora, więc

$$\hat{A}\phi_k = a_k\phi_k$$
$$\hat{A}\phi_l = a_l\phi_l$$

a stąd

$$(a_l - a_k^*)\int \phi_k^*\phi_l\,d\tau = 0$$

2.35

Operatory jako liniowa transformacja
Operatory reprezentują wielkości mechaniczne a ich działanie na wektor stanu ($|\psi\rangle$) powinno zwrócić liczbę. W algebrze liniowej odpowiada to liniowej mapie przestrzeni wektorowej na skalarną (tzw. liniowemu funkcjonałowi):

$$L\vec{v} \to c$$

Przykład w $\mathbb{R}^2$
Rozważmy transformację L_x, która działając na wektor zwróci jego *x-ową* składową:

$$L_x \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \end{bmatrix} = -1$$

Jak wygląda macierz L_x? Łatwo sprawdzić, że to wektor $\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \end{bmatrix} = -1$$

2.36

Funkcjonały liniowe również tworzą przestrzeń wektorową (tzw. przestrzeń dualną). Dla danej przestrzeni wektorowej V V^* jest przestrzenią wektorową wszystkich liniowych funkcjonałów $V^* = \{L : V \to \mathbb{F}, \quad \mathbb{F} = \mathbb{R} \text{ lub } \mathbb{C}\}$

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \rightsquigarrow \begin{bmatrix} a & b \end{bmatrix}$$

Wróćmy do przykładu w $\mathbb{R}^2$:

$$\begin{bmatrix}1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix} = 1\cdot a + 0\cdot b$$

ale również

$$\begin{bmatrix}1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix} = 1\cdot a + 0\cdot b = \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}$$

2.37

Zatem działanie liniowego funkcjonału L_ϕ jest tożsame z iloczynem wewnętrznym z pewnym wektorem $\vec{\phi}$ (to nie przypadek ale de facto treść twierdzenia Riesza):

$$L_\phi \vec{\psi} = \langle \phi | \psi \rangle$$

Wróćmy do przykładowego wektora danego jako liniowa kombinacja ortonormalnych wektorów stanu $|\psi\rangle = \sum_i c_i |E_i\rangle$ gdzie współczynniki c_i mogliśmy wyznaczyć biorąc iloczyn wewnętrzny $c_i = \langle E_i|\psi\rangle$. Podstawmy je do równania:

$$|\psi\rangle = \sum_i \underbrace{c_i}_{\langle E_i|\psi\rangle} |E_i\rangle = \sum_i \langle E_i|\psi\rangle |E_i\rangle =$$
$$\sum_i |E_i\rangle \langle E_i|\psi\rangle = \underbrace{\left(\sum_i |E_i\rangle \langle E_i|\right)}_{\vec{I}} |\psi\rangle$$

2.38

Przykład
Pokaż, że:

$$\sum_i |E_i\rangle\langle E_i| = \hat{I}$$

Działamy operatorem na dowolny stan:

$$\sum_i |E_i\rangle\langle E_i|\psi\rangle = \sum_i |E_i\rangle c_i = |\psi\rangle$$

Operator działa jak identyczność.

2.39

Operatory hermitowskie i unitarne

- **Hermitowski** ($A^\dagger = A$): wartości własne rzeczywiste, baza ortonormalna wektorów własnych (twierdzenie spektralne).
- **Unitarny** ($U^\dagger U = I$): zachowuje iloczyny skalarne i normy.
- W mechanice kwantowej: obserwable $\leftrightarrow$ operatory hermitowskie, ewolucja i zmiana bazy $\leftrightarrow$ operatory unitarne.

2.40

Iloczyn operatorów nie zawsze jest komutatywny
Ważną cechą operatorów jest to, że ich iloczyny mogą nie być przemienne: np. dla dwóch operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ może zachodzić relacja:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$$

Przykład
Sprawdźmy to dla operatorów położenia i pędu. Dla uproszczenia obliczmy komutator $[\hat{x}, \hat{p}_x]$

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x]\phi(x) &= -xi\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi(x) + i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x\phi(x) \\ &= i\hbar\left(-x\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} + \phi(x) + x\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}\right) \\ &= i\hbar\phi(x)\end{aligned}$$

2.41

Przydatne relacje komutacyjne:
Dla operatorów A,B i C zachodzą relacje:

$$[A,A] = 0$$

$$[A,B] + [B,A] = 0$$

$$[A,B+C] = [A,B] + [A,C]$$

$$[A+B,C] = [A,C] + [B,C]$$

$$[A,BC] = [A,B]C + B[A,C]$$

$$[AB,C] = [A,C]B + A[B,C]$$

2.42

Przykład. Zbadaj komutatory:

- $[x^2, p_x] = 2i\hbar x$
- $[x^n, p_x] = ni\hbar x^{n-1}$
- $[l_x, l_y] = y[p_z, z]p_x + p_y[z, p_z]x = i\hbar l_z$
- $[x, p_x^2] = [x, p_x]p_x - p_x[p_x, x] = 2i\hbar p_x$
- $[H, p_x] = [\frac{p_x^2}{2m} + v(x), p_x] = [v(x), p_x] = i\hbar\frac{\partial v(x)}{\partial x}$

2.43

W rozwiązaniach skorzystamy z reguły iloczynu:

$$[AB,C] = A[B,C] + [A,C]B, \qquad [A,BC] = [A,B]C + B[A,C],$$

oraz z relacji kanonicznych:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \qquad [x_i, x_j] = 0, \qquad [p_i, p_j] = 0.$$

- Komutator $[x^2, p_x]$

$$\begin{aligned}[x^2, p_x] &= [x \cdot x, p_x] \\ &= x[x, p_x] + [x, p_x]x \\ &= x(i\hbar) + (i\hbar)x \\ &= 2i\hbar x.\end{aligned}$$

- Komutator ogólny $[x^n, p_x]$
  Dowód przez indukcję po n.
  Dla $n = 1$:
  $$[x, p_x] = i\hbar.$$
  Krok indukcyjny:
  $$\begin{aligned}[x^{n+1}, p_x] &= [x \cdot x^n, p_x] \\ &= x[x^n, p_x] + [x, p_x]x^n \\ &= x(i\hbar n x^{n-1}) + (i\hbar)x^n \\ &= i\hbar(n+1)x^n.\end{aligned}$$
  Zatem
  $$[x^n, p_x] = i\hbar n x^{n-1}.$$
- Komutator momentów pędu $[l_x, l_y] = i\hbar l_z$
  Przypomnienie:
  $$l_x = yp_z - zp_y, \qquad l_y = zp_x - xp_z, \qquad l_z = xp_y - yp_x.$$
  $$\begin{aligned}[l_x, l_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] + [yp_z, -xp_z] + [-zp_y, zp_x] + [-zp_y, -xp_z].\end{aligned}$$
  Liczymy po kolei:
  $$[yp_z, zp_x] = y[p_z, z]p_x = y(-i\hbar)p_x = -i\hbar y p_x,$$
  pozostałe dwa środkowe wyrazy są zerowe,
  $$[-zp_y, -xp_z] = [zp_y, xp_z] = x[z, p_z]p_y = i\hbar x p_y.$$
  Sumując:
  $$[l_x, l_y] = -i\hbar y p_x + i\hbar x p_y = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar l_z.$$
- Komutator $[x, p_x^2]$
  $$\begin{aligned}[x, p_x^2] &= [x, p_x p_x] \\ &= [x, p_x]p_x + p_x[x, p_x] \\ &= (i\hbar)p_x + p_x(i\hbar) \\ &= 2i\hbar p_x.\end{aligned}$$
- Komutator $[H, p_x]$
  Dla
  $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v(x),$$

mamy

$$[H,p_x] = \left[\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}, p_x\right] + [v(x),p_x]$$
$$= 0 + [V(x),p_x],$$

bo $[p_i^2, p_x] = 0$ dla $i = x,y,z$.
Dla gładkiej funkcji $f(x)$ zachodzi tożsamość

$$[f(x),p_x] = i\hbar f'(x),$$

zatem

$$[H,p_x] = i\hbar\frac{dv(x)}{dx}.$$

Z równań Heisenberga:

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[p_x,H] = -\frac{dV(x)}{dx},$$

czyli otrzymujemy operatorową wersję II zasady Newtona.

- Wyniki końcowe:

$$\boxed{[x^2,p_x] = 2i\hbar x}, \qquad \boxed{[x^n,p_x] = i\hbar n x^{n-1}}, \qquad \boxed{[l_x,l_y] = i\hbar l_z},$$

$$\boxed{[x,p_x^2] = 2i\hbar p_x}, \qquad \boxed{[H,p_x] = i\hbar\frac{dV(x)}{dx}}.$$

Reguły tworzenia operatorów

Obserwable reprezentowane są przez operatory, które spełniają poniższe relacje komutacyjne:
$[q,p_{q'}] = i\hbar\delta_{qq'} \quad [q,q'] = 0 \quad [p_q,p_{q'}] = 0$
gdzie $q \in x,y,z$ oznacza współrzędne położenia a p_q sprzężone kanonicznie składowe pędu.

2.44

Reguły tworzenia operatorów w reprezentacji położeń

Wielkość mechaniczna	Odpowiadający jej operator
x	$\hat{x} = x\cdot$
p_x	$\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$
$p = mv$	$\hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\dfrac{\partial}{\partial x} + \dfrac{\partial}{\partial y} + \dfrac{\partial}{\partial z}\right)$
$T = \dfrac{mv^2}{2} = \dfrac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ $= -\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
$V(x)$	$\hat{V}(x) = V(x)\cdot$
$E = T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

2.45

2.3 Postulat III (o ewolucji w czasie stanu układu kwantowego)

Ewolucja w czasie stanu cząstki

Ewolucja w czasie stanu układu reprezentowanego przez funkcję falową $\Psi(\vec{r},t)$, określona jest zależnym od czasu równaniem Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)$$

Znajomość $\Psi(\vec{r},t_0)$ pozwala na wyznaczenie jej w $t_0 + dt$

$$\Psi(\vec{r},t_0+dt) = \Psi(\vec{r},t_0) - \frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi\, dt$$

2.46

2.4 Postulat IV (o interpretacji wyników pomiarów)

Idealny pomiar wielkości mechanicznej

Wynikiem pojedynczego pomiaru wielkości mechanicznej A może być *tylko* pewna wartość własna a_k operatora $\hat{A}$, odpowiadająca funkcji własnej $\phi_k = \phi_k(r)$ (nie zależącej od czasu) i spełniającej następujące równanie własne:

$$\hat{A}\phi_k = a_k\phi_k \quad k = 1,2,\ldots,M$$

Operator może mieć nieskończenie wiele wartości własnych.

2.47

Wynik pomiaru wielkości mechanicznej
Jeśli operatory $\hat{H}$ i $\hat{A}$ komutują to znaczy $[\hat{H},\hat{A}]=0$, to można znaleźć *wspólny* zbiór funkcji własnych tych operatorów

$$\left.\begin{array}{l}\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \\ \hat{A}\phi_k = a_k\phi_k\end{array}\right\} \quad \rightsquigarrow \quad \left.\begin{array}{l}\hat{H}\psi_{nk} = E_n\psi_{nk} \\ \hat{A}\psi_{nk} = a_k\psi_{nk}\end{array}\right\}$$

Postuluje się, że w stanie stacjonarnym o energii E_n opisanym funkcją falową ψ_{nk} wynik pomiaru wielkości mechanicznej A powinien zawsze dać wartość równą wartości własnej a_k. Ponadto jeśli dwa operatory wielkości mechanicznych komutują to można te wielkości zmierzyć jednocześnie z dowolną dokładnością.

2.48

Przykład
Jeśli założymy jednoczesną ostrą mierzalność wielkości A i B to istnieje wówczas wspólny układ zupełny funkcji własnych tych operatorów

$$\hat{A}\psi_k = a_k\psi_k$$
$$\hat{B}\psi_k = b_k\psi_k$$

rozpatrzmy dowolną kombinację liniową tych funkcji własnych $\Psi = \sum_k c_k\psi_k$

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}]\Psi &= (\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\sum_k c_k\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(\hat{A}b_k-\hat{B}a_k)\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(a_kb_k-b_ka_k)\psi_k = 0\end{aligned}$$

2.49

Uogólniona Zasada Heisenberga, nierówność Schwartza
Jeśli badanie jednoczesnej ostrej mierzalności dwóch wielkości fizycznych sprowadza się do badania odpowiedniego komutatora to jeśli ΔA i ΔB oznaczają średnie odchylenia standardowe wielkości A i B ($\Delta A = \sqrt{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2}$) to można dowieść, że

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}\hat{B}]\rangle|$$

2.50

Ale jeśli nie komutują ...
Jeśli dwa operatory $\hat{H}$ i $\hat{A}$ nie komutują to znaczy $[\hat{H},\hat{A}] \neq 0$, to funkcja ψ_n nie będzie zwykle równa żadnej funkcji własnej $\hat{A}$ ale można przedstawić ją w postaci rozwinięcia:

$$\psi_n = \sum_{k=1}^{M} c_k \phi_k$$

ponieważ funkcje ϕ_k muszą być ortonormalne a funkcja ψ_n unormowana współczynniki c_k muszą spełniać warunek

$$\sum_{k=1}^{M} c_k^* c_k = 1$$

2.51

Ale jest nadzieja (matematyczna) ...
Postuluje się, że jeśli funkcja falowa ψ_n ma postać daną równaniem

$$\psi_n = \sum_{k=1}^{M} c_k \phi_k$$

to wyniku pojedynczego pomiaru wielkości A nie da się przewidzieć, a funkcja falowa po pomiarze staje się funkcją własną odpowiadającej zmierzonej wartości własnej ...
Można natomiast określić jej wartość średnią (spodziewaną):

$$\overline{a} = \frac{\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n \, d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n \, d\tau} = \sum_{k=1}^{M} c_k^* c_k a_k$$

2.52

Przykład
Wektor stanu dany jest jako superpozycja:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle$$

Pokaż, że:

$$\langle H \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

Rozwiązanie:

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle E_m | \hat{H} | E_n \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n E_n \delta_{mn}$$
$$= \sum_n |c_n|^2 E_n$$

2.53

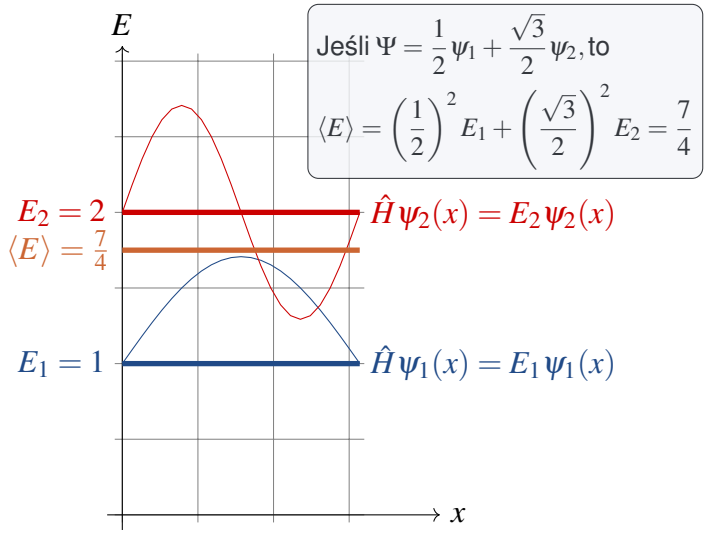
Jeśli nasza obserwabla zależy wyłącznie od położenia . . .

. . . to wyrażenie na wartość średnią jest identyczne jak w fizyce klasycznej. Jeśli podzielimy całą przestrzeń na nieskończenie wiele elementów objętości $d\tau$ to wartość średnia będzie równa sumie iloczynów wartości funkcji w punkcie P i prawdopodobieństwa napotkania cząstki w tym punkcie.

$$\overline{f} = \frac{\int f(P)\psi_n^*(P)\psi_n(P)\,d\tau}{\int \psi_n(P)^*\psi_n(P)\,d\tau}$$

2.54

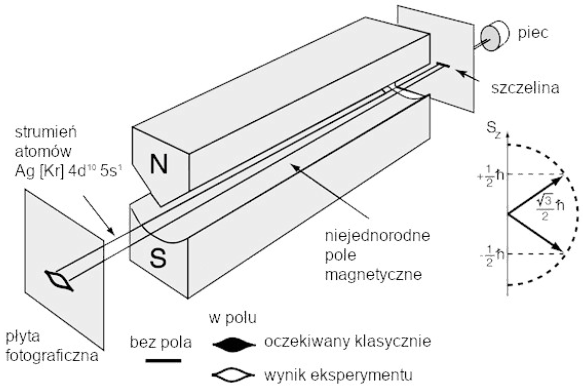
Przykładowy wynik pomiaru energii



2.55

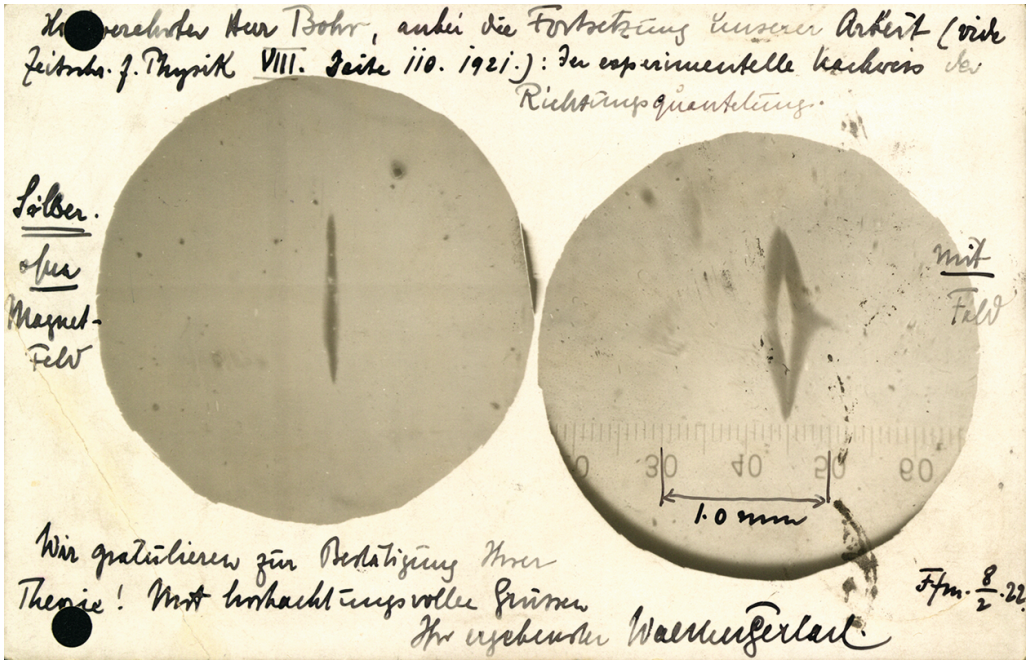
2.5 Spin

Doświadczenie Sterna-Gerlacha



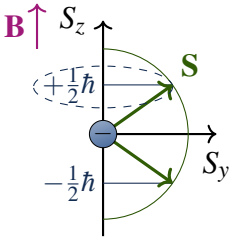
2.56

Pocztówka od Gerlacha do Bohra



2.57

Spin i zakaz Pauliego



Dotychczas omawiany zestaw liczb kwantowych $\{n,l,m\}$ nie pozwala na pełny opis rejestrowanych widm atomowych. Do pełnej interpretacji konieczne jest założenie, że elektron posiada jeszcze wewnętrzny moment pędu odpowiadający liczbie kwantowej $s=\frac{1}{2}$, co daje wypadkowy moment pędu:

$$S=\hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar,$$

którego rzut na wyróżniony kierunek może przyjmować dwie wartości: $S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar$.

2.58

Spin i zakaz Pauliego

W 1925 r. Wolfgang Pauli na podstawie analizy widm atomowych metali alkalicznych doszedł do wniosku, że dwa elektrony nie mogą zajmować tego samego stanu kwantowego. Prowadzi to do prostego wniosku, że funkcja falowa elektronów (a w istocie wszystkich fermionów) musi być antysymetryczna

$$\Psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N)=-\Psi(\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N)$$

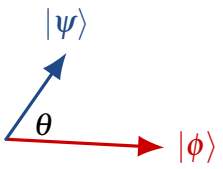
ponieważ taka funkcja falowa musi być równa zeru dla dwóch "identycznych" elektronów

$$\Psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N)=-\Psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N)=0$$

2.59

2.6 Operatory unitarne

Transformacja unitarna



Czy istnieje operator, który zachowuje iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów stanu?

$$\langle\psi|\phi\rangle \stackrel{?}{=} \langle\hat{U}\psi|\hat{U}\phi\rangle$$

Tak. Przykładowo dla dwóch wektorów ich rotacja zachowuje niezmienioną długość i kąt między nimi a zatem i iloczyn skalarny.

$$|\psi||\phi|\cos(\theta) = |\hat{U}\psi||\hat{U}\phi|\cos(\theta_U)$$

W ogólności operatory, które zachowują iloczyn wewnętrzny $\langle\psi|\phi\rangle$ to tzw. operatory unitarne (których *sprzężenie hermitowskie jest równe ich odwrotności*):

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

Operatory unitarne reprezentują niejako *uogólnione rotacje*.

2.60

Warunek $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ zachowuje iloczyn wewnętrzny

$$\langle\psi|\phi\rangle \stackrel{?}{=} \langle\hat{U}\psi|\hat{U}|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{U}^{-1}\hat{U}|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{I}|\phi\rangle$$
$$\langle\hat{U}\psi|\hat{U}|\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle$$

Rozważmy następujące zagadnienie własne

$$\hat{U}|\omega\rangle = \lambda|\omega\rangle$$

gdzie $\langle\omega|\omega\rangle = 1$. Zadziałajmy $\hat{U}$ na ten iloczyn:

$$\langle\hat{U}\omega|\hat{U}\omega\rangle = \langle\lambda\omega|\lambda\omega\rangle = \lambda\lambda^*\langle\omega|\omega\rangle = |\lambda|^2 = 1$$

Wartości własne operatorów unitarnych mają jednostkową magnitudę (stąd nazwa “unitarne”). Co zrozumiałe skoro wartości własne skalują długość wektora.

2.61

Co reprezentują iloczyny wewnętrzne w QM?
Co do zasady iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów w mechanice kwantowej reprezentuje prawdopodobieństwo

$$|\langle E_i|\psi\rangle|^2 = P(E_i)$$

zatem *działanie operatorów unitarnych na iloczyn wewnętrzny zachowuje prawdopodobieństwo*

$$|\langle \hat{U}E_i|\hat{U}\psi\rangle|^2 = P(E_i)$$
$$\langle \hat{U}\psi|\hat{U}\psi\rangle = 1$$

W szczególności operatory rotacji $\hat{R}(\theta)$, translacji $\hat{T}(\vec{a})$ i ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ powinny być unitarne aby zachować prawdopodobieństwo.

2.62

2.7 Generatory

Czym są generatory w mechanice klasycznej?

$$E \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial t} \quad p \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial x}$$
$$x \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial p} \quad L \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Wektor stanu $\psi(q,t)$ w QM vs. Lagrangian $\mathscr{L}(t,x,\dot{x})$
Wektor $|\psi\rangle$ reprezentuje stan układu kwantowomechanicznego, możliwe położenia x, pędy p, energie E etc.

$$|\psi\rangle$$

W mechanice Newtonowskiej nie ma ona swojego odpowiednika. Analogiczną rolę pełni Lagrangian $\mathscr{L}$, w ujęciu Lagrange'a, odwołującym się do zasady najmniejszego (ekstremalnego) działania Hamiltona:

$$\mathscr{L}$$

2.63

Lagrangian $\mathscr{L}(t,x,\dot{x})$
Lagrangian to funkcja $\mathscr{L}(t,x,\dot{x})$ reprezentująca stan klasycznego układu mechanicznego, zależąca od czasu t, położenia $x(t)$ i prędkości $\dot{x}(t)$ cząstek w układzie, zdefiniowana jako różnica pomiędzy ich energią kinetyczną i potencjalną:

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$$

Trajektorie $x(t)$ determinują punkty stacjonarne całki działania:

$$S[\mathscr{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\mathscr{L}\left(t,x(t),\dot{x}(t)\right)$$

2.64

x(t) determinuje całka działania $S[\mathscr{L}]$

$$S[\mathcal{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\ \mathcal{L}(t, x(t), \dot{x}(t)) \qquad S[\mathcal{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\ \mathcal{L}(t, x(t), \dot{x}(t))$$



Funkcja $x(t)$, dla której $S[\mathscr{L}]$ jest stacjonarna spełnia równania Eulera-Lagrangea:

$$\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial x} = \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial \dot{x}}$$

wstawiając $\mathscr{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$ otrzymujemy:

$$-\frac{dV(x)}{dx} = \frac{d}{dt}(m\dot{x}) \rightsquigarrow m\ddot{x} = ma = F$$

2.65

Interpretacja $\mathscr{L}$

Interpretując $\mathscr{L}$ jako stan naszego układu to zmiany pędu cząstek związane są ze zmianami $\mathscr{L}$ względem położeń:

$$\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial x} = \frac{d}{dt}p$$

z kolei wstawiając $\mathscr{L} = \frac{p^2}{2m} - V(x)$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial p} = \frac{p}{m} = \frac{d}{dt}x$$

Innymi słowy jeśli t i x są stałe to analiza zmian stanu układu $\mathscr{L}$ względem pędu jest równoważna analizie zmian położeń w czasie. Zmiany położeń (translacje) są związane ze zmianami momentu pędu.

2.66

Interpretacja $\mathscr{L}$

Nieco bardziej zawiła jest interpretacja zależności $\mathscr{L}$ od czasu:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\mathscr{L}(t,x(t),\dot{x}(t)) &= \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial x}\dot{x}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\right)\dot{x}+\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)\end{aligned}$$

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)=\frac{d}{dt}\mathscr{L}$$

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}=\frac{d}{dt}\left(\mathscr{L}-\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)=\frac{d}{dt}\left(\mathscr{L}-m\dot{x}\dot{x}\right)=-\frac{d}{dt}E$$

Analogicznie analizując stan układu $\mathscr{L}$ dla stałych x i p analizujemy zmiany energii E w czasie.

2.67

Zatem czym są generatory w mechanice klasycznej?

$$E\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial t}\quad p\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial x}$$
$$x\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial p}\quad L\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Innymi słowy zależność $\mathscr{L}$ względem jakiegoś parametru fizycznego jest równoważna ewolucji czasowej sprzężonego parametru. Pęd generuje translacje, moment pędu rotacje a energia (Hamiltonian) jest generatorem ewolucji czasowej etc.

$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial x}=\frac{d}{dt}p\qquad\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial p}=\frac{d}{dt}x$$
$$\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial t}=-\frac{d}{dt}E\quad\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\theta}=\frac{d}{dt}L$$

Jeśli $\mathscr{L}\iff|\psi\rangle$, to intuicyjnie operator energii generuje ewolucję czasową stanu układu:

$$\frac{d}{dt}|\psi\rangle\rightsquigarrow\hat{E}$$

2.68

2.8 Równanie Schrödingera

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$
W mechanice klasycznej energia generuje ewolucję czasową układu:

$$\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial t} = -\frac{d}{dt}E$$

Aby opisać ewolucję czasową stanu układu kwantowomechanicznego $|\psi(t)\rangle$ konieczne jest wprowadzenie odpowiedniego operatora – operatora ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$, który działając na wektor stanu propaguje ten wektor w czasie:

$$\hat{U}(2fs)|\psi\rangle = |\psi(2fs)\rangle$$

2.69

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$
Jakie właściwości powinien mieć $\hat{U}(t)$?

- $\hat{U}(0)$ powinno zwrócić niezmieniony $|\psi\rangle$

$$\hat{U}(0)|\psi\rangle = |\psi\rangle \rightsquigarrow \hat{U}(0) = \hat{I}$$

- Ewolucja w czasie jest odwracalna a zatem musi istnieć $\hat{U}^{-1}(t)$
- Propagacja wektora stanu powinna zachować probabilistyczną interpretację (zachować całkowite prawdopodobienstwo)

$$\langle \hat{U}(t)\psi|\hat{U}(t)\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Jest to cecha operatorów unitarnych!

2.70

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ jest unitarny

Propagacja wektora stanu powinna zachować probabilistyczną interpretację (zachować całkowite prawdopodobienstwo)

$$\langle \hat{U}(t)\psi | \hat{U}(t)\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Jest to cecha operatorów unitarnych!

$$\begin{aligned} \langle \hat{U}\psi | \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle &= \langle \psi | \psi \rangle \\ \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{I} | \psi \rangle \\ \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{I} | \psi \rangle &= 0 \\ \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I} | \psi \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Można pokazać, że operator $\hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I}$ jest hermitowski:[a]

$$(\hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I})^\dagger = (\hat{U}^\dagger \hat{U})^\dagger - \hat{I}^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I}$$

[a] sprzężenie hermitowskie iloczynu oznacza zmianę kolejności i dystrybucję sprzężenia

2.71

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ jest unitarny

Ponieważ operator $\hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I}$, nazwijmy go $\hat{A}$, jest hermitowski, posiada ortonormalną bazę funkcyjną $\{|a_i\rangle\}$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I} | \psi \rangle &= 0 \\ \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Równanie to musi być spełnione dla dowolnego stanu, a zatem i dla dowolnego $|a_i\rangle$, gdzie $\hat{A}|a_i\rangle = \lambda_i |a_i\rangle$

$$\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle = 0 \rightsquigarrow \langle a_i | \lambda_i | a_i \rangle = 0 \rightsquigarrow \lambda_i \langle a_i | a_i \rangle = 0 \rightsquigarrow \lambda_i = 0$$

Wartości własne $\hat{A}$ są równe 0! Zatem działając na dowolny wektor stanu $|\psi\rangle$

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A} \sum_i c_i |a_i\rangle = \sum_i c_i \hat{A} |a_i\rangle = \sum_i c_i 0 |a_i\rangle = 0$$

A zatem:

$$\hat{A} = \hat{U}^\dagger \hat{U} - \hat{I} = 0 \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I} \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{U}^{-1} = \hat{I} \hat{U}^{-1} \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

2.72

Działanie operatora $\hat{U}(t)$

Rozważmy działanie operatora $\hat{U}(t)$ dla infitezymalnie małej zmiany czasu dt. Pozwoli to rozwinąć operator w szereg Taylora:

$$\begin{aligned}
\hat{U}(dt) &= \hat{U}(0) + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathscr{O}}(dt^2) \\
\hat{U}(dt) &= \hat{I} + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathscr{O}}(dt^2) \\
\hat{U}(dt)|\psi\rangle &= |\psi\rangle + \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathscr{O}}(dt^2)|\psi\rangle \\
|\psi(dt)\rangle &= |\psi\rangle + \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathscr{O}}(dt^2)|\psi\rangle \\
|\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathscr{O}}(dt^2)|\psi\rangle \\
\frac{|\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle}{dt} &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle + \frac{\hat{\mathscr{O}}(dt^2)}{dt}|\psi\rangle \\
\lim_{dt\to 0}\frac{|\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle}{dt} &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle + \lim_{dt\to 0}\frac{\hat{\mathscr{O}}(dt^2)}{dt}|\psi\rangle \\
\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle
\end{aligned}$$

2.73

Działanie operatora $\hat{U}(t)$

Nie wykorzystaliśmy jeszcze unitarności operatora ewolucji czasowej. Rozważmy wpierw unitarność rozwinięcia Taylora:

$$\begin{aligned}
\hat{I} &= \hat{U}^{-1}(dt)\hat{U}(dt) = \hat{U}^{\dagger}(dt)\hat{U}(dt) \\
\hat{I} &= \left(\hat{I} + \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)dt + \hat{\mathscr{O}}(dt^2)^{\dagger}\right)\left(\hat{I} + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathscr{O}}(dt^2)\right) \\
\hat{I} &= \hat{I} + \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)dt + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathscr{O}}(dt^2) \\
0 &= \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0) + \dot{\hat{U}}(0) + \frac{\hat{\mathscr{O}}(dt^2)}{dt} \\
\dot{\hat{U}}^{\dagger}(0) &= -\dot{\hat{U}}(0)
\end{aligned}$$

A zatem operator ewolucji czasowej jest antyhermitowski! Łatwo sprawdzić, że iloczyn takiego operatora z jednostką urojoną i daje operator hermitowski:

$$(i\dot{\hat{U}}(0))^{\dagger} = \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)i^{\dagger} = i\dot{\hat{U}}(0) = \hat{H}$$

2.74

Działanie operatora $\hat{U}(t)$

Wracając do wyprowadzonego równania różniczkowego otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle \\
\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \left(\frac{\hat{H}}{i}\right)|\psi\rangle \\
i\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \hat{H}|\psi\rangle
\end{aligned}$$

2.75

Ewolucja czasowa wektora stanu
Zakładając jedynie odwracalność ewolucji czasowej i zachowanie całkowitego prawdopodobieństwa otrzymaliśmy prawie kompletne RS - ewolucja czasowa wektora stanu jest równa działaniu jakiegoś operatora hermitowskiego na ten wektor:

$$i\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

Aby ustalić jaką wielkość fizyczną reprezentuje operator $\hat{H}$ musimy odwołać się do fizycznej intuicji z mechaniki klasycznej w ujęciu Lagrange'a:

$$\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial t} = -\frac{d}{dt}E$$

W mechanice klasycznej to energia generuje ewolucję czasową układu a zatem $\hat{H}$ to Hamiltonian. Pozostaje jeszcze wprowadzenie stałej zapewniającej odpowiednie jednostki:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

2.76

2.9 Cząstka swobodna

Cząstka swobodna w jednowymiarowej przestrzeni
Rozważmy cząstkę poruszającą się swobodnie w nieograniczonym jednowymiarowym obszarze w stałym (a więc równie dobrze zerowym) potencjale. Hamiltonian cząstki można wtedy zapisać następująco:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

a równanie Schrödingera

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

2.77

Liniowe równanie różniczkowe drugiego rzędu
Prosty przykład takiego równania to:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2y = 0$$

Aby je rozwiązać zakładamy, że $y = exp(lx)$ co po podstawieniu prowadzi do

$$(l^2 + k^2)y = 0$$

czyli, że $l = \pm ik$ i $y = exp(\pm ikx)$. Mamy więc dwa niezależne rozwiązania a ponieważ nasze równanie różniczkowe jest liniowe ich liniowa kombinacja jest również jego rozwiązaniem:

$$y = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{lub korzystając ze wzoru Eulera}$$
$$y = C\cos kx + D\sin kx$$

2.78

Wracając do naszego równania . . .

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

jego rozwiązaniem jest funkcja falowa

$$\Psi_n(x) = Ae^{ik_nx} + Be^{-ik_nx}$$

gdzie $k_n^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$. Ponieważ nie występują żadne warunki brzegowe, nie ma więc ograniczeń dla wartości E_n.

2.79

Przykład
Aby zrozumieć znaczenie współczynników A i B wyznaczmy wartości własne operatora momentu pędu przyrównując je kolejno do zera:
Jeśli $B = 0$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}Ae^{ik_nx} = k_n\hbar Ae^{ik_nx} = k_n\hbar\Psi_n(x)$$

Jeśli $A = 0$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}Be^{-ik_nx} = -k_n\hbar Be^{-ik_nx} = -k_n\hbar\Psi_n(x)$$

Jak widać funkcja falowa $\Psi_n(x)$ jest superpozycją dwóch funkcji własnych operatora momentu pędu odpowiadających cząstce poruszającej się z tą samą prędkością w kierunku dodatnich lub ujemnych wartości x.

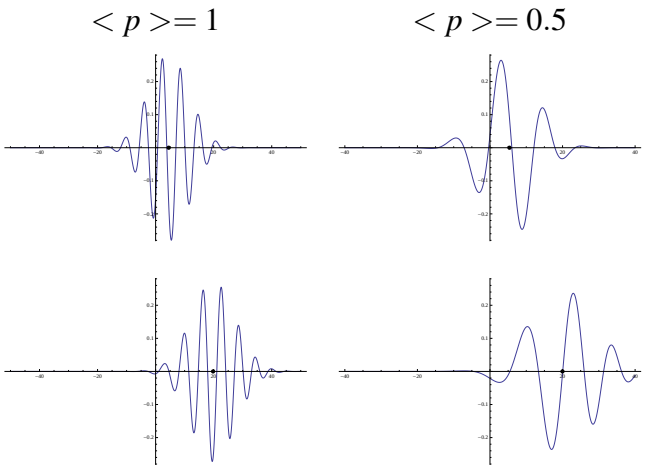
2.80

Stan cząstki swobodnej opisuje pakiet fal
Jeśli energia cząstki swobodnej (jej pęd) nie jest dokładnie znana lub jeśli spróbujemy ją zmierzyć, stan cząstki nie będzie już opisany falą monochromatyczną a raczej superpozycją szeregu różnych fal

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n$$

Pakiet taki zlokalizowany będzie w przestrzeni ponieważ wszędzie poza małym obszarem (środek którego porusza się ze średnią prędkością $< p > /m$) dojdzie do wygaszenia się fal ψ_n w wyniku interferencji.

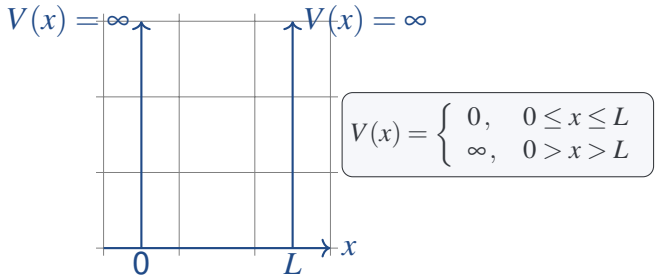
2.81



2.82

2.10 Cząstka w pudle potencjału

Jeden z najprostszych przypadków dla których równanie Schrödingera można rozwiązać analitycznie to cząstka w nieskończonym jednowymiarowym prostokątnym pudle potencjału.



$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \le x \le L \\ \infty, & 0 > x > L \end{cases}$$

2.83

Równanie Schrödingera dla cząstki w nieskończonej studni potencjału
Jest w zasadzie identyczne z tym dla cząstki swobodnej . . .

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

tym razem jednak funkcja falowa musi spełniać pewne warunki brzegowe - w szczególności zanikać wykładniczo na nieskończenie małej odległości na granicach studni.

2.84

Równanie Schrödingera dla cząstki w nieskończonej studni potencjału

Proste wyjaśnienie daje zapisanie równania Schrödingera dla obszarów z nieskończonym potencjałem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = (E-\infty)\Psi_n(x)$$

Jeśli więc $\Psi_n(x)$ jest funkcją klasy Q pochodna po lewej stronie musi być skończona a wtedy $\Psi_n(x) = 0$

2.85

Jeśli równania różniczkowe są takie same . . .

. . . to i rozwiązania powinny być takie same:

$$\begin{aligned}\Psi_n(x) &= A\exp\left(i\frac{p_n}{\hbar}x\right) + B\exp\left(-i\frac{p_n}{\hbar}x\right)\\ &= C\cos\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) + D\sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right)\end{aligned}$$

. . . zmienią się jedynie warunki brzegowe:

$\Psi_n(0) = 0$ a zatem $C = 0$

$\Psi_n(L) = D\sin\left(\frac{p_n L}{\hbar}\right) = 0$ a zatem $p_n = \frac{n\pi\hbar}{L}$

$$\Psi_n(x) = D\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

2.86

Stałą D znajdujemy z warunku normalizacji

$$1 = \int_0^L \psi^*\psi\,dx = \int_0^L D^2\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)dx = \frac{1}{2}LD^2$$

$$\rightsquigarrow \quad \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Aby znaleźć energię wystarczy podstawić naszą funkcję falową do równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = E\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

2.87

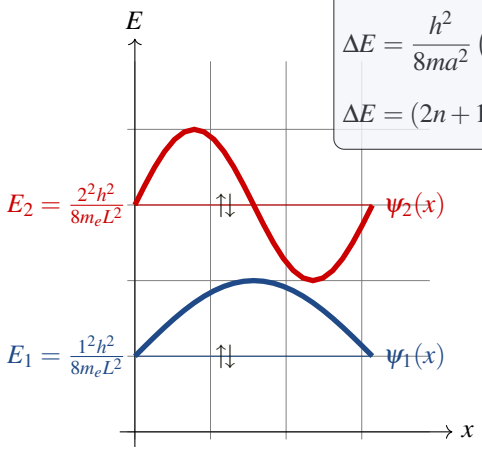
Wnioski?

- Energia może przyjmować jedynie dyskretne wartości (są one tym gęściejsze im silniejszy jest potencjał lokalizujący cząstkę i im szersza jest studnia potencjału)
- energia kinetyczna cząstki zamkniętej w dowolnym obszarze przestrzeni nie może być równa zeru

2.88

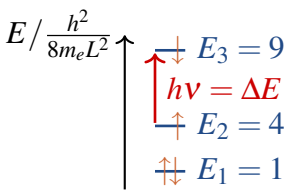
Proste zastosowania - FEMO

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2}\left((n+1)^2 - n^2\right)$$
$$\Delta E = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$



2.89

Przykład cząsteczki butadienu

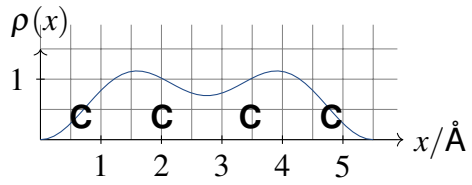


Maksimum pasma absorpcjnego dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ dla cząsteczki butadienu $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ oszacujemy przyjmując, że $R_{C-C} = 1.46$Å, $R_{C=C} = 1.34$Å. Szerokość pudła szacujemy jako sumę długości wiązań, dodając po pół wiązania na końcach: $L = 5.48$Å. Ponieważ mamy 4 elektrony π, najniższa energia wzbudzenia to:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = (5)\frac{h^2}{8ma^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Tak wyznaczona długość fali odpowiadająca maksimum pasma absorpcyjnego wynosi $198.1\,nm$ i jest już bliska wartości $210.0\,nm$ obserwowanej eksperymentalnie. Traktując elektrony w tym modelu jako cząstki niezależne, znajdujemy rozkład gęstości elektronowej $\rho(x)$ w stanie podstawowym jako:

$$\rho(x) = 2\psi_1^2 + 2\psi_2^2 = \frac{4}{L}\left[\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right]$$



2.90

Cząstka w pudle cyklicznym

Zmieniając nieco warunki brzegowe rozwiązania dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału można pokusić się o opis cząsteczki benzenu w przybliżeniu FEMO. Tym razem będziemy chcieli niejako "zszyć"ze sobą oba końce studni potencjału wprowadzając w ten sposób *periodyczne warunki brzegowe*. Warunki jakie musi spełniać nasza funkcja to:

$$\left.\begin{array}{l}\psi_n(0)=\psi_n(L)\\ \psi_n'(0)=\psi_n'(L)\end{array}\right\}\rightsquigarrow$$
$$\left.\begin{array}{l}A\sin k0+B\cos k0=A\sin kL+B\cos kL\\ Ak\cos k0-Bk\sin k0=Ak\cos kL-Bk\sin kL\end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l}A\sin kL+B(\cos kL-1)=0\\ A(\cos kL-1)-B\sin kL=0\end{array}\right\}\rightsquigarrow\begin{vmatrix}\sin kL & (\cos kL-1)\\ (\cos kL-1) & -\sin kL\end{vmatrix}=0$$

co prowadzi do:

$$\cos kL=1\ \rightsquigarrow\ kL=2n\pi\quad\text{dla}\quad n=0,\pm1,\pm2,\ldots\quad E_n=\frac{(2n)^2h^2}{8mL^2}$$

2.91

Cząstka w pudle cyklicznym

Ogólna postać funkcji falowej to $\psi_n=A\sin\frac{2n\pi x}{L}+B\cos\frac{2n\pi x}{L}$.

$$\psi_0=B\rightsquigarrow\psi_0=\sqrt{\frac{1}{L}}\ \text{gdyż}\ B^2\int_0^L dx=1.$$

Kolejno korzystając z (nie)parzystości funkcji (sin)cos można zapisać:

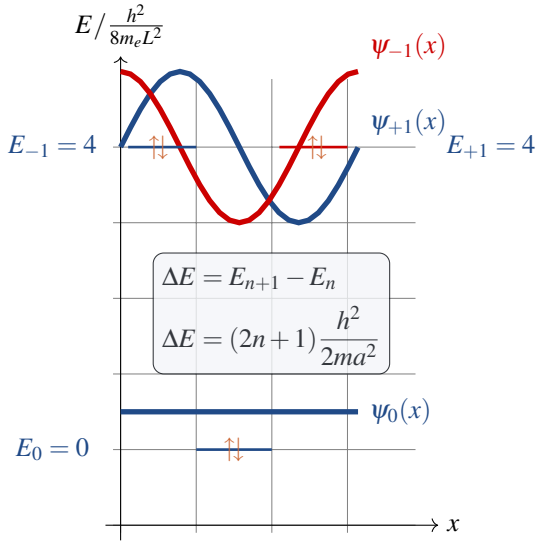
$$\psi_{n>0}=A\sin\frac{2n\pi x}{L}+B\cos\frac{2n\pi x}{L}$$
$$\psi_{n<0}=-A\sin\frac{2|n|\pi x}{L}+B\cos\frac{2|n|\pi x}{L}$$

Ponieważ dla dowolnego n obie funkcje mają tę samą wartość własną energii możemy wziąć ich dowolną unormowaną liniową kombinację, np. dodając i odejmując je od siebie, co prowadzi (po wyznaczeniu stałych A i B) do:

$$\Psi_0=\sqrt{\frac{1}{L}}\qquad\Psi_{n>0}=\sqrt{\tfrac{2}{L}}\sin\tfrac{2n\pi x}{L}\quad\text{dla}\ n>0$$
$$\Psi_{n<0}=\sqrt{\tfrac{2}{L}}\cos\tfrac{2n\pi x}{L}\quad\text{dla}\ n<0$$

2.92

Cząstka w pudle cyklicznym

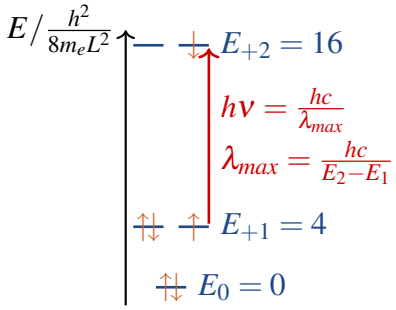


2.93

Przykład

Oblicz długości fal odpowiadające maksimum absorpcji dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ w cząsteczce benzenu w przybliżeniu metody FEMO.

Diagram energetyczny



"Szerokość" studni jest równa długości 6 wiązań!

$$L = 6 \cdot 1.4 \cdot 10^{-10}\, m$$

$$\Delta E = \frac{(4^2 - 2^2)h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda_{max}}$$

$$\lambda_{max} = \frac{8m_ecL^2}{12h} = 194\, nm$$

Wartość eksperymentalna maksimum pasma absorbcji $^1\pi\pi^*$ wynosi ok $178\, nm$. Warto podkreślić, że w przypadku cyklicznych układów szerokość studni jest równa sumie długości wiązań, w przeciwieństwie do quasi-liniowych polienów, gdzie dodawaliśmy po pół wiązania na końcach.

2.94

Rozdział 3
Struktura elektronowa i oscylacyjna cząsteczek

3.95

3.1 (Nie)zależne od czasu równanie Schrödingera

Czasowa ewolucja wektora stanu
Czasowa ewolucja układu kwantowo-mechanicznego jest opisana zależnym od czasu równaniem Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)$$

Znajomość wektora stanu w danej chwili czasu t_0 pozwala *przewidzieć* jego ewolucję w czasie

$$\Psi(\vec{r},t_0+dt)=\Psi(\vec{r},t_0)-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi\,dt$$

3.96

Niezależne od czasu równanie Schrödingera
Jeśli hamiltonian nie zależy od czasu, można formalnie rozdzielić zmienne przestrzenne i czasowe:

$$\begin{aligned}
&i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)\\
&i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})f(t)}{\partial t}=\hat{H}\psi(\vec{r})f(t)\quad \text{dla}\,\hat{H}\neq\hat{H}(t)\\
&i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t}=\frac{\hat{H}\psi(r)}{\psi(r)}=E
\end{aligned}$$

$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

$$\frac{df(t)}{f(t)}=-\frac{i}{\hbar}E\,dt$$

$$f(t)\propto e^{-iEt/\hbar}$$

$$\Psi(\vec{r},t)=e^{-iEt/\hbar}\psi(\vec{r})$$

3.97

3.2 Hamiltonian molekularny

W nierelatywistycznym przybliżeniu informacja o właściwościach kwantowo-mechanicznego układu w danym stanie stacjonarnym zawarta jest w rozwiązaniach niezależnego od czasu równania Schrödingera

$$H_m\Psi(r,\sigma;R) = \varepsilon\Psi(r,\sigma;R)$$

Dla wieloelektronowych układów molekularnych:

$$H_m = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha}}_{T_n} \underbrace{-\frac{1}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\underbrace{\sum_{\alpha>\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}}_{V_{nn}} \underbrace{-\sum_{\alpha,i}\frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}}}_{V}$$

Ponieważ hamiltonian nie zależy od współrzędnych spinowych, rozwiązanie można zapisać w postaci iloczynowej:

$$\Psi(r,\sigma;R) = \psi(r;R)\zeta(\sigma) \,\text{gdzie}\, \zeta(\sigma) = (\langle\sigma_1|\langle\sigma_2|\ldots\langle\sigma_{N_e}|)\,|\zeta\rangle \qquad 3.98$$

3.3 Podział Borna–Oppenheimera

Z uwagi na dużą różnicę mas, elektronowe stopnie swobody odpowiadają w sposób natychmiastowy na zmiany w konfiguracji jąder atomowych. V_{en} jest zatem (zwykle) modyfikowany przez ruch jąder *adiabatycznie* i ruch ten (zwykle) nie prowadzi do zmiany stanów elektronowych.

$$H_e(R) = T_e + V_{en} + V_{ee}$$

W konsekwencji rozwiązania elektronowego równania Schrödingera, opisującego ruch elektronów w polu nieruchomych jąder atomowych, zależą (w dobrym przybliżeniu) parametrycznie od jądrowych stopni swobody.

$$H_e(R)\phi_a(r;R) = E_a(R)\phi_a(r;R)$$

Tak wyznaczone widmo adiabatycznych stanów elektronowych tworzy kompletny zbiór funkcji bazowych w elektronowej przestrzeni Hilberta, w których można rozwinąć molekularną funkcję falową

$$\psi(r;R) = \sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R) \qquad 3.99$$

Podstawiając współczynniki rozwinięcia do równania Schrödingera otrzymujemy:

$$\begin{aligned} H_m(R)\psi(r;R) &= (H_e(R) + T_n + V_{nn})\sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &= \sum_a [E_a(R) + V_{nn}]\chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &+ \sum_a T_n\chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &= \varepsilon\sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R) \end{aligned}$$

Mnożenie lewostronne przez $\phi_b^*(r;R)$ i całkowanie po współrzędnych elektronowych prowadzi do:

$$\begin{aligned}\int dr\,\phi_b^*(r;R)H_m\psi(r;R) =&[E_b(R)+V_{nn}]\chi_b(R)\\ &+\sum_a\int dr\,\phi_b^*(r;R)T_n\phi_a(r;R)\chi_a(R)\\ &=\varepsilon\chi_b(R)\end{aligned}$$

3.100

gdzie:

$$\begin{aligned}T_n\phi_a(r;R)\chi_a(R) =\sum_n\frac{1}{2M_n}\{&\mathbf{P}_n^2\phi_a(r;R)\chi_a(R)\\ &+2[\mathbf{P}_n\phi_a(r;R)]\mathbf{P}_n\chi_a(R)\\ &+\phi_a(r;R)\mathbf{P}_n^2\chi_a(R)\}\end{aligned}$$

Ostatni człon w powyższym równaniu to operator energii kinetycznej jąder T_n, a pozostałe wygodnie zebrać jest w formie tzw. operatora *nieadiabatyczności* sprzęgającego ruch elektronów i jąder atomowych

$$\begin{aligned}\Theta_{ab} =&\int dr\,\phi_a(r;R)T_n\phi_b(r;R)\\ &+\sum_n\frac{1}{M_n}\left[\int dr\,\phi_a(r;R)\mathbf{P}_n\phi_b(r;R)\right]\mathbf{P}_n\end{aligned}$$

3.101

W konsekwencji otrzymujemy (wciąż dokładne) równanie na współczynniki $\chi_a(R)$:

$$\boxed{(T_n+E_a(R)+V_{nn}+\Theta_{aa}-\varepsilon)\chi_a(R)=-\sum_{b\neq a}\Theta_{ab}\chi_b(R)}$$

które można zinterpretować jako stacjonarne równanie Schrödingera dla ruchu jąder z $\chi_a(R)$ jako jądrową funkcją falową. Rozwiązanie tego równania prowadzi do następującego wyrażenia na molekularną funkcję falową:

$$\psi_M(r;R)=\sum_a\chi_{aM}(R)\phi_a(r;R)$$

gdzie oscylacyjna liczba kwantowa M nie jest przypisana żadnemu konkretnemu stanowi elektronowemu.

3.102

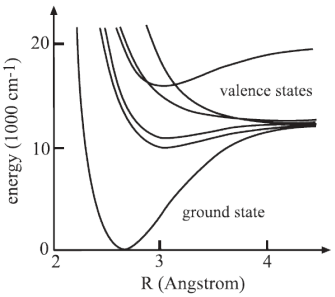
3.4 Powierzchnia energii potencjalnej

Wygodnie jest wprowadzić następujący efektywny potencjał dla ruchu jąder w danym stanie adiabatycznym $|\phi_a\rangle$

$$U_a(R)=E_a(R)+V_{nn}+\Theta_{aa}$$

który definiuje hiperpowierzchnię w przestrzeni współrzędnych jądrowych, tzw. *powierzchnię energii potencjalnej*

3.103



Rysunek 1: Krzywe energii potencjalnej $U_a(R)$ dla różnych elektronowych stanów adiabatycznych $|\phi_a\rangle$ w funkcji długości wiązania R w dwuatomowej cząsteczce (stan podstawowy i stany związane I_2).

3.5 Przybliżenie Borna–Oppenheimera

W praktyce często można zaniedbać sprzężenia nieadiabatyczne. Prowadzi to do następującego przybliżenia:

$$H_a(R)\chi_a(R) = (T_n + U_a(R))\chi_a(R) = \varepsilon\chi_a(R)$$

w którym jądra atomowe poruszają się w efektywnym potencjale $U_a(R)$ wynikającym z ich wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych z innymi jądrami i gęstością elektronową.
Adiabatyczna postać funkcji falowej w tym przybliżeniu wydaje się niezmieniona:

$$\psi_{aM}^{(adia)}(r;R) = \sum_a \chi_{aM}(R)\phi_a(r;R)$$

jednak oscylacyjna liczba kwantowa M jest teraz przypisana konkretnemu stanowi elektronowemu.

Rozważając perturbacyjne rozwinięcie energii ε_{aM} względem operatora nieadiabatyczności Θ_{ab} jasnym jest, że kiedy dwie powierzchnie adiabatyczne zbliżają się do siebie, przybliżenie BO prowadzi do katastrofy. 3.104

$$\varepsilon_{aM}^{(2)} = \varepsilon_{aM}^{(adia)} + \sum_{bN} \frac{|\langle\chi_{aM}|\Theta_{ab}|\chi_{bN}\rangle|^2}{\varepsilon_{aM}^{(adia)} - \varepsilon_{bN}^{(adia)}}$$

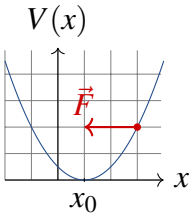
Analiza powierzchni energii potencjalnej
Analiza powierzchnia energii potencjalnej pozwala wnioskować co do natury wiązania i dynamiki układów molekularnych.
Wprowadźmy dwie ważne wielkości: *wektor gradientu* i *macierz stałych siłowych (Hessa)*.

$$\nabla U_a(R) = \{\partial U_a(R)/\partial R_1, \ldots, \partial U_a(R)/\partial R_{3N_{nuc}}\}$$
$$\kappa_{mn}^{(a)} = \frac{\partial U_a(R)}{\partial R_m \partial R_n} \quad (m,n = 1,\ldots,3N_{nuc})$$

3.105

3.6 Przybliżenie harmoniczne

Jednowymiarowy oscylator harmoniczny



Na cząstkę o masie m w potencjale harmonicznym $V(x) = \frac{1}{2}k(x-x_0)^2$, wychyloną z położenia równowagi $(x = x_0)$ działa siła proporcjonalna do wychylenia

$$F = -\frac{dV}{dx} = -k(x-x_0)$$

Rozwiązaniami równania Schrödingera

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\chi_n(x) = \varepsilon_n\chi_n(x)$$

(dla n=0,1,2,...) są funkcje

$$\chi_n(y) = A_n H_n(y) e^{-y^2/2}$$

gdzie: $y = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} x$, $A_n = \sqrt{\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}2^n n!}}$, a $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}$ to tzw. wielomiany Hermita.

3.106

Właściwości wielomianów Hermita

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}$$

pseudo-ortogonalność

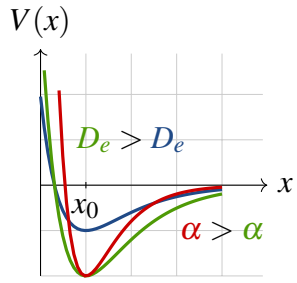
$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(y)H_n(y)e^{-y^2}\,dy = \sqrt{\pi}2^n n!\delta_{mn}$$

i rekurencja

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y)$$

3.107

Dygresja - Oscylator Morse'a



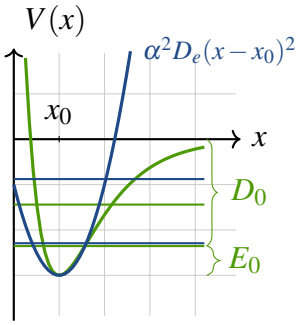
Okazuje się, że równanie Schrödingera ma również rozwiązanie dla potencjału zaproponowanego przez Morse'a, który jakościowo poprawnie opisuje dysocjację wiązania w cząsteczce.

$$V(x) = D_e e^{-\alpha(x-x_0)} \left(e^{-\alpha(x-x_0)} - 2 \right)$$

D_e jest tu głębokością studni w minimum a parametr α związany jest ze stałą siłową wiązania a więc jej szerokością. Aproksymując potencjał Morse'a potencjałem harmonicznym o stałej siłowej k możemy znaleźć wartość tej stałej jako drugą pochodną $V(x)$ w minimum:

$$\left(\frac{d^2V(x)}{dx^2} \right)_{x=x_0} = k = 2\alpha^2 D_e$$

3.108



Rozwiązania istnieją dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, przy czym tylko część z nich jest akceptowalna ($n = 0, 1, 2, \ldots, n_{max}$).

$$E_n = \hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

We wzorze tym ω_e jest częstością harmoniczną a x_e stałą anharmoniczności:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$

$$x_e = \frac{\hbar\omega}{4D_e}$$

E_0 to tzw. *energia drgań zerowych (ZPVE)*, a zatem energia dysocjacji to

$$D_0 = D_e - E_0$$

3.109

Przybliżenie harmoniczne
W otoczeniu punktu stacionarnego $R^{(a)}$ potencjał dla ruchu jąder można rozwinąć w szereg Taylora Taylor względem niewielkich odchyleń współrzędnych jądrowych $\Delta R_n^{(a)} = R_n^{(a)} - R_n$ $(n = 1, \ldots, 3N_{nuc})$ z położenia równowagi $R^{(a)}$. Ponieważ wektor gradientu znika w $R^{(a)}$, obcięcie rozwinięcia na członie kwadratowym daje

$$U_a(R) = U_a(R^{(a)}) + \sum_{m,n=1}^{3N_{nuc}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(a)} \Delta R_m^{(a)} \Delta R_n^{(a)}$$

gdzie macierz Hessa wyznaczona jest w $R^{(a)}$. Hamiltonian dla ruchu jąder w przybliżeniu adiabatycznym można zapisać:

$$H_a = U_a(R^{(a)}) + \sum_{n=1}^{3N_{nuc}} \frac{P_n^2}{2M_n} + \sum_{m,n=1}^{3N_{nuc}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(a)} \Delta R_m^{(a)} \Delta R_n^{(a)}$$

3.110

3.7 Analiza drgań normalnych

Wygodnie jest zdiagonalizować operatory energii potencjalnej i kinetycznej poprzez następującą transformację liniową:

$$\Delta R_n^{(a)} = \sum_{\xi} M_n^{-1/2} A_{n\xi}^{(a)} q_{a,\xi}$$

co prowadzi do następującej postaci H_a, wyrażonego w tzw. (masowo-ważonych) *współrzędnych drgań normalnych*

$$H_a = U_a(q_{a,\xi} = 0) + H_a^{(mn)}$$

gdzie Hamiltonian drgań normalnych dany jest

$$H_a^{(mn)} = \frac{1}{2} \sum_{\xi} \left(p_\xi^2 + \omega_{a,\xi}^2 q_{a,\xi}^2 \right)$$

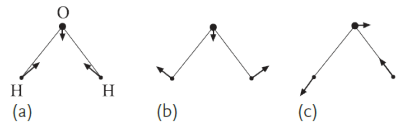
W powyższym równaniu wprowadzono częstości drgań harmonicznych $\omega_{a,\xi}$.

3.111

Dynamikę ruchu jąder atomowych w geometrii równowagowej można zatem interpretować jako superpozycję niezależnych drgań harmonicznych względem geometrii równowagowej $R^{(a)}$ odpowiadającej $q_{a,\xi} = 0$. *Drgania harmoniczne jąder atomowych w ramach jednej współrzędnej normalnej ξ mają tę samą częstotliwość $\omega_{a,\xi}$ choć różne amplitudy, wynikające z różnic w ich masach.* Oprócz $3N_{nuc} - 6$ drgań normalnych występuje jeszcze sześć współrzędnych z zerowymi wartościami własnymi, które odpowiadają swobodnym translacjom i rotacjom.

3.112

Jądrowe równanie Schrödingera można zatem rozwiązać dla danego adiabatycznego stanu elekronowego poprzez faktoryzację względem wsp.



Rysunek 2: Wektory przesunięć dla trzech współrzędnych normalnych w cząsteczce wody (a)-(c). Różnice w amplitudach wynikają z różnic w masach atomowych.

drgań normalnych.

$$H_a^{(mn)} \chi_{aN}^{(adia)}(q) = \varepsilon_{aN} \chi_{aN}^{(adia)}(q)$$

z funckami własnymi w postaci iloczynowej:

$$\chi_{aN}^{(adia)}(q) = \prod_{\xi} \chi_{aN_\xi}(q_{a,\xi})$$

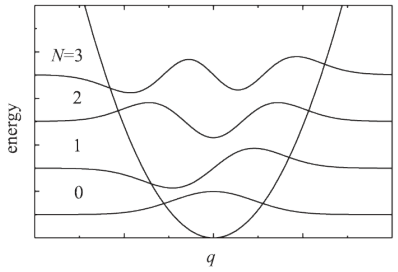
gdzie N to zestaw liczb kwantowych $N = \{N_1, N_2, \ldots\}$. Funkcje własne dla drgania ξ dane są przez:

$$\chi_{aN_\xi}(q_{a,\xi}) = \frac{\lambda_{a,\xi}}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^{N_\xi} N_\xi!}} \exp\left\{ \left(-\frac{1}{2} \lambda_{a,\xi}^2 q_{a,\xi}^2 \right) \right\} H_{N_\xi}(\lambda_{a,\xi} q_{a,\xi})$$

gdzie $\lambda_{a,\xi}^2 = \omega_{a,\xi}/\hbar$ a H_{N_ξ} to wielomiany Hermita, a wartości własne:

$$\varepsilon_{aN} = \sum_{\xi} \hbar \omega_{a,\xi} \left(N_\xi + \frac{1}{2} \right)$$

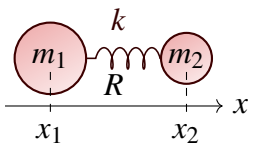
3.113



Rysunek 3: Jednowymiarowy potencjał harmoniczny wraz z funkcjami własnymi dla niskoleżących stanów własnych w funkcji współrzędnej normalnej q.

3.114

Klasyczny opis drgań w cząsteczce 2-atomowej



Klasyczne wychylenie z położenia równowagi (R) to $q = x_2 - x_1 - R$. Aby wyrazić Lagranżian *L=T-V* przez wsp. uogólnione q i $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ korzystamy z:

$$\left.\begin{array}{l} \dot{q} = \dot{x}_2 - \dot{x}_1 \\ 0 = m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2 \end{array}\right\} \rightsquigarrow \left\{\begin{array}{l} \dot{x}_1 = \frac{-m_2}{m_1+m_2}\dot{q} \\ \dot{x}_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{q} \end{array}\right.$$

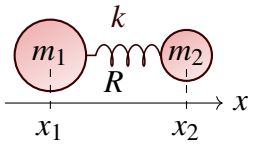
A zatem, wprowadzając masę zredukowaną $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$:

$$\left.\begin{array}{l} T = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 \\ V = \frac{1}{2}kq^2 \end{array}\right\} \rightsquigarrow \left\{\begin{array}{l} T = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2 \\ V = \frac{1}{2}kq^2 \end{array}\right.$$

Pozostaje rozwiązać równania ruchu Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1,2,\ldots,f$$

3.115



W naszym wypadku liczba stopni swobody $f = 1$ i $q_1 = q$, zatem:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial T}{\partial q} = -\frac{\partial V}{\partial q}$$

Ostatecznie otrzymujemy identyczne równania ruchu jak dla oscylującego bloku o masie μ:

$$\mu\ddot{q} - 0 = -kq$$

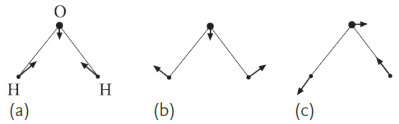
3.116

Przykład: tryby drgań cząsteczki wody (H_2O)

Cząsteczka H_2O jest nieliniowa (kąt ok. 104,5°). Wygodnie jest używać współrzędnych wewnętrznych (długości wiązań + kąt).

Trzy główne tryby drgań

1. v_1 – symetryczne rozciąganie wiązań O–H,
2. v_2 – drganie zginające (zmiana kąta H–O–H),
3. v_3 – asymetryczne rozciąganie wiązań O–H.



Rysunek 4: Wektory przesunięć dla trzech współrzędnych normalnych w cząsteczce wody (a)-(c). Różnice w amplitudach wynikają z różnic w masach atomowych.

3.117

Współrzędne wewnętrzne

Rozważamy cząsteczkę w płaszczyźnie:

- r_1 – długość pierwszego wiązania O–H,
- r_2 – długość drugiego wiązania O–H,
- α – kąt H–O–H.

Drgania względem geometrii równowagowej opisujemy przez wsp. wewnętrzne q_i:

$$q_1 = \Delta r_1, \quad q_2 = \Delta r_2, \quad q_3 = \Delta\alpha.$$

Zbiorczo:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}.$$

3.118

Energia potencjalna
W przybliżeniu małych drgań:

$$V(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} k_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2} \mathbf{q}^{\mathrm{T}} \mathbf{K} \mathbf{q}.$$

Dla prostego modelu H_2O bierzemy:

$$V = \frac{1}{2} \left(k_r q_1^2 + k_r q_2^2 + 2k_{rr} q_1 q_2 + k_\alpha q_3^2 \right),$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_r & k_{rr} & 0 \\ k_{rr} & k_r & 0 \\ 0 & 0 & k_\alpha \end{pmatrix}.$$

- k_r – stała siły dla pojedynczego wiązania O–H,
- k_{rr} – sprzężenie między dwoma wiązaniami,
- k_α – „sztywność” kąta H–O–H.

3.119

Energia kinetyczna
Energia kinetyczna w współrzędnych wewnętrznych ma postać kwadratową:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}} \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}}.$$

W prostym modelu (dla drgań w płaszczyźnie):

$$T = \frac{1}{2} \left[\mu (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \mu_\alpha \dot{q}_3^2 \right],$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_\alpha \end{pmatrix}.$$

- μ – efektywna (zredukowana) masa dla rozciągania O–H,
- μ_α – efektywna masa dla zginania (zmiany kąta).

Lagrangian i równania ruchu

$$L = T - V = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\,\dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2}\mathbf{q}^{\mathrm{T}}\mathbf{K}\,\mathbf{q}.$$

Punktem wyjścia są równania Eulera–Lagrange'a dla małych drgań. Warto pamiętać, że Lagrangian jest skalarem. Rozważmy część potencjalną Lagrangianu:

$$V = \frac{1}{2}\mathbf{q}^T\mathbf{K}\mathbf{q},$$

Gradient liczymy po składnikach wektora $\mathbf{q} = (q_1, \ldots, q_n)^T$:

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} K_{ij}\frac{\partial (q_i q_j)}{\partial q_k} = \sum_j K_{kj} q_j.$$

Jest to k-ty element wektora $\mathbf{K}\mathbf{q}$. Analogicznie liczymy pochodną T po pędach uogólnionych, zatem:

$$\frac{d}{dt}\left(\mathbf{A}\,\dot{\mathbf{q}}\right) + \mathbf{K}\,\mathbf{q} = 0,$$

Lagrangian i równania ruchu
Zakładamy rozwiązania harmoniczne:

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{a}\cos(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \ddot{\mathbf{q}} = -\omega^2\mathbf{q}.$$

Podstawienie daje równanie:

$$-\omega^2\,\mathbf{A}\,\mathbf{a} + \mathbf{K}\,\mathbf{a} = 0.$$

$$\left(\mathbf{K} - \omega^2\mathbf{A}\right)\mathbf{a} = 0.$$

Nietrywialne rozwiązania istnieją tylko wtedy, gdy:

$$\boxed{\det\left(\mathbf{K} - \omega^2\mathbf{A}\right) = 0}$$

To jest uogólnione **zagadnienie własne**, gdzie:

- Wartości własne ω^2 dają częstości drgań normalnych,
- Wektory własne $\mathbf{a}$ definiują kształty drgań.

Tryb zginania
Ze struktury macierzy:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} k_r & k_{rr} \\ k_{rr} & k_r \end{matrix}} & \begin{matrix} 0 \\ \\ k_\alpha \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & \end{matrix} & \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} \mu & 0 \\ 0 & \mu \end{matrix}} & \begin{matrix} 0 \\ \\ \mu_\alpha \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & \end{matrix} & \end{pmatrix}$$

widać, że q_3 (kąt) nie miesza się z q_1, q_2:

$$(k_\alpha - \omega^2\mu_\alpha)a_3 = 0 \Rightarrow \omega_2^2 = \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha}.$$

$$\mathbf{a}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad Q_2 \sim \Delta\alpha.$$

To jest tryb **zginania** (drganie kąta H–O–H). 3.123

Dwa tryby rozciągania

Dla części rozciągającej (pierwsze dwie współrzędne) rozwiązujemy:

$$\det \begin{pmatrix} k_r - \omega^2\mu & k_{rr} \\ k_{rr} & k_r - \omega^2\mu \end{pmatrix} = 0,$$

$$(k_r - \omega^2\mu)^2 - k_{rr}^2 = 0 \Rightarrow k_r - \omega^2\mu = \pm k_{rr}.$$

Dwie częstości:

$$\omega_1^2 = \frac{k_r + k_{rr}}{\mu}, \qquad \omega_3^2 = \frac{k_r - k_{rr}}{\mu}.$$

3.124

Wektory własne – kształty drgań

Symetryczne rozciąganie (ω_1)

Dla $\omega_1^2 = \dfrac{k_r + k_{rr}}{\mu}$:

$$a_1 = a_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Oba wiązania O–H wydłużają się i skracają **w fazie**.

Asymetryczne rozciąganie (ω_3)

Dla $\omega_3^2 = \dfrac{k_r - k_{rr}}{\mu}$:

$$a_1 = -a_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Jedno wiązanie O–H się wydłuża, drugie skraca – **przeciwfaza**.

3.125

Współrzędne normalne

Macierz transformacji (kolumny = wektory własne):

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Definiujemy współrzędne normalne:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{\mathrm{T}}\mathbf{q}.$$

Dostajemy:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2) \quad \text{(symetryczne rozciąganie)},$$
$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2) \quad \text{(asymetryczne rozciąganie)},$$
$$Q_2 = q_3 = \Delta\alpha \quad \text{(zginanie)}.$$

3.126

Hamiltonian we współrzędnych normalnych
Po odpowiednim przeskalowaniu w masowo ważonych współrzędnych, energia kinetyczna:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3} \dot{Q}_k^2,$$

energia potencjalna:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3} \omega_k^2 Q_k^2.$$

Definiujemy pędy kanoniczne:

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k.$$

Hamiltonian przyjmuje postać:

$$H = \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{1}{2} P_k^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right).$$

3.127

Interpretacja fizyczna

- Cząsteczka H_2O ma 3 niezależne drgania normalne:

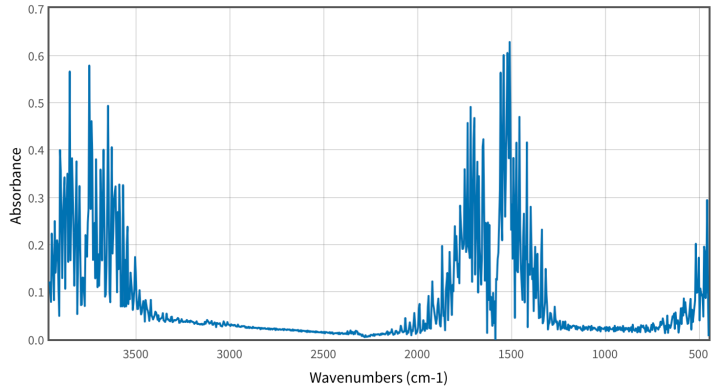
  $Q_1 \leftrightarrow \nu_1$ (symetryczne rozciąganie)
  $Q_2 \leftrightarrow \nu_2$ (zginanie)
  $Q_3 \leftrightarrow \nu_3$ (asymetryczne rozciąganie).

- We współrzędnych normalnych Hamiltonian jest sumą trzech niezależnych oscylatorów harmonicznych.
- Zatem w ujęciu kwantowym:

$$E_{\nu_1\nu_2\nu_3} = \hbar\omega_1\left(\nu_1 + \tfrac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(\nu_2 + \tfrac{1}{2}\right) + \hbar\omega_3\left(\nu_3 + \tfrac{1}{2}\right).$$

3.128

- Dla cząsteczki nieliniowej 3-atomowej (jak H_2O) mamy 3 niezależne drgania normalne.
- Używając współrzędnych wewnętrznych i macierzy $\mathbf{A}$, $\mathbf{K}$ sprowadzamy problem do uogólnionego zadania własnego.
- Współrzędne normalne Q_k diagonalizują zarówno energię kinetyczną, jak i potencjalną.



- Hamiltonian staje się sumą niezależnych oscylatorów harmonicznych.

3.129

Widmo IR cząsteczki H_2O

Widmo IR wody składa się z dwóch części:

- **drgań wewnątrzcząsteczkowych**:

$$\begin{aligned} \nu_1 &\approx 3657 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(symetryczne rozciąganie)} \\ \nu_2 &\approx 1595 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(zginanie H–O–H)} \\ \nu_3 &\approx 3756 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(asymetryczne rozciąganie)} \end{aligned}$$

- **drgań kolektywnych** związanych z siecią wiązań wodorowych (tylko w fazie ciekłej).

3.130

Ustalmy relację pomiędzy drganiami normalnymi należącymi do różnych stanów elektronowych.
Analogiczną analizę do tej przeprowadzonej na powierzchni stanu podstawowego $U_{a=g}(R)$, mającej minimum w $R^{(g)}$, możemy przeprowadzić dla stanu wzbudzonego $U_{a=e}(R)$ dostępnego poprzez przejście optyczne w regionie $R^{(e)}$.

$$U_e(R) = U_e(R^{(e)}) + \sum_{m,n=1}^{3N_{nuc}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(e)} \Delta R_m^{(e)} \Delta R_n^{(e)}$$

3.131

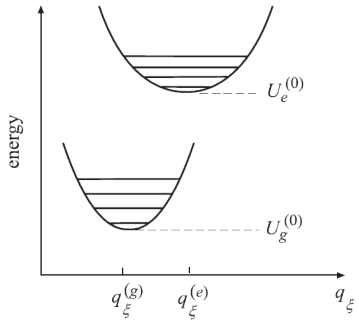
Związek pomiędzy wsp. drgań normalnych w obu stanach można ustalić w perwszym przybliżeniu zakładając, że ta sama liniowa transformacja współrzędnych kartezjańskich $A_{n\xi}^{(g)}$ diagonalizuje hamiltonian dla obu stanów

$$\Delta R_n^{(e)} = R_n - R_n^{(g)} - (R_n^{(e)} - R_n^{(g)}) = \sum_{\xi} M_n^{-1/2} A_{n\xi}^{(g)} (q_{g,\xi} - q_{e,\xi})$$

3.132

Pozwalając jednocześnie aby częstości harmoniczne drgań $\omega_{a,\xi}$ były zależne od stanu elektronowego, możemy zapisać hamiltonian dla stanu wzbudzonego następująco:

$$H_e = U_e(q_\xi = q_\xi^{(e)}) + \frac{1}{2} \sum_{\xi} \left(p_\xi^2 + \omega_{e,\xi}^2 (q_\xi - q_\xi^{(e)})^2 \right)$$



Rysunek 5: Przesunięte harmoniczne powierzchnie potencjalne dla dwóch stanów elektronowych opisanych przez tę samą wsp. normalną q_ξ.

gdzie $q_{g,\xi} = q_{e,\xi} = q_\xi$ i $q_\xi^{(e)} = \Delta q_{e,\xi}$.
Rozwiązaniami stacjonarnego równania Schrödingera dla stanu wzbudzonego są teraz przesuniętymi stanami oscylacyjnymi:

$$\chi_{eN_\xi}(q_\xi) = \frac{\lambda_{e,\xi}}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^{N_\xi}N_\xi!}} \exp\left\{\left(-\frac{1}{2}\lambda_{e,\xi}^2(q_\xi - q_\xi^{(e)})^2\right)\right\} \times H_{N_\xi}(\lambda_{e,\xi}(q_\xi - q_\xi^{(e)})) \tag{3.133}$$

Przyjmując, że $|\chi_{aM}\rangle$ i $|\chi_{bN}\rangle$ są funkcjami własnymi drgań normalnych dla danej współrzędnej normalnej w stanach elektronowych a i b, można wyprowadzić analityczne wyrażenia na całki nakładania między tymi funkcjami, nazywane *czynnikami Francka-Condona*

$$\langle\chi_{aM}|\chi_{aN}\rangle = \exp\left\{\left(\frac{-(\Delta g_{ab})^2}{2}\right)\right\} \sum_{m=0}^{M}\sum_{n=0}^{N} \frac{(-1)^n(\Delta g_{ab})^{m+n}}{m!n!} \times \sqrt{\frac{M!N!}{(M-m)!(N-n!)}}\delta_{M-m,N-n} \tag{3.134}$$

gdzie $\Delta g_{ab} = g_a - g_b$ z $g_a(\xi) = -\sqrt{\frac{\omega_\xi}{2\hbar}}q_\xi^{(a)}$ jest bezwymiarowym przesunięciem powierzchni energii potencjalnej stanu a.
Z uwagi na eksponencjalny prefaktor, dla dowolnej pary stanów całka nakładania (a więc i sprzężenie między nimi) maleje szybko ze wzrostem przesunięcia między ich powierzchniami energii potencjalnej.

3.8 Hamiltonian w reprezentacji adiabatycznej

Ogólna postać molekularnej funkcji falowej dana jest poprzez następujące rzutowanie na kompletną przestrzeń adiabatycznych stanów elektronowych:

$$\psi_{mol}(r;R) = \sum_a \chi_{aM}(R)\phi_a(r;R)$$

Reprezentacja molekularnego hamiltonianu w tej bazie to:

$$H_{mol} = \sum_{a,b} (\delta_{ab} H_a(R) + (1 - \delta_{ab})\Theta_{ab}) \, |\phi_a\rangle\langle\phi_b|$$

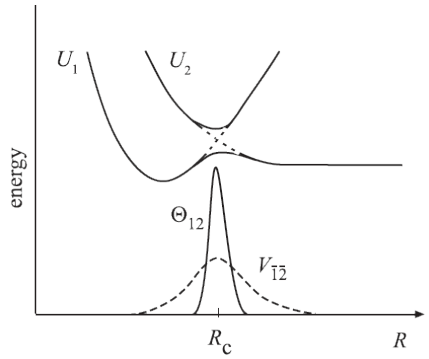
gdzie $H_a(R)$ i Θ_{ab} są operatorami względem współrzędnych jądrowych. 3.135
Jeśli rozwiniemy hamiltonian w bazie stanów adiabatycznych $|\psi_{aM}\rangle = |\phi_a\rangle|\chi_{aM}\rangle$ definiujących funkcję falową w przybliżeniu Borna–Oppenheimera:

$$H_{mol} = \sum_{a,M} \varepsilon_{aM} |\psi_{aM}\rangle\langle\psi_{aN}| + \sum_{aM,bN} \Theta_{aM,bN} |\psi_{aM}\rangle\langle\psi_{bN}|$$

gdzie:

$$\Theta_{aM,bN} = \int dR \, \chi^*_{aM}(R) \left[\langle\phi_a|T_n|\phi_b\rangle - \sum_n \frac{1}{M_n} \langle\phi_a|\nabla_n|\phi_b\rangle \nabla_n \right] \chi_{bN}(R)$$

widzimy, że sprzężenie między stanami mediowane jest za pośrednictwem operatora pędu (tzw. *sprzężenie dynamiczne*) a jego obliczenia wymagają znajomości pierwszych i drugich pochodnych elektronowej funkcji falowej. 3.136
Sprzężenie dynamiczne jest zwykle mocno zlokalizowane we wsp. jądrowych i gwałtownie rosnące (wręcz osobliwe), co pokazuje, że charakter stanu elektronowego zmienia się gwałtownie w wąskim zakresie przestrzeni konfiguracyjnej.



Rysunek 6: Adiabatyczne (ciągłe) i diabatyczne (kreskowane) krzywe energii potencjalnej w funkcji wsp. jądrowej. Dla $R << R_c$ obie krzywe są dobrze rozdzielone; dolny i górny stan diabatyczny należą odpowiednio do walencyjnego i repulsywnego stanu elektronowego, podobnie jak potencjały adiabatyczne U_1 i U_2. Dla $R >> R_c$ charaktery obu powierzchni zamieniają się wzajemnie.

3.137

Alternatywną dla adiabatycznej reprezentacji hamiltonianu molekularnego jest tzw. *diabatyczna reprezentacja*.
Rozważmy bazę stanów elektronowych $\phi_a(r; R^{(0)})$, gdzie położenia jąder atomowych są ustalone w geometrii $R^{(0)}$ w przestrzeni konfiguracyjnej. Funkcje te są funkcjami własnymi $H_{el}(R)$ jedynie w geometrii $R^{(0)}$. Definiując $H_{el}(R^{(0)}) = H^{(0)}$ hamiltonian elektronowy można zapisać następująco:

$$H_{el}(R) = H^{(0)}(R^{(0)}) + V(R, R^{(0)})$$

gdzie *potencjał sprzęgający* dany jest

$$V(R,R^{(0)}) = H_{el}(R) - H^{(0)}(R^{(0)})$$

a molekularną funkcję falową w tej *diabatycznej* reprezentacji można zapisać jako:

$$\psi(r;R) = \sum_{\bar{a}} \chi_{\bar{a}}(R)\phi_{\bar{a}}(r;R^{(0)})$$

3.138

W diabatycznej reprezentacji wszystkie elementy macierzowe operatora nieadiabatyczności znikają ponieważ diabatyczne funkcje bazowe nie są zależne od geometrii. Sprzężenie pomiędzy różnymi stanami elektronowymi jest mediowane przez operator $V(R,R^{(0)})$, którego elementy macierzowe dane są $V_{\bar{a}\bar{b}}(R,R^{(0)}) = \langle\phi_{\bar{a}}|V(R,R^{(0)})|\phi_{\bar{b}}\rangle$. W konsekwencji otrzymujemy następującą reprezentację hamiltonianu molekularnego w bazie diabatycznych stanów elektronowych:

$$H_{mol} = \sum_{\bar{a},\bar{b}} (\delta_{\bar{a}\bar{b}}H_{\bar{a}} + (1-\delta_{\bar{a}\bar{b}})V_{\bar{a}\bar{b}})\,|\phi_{\bar{a}}\rangle\langle\phi_{\bar{b}}|$$

gdzie

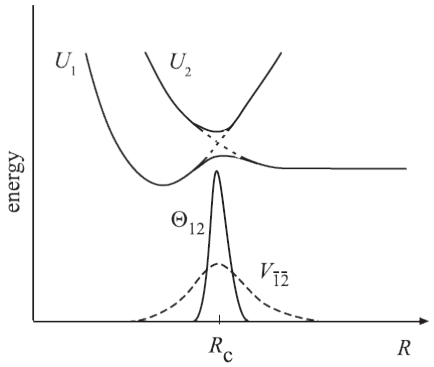
$$H_{\bar{a}}(R) = T_n + U_{\bar{a}}(R)$$

jest hamiltonianem dla ruchu jąder w stanie diabatycznym $\langle\phi_{\bar{a}}|$ z diabatycznym potencjałem

$$U_{\bar{a}}(R) = E_{\bar{a}}(R^{(0)}) + V_{nn} + V_{\bar{a}\bar{a}}(R,R^{(0)})$$

3.139

Reguła nieprzecinania się



Diabatyczne krzywe energii potencjalnej (linie przerywane) przecinają się w R_c. Warunek przecięcia $U_{\bar{a}}(R) = U_{\bar{b}}(R)$ może być w zasadzie spełniony dla dowolnego R. Jednak, jeśli uwzględnić sprzężenie diabatyczne $V_{\bar{a}\bar{b}}$, krzywe energii potencjalnej diabatycznego hamiltonianu odpychają się (ang. *avoided crossing*). To zachowanie (linie ciągłe) wynika z faktu, że oba warunki $U_{\bar{a}}(R) = U_{\bar{b}}(R)$ i $V_{\bar{a}\bar{b}}(R) = 0$ nie mogą być spełnione jednocześnie, za wyjątkiem sytuacji gdy $V_{\bar{a}\bar{b}}(R)$ znika z uwagi na symetrię diabatycznych funkcji falowych.

Ponieważ zarówno diabatyczny jak i adiabatyczny hamiltonian opisują ten sam układ molekularny, *adiabatyczne krzywe energii potencjalnej dla stanów o tej samej symetrii również nie mogą się przeciąć*.

3.140

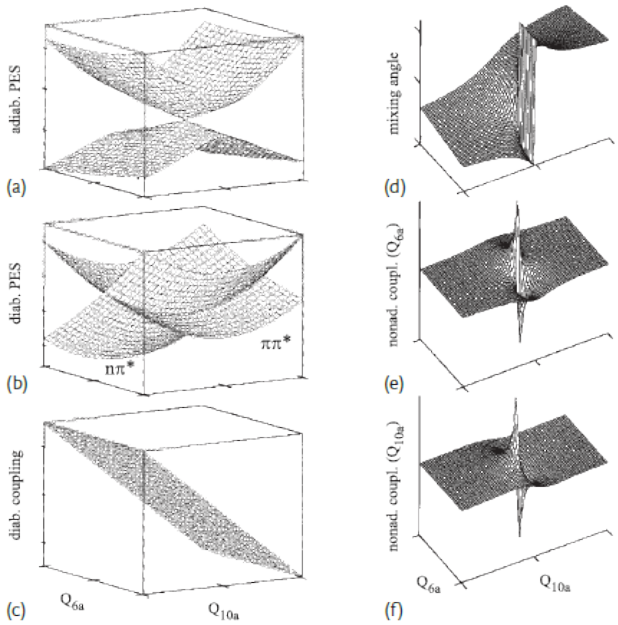
Przecięcia stożkowe

Sytuacja ulega zmianie w wieloatomowych cząsteczkach, gdzie warunki przecięcia $U_{\bar{b}}(R)$ i $V_{\bar{a}\bar{b}}(R) = 0$ mogą być jednocześnie spełnione nawet dla stanów o tej samej symetrii. Generalnie *dla N-wymiarowej powierzchni energii potencjalnej do przecięcia może dojść jedynie w $N-2$ wymiarach (lub $N-1$ jeśli $V_{\bar{a}\bar{b}}(R) = 0$ przez symetrię)*.

Przykładowo, na dwuwymiarowej powierzchni dwa stany elektronowe o tej samej symetrii mogą się przeciąć jedynie w jednym punkcie ($N-2 = 0$). Topologia powierzchni energii potencjalnej w otoczeniu tego punktu nazywana jest zwykle *przecięciem stożkowym* (dyskutowanym po raz pierwszy przez E. Tellera w 1937).

3.141

Relacja pomiędzy adiabatyczną i diabatyczną reprezentacją



Rysunek 7: Rezultaty obliczeń kwantowo-chemicznych powierzchni energii potencjalnej dla stanów elektronowych S_1 ($n\pi^*$) i S_2 ($\pi\pi^*$) pirazyny względem wsp. normalnych Q_{6a} i Q_{10a} wyznaczonych w stanie podstawowym. (a) Adiabatyczna powierzchnia pokazująca przecięcie stożkowe, (b) diabatyczna powierzchnia, (c) sprzężenie pomiędzy stanami diabatycznymi ($V_{\bar{1}\bar{2}}$), (d) kąt mieszania, (e) i (f) osobliwa część sprzężenia nieadiabatycznego, dana jako pochodna kąta mieszania względem dwóch wsp. normalnych.

3.142

Rozdział 4
Przybliżone metody wyznaczania struktury elektronowej

4.143

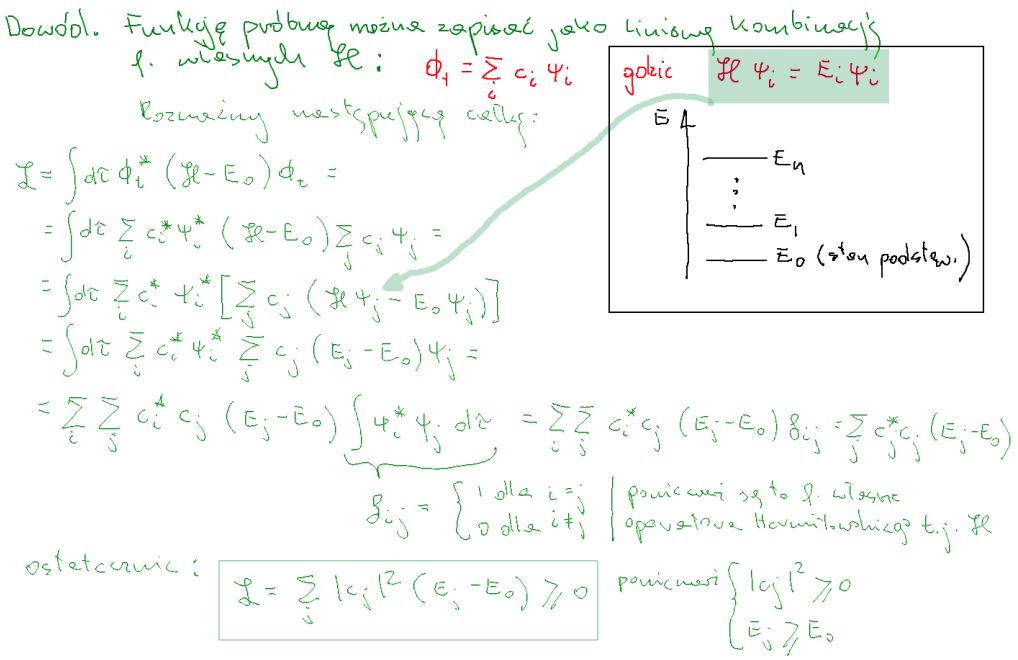
4.1 Metoda wariacyjna

W metodzie wariacyjnej wykorzystuje się fakt, że funkcjonał

$$\varepsilon[\phi_t] = \frac{\langle \phi_t | H \phi_t \rangle}{\langle \phi_t | \phi_t \rangle} \geq E_0$$

jest ograniczony od dołu energią stanu podstawowego. Jeśli zatem wyjdziemy od tzw. funkcji próbnej $\phi_t(x_1, \ldots, x_n; c_1, \ldots, c_m)$, gdzie $\{x_i\}$ to współrzędne uogólnione (np. elektronów) a $\{c_i\}$ stanowi zbiór tzw. parametrów wariacyjnych, to rozwiązanie zagadnienia własnego sprowadza się do minimalizacji funkcjonału $\varepsilon[\phi_t]$.

4.144



Naturalnie funkcja próbna musi być funkcją porządną ale poza tym w zasadzie dowolną, przy czym im bliższa będzie funkcji falowej stanu podstawowego, tym lepszy będzie rezultat. Jeśli podstawimy teraz naszą funkcję do funkcjonału $\varepsilon[\phi]$ i wyznaczymy wartości całek, to otrzymamy funkcję $\varepsilon(c_1, \ldots, c_m)$ będącą funkcją parametrów wariacyjnych. Pozostaje

jeszcze znaleźć jej optymalną postać, czyli zbiór parametrów $\{c_i\}$ minimalizujących wartość funkcjonału $\varepsilon[\phi]$. Wyznaczymy w ten sposób przybliżoną postać funkcji falowej oraz energii stanu podstawowego.

$$\frac{\partial \varepsilon(c_1,\ldots,c_m)}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon(c_1,\ldots,c_m)}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial \varepsilon(c_1,\ldots,c_m)}{\partial c_m} = 0$$

4.145

Przykład 1

Przyjmijmy, że nie znamy dokładnych rozwiązań dla atomu wodoru i poszukujemy ich zakładając funkcję falową w postaci eksponencjalnej:

$$\psi(r) = Ne^{-ar}$$

Wyznacz wartość parametru wariacyjnego a. Hamiltonian zapiszemy we współrzędnych sferycznych jako:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \frac{e^2}{r}$$

Ponieważ jednak nasza funkcja nie zależy od kątów θ i ϕ Hamiltonian możemy zapisać następująco:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right] - \frac{e^2}{r}$$

4.146

Funkcjonał energii zapisać możemy zatem jako:

$$\begin{aligned}
\varepsilon[\psi] &= \frac{\langle\psi|\hat{H}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \\
&= \frac{N^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-ar}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right] - \frac{e^2}{r}\right\}e^{-ar}r^2\sin\theta\,drd\theta d\phi}{N^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-2ar}r^2\sin\theta\,drd\theta d\phi} \\
&= \frac{\hbar^2}{2\mu}a^2 - ae^2
\end{aligned}$$

Pozostaje znaleźć optymalną wartość parametru a i odpowiadającą jej wartość własną:

$$\frac{d\varepsilon}{da} = 0 = \frac{\hbar^2}{\mu}a - e^2 \quad \rightsquigarrow \quad a = \frac{e^2\mu}{\hbar^2} \quad \rightsquigarrow \quad E_1 = -\frac{e^4\mu}{2\hbar^2}$$

Otrzymaliśmy zatem rozwiązanie identyczne z analitycznym.

4.147

4.2 Metoda orbitali molekularnych

Metoda Ritza - szczególny przypadek metody wariacyjnej
W metodzie tej zakłada się funkcję próbną Ψ w postaci liniowej kombinacji znanych funkcji ϕ (np. orbitali atomowych):

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \tag{1}$$

przy czym $\{c_i\}$ stanowi zbiór parametrów wariacyjnych. Jesli H jest Hamiltonianem układu to funkcjonał energii można zapisać następująco:

$$\varepsilon(\Psi) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \middle| H \middle| \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \middle| \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}}$$

gdzie: $H_{ij} = \langle\phi_i|H|\phi_j\rangle$ oraz $S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle$ 4.148
Wynik ten zapisać można prościej w następujacej postaci:

$$\varepsilon \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij} \tag{2}$$

Przy czym szukamy minimum funkcjonału energii względem wszystkich parametrów wariacyjnych. A zatem:

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla} \quad i = 1,2,\ldots,n \tag{3}$$

Aby znaleźć parametry wariacyjne zróżniczkujmy wzór (2) względem wszystkich parametrów wariacyjnych (np. c_i^*):

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\varepsilon \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}\right) = \frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}\right)$$

4.149

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = \frac{\partial}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}$$

Korzystając z (3) otrzymujemy układ równań liniowych:

$$\varepsilon \sum_{j=1}^{n} c_j S_{ij} = \sum_{j=1}^{n} c_j H_{ij} \quad \text{dla} \quad i = 1,2,\ldots,n$$

który można zapisać też następująco:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j \left(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}\right) = 0 \quad \text{dla} \quad i = 1,2,\ldots,n \tag{4}$$

4.150

Minimalizacja funkcjonału energii z funkcją próbną postaci (1) sprowadza się zatem do rozwiązania układu n równań liniowych jednorodnych w których niewadomymi są współczynniki kombinacji liniowej $\{c_i\}$:

$$\begin{aligned}
&c_1(H_{11}-\varepsilon S_{11})+c_2(H_{12}-\varepsilon S_{12})+\ldots+c_n(H_{1n}-\varepsilon S_{1n})=0\\
&c_1(H_{21}-\varepsilon S_{21})+c_2(H_{22}-\varepsilon S_{22})+\ldots+c_n(H_{2n}-\varepsilon S_{2n})=0\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&c_1(H_{n1}-\varepsilon S_{n1})+c_2(H_{n2}-\varepsilon S_{n2})+\ldots+c_n(H_{nn}-\varepsilon S_{nn})=0
\end{aligned}$$

Ponieważ w powyższych równaniach brakuje wyrazów wolnych (jest to tzw. układ równań jednorodnych) pozwala on jedynie na znalezienie względnych wartości parametrów wariacyjnych: $\frac{c_2}{c_1}, \frac{c_3}{c_1}$, itd.

4.151

Warunek normalizacji funkcji falowej dostarcza brakującego równania niejednorodnego:

$$\langle\Psi|\,\Psi\rangle=\left\langle\sum_{i=1}^{n}c_i\phi_i\,\middle|\,\sum_{j=1}^{n}c_j\phi_j\right\rangle=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}c_i^*c_jS_{ij}=1$$

Nietrywialne rozwiązania układu równań (4) istnieje jeśli znika wyznacznik utworzony ze współczynników przy niewiadomych:

$$\begin{vmatrix}
H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \ldots & H_{1n}-\varepsilon S_{1n}\\
H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \ldots & H_{2n}-\varepsilon S_{2n}\\
\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\\
H_{n1}-\varepsilon S_{n1} & H_{n2}-\varepsilon S_{n2} & \ldots & H_{nn}-\varepsilon S_{nn}
\end{vmatrix}=0$$

4.152

Ostatecznie rozwiązanie układu równań $\sum_{j=1}^{n}c_j\left(H_{ij}-\varepsilon S_{ij}\right)=0$ dla $i=1,2,\ldots,n$ sprowadza się do rozwinięcia wyznacznika:

$$\begin{vmatrix}
H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \ldots & H_{1n}-\varepsilon S_{1n}\\
H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \ldots & H_{2n}-\varepsilon S_{2n}\\
\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\\
H_{n1}-\varepsilon S_{n1} & H_{n2}-\varepsilon S_{n2} & \ldots & H_{nn}-\varepsilon S_{nn}
\end{vmatrix}=0$$

i znalezienia wartości parametrów $\{c_i\}$ korzystając z równania:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}c_i^*c_jS_{ij}=1$$

4.153

Metoda Ritza upraszcza się znacznie jeśli funkcje $\{\phi_i\}$ tworzą układ ortonormalny t.j.

$$\left\langle\phi_i|\phi_j\right\rangle=S_{ij}=\delta_{ij}=\begin{cases}1 & \text{dla} \quad i=j\\ 0 & \text{dla} \quad i\neq j\end{cases}$$

Prowadzi to do następującego układu równań:

$$\sum_{j=1}^{n}c_j\left(H_{ij}-\varepsilon\delta_{ij}\right)=0 \quad \text{dla} \quad i=1,2,\ldots,n$$

4.154

Prosty przypadek

Znajdźmy wartości energii dla funkcji próbnej postaci (np. dla cząsteczki wodoru w bazie minimalnej orbitali 1s):

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Można przyjąć, że

$$H_{11} = H_{22} \qquad H_{12} = H_{21}$$
$$S_{11} = S_{22} = 1 \qquad S_{12} = S_{21} = S$$

Układ równań wiekowych możemy zapisać następująco:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - \varepsilon S_{11}) &+ c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0 \\ c_1(H_{21} - \varepsilon S_{21}) &+ c_2(H_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0 \end{aligned}$$

lub prościej

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - \varepsilon) &+ c_2(H_{12} - \varepsilon S) = 0 \\ c_1(H_{12} - \varepsilon S) &+ c_2(H_{11} - \varepsilon) = 0 \end{aligned}$$

4.155

Prosty przypadek c.d.

Wyznacznik wiekowy:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S \\ H_{12} - \varepsilon S & H_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

czyli:

$$(H_{11} - \varepsilon)^2 = (H_{12} - \varepsilon S)^2$$

stąd:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \qquad E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

Po podstawieniu E_1 do układu równań otrzymamy $c_{11} = c_{21}$ a dla E_2 odpowiednio $c_{12} = -c_{22}$. Natomiast z warunku normalizacji $c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = 1$ dostaniemy konkretne wartości:

$$c_{11} = c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad c_{12} = -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

4.156

4.3 Rachunek zaburzeń

Rachunek zaburzeń Rayleigha–Schrödingera
Rachunek zaburzeń możemy zastosować jeśli chcemy rozwiązać równanie Schrödingera dla k-tego stanu

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

i potrafimy jednocześnie znaleźć rozwiązanie dla nieco uproszczonego problemu

$$\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$

oraz zapisać Hamiltonian $\hat{H}$ dla naszego problemu w następującej postaci:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)},$$

gdzie $\hat{H}^{(0)}$ to Hamiltonian dla którego potrafimy znaleźć rozwiązanie równania Schrödingera (tzw. operator niezaburzony) natomiast $\hat{H}^{(1)}$ reprezentuje niewielkie zaburzenie naszego układu.

4.157

Zakładamy przy tym, że funkcje $\psi_k^{(0)}$ tworzą układ ortonormalny oraz dodatkowo w celu uproszczenia obliczeń przyjąć można tzw. normalizację pośrednią

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

co pozwala zapisać poszukiwaną funkcję falową w postaci rozwinięcia

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \textit{człony ortogonalne}.$$

Wprowadzimy teraz pewien arbiralny parametr $0 \leq \lambda \leq 1$ w Hamiltonianie:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)},$$

co prowadzi do:

$$\hat{H}(\lambda)\,\psi_k(\lambda) = E(\lambda)\,\psi_k(\lambda)$$

4.158

Wprowadzenie parametru λ pozwala na rozwinięcie energii i funkcji falowej względem tego parametru w szereg Taylora. Jest to tzw. rozwinięcie perturbacyjne:

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \ldots$$
$$\psi_k(\lambda) = \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \ldots$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera okazuje się, że równanie to spełnione może być jedynie pod warunkiem, że współczynniki przy jednakowych potęgach λ po obu stronach równania będą sobie równe.

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \ldots\right) =$$
$$\left(E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \ldots\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \ldots\right)$$

4.159

Formalnie prowadzi to do nieskończenie wielu równań ale w praktyce możemy te równania rozwiązywać sukcesywnie znajdując kolejne poprawki do energii i funkcji falowej (zwykle bardzo dobre rezultaty uzyskujemy już dla drugiego rzędu rachunku zaburzeń w przypadku energii i pierwszego dla funkcji falowej).

$$\begin{aligned}
&\lambda^0\left(\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} - E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}\right) + \\
&\lambda^1\left(\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_k^{(0)} - E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}\right) + \\
&\lambda^2\left(\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} - E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}\right) + \\
&\ldots = 0
\end{aligned}$$

4.160

Rozwiązanie pierwszego z tych równań (dla λ^0) znamy z założenia,

$$\hat{H}^{(0)}|k\rangle = E_k^{(0)}|k\rangle \qquad \text{gdzie } |k\rangle \equiv \psi_k^{(0)}$$

natomiast w celu znalezienia $E_k^{(1)}$ wykorzystać można rzutowanie pierwszej poprawki do funkcji falowej na kompletny zupełny zbiór ortonormalnych funkcji zerowego rzędu $\{|n\rangle\}$

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n a_n|n\rangle$$

Równanie wynikające z warunku znikania współczynnika przy λ^1 można wówczas zapisać następująco:

$$\sum_n a_n(H^{(0)} - E_k^{(0)})|n\rangle = (E_k^{(1)} - H^{(1)})|k\rangle \tag{5}$$

4.161

Wyznaczmy teraz iloczyn wewnętrzny obu stron równania z funkcją $|k\rangle$ (tzn mnożymy lewostronie przez $\langle k|$ całkujemy):

$$\begin{aligned}
&\sum_n a_n\langle k|H^{(0)} - E_k^{(0)}|n\rangle = \langle k|(E_k^{(1)} - H^{(1)})|k\rangle \\
&\underbrace{\sum_n a_n(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})\delta_{kn}}_{0} = E_k^{(1)} - \langle k|H^{(1)}|k\rangle \\
&E_k^{(1)} = \langle k|H^{(1)}|k\rangle \equiv H_{kk}^{(1)}
\end{aligned}$$

4.162

Wyznaczmy teraz poprawkę pierwszego rzędu do funkcji falowej (czyli współczynniki a_n w rozwinięciu $\psi_k^{(1)}$. Podobnie jak uprzednio mnożymy lewostronie równanie (5) przez funkcję $\langle m|$ (tym razem różną od $\langle k|$) i całkujemy:

$$\sum_n a_n \langle m|H^{(0)} - E_k^{(0)}|n\rangle = \langle m|(E_k^{(1)} - H^{(1)})|k\rangle$$
$$\underbrace{\sum_n a_n (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})\delta_{mn}}_{a_m(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})} = E_k^{(1)}\delta_{mk} - \langle m|H^{(1)}|k\rangle$$

Tylko jedna składowa sumy po lewej stronie jest różna od zera (dla $m = n$) a po prawej zostaje tylko całka $H_{mk}^{(1)}$, zatem:

$$a_m = \frac{H_{mk}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \rightsquigarrow \psi_k^{(1)} = \sum_{n\neq k} \frac{H_{mk}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}|n\rangle$$

4.163

Wyznaczenie drugiej poprawki do energii $E_k^{(2)}$ jest analogiczne jak pierwszej. Nieznaną drugą poprawkę do funkcji falowej rzutujemy na kompletny zupełny zbiór ortonormalnych funkcji zerowego rzędu $\{|n\rangle\}$

$$\psi_k^{(2)} = \sum_n b_n |n\rangle$$

Równanie wynikające z warunku znikania współczynnika przy λ^2 można wówczas zapisać następująco:

$$\sum_n b_n (H^{(0)} - E_k^{(0)})|n\rangle = (E_k^{(2)} - H^{(2)})|k\rangle + \sum_n a_n (E_k^{(1)} - H^{(1)})|n\rangle$$

4.164

Podobnie jak uprzednio *domykamy* równanie z lewej strony funkcją $\langle k|$ i całkujemy:

$$\sum_n b_n \langle k|H^{(0)} - E_k^{(0)}|n\rangle = \langle k|(E_k^{(2)} - H^{(2)})|k\rangle + \sum_n a_n \langle k|E_k^{(1)} - H^{(1)}|n\rangle$$
$$\underbrace{\sum_n b_n (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})\delta_{kn}}_{0} = E_k^{(2)} - H_{kk}^{(2)} + \underbrace{\sum_n a_n (E_k^{(1)}\delta_{kn} - H_{kn}^{(1)})}_{\text{znika dla } n=k}$$
$$E_k^{(2)} = H_{kk}^{(2)} + \sum_{n\neq k} a_n H_{kn}^{(1)}$$

4.165

Ostatecznie otrzymujemy następujące wyrażenia na pierwsze poprawki do energii i funkcji falowej:

$$E_k^{(1)} = \langle k|H^{(1)}|k\rangle \equiv H_{kk}^{(1)}$$
$$\psi_k^{(1)} = \sum_{n\neq k} \frac{H_{mk}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}|n\rangle$$
$$E_k^{(2)} = H_{kk}^{(2)} + \sum_{n\neq k} \frac{H_{nk}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

4.166

Przykład 1
Elektron zamknięty w nieskończonej studni potencjału o długości L poddano działaniu jednorodnego pola elektrycznego $\mathscr{E}$. Na elektron działa więc siła $-e\mathscr{E}$ a potencjał pomiędzy $x = 0$ a $x = L$ wynosi $V = e\mathscr{E}x$. Znajdź energię stanu podstawowego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{e\mathscr{E}x}_{\hat{H}^{(1)}}$$

ponieważ: $E_n^{(0)} = \dfrac{n^2h^2}{8mL^2}$ oraz $\psi_n^{(0)} = \sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right)$

a $E_n^{(1)} = \displaystyle\int_0^L \psi_n^{(0)}\hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)}\,dx = e\mathscr{E}\int_0^L \psi_n^{(0)} x \psi_n^{(0)}\,dx = e\mathscr{E}\langle x\rangle = \frac{e\mathscr{E}L}{2}$

znajdujemy:

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \frac{h^2}{8mL^2} + \frac{e\mathscr{E}L}{2}$$

4.167

4.4 Wyznacznikowa funkcja falowa

Struktura elektronowa atomu He
Rozważmy strukturę elektronową najprostszego układu dwuelektronowego – atomu helu ($Z = 2$).
Hamiltonian elektronowy dany jest:

$$H^{el} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1}}_{h(\mathbf{r_1})} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2}}_{h(\mathbf{r_2})} + \frac{1}{|r_2 - r_1|}$$

gdzie $h(\mathbf{r}_i) = h(i)$ to jednoelektronowy hamiltonian.

Nieznane jest analityczne rozwiązanie zagadnienia własnego

$$H\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

z uwagi na człon $\frac{1}{|r_2-r_1|} = \frac{1}{r_{12}}$ zależący od wsp. obu elektronów. 4.168
Jeśli jednak zaniedbamy na moment w hamiltonianie kłopotliwy człon odpychania elektronowego, to hamiltonian elektronowy da się zapisać w postaci *sumy hamiltonianów nieoddziałujących elektronów*.

$$H^{el} \approx h(\mathbf{r_1}) + h(\mathbf{r_2})$$

Jeśli hamiltonian zapisany jest jako suma niezależnych członów to jego funkcja własna jest dana w postaci iloczynowej:

$$\begin{aligned}(h(\mathbf{r_1}) + h(\mathbf{r_2}))\,\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= (h(\mathbf{r_1}) + h(\mathbf{r_2}))\,\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\\ &= (E_1+E_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

gdzie

$$h(\mathbf{r_i})\psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i\psi_i(\mathbf{r}_i)$$

to zagadnienie własne dla atomu wodoropodobnego o znanych rozwiązaniach. 4.169
Traktując odpychanie elektronów jako zaburzenie w zdegenerowanym układzie dwustanowym,[1] w pierwszym rzędzie dostajemy następującą poprawkę do energii układu:

$$E^{(1)} = \langle\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle = J$$

Całka kulombowska

Człon J nazywamy całką kulombowską, gdyż odpowiada ona potencjałowi odpychania kulombowskiego dwóch dyskretnych rozkładów gęstości elektronowej:

$$\begin{aligned}J &= \int \mathbf{dr}_1\,\mathbf{dr}_2\,|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2\frac{1}{|r_2-r_1|}|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2\\ J &= \int \mathbf{dr}_1\,\mathbf{dr}_2\,\frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_2(\mathbf{r}_2)}{|r_2-r_1|}\end{aligned}$$

4.170

Całkowita energia atomu helu w stanie podstawowym, odpowiadającym konfiguracji elektronowej $1s^2$, wyniosła w przybliżeniu:

$$E = E_1 + E_2 + J$$

Obliczona wartość całki kulombowskiej to $J = 2.50hc\mathscr{R}$, a zatem

$$E = (-4-4+2.5)hc\mathscr{R} = 5.5hc\mathscr{R}$$

Wartość ta odpowiada -7220 kJmol^{-1} i jest, biorąc pod uwagę zastosowane przybliżenia, dość bliska sumie wyznaczonych eksperymentalnie pierwszego i drugiego potencjału jonizacji, wynoszącej -7619 kJmol^{-1}.[2] 4.171

[1] Patrz rachunek zaburzeń

[2] Warunkiem zbieżności rachunku zaburzeń w niskich rzędach jest niewielka wartość zaburzenia, a tu zaburzenie jest bardzo duże.

Sytuacja komplikuje się w przypadku stanów wzbudzonych helu o konfiguracji $1s^1nl^1$. W tym wypadku mamy bowiem dwie możliwe funkcje falowe dla układu nieoddziałujących cząstek:

$$\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \text{ i } \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1),$$

które oznaczymy jako odpowiednio:

$$\phi_1 = |a(1)b(2)\rangle \text{ i } \phi_2 = |a(2)b(1)\rangle.$$

Obie funkcje falowe odpowiadają tej samej wartości własnej $E_a + E_b$ (a zatem stanom zdegenerowanym). Zastosowanie rachunku zaburzeń wymaga w tym wypadku zastąpienia zdegenerowanych funkcji ich wzajemnie ortogonalnymi liniowymi kombinacjami i rozwiązania układu równiań wiekowych:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

4.172

Ponieważ wybraliśmy wzajemnie ortogonalne liniowe kombinacje zdegenerowanych stanów $S_{ij} = \delta_{ij}$, czyli $S_{11} = S_{22} = 1$ a $S_{12} = S_{21} = 0$.[1ex] Otrzymujemy też dwa różne elementy macierzowe hamiltonianu:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle\phi_1|H|\phi_1\rangle = \langle a(1)b(2)|h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}|a(1)b(2)\rangle = \\ &= E_a + E_b + J = H_{22} \\ H_{12} &= \langle\phi_1|H|\phi_2\rangle = \langle a(1)b(2)|h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}|a(2)b(1)\rangle = \\ &= \langle a(1)b(2)|\frac{1}{r_{12}}|a(2)b(1)\rangle = H_{21} = K \end{aligned}$$

4.173

Całka wymienna

Całka K określana jest całką wymienną, nie ma jednak prostej klasycznej interpretacji (jest kwantowo-mechaniczną poprawką do całki kulombowskiej)

$$K = \int \mathbf{dr}_1\, \mathbf{dr}_2\, \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|r_2 - r_1|}\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)$$

Rozwiązanie układu równań wiekowych:

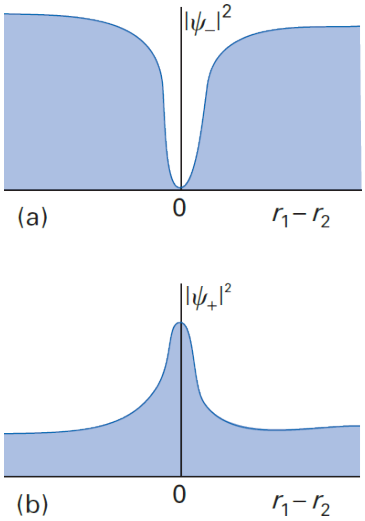
$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0$$

prowadzi do następujących rozwiązań:

$$\boxed{\begin{aligned} E_\pm &= E_a + E_b + J \pm K \\ \psi_\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) \pm a(2)b(1)) \end{aligned}}$$

4.174

Dziura i sterta Fermiego

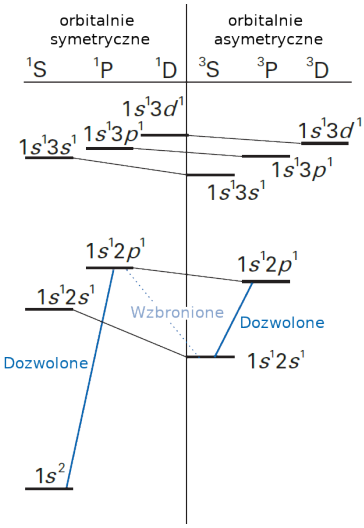


Elektronowe odpychanie znosi degenerację stanów, których energia różni się teraz wartością $\Delta E_\pm = 2K$.[1ex] Jednak oba rozwiązania różnią się też diametralnie kiedy odległość między elektronami maleje do zera. Gęstość prawdopodobieństwa w antysymetrycznym stanie ψ_- maleje do zera dla $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ (a), natomiast w symetrycznym stanie ψ_+ paradoksalnie rośnie (b). To tzw. *dziura i sterta Fermiego*.

Ponieważ w stanie ψ_- elektrony niejako się unikają, ich odpychanie kulombowskie jest mniejsze $(J - K)$ i ten efekt opisuje całka wymienna. W stanie ψ_+ obserwujemy odwrotny efekt $(J + K)$.

4.175

Widmo stanów atomu helu



Eksperymentalne widmo stanów elektronowych jest jakościowo zgodne z tymi przewidywaniami. Stany antysymetryczne (z których przejście do symetrycznego stanu podstawowego jest wzbronione) leżą niżej niż odpowiadające im termy symetryczne. Jednak występuje tu jeszcze jedna uderzająca zależność – *wszystkie stany singletowe są symetryczne a trypletowe antysymetryczne*.

Analiza sprzęgającego elektrycznego dipolowego momentu przejścia tłumaczy dlaczego dozwolone są tylko przejścia między stanami o tej samej symetrii orbitalnej:

$$\mu_{+-} = -\int \mathbf{dr}_1\, \mathbf{dr}_2\, \psi_+^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

4.176

Dalsza analiza widma pokazuje, że jedynie połowa możliwych stanów jest realizowana. Jak się okazuje jest to konsekwencja fundamentalnego prawa natury.

Zasada Pauliego
Wolfgang Pauli zaobserwował, że obserwowane są jedynie te stany dla których całkowita funkcja falowa (z uwzględnieniem spinu elektronów) jest antysymetryczna ze względu na zamianę współrzędnych dowolnej pary elektronów. Jak się okazało później w istocie:
*funkcja falowa musi być **symetryczna** względem wymiany pary identycznych **bozonów** i **antysymetryczna** względem wymiany pary identycznych **fermionów**.*

4.177

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej hamiltonian nie zależy od wsp. spinowych, zatem całkowitą funkcję falową można zapisać w postaci iloczynowej. Dla układu dwuelekronowego można skonstruować 4 funkcje spinowe; jedną o wypadkowym momencie spinowym $S = 0$:

$$\sigma_{-}^{(0)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2) - \alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right)$$

oraz trzy odpowiadające trzem różnym wartością rzutu wypadkowego momentu spinowego na wyróżniony kierunek w stanie trypletowym ($S = 1$):

$$\begin{aligned}
\sigma_{+}^{(+1)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \alpha(\mathbf{s}_1)\alpha(\mathbf{s}_2) \\
\sigma_{+}^{(0)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2) + \alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right) \\
\sigma_{+}^{(-1)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \beta(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2)
\end{aligned}$$

4.178

Jak się okazuje, z ośmiu możliwych kombinacji dla konfiguracji $1s^1np^1$ eksperymentalnie obserwowane są tylko cztery, odpowiadające funkcji falowej antysymetrycznej ze względu na wymianę współrzędnych pary elektronów:

$\psi_{-}\sigma_{-}^{(0)}$	$\boxed{\psi_{+}\sigma_{-}^{(0)}}$	$\boxed{\psi_{-}\sigma_{+}^{(+1)}}$	$\psi_{+}\sigma_{+}^{(+1)}$
$\boxed{\psi_{-}\sigma_{+}^{(0)}}$	$\psi_{+}\sigma_{+}^{(0)}$	$\boxed{\psi_{-}\sigma_{+}^{(-1)}}$	$\psi_{+}\sigma_{+}^{(-1)}$

4.179

Wyznacznik Slatera
Antysymetryczną względem permutacji pary elektronów funkcję falową można zapisać w postaci wyznacznikowej. Przykładowo dla stanu podstawowego atomu helu:

$$\Psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) = \psi_+(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\sigma_-^{(0)}(\mathbf{s}_1,\mathbf{s}_2) = \\ = \chi_{1s}(\mathbf{r}_1)\chi_{1s}(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2)+\alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right)$$

gdzie $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i,\mathbf{s}_i)$ oznacza wektor współrzędnych przestrzennych i spinowych i-tego elektronu (zwykle wystarczy zapisać indeks i).
Po wymnożeniu okazuje się, że otrzymamy tylko dwa różne iloczyny funkcji przestrzennej i spinowej: $\phi_{1s}^{\alpha}(i) = \chi_{1s}(\mathbf{r}_i)\alpha(\mathbf{s}_i)$ i $\phi_{1s}^{\beta}(i) = \chi_{1s}(\mathbf{r}_i)\beta(\mathbf{s}_i)$. Funkcję falową można zatem zapisać w postaci wyznacznikowej:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{1s}^{\alpha}(1) & \phi_{1s}^{\alpha}(2)\\ \phi_{1s}^{\beta}(1) & \phi_{1s}^{\beta}(2)\end{vmatrix}$$

4.180

4.5 Metoda Hartree–Focka

Generalnie antysymetryczną funkcję falową w metodzie LCAO MO zawsze można zapisać w postaci wyznacznikowej (choć niekiedy wymagana jest ich liniowa kombinacja). Dla N-elektronowej funkcji falowej wyznacznik Slatera w bazie spintorbitali $\{\varphi_i\}$:

$$\Psi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \ldots & \varphi_1(\mathbf{x}_N)\\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \ldots & \varphi_2(\mathbf{x}_N)\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \ldots & \varphi_N(\mathbf{x}_N)\end{vmatrix}$$

lub w skrócie:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N)|$$

Obraz orbitalny jest bardzo intuicyjny jednak nie może być ścisły dla rzeczywistych układów, ponieważ opiera się na przybliżeniu jednoelektronowym. Można jednak w ramach tego przybliżenia znaleźć najlepszy możliwy zestaw orbitali molekularnych.

4.181

Powszechnie stosowaną metodą jest tzw. *metoda pola samouzgodnionego* Hartree–Focka. Poszukujemy w niej wariacyjnego rozwiązania zagadnienia własnego z wyznacznikową funkcją falową i Hamiltonianem elektronowym:

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(i) + \sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1}$$

gdzie $h(i)$ to jednoelektronowy hamiltonian w zewnętrznym potencjale $\upsilon(i)$:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \upsilon(i)$$

4.182

Podstawiając H i Ψ do funkcjonału $E[\Psi]$ otrzymujemy:

$$E[\Psi] = \int \mathrm{d}\tau \Psi^* H \Psi =$$
$$= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\tau \, |\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\cdots\varphi_N^*(N)|H|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N)|$$

Po rozwinięciu wyznacznika po lewej stronie otrzymujemy liniową kombinację $N!$ członów różniących się permutacjami elektronów. Dla każdego z nich wynik będzie identyczny ponieważ po prawej stronie występują wszystkie możliwe permutacje. Otrzymujemy więc $N!$ całek typu:

$$E[\Psi] = \int \mathrm{d}\tau \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\cdots\varphi_N^*(N)H|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N)|$$

gdzie

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2\cdots\mathrm{d}\mathbf{x}_N$$

4.183

Obliczmy wkład pochodzący od $h(1)$. Wynik różny od zera otrzymamy tylko dla tych samych permutacji po obu stronach, ponieważ spinorbitale są ortonormalne. Otrzymamy więc N następujących całek:

$$I_1 = \int \mathrm{d}\tau \, \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\cdots\varphi_N^*(N)h(1)|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N)|$$
$$\boxed{I_1 = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \varphi_1^*(1)h(1)\varphi_1(1)}$$

Rozpatrując analogiczny wkład od członu r_{ij}^{-1} otrzymamy całki typu:

$$\int \mathrm{d}\tau \, \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\cdots\varphi_N^*(N)r_{ij}^{-1}\varphi_k(1)\varphi_l(2)\cdots\varphi_N(N)$$

4.184

Ponownie ze względu na ortonormalność spinrobitali wynik różny od zera otrzymujemy jedynie dla $k,l = 1,2$ i identycznych permutacji pozostałych spinorbitali. Otrzymujemy więc dwa możliwe typy całek. Całki kulombowskie:

$$\boxed{J_{12} = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)r_{12}^{-1}\varphi_1(1)\varphi_2(2)}$$

i całki wymienne:

$$\boxed{-K_{12} = -\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)r_{12}^{-1}\varphi_1(2)\varphi_2(1)}$$

Ponieważ każdy człon r_{ij}^{-1} da jedną parę całek J_{ij} i K_{ij}, to ich sumaryczny wkład do energii elektronowej wynosi:

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) = \sum_{j>i}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}(J_{ij}-K_{ij})$$

4.185

Ostatecznie energia elektronowa dla wyznacznikowej funkcji falowej wyniesie:

$$\boxed{E[\Psi] = \sum_{i=1}^{N} I_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}(J_{ij}-K_{ij})}$$

Aby znaleźć optymalną postać spinorbitali należy obliczyć wariację δE, spowodowaną wariacją orbitali i przyrównać ją do zera:

$$\delta E[\Psi] = \sum_{i=1}^{N}\delta I_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}(\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) = 0$$

Zmiany orbitali są w zasadzie dowolne, nie mogą jednak naruszać ich ortogonalności:

$$S_{ij} = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \varphi_i^*(1)\varphi_j(1) = \delta_{ij} \quad \text{dla} \quad i,j = 1,2,\ldots,N$$

4.186

Te dodatkowe warunki można uwzględnić metodą nieoznaczonych mnożników Lagrange'a ε_{ij}:

$$\varepsilon_{ij}(S_{ij}-\delta_{ij}) = 0 \quad \text{dla} \quad i,j = 1,2,\ldots,N$$

Jeśli warunki te są spełnione, to:

$$E[\Psi] = \sum_{i=1}^{N} I_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}(J_{ij}-K_{ij}) - \sum_{i,j}^{N}\varepsilon_{ij}(S_{ij}-\delta_{ij})$$

$$\delta E[\Psi] = \sum_{i=1}^{N}\delta I_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}(\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{i,j}^{N}\varepsilon_{ij}\delta S_{ij} \tag{6}$$

Dla rzeczywistych orbitali:

$$\begin{aligned}\delta I_i &= \delta\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)h(1)\varphi_i(1) = \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]h(1)\varphi_i(1) + \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)h(1)[\delta\varphi_i(1)] = \\ &= 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]h(1)\varphi_i(1)\end{aligned} \tag{7}$$

4.187

Dla wariacji całek nakładania dostajemy dwa różne człony ale ich suma jest jednakowa:

$$\begin{aligned}\delta S_{ij} &= \delta\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)\varphi_j(1) = \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]\varphi_j(1) + \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)[\delta\varphi_j(1)]\end{aligned} \tag{8}$$

Aby rozważyć wariację całek dwuelektronowych warto wprowadzić dwa hermitowskie operatory: kulombowski i wymienny zdefiniowane przez działanie na sponorbitale:

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\mathscr{J}}_i(1)\varphi_k(1) &= \left[\int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, \varphi_i(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(2)\right] \varphi_k(1) \\ \hat{\mathscr{K}}_i(1)\varphi_k(1) &= \left[\int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, \varphi_i(2) r_{12}^{-1} \varphi_k(2)\right] \varphi_i(1)\end{aligned}} \qquad 4.188$$

Całkę kulombowską i wymienną możemy teraz wyrazić za pomocą odpowiednich operatorów:

$$\begin{aligned}J_{ij} &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)\, \hat{\mathscr{J}}_j(1)\varphi_i(1) = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, \varphi_j(2)\, \hat{\mathscr{J}}_i(2)\varphi_j(2) \\ K_{ij} &= \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1) \hat{\mathscr{K}}_j(1)\varphi_i(1) = \int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, \varphi_j(2) \hat{\mathscr{K}}_i(2)\varphi_j(2)\end{aligned}$$

Rozważając wariację φ_i będziemy umownie stosować pierwszą definicję a dla φ_j drugą:

$$\begin{aligned}\delta J_{ij} &= 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]\, \hat{\mathscr{J}}_j(1)\varphi_i(1) + 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, [\delta\varphi_j(2)]\, \hat{\mathscr{J}}_i(2)\varphi_j(2) \\ \delta K_{ij} &= 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)] \hat{\mathscr{K}}_j(1)\varphi_i(1) + 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\, [\delta\varphi_j(2)] \hat{\mathscr{K}}_i(2)\varphi_j(2)\end{aligned} \qquad 4.189$$

Podstawiając otrzymane wyrażenia na wariacje całek jedno i dwuelektronowych do równania (6) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\delta E[\Psi] = 2\sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)] h(1)\varphi_i(1) + \\ + \sum_{i,j}^{N} \Big(2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]\, \hat{\mathscr{J}}_j(1)\varphi_i(1) - \\ - 2\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)] \hat{\mathscr{K}}_j(1)\varphi_i(1) \Big) - \\ - \sum_{i,j}^{N} \varepsilon_{ij} \left(\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)]\varphi_j(1) + \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, \varphi_i(1)[\delta\varphi_j(1)] \right)\end{aligned} \qquad 4.190$$

Co przekształcić można do:

$$\begin{aligned}\delta E[\Psi] = 2\sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_1\, [\delta\varphi_i(1)] \Big\{ h(1)\varphi_i(1) + \\ + \sum_{j=1}^{N} \Big(\hat{\mathscr{J}}_j(1)\varphi_i(1) - \hat{\mathscr{K}}_j(1)\varphi_i(1) - \varepsilon_{ij}\varphi_j(1) \Big) \Big\} = 0\end{aligned}$$

Ponieważ $\delta\varphi_i$ są dowolne, to powyższe równanie jest spełnione jeśli wsp. przy $\delta\varphi_i$ znikają identycznie.

$$\underbrace{\Big\{ h(1) + \sum_{j=1}^{N} \Big(\hat{\mathscr{J}}_j(1) - \hat{\mathscr{K}}_j(1) \Big) \Big\}}_{\hat{\mathscr{F}}(1) = \hat{h}(1) + \hat{\mathscr{J}}(1) - \hat{\mathscr{K}}(1)} \varphi_i(1) = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ij}\varphi_j(1)$$

gdzie wprowadziliśmy *jednoelektronowy operator Focka* $\hat{\mathscr{F}}$ 4.191
Ponieważ transformacja unitarna nie zmienia wyznacznika Slatera, wyznacznikowa funkcja falowa jest zdefiniowana z dokładnością do transformacji unitarnej (istnieje więc nieskończenie wiele takich funkcji o tej samej wartości własnej energii). Ponieważ mnożniki Lagrange'a tworzą macierz hermitowską można ją zdiagonalizować przez odpowiednią transformację unitarną. Wówczas:

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_i \qquad \text{a} \quad \varepsilon_{ij} = 0$$

Otrzymany układ równań różniczkowo-całkowych

$$\mathscr{F}(1)\varphi_i(1) = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ij}\varphi_j(1)$$

upraszcza się wówczas do:

$$\boxed{\mathscr{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad \text{dla} \quad i = 1,2,\ldots,N}$$

4.192
Ponieważ transformacja unitarna nie zmienia wyznacznika Slatera, funkcja falowa w postaci wyznacznika jest określona z dokładnością do transformacji unitarnej (a zatem istnieje nieskończenie wiele funkcji falowych o tej samej wartości własnej energii). Ponieważ mnożniki Lagrange'a tworzą macierz hermitowską, można ją zdiagonalizować odpowiednią transformacją unitarną. Wówczas:

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_i \qquad \text{oraz} \quad \varepsilon_{ij} = 0$$

Otrzymany układ równań całkowo-różniczkowych:

$$\mathscr{F}(1)\varphi_i(1) = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ij}\varphi_j(1)$$

upraszcza się do:

$$\boxed{\mathscr{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad \text{dla} \quad i = 1,2,\ldots,N}$$

4.193

Metoda Hartreego–Focka w ujęciu Roothaana

Metoda SCF wymaga rozwiązywania układu równań różniczkowo-całkowych na każdym kroku procedury iteracyjnej. Jest to zadanie nietrywialne i trudne do bezpośredniej realizacji w praktyce. Dlatego wprowadza się dodatkowe przybliżenie, w którym orbitale molekularne rozwija się w skończonym zbiorze znanych funkcji bazowych.

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{r=1}^{M} c_{ri}\,\chi_r(\mathbf{x})$$

gdzie funkcje bazowe $\{\chi_r\}$ są zazwyczaj orbitalami typu atomowego. Jeśli używa się M funkcji bazowych, otrzymuje się M liniowo niezależnych

kombinacji, a zatem M spin-orbitali. Zadanie sprowadza się więc do wyznaczenia współczynników c_{ri} minimalizujących energię całkowitą. 4.194

Algebraiczna postać równań
Podstawienie rozwinięcia spin-orbitali do równań Hartreego–Focka prowadzi do układu równań algebraicznych:

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathbb{E}$$

Tutaj $\mathbb{C}$ jest macierzą współczynników rozwinięcia, gdzie każda kolumna odpowiada danemu spin-orbitalowi, a $\mathbb{E}$ jest diagonalną macierzą energii orbitalnych $\{\varepsilon_i\}$.
Dla każdego spin-orbitalu równanie można zapisać w postaci wektorowej:

$$\mathbb{F}\,\mathbf{c}_i = \boldsymbol{\varepsilon}_i\,\mathbb{S}\,\mathbf{c}_i$$

gdzie

$$\mathbb{C} = \begin{bmatrix}\mathbf{c}_1 & \mathbf{c}_2 & \cdots & \mathbf{c}_M\end{bmatrix} \qquad \mathbf{c}_i = \begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{Mi} \end{bmatrix}$$

4.195

Elementy macierzy Focka dla RHF
Macierz $\mathbb{F}$ jest macierzą Focka wyrażoną w bazie $\{\chi_r\}$ i zawiera wkłady jedno- i dwuelektronowe:

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{f} | \chi_s \rangle = h_{rs} + \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs|tu) - \tfrac{1}{2}(rt|su) \right]$$

gdzie h_{rs} są jednoelektronowymi elementami macierzowymi, a całki dwuelektronowe w notacji chemicznej mają postać

$$(rs|tu) = \iint \chi_r^*(x_1)\chi_s(x_1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\chi_t^*(x_2)\chi_u(x_2)\,dx_1 dx_2$$

a P jest macierzą gęstości daną przez

$$P_{rs} = 2\sum_{i}^{\text{obs}} c_{ri}c_{si}$$

Zależy ona od obsadzonych orbitali i sprzęga równania, co wymaga procedury samouzgodnionej. 4.196

Ortogonalizacja równań Roothaana
Równania Roothaana tworzą uogólniony problem własny:

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathbb{E}$$

Ponieważ $\mathbb{S} \neq \mathbb{I}$, dokonuje się transformacji do ortonormalnej bazy. Niech $\mathbb{X}$ spełnia

$$\mathbb{X}^\top \mathbb{S}\mathbb{X} = \mathbb{I}.$$

Często stosowanym wyborem jest ortogonalizacja symetryczna $\mathbb{X} = \mathbb{S}^{-1/2}$. Problem przekształca się wtedy do zwykłego hermitowskiego problemu własnego w bazie ortonormalnej:

$$\mathbb{FC} = \mathbb{SCE} \rightsquigarrow \mathbb{F}'\mathbb{C}' = \mathbb{C}'\mathbb{E}$$

gdzie

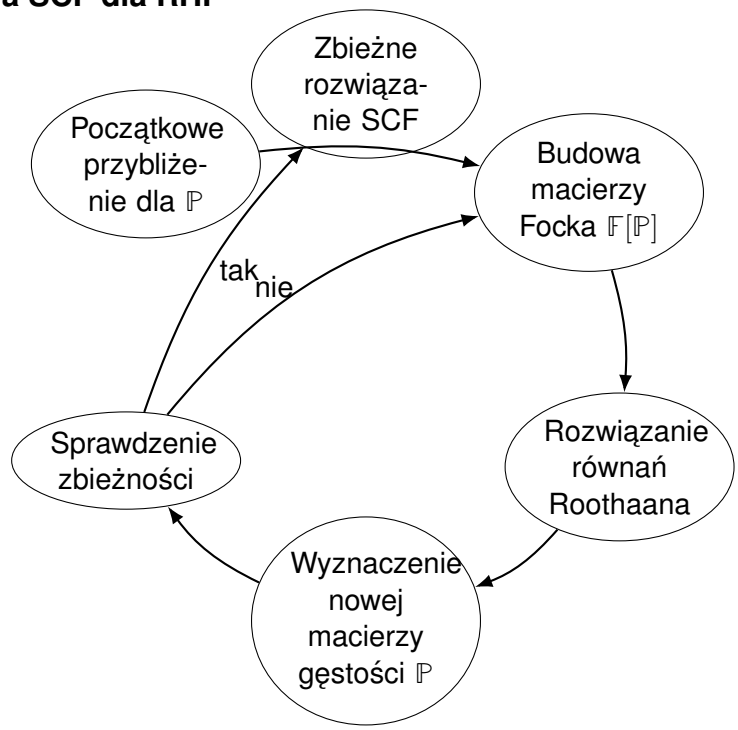
$$\mathbb{F}' = \mathbb{X}^\top \mathbb{F}\mathbb{X}, \qquad \mathbb{C}' = \mathbb{X}^{-1}\mathbb{C}.$$

Po rozwiązaniu dla $\mathbb{C}'$, współczynniki w bazie AO odzyskuje się poprzez transformację odwrotną:

$$\mathbb{C} = \mathbb{X}\mathbb{C}'$$

4.197

Procedura SCF dla RHF



4.198

4.6 Orbitale molekularne

Z rachunku zaburzeń w układzie dwustanowym wynika, że w przypadku bliskich energetycznie lub zdegenerowanych poziomów energetycznych orbitali atomowych dochodzić będzie do ich *rozszczepienia*:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{\mathrm{A}} - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_{\mathrm{B}} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}})^2 + 4\beta^2}}{2}$$

(dla $S \approx 0$) co można zapisać jako:

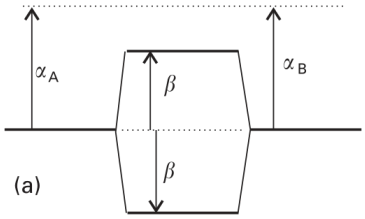
$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \pm \frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}})^2}}$$

dla $\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}} \gg \beta$ rozwijając $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \pm \frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}})^2}\right)$$

4.199

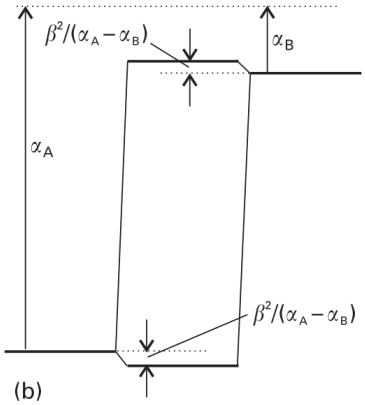
Energie orbitali molekularnych



W przypadku
zdegenerowanych energii orbitali atomowych

$$E_{\pm} = \alpha_{A(B)} \pm \beta$$

a w przeciwnym wypadku

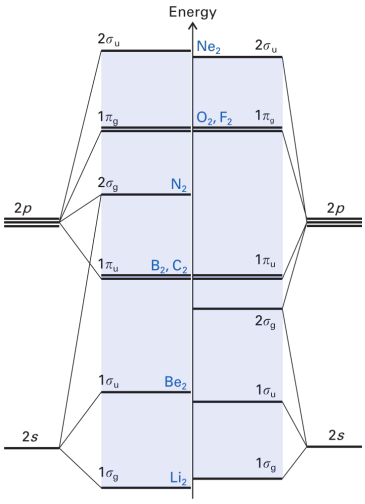


$$E_{+} = \alpha_A + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$

$$E_{-} = \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$

4.200

Diagram MO dla cząsteczek homojądrowych



Poziomy
energii orbitali molekularnych cząsteczek dwuatomowych pierwiastków drugiego okresu. Etykiety wskazują najwyższy poziom obsadzenia dla danej molekuły. Z uwagi na nakładanie orbitali s-p dochodzi do zmiany kolejności orbitali $2\sigma_g$ i π_u pomiędzy N_2 i O_2.

4.201

Diagram MO dla cząsteczek heterojądrowych

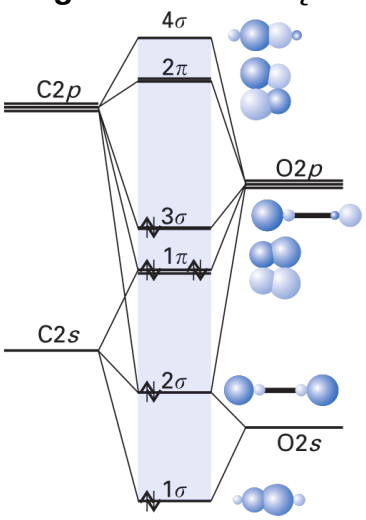
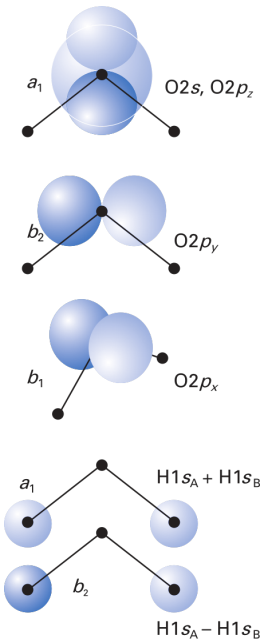


Diagram
orbitali molekularnych dla cząsteczki CO

4.202

Diagram MO dla cząsteczek wieloatomowych



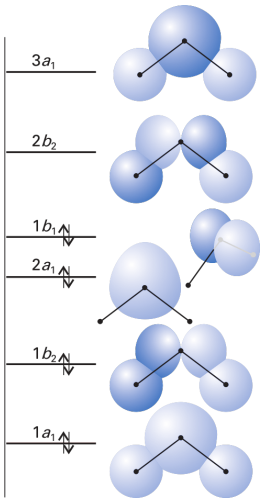
Tablica charakterów dla grupy punktowej

C_2V

C_{2v}, $2mm$	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, xz	R_y
B_2	2	−1	−1	1	y, yz	R_x

4.203

Diagram MO dla cząsteczek wieloatomowych



Tablica charakterów dla grupy punktowej

C_2V

C_{2v}, $2mm$	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, xz	R_y
B_2	2	−1	−1	1	y, yz	R_x

4.204

4.7 Metoda oddziaływania konfiguracji

Energia Korelacji
Definicja energii korelacji według Löwdina:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{dokładne}} - E_{HF}$$

Ponieważ E_{HF} jest górnym ograniczeniem dla $E_{\text{dokładne}}$, energia korelacji jest ujemna. Teoria HF odzyskuje **99%** energii, ale... **pozostały 1% jest niezwykle istotny w chemii.**
Trzy główne metody obliczania korelacji elektronowej:

- Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)
- Teoria Zaburzeń Wielociałowych (MBPT)
- Teoria Sprzężonych Klastrow (CC)

4.205

Podział energii elektronowej atomu Ne
Całkowitą energię możemy przedstawić jako sumę energii kinetycznej, oddziaływania z zewnętrznym potencjałem (od punktowych ładunków jąder atomowych itd.), energii oddziaływania pomiędzy elektronami w przybliżeniu pola samouzgodnionego (klasycznej i wymiennej) oraz energii korelacji elektronowej.

$$E_e = T_e + V_{ne} + J_{ee} - K_{ee} + E_{k(orelacji)}$$

Dla atomu Ne udziały te wynoszą:

$$T_e = +129\,Eh$$
$$V_{ne} = -312\,Eh$$
$$J_{ee} = +66\,Eh$$
$$K_{ee} = -12\,Eh\ (9.3\%)$$
$$E_k = -0.4\,Eh\ (0.3\%)$$

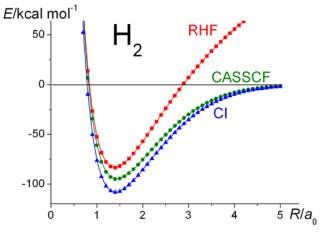
Energia Hartree–Focka stanowi więc 99% energii całkowitej. Czy można ją zaniedbać?

4.206

Korelacja Dynamiczna a Niedynamiczna

- **Dynamiczna**: unikanie elektronów (krótkozasięgowe)
- **Niedynamiczna**: kwazi-degeneracje, efekty statyczne

Rozciągnięta cząsteczka H_2



W stanie równowagi,
udział korelacji wynosi około 23,0%.
CASSCF z dwoma aktywnymi orbitalami molekularnymi daje jakościowo poprawną krzywą energii potencjalnej i odzyskuje 53,4% energii korelacji.[a]

[a] Bacskay *Molecules* 2025, 30(5), 1154

Konwencje i Notacja

Poziom	Symbol	Nazwa	Alternatywa
1	S	pojedyncze	podstawienia pojedyncze
2	D	podwójne	podstawienia podwójne
3	T	potrójne	podstawienia potrójne
4	Q	poczwórne	podstawienia poczwórne

- $i, j, k, \ldots$: indeksy orbitali zajętych (dziury)
- $a, b, c, \ldots$: orbitale wirtualne (niezajęte) (cząstki)
- $p, q, r, \ldots$: ogólne orbitale
- ϕ lub φ – (spin)orbitale
- Φ_0 lub Ψ_0 lub $|0\rangle$ – funkcje falowe (w tym przypadku stan podstawowy)

Metoda oddziaływania konfiguracji

Mechanika macierzowa jest łatwa do zaimplementowania i naturalnie pasuje do obliczeń komputerowych. Wymaga wyboru przestrzeni wektorowej do rozwinięcia problemu. Funkcja falowa dla N elektronów wymaga funkcji N-cząsteczkowych. Zakładamy, że mamy pełny zbiór funkcji $\chi_i(x_1)$ jednej zmiennej x_1. Wtedy dowolną funkcję tej zmiennej można rozwinąć:

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1)$$

Dla dwóch zmiennych z tą samą dziedziną:

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \chi_i(x_1)$$

dla ustalonego x_2. Teraz rozwiniemy współczynnik $a_i(x_2)$:

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2)$$

co prowadzi do

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2)$$

Antysymetria i Wyznaczniki Slatera

Procedurę tę można rozszerzyć dla $\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$. Tutaj x reprezentuje zarówno współrzędne spinowe, jak i przestrzenne.

$$\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \sum_{ij\ldots N} b_{ij\ldots N} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \cdots \chi_N(x_N)$$

Jednak funkcja falowa musi być antysymetryczna względem zamiany współrzędnych dowolnych dwóch elektronów. Dla przypadku dwucząstkowego:

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1)$$

co implikuje $b_{ij} = -b_{ji}$ oraz $b_{ii} = 0$:

$$\Phi(x_1,x_2) = \sum_{j>i} b_{ij}\left[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)\right] = \\ = \sum_{j>i} \sqrt{2}\, b_{ij}\,|\chi_i\chi_j\rangle$$

4.210

Ogólniej, dowolna funkcja falowa dla N elektronów może być dokładnie przedstawiona jako kombinacja liniowa wszystkich możliwych determinantów Slatera utworzonych z pełnego zbioru spin-orbitali $\{\chi_i(x_1)\}$. Jeżeli rozwiążemy problem mechaniki macierzowej $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ w pełnej bazie funkcji N-elektronowych, otrzymamy wszystkie stany własne układu jako wektory własne $\mathbf{H}$:

$$|\Psi_j\rangle = \sum_i c_{ij}|\Phi_i\rangle$$

Elementy macierzy $H_{ij} = \langle\Phi_i|H|\Phi_j\rangle$ można wyrazić za pomocą całek jedno- i dwu-elektronowych zgodnie z "regułami Slatera". 4.211

Rozwinięcie CI względem odniesienia HF

Baza funkcji N-elektronowych $|\Phi_i\rangle$ może być zapisana jako podstawienia lub „wzbudzenia” z Wyznaczniki odniesienia Hartree-Focka:

$$|\Psi\rangle = \underbrace{\underbrace{c_0\underbrace{|\Phi_0\rangle}_{HF} + \sum_{ra} c_r^a|\Phi_a^r\rangle}_{CIS} + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle}_{CISD} \\ + \sum_{r<s<t,a<b<c} c_{abc}^{rst}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \ldots$$

4.212

Reguły Slatera-Condona

Całki jedno- i dwu-elektronowe w notacji fizyków:

$$\langle i|\hat{h}|j\rangle = \int \phi_i^*(x_1)\hat{h}(x_1)\phi_j(x_1)\,dx_1$$
$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle \quad \text{gdzie}$$
$$\langle ij|kl\rangle = \int \phi_i^*(x_1)\phi_j^*(x_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_k(x_1)\phi_l(x_2)\,dx_1dx_2$$

4.213

- Jeśli Wyznaczniki są identyczne:

$$\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_1\rangle = \sum_m \langle m|h|m\rangle + \sum_{m>n}\langle mn||mn\rangle$$

- Wyznaczniki różniące się jednym orbitalem spinowym:

$$|\Phi_1\rangle = |\cdots mn\cdots\rangle$$
$$|\Phi_2\rangle = |\cdots pn\cdots\rangle$$
$$\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_2\rangle = \langle m|h|p\rangle + \sum_n \langle mn||pn\rangle$$

- Wyznaczniki różniące się dwoma orbitalami spinowymi:

$$|\Phi_1\rangle = |\cdots mn\cdots\rangle$$
$$|\Phi_2\rangle = |\cdots pq\cdots\rangle$$
$$\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_2\rangle = \langle mn||pq\rangle$$

- Wyznaczniki różniące się więcej niż dwoma orbitalami spinowymi:

$$\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_2\rangle = 0$$

4.214

Ansatz liniowych wariacji
Zastosujmy metodę wariacji liniowych dla funkcji falowej CI:

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i|\Phi_i\rangle$$

Gdzie $|\Phi_i\rangle$ są wyznacznikami. Wariujemy współczynniki c_i tak, aby minimalizować funkcjonał $E[\Psi]$ przy zachowaniu warunku normalizacji. Stosujemy metodę nieoznaczonych mnożników Lagrange'a:

$$\mathscr{L} = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1)$$

Po podstawieniu rozwinięcia CI:

$$\mathscr{L} = \sum_{ij} c_i^* c_j H_{ij} - E\left(\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij} - 1\right)$$

gdzie:

$$H_{ij} = \langle\Phi_i|\hat{H}|\Phi_j\rangle, \quad S_{ij} = \langle\Phi_i|\Phi_j\rangle$$

4.215

Warunek stacjonarności
Ustawiamy pierwszą wariację $\mathscr{L}$ na zero:

$$\begin{aligned}\delta\mathscr{L} =& \sum_{ij} \delta c_i^* c_j H_{ij} - E\sum_{ij} \delta c_i^* c_j S_{ij} \\ &+ \sum_{ij} c_i^* \delta c_j H_{ij} - E\sum_{ij} c_i^* \delta c_j S_{ij} = 0\end{aligned}$$

ponieważ $H_{ij} = H_{ji}^*$ oraz $S_{ij} = S_{ji}^*$ daje to:

$$\delta\mathscr{L} = \sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j (H_{ij} - ES_{ij})c_j\right] + \text{c.c.} = 0$$

Każdy wyraz jest sumą liczby i jej sprzężenia zespolonego, więc części urojone się znoszą. Ponieważ zmiana współczynników jest dowolna, wyrażenie w nawiasie musi się zerować.

4.216

Macierzowa forma równania Schrödingera
Prowadzi to do zagadnienia wartości własnych:

$$\mathbb{HC} = \mathbb{SCE}$$

Jeśli funkcje bazowe $\{|\Phi_i\rangle\}$ są ortonormalne, wtedy $\mathbb{S} = \mathbb{I}$, gdzie $\mathbb{C}$ to wektor współczynników $|\Psi\rangle$ w bazie $\{|\Phi_i\rangle\}$. Zatem metoda CI to:

- macierzowa forma równania Schrödingera lub
- minimalizacja wariacyjna energii względem c_i.

Metoda wariacyjna daje najlepsze oszacowanie energii w danej bazie. 4.217

Zastosowanie do stanów wzbudzonych

Jeśli $|\Psi\rangle$ jest znormalizowana, podstawienie rozwinięcia w bazie dokładnych funkcji własnych daje:

$$E = \sum_i c_i^* c_i \varepsilon_i$$

gdzie ε_i są dokładnymi wartościami własnymi energii. Odejmując energię stanu podstawowego:

$$E - \varepsilon_0 = \sum_i c_i^* c_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0)$$

ponieważ $|\Psi\rangle$ jest znormalizowana oraz $\sum_i c_i^* c_i = 1$, co prowadzi do wniosku, że $E \geq \varepsilon_0$.

W przypadku stanów wzbudzonych możemy przyjąć, że pierwsze k współczynników jest równe zeru i odjąć ε_k od powyższego równania. Jeśli $c_j = 0$ dla $j = 0, 1, \ldots, k$, otrzymujemy:

$$E - \varepsilon_k = \sum_{i=k} c_i^* c_i (\varepsilon_i - \varepsilon_k) \geq 0$$

4.218

Podział Møllera-Plesseta

Jeszcze innym podejściem do poprawy energii Hartree-Focka dla układu N-elektronowego jest zastosowanie rachunku zaburzeń. Możemy podzielić hamiltonian elektronowy:

$$\mathscr{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} = \mathscr{H}^{(0)} + \mathscr{V}$$

na hamiltonian Hartree-Focka $\mathscr{H}^{(0)}$ oraz $\mathscr{V}$ — operator fluktuacji (zaburzenie):

$$\mathscr{H}^{(0)} = \sum_i f(i) = \sum_i \left(h(i) + \upsilon^{HF}(i) \right)$$
$$\mathscr{V} = \mathscr{H} - \mathscr{H}^{(0)} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \upsilon^{HF}(i)$$

4.219

Całki dwuelektronowe

Zakładając notację fizyczną dla całek dwuelektronowych w bazie spinorbitali:

$$\langle ij|kl\rangle = \int dx_1 dx_2 \phi_i(x_1)^* \phi_j(x_2)^* r_{12}^{-1} \phi_k(x_1) \phi_l(x_2)$$
$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle$$

otrzymujemy (a, b to obsadzone a r, s nieobsadzone MO):

$$\langle \Psi_0 | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab||rs\rangle$$

oraz

$$\upsilon^{HF}(x_1)\phi_j(x_1) = \sum_b \langle b|r_{12}^{-1}|b\rangle\phi_j(x_1) - \sum_b \langle b|r_{12}^{-1}|j\rangle\phi_b(x_1)$$

w konsekwencji

$$\langle i|\upsilon^{HF}|j\rangle = \upsilon_{ij}^{HF} = \sum_b \langle ib|jb\rangle - \langle ib|bj\rangle = \sum_b \langle ib||jb\rangle$$

4.220

Energia pierwszego rzędu

Funkcja falowa Hartree-Focka $|\Psi_0\rangle$ jest funkcją własną operatora $\mathscr{H}^{(0)}$:

$$\mathscr{H}^{(0)}|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle$$

z wartością własną:

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$$

będącą energią zerowego rzędu. Energia pierwszego rzędu to:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle\Psi_0|\mathscr{V}|\Psi_0\rangle \\ &= \langle\Psi_0|\sum_{i<j} r_{ij}^{-1}|\Psi_0\rangle - \langle\Psi_0|\sum_i \upsilon^{HF}(i)|\Psi_0\rangle \\ &= \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle - \sum_a \langle a|\upsilon^{HF}|a\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle \end{aligned}$$

4.221

Energia drugiego rzędu

Energia Hartree-Focka jest sumą energii zerowego i pierwszego rzędu:

$$E_0^{\mathrm{HF}} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle$$

Pierwsza poprawka wynikająca z korelacji elektronowej pojawia się w drugim rzędzie rachunku zaburzeń:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 0|\mathscr{V}|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Tutaj $|0\rangle = |\Psi_0\rangle$, pozostaje pytanie, jakie podstawienia $|n\rangle$ są dozwolone. Nie mogą to być podstawienia pojedyncze, ponieważ:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_0|\mathscr{V}|\Psi_a^r\rangle &= \langle\Psi_0|\mathscr{H} - \mathscr{H}^{(0)}|\Psi_a^r\rangle \\ &= \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_a^r\rangle - f_{ar} \end{aligned}$$

gdzie pierwszy wyraz znika na mocy twierdzenia Brillouina, a drugi, ponieważ spin-orbitale są funkcjami własnymi operatora Focka.

4.222

Uwzględniając reguły Slatera-Condona, pozostają nam podstawienia podwójne. Ponieważ:

$$\mathscr{H}^{(0)}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = \left(E_0^{(0)} - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)\right)|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

energia drugiego rzędu wynosi:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

lub, ponieważ wyrazy są symetryczne względem a,b oraz r,s, i znikają gdy $a = b$ lub $r = s$:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

4.223

W odniesieniu do zwykłych całek dwuelektronowych:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ba\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

W przypadku układu o zamkniętej powłoce można zapisać to wyrażenie w bazie orbitali przestrzennych:

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{abrs}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \sum_{abrs}^{N/2} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ba\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

4.224

Cząsteczka H_2 w minimalnej bazie

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= 2\frac{\langle 11|22\rangle\langle 22|11\rangle}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} - \frac{\langle 11|22\rangle\langle 22|11\rangle}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \\ &= \frac{|\langle 11|22\rangle|^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \end{aligned}$$

Można pokazać, że dla oligomeru H_2:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i=1}^{N-mers} \frac{|\langle \Psi_0|\mathscr{V}|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle|^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \frac{NK_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

4.225

Podsumowanie: Kluczowe równania MP2

Zaczynamy od rozwiązania Hartreego–Focka, w którym orbitale molekularne spełniają równanie własne operatora Focka $\hat{f}\phi_a = \varepsilon_a\phi_a$. Wartość $E^{(0)}$ jest więc sumą energii orbitalnych, a poprawka pierwszego rzędu odtwarza energię HF:

$$E_0^{\mathrm{HF}} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle$$

Aby uwzględnić korelację elektronową, całki dwuelektronowe muszą zostać wyrażone w bazie orbitali molekularnych. Osiąga się to poprzez transformację z orbitali atomowych:

$$\langle ab|rs\rangle = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu a}c_{\nu b}c_{\lambda r}c_{\sigma s}\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle.$$

Poprawka drugiego rzędu do energii (MP2) jest pierwszym wkładem uwzględniającym energię korelacji:

$$E^{\text{MP2}} = \sum_{a,b}^{\text{obs}} \sum_{r,s}^{\text{wirt}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

gdzie $\langle ab||rs\rangle = \langle ab|rs\rangle - \langle ab|sr\rangle = (ar|bs) - (as|br)$ 4.226

4.8 Sprzężone klastry

Ekstensywność i spójność rozmiarowa
Rozmiarowo-spójna:

- Energia całkowita nieoddziałujących układów:

$$E(AB) = E(A) + E(B)$$

Rozmiarowo-ekstensywna:[3]

- Energia skaluje się liniowo z rozmiarem układu. Przykład dla dimeru helu:

$$E(N\text{He}) = NE(\text{He})$$ 4.227

Ansatz wykładniczy
W teorii CC zakłada się, że funkcja falowa stanu podstawowego $|\Psi_0\rangle$ ma postać:

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots\right)|\Phi_0\rangle$$

gdzie $|\Phi_0\rangle$ to funkcja odniesienia (zwykle Hartree-Fock), a $\hat{T}$ to operator klastrowy:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots$$

$$\begin{aligned}
\hat{T}_1|\Phi_0\rangle &= \sum_{i,a} t_i^a |\Phi_i^a\rangle \\
\hat{T}_2|\Phi_0\rangle &= \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \\
\hat{T}_2^2|\Phi_0\rangle &= \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} |\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle
\end{aligned}$$ 4.228

Operatory klastrowe
W formalizmie drugiej kwantyzacji:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a a_a^\dagger a_i, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i$$

- i, j: zajęte orbitale
- a, b: orbitale wirtualne

- t_i^a, t_{ij}^{ab}: amplitudy klastrowe

4.229

Wyrażenie na energię CC
Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E|\Psi_0\rangle$$

przekształcamy jako:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = Ee^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$
$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle$$

Pomnóż lewostronnie przez $\langle\Phi_0|$ i funkcje wzbudzone:

$$E_{\text{CC}} = \langle\Phi_0|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$
$$0 = \langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\cdots}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$

Zdefiniuj operator przekształcony:

$$\bar{H} = e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$$

4.230

Rozwinięcie BCH
Rozwinięcie Bakera–Campbella–Hausdorffa (BCH) pozwala zapisać iloczyn eksponentów lub równoważnie transformację podobieństwa w postaci zagnieżdżonych komutatorów. W teorii sprzężonych klasterów pozwala ono zapisać

$$\bar{H} = e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$$

bez jawnego rozwijania pełnej funkcji falowej w postaci eksponencjalnej. Dla Hamiltonianu poddanego transformacji podobieństwa otrzymujemy:

$$\bar{H} = \hat{H} + [\hat{H},\hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{6}[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{24}[[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}]$$

4.231

Dla elektronowego Hamiltonianu, który zawiera operatory co najwyżej dwuciałowe, szereg zagnieżdżonych komutatorów kończy się dokładnie po skończonej liczbie wyrazów. Dzieje się tak, ponieważ komutatory wyższych rzędów nie mogą generować nowych wkładów połączonych.
Co istotne, rozwinięcie funkcji eksponencjalnej nie jest obcinane. W praktyce obcina się operator klastrowy, na przykład

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (\text{CCSD}),$$

podczas gdy rozwinięcie eksponencjalne pozostaje formalnie pełne:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \cdots$$

W konsekwencji iloczyny takie jak $\hat{T}_2^2$ lub $\hat{T}_1\hat{T}_2$ generują wyższe wzbudzenia pośrednio, co stanowi kluczowy powód ekstensywności rozmiarowej (size extensivity) teorii sprzężonych klasterów. 4.232

Równania CCD

Dla:

$$\Psi_{\mathsf{CCD}} = e^{\hat{T}_2}|\Phi_0\rangle$$

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}e^{\hat{T}_2}|\Phi_0\rangle = E_{\mathsf{CCD}}e^{\hat{T}_2}|\Phi_0\rangle$$

$$\langle\Phi_0|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = 0$$

Rozwinięcie wykładnicze:

$$\langle\Phi_0|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}|(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \cdots)\Phi_0\rangle = 0$$

Energia:

$$\begin{aligned} E_{\mathsf{CCD}} &= \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{H}\hat{T}_2|\Phi_0\rangle \\ &= E_{\mathsf{HF}} + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle t_{ij}^{ab} \\ &= E_{\mathsf{HF}} + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \langle ij||ab\rangle t_{ij}^{ab} \end{aligned}$$

4.233

Równania amplitudowe CCD

Równanie amplitudowe:

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = 0$$

można rozwinąć:

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}\hat{T}_2|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}\frac{1}{2}\hat{T}_2^2|\Phi_0\rangle = 0$$

podstawiając składowe:

$$\begin{aligned} &\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle t_{kl}^{cd} \\ &\qquad + \frac{1}{2}\sum_{\substack{k>l>m>n \\ c>d>e>f}} \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E_{\mathsf{CCD}}|\Phi_{klmn}^{cdef}\rangle t_{kl}^{cd} t_{mn}^{ef} = 0 \end{aligned}$$

Schematy obcięć rozwinięcia:

$$\hat{T} = \hat{T}_2 \to \mathsf{CCD} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \to \mathsf{CCSD} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \to \mathsf{CCSDT}$$

4.234

Iteracyjne rozwiązywanie amplitud CCD

[3] implikuje spójność rozmiarową (ale nie odwrotnie)

Równania amplitud CCD otrzymuje się przez rzutowanie:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0,$$

co definiuje nieliniowy układ równań dla amplitud t_{ij}^{ab}.
Fizycznie amplitudy te mierzą siłę wzbudzeń podwójnych $(i,j) \rightarrow (a,b)$. Rozwiązanie uzyskuje się iteracyjnie, dostosowując ich wartości aż do zaniku wszystkich rzutowanych składowych, co oznacza, że dalsze wzbudzenia nie mogą już obniżyć energii.
W praktyce rozpoczyna się od przybliżenia MP2:

$$t_{ij}^{ab,(0)} = \frac{\langle ab||ij\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{R_{ij}^{ab,(0)}}{D_{ij}^{ab,(0)}},$$

a następnie oblicza się residuum

$$R_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle.$$

Amplitudy aktualizuje się zgodnie z relacją

$$t_{ij}^{ab} \leftarrow t_{ij}^{ab} + \frac{R_{ij}^{ab}}{D_{ij}^{ab}},$$

a procedurę powtarza się aż do osiągnięcia zbieżności,

$$R_{ij}^{ab} \rightarrow 0.$$

4.235

Przykład z jedną amplitudą
Prosty model koncepcyjny ilustruje nieliniowy charakter równań CCD:

$$0 = v + Dt + Wt^2, \qquad t^{(n+1)} = -\frac{v + W(t^{(n)})^2}{D}$$

Tutaj t reprezentuje pojedynczą amplitudę wzbudzenia podwójnego t_{ij}^{ab}, $v \equiv \langle ab||ij\rangle$ oznacza antysymetryzowaną całkę dwuelektronową (człon wymuszający),

$$D = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$$

jest mianownikiem energetycznym orbitali, natomiast składnik Wt^2 schematycznie reprezentuje nieliniowe sprzężenie między amplitudami wynikające z wyższych rzędów w Hamiltonianie poddanym transformacji podobieństwa.
Równanie pokazuje, że rozwiązanie amplitud CCD jest otrzymywane jako punkt stały nieliniowej procedury iteracyjnej.

4.236

Full CI vs. Full CC
Funkcje falowe:

$$\Psi_{\text{CI}} = (1 + \hat{C})|\Phi_0\rangle \qquad \Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$

Operatory:

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \hat{C}_4 + \cdots \qquad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots$$

Rozwinięcie wykładnicze CC:

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3 + \cdots \\ &= 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots) + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots)^2 + \cdots \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\right) + \cdots \end{aligned}$$

Rozwinięcie CI:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_S c_S|S\rangle + \sum_D c_D|D\rangle + \sum_T c_T|T\rangle + \sum_Q c_Q|Q\rangle + \cdots$$

4.237

Energia: CI vs. CC
CI jest wariacyjne:

$$E \geq E_0^{\text{dokładne}}$$

CC nie jest:

$$E = \frac{\langle\Phi_0|e^{-T}\hat{H}e^{T}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle}$$

Dla obciętych T otrzymujemy różne lewe $\langle\Theta_B| = \langle\Phi_0|e^{-T}$ i prawe rozwinięcia $|\Theta_A\rangle = e^{T}|\Phi_0\rangle$ (niekoniecznie identyczne) $|\Theta_A\rangle \neq |\Theta_B\rangle$ i wyrażenie na energię:

$$E = \frac{\langle\Theta_B|\hat{H}|\Theta_A\rangle}{\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i^* d_j \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle}{\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle} = \frac{\sum_i c_i^* d_i \varepsilon_i}{\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle}$$

gdzie człony $c_i^* d_i$ mogą być ujemne.

4.238

Dlaczego przycięcie CC jest rozmiarowo-ekstensywne, a CI nie
Ekstensywność rozmiarowa Energia skaluje się liniowo z liczbą nieoddziałujących, identycznych podukładów.

Przycięte CI (np. CISD)

- CI używa liniowego rozwinięcia: $|\Psi_{\text{CI}}\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \cdots)|\Phi_0\rangle$
- Przycięcie wyklucza wyższe wzbudzenia (np. potrójne, poczwórne).
- Brak wzbudzeń rozdzielonych (np. podwójne wzbudzenia z dwóch oddzielnych monomerów).
- **Nie odtwarza poprawnej energii dla niesprzężonych fragmentów.**

Przycięte CC (np. CCSD)

- CC używa wykładniczego ansatzu: $e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \cdots$
- Nawet przy przycięciu, iloczyny operatorów niższego rzędu (np. $\hat{T}_1^2$) generują **wzbudzenia rozdzielone**. Rozdzielone wkłady z $\hat{T}_1^2$, $\hat{T}_1\hat{T}_2$ itd. przywracają ekstensywność rozmiarową.
- Te wzbudzenia symulują wzbudzenia wyższego rzędu między fragmentami.
- **Zapewnia poprawne skalowanie: CCSD jest rozmiarowo-ekstensywne.**

4.239

4.9 Teoria funkcjonału gęstości

Funkcja falowa $\psi(x_1;x_2;\ldots;x_N)$ jest skomplikowaną funkcją własną Hamiltonianu $4N$ zmiennych, nie jest też obserwablą. Jest jednak amplitudą gęstości prawdopodobieństwa, która jest już funkcją tylko 3 zmiennych a ponadto jest wielkością, którą można wyznaczyć eksperymentalnie!

Hamiltonian zależy od:	Gęstość elektronowa stanu podstawowego:
liczby elektronów, **położenia** jąder atomowych, **ładunków** jąder	całkuje się do **liczby elektronów** ma **ostrza w położeniach** jąder których **pochyłość** określona jest przez ładunki jąder

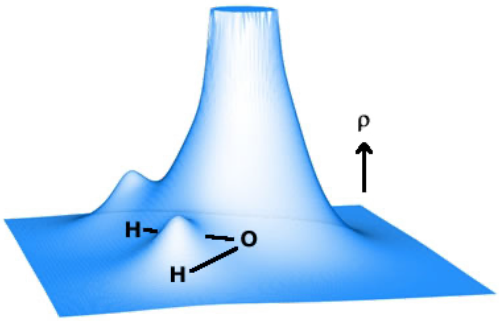
4.240

Gęstość elektronowa
Funkcja falowa jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa.

$$\sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N}\int_{\mathbb{R}^3}\cdots\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\mathbf{r}_1\cdots\mathrm{d}^3\mathbf{r}_N\,|\psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N)|^2=1$$

Jeśli wycałkujemy gęstość prawdopodobieństwa po wszystkich wsp. przestrzennych prócz jednej (dowolnej) i po wszystkich wsp. spinowych, uzyskujemy gestość elektronową (obserwabla):

$$\rho(\mathbf{r})=N\sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N}\int_{\mathbb{R}^3}\cdots\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\mathbf{r}_2\cdots\mathrm{d}^3\mathbf{r}_N\,|\psi(\mathbf{r},\sigma_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N)|^2$$



4.241

Gęstość elektronowa
zawiera pełną informację o cząsteczce:

- znika w nieskończoności: $\lim_{r\to\infty}\rho(\mathbf{r})=0$
- całkuje się do liczby elektronów $\int_{\mathbb{R}^3}\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r}=N$
- ma skończoną wartość w pozycjach jąder $\rho(\mathbf{r}\to\mathbf{R}_\alpha)$
- i ostrza w ich pobliżu, których pochyłość jest ściśle związana z ładunkiem jądra: $\frac{\partial}{\partial r}\rho(\mathbf{r})|_{\mathbf{R}_\alpha}=-2Z_\alpha\rho(\mathbf{R}_\alpha)$

4.242

Macierz gęstości

Macierz ta jest uogólnieniem 1-cząstkowej gęstości elektronowej,

$$\rho\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) = N \sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \cdots \mathrm{d}^3\mathbf{r}_N \, \psi^*\left(\mathbf{r},\sigma_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N\right) \times \psi\left(\mathbf{r}',\sigma_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N\right)$$

niezbędnym przy wyznaczaniu wartości oczekiwanych operatorów *niemultiplikatywnych* z gęstości, przykładowo:

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = &\sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \cdots \mathrm{d}^3\mathbf{r}_N \, \psi^*\left(\mathbf{r}_1,\sigma_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N\right) \times \\ &\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{r_i}^2\right)\psi\left(\mathbf{r}_1',\sigma_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N\right) = \\ &= -\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\left[\nabla_{r_i}^2\rho\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}\end{aligned}$$

Gęstość elektronowa jest diagonalą macierzy gęstości $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r},\mathbf{r})$, przykładowo $\rho^{RHF}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = 2\sum_{i=1}^{N/2}\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}')$.

4.243

Gęstość par

Gęstość prawdopodobieństwa, że jeśli jeden elektron man wsp. $\mathbf{r}_1$ to drugi jednocześnie $\mathbf{r}_2$ jest miarą *korelacji elektronowej*

$$\gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = N(N-1)\sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_N}\int_{\mathbb{R}^3}\cdots\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\mathbf{r}_3\cdots\mathrm{d}^3\mathbf{r}_N \times |\psi(\mathbf{r}_1,\sigma_1,\mathbf{r}_2,\sigma_2,\mathbf{x}_3,\ldots,\mathbf{x}_N)|^2$$

jest znormalizowana do liczby nierozróżnialnych par, $N(N-1)$; po wycałkowaniu po jednej ze współrzędnych daje 1-cząstkową gęstość elektronową:

$$\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{d}^3\mathbf{r}_2\,\gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = (N-1)\rho(\mathbf{r})$$

Przykładowo w metodzie HF skorelowane są tylko elektrony o tym samym spinie:

$$\gamma_{\alpha\alpha}^{RHF}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\alpha(\mathbf{r}_2) - \rho_\alpha(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\rho_\alpha(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$$

$\gamma_{\alpha\alpha}$ znika dla $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$ ale

$$\gamma_{\alpha\beta}^{RHF}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\beta(\mathbf{r}_2).$$

4.244

Pierwsze przybliżone wyrażenie na energię w postaci funkcjonału gestości elektronowej podali Thomas i Fermi (1920).

Model Thomasa-Fermiego (TF)

- funkcjonał energii kinetycznej $T_{TF}[\rho]$ dla modelu jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego
- odpychanie elektronowe w pełni klasyczne ($J[\rho]$)
- Dirac uzupełnił model o energię wymienną wyznaczoną dla jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego

$$E[\rho] = \underbrace{C_F \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3\mathbf{r}}_{T_{TF}[\rho]} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] \underbrace{- C_x \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3\mathbf{r}}_{E_x[\rho]} + V_{nn}$$

Jakościowo poprawne wyniki dla atomów (dla Ne-Xe 96-100% E_{HF}) jednak nie przewiduje powstawania wiązania chemicznego. 4.245

Energia HF jako funkcjonał gęstości

W metodzie HF energię można przedstawić jako funkcjonał gęstości i macierzy gęstości:

$$\begin{aligned} E^{HF}[\rho] = & \underbrace{T[\rho]}_{\text{energia kinetyczna}} + \underbrace{V_{ne}[\rho]}_{\text{przyciąganie jądra-elektrony}} \\ & + \underbrace{J[\rho]}_{\text{klasyczne odpychanie elektronowe}} - \underbrace{K[\rho]}_{\text{wymiana elektronowa}} \\ & + \underbrace{V_{nn}}_{\text{odpychanie jądrowe}} \end{aligned}$$

4.246

W metodzie HF energię można przedstawić jako funkcjonał gęstości i macierzy gęstości:

$$\begin{aligned} E^{HF}[\rho] = & -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\mathbf{r} \left[\nabla_r^2 \rho\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'\right)\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} + \int_{\mathbb{R}^3} v_{ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \frac{\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} + \sum_{\beta>\alpha}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

gdzie $E_{ee}[\gamma] = J[\rho] - E_{ncl}[\gamma]$ zawiera *lokalny* człon klasyczny

$$\hat{j}\varphi(\mathbf{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}^3\mathbf{r}' \right) \varphi(\mathbf{r})$$

oraz nieklasyczny *nielokalny* człon korelacyjny

$$\hat{k}\varphi(r) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \mathrm{d}^3\mathbf{r}'$$

4.247

Funkcjonał Hohenberga-Kohna

Zakładając, że energię kinetyczną i odpychanie e-e można zapisać w postaci funkcjonału gęstości elektronowej:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{nn}$$

pogrupujmy funkcjonał energii na człony zależne i niezależne od układu:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho]$$

gdzie $F_{HK}[\rho]$ to uniwersalny dla dowolnego układu funkcjonał Hohenberga-Kohna,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

a część zależna od układu:

$$V_{ext}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r}$$

4.248

$$E[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r} + \underbrace{T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]}$$

Pierwsze Twierdzenie Hohenberga-Kohna (HK1)
Zewnętrzny potencjał $v_{ext}(\mathbf{r})$, a zatem całkowita energia układu, są jednoznacznymi funkcjonałami gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. Istnieje więc odwzorowanie jeden-do-jednego: $v_{ext} \leftrightarrow \rho$.

Drugie Twierdzenie Hohenberga-Kohna (HK2)
Gęstość ρ_0, która minimalizuje całkowitą energię, odpowiada dokładnemu stanowi podstawowemu. Dla dowolnej gęstości próbnej ρ (nieujemnej i z całkowitą liczbą elektronów N) zachodzi:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0$$

4.249

Hartree-Fock jako dokładny model nieoddziałujących cząstek
Funkcja falowa HF może być traktowana jako dokładna funkcja falowa fikcyjnego układu nieoddziałujących elektronów:

- pomija korelację elektronową, ale uwzględnia efekt wymiany,
- elektrony traktowane są jako nieoddziałujące fermiony,
- każdy elektron opisany jest orbitalem φ_i, który spełnia równanie HF:

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad \text{gdzie} \quad \hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ne}(\mathbf{r}) + v_{HF}(\mathbf{r})$$

- energia kinetyczna elektronów wyrażona jest jako:

$$T[\rho] = -\frac{1}{2}\int \nabla^2\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}')\big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3r = -\sum_{i=1}^{N/2}\langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle$$

4.250

Model nieoddziałujących cząstek
Definiujemy układ z Hamiltonianem:

$$\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S + \hat{V}_{nn}, \quad \text{gdzie} \quad \hat{V}_S = \sum_{i=1}^{N} v_S(r_i)$$

Nie ma oddziaływań elektron-elektron w $\hat{H}_S \Rightarrow$ układ nieoddziałujących cząstek opisany determinantalnie:

$$\Psi_S = |\varphi_1\alpha, \varphi_1\beta, \ldots, \varphi_{N/2}\alpha, \varphi_{N/2}\beta| \rightsquigarrow \rho_S$$

Elektrony poruszają się w efektywnym potencjale $v_{\text{eff}} = v_S$, więc orbitale spełniają równania typu HF:

$$\hat{f}_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad \text{gdzie} \quad \hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(\mathbf{r})$$

4.251

Model Kohna-Shama

Aby wyznaczyć v_S, stosujemy przepis Kohna i Shama. Gęstość nieoddziałujących cząstek:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = 2\sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

musi odpowiadać rzeczywistej gęstości $\rho_S = \rho$.
Ponieważ nie znamy postaci funkcjonału energii kinetycznej, przyjmujemy ją analogicznie do HF:

$$T_S[\rho] = -\sum_{i=1}^{N/2} \langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle$$

Pozostałe efekty zostają włączone do członu *energii wymiany i korelacji*. 4.252

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia w metodzie KS:

$$\begin{aligned} E[\rho] =& T[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + V_{nn} = \\ & T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] + V_{nn} = \\ & T_S[\rho] + T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] + V_{nn} = \\ & T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_S[\rho] + E_{ncl}[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} + V_{nn} \end{aligned}$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

Funkcjonał $E_{xc}[\rho]$ zawiera: wymianę, korelację, poprawkę na samooddziaływanie oraz brakujące efekty kinetyczne (nie uwzględnione w modelu nieoddziałujących cząstek). 4.253

Równania Kohna-Shama

Ponieważ energia całkowita to funkcjonał gęstości:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{nn}$$

Stosując zasadę wariacyjną z ograniczeniem:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$$

otrzymujemy równania Kohna-Shama:

$$\hat{f}_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad \hat{f}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(\mathbf{r})$$

Potencjał efektywny:

$$v_S(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) + J(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$$

4.254

HF vs KS
Operator Focka:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ne}(\mathbf{r}) + \hat{J}(\mathbf{r}) - \hat{K}(\mathbf{r})$$

Operator Kohna-Shama:

$$\hat{f}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ne}(\mathbf{r}) + \hat{J}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

HF	**KS**
nielokalny operator wymiany	tylko operatory lokalne
energia bezparametryczna, dobrze zdefiniowana	zależna od wybranego funkcjonału
wariacyjna	wariacyjna tylko dla dokładnego funkcjonału
najlepsza energia w aproks. jednoelektronowej	dokładny funkcjonał dałby energię dokładną

4.255

4.10 Wzbudzenia elektronowe w paradygmacie RPA

Wzbudzenia elektronowe i paradygmat RPA[4]
W obrazie jednoelektronowym, stan pojedynczo wzbudzony można opisać jako promocję jednego elektronu z obsadzonego spinorbitalu k do wirtualnego spinorbitalu a:

$$|\Phi_{ak}\rangle = c_a^\dagger c_k |\Phi_0\rangle$$

gdzie $|\Phi_0\rangle$ to stan podstawowy Hartree-Focka (HF).
$|\Phi_{ak}\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu HF zerowego rzędu $\hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0|\Phi_{ak}\rangle = E_{ak}^{(0)}|\Phi_{ak}\rangle$$
$$\hat{H}_0 = \sum_p \varepsilon_p c_p^\dagger c_p$$

gdzie ε_p to energie orbitali HF, a $E_{ak}^{(0)}$ to wkład zerowego rzędu do całkowitej energii stanu wzbudzonego.
Pełny hamiltonian można podzielić na część zerowego rzędu i zaburzenie:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$$

4.256

Poprawki pierwszego rzędu
Energia wzbudzenia wynosi:

$$\Delta E_{ak} = E_{ak} - E_0$$

gdzie E_0 to (dokładna) energia stanu podstawowego. Używając teorii zaburzeń pierwszego rzędu, energię wzbudzenia można oszacować:

$$\Delta E_{ak}^{(1)} = \langle\Phi_{ak}|\hat{H}|\Phi_{ak}\rangle - \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle$$
$$\Delta E_{ak}^{(1)} = \varepsilon_a - \varepsilon_k - \upsilon_{akak} + \upsilon_{akka}$$

Wkład zerowego rzędu to różnica energii orbitali HF, gdzie ε_a zawiera oddziaływania kulombowskie i wymienne z nieobsadzonym orbitalem k. Jest to skorygowane przez wkład pierwszego rzędu, gdzie całka kulombowska υ_{akak} uwzględnia odpychanie elektronów między rozkładami ładunku orbitali a i k, natomiast całka wymienna υ_{akka} prowadzi do rozszczepienia energii stanów singletowego i trypletowego o $2\upsilon_{akka}$.

4.257

Metoda CI i macierz wiekowa
Dokładny stan $|\Psi_{ak}\rangle$ związany z $|\Phi_{ak}\rangle$ można obliczyć standardową procedurą Oddziaływania Konfiguracji (CI):

$$|\Psi_n\rangle = \sum_J c_{Jn}|\Phi_J\rangle$$
$$|\Phi_J\rangle = \hat{C}_J|\Phi_0\rangle$$

[4]Schrimer Phys. Chem. Chem. Phys., 2025, 27, 4992

gdzie $\hat{C}_J$ to operatory wzbudzeń:

$$\{\hat{C}_J\} = \left\{1;\ c_b^\dagger c_j;\ c_b^\dagger c_c^\dagger c_i c_j,\ b<c,\ i<j;\ \ldots\right\}$$

Reprezentacja przekształconego hamiltonianu $\hat{H} - E_0$ daje macierz wiekową CI $\mathbb{H}$ z elementami:

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle - E_0 \delta_{IJ}$$

Rozwiązanie równania własnego:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{C}\Omega, \quad \mathbb{C}^\dagger\mathbb{C} = \mathbb{I}$$

daje macierz wektorów własnych $\mathbb{C}$ oraz diagonalną macierz wartości własnych, reprezentujących energie wzbudzenia:

$$\Omega_n = E_n - E_0$$

4.258

Momenty przejścia

Momenty przejścia są powiązane z intensywnością spektralną:

$$T_n = \langle \Psi_n | \hat{D} | \Psi_0 \rangle = \sum_J C_{Jn}^* \langle \Phi_J | \hat{D} | \Psi_0 \rangle$$

gdzie $\hat{D}$ to obserwabla, np. składowa operatora dipolowego. 4.259

Struktura blokowa macierzy CI

Elementy macierzy sprzężenia H_{IJ} znikają, jeśli konfiguracje I i J różnią się o więcej niż dwie klasy wzbudzeń.

	$p-h$	2p-2h	3p-3h	4p-4h
p-h	0+1	1	1	-
2p-2h	1	0+1	1	1
3p-3h	1	1	0+1	1
4p-4h	-	1	1	0+1

Rysunek 8: Struktura blokowa macierzy wiekowej CI $\mathbb{H}$ (pomijając sprzężenie ze stanem podstawowym HF). Indeksy 0 i 1 odnoszą się do elementów macierzy zawierających odpowiednio $\hat{H}_0$ i $\hat{H}_I$.

4.260

Wkłady energetyczne drugiego rzędu

To oznacza, że wkład drugiego rzędu do energii wzbudzenia pojedynczego zawiera domieszki wyższych wzbudzeń:

$$\Delta E_{ak}^{(2)} = U_{ak}^{(2)}(ph) + U_{ak}^{(2)}(2p2h) + U_{ak}^{(2)}(3p3h) - E_0^{(2)}$$

Człony te reprezentują mieszanie konfiguracji oraz efekty relaksacji i polaryzacji. Pierwszy z nich może wynikać z lepiej dopasowanych orbitali obsadzonych/wirtualnych lub częściowej domieszki stanu o innym charakterze. Drugi uwzględnia relaksację i polaryzację towarzyszącą wzbudzeniu $a \leftarrow k$. Pozostałe elektrony *relaksują się* po usunięciu elektronu z orbitalu k, natomiast elektron w orbitalu wirtualnym *polaryzuje* rozkład ładunku rdzenia jonowego, prowadząc do znacznego obniżenia energii wzbudzenia pierwszego rzędu. 4.261

Rozwinięcie energii korelacyjnej
Trzeci składnik uwzględnia efekty korelacji elektronowej (które są zazwyczaj większe w stanie podstawowym niż w stanach wzbudzonych), co prowadzi do zwiększenia energii wzbudzenia:

$$\begin{aligned} U_{ak}^{(2)}(3p3h) - E_0^{(2)} = &\sum_{b,ij} \frac{|\upsilon_{ab[ij]}|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \\ &+ \sum_{j,bc} \frac{|\upsilon_{bc[kj]}|^2}{\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_k - \varepsilon_j} \\ &- \sum_{j,b} \frac{|\upsilon_{ab[kj]}|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_j} \end{aligned}$$

gdzie $\upsilon_{ab[ij]}$ oznacza antysymetryzowane całki kulombowskie $\langle ab||ij\rangle$. 4.262

4.11 Przybliżenie losowej fazy (RPA)

Zależna od czasu metoda Hartree–Focka
Przybliżenie losowej fazy (RPA) dostarcza energii wzbudzeń w ramach formalizmu odpowiedzi liniowej. Może być wyprowadzone z czasowozależnych równań Hartree–Focka (TDHF) w przypadku małych zaburzeń. Równanie TDHF ma postać:

$$i\frac{d}{dt}|\phi_k(t)\rangle = \hat{H}_0(t)|\phi_k(t)\rangle$$

gdzie $\hat{H}_0(t)$ to zależny od czasu operator Focka.
Zakładając, że spinorbitale HF są zaburzane przez słabe zewnętrzne pole zależne od czasu, prowadzi to do niewielkich odchyłek od stanu podstawowego:

$$|\phi_k(t)\rangle = |\phi_k^{(0)}\rangle + |\delta\phi_k(t)\rangle$$

Aby wyrazić fluktuację w kompletnej bazie, rozwijamy ją względem orbitali wirtualnych (nieobsadzonych). Można rozłożyć fluktuacje na wzbudzenia $p-h$:

$$|\delta\phi_k(t)\rangle = \sum_a \left(x_{ak}e^{-i\omega t} + y_{ak}^* e^{i\omega t}\right)|\phi_a^{(0)}\rangle$$

4.263

RPA – pseudozagadnienie własne

Podstawiając rozwinięcie do zlinearyzowanego równania TDHF (uwzględniając tylko człony pierwszego rzędu względem zaburzenia), otrzymujemy sprzężony układ równań dla amplitud *wzbudzenia* $\boldsymbol{x}$ i *relaksacji* $\boldsymbol{y}$ w postaci pseudozagadnienia własnego RPA:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ -\mathbb{B}^* & -\mathbb{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_m \\ \boldsymbol{y}_m \end{pmatrix} = \omega_m \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_m \\ -\boldsymbol{y}_m \end{pmatrix}$$

gdzie $\mathbb{A}$ i $\mathbb{B}$ są blokami macierzy hermitowskiej $\mathbb{M}$ zdefiniowanej względem przestrzeni konfiguracyjnej wzbudzeń $p-h$ i relaksacji $h-p$. Elementy macierzy dane są wzorami:

$$A_{ak,bl} = (\varepsilon_a - \varepsilon_k)\delta_{ab}\delta_{kl} - \upsilon_{albk} + \upsilon_{alkb}$$
$$B_{ak,lb} = -\upsilon_{ablk} + \upsilon_{abkl}$$

Macierz $\mathbb{A}$ przypomina macierz wiekową CIS, a $\mathbb{B}$ odpowiada za sprzężenia pomiędzy $p-h$ i $h-p$.

4.264

Przykład RPA 2x2

Przykład 2x2 RPA

Dla zobrazowania, rozważmy uproszczoną 2x2 macierz RPA, gdzie a i b są liczbami rzeczywistymi:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix}$$

Dwa rozwiązania własne wynoszą:

$$\omega_\pm = \pm\sqrt{a^2 - b^2} = \pm|a|\sqrt{1 - \tfrac{b^2}{a^2}}$$

Zatem, jeśli $|b| > |a|$, pojawiają się wartości zespolone. W przeciwnym razie, pierwiastek można rozwinąć w szereg potęgowy względem $\frac{b^2}{a^2}$:

$$\omega_+ = a - \tfrac{b^2}{2a} + \cdots$$

4.265

Momenty przejścia RPA

Momenty przejścia w formalizmie RPA wyraża się jako:

$$T_m = \sum_{a,k} \left(x^*_{ak,m} d_{ak} + y^*_{ka,m} d_{ka} \right)$$

gdzie d_{pq} są elementami macierzy operatora przejścia.

4.266

Rozwinięcie energii wzbudzenia RPA

Energia wzbudzenia otrzymana w przybliżeniu RPA może zostać rozwinięta perturbacyjnie:

$$\Delta E^{\mathsf{RPA}}_{ak} = \varepsilon_a - \varepsilon_k - \upsilon_{akak} + \upsilon_{akka} + U^{(2)}_{ak}(\mathsf{ph}) + U^{(2)}_{ak}(\mathsf{hp}) + \mathscr{O}(3)$$

Pokazuje to, że energia wzbudzenia w RPA jest zgodna z teorią do pierwszego rzędu (co dotyczy także momentu przejścia), natomiast w drugim rzędzie uwzględnione są jedynie wkłady $p-h$ i $h-p$, a pominięto efekty relaksacji i polaryzacji zawarte w nieobecnym składniku $U^{(2)}_{ak}(2p2h)$. Człony $h-p$ pojawiają się wskutek nietypowego sprzężenia wzbudzenia $a \leftarrow k$ z konfiguracjami relaksacyjnymi $h-p$.
Wkład relaksacyjny (dziura–cząstka):

$$U^{(2)}_{ak}(\mathrm{hp}) = -\sum_{b,j} \frac{|\upsilon_{ab[kj]}|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_j}$$

ma tę samą postać co ujemny składnik w wyrazie $3p$–$3h$ – mimo że prowadzi do obniżenia energii wzbudzenia, jego interpretacja fizyczna jest wątpliwa.

4.267

Zależne od czasu DFT w odpowiedzi liniowej

- W zależnej od czasu DFT w formalizmie odpowiedzi liniowej (LR-TDDFT) energie wzbudzeń oblicza się w reżimie liniowym.
- Jest analogiczne do RPA, ale opiera się na orbitalach i energiach Kohn–Shama (KS).
- Bazuje na zależnych od czasu równaniach Kohna–Shama w przybliżeniu adiabatycznym.

4.268

Równanie typu RPA w LR-TDDFT
Zagadnienie własne LR-TDDFT ma strukturę identyczną jak RPA:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbb{A}} & \tilde{\mathbb{B}} \\ -\tilde{\mathbb{B}}^* & -\tilde{\mathbb{A}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_m \\ \boldsymbol{y}_m \end{pmatrix} = \omega_m \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_m \\ -\boldsymbol{y}_m \end{pmatrix}$$

- Wykorzystuje energie orbitali KS zamiast HF: ε^{KS}_a.
- Elementy macierzy są modyfikowane przez jądro (całkowania) wymiany–korelacji f_{xc}.

4.269

Elementy macierzowe w LR-TDDFT
Macierze $\tilde{\mathbb{A}}$ i $\tilde{\mathbb{B}}$ są dane wzorami:

$$\tilde{A}_{ak,bl} = \varepsilon^{KS}_a - \varepsilon^{KS}_k + f^{\mathrm{xc}}_{alkb} + \upsilon_{alkb}$$
$$\tilde{B}_{ak,lb} = f^{\mathrm{xc}}_{abkl} + \upsilon_{abkl}$$

Tutaj całki kulombowskie υ_{albk} w $\mathbb{A}$ zostały zastąpione elementami macierzowymi:

$$f^{\mathrm{xc}}_{alkb} = \langle \phi_a \phi_l | f_{\mathrm{xc}}[n_0] | \phi_k \phi_b \rangle$$

gdzie

$$f_{\mathrm{xc}}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta v_{\mathrm{xc}}[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')}$$

Równania LR-TDDFT zakładają tzw. przybliżenie adiabatyczne, w którym funkcjonały xc zależą od czasu jedynie poprzez zależność gęstości elektronowej $n(t)$ od czasu. Pozwala to stosować potencjały funkcjonałów stanu podstawowego, $E_{\mathrm{xc}}[n]$.

4.270

Porównanie z RPA

- LR-TDDFT poprawia RPA poprzez wykorzystanie rozwiązań KS oraz przybliżoną korelację za pomocą f_{xc}.
- Nadal ogranicza się do wzbudzeń pojedynczych i nie uwzględnia efektów relaksacji/polaryzacji, o ile nie zastosuje się specjalnych jąder całkowania.
- Wyniki pierwszego rzędu są przybliżone; efekty korelacji drugiego rzędu są uwzględnione tylko częściowo.

Rozwinięcie perturbacyjne energii wzbudzenia pokazuje, że brak jest składnika odpychania kulombowskiego $-v_{akak}$ opisującego odpychanie elektronów w orbitalach a i k:

$$\Delta E_{ak}^{\mathrm{TDDFT}} = \varepsilon_a^{\mathrm{KS}} - \varepsilon_k^{\mathrm{KS}} + f_{akka}^{\mathrm{xc}} + v_{akka} + \tilde{U}_{ak}^{(2)}(\mathrm{ph}) + \tilde{U}_{ak}^{(2)}(\mathrm{hp}) + \mathcal{O}(3)$$

f_{akka}^{xc} nie stanowi odpowiedniego zamiennika. Przynajmniej dla lokalnych funkcjonałów przybliżona zależność $1/R$ oryginalnej całki kulombowskiej od odległości R między zlokalizowanymi orbitalami a i k nie może zostać odtworzona.
Skutkuje to słabym opisem wzbudzeń typu Rydbergowskiego oraz przejść z przeniesieniem ładunku (CT). 4.271

Tłumienie kulombowskie (ω)
Jednym ze sposobów korekcji takich problemów jest parametryzacja funkcjonałów zawierających 100% wymiany Hartree–Focka (np. M06-HF), jednak zawierają one dużą liczbę fitowanych parametrów empirycznych.
Alternatywą jest zachowanie postaci popularnych funkcjonałów typu GGA lub hybrydowych w bliskim zasięgu przy jednoczesnym wprowadzeniu 100% wymiany HF dla oddziaływań dalekozasięgowych. Są to tzw. funkcjonały hybrydowe z separacją zakresu (RSH), w których oddziaływanie kulombowskie dzieli się przy pomocy funkcji błędu:

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1-\mathrm{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{krótki zasięg}} + \underbrace{\frac{\mathrm{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{długi zasięg}}$$

- ω to parametr separacji zakresu (w jednostkach Bohr^{-1}).
- Steruje tym, jak szybko włącza się oddziaływanie dalekozasięgowe.
- Stosowany m.in. w funkcjonałach CAM-B3LYP, ωB97X, LC-BLYP.

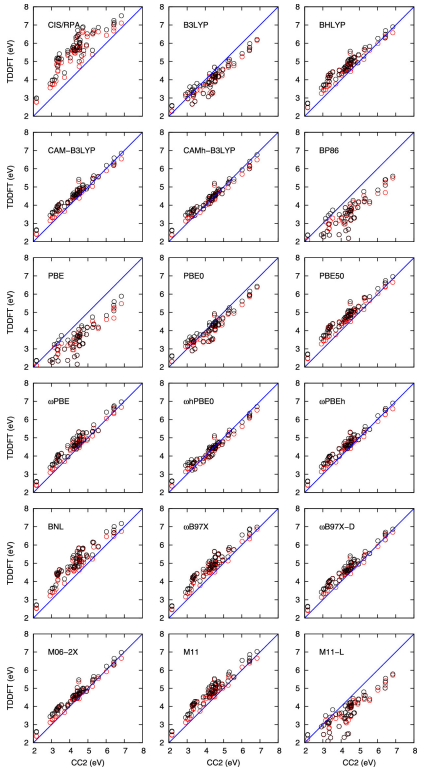
4.272

Wydajność metody TDDFT

Udział krótkozasięgowej c_{HF}^{sr} i dalekozasięgowej c_{HF}^{lr} wymiany Hartree–Focka w wybranych funkcjonałach DFT.

Funkcjonał	c_{HF}^{sr}	c_{HF}^{lr}	ω
CIS/RPA	1.00	1.00	–
B3LYP	0.20	–	–
BHLYP	0.50	–	–
CAM-B3LYP	0.19	0.65	0.33
CAMh-B3LYP	0.19	0.50	0.33
BP86	0.00	–	–
PBE	0.00	–	–
PBE0	0.25	–	–
PBE50	0.50	–	–
ωPBE	0.00	1.00	0.30
ωhPBE0	0.25	0.50	0.20
ωPBEh	0.20	1.00	0.20
ωB97X	0.16	1.00	0.30
ωB97X-D	0.22	1.00	0.20
BNL	0.00	1.00	–
M06-2X	0.54	–	–
M11	0.43	1.00	–
M11-L	0.00	–	–

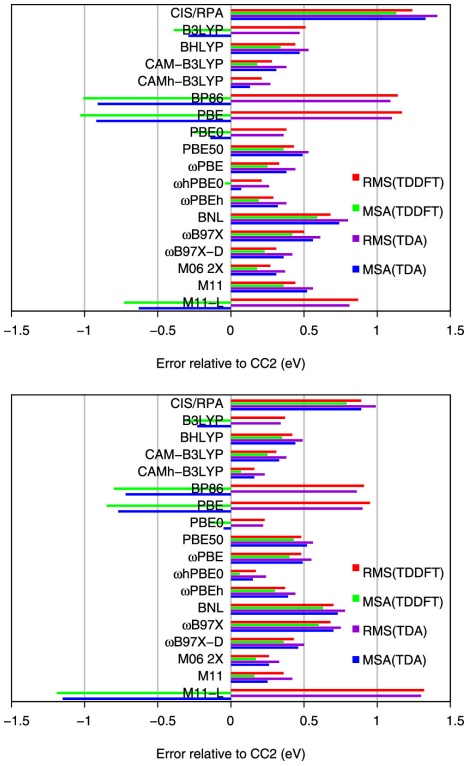
4.273



Rysunek 9: Wydajność funkcjonałów TDDFT w porównaniu z energiami wzbudzeń CC2 obliczonymi z użyciem baz def2-TZVP. Energie wertykalnych wzbudzeń elektronowych (VEE, w eV) obliczone metodami TDDFT i TDA przedstawiono odpowiednio na czerwono i czarno [J. Chem. Theory Comput. 2020, 16, 1, 587].

4.274

4.275



Rysunek 10: Różnice RMS i MSA (w eV) pomiędzy energiami VEE obliczonymi na poziomach TDDFT, TDA i CC2 z użyciem baz def2-TZVP (górny panel) oraz aug-def2-TZVP (dolny panel). Uwzględniono energie wzbudzeń pięciu najniższych stanów wzbudzonych wybranych organicznych chromoforów.

Rozdział 5
Chemia obliczeniowa

5.276

5.1 Dokładność chemiczna

Wymagana dokładność dla realistycznych prognoz chemicznych

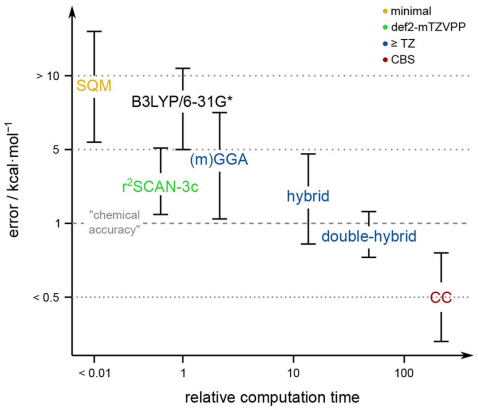
- **Dokładność chemiczna:** 1 kcal/mol
  - 4,184 kJ/mol
  - $4{,}33 \times 10^{-2}$ eV
  - 350 cm^{-1}
  - 1,59 mHartree
- **Dokładność sub-chemiczna:** 1 kJ/mol i lepsza

5.2 Dobre praktyki KS-DFT

Ograniczenia DFT
Teoria funkcjonału gęstości (DFT) z reguły nie jest wystarczająco dokładna, aby samodzielnie osiągnąć wymaganą dokładność chemiczną.

5.277

Dokładność i koszt obliczeniowy w typowych zastosowaniach termochemicznych dla popularnych metod chemii kwantowej:[5]



5.278

[5] **SQM** = metoda półempiryczna chemii kwantowej; **CBS** = granica kompletności bazy funkcyjnej.

Najlepsze Praktyki w Chemii Obliczeniowej - DFT[6]
Dokładność i koszt obliczeniowy:

- Metody oparte na funkcji falowej, takie jak metoda sprzężonych klastrów (CC), np. CCSD(T), dostarczają wyników o jakości referencyjnej z dokładnością lepszą niż 1 kcal/mol **dla typowych zmian energii chemicznej w niemal każdym dobrze zachowującym się układzie jednoreferencyjnym**.
- Niższe poziomy hierarchii metod DFT, od złożonych metod kompozytowych z małą bazą funkcyjną (np. r2SCAN-3c), przez funkcjonały (m)GGA, aż po funkcjonały hybrydowe, zapewniają systematycznie lepsze wyniki, gdy stosowane są w połączeniu z odpowiednio dużymi bazami funkcji atomowych.
- Najbardziej zaawansowane funkcjonały podwójnie hybrydowe często dostarczają wyników zbliżonych do poziomu referencyjnego metod CC.

5.279

Znaczenie akronimu „3c” w tzw. metodach kompozytowych

Co oznacza końcówka „3c” w metodach typu r2SCAN-3c?

- **3c = trzy poprawki empiryczne, które korygują wyniki obliczeń przy użyciu małych baz funkcyjnych:**
  1. **D3** – Korekcja dyspersji (np. D3(BJ) Grimmego) Uwzględnia oddziaływania dyspersyjne pominięte w standardowym DFT.
  2. **gCP** – Geometrical Counterpoise Correction Koryguje błąd nakładania baz funkcyjnych (BSSE).
  3. **SRB** – Korekcja niekompletności bazy funkcyjnej w zakresie krótkozasięgowym poprawia opisy oddziaływań na krótkich odległościach.

Zastosowania metod „3c”

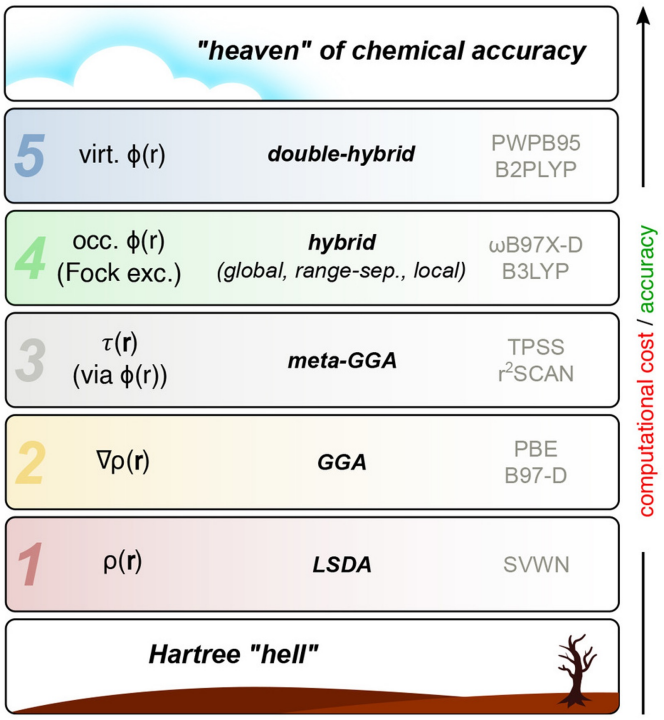
- Szybkie oszacowania energii.
- Badania dużych cząsteczek i materiałów.
- Analizy geometrii i konformacji.

5.280

[6] Na podstawie pracy Grimme et al. Angew Chem Int Ed, 61, 2022

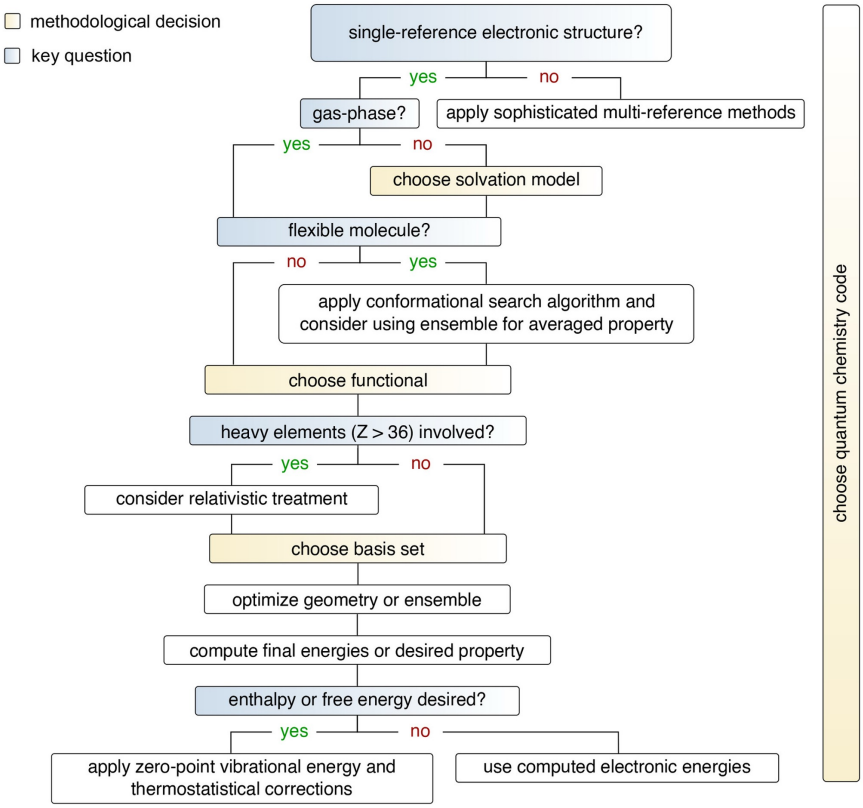
Drabina Jakuba DFT wg Perdew

Kategoryzacja funkcjonałów według „Drabiny Jakuba” Perdewa:[7]



5.281

Schemat decyzyjny wyboru metody obliczeniowej



5.282

[7] ρ = gęstość elektronowa, τ = gęstość energii kinetycznej, φ = orbital molekulary, Fock exc. = wymiana Focka (dokładna wymiana z teorii funkcji falowej).

Struktura elektronowa i efekty solwatacji

Struktura elektronowa

- Sprawdź obecność charakteru wieloreferencyjnego za pomocą prostych wskaźników (np. luka HOMO–LUMO, kontaminacja spinowa).
- Zachowaj szczególną ostrożność w przypadku układów otworpowłokowych (szczególnie niskospinowych).
- Nie stosuj metod jedno-referencyjnych, takich jak DFT, do układów wieloreferencyjnych.

Efekty Solwatacji

- Wybierz model lub stan skupienia jak najbardziej zbliżony do warunków eksperymentalnych.
- Stosuj ciągłe modele solwatacji dla cząsteczek w roztworze; najlepiej stosować fizycznie kompletne modele, takie jak COSMO-RS lub SMD (PCM).
- Zachowaj ostrożność dla układów naładowanych, dla których modele ciągłe mogą być niedokładne (im wyższa gęstość ładunku, tym większa niedokładność).
- Rozważ zastosowanie jawnej solwatacji, jeśli jest to konieczne.

5.283

Struktura molekularna i poszukiwanie konformerów

Struktura Molekularna

- Sprawdź wpływ elastyczności strukturalnej i konformacji poprzez przeszukiwanie przestrzeni konformacyjnej.
- Stosuj zautomatyzowane algorytmy wyszukiwania konformerów, np. CREST lub GOAT.
- Staraj się znaleźć i zweryfikować konformer o najniższej energii.
- Rozważ wykonywanie obliczeń uśrednionych według rozkładu Boltzmanna.

5.284

Wybór Funkcjonału DFT

Dobór funkcjonału

- Wybieraj funkcjonał ostrożnie, kierując się badanym układem chemicznym i celem obliczeń, a nie popularnością.
- Zawsze uwzględniaj korekcję dyspersji.
- Sprawdzaj wiarygodne kompromisy między kosztem a dokładnością i rozważ funkcjonały (m)GGA. Funkcjonały hybrydowe są dokładniejsze, ale znacznie bardziej czasochłonne niż (m)GGA.
- Sprawdzaj spójność wyników pomiędzy różnymi klasami funkcjonałów (np. porównując hybrydowy i (m)GGA).
- W przypadkach krytycznych testuj funkcjonały hybrydowe z różnym udziałem wymiany Hartree-Focka.
- Rozważ sprawdzone podejścia wielopoziomowe i metody kompozytowe dla większych układów.

5.285

Porównianie funkcjonałów DFT[8]

Średnie błędy (RMSD) w kcal/mol dla 20 wybranych funkcjonałów gęstości z najmniejszym RMSD spośród 200 ocenianych funkcjonałów. NCED - łatwe przypadki dimerów niekowalencyjnych, NCEC - łatwe przypadki klastrów niekowalencyjnych, NCD - trudne przypadki dimerów niekowalencyjnych, IE - łatwe przypadki energii izomeryzacji, ID - trudne przypadki energii izomeryzacji, TCE - łatwe przypadki termochemii, TCD - trudne przypadki termochemii, BH - wysokości barier energetycznych.

Functional	NCED	NCEC	NCD	IE	ID	TCE	TCD	BH	EBL	EBE
SPW92	2.14	37.77	7.60	2.22	6.76	42.23	65.35	19.55	0.195	2.81
PBE	1.96	4.08	3.26	1.15	6.53	9.22	15.58	9.17	0.327	2.16
TPSS	2.58	8.90	2.63	1.39	8.44	5.94	10.45	8.03	0.398	2.80
B3LYP	2.86	8.91	1.77	1.49	11.10	5.24	11.97	5.96	0.643	3.04
PBE-D3(BJ)	0.46	5.78	3.67	0.71	5.19	9.67	17.20	9.99	0.049	0.42
revPBE-D3(BJ)	0.49	6.60	2.54	0.77	5.21	6.60	9.91	8.30	0.053	0.44
BLYP-D3(BJ)	0.34	2.18	2.82	0.68	11.40	6.63	11.11	9.91	0.031	0.25
B97-D3(BJ)	0.47	4.82	2.52	0.78	9.15	4.66	7.92	8.32	0.045	0.42
TPSS-D3(BJ)	0.38	2.28	3.06	0.69	6.47	5.88	8.86	8.72	0.070	0.33
SCAN-D3(BJ)	0.54	9.18	3.41	0.55	4.46	5.25	6.39	7.83	0.037	0.60
M06-L	0.55	2.20	1.87	0.71	10.16	5.44	12.97	6.85	0.043	0.60
B97M-rV	0.22	0.67	2.04	0.28	6.45	3.57	4.78	4.36	0.025	0.17
PBE0-D3(BJ)	0.44	4.45	2.28	0.58	3.47	4.76	8.72	4.91	0.043	0.46
B3LYP-D3(BJ)	0.31	3.02	1.88	0.49	8.51	3.72	5.97	5.65	0.022	0.37
ωB97X-D	0.37	1.01	1.46	0.67	3.11	3.44	5.79	2.34	0.038	0.42
ωB97X-V	0.24	0.64	1.23	0.27	2.72	3.41	5.01	2.44	0.042	0.15
TPSSh-D3(BJ)	0.36	1.73	2.49	0.62	5.29	5.55	5.92	6.63	0.068	0.33
M06-2X	0.43	2.52	0.99	0.50	5.56	3.29	7.23	2.57	0.077	0.33
MN15	0.47	1.83	0.96	0.71	4.06	3.76	6.44	1.98	0.042	0.60
ωB97M-V	0.18	0.48	1.13	0.28	2.05	2.48	4.30	1.68	0.014	0.15
Minimum	**0.18**	**0.48**	**0.91**	**0.27**	**2.05**	**2.48**	**4.30**	**1.68**	**0.014**	**0.15**
Best	ωB97M-V	ωB97M-V	M08-SO	B97M-V	ωB97M-V	ωB97M-V	ωB97M-V	ωB97M-V	ωB97M-V	ωB97X-V

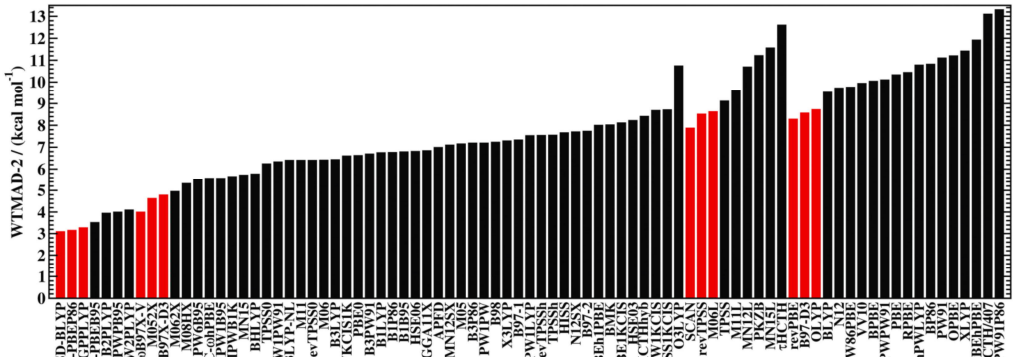
5.286

[8]Mardirossian and Head-Gordon Mol. Phys. 2017, 115 (19), 2315–2372. https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644.

Porównanie funkcjonałów DFT[9]

Wartości WTMAD (ważona całkowita średnia bezwzględna odchyłka) dla zbioru GMTKN55 dla 83 ocenianych funkcjonałów uwzględniających dyspersję (w kcal/mol). Czerwone słupki oznaczają trzy najlepsze metody na ich odpowiednim szczeblu drabiny Jakuba. Przyrostek D3 został pominięty, chyba że był potrzebny dla uniknięcia niejednoznaczności.

GMTKN55 benchmark



5.287

Wybór bazy funkcyjnej w obliczeniach DFT

Dobór Bazy Funkcyjnej

- Najczęściej stosowane bazy funkcyjne typu Gaussa: Pople'a (np. 6-31G), Dunning'a (cc-pVXZ), Jensen'a (pc(seg)-X), *Ahlrichs'a (def2-XVP)*.
- Bazy Pople'a (6-31G*, 6-311G**) i Dunninga (cc-pVXZ) nie są zalecane do standardowych obliczeń DFT.
- Bazy Ahlrichsa (def2-XVP) są bardziej wydajne i szeroko dostępne dla większej części układu okresowego.

5.288

Dobór Bazy Funkcyjnej

- Zwracaj uwagę na błędy BSIE (niekompletność bazy) i BSSE (nakładania bazy).
- Stosuj bazy co najmniej $\geq$TZ dla właściwości energetycznych.
- Rozważ dodanie funkcji polaryzacyjnych (np. def2-XVPP, 6-311G(2df,2p)) dla większej elastyczności.
- Dodaj funkcje dyfuzyjne dla anionów, obliczeń momentów dipolowych i polaryzowalności (np. **ma**-XVP, def2-XVP**D**, 6-31**+**G).
- Sprawdź zbieżność bazy przez zwiększenie/zmniejszenie liczby kardynalnej o jeden.
- Dla ciężkich pierwiastków (Z>36) stosuj efektywne potencjały rdzeniowe (def2-ECP), lub alternatywnie X2C, ZORA lub DKH z dedykowanymi bazami (np. cc-pVDZ-DK).
- W obliczeniach post-HF nie stosuj baz mniejszych niż VDZ (jakościowa analiza) lub VTZ (półilościowa). Bazy Dunninga (cc-pVXZ) są zazwyczaj najlepszym wyborem.

[9]Goerigk et al. PCCP 2017, 19 (48), 32184–32215. https://doi.org/10.1039/C7CP04913G.

Porównanie z Eksperymentem

5.289

- Modele obliczeniowe zazwyczaj dotyczą *0 K i 0 Pa*!
- Należy dodawać korekcje energii drgań zerowych i poprawek termochemicznych.
- Uwaga na przesunięcie energii swobodnej indukowane stężeniem (do entalpii należy dodać poprawkę $\Delta G = RT \ln V_m \approx 1.89$ kcal/mol).
- Dla dużych układów z niskimi częstościami drgań ($< 50 - 100$ cm^{-1}) warto stosować model mRRHO (dostępny np. w GoodVibes).

5.290

Matryca Decyzyjna: Metody i Bazy

- Macierz pokazuje zalecenia dla różnych zadań obliczeniowych.
- Kolory: czerwony – niezalecane, żółty – ostrożność, zielony – odpowiednie, niebieski – optymalne pod kątem kosztu i dokładności.
- Uwzględnia typowe błędy: SIE, BSSE, BSIE lub nadmierne wymagania obliczeniowe.

5.291

functional class / recommendation	basis size	structures	frequencies	conformers	reaction energies	barriers	NCI
(meta-)GGA	DZ		structure[b]	BSIE	SIE, BSIE	SIE, BSIE	SIE, BSIE
	TZ				SIE, BSSE	SIE, BSSE	SIE, BSSE
B97M-V, r^{2}SCAN [a], TPSS	QZ	excessive	excessive		SIE	SIE	SIE
hybrid	DZ		structure[b]	BSIE	BSIE	BSIE, SIE[c]	BSIE
	TZ				BSSE	BSSE, SIE[c]	BSSE
PW6B95, PBE0	QZ	excessive	excessive			SIE[c]	
range-separated hybrid	DZ		structure[b]	BSIE	BSIE	BSIE	BSIE
	TZ				BSSE	BSSE	BSSE
ωB97X-V, ωB97X-D4, ωB97M-V, ωB97M-D4,	QZ	excessive	excessive				
double-hybrid	DZ		structure[b], excessive	BSIE	BSIE	BSIE	BSIE
	TZ	excessive	excessive	BSSE	BSSE	BSSE	BSSE
PWPB95, ωB97M(2), revDSD-PBEP86-D4	QZ	excessive	excessive				
composite methods							
B97-3c	TZ				SIE	SIE	SIE
r^{2}SCAN-3c [a]	TZ				SIE	SIE	SIE
PBEh-3c [d]	DZ				BSIE	BSIE	BSIE
commonly used combinations							
B3LYP/6-31G*	DZ	BSSE, no-D	structure[b], no-D	BSSE, no-D	BSSE, no-D	BSSE, no-D	BSSE, no-D
BP86-D3	TZ				SIE, BSSE	SIE, BSSE	SIE, BSSE
M06-2X/6-311G** [a,d,e]	TZ						

[a] High dependency on the size of the numerical integration grid.

[b] If the structure is reasonable (DZ ≈ TZ), GGA/DZ or even semi-empirical frequencies are sufficient. If not, use SPH.

[c] Self-interaction error can limit the accuracy for hybrid functionals with small amounts of Fock exchange (< 25%).

[d] The large amount of Fock exchange can cause pronounced errors for transition metal complexes.

[e] 6-311G** behaves like a double-zeta basis set and should be used with caution.

not recommended | intermediate | accurate | recommended / good cost-benefit-ratio

5.292

Pakiety Oprogramowania Chemii Kwantowej

- **GAUSSIAN** – popularny, prosty, wspiera ONIOM.
- **GAMESS(US)** – metody wielokonfiguracyjne (ORMAS, MCQDPT), EFP i analiza EDA.
- **TURBOMOLE** – szybki, zaawansowane algorytmy DFT, ADC(2), CC2.
- **ORCA** – wydajny kod DFT i metody funkcji falowej (NEVPT2), szybka implementacja funkcjonałów hybrydowych (RIJCOSX) bogaty wybór narzędzi do spektroskopii molekularnej.
- **Q-Chem** – bogaty wybór funkcjonałów (wB97X-V), analiza EDA, TD-DFT. Metody DFT dedykowane do NCI (SAPT, DFT-C).
- **Psi4** – modułowy, łatwa integracja i skrypty, SAPT.
- **Molpro** – zaawansowane metody RPA, ACFDT, osadzanie WFT-in-DFT, SAPT.
- **OpenMolcas** – metody wielokonfiguracyjne: XMS-CASPT2, RASSCF, RASSI.
- **BAGEL** – metody wielokonfiguracyjne: XMS-CASPT2, MCQDPT.

5.293

Energie homolitycznej dysocjacji wiązania chemicznego (kJ/mol)

Wiązanie	granica HF	Eksperyment	Δ
$CH_3{-}CH_3 \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}CH_3$	276	406	-130
$CH_3{-}NH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}NH_2$	238	389	-151
$CH_3{-}OH \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}OH$	243	410	-167
$CH_3{-}F \longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}F$	289	477	-188
$NH_2{-}NH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}NH_2 + {}^{\cdot}NH_2$	138	289	-151
$HO{-}OH \longrightarrow {}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OH$	-8	230	-238
$F{-}F \longrightarrow {}^{\cdot}F + {}^{\cdot}F$	-163	184	-347

5.294

Geometria równowagowa – Granica Hartree–Focka

Cząsteczka	Parametr [Å,°]	granica HF	Eksperyment	Δ
H_2	r(HH)	0.736	0.742	-0.006
LiH	r(LiH)	1.607	1.596	+0.011
CH_4	r(CH)	1.083	1.092	-0.009
NH_3	r(NH)	1.000	1.012	-0.012
	<HNH	107.9	106.7	-1.2
H_2O	r(OH)	0.943	0.958	-0.015
	<HOH	106.4	104.5	+1.9
HF	r(FH)	0.900	0.917	-0.017

5.295

5.296

5.297

Geometria równowagowa – Granica Hartree–Focka

Cząsteczka	Parametr [Å,°]	granica HF	Eksperyment	Δ
etan	H_3C-CH_3	1.527	1.531	-0.004
metyloamina	H_3C-NH_2	1.453	1.471	-0.018
metanol	H_3C-OH	1.399	1.421	-0.022
fluorometan	H_3C-F	1.364	1.383	-0.019
hydrazyna	H_2N-NH_2	1.412	1.449	-0.037
H_2O_2	$HO-OH$	1.388	1.452	-0.064
fluor	$F-F$	1.330	1.412	-0.082
etylen	$H_2C=CH_2$	1.315	1.339	-0.024
formaldehyd	$H_2C=O$	1.178	1.205	-0.027
tlen	$O=O$	1.158	1.208	-0.050
acetylen	$HC\equiv CH$	1.185	1.203	-0.018
cyjanowodór	$HC\equiv N$	1.124	1.153	-0.029
azot	$N\equiv N$	1.067	1.098	-0.031

Średnie odchylenia długości wiązań od wartości eksperymentalnych dla 108 cząsteczek atomów grup głównych wyznaczone w bazie 6-31G(d,p)

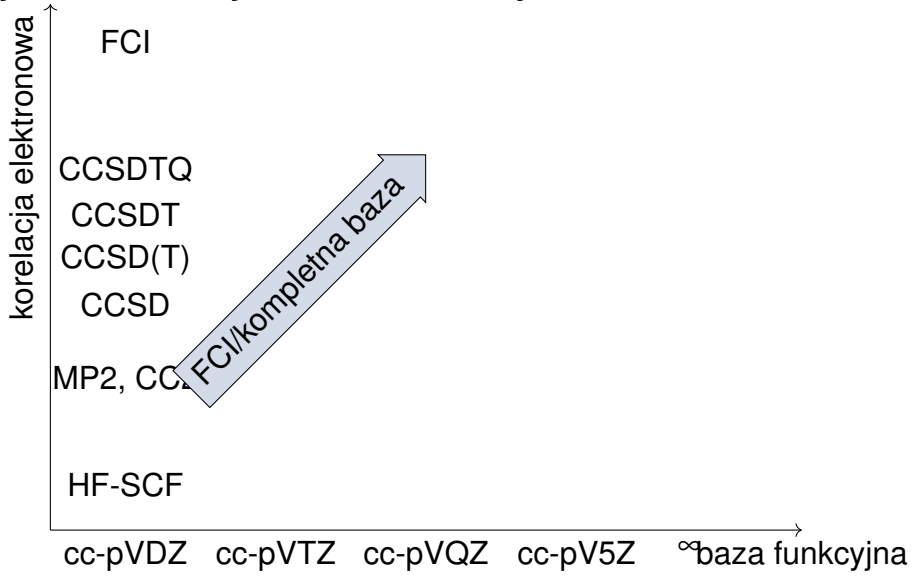
Długość wiązania	HF	MP2	LDA	GGA	Hybrydowy
odchylenie w [Å]	0.021	0.014	0.016	0.017	0.011

Średnie odchylenia energii atomizacji od wartości eksperymentalnych dla 108 cząsteczek atomów grup głównych wyznaczone w bazie 6-31G(d,p)

Energia atomizacji	HF	MP2	LDA	GGA	Hybrydowy
odchylenie w [kcal/mol]	119.2	22.0	52.2	7.0	6.8

5.3 Dobre praktyki WFT

Przybliżone metody chemii kwantowej[10]

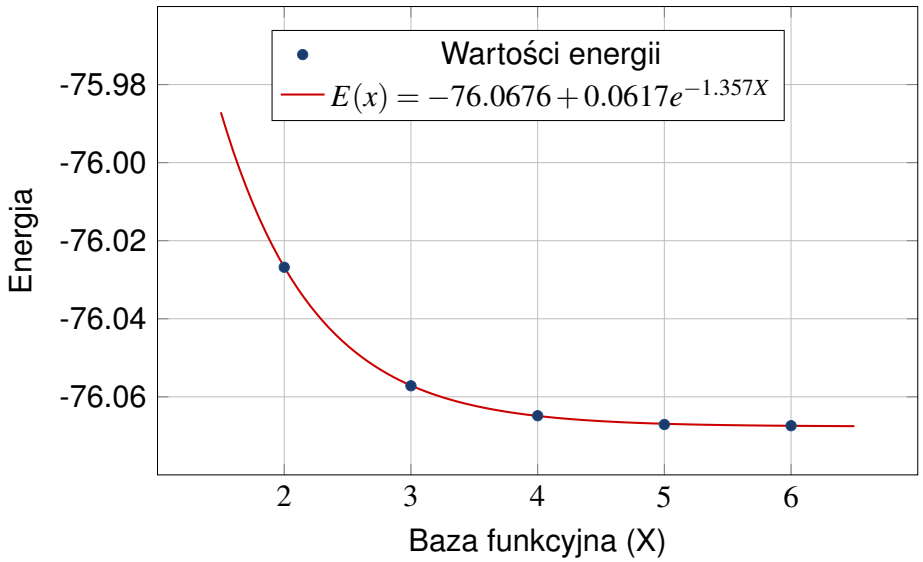


5.298

Granica HF[11]

Ekstrapolacja do bazy zupełnej

$$E(\text{HF-SCF/cc-pVXZ}) = E_\infty(\text{HF-SCF}) + a\exp(-bX)$$



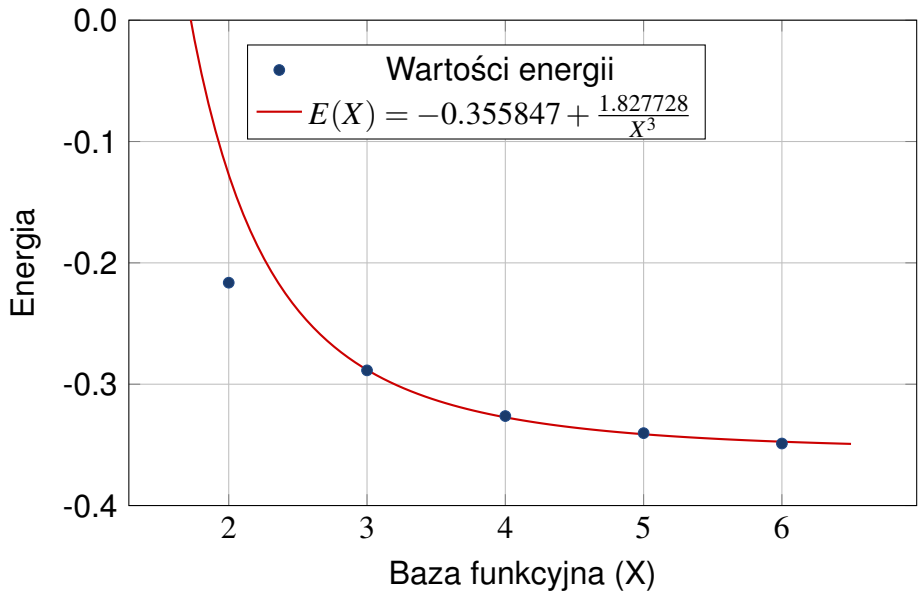
5.299

[10] Na podstawie wykładów Jürgena Gauss na ESQC
[11] D. Feller, J. Chem. Phys. 98, 7059 (1993)

Zbieżność energii korelacji[12]

Ekstrapolacja energii korelacji

$$\Delta E_\infty(\text{CC}) = \Delta E(\text{CC/aug-cc-pVXZ}) - \frac{c}{X^3}$$



5.300

Wielkość energii korelacji

- Energia korelacj zazwyczaj stanowi mniej niż 1% całkowitej energii.

	H_2O	HCN
E^{HF}	-76.068	-92.916
ΔE_{corr}	-0.372	-0.518
ΔE_{rel}	-0.052	-0.044

5.301

Znaczenie korelacji elektronowej

- Energia korelacji zależy głównie od elektronów walencyjnych.
- 0.001 jednostki Hartree to 2.6255 kJ/mol.
- Efekty korelacyjne są zawsze istotne przy zrywaniu/tworzeniu wiązań.

5.302

Przykład: Dysocjacja CO (jednostki atomowe)

$$\text{CO} \rightarrow \text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$$

	C	O	CO	D_e (a.u.)
E_{HF}	-37.693774	-74.819232	-112.790997	0.277991
E_{corr}	-0.151537	-0.248978	-0.536591	0.136076
E_{total}	-37.845307	-75.068210	-113.327588	0.414071

5.303

[12] Helgaker et al., J. Chem. Phys. 106, 9639 (1997)

Przykład: Dysocjacja CO (kJ/mol)

$$CO \rightarrow C(^3P) + O(^3P)$$

	C	O	CO	D_e (kJ/mol)
E_{HF}	-37.693774	-74.819232	-112.790997	729.9
E_{corr}	-0.151537	-0.248978	-0.536591	357.3
E_{total}	-37.845307	-75.068210	-113.327588	1087.2

Efekty korelacji elektronowej są znaczące. 5.304

Znaczenie podwójnych wzbudzeń

- MP2 odzyskuje zwykle ponad 95% energii korelacyjnej.
- Rachunek MPPT zbiega się monotonicznie w rzędach parzystych lub nieparzystych.

	Przyrost	Suma
$\Delta E(\text{MP2})$	-0.2040	-0.2040
$\Delta E(\text{MP3})$	-0.0068	-0.2108
$\Delta E(\text{MP4})$	-0.0052	-0.2160
ΔE_{corr}		-0.2170

5.305

Zbieżność do FCI dla H_2O (cc-pVDZ)

Metoda CI	Energia [a.u.]
CISD	-76.231972
CISDT	-76.234926
CISDTQ	-76.243457
CI(5)	-76.243640
CI(6)	-76.243770
CI(7)	-76.243772
CI(8)	-76.243773
CI(9)	-76.243773
FCI	-76.243773

5.306

Koszt obliczeniowy

Przybliżenie	Złożoność obliczeniowa
CISD	N^6
CISDT	N^8
CISDTQ	N^{10}
CI(5)	N^{12}
⋮	⋮
FCI	-

5.307

Standardowe podejścia CC

Obcinanie operatora klasterowego T:

Operator	Metoda	Koszt
$T = T_1 + T_2$	CCSD	N^6
$T = T_1 + T_2 + T_3$	CCSDT	N^8
$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$	CCSDTQ	N^{10}
$T = T_1 + T_2 + \cdots + T_N$	FCI	-

5.308

Dokładność metod CC

- Obliczenia dla cząsteczki CO w bazie cc-pVDZ, zamrożone orbitale rdzenia (FC).
- Odchylenia od energii FCI: $E(\mathrm{FCI}) = -113.055853$ a.u.

Metoda	CI [mH]	CC [mH]
SD	30.804	12.120
SDT	21.718	1.009
SDTQ	1.775	0.061
SDTQP	0.559	0.008
SDTQPH	0.035	0.002

5.309

Dokładność przybliżeń potrójnych wzbudzeń

Metoda	Odchylenie od FCI [mH]	od CCSDT [mH]
CCSD	12.12	11.11
CCSDT-1	0.13	-0.88
CCSDT-2	1.52	0.51
CCSDT-3	1.47	0.46
CC3	0.12	-0.89
CCSD(T)	1.47	0.46
CCSD+T	-0.05	-1.06

- Obliczenia dla cząsteczki CO w bazie cc-pVDZ, FC.

5.310

Metody wysokiej dokładności - HEAT[13]

Energia atomizacji CO (wszystkie energie w kJ/mol)[14]

HF-SCF	730.13 (ekstrapolacja Q56)
+ΔCCSD(T)	356.53 (ekstrapolacja ae, 56)
+ΔCCSDT	-2.37 (ekstrapolacja fc, TQ)
+ΔCCSDTQ	2.22 (fc, cc-pVDZ)
+ΔCCSDTQP	0.13 (fc, cc-pVDZ)
+skalarne efekty rel.	-0.65 (CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ)
+rozszcz. spin-orbita	-1.20 (MRCISD/cc-pVDZ+PP)
+ZPE (anharmoniczne)	-12.99 (CCSD(T)/cc-pVQZ)
+DBOC	0.02 (CCSD/aug-cc-pCVQZ)
Suma (teoria)	1071.83
Eksperyment	1072.13 ± 0.09

5.311

[13] Tajti et al., J. Chem. Phys. 121, 11599 (2004)

[14] Harding et al., J. Chem. Phys. 128, 114111 (2008)

Statystyczna ocena metody HEAT

- High-accuracy Extrapolated Ab-initio Thermochemistry (HEAT)
- Energie atomizacji dla wybranych cząsteczek (N_2, H_2, F_2, CO, O_2, itd. w kJ/mol)

Średni błąd	Maks. błąd	RMS błąd
-0.24	0.87	0.42

5.312

Dokładność parametrów geometrycznych metod CC

- Obliczenia długości wiązania r(OH) w H_2O (w Å)

Metoda	CI	CC
SD	0.96131	0.96435
SD(T)	-	0.96575
SDT	0.96251	0.96583
SDTQ	0.96593	0.96614
SDTQP	0.96606	0.96616
SDTQPH	0.96616	0.96616
FCI	0.96616	

- Obliczenia wykonane w bazie cc-pVDZ

5.313

Standardowe podejścia metody Coupled-Cluster (CC)

Operator	Metoda	Złożoność
$T = T_1 + T_2$	CCSD	N^6
$T = T_1 + T_2 + T_3$	CCSDT	N^8
$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$	CCSDTQ	N^{10}
$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5$	CCSDTQP	N^{12}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$T = T_1 + T_2 + \cdots + T_N$	FCI	Pełne rozwiązanie

- Implementacje CCSD i CCSD(T) dostępne m.in. w: **ACES2, ACES3, CFOUR, DALTON, GAUSSIAN, GAMESS, MOLCAS, MOLPRO, NWCHEM, ORCA, PSI, PySCF, Q-CHEM, TURBOMOLE**.
- Implementacje CCSDT w: **ACES2, CFOUR, NWCHEM**.
- Implementacje CCSDT(Q) i CCSDTQ w: **CFOUR, MRCC**.

5.314

Dlaczego termodynamika statystyczna?
Chemia kwantowa dostarcza energii *pojedynczych cząsteczek*, podczas gdy termodynamika opisuje *układy makroskopowe* zawierające około

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \quad \text{cząsteczek}$$

Termodynamika statystyczna stanowi pomost pomiędzy *mikroskopowymi poziomami energetycznymi* a *makroskopowymi właściwościami termodynamicznymi*.

Centralną wielkością jest funkcja podziału.

$$\boxed{q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}}$$

5.315

Rozkład Boltzmanna
Rozważmy układ znajdujący się w równowadze termicznej w temperaturze T.
Niech P_i oznacza prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie kwantowym i o energii E_i.
Zgodnie z rozkładem Boltzmanna:

$$P_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{q} \qquad \text{gdzie} \qquad q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

jest funkcją podziału, a g_i oznacza degenerację stanu i.

Stosunek obsadzeń dwóch stanów wynosi zatem

$$\frac{P_j}{P_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-(E_j - E_i)/kT}$$

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta obsadzenie stanów o wyższych energiach.

5.316

Rozważmy układ dwupoziomowy

$$\frac{P_1}{P_0} = e^{-\Delta E/kT}$$

Dla

$$\Delta E = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

w temperaturze $T = 298$ K,

$$\frac{P_1}{P_0} \approx 0.008$$

a więc mniej niż 1% cząsteczek znajduje się w stanie wzbudzonym.

5.317

Funkcja podziału
Molekularna funkcja podziału ma postać

$$q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

Pełni ona rolę czynnika normalizującego rozkład Boltzmanna i zawiera całą informację termodynamiczną o układzie.

Dla niezależnych rodzajów ruchu:

$$q = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}$$

W przybliżeniu sztywnego rotatora i oscylatora harmonicznego (RRHO):

- translacja = gaz doskonały,
- rotacja = sztywny rotator,
- drgania = oscylator harmoniczny,
- zaniedbane są wzbudzone stany elektronowe.

5.318

Funkcje termodynamiczne wyrażone przez funkcję podziału
Dla jednego mola cząsteczek:

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$S = R \ln q + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + RT$$

$$G = H - TS$$

Wszystkie poprawki termodynamiczne raportowane przez programy chemii kwantowej wynikają z tych zależności.

5.319

Wkład translacyjny
Dla gazu doskonałego

$$q_{trans} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Odpowiadające wkłady termodynamiczne:

$$U_{trans} = \frac{3}{2} RT$$

$$H_{trans} = \frac{5}{2} RT$$

$$S_{trans} = R \left[\ln q_{trans} + \frac{5}{2} \right]$$

Translacja jest zwykle największym źródłem entropii. 5.320

Wkład rotacyjny
Dla cząsteczki nieliniowej

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{I_A I_B I_C}$$

gdzie

- I_A, I_B, I_C są głównymi momentami bezwładności,
- σ jest liczbą symetrii rotacyjnej (1 dla C_1 i $C_{\infty v}$, 2 dla C_{2v}, 3 dla C_{3v}, 12 dla T_d i D_{6h}.

Wkłady termodynamiczne:

$$U_{rot} = \frac{3}{2}RT$$

$$S_{rot} = R(\ln q_{rot} + 3/2)$$

5.321

Wibracyjna funkcja podziału
Każde drganie normalne traktuje się jako niezależny kwantowy oscylator harmoniczny.

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Funkcja podziału pojedynczego drgania normalnego:

$$q_i = \frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1-\exp(-h\nu_i/kT)}$$

Całkowita oscylacyjna funkcja podziału:

$$q_{vib} = \prod_i q_i$$

5.322

Energia drgań zerowych
Nawet w temperaturze zera bezwzględnego energia drgań nie jest równa zeru:

$$E_{ZPVE} = \sum_i \frac{1}{2}h\nu_i$$

Dla cząsteczki nieliniowej:

$$i = 1, \ldots, 3N-6$$

A zatem

$$E_0 = E_{el} + E_{ZPVE}$$

Jest to zwykle pierwsza poprawka dodawana do energii elektronowej. 5.323

Termiczna poprawka oscylacyjna
Wkład drgań do energii wewnętrznej wynosi

$$U_{vib} = \sum_i \left[\frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} \right]$$

Pierwszy składnik odpowiada energii drgań zerowych (ZPVE).
Drugi składnik opisuje termiczne obsadzenie wzbudzonych stanów oscylacyjnych.

Drgania o wysokich częstościach wnoszą bardzo niewielki wkład w temperaturze pokojowej. 5.324

Entropia drganiowa
Dla oscylatora harmonicznego

$$S_i = R \left[\frac{x_i}{e^{x_i} - 1} - \ln\left(1 - e^{-x_i}\right) \right]$$

gdzie

$$x_i = \frac{h\nu_i}{kT}$$

Drgania o niskich częstościach dominują wkład do entropii.

Jest to główne źródło błędów przybliżenia RRHO. 5.325

Termochemia RRHO w chemii kwantowej
Poprawki termodynamiczne raportowane przez większość programów chemii kwantowej wyprowadzane są w ramach tego samego formalizmu termodynamiki statystycznej:

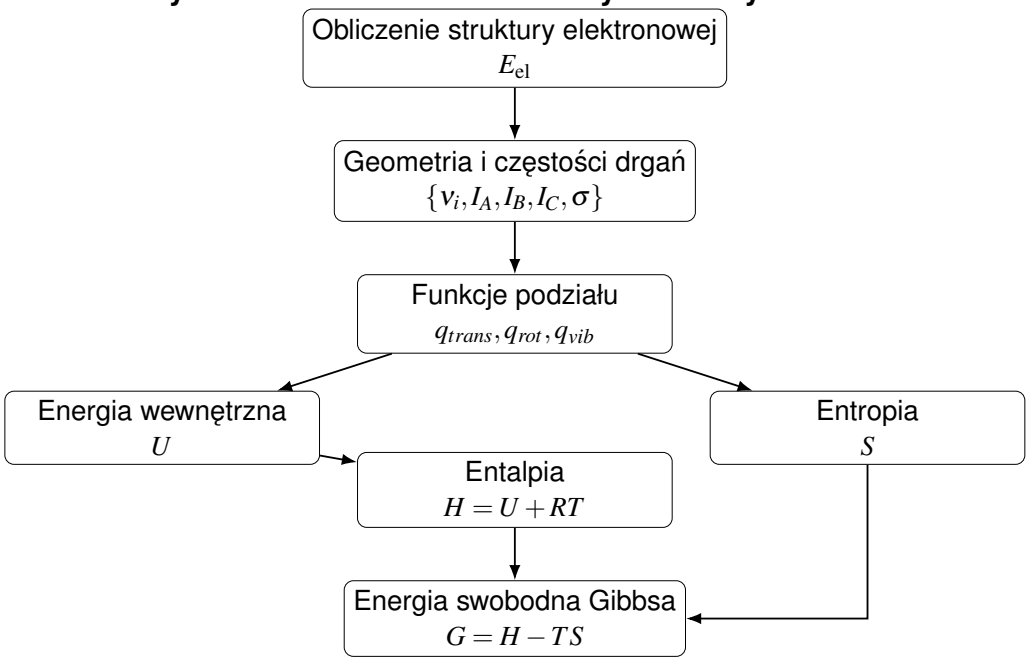
$$q = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}$$

przy wykorzystaniu modelu translacji gazu doskonałego, rotacji sztywnego rotatora, drgań oscylatora harmonicznego oraz energii elektronowych w przybliżeniu Borna–Oppenheimera.
Analiza częstości drgań dostarcza energii drgań zerowych (ZPVE), termicznych poprawek do energii wewnętrznej i entalpii, entropii, a w konsekwencji również energii swobodnej Gibbsa.
Końcowe wielkości termodynamiczne wyznaczane są zgodnie z zależnościami:

$$\begin{aligned} U(T) &= E_{el} + E_{thermal} \\ H(T) &= U(T) + RT \\ G(T) &= H(T) - TS \end{aligned}$$

5.326

Schemat wyznaczania wielkości termodynamicznych w modelu RRHO

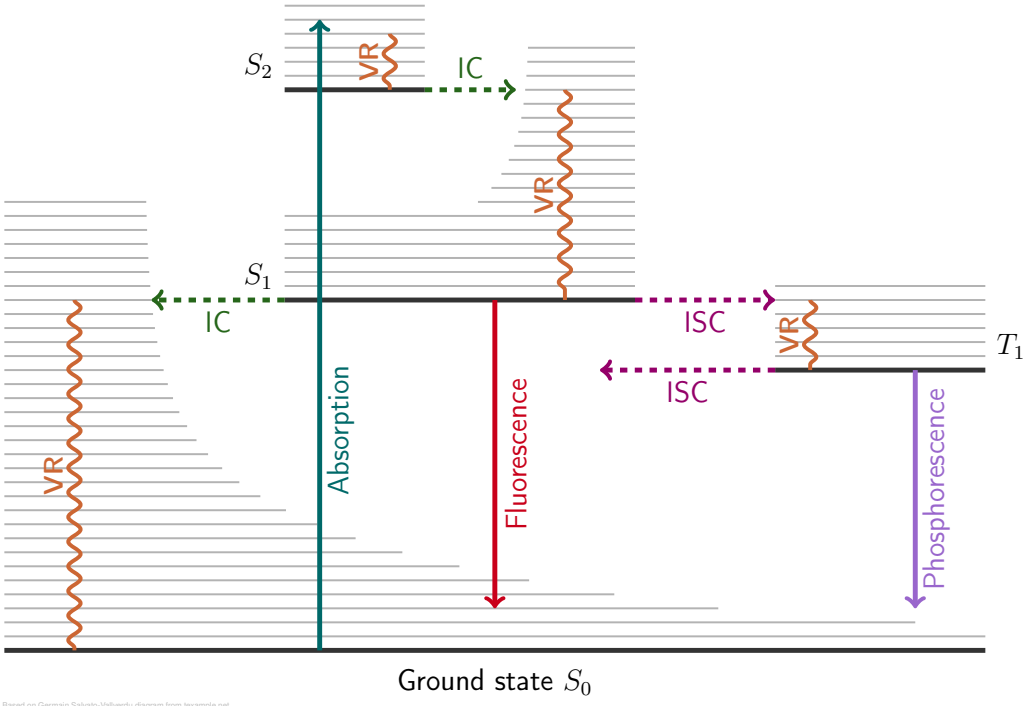


5.327

Rozdział 6
Oddziaływanie światła z materią

6.328

6.1 Diagram Jabłońskiego

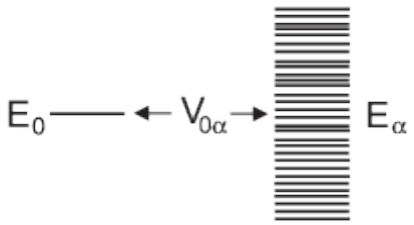


Rysunek 11: The Perrin–Jablonski diagram

6.329

6.2 Złota zasada

Przejście z pojedynczego stanu do kontinuum



Rozważmy przejścia pomiędzy pewnym stanem $|0\rangle$ o energii E_0, a kontinuum stanów $|\alpha\rangle$ o energiach E_α. Stan $|0\rangle$ jest początkowo obsadzony, a przejścia do stanów $|\alpha\rangle$ zachodzą w wyniku pewnego sprzężenia między stanami, wyrażonego przez $V_{0\alpha}$.
Cały układ opisany jest następującym hamiltonianem:

$$H = E_0|0\rangle\langle 0| + \sum_\alpha (E_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| + V_{0\alpha}|0\rangle\langle\alpha| + V_{\alpha 0}|\alpha\rangle\langle 0|)$$

6.330

Przejście z pojedynczego stanu do kontinuum

Przejście z początkowego stanu $|0\rangle$ do zbioru stanów $|\alpha\rangle$ można scharakteryzować przez zmianę obsadzenia początkowego stanu:

$$P_0(t) = |\langle 0|U(t)|0\rangle|^2$$

gdzie $U(t)$ to operator ewolucji czasowej:

$$U(t,t_0) \equiv U(t-t_0) = \exp\left(-\frac{iH(t-t_0)}{\hbar}\right)$$

który spełnia następujące równanie ruchu:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = HU(t,t_0)$$

z warunkiem początkowym $U(t_0,t_0) = 1$

6.331

Złota zasada mechaniki kwantowej

Prawdopodobieństwo obsadzenia początkowo zajmowanego stanu $|0\rangle$ maleje w czasie z powodu przejść do zbioru stanów $|\alpha\rangle$. Dla czasowej ewolucji $P_0(t)$ otrzymujemy proste równanie:

$$\frac{d}{dt}P_0(t) = -2\Gamma P_0(t)$$

W ten sposób szybkość zmiany prawdopodobieństwa przetrwania k definiuje się jako:

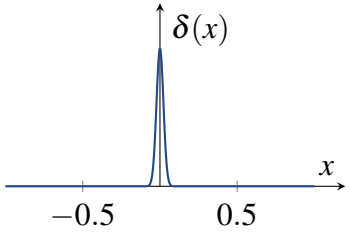
$$k = 2\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_\alpha |V_{0\alpha}|^2\delta(E_0 - E_\alpha)$$

6.332

Funkcja delta Diraca i jej interpretacja

Właściwości funkcji delta Diraca

Funkcja $\delta(x)$ to funkcja idealizowana, skoncentrowana w punkcie $x = 0$. Formalnie: $\delta(x) = 0$ dla $x \neq 0$ oraz $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\,dx = 1$



- Własność próbkująca:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)\,dx = f(x_0)$$

- Przykładowo zasada zachowania energii:

$$\delta(E_0 - E_\alpha) \Rightarrow E_0 = E_\alpha$$

6.333

Złota zasada mechaniki kwantowej

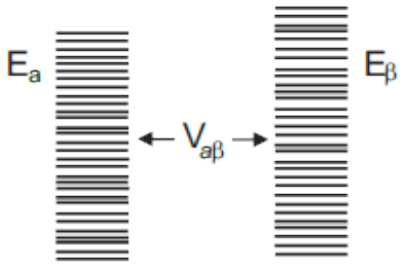
Funkcja delta Diraca w wyrażeniu na szybkość może być interpretowana jako zasada zachowania energii dla przejścia.

$$k = 2\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\alpha |V_{0\alpha}|^2 \delta(E_0 - E_\alpha)$$

Tylko te przejścia ze stanu $|0\rangle$ do $|\alpha\rangle$ są możliwe, dla których energia początkowego stanu E_0 odpowiada jakiejś energii E_α stanów końcowych. Szybkość jest proporcjonalna do kwadratu sprzężenia między stanami $V_{0\alpha}$.

6.334

Szybkość przejścia dla zespołu statystycznego



Rozważmy teraz przejścia pomiędzy zespołem stanów początkowych $|a\rangle$, które są sprzężone z pewnymi stanami końcowymi $|\beta\rangle$ o energiach E_β. Na przykład, jak w przypadku nieadiabatycznego sprzężenia pomiędzy dwoma stanami elektronowymi w cząsteczce, które wspierają zbiory stanów oscylacyjnych $\{|\alpha\rangle\}$ i $\{|\beta\rangle\}$.
Cały układ opisany jest następującym hamiltonianem:

$$H = \sum_a E_a |a\rangle\langle a| + \sum_\beta E_\alpha |\beta\rangle\langle\beta| + \sum_{\alpha\beta} (V_{\alpha\beta}|a\rangle\langle\beta| + H.c.)$$

6.335

Szybkość przejścia dla zespołu statystycznego
Rozważamy teraz układ stanów, gdzie stan początkowy $|a\rangle$ może być różny. Zakładając, że początkowo układ znajdował się w stanie równowagi termicznej z otoczeniem o temperaturze T, szybkość przejść ze ztermalizowanego zbioru stanów wynosi:

$$k_{i\to f} = \sum_a f_a k_a = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} f_a |V_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_a - E_\beta)$$

gdzie f_a to statystyczny rozkład równowagowy (Boltzmanna):

$$f_a = \frac{\exp\{(-E_a/k_B T)\}}{\sum_{a'} \exp\{(-E_{a'}/k_B T)\}}$$

6.336

6.3 Oddziaływanie z polem zewnętrznym

Makroskopowa polaryzacja
Kluczową wielkością w elektrodynamice dielektryków jest wektor makroskopowej polaryzacji $\mathbf{P}(\mathbf{X},t)$. Dopóki możemy zaniedbać wkłady wyższych momentów multipolowych (tzn. w przybliżeniu długofalowym), $\mathbf{P}(\mathbf{X},t)$ odpowiada gęstości dipolowej ośrodka:

$$\mathbf{P}(\mathbf{X},t) = \frac{1}{\Delta V(\mathbf{X})} \sum_{m\in\Delta V} \mathbf{d}_m(t)$$

W tym przybliżeniu Hamiltonian ma postać:

$$H = H_{mol} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_m \mathbf{E}(\mathbf{X}_m,t) = H_{mol} + H^{(m)}_{pola}$$

Ostatni składnik to oddziaływanie cząsteczki z polem w przybliżeniu dipolowym.

6.337

Oddziaływanie z polem zewnętrznym
Operator $\hat{\boldsymbol{\mu}}_m$ opisuje moment dipolowy molekuły m:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_m = -\sum_j e\mathbf{r}_{m,j} + \sum_n e z_{m,n} \mathbf{R}_{m,n}$$

Rozwinięcie względem stanów adiabatycznych $|\phi_{m,a}\rangle$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_m = \sum_{a,b} \langle\phi_{m,a}|\hat{\boldsymbol{\mu}}_m|\phi_{m,b}\rangle |\phi_{m,a}\rangle\langle\phi_{m,b}|$$

wprowadza elementy macierzowe momentów przejść:

$$\mathbf{d}^{(m)}_{ab} = \langle\phi_{m,a}|\hat{\boldsymbol{\mu}}_m|\phi_{m,b}\rangle$$

6.338

Oddziaływanie z polem zewnętrznym

Czasowa zależność operatora dipolowego wynika z Hamiltonianu zawierającego oscylujące pole elektromagnetyczne:

$$E_{int} = -\int d^3\mathbf{X}\, \mathbf{E}(\mathbf{X},t)\mathbf{P}(\mathbf{X},t)$$

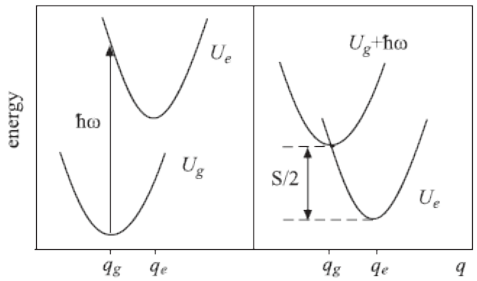
Po podstawieniu operatorów momentów dipolowych otrzymujemy hamiltonian oddziaływania światło–materia $H_{int}(t)$.
Ponieważ makroskopowe pole $\mathbf{E}(\mathbf{X},t)$ nie zmienia się znacząco w małej objętości $\Delta V(\mathbf{X})$, można zapisać:

$$H_{int}(t) = \sum_m H^{(m)}_{field}(t), \quad H^{(m)}_{field}(t) = -\mathbf{E}(\mathbf{X}_m,t)\hat{\boldsymbol{\mu}}_m$$

6.339

6.4 Absorpcja pojedynczego fotonu

Szybkość przejścia wskutek absorpcji jednego fotonu



Określamy szybkość $k_{g\to e}$ przejść między stanem podstawowym $|\phi_g\rangle$ a wzbudzonym $|\phi_e\rangle$ pod wpływem absorpcji pojedynczego fotonu o częstotliwości ω. Formuła Złotej Zasady zakłada słabe sprzężenie oraz brak koherencji między stanami.

6.340

Hamiltonian i szybkość przejścia

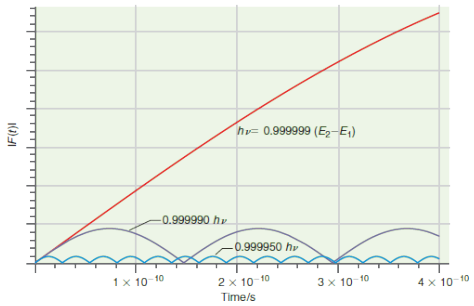
Dla układu dwustanowego (bez sprzężeń nieadiabatycznych):

$$\begin{aligned} H(t) &= \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1(t), \\ \mathscr{H}_0 &= -\hbar\omega|\phi_g\rangle\langle\phi_g|, \\ \mathscr{H}_1(t) &= (H_g(q)+\hbar\omega)|\phi_g\rangle\langle\phi_g| + H_e(q)|\phi_e\rangle\langle\phi_e| \\ &\quad - \mathbf{E}(t)(\mathbf{d}_{eg}|\phi_e\rangle\langle\phi_g| + H.c.) \end{aligned}$$

$$k_{g\to e} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{M,N} f_{gM}\left|\langle\chi_{gM}|\mathbf{E}_0^*\mathbf{d}_{eg}^*|\chi_{eN}\rangle\right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{gM} - E_{eN})$$

6.341

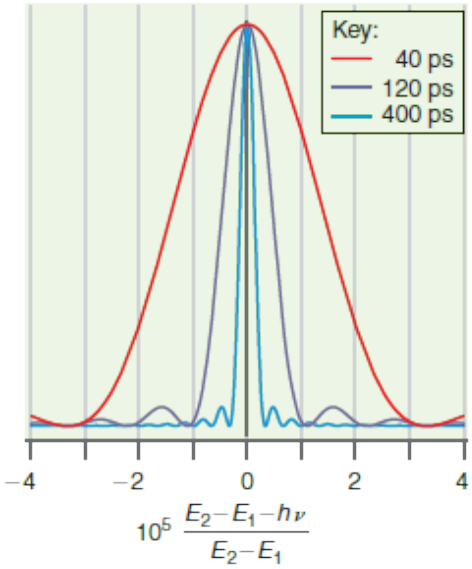
Czasowa dynamika prawdopodobieństwa wzbudzenia



Prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki w stanie wzbudzonym rośnie niemal liniowo z czasem, jeśli $E_2 - E_1 \approx \hbar\omega$. Dla fotonów o energii odbiegającej nawet o 1 ppm, amplituda przejścia pozostaje mała i oscylacyjna.

6.342

Charakterystyka rezonansu energetycznego



Wykres gęstości prawdopodobieństwa końcowego względem $(E_2 - E_1 - \hbar\omega)/(E_2 - E_1)$. Pokazuje zakres 80 ppm energii. Dla $t = 40, 120, 400$ ps obserwujemy różne szerokości rezonansu. W rezonansie gęstość prawdopodobieństwa rośnie jak t^2.

6.343

Szybkość przejścia — przybliżenie Condon'a

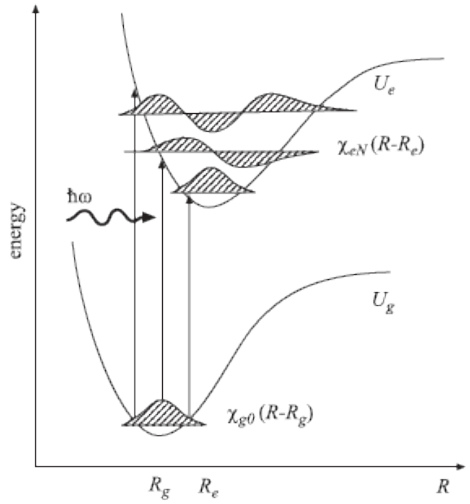
Często upraszcza się elementy macierzowe $\langle\chi_{gM}|d_{eg}|\chi_{eN}\rangle$ (d_{eg} to iloczyn skalarny macierzy momentu przejścia z polem zewnętrznym) do postaci $d_{eg}\langle\chi_{gM}|\chi_{eN}\rangle$.

Jest to *przybliżenie Condon'a*, w którym siła przejścia jest proporcjonalna do kwadratu iloczynu czysto elektronowego elementu d_{eg} i współczynnika Francka–Condona $\langle\chi_{gM}|\chi_{eN}\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle\chi_{gM}|d_{eg}|\chi_{eN}\rangle =& d_{eg}(q_\xi^{(g)})\langle\chi_{gM}(q_\xi)|\chi_{eN}(q_\xi)\rangle \\ &+\sum_\xi \left(\frac{\partial d_{eg}}{\partial q_\xi}\right)\langle\chi_{gM}(q_\xi)|q_\xi|\chi_{eN}(q_\xi)\rangle + \dots\end{aligned}$$

6.344

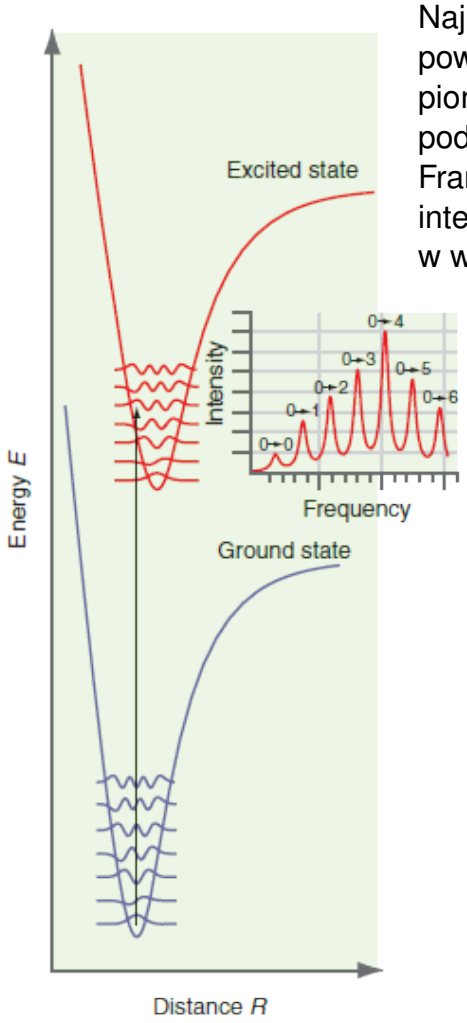
Widma absorpcji jednofotonowej



Pochłanianie światła przez cząsteczkę dwuatomową: krzywe energii potencjalnej stanów podstawowego i wzbudzonego w funkcji długości wiązania. Pokazano różne stany oscylacyjne oraz ich funkcje falowe. Przejścia do stanu wzbudzonego są możliwe dla różnych długości wiązania R.

6.345

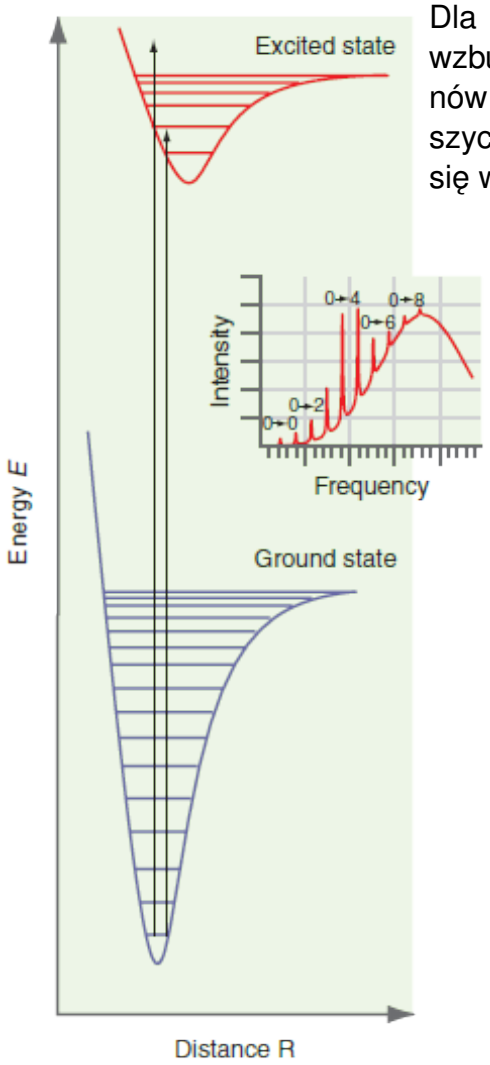
Widma absorpcji jednofotonowej



Najniższe poziomy oscylacyjne i odpowiadające im funkcje falowe. Linia pionowa wskazuje najbardziej prawdopodobne przejście zgodnie z zasadą Francka–Condona. Wstawka pokazuje względne intensywności różnych linii oscylacyjnych w widmie.

6.346

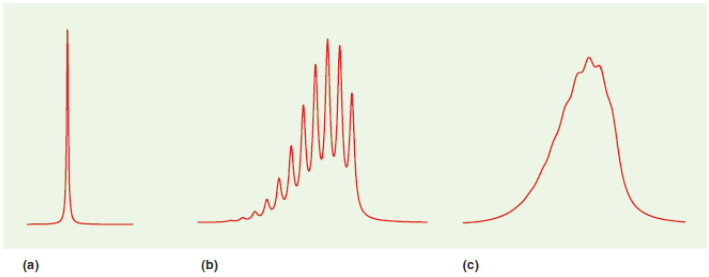
Widma absorpcji jednofotonowej



Dla absorpcji ze stanu podstawowego do wzbudzonego, dla wysokich energii fotonów pojawia się widmo ciągłe. Przy niższych częstotliwościach światła obserwuje się widmo dyskretne.

6.347

Widma absorpcji jednofotonowej

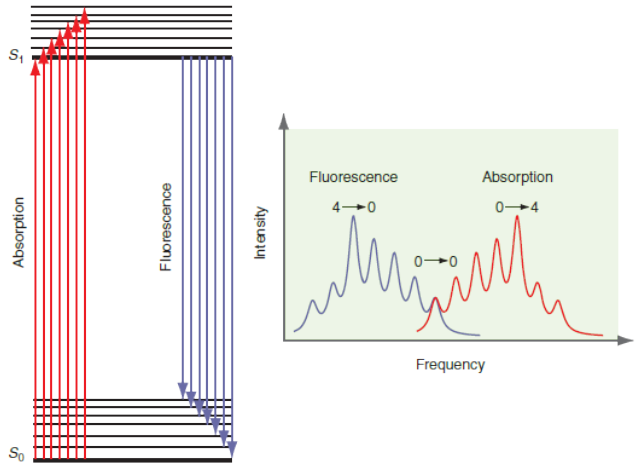


Schematyczna intensywność absorpcji w zakresie UV–widzialnym: (a) atom, (b) cząsteczka dwuatomowa, (c) cząsteczka wieloatomowa.

6.348

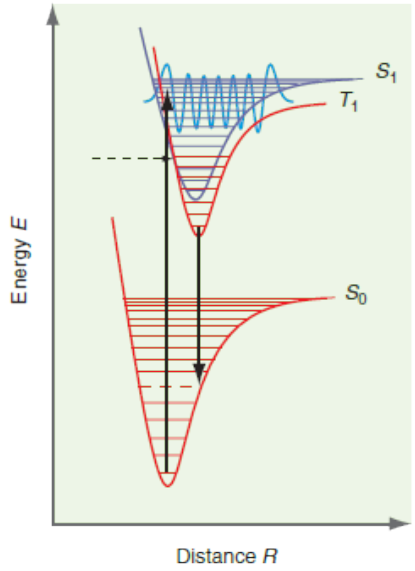
Zasada obrazu lustrzanego — fluorescencja

Ilustracja pasm absorpcyjnych i fluorescencyjnych przy szybkiej konwersji wewnętrznej ($\tau \approx 10\,\text{ns}$) - reguła Kashy. Intensywności określa zasada Francka–Condona.



6.349

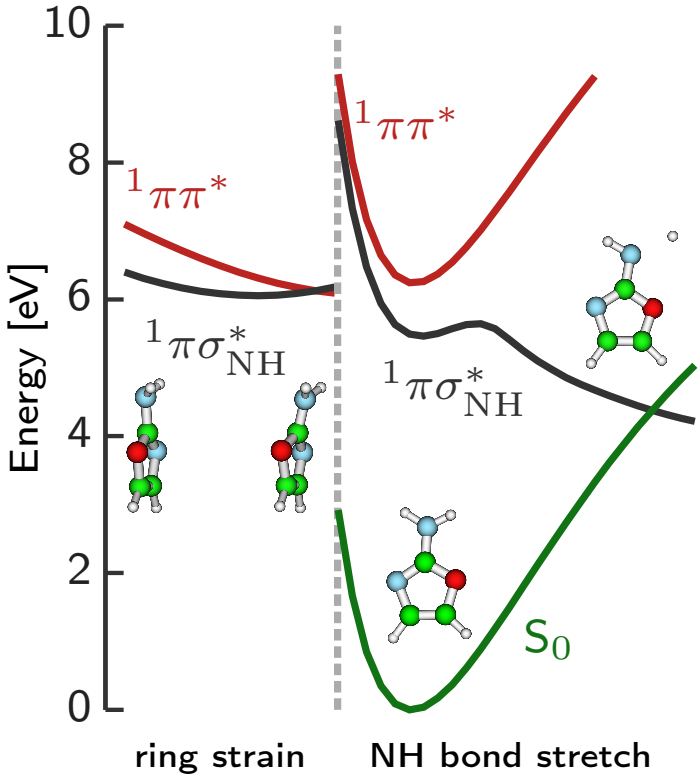
Przejścia międzysystemowe i fosforescencja



Schemat fosforescencji w cząsteczce dwuatomowej. Absorbcja ze stanu S_0 prowadzi do wzbudzonego stanu S_1. Cząsteczka może przejść do stanu trypletowego T_1, jeśli geometria oraz energia oscylacyjna są zbieżne. Strzałka przerywana ilustruje zbieżność poziomów energetycznych.

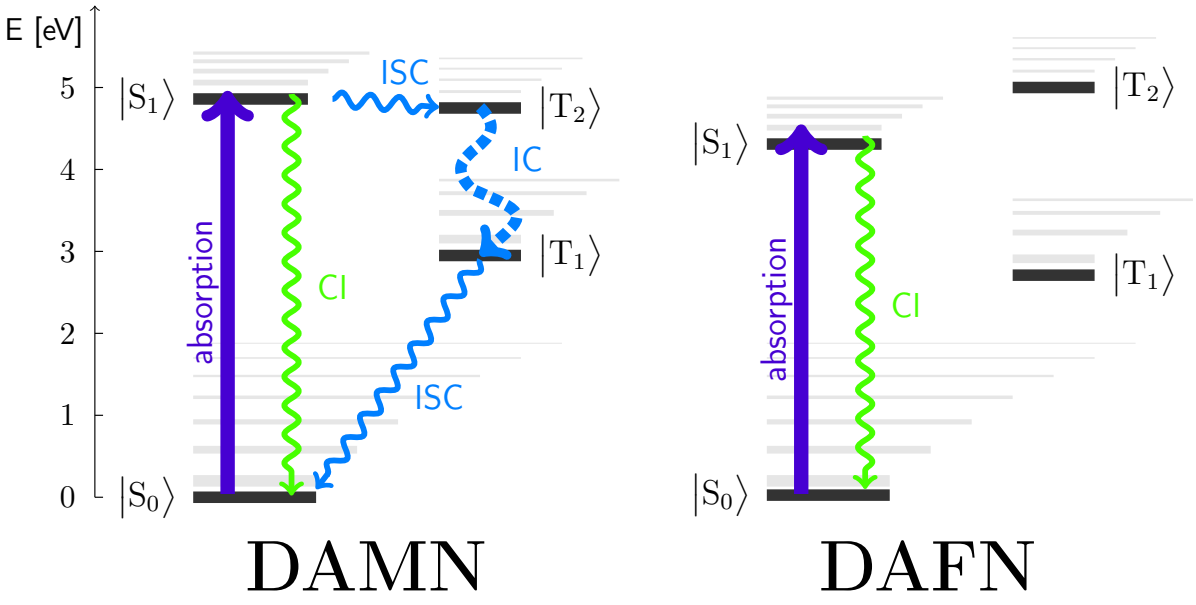
6.350

PROCESY BEZPROMIENISTE: *CI*, ISC, EET



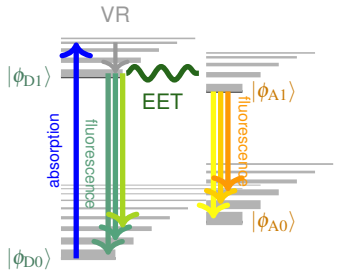
6.351

PROCESY BEZPROMIENISTE: CI, *ISC*, EET



6.352

PROCESY BEZPROMIENISTE: CI, ISC, *EET*



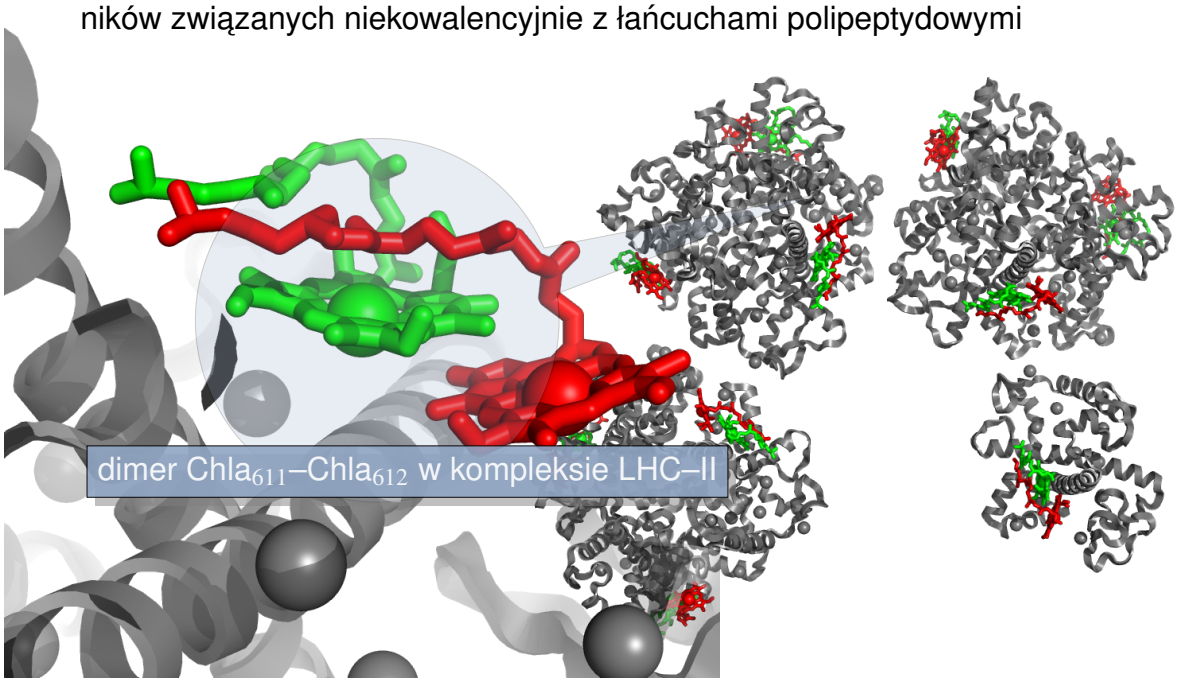
Przeniesienie energii wzbudzenia Förster'a (EET lub FRET) w kompleksie CFP$\cdots$YFP

- Proces FRET zachodzi zwykle na odległościach poniżej 10nm i wykorzystywany jest rutynowo w badaniach oddziaływań pomiędzy białkami.
- Przykładowo w kompleksie błękitnego i żółtego białka fluorescencyjnego (CFP i YFP) po absorpcji przy λ_{max}=432 nm maleje intensywność fluorescencji CFP przy 480 nm i pojawia się intensywne pasmo z maksimum przy 545 nm pochodzące od YFP.

6.353

EET W UKŁADACH ANTENOWYCH LHC

Centra aktywne większości układów fotosyntetyzujących otoczone są przez sieć tzw. układów antenowych tworzonych przez cząsteczki barwników związanych niekowalencyjnie z łańcuchami polipeptydowymi



6.354

MODEL EKSCYTONOWY

Rozważmy Hamiltonian układu M sprzężonych molekuł:[5–9]

$$H = \sum_m \mathscr{H}_m(R) + \frac{1}{2}\sum_{mn} \mathscr{V}_{mn}(R)$$

oraz stany elektronowe agregatu rozwinięte w bazie adiabatycznych stanów elektronowych podukładów:

$$\phi^{\mathrm{HP}}_{\{a\}}(\{r_m\};R) = \prod_m \varphi_{ma}(r_m;R)$$

$$\phi_{\{a\}}(\{r_m\};R) = \mathscr{A}\phi^{\mathrm{HP}}_{\{a\}}(\{r_m\};R) \quad \text{gdzie} \quad \mathscr{A} = \frac{1}{\sqrt{N_p!}}\sum_{perm}(-1)^p\mathscr{P}$$

6.355

MODEL EKSCYTONOWY DIMERU

Ogólne wyrażenie na elektronową część elementu macierzowego V_{12} w dimerze:

$$\begin{aligned}\langle\phi_{a_1,a_2}|\mathscr{V}_{12}|\phi_{b_1,b_2}\rangle &= \int \mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2\mathscr{A}\left[\varphi^*_{1a_1}(r_1;R)\varphi^*_{2a_2}(r_2;R)\right]\\ &\quad\times\mathscr{V}_{12}\mathscr{A}\left[\varphi^*_{2b_2}(r_2;R)\varphi^*_{1b_1}(r_1;R)\right]\\ &\equiv J_{12}(a_1a_2,b_2b_1) - K_{12}(a_1a_2,b_2b_1)\end{aligned}$$

Zaniedbując nakładanie funkcji falowych oddziałujących podukładów $\langle\varphi_{ma}|\varphi_{nb}\rangle = \delta_{ma,nb}$

$$\langle\phi_{a_1,a_2}|\mathscr{V}_{12}|\phi_{b_1,b_2}\rangle = J_{12}(a_1a_2,b_2b_1)$$

6.356

STAŁE SPRZĘŻEŃ EKSCYTONOWYCH

Definiując 1-cząstkową macierz gęstości przejścia molekuły m jako:

$$\rho^{eg}_m(\mathbf{x}_1;\mathbf{x}'_1) = N_m\int \mathrm{d}\mathbf{x}_2\cdots\mathrm{d}\mathbf{x}_{N_m}\varphi_{me}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N)\varphi^*_{mg}(\mathbf{x}'_1,\ldots,\mathbf{x}_N)$$

gdzie $\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, s_i)$ a następnie całkując po współrzędnych spinowych:

$$\rho^{eg}_m(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}'_1) = \int \mathrm{d}s_1\int \mathrm{d}s'_1\rho^{eg}_m(\mathbf{x}_1;\mathbf{x}'_1)$$

pozadiagonalny element macierzowy V_{mn} zapisać można jako:

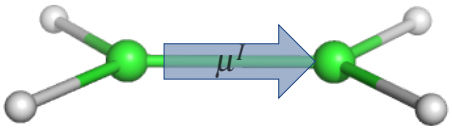
$$\begin{aligned}\langle\phi_{e_mg_n}|\mathscr{V}_{mn}|\phi_{g_me_n}\rangle &= \int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\int \mathrm{d}\mathbf{r}'_1\frac{\rho^{eg*}_m(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1)\rho^{eg}_n(\mathbf{r}'_1;\mathbf{r}'_1)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}'_1|}\\ &\quad-\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\int \mathrm{d}\mathbf{r}'_1\frac{\rho^{eg*}_m(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}'_1)\rho^{eg}_n(\mathbf{r}'_1;\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}'_1|}\\ &\equiv J_{mn}(eg,eg) - K_{mn}(eg,eg)\end{aligned}$$

6.357

Przybliżone metody wyznaczania $J_{mn}(eg,eg)$

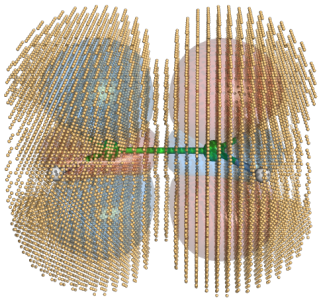
[5] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **1931**, *37*, 1276.
[6] T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *437*, 55.
[7] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
[8] R. D. Harcourt i in., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 10521.
[9] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 034101.

Punktowe dipole (PDA)

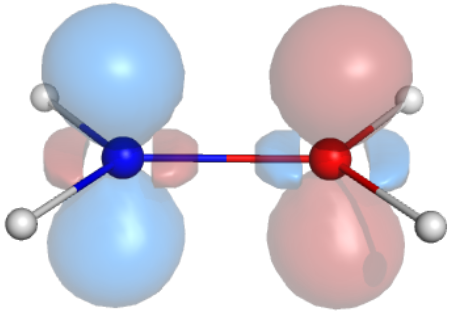


$$J_{mn} \approx \frac{\mu^m \mu^n}{R^3} - 3\frac{(\mathbf{R}\mu^m)(\mathbf{R}\mu^n)}{R^5}$$

Sześcienne siatki (TDC)



Ładunki atomowe (TrESP)



$$Z(\{q_j\}) = \sum_p \left(V_p - \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{r_{p\alpha}}\right)^2 + \lambda\left(\sum_\alpha q_\alpha - q_{tot}\right)$$

$$J_{mn} \approx \sum_{\alpha \in m} \sum_{\beta \in n} \frac{q^\alpha q^\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

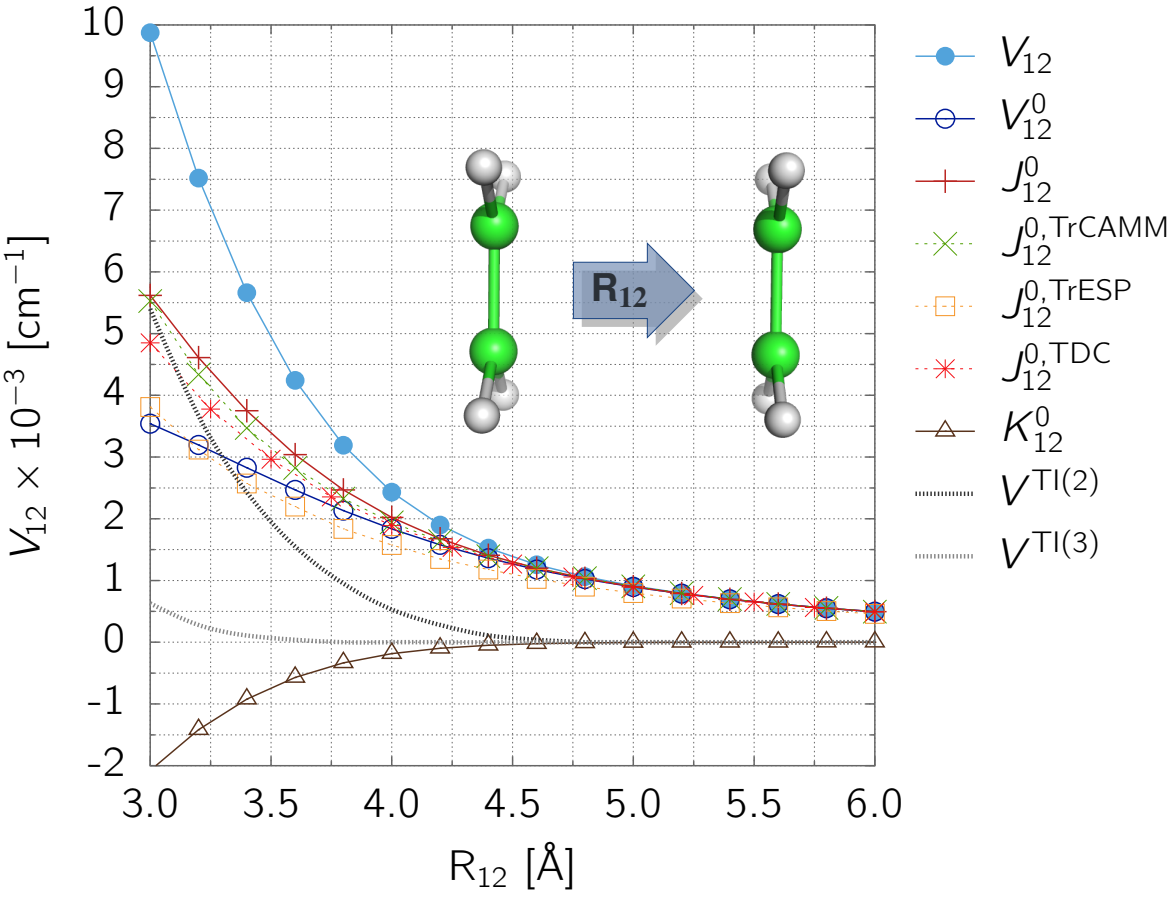
6.358

Przybliżone metody wyznaczania $J_{mn}(eg,eg)$ — rozwinięcie multipolowe[10,11]

Dystrybuowane rozwinięcie multipolowe (TrCAMM)

$$
\begin{aligned}
J_{mn} = \sum_{\alpha\in I}\sum_{\beta\in J}\Big[& q^{\beta}\left(q^{\alpha}T - \mu_a^{\alpha}T_a + \frac{1}{3}\Theta_{ab}^{\alpha}T_{ab} - \frac{1}{15}\Omega_{abc}^{\alpha}T_{abc}\right) \\
& + \mu_a^{\beta}\left(q^{\alpha}T_a - \mu_b^{\alpha}T_{ab} + \frac{1}{3}\Theta_{bc}^{\alpha}T_{abc} - \frac{1}{15}\Omega_{bcd}^{\alpha}T_{abcd}\right) \\
& + \frac{1}{3}\Theta_{ab}^{\beta}\left(q^{\alpha}T_{ab} - \mu_c^{\alpha}T_{abc} + \frac{1}{3}\Theta_{cd}^{\alpha}T_{abcd} - \frac{1}{15}\Omega_{cde}^{\alpha}T_{abcde}\right) \\
& + \frac{1}{15}\Omega_{abc}^{\beta}\left(q^{\alpha}T_{abc} - \mu_d^{\alpha}T_{abcd} + \frac{1}{3}\Theta_{de}^{\alpha}T_{abcde} - \frac{1}{15}\Omega_{def}^{\alpha}T_{abcdef}\right)\Big]
\end{aligned}
\tag{6.359}
$$

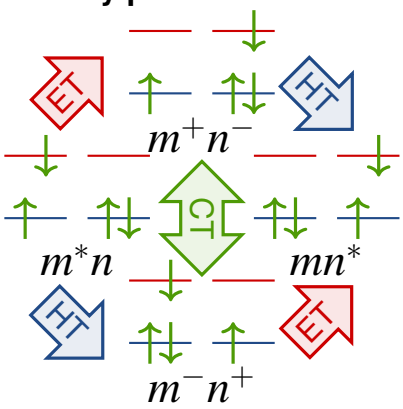
Analiza stałych sprzężeń ekscytonowych



(6.360)

[10] W. Sokalski i R. Poirier, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *98*, 86.
[11] G. D. Scholes i D. L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 5374.

Procesy przeniesienia ładunku — ET, HT, CT



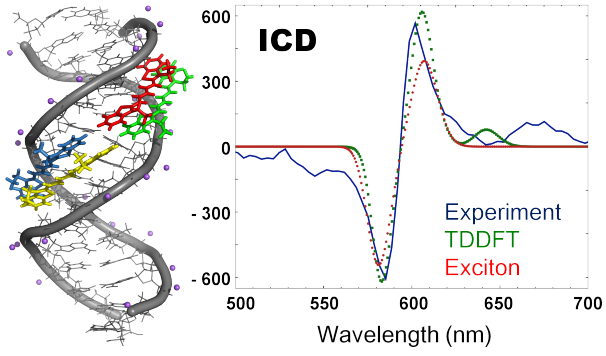
$$
\begin{aligned}
V_{12}^{ET,13} &= \langle \phi_1 | \mathscr{H} | \phi_3 \rangle & \phi_1 &= |m^* n\rangle \\
V_{12}^{HT,14} &= \langle \phi_1 | \mathscr{H} | \phi_4 \rangle & \phi_2 &= |m n^*\rangle \\
V_{12}^{ET,42} &= \langle \phi_4 | \mathscr{H} | \phi_2 \rangle & \phi_3 &= |m^+ n^-\rangle \\
V_{12}^{ET,32} &= \langle \phi_3 | \mathscr{H} | \phi_2 \rangle & \phi_4 &= |m^- n^+\rangle \\
V_{12}^{CT,34} &= \langle \phi_3 | \mathscr{H} | \phi_4 \rangle
\end{aligned}
$$

$$
V_{12}^{TI(2)} \equiv -\frac{V_{12}^{ET,13} V_{12}^{HT,32}}{E_3 - E_1} - \frac{V_{12}^{HT,14} V_{12}^{ET,42}}{E_4 - E_1}
$$

$$
\begin{aligned}
V_{12}^{TI(3)} \equiv & \frac{V_{12}^{ET,13} V_{12}^{CT,34} V_{12}^{ET,42}}{(E_3 - E_1)(E_4 - E_1)} \\
& + \frac{V_{12}^{HT,14} V_{12}^{CT,43} V_{12}^{HT,32}}{(E_4 - E_1)(E_3 - E_1)}
\end{aligned}
$$

6.361

INDUKOWANA AKTYWNOŚĆ OPTYCZNA



Cząsteczki wielu barwników cyjaninowych agregują samorzutnie w mniejszym rowku DNA tworząc samoorganizujące się supramolekularne helikalne struktury. Ich stany elektronowe sprzęgają się tworząc zdelokalizowane pasma ekscytonowe.

6.362

Intensywności widm absorpcyjnych i CD dane są poprzez siły oscylatora f i rotatora R

$$\begin{aligned} f_{0K} &= \frac{2m}{3\hbar^2}(E_K - E_0) \mid \mu_{0K} \mid^2, \\ R^L_{0K} &= \mathrm{Im}\left[\langle 0 \mid \hat{\mu} \mid K\rangle \cdot \langle K \mid \hat{m} \mid 0\rangle\right] \\ R^V_{0K} &= \frac{e\hbar^2}{(E_K - E_0)m}\mathrm{Im}\left[\langle 0 \mid \hat{\nabla} \mid K\rangle \cdot \langle K \mid \hat{m} \mid 0\rangle\right] \end{aligned}$$

gdzie $\hat{\mu}$ i $\hat{m}$ to odpowiednio momenty elektryczne i magnetyczne. 6.363
Wyznaczając wartości własne E_K i wektory własne $\{U_{lK}\}$ ekscytonowego Hamiltonianu, elektryczne, magnetyczne i(lub) dipolowe momenty przejścia dane są jako ($\hat{a} = \hat{\mu}, \hat{m}, \hat{\nabla}$):

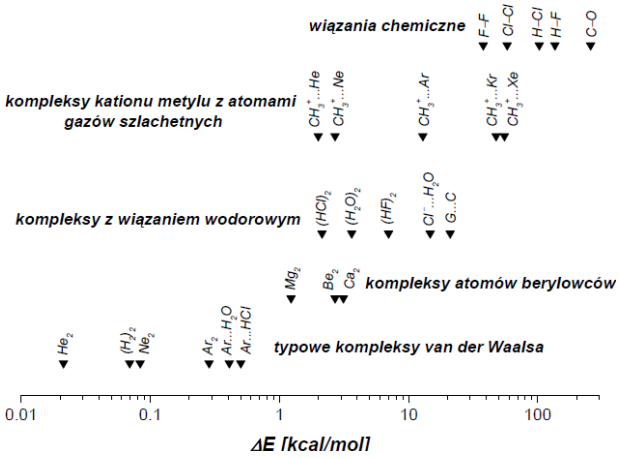
$$\langle K|\hat{a}|0\rangle = \sum_{l=1}^{N} U^*_{lK}\langle \varphi_l|\hat{a}|\varphi_0\rangle = \sum_{l=1}^{N} U^*_{lK} a^l_{eg}$$

gdzie a^l_{eg} to moment przejścia monomeru l. 6.364

Rozdział 7
Oddziaływania międzycząsteczkowe

7.365

7.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe



Wiązania kowalencyjne utrzymujące atomy w cząsteczce są stosunkowo silne, zapewniając jej stabilność termodynamiczną w zwykle bardzo dużym zakresie temperatur. Jednakże siły, z jakimi cząsteczki oddziałują pomiędzy sobą wydają się być zaniedbywalnie małe. Przykładowo entalpia tworzenia chlorowodoru wynosi 431 kJ/mol, podczas gdy entalpia sublimacji tylko 18 kJ/mol. Oddziaływania te, odpowiedzialne są jednak za wiele właściwości materii na poziomie makroskopowym, jak chociażby występowanie różnych jej stanów skupienia.

7.366

Energia oddziaływania

Energię oddziaływania pomiędzy cząsteczkami A i B można zdefiniować jako:

$$\Delta E\left(R,\xi,\Xi_A,\Xi_B\right)=E_{AB}\left(R,\xi,\Xi_A,\Xi_B\right)-E_A\left(\Xi_A\right)-E_B\left(\Xi_B\right)$$

gdzie R oznacza odległość międzycząsteczkową, Ξ współrzędne wewnętrzne oddziałujących podukładów, zaś ξ to zbiór kątów określających ich wzajemną orientację w przestrzeni. Mając na uwadze niewielką siłę oddziaływania można potraktować je jako nieznaczne zaburzenie stanu izolowanych podukładów. Energię oddziaływania wyliczyć można wtedy stosując rachunek zaburzeń zakładając, że znamy dokładne rozwiązania dla monomerów:

$$\Delta E=\langle\psi^0|\hat{V}\psi\rangle$$

gdzie funkcja zerowego rzędu Ψ^0 jest skonstruowana ze znanych rozwiązań dla monomerów, a $\hat{V}$ to operator zaburzenia (w tym wypadku oddziaływania), względem którego rozwinięta jest funkcja Ψ.

7.367

Polaryzacyjny rachunek zaburzeń

Kluczową rolę dla zrozumienia słabych oddziaływań międzycząsteczkowych odegrała opublikowana w 1930 roku teoria Londona. W zastosowanym przez niego rachunku zaburzeń równanie Schrödingera dla oddziałującego układu dwóch cząstek A i B zapisać można następująco:

$$\left(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V}\right) \psi_{AB} = E_{AB} \psi_{AB}$$

gdzie jako niezaburzony Hamiltonian przyjmuje się sumę operatorów energii izolowanych cząsteczek $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ a funkcję falową zerowego-rzędu zakłada się w postaci iloczynowej:

$$\psi^0 = \psi_A \psi_B$$

Zakładając tzw. pośrednią normalizację $\langle \psi_{AB} | \psi^0 \rangle = 1$ wyrażenie na energię oddziaływania zapisać można w postaci równania Blocha

$$\Delta E = \langle \psi^0 | \lambda \hat{V} \psi_{AB} \rangle$$

7.368

Składowa elektrostatyczna energii oddziaływania

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń uzyskujemy energię elektrostatycznych oddziaływań niezaburzonych podukładów:

$$E^{(1)}_{pol} = \langle \psi_A \psi_B | \hat{V} \psi_A \psi_B \rangle = E^{(1)}_{el}$$

Stosując rozwinięcie multipolowe operatora oddziaływania:

$$\hat{V} = \frac{q_A q_B}{R} - \frac{q_A \mu_{Bz} - q_B \mu^2_{Az}}{R^2} + \frac{\mu_{Ax}\mu_{Bx} + \mu_{Ay}\mu_{By} - 2\mu_{Az}\mu_{Bz}}{R^3} + \dots$$

otrzymujemy wiodące człony oddziaływania punktowych momentów multipolowych:

$$E^{(1)}_{el} = \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_B \mu_{Az} - q_A \mu^2_{Bz}}{R^2} + \frac{\mu_{Ax}\mu_{Bx} + \mu_{Ay}\mu_{By} - 2\mu_{Az}\mu_{Bz}}{R^3} + \dots$$

gdzie dla cząsteczki A q_A to jej ładunek, zaś μ_{Az} to wartość spodziewana momentu dipolowego wzdłuż osi z, wspólnej dla obu podukładów.

7.369

$$V_{el} = \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2$$

7.370

$$\begin{aligned} V_{el} \approx\ & T q^A q^B + T_\alpha \left(q^A \mu^B_\alpha - \mu^A_\alpha q^B \right) \\ & + T_{\alpha\beta} \left(q^A \Theta^B_{\alpha\beta} + \Theta^A_{\alpha\beta} q^B - \mu^A_\alpha \mu^B_\alpha \right) \\ & + T_{\alpha\beta\gamma} \left(q^A \Omega^B_{\alpha\beta\gamma} - \Omega^A_{\alpha\beta\gamma} q^B - \mu^A_\alpha \Theta^B_{\beta\gamma} + \Theta^A_{\beta\gamma} \mu^B_\alpha \right) + \dots \end{aligned}$$

gdzie:

$$
\begin{aligned}
q = \mathbf{M}^{(0)} \quad & \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
\mu_\alpha = \mathbf{M}^{(1)} \quad & \int \rho(\mathbf{r}) \alpha d\mathbf{r} \qquad (\alpha = x,y,z) \\
\Theta_{\alpha\beta} = \mathbf{M}^{(2)} \quad & \int \rho(\mathbf{r}) \alpha\beta d\mathbf{r} \qquad (\alpha,\beta = x,y,z) \\
\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \mathbf{M}^{(3)} \quad & \int \rho(\mathbf{r}) \alpha\beta\gamma d\mathbf{r} \qquad (\alpha,\beta,\gamma = x,y,z) \\
& \ldots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\hat{T} &= \frac{1}{R} \\
\hat{T}_{\alpha\beta\cdots\omega} &= \nabla_\alpha \nabla_\beta \cdots \nabla_\omega \left(\frac{1}{R}\right)
\end{aligned}
$$

7.371

Zgodnie z rozkładem Boltzmanna prawdopodobieństwo danej orientacji ω jest proporcjonalne do $\exp(-\beta E(\omega))$, gdzie $\beta = (kT)^{-1}$. Średnia wartość oddziaływania elektrostatycznego (rozwijając czynnik eksponencjalny w szereg) będzie dana przez:

$$
\begin{aligned}
\langle E_{el} \rangle =& \frac{\int E(\omega) \left[1 - \beta E(\omega) + \ldots\right] d\omega}{\int \left[1 - \beta E(\omega) + \ldots\right] d\omega} \\
=& \frac{q_a q_b}{R} - \frac{1}{3kT} \frac{q_a^2 \mu_b^2 + q_b^2 \mu_a^2}{R^4} - \frac{2}{3kT} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{R^6} + \ldots
\end{aligned}
$$

7.372

Składowa indukcyjna i dyspersyjna energii oddziaływania

Poprawkę do energii drugiego rzędu uwzględniającą efekty indukcyjne i dyspersyjne zapisać można w postaci następującej sumy po stanach izolowanych podukładów oznaczonych indeksem m ($E_{X,0}$ to energia stanu podstawowego podukładu X):

$$
E_{pol}^{(2)} = -\sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi^0 | \hat{V} \psi_{AB,m} \rangle|^2}{E_m - E_0} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}
$$

Stosując rozwinięcie multipolowe operatora oddziaływania otrzymujemy wiodące człony oddziaływania punktowych momentów multipolowych: trwałych i indukowanych (oznaczonych tyldą) w przypadku oddziaływań indukcyjnych oraz pomiędzy indukowanymi w skutek fluktuacji gęstości elektronowej momentami w przypadku oddziaływań dyspersyjnych:

$$
\begin{aligned}
E_{ind}^{(2)} &= -\sum_{m_2 \neq 0} \frac{|-(q_A \tilde{\mu}_{Bz}) R^{-2} + (\mu_{Ax}\tilde{\mu}_{Bx} + \mu_{Ay}\tilde{\mu}_{By} - 2\mu_{Az}\tilde{\mu}_{Bz}) R^{-3} + \ldots|^2}{E_{B,m_2} - E_{B,0}} \\
E_{disp}^{(2)} &= -\sum_{\substack{m_1 \neq 0 \\ m_2 \neq 0}} \frac{|(\tilde{\mu}_{Ax}\tilde{\mu}_{Bx} + \tilde{\mu}_{Ay}\tilde{\mu}_{By} - 2\tilde{\mu}_{Az}\tilde{\mu}_{Bz}) R^{-3} + \ldots|^2}{(E_{A,m_1} + E_{B,m_2}) - (E_{A,0} + E_{B,0})}
\end{aligned}
$$

7.373

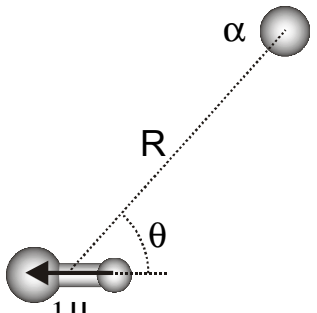
ODDZIAŁYWANIA INDUKCYJNE

Rozkład gęstości ładunku cząsteczki umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym F ulega zmianie. Dla jednorodnego pola wyindukowany moment dipolowy zapisać można w postaci następującego rozwinięcia:

$$\tilde{\mu} = \alpha_{\alpha\beta}F_\beta + \frac{1}{2}\beta_{\alpha\beta\gamma}F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}F_\beta F_\gamma F_\delta + \ldots$$

7.374

Rozważmy oddziaływanie dalekozasięgowe polarnej cząsteczki (np. HF) z atomem gazu szlachetnego (np. He). Dla dużych R, zakładając liniową odpowiedź i z uwagi na izotropowość atomu He:



$$\tilde{\mu} = \alpha F$$

a energia oddziaływania:

$$E_{ind} = -\int_0^F \tilde{\mu}\, dF = -\int_0^F \alpha F\, dF = -\frac{1}{2}\alpha F^2$$

7.375

Dla rozważanego przypadku wartość pola elektrycznego generowanego przez moment dipolowy μ wynosi:

$$F(R,\theta) = \frac{\sqrt{1+3\cos^2\theta}}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu}{R^3}$$

Stąd wartość energii oddziaływania dipol-dipol indukowany dla wybranej orientacji wyniesie:

$$E_{ind} = -\frac{1+3\cos^2\theta}{2(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$$

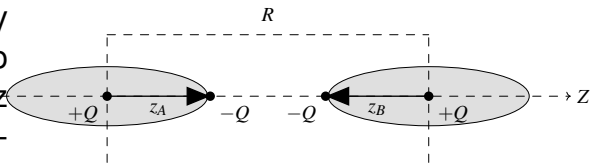
A uśredniona orientacyjnie:

$$\langle E_{ind}\rangle = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$$

7.376

ODDZIAŁYWANIA DYSPERSYJNE

Rozważmy oddziaływanie dwóch inertnych atomów A i B. Każdy z nich reprezentowany jest jako elektron o masie m związany przez potencjał harmoniczny o stałej siłowej k:



$$H_A = \frac{p_A^2}{2m} + \frac{1}{2}kx_A^2.$$

Oscylacje gęstości elektronowej prowadzić będą do wytworzenia wypadkowych momentów dipolowych na osi wiązania, które zaczną ze sobą oddziaływać:

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}\left(p_A^2 + p_B^2\right) + \frac{1}{2}k\left(x_A^2 + X_B^2 + 2cx_Ax_B\right)$$

gdzie c jest stałą sprzęgającą proporcjonalną do R^{-3}. 7.377

Hamiltonian można również rozseparować na dwa rozprzężone oscylatory odpowiadające drganiom normalnym $x_A \pm x_B$:

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &= \frac{1}{4m}(p_A+p_B)^2 + \frac{1}{4}k(1+c)(x_A+x_B)^2 + \\ &= \frac{1}{4m}(p_A-p_B)^2 + \frac{1}{4}k(1-c)(x_A-x_B)^2\end{aligned}$$

o częstościach $\omega_\pm = \omega_0\sqrt{1\pm c}$, gdzie $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ jest częstością izolowanych atomów. Energia drgań zerowych wyniesie:

$$\frac{1}{2}\hbar(\omega_+ + \omega_-)$$

7.378

Energia drgań zerowych wyniesie:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\hbar(\omega_+ + \omega_-) &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(\sqrt{1+c}+\sqrt{1-c}\right) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(2-\frac{1}{4}c^2-\frac{5}{64}c^4-\ldots\right)\end{aligned}$$

A obniżenie energii względem energii drgań zerowych rozseparowanych atomów ($\hbar\omega_0$) wyniesie:

$$E_{disp} = -\hbar\omega_0\left(\frac{1}{8}c^2+\frac{5}{128}c^4+\ldots\right)$$

7.379

ODPYCHANIE WYMIENNE

Iloczynowa funkcja ψ^0 nie jest antysymetryczna względem wymiany elektronów pomiędzy podukładami. Jej antysymetryzacja jest trywialna jednak funkcja $\hat{\mathscr{A}}\psi_A\psi_B$ nie jest funkcją własną $\hat{H}^0$. W celu rozwiązania tego problemu zaproponowano dwa alternatywne podejścia. Jedno polegające na innej konstrukcji operatora H^0 tak, aby funkcja $\hat{\mathscr{A}}\psi_A\psi_B$ była jego funkcją własną, oraz drugie wymagające innej konstrukcji samego rachunku zaburzeń określane jako adaptacja symetrii. 7.380

ODPYCHANIE WYMIENNE

Składowa wymienna energii oddziaływania

Każdej z poprawek do energii w polaryzacyjnym rachunku zaburzeń odpowiadać będzie poprawka wymienna wynikająca z poprawnego uwzględnienia symetrii permutacyjnej.

$$E^{(n)} = E^{(n)}_{pol} + E^{(n)}_{exch}$$

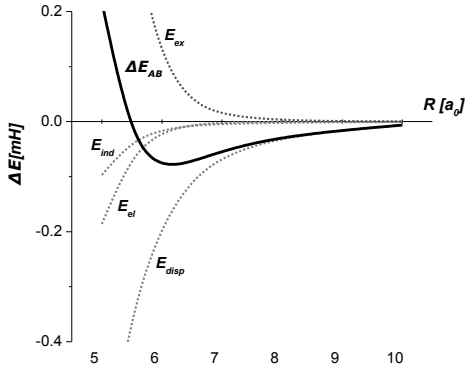
W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń otrzymujemy odpychanie wymienne, wynikające ze zmniejszenia gęstości elektronowej w obszarze nakładających się funkcji falowych podukładów zgodnie z zasadą wykluczenia Pauliego i zmniejszonym ekranowaniem ładunków jąder atomowych:

$$E^{(1)}_{exch} = \langle\psi_A\psi_B|(\hat{V}-E^{(1)}_{el})\hat{\mathscr{A}}\psi_A\psi_B\rangle$$

7.381

Oddziaływania międzycząsteczkowe mają zatem cztery podstawowe składowe:

- elektrostatyczne przyciąganie lub odpychanie;
- indukcyjne przyciąganie;
- dyspersyjne przyciąganie oraz
- odpychanie wymienne.



7.382

Bibliografia

[1] P. W. Atkins i R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 5th ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2011.

[2] T. Engel i P. Reid, *Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 3rd ed. Boston: Pearson, 2013.

[3] V. May i O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 3rd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[4] A. Szabo i N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Courier Corporation, 2012.

[5] J. Frenkel, "On the Transformation of Light into Heat in Solids. II", *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276.

[6] T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz", *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55.

[7] D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.

[8] R. D. Harcourt, G. D. Scholes i K. P. Ghiggino, "Rate expressions for excitation transfer. II. Electronic considerations of direct and through–configuration exciton resonance interactions", *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10521.

[9] K. J. Fujimoto, "Transition-density-fragment interaction combined with transfer integral approach for excitation-energy transfer via charge-transfer states", *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 034101.

[10] W. Sokalski i R. Poirier, "Cumulative atomic multipole representation of the molecular charge distribution and its basis set dependence", *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 86.

[11] G. D. Scholes i D. L. Andrews, "Damping and higher multipole effects in the quantum electrodynamical model for electronic energy transfer in the condensed phase", *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5374.