

ATOM - ÉS MOLEKULA

1. előadás (09.09.)

Küinti János vegyipari elte. hsz / künti

Közelítő (pl. CH_4 -re)

- 1) nem relativisztikus Schrödinger-egyenlet
 - 2) Born-Oppenheimer - közelítés (adiabaticus)
- } fizikai közelítés, de ottál még van valami matematikai megoldhatóság

nevezet közelítés, de nem minden szem előtt veszünk

mért? 10^2 ív, az 3C koordináták, ha 100 pontok minden (sz. végig vesszük)
az összes $(100)^3 = 10^6$ db lehetőség.

váratlanul (tehát) közelítés is lehet

3) perturbáció

4) variáció \leftarrow az lesz a teljesebb eszmélhető

perturbációs módszer:

$$\hat{A} = \hat{A}_0 + \hat{V}_0 \quad \text{ahol} \quad \hat{A}_0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad \text{ismert}$$

$$|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_i'\rangle = |\psi_i\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j | \hat{V}_0 | \psi_i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\psi_j\rangle$$

$$E_i \rightarrow E_i' = E_i + \langle \psi_i | \hat{V}_0 | \psi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_i | \hat{V}_0 | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{V}_0 | \psi_i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

variációs módszer:

\hat{A} adott, de nem bontjuk fel.

Vegyük egy tetszőleges $|\psi\rangle$ -t! Ekkor a várható érték: $\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

Tudjuk, hogy nem relativisztikus esetben $\hat{A} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$, azaz

körül a legkisebb E_0 . Ennek van lehetősége közelíteni a várható értéket

$$\Rightarrow \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{minimalitás})$$

$$\Rightarrow \text{Azt a } |\psi\rangle\text{-t keressük, ahol } \delta E = 0$$

Egy másik megközelítés

konjugált $\frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

variációszámítás:

$$\delta \left(\frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = \frac{\delta \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \delta \langle \psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} =$$

$$= \frac{\langle \delta \psi | \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} | \delta \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \delta \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \psi \rangle \langle \delta \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} + \text{konjugált} = 0$$

↳ könnyű belátni, hogy egyenlő a tag és a konjugált is 0 kell legyen.

$$\Rightarrow \frac{\langle \delta \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \hat{A} | \delta \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \delta \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\langle \delta \psi | \hat{A} - E | \psi \rangle = 0$$

Mivel $\langle \delta \psi |$ tetszőleges, a globalis minimum kielégíti a $\hat{A} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$ Schrödinger-egyenletet.

A Schrödinger-egyenlet megoldása, de vegyük a Helium-átom egy állapotát, és azon belüli egyen $\langle \delta \psi | \hat{A} - E | \psi \rangle = 0$ igaz. Így egyre jobban és jobban megközelítjük a valódi állapotot, ha emeljük a perturbáció mértékét.

Erősebb, mint a perturbációkál valószínűség, hogy járul, de itt igaz

Eckhardt-egyenletrendszer:

$$E = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i = E_0 |S|^2 + \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq |S|^2 E_0 + \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i$$

$$\Rightarrow E \geq |S|^2 (E_0 - E_1) + E_1 \Rightarrow |S|^2 \geq \frac{E_1 - E}{E_1 - E_0}$$

Ha $E > E_1$ akkor a jobb oldal negatív

Ha $E < E_1$ akkor pozitív.

Alacsony E járul (csökken) a jobb oldal hátra \Rightarrow konvergencia 1-ből

Feladat: helyes az energiaspektrum koncentrációja, mert az gyakorlatilag, hogy a hullaművelet is egyre járul.

HF: H-átom oldjuk meg két próbafunkcióval: 1) $\psi = A \cdot e^{-\alpha r}$

2) $\psi = N e^{-\beta r^2}$

AT-MOL

2. előadás (09.16.)

H-atom kibocsátott hullámhossza:

$$\tilde{\nu}_{nm} = \frac{1}{\lambda_{nm}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

↑
Rydberg constant

Mivel a redukált tömeggel kell számolni, van egy kis korrekció a rióvált értékek:

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = m_e \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ H atomra}$$

nyújtásuk elcsúszás nagy kísérlet

DE könnyen változik a spáterseleptítés

És azt a képletet egy kicsit módosítjuk:

$$\tilde{\nu}_{nm} = Z^2 \frac{m_{\text{eff}}}{m_e} R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Milyen következtetés? Z ?

A potenciál értéke $\sim \frac{Z}{r} \Rightarrow$ A hullámter összehúzóerő: $\langle r \rangle \sim \frac{1}{Z}$
és a energia $\frac{E}{r^2}$ miatt $\sim Z^2$ jár ki

A Rydberg-állandó a legprecízebbé ként mérések a felbontás:

$$R_{\infty} [\text{m}^{-1}] = 10^7 \cdot 1,097\,373\,156\,816\,0(21)$$

$$hc R_{\infty} = 2,179\,708\,234\,7 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,605\,692\,23 \text{ eV} =: 1 \text{ Ry (Rydberg)}$$

Tekint a H atom energiájára: $E_n = -Z^2 \frac{m_{\text{red}}}{m_e} \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} Z^2 \frac{m_{\text{red}}}{m_e} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2}$

ahol $\alpha = \frac{e^2 / 4\pi\epsilon_0}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

A Bohr-modell alapján a pályák sugara: $r_n = \frac{1}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2$

Atom mérésegyégek: $m_e = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1, \hbar = 1$

Ekkor a H energiája: $E_1 = -\frac{1}{2} \frac{\text{a.u.}}{\text{Ha (hartree)}} \quad (1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry})$

a Bohr-sugár: $r_1 = 1 \text{ a.u. (bohr)} \quad (1 \text{ bohr} \approx 52,9177 \text{ pm})$

a finomszerkezet: $c = \frac{1}{\alpha} = 137 \quad \approx 0,5 \text{ \AA}$

a sebesség: $[v]_{\text{au}} = \frac{c}{137} \Rightarrow [t]_{\text{au}} = \frac{137 [x]_{\text{au}}}{c} \approx 20 \cdot 10^{-16} \text{ s}$

Miért alakult a teljes energián \hat{H} -nel nem csak a potenciál? A viriál-tétel miatt

Viriál-tétel:

(Helyettesítsük be az QM -ben is hasonló)

négyzetes részeken a hely \underline{r}_i , a lendület \underline{p}_i , és mindig van konjugált, valamint k -vel \underline{r}_i homogén k -es a potenciál

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \underline{r}_i \underline{p}_i \right) = \sum_{i=1}^N \underline{\dot{r}}_i \underline{p}_i + \sum_{i=1}^N \underline{r}_i \dot{\underline{p}}_i = 2 E_{kin} - k \cdot U$$

$\sum \underline{v} \cdot \underline{mv} = 2 E_{kin}$ $\sum \underline{r}_i \left(\frac{\partial U}{\partial \underline{r}_i} \right) = -k U$

Vegyük az időátlagot! $\overline{\phi(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \phi(t) dt$

$$\overline{\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \underline{r}_i \underline{p}_i \right)} = 2 \overline{E_{kin}} - k \overline{U} \quad \text{denekét integrálva az eredeti formában: } = \frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^N \underline{r}_i \underline{p}_i \right]_{-T/2}^{T/2}$$

Mivel $T \rightarrow \infty$, ezért az egész $\rightarrow 0$, hiszen a ténylegesen

$$\Rightarrow \boxed{\overline{E_{kin}} = \frac{k}{2} \overline{U}} \leftarrow \text{Ez a viriál-tétel.}$$

konstanta egyenlőség csak ott a várható értékben: $\langle \psi | E_{kin} | \psi \rangle = \frac{k}{2} \langle \psi | U | \psi \rangle$

H.F.: \underline{h} és qm -ben.

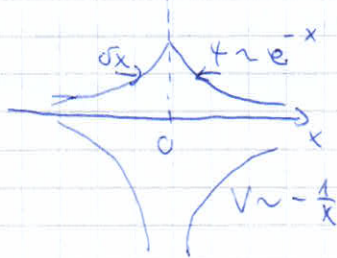
ATOM, MOLEKULA

3. előadás (09.25)

Az a jól ismert, hogy az atomok kvantáltak és elhelyezkednek a pályákon, de az energiájuk is kvantált.

Pl.: H-atom

Vetítsük le a hullámfüggést egy dimenzióra:



Invariáns energiájú, vagy $V(\delta x) \sim \frac{1}{\delta x}$

Torlósított Heisenberg miatt: $E_{kin} \sim \frac{1}{(\delta x)^2}$

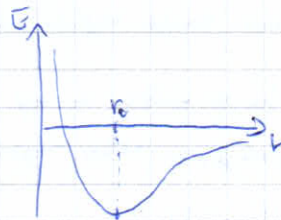
De a hullámok összehasonlítására

V csövekben, E_{kin} csökken

De a hullámok mértéke (dekoráció)

V nő
 E csökken

r = egyenesen az lesz, ahol az energia minimum:

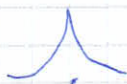


DE! Ha kiszámoljuk, az egyenlőség a virial-tétel alapján, viszont a legegyszerűbb közelítésnél nem lesz igaz.

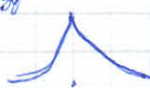
Hidrogén molekulája is:

A kísérlet és a Bohr-modell is nem stimmel

Adja meg az atom két másik hullámfüggését:

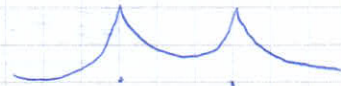


vagy



De a két atom egy időben

De két atom is
akkor a molekulák között
a két atomi kötési energiája



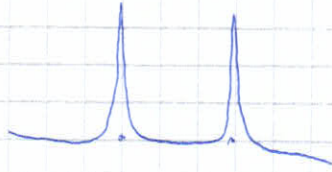
mivel az e^- jellegű részecske, azaz E_{kin} csökken, és ezért csökken a teljes energia.

DE az atom energiája, mert a virial-tétel alapján a teljes energiája nem változik a kötési energiával együtt (kötött állapotban)

A teljes megoldás:

Legyünk növekvőben a kvantált energiák, és az a degenerációszámok legyenek:

Legyünk még mindig a kvantált energiák növekvőben, és az energiák legyenek:



Valóban két atomi pályára van szükségünk, de nem a nulla atomi pályákra, hanem egy jobbra és egy balra irányítottakra.

A kvantált energiák között van különbség is, és van degeneráció. A kvantált energiák egyenlősége

ilyen esetekben lehetséges például: $\sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle$ Ekkor lehetnek többféle állapotok is, de a lényeg más legyen.

A próbafunkció:
$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle$$

Teljes a kvantált energiák között a lényeg más legyen.

Lehet, hogy a kvantált energiák között van degeneráció, és a kvantált energiák között van degeneráció. $(\hat{H} - E)|\psi\rangle = 0$ lenne.

De a Hillbert-tér végtelen, és nagy valószínűséggel van degeneráció.

De minent megpróbáljuk az alternatív megoldást, amint már láttuk az ON bázisban:

$$\langle \delta\psi | (\hat{H} - E) |\psi\rangle = 0$$

beírva az alternatív bázist: $\delta\psi = \sum_i \delta c_i |\psi_i\rangle$ Ez nyilvánvaló, minden δc_i -re működik.

Válasszuk az alternatív bázist, hogy $c_i = \delta_{ij}$ Ekkor $|\delta\psi\rangle = |\psi_j\rangle$

helyettesítve:
$$\langle \psi_j | (\hat{H} - E) | \sum_i c_i |\psi_i\rangle = 0$$

$$H_{ji} := \langle \psi_j | \hat{H} | \psi_i \rangle$$

$$S_{ji} := \langle \psi_j | \psi_i \rangle$$

$$\sum_i H_{ji} c_i = E \sum_i S_{ji} c_i$$

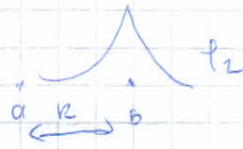
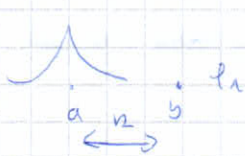
$$\boxed{Hc = ESc}$$

Ez már egy mátrix egyenlet

ATMOL

h. előadás (09.30.)

Segy nézzük a Sűrűségi mátrix a H valószínűsége



$$|\phi\rangle = c_1|p_1\rangle + c_2|p_2\rangle$$

$$S = \langle p_k | p_j \rangle = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

erőse a nyújtatlak: $\Lambda^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \quad \lambda_1 = 1+S$

$\Lambda^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \quad \lambda_2 = 1-S$

$$\Rightarrow \Lambda = \begin{pmatrix} 1+S & 0 \\ 0 & 1-S \end{pmatrix} \quad \Lambda^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+S}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-S}} \end{pmatrix} \quad V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S^{-1/2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} & \frac{1}{\sqrt{1+S}} - \frac{1}{\sqrt{1-S}} \\ \frac{1}{\sqrt{1+S}} - \frac{1}{\sqrt{1-S}} & \frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} \end{pmatrix} =: \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_2 & a_1 \end{pmatrix}$$

Árny basis: $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_2 & a_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}$

Ha kicsinél a diszperzió:

$$\begin{matrix} n & S & a_1 & a_2 \\ \rightarrow \infty & 0 & 1 & 0 \end{matrix}$$

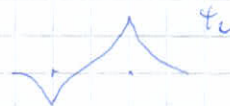
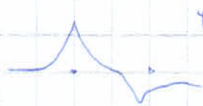
3 0,3485 1,03009 -0,1683

2 0,5865 1,1745 -0,3806

az a valószínűség

1,5 0,765 1,3345 -0,5731

Talán lehet még némi



Born-Oppenheimer-közelítés (adiabaticus közelítés):

$$H(\{\underline{R}_A, \{\underline{r}_i\}) = -\sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\underline{R}_\alpha - \underline{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\underline{R}_\alpha - \underline{R}_\beta|}$$

Az alábbi atommagokat feltételezzük, az e^- -k HF-je még mindig függnek azok az ~~átalakított~~ atommagok helyzetétől:

$$\Psi(\{\underline{R}_A, \{\underline{r}_i\}) = \Psi_e(\{\underline{r}_i, \{\underline{R}_A\}) \Psi_N(\{\underline{R}_A\})$$

És azúgy kell, mint először a

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\underline{r}_i, \{\underline{R}_A\}) = E \Psi_e(\{\underline{r}_i, \{\underline{R}_A\}) \quad \text{oldjuk meg, az } E \text{ függvénye}$$

szeggy $\{\underline{R}_A\}$ -tól

Emellett elég azt megfordítani:

$$(\hat{H}_N + E(\{\underline{R}_A\})) \Psi_N(\{\underline{R}_A\}) = \epsilon \Psi_N(\{\underline{R}_A\}) \quad \text{mivel } \hat{H}_N \text{-ben csak } \underline{r}_i \text{ változik}$$

és, mert az e^- -k mozgása egy jelenség, mint egy potenciál

és adja meg az ~~az~~ ~~valószínű~~ molekuláris tulajdonságait.

DE! Például, hogy a \hat{H}_e szeggy $\{\underline{R}_A\}$ -ra:

$$-\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \cdot \Psi_e(\{\underline{r}_i, \{\underline{R}_A\}) \Psi_N(\{\underline{R}_A\}) \quad \text{szétszétválasztva, mert:}$$

$$\Delta_\alpha (\Psi_e(\{\underline{r}_i, \{\underline{R}_A\}) \Psi_N(\{\underline{R}_A\})) = \underbrace{\Delta_\alpha \Psi_e \cdot \Psi_N + 2 \nabla \Psi_e \nabla \Psi_N + \Psi_e \Delta_\alpha \Psi_N}_{=: B}$$

1) Born-Oppenheimer-közelítés, hogy B-t elhanyagoljuk.

$E(\{\underline{R}_A\})$ neve, Potential Energy Surface (PES)

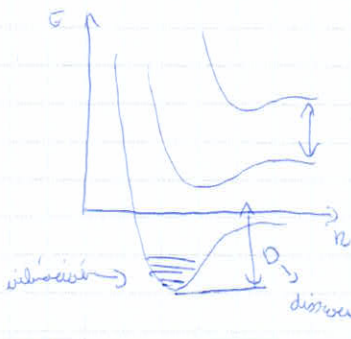
2) Adiabaticus közelítés

mivel megadjuk Ψ_e -t, kiszámoljuk B valószínű értékét

Azért marad el az a kettő, mert az e^- -k nem függenek más változóktól

3) Non-adiabaticus közelítés: amikor rendszerünk nem marad a B-re

Ábrák a PES-t:



És a kitérés a kitérésre általában néhány eV-től $\sim 1-100$ eV

A vibrációs mozgás: $\sim 0,01-1$ eV

a rotáció: $\sim 0,001$ eV

Mennyire jék a közelítője?

D

A H_2^+ ionon: BO: 4,4775 eV

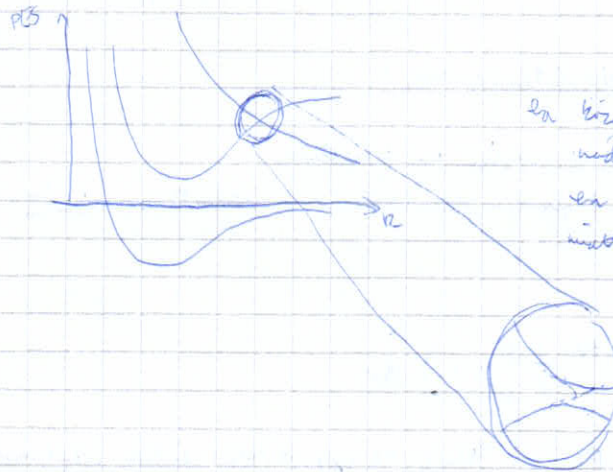
adhatós: 4,4781 eV

magányos rész: 4,4777 eV

magány: 4,4775 eV

Mint van eltérés a mérések és a mért érték között? Milyen nagy mért a relatív hiba?

A $\sum_{i=1}^3 \Delta x_i^2$ karakteres változatoknál az is történet, hogy az egyszerűen kiszámolható:



En közelítő képlet, mit a teljes elektronikus rendszer, ahhoz az elektronok kényszerül, de en van ezáltal kétség, ahhoz a degeneráció miatt számuk az en történet:

de ahhoz már van elég a BO k.

"Mint olyan stabil az élet a földön?"

ATOM-MOL

5. előadás (10.07.)

Megint elmondta a 4. fejelet végén.

$$E^{(1)} = \text{Coulomb - integrál} =$$

$$= 2 \cdot \frac{Z^3}{\pi} \cdot 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-2Zr} \frac{1}{r} \left[1 - e^{-2Zr} (1 + 2Zr + 2Z^2 r^2) \right] dr = \text{ort a}$$

$$\text{egyéb képlet} = \frac{5}{8} Z = \frac{5}{2} \text{ a.u.}$$

$$\Rightarrow E_{1+2} = -\frac{11}{4} \text{ a.u.} = -2,75 \text{ a.u.} = -74,8 \text{ eV}$$

A kísérleti eredmény:

1. sorozat:	24,58... eV
2. sorozat:	54,42... eV
	<hr style="width: 50%; margin: 0;"/>
	79,00... eV

$$\Delta E = 79 - 74,8 >$$

$$= 4,2 \text{ eV}$$

és az eltérés megmagyarázható!

Mi a huj? Az, hogy a korekció az eredetiben

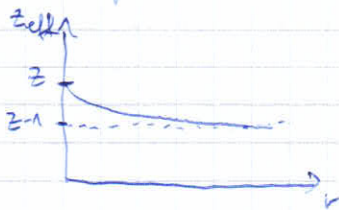
kelet 30% objektum van mérés és potenciális

Másik ötlet:

$$E^{(1)} = 2 \cdot \int_0^\infty \underbrace{4\pi r^2}_{d\Omega} \cdot \underbrace{\frac{Z^3}{\pi}}_{\langle \psi | \psi \rangle} e^{-2Zr} \frac{1}{r} [\dots] dr$$

tehat az egy valós érték, vagyis az effektív potenciál

$$U_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{ahol } Z_{\text{eff}} = Z - 1 + e^{-2Zr} (1 + 2Zr + 2Z^2 r^2)$$



A nagy r-től távolabb az e^{-2Zr} közel nulla, és a huj e^{-2Zr} miatt. A szűkülés // (screening)

Mennyire szűkül? nem tudjuk, de variációs paraméterrel megbecsülhetjük

Ápáratlan: $S_{1s,1s}(k) = \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{-5r}$

$$E(5) = 2 \cdot \left(-ZS + \frac{1}{2} S^2 \right) + \frac{5}{8} S \Rightarrow S_{\text{min}} = \left(2 - \frac{5}{16} \right) Z = 1,6875 Z$$

$$E_{\text{min}} = -2,848 \text{ a.u.}$$

ez való jelle, de még mindig kb. 1eV

Stupp tulajdonságai vagy tulajdonságjelöléseiről és mi a leggyakoribb?

TIF-t először mindig meg kell nézni a két részre 1-1-et írni fel!

Ellen: $\psi(1,2) = \phi(r_1)\phi(r_2) \frac{\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1}{\sqrt{2}}$ Hartree-Fock - módszer

alul $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ tehát $\delta \langle \phi | \phi \rangle = \delta \phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta \phi \rangle = 0$

Mivel $\delta \langle \psi(1,2) | \hat{H} | \psi(1,2) \rangle = 0$ alul $\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z}{r_1}}_{\hat{h}(1)} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_2}}_{\hat{h}(2)} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$

$\langle \hat{h}(1) \phi(r_1) | \hat{h}(1) | \phi(r_1) \phi(r_2) \rangle = \underbrace{\langle \phi(r_1) | \hat{h}(1) | \phi(r_1) \rangle}_1 \langle \phi(r_2) | \phi(r_2) \rangle =$ az egyenlő u.a. mint $\langle \phi(r_2) | \hat{h}(2) | \phi(r_2) \rangle$

$\sum_i \delta \langle \phi(r_1) \phi(r_2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) | \phi(r_1) \phi(r_2) \rangle = 2 [\delta \phi | \hat{h} | \phi] + c.c.$

A két tag:

$\mathcal{J} = \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_2) \phi(r_1) d^3r_2 d^3r_1$

$\delta \mathcal{J} = \iint \left[\delta \phi^*(r_2) \phi^*(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_2) \phi(r_1) + \phi^*(r_1) \phi^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_2) \phi(r_1) + \phi^*(r_1) \phi^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \delta \phi(r_1) \phi(r_2) + \phi^*(r_2) \phi^*(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_1) \delta \phi(r_2) \right] d^3r_1 d^3r_2$

Ha $r_1 \leftrightarrow r_2$ cserét alkalmazunk, láthatjuk, hogy a két tag \rightarrow a második tag tagja u.a. második tag egyenlő első tagjával.

$\Rightarrow \delta \mathcal{J} = \iint 2 \left(\delta \phi^*(r_1) \phi^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_1) \phi(r_2) + c.c. \right) d^3r_1 d^3r_2$

Teljes a teljes variációs egyenlet:

(Mivel mindig leszünk a c.c. - t az egyenlővel, tehát a c.c. - t nem kell külön megírni.)

$\int \delta \phi^*(r_2) \hat{h}(r_2) \phi(r_2) d^3r_2 + \iint \delta \phi^*(r_1) \frac{\phi^*(r_2) \phi(r_2)}{|r_1 - r_2|} \phi(r_1) d^3r_1 d^3r_2 - \epsilon \int \delta \phi^*(r_2) \phi(r_2) d^3r_2 = 0$

↳ Szorzás - multiplikatív a variációs felt. miatt

$\int \delta \phi^*(r_2) \left[\hat{h}(r_2) \phi(r_2) + \int \frac{\phi(r_1) \phi(r_2)}{|r_1 - r_2|} \phi(r_1) d^3r_1 - \epsilon \phi(r_2) \right] d^3r_2 = 0$

Mivel az integrálban $\delta \phi^*$ -re igaz, csak akkor lehet, ha $[\dots] = 0$



$$\hat{h}(v_1) \phi(v_1) + \int \frac{|\phi(v_2)|^2}{|v_1 - v_2|} d^3v_2 \phi(v_1) - \varepsilon \phi(v_1) = 0$$

\int : Coulomb-operátor

$$(\hat{h}(v_1) + \hat{J}) \phi(v_1) = \varepsilon \phi(v_1)$$

Fock-operátor: \hat{F}

$$\hat{F} |\phi(v_1)\rangle = \varepsilon |\phi(v_1)\rangle \quad \varepsilon \text{ egy r.é.p.}$$

DE $\phi(v_1)$ a legjelöl 1. elemtől nullától, amit tartalmaz \hat{F} is.

$$\text{redukált alak: } \phi_0 \rightarrow \hat{F}(\phi_0) \xrightarrow{\text{ref}} \phi' \rightarrow \hat{F}(\phi') \xrightarrow{\text{ref}} \phi'' \rightarrow \dots$$

ahogy megyünk, ahogy orkuszitokus és lesz

GF-ek (Self-consistent field)

HF-módszeren kerít fel, amit teljességgel vagy részlegesen módosít.

$$\text{Vegyük a He atomot: } \langle 4(1,2) | \hat{H} | 4(1,2) \rangle = -2,8617 \text{ a.u.}$$

$$\text{a valós érték: } -2,9033 \text{ a.u.}$$

Ez a legjelöl sorozatban de 2 még mindig elég gyér.

\Rightarrow 2 változás van a feladatban amit két iterációnál lehet megcsinálni.

1. iterációnál következtetés: Az exact megoldás és a HF módszer közötti különbség.

$$\Delta E_{\text{kor}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} < 0$$

$$\text{Általánosságban a különbség is nagy, vagyis } \frac{\Delta E_{\text{kor}}}{N_e} \approx -1 \text{ eV}$$

A nagy a sorozatban, vagyis ha $v_1 = v_2$ akkor a Coulomb egy felvétel, és a HF-ben a $v_1 = v_2$ értékekkel kapcsolatban értékek (Coulomb-egység).

Állítás: A viriális tétel nemcsak exact megoldásra jár, hanem a HF-módszerre is.

\Rightarrow A viriális tétel nem csak a kinetikus \rightarrow potenciális energiára, hanem a kinetikus energiára is \Rightarrow mivel nagyobb a Coulomb-egység, azaz nagyobb a kinetikus energia \Rightarrow az elektronok közelebb vannak az atommaghoz.

ATMOL

6. előadás (10.14.)

Vannak még kvadrát He atome:

$$\phi(1,2) = \left[\psi_{1,3}(k_1) \psi_{1,3}(k_2) + \psi_{1,3}(k_1) \psi_{1,3}(k_2) \right] \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$$

Az eredmény: $\beta = 1,188550$, $\beta' = 2,173171$

$\Rightarrow E = -2,8757$

Szabványos formula

(Akkor in-out - megjelölés)

Meghatározhatjuk a legjelölés in-out módok között

$$\phi(1,2) = \left[\phi(v_1) \phi(v_2) + \phi'(v_1) \phi(v_2) \right] \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \quad S\text{-limit}$$

újra nézzük:

$$\phi(1,2) = \sum_{e=0}^{\infty} \phi_e(v_1, v_2) P_e(\cos \theta_{12})$$

az eredmény: $(1 - 1/3) + (2/3)^2 + (3/3)^4 + (1/3)^6$

Erősebb megfigyelés: $E = -2,8874$

Visszajelölés még egy limit a TF - módok között! \hat{z} a legjelölés, ami szorzatalként állítja elő a megjelölést

Módszerrel:

$$\Psi(1,2 \dots N) = \hat{A}(\psi_1(1), \psi_2(2) \dots \psi_N(N)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\| \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \right\|$$

Az A_i módok általában $\psi_i(k, s) = \psi_i(k) \delta(s_i)$

$\delta_i: \begin{matrix} a = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \uparrow \\ b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \downarrow \end{matrix}$

Példa:

1) $\psi_1 := \phi \alpha$ $\psi_2 := \phi \beta$

A Slater: $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(k_1) \alpha_1 & \phi(k_2) \alpha_2 \\ \phi(k_1) \beta_1 & \phi(k_2) \beta_2 \end{vmatrix} = \phi(k_1) \phi(k_2) \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}$

ezt a jelölést használhatjuk tovább is.

2) $\psi_1 := \phi \alpha$ $\psi_2 := \phi' \alpha$

A Slater: $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(k_1) \alpha_1 & \phi(k_2) \alpha_2 \\ \phi'(k_1) \alpha_1 & \phi'(k_2) \alpha_2 \end{vmatrix} = \frac{\phi(k_1) \phi'(k_2) - \phi'(k_1) \phi(k_2)}{\sqrt{2}} \alpha_1 \alpha_2$

Az $k_1 = k_2$ esetén az 0. $\Rightarrow 2 e^-$ megfigyelés esetén, nem lehet ugyanaz.

Fermi hole. (Nem a Fermi-szabályt kellene, egyszerűen a Pauli-elvvel lehetetlen)

2) ψ két részre, és keressük a sajátállapotokat

A He atom sajátállapotai

ψ_a és ψ_b kölcsönösen 1-es állapotok

$$\psi_1(r_1, r_2) = \psi_a(r_1) \psi_b(r_2)$$

ahol $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\psi_2(r_1, r_2) = \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)$$

$\hat{H} \psi_a = E_a \psi_a$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\hat{H} \psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Ezre ellenében $\hat{H} \underline{c} = E \underline{c}$ egyenletet kell megoldanunk.

$$S_{11} = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) d^3r_1 d^3r_2 = 1$$

$$S_{22} = \dots = 1$$

$$S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) d^3r_1 d^3r_2 = 0$$

$$S_{21} = \dots = 0$$

$$H_{11} = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right) \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) d^3r_1 d^3r_2 =$$

$$= E_a + E_b + \int \frac{\psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_1) \psi_b(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 = E_a + E_b + J_{ab}$$

Coulomb-integrál, ami maghosszával függ

$$H_{22} = \dots = E_a + E_b + J_{ab}$$

$$H_{12} = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right) \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) d^3r_1 d^3r_2 =$$

$$= 0 + \int \frac{\psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 = K_{ab} \quad (\text{exchange integral})$$

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} E_a + E_b + J_{ab} & K_{ab} \\ K_{ab} & E_a + E_b + J_{ab} \end{pmatrix}$$

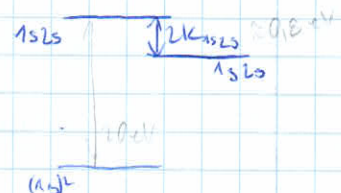
emelje sajátérték: $E_a + E_b + J_{ab} + K_{ab}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$E_a + E_b + J_{ab} - K_{ab}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

Tehát $\psi_+(r_1, r_2) = \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) + \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)$

$$\psi_-(r_1, r_2) = \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) - \psi_b(r_1) \psi_a(r_2)$$

szimmetria:



gömbös - diagram: az atomok közötti maghosszoktól függően.

normálított atomok közötti és (norm. és atomok között)

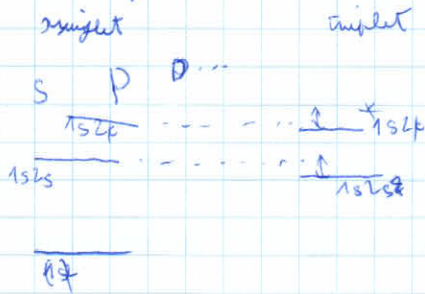
Pauli-elv és spin (szimmetria)

itt van a Fermi-egyenlet miatt a spin miatt a + - szimmetria

ATOMOL

7. előadás (10.21.)

He atom energiái:

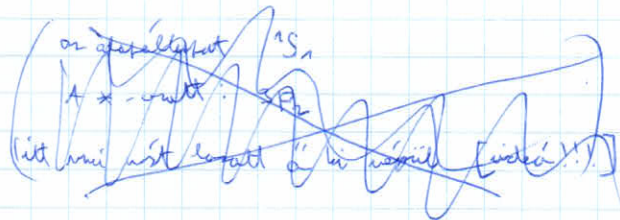


Itt H-átom pályáiból beszélünk, de akkor miért függ a G vérték is, mit n ?

mert a túlvilági pályákhoz a végtelen ϵ közelében vannak és a screening-effect miatt.
(Leányfelmérés)

A teljes rendszer teljes imp. momentumát mint SPDF betűkkel jelöljük, csak nagybetű.

Jelölés: $2s+1 L_S$



Azoknál rendszerünk több konfiguráció lehet

pl.: $1s^2 2s^2 2p^2$
↑ ↑ ↑
zárt héj nyitott héj

A nyitott héjak az alternatívák:

m_l	-1	0	1
m_s	↑	↓	↑
$+1/2$			
$-1/2$			

$2e^-$ -t kell beemelni 6 helyre. $\epsilon_r \binom{6}{2} = 15$ lehetőség.

pl.: a teljes $L=2$
a teljes $S=0$ $1D_2$ 5x deg

pl.: $2p^2$ $L=1$
 $2p^2$ $S=1$ $3P_{2,1,0}$ 9x deg

pl.: teljes $L=0$
 $S=0$ $1S_0$ 1x deg

A teljes deg: $5+9+1=15$

Hard - analýza:

1)

A egyenespárhuzamos sík és a egyenespárhuzamos sík tetszőleges

2)

A vektorok L a egyenespárhuzamos E -ben tetszőleges

Sínterületi vektorok: az ellipszoid felületén, ahol az ellipszoid felületének
De ő a normális vektorok, így az ellipszoid felületén.

3)

$\exists = \min$ az E -ben. (Ez csak adott konfigurációnak igaz, ahol
kiszámított a L az ellipszoid felületén)

Ez csak az ellipszoid felületén igaz.

A n -dimenziós $U(1)$ leképezés.

$$k_{50} = \lambda \int \underline{L}$$

amikor, hogy a vektor e_i a $U(1)$ -ben $U(1)$ -ben fogja látni,
ami leképezés a $U(1)$ -re.

$$k_{50} = \int \underline{L} \sim \int (u \times v) \sim \int (u \times v) \sim \int \underline{L}$$

$$\int \underline{L} \sim \int \underline{L} \sim \int \underline{L}$$

itt mondhatjuk, hogy a H az ellipszoid felületén, így az ellipszoid felületén.

Feladatunk az N a vektorok leképezésén.

A Hard - analýza néha egyszerű, pl. a Mg jelölést a leképezés (itt az ellipszoid felületén)

$j-j$ - leképezés, azaz az ellipszoid felületén.

ATOM-NOG

8. előadás (11.04.)

Dirac-egyenlet levezetése (és megoldása)

relativisztikus mozgás:

$$p^\mu = (E, \mathbf{p}) = m \mathbf{u}^\mu \quad E^2 - \mathbf{p}^2 = m^2$$

A Dirac-egyenlet levezetése a négykomponensű:

$$p^\mu = i\hbar \partial^\mu = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t}, -\nabla \right)$$

A négyespotenciál: $A^\mu = (U, \mathbf{A})$

Tudjuk, hogy egy feltételt veszünk ki az impulzusból:

$$p^\mu = m \mathbf{u}^\mu + q A^\mu \Rightarrow m \mathbf{u}^\mu = p^\mu - q A^\mu \Rightarrow m^2 = (E - qU)^2 - (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2$$

Mivel ψ a Hamilton-egyenletét, azaz a \hat{H} -operátort:

$$\hat{H} = \sqrt{m^2 + (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2} + qU$$

Ebbe először bevezetjük a $\hat{H} \rightarrow \hat{E}$ operátort, de ez a egyenlet nem lineáris

A Dirac-egyenlet csak a lineárisban a nemrelativisztikus limitben.

Mit jelent ez? A -, hogy minden energiát kisebb, mint a nyugalmi energiát $\approx 0,5 \text{ MeV}$

Az atomok tipikus kinteni energiájánál $1-100 \text{ eV}$, ami sokkal kisebb...

$$\sqrt{m^2 + (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2} \approx m \sqrt{1 + \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{m^2}} \approx m \left(1 + \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{m^2} \right) \approx m + \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \hat{H} \approx m + \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} + qU = \frac{p^2}{2m} - \frac{2q}{2m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} + qU$$

↑
ez kicsi, amit nem érdekel
nincs

Homogén \mathbf{B}_0 mágneses tér esetén $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}$

$-\frac{q}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ egy lineáris \mathbf{B}_0 -ban \Rightarrow paramágnesesség

$\frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m}$ egy kvadrátus \mathbf{B}_0 -ban \Rightarrow diamágnesesség

A paramágnesesség: $L_z = \frac{q}{2m} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = \frac{q}{2m} (\mathbf{L} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B}_0$

$$-L_z = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{p} = \frac{q\hbar}{2m} \mathbf{e} \cdot \mathbf{L}$$

μ_B : Bohr-magneton

Dinam atnauks, kura a) ir jebkura vienas no šīm, b) ir jebkura divu, c) ir jebkura trīs, T.F.H. valstis, ir katrai ~ yjēkātāki:

$$\sqrt{a^2 + b_1^2 + b_2^2 + b_3^2} = \sqrt{a^2 + b^2} = G_0 a + G_1 b_1 + G_2 b_2 + G_3 b_3$$

Mēs ņemam a ir b = c?

$$(G_0 a + G_1 b_1 + G_2 b_2 + G_3 b_3)^2 = G_0^2 a^2 + G_1^2 b_1^2 + G_2^2 b_2^2 + G_3^2 b_3^2 +$$

$$+ 2ab(G_0 G_1 + G_0 G_2 + G_0 G_3) + \dots + 2b_1 b_2 (G_1 G_2 + G_1 G_3) + \dots$$

Tas ir G-6 algebra, kura $G_\mu^2 = 1$
 $\{G_\mu, G_\nu\} = 0 \quad \forall \mu \neq \nu$

Egipšlāguma: $\{G_\mu, G_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu}$

A) atgāz, kura a) Pauli matricas, kur: $\sigma_j \sigma_k = \delta_{jk} 1 + i \sum_{l \neq j,k} \epsilon_{jkl} \sigma_l$

Mi esam a u. objektu? $2 \times 2 \rightarrow$ veltināt mūs h. ilgus ☹️
 DE u. dimensiju ☺️

$$G_0 = \sigma_3 \otimes 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$G_j = \sigma_1 \otimes \sigma_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}$$

Vismatēri or veltināt problēmā:

$$H_D = G_0 m + \underline{G} \cdot (\underline{p} - q \underline{A}) + q \underline{V}$$

stac. algebrā: $H_D \Psi = E \Psi$

Māc H_D u. d. s., Ψ ir or: $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \text{Bleich foms} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \psi \end{pmatrix}$

It ir vajadzīgs veltināt, kura a) veltināt ir or or a) spin
 komon jām, de iekšmā veltināt.

Egipšlāguma faktuāli tāt.

identifikáció az új nemzeti egyfélével: $\underline{L} = \underline{v} \times E$

Ha centrikus, gömbjelműen érkező az, \underline{L} megfordít.

$$QM\text{-ben: } \frac{d}{dt} M = \hat{H}[H, M]$$

de megvárni $\hat{L} = 0$: $[\hat{H}, \hat{L}] \neq 0$ Itt azt \underline{L} nem marad meg

$$\text{vagy } [\hat{H}, \underline{L} + \frac{i}{2} \underline{\sigma}] = 0$$

\underline{L} az a spin

Erő van tehát az elmozdulás irányában, de az elmozdulás lejtőn. A lejtőn valóban fejt meg némi lejtőn.

Oldjuk meg a Diracot:

$$\begin{pmatrix} m\phi \\ -m\psi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (E - qA)\psi \\ (E - qA)\phi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} qM\phi \\ qM\psi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \psi \end{pmatrix}$$

A Dirac egyenletét: $U = 0$

$$A = 0, p = 0$$

$$A = \text{másként: } \begin{cases} m\phi = E\psi \\ -m\psi = E\phi \end{cases}$$

Erő lejtőn állatmódú, de a valóság, hogy megvan az egyik megvan a másik is:

$$\text{vagy } \begin{pmatrix} \phi \\ \psi \end{pmatrix} \Rightarrow E = m \quad \text{vagy } \begin{pmatrix} \psi \\ \phi \end{pmatrix} \Rightarrow E = -m$$

Az egyenlet energiájának vizsgálata tüntet, de a Dirac azt mondta, hogy "antimateriára"

fontosabb: azaz az e^- -nek van e^+ -je, azaz a negatív
még kevesebb tényleg.

DE! Ha van $2m$ energiájú lejtő, akkor a $-m$ energiájú
lejtőket állatmódú átírhatjuk a pozitív. \Rightarrow részben + antimateriára.

Legyen $E = m + \epsilon$! Erőben a Dirac-egyenlet:

$$\begin{cases} (E - qA)\psi + qM\phi = E'\phi \\ \phi = \frac{1}{2m + E - qA} (E - qA)\psi \end{cases}$$

Mivel a lejtő energiája $(E - qA)$ a m -re halmozódik fel, és a nemlejtő energiája

$$E' - qA \ll m, \text{ ezért } \frac{\phi}{\psi} = \frac{m + \epsilon}{2m} = \frac{\epsilon}{2} \ll 1$$

Ha ψ kéri, mindig legyen el, hanem viszonylagosabban az első egyenlet:

$$\left[(E - qA) \frac{\partial}{\partial t} + qU \right] \psi = E \psi$$

Ez már elvileg skalár megvalósítható

Megoldás lesz egy megoldás, az egy kettkomponensű ψ -nk.

Ha még mindig idehagyjuk ψ , utazás viszonylagosabban

Írjuk $E = qU + \epsilon$ és $\psi = \psi'$:

$$\left[\frac{(E - qA)^2}{2m} + qU \right] \psi' = \epsilon \psi'$$

Ez az nemrelativisztikus seb.

DE ψ kettkomponensű. Tehát a ψ -nk megmondja
a rel. levezetésből.

ATMOL

9. előadás (11.11.)

Vann a u_0 -s mekkorák:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

$$H_0 \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E' \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

$$E = m + E'$$

$$\text{ahol } H_0 = (E - qA) \underline{\sigma} \cdot \frac{1}{2m + E' - qU} (E - qA) \underline{\sigma} + qU$$

$$\text{Mivel } [\underline{p}, \psi(\underline{r})] = -i\hbar \text{ grad } \psi$$

$$[p, x] = -i\hbar$$

$$[p, x^2] = x[p, x] + [p, x]x = -i\hbar 2x$$

$$[p, x^m] = -i\hbar m x \quad \text{is u.o. egy tetszőleges } \psi \text{ de Taylor-sorban.}$$

Oldjunk meg exakttan, a $m \gg m_0$ E' elhanyagolható mértékben:

$$H_0 = \frac{1}{2m + E' - qU} (E - qA) \underline{\sigma} \cdot (E - qA) \underline{\sigma} + qU + [(E - qA) \underline{\sigma} \cdot \frac{1}{2m + E' - qU} \cdot (E - qA) \underline{\sigma}]$$

\uparrow két vektor szorzata:

$$(\underline{a} \underline{\sigma})(\underline{b} \underline{\sigma}) = \underline{a} \cdot \underline{b} + i(\underline{a} \times \underline{b}) \underline{\sigma}$$

$$i[(E - qA) \times (E - qA)] \underline{\sigma} = -\hbar q \text{ rot } \underline{A} \cdot \underline{\sigma}$$

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2m + E' - qU} \left((E - qA)^2 + i[(E - qA) \times (E - qA)] \underline{\sigma} \right) + qU + [\dots] = \\ &= \frac{1}{2m + E' - qU} (E - qA)^2 + qU - \frac{q\hbar}{2m} \underline{\sigma} \cdot \text{rot } \underline{A} + [\dots] \end{aligned}$$

\uparrow ez az az a fontos relativisztikus korrekció (Zeeman-effektus)

$$\text{Szegtelés értéke, vagy } \underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} = \hbar \underline{L}$$

$$\text{ehelyett a } \underline{L}: -\mu_B \underline{B} \text{ ahol } \frac{q\hbar}{2m} \underline{\sigma}$$

$$\text{itt most a } \underline{L} \text{ a spinel: } 2 \cdot \frac{q\hbar}{2m} \frac{1}{2} \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \Rightarrow \underline{L} = 2\mu_B \underline{B}$$

$$\Rightarrow \underline{g}\text{-faktor: } 2$$

$$\text{Ez az a Hamiltonian: } H_0 = \frac{(E - qA)^2}{2m} + qU - 2\mu_B \underline{\sigma} \cdot \text{rot } \underline{A}$$

Seu a normalizálás a $2m$ utáni is megfelelő lesz:

$$\frac{1}{2m + \epsilon' - qU} = \frac{1}{2m \left(1 + \frac{\epsilon' - qU}{2m}\right)} = \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{\epsilon' - qU}{2m}\right) \Rightarrow \text{a második konstans: } \frac{1}{2m} \cdot \frac{1}{2m} \frac{(\epsilon' - qU)^2}{2m}$$

Még mindig van a kommutátor:

$$\left[\begin{array}{c} (\epsilon' - qA) \otimes \\ \uparrow \\ \text{széles konstans függvény kell.} \end{array}, \frac{1}{2m + \epsilon' - qU} \right] (\epsilon' - qA) \otimes = -i \hbar \text{grad} \left(\frac{1}{2m + \epsilon' - qU} \right) (\epsilon' - qA) \otimes =$$

$$= +i \hbar \frac{(-q \text{grad} U \otimes)}{(2m + \epsilon' - qU)^2} (\epsilon' - qA) \otimes = \frac{-i \hbar q}{(2m + \epsilon' - qU)^2} \underbrace{\text{grad} U \cdot \otimes}_{-\otimes} (\epsilon' - qA) \otimes =$$

$$= \frac{-i \hbar q}{(2m + \epsilon' - qU)^2} \left[\text{grad} U \cdot (\epsilon' - qA) + i (\text{grad} U \times (\epsilon' - qA)) \otimes \right]$$

a második relatívitás elvén itt elhanyagolhatjuk $\epsilon' - qU$ -t.

A további rész a 2. tag:

$$2 \frac{1}{2m} \cdot \frac{q \hbar}{2m} \left(-\frac{\hbar}{r^2} \cdot \frac{\hbar}{r} \times \mathbf{p} \right) \cdot \underline{\underline{\otimes}} = \sim \frac{1}{2m} \frac{q \hbar}{r^3} \underline{\underline{\otimes}} \underline{\underline{\otimes}} \leftarrow \text{spin-impulzus kH.}$$

A: spin-impulzus kH elvén:

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \right\rangle \otimes \underline{\underline{\otimes}} \sim \underline{\underline{\otimes}} \Rightarrow \lambda \sim \hbar^2$$

- A konstansok a Pauli elv alapján lemelek:
- keverés - elvén
 - spin-impulzus kH
 - $\mathbf{p}^n \rightarrow$ konstans.

MOLEKULÁR

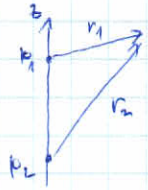
molekula: több atom + egyelőlt $1 e^-$

A leggyakoribb molekula: hidrogén molekula ion



Klasszikum csak a nevelésnek mint stabil megoldás.

Z -tengely a vektorok nyugati, e^- távolsága: $\frac{e}{2} r_1$ és r_2

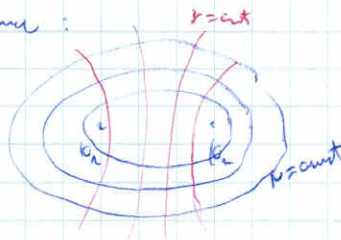


$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} =$$

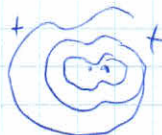
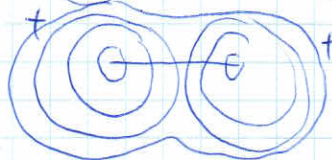
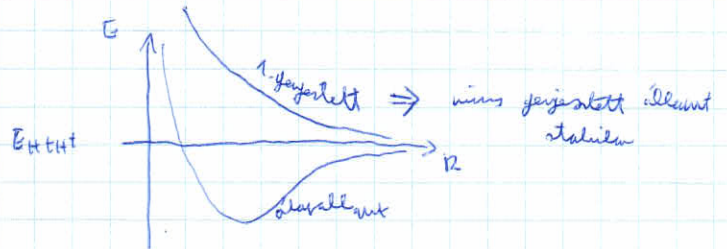
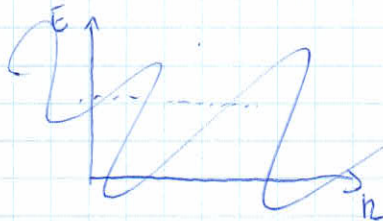
$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

$$d = \frac{r_1 - r_2}{2}$$

Elliptikus koordináták:

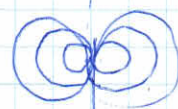
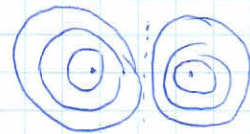
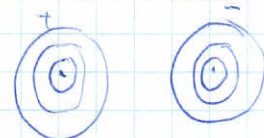


Az energiák az energiák:



Bonding orbital

Antibonding állapot:



Antibonding orbital

A kötéltől átlagosan adott:

$$R_0 = 1,9972 \text{ a.u.} \approx 2 \text{ a.u.} \approx 1,06 \text{ \AA}$$

$$R_{0, \text{exp}} = 1,052 \text{ \AA}$$

disszociációs energia: $D = E_{\text{H+H}} - E_0 = 0,10265 \text{ a.u.} = 2,7929 \text{ eV}$

(Metromolekulai disszociáció)

a kémiai disszociációban a vibráció is benne van $\frac{1}{2} h \omega_{\text{vib}}$ -rel

$$D_c = 0,09745 \text{ a.u.} = 2,6524 \text{ eV}$$

A kötéltől a alapállapot energiája: $\frac{1}{2} h \omega_0$

$$\omega_{\text{vib}} = 2321 \text{ cm}^{-1} = 0,2878 \text{ eV} \quad (\text{amit a fele part a kötéltől})$$

$$D_{c, \text{exp}} = 0,09752 \text{ a.u.} = 2,6681 \text{ eV}$$

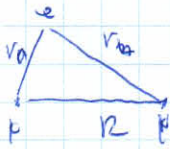
diff: 4 meV

kötéltől a 50 kövületés mérték (fix atommag)

AT & MO

10. előadás (11. 16.)

H_2^+



MO-LCAO

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

$$\Psi(\underline{r}) = c_1 \varphi_a(\underline{r}) + c_2 \varphi_b(\underline{r})$$

\uparrow $\varphi_a(H)$ \uparrow $\varphi_b(H)$

$$\underline{H} \underline{c} = E \underline{S} \underline{c}$$

\uparrow
 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

$$\underline{S} := \begin{pmatrix} \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle & \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \\ \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle & \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \quad \text{ahol} \quad A = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle \equiv \langle \varphi_b | \hat{H} | \varphi_b \rangle$$

$$B = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle \equiv \langle \varphi_b | \hat{H} | \varphi_a \rangle$$

Egy oldalon van:

$$\begin{pmatrix} A-E & B-ES \\ B-ES & A-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (A-E)^2 = (B-ES)^2$$

$$E-A = \pm (B-ES)$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = \frac{A \pm B}{1 \pm S}$$

$$\Psi_{\pm} \sim \varphi_a \pm \varphi_b$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}_{\pm} \sim \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$$

Normálisan miatt $\langle \varphi_a \pm \varphi_b | \varphi_a \pm \varphi_b \rangle = \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle \pm \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \pm \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle =$

$$= 2(1 \pm S)$$

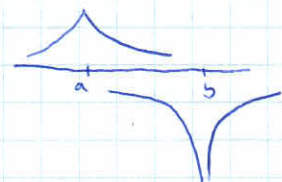
tehát
$$\Psi_{\pm} = \frac{\varphi_a \pm \varphi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

Mennyi - konstansok értéke: $S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \int \varphi_a(\underline{r}) \varphi_b(\underline{r}) d^3r = \text{köszvény} \approx (1 + R + \frac{R^2}{2}) e^{-R}$

$$A = \langle \varphi_a | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} | \varphi_a \rangle = E_{1s}(H) + \frac{1}{R} + \langle \varphi_a | \frac{1}{r_b} | \varphi_a \rangle$$

$\underbrace{\quad}_{H \text{ atom} \rightarrow \text{érték } E_{1s}(H)} \quad \quad \quad \underbrace{\quad}_{-j' \leftarrow A \text{ mindk irányban Coulomb - vonzás. } R\text{-től függ}}$

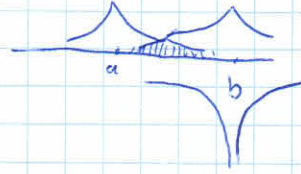
kiszámolva: $-j' = -\frac{1}{R} + (1 + \frac{1}{R}) e^{-2R}$



$$B = \langle \psi_a | -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} | \psi_b \rangle = E_{1s(H)} \cdot S + \frac{1}{R} \cdot S + \underbrace{\langle \psi_a | -\frac{1}{r_b} | \psi_b \rangle}_{-k'}$$

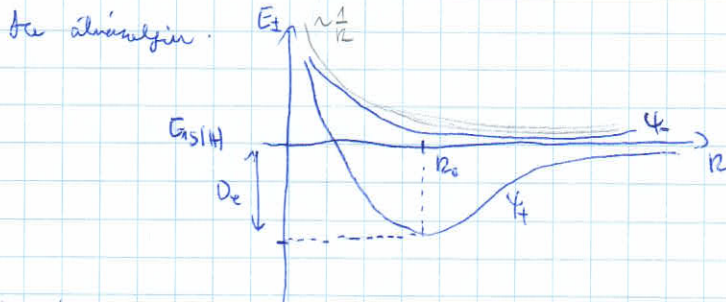
↑
(H atom $\rightarrow E_{1s(H)}$)

$$-k' = -(1+R)e^{-R}$$



$$E_{\pm} = \frac{(E_{1s(H)} + \frac{1}{R})(1 \pm S)}{1 \pm S} - \frac{j' \pm k'}{1 \pm S} = E_{1s(H)} + \frac{1}{R} - \frac{j' \pm k'}{1 \pm S}$$

Mivel j' és k' is pozitív a számlálék pozitívabb a nevezőnél



ψ_+ szintén a valódi Tsz. létezik, ezért nem szűkülhet 0 alá az energiája.

$\Rightarrow \psi_+$: bonding, ψ_- : antibonding

Ugyanazt juttat ki, mint a másik, de csak kvalitatív. Végüljén az az létezik.

	R_0	D _e
exakt (150-kerület)	1,997 106 pm	0,10263 2,7928 eV
$1s_a + 1s_b$ $\sqrt{2(1+S)}$	215 132 pm	0,0654 1,78 eV
$1s_a + 1s_b$	2102	0,0871 2,17 (15% hibával)
Dichroon	2100	2,73 (1% hibával)
János		2,77 (1% hibával)

látunk, hogy az egy elég nagy becslés.

konkrét látunk, hogy az $1e^-$ a két atomhoz közelebb kerül jelen állapotban.

Hogyan lehet becsülni?

Válasszunk $1s_a + 1s_b$ néha τ , ahol

$$1s : e^{-r} \rightarrow 1s_3 : e^{-3r}$$

$$\text{az egyenletet helyettesítve } 3 = 1,24$$

Dichroon azt mondta, hogy ha az s-pályák nem szűkülnek, hanem p-pályák is beleszármaznak.

(A H-uk alapján, hogy a két pályát a.a. koncentrációra

$$\text{váltakoznak}) 1s_a + 1s_b + C(p_{a3} - p_{b3})$$

Parancs lehet megjelölni pályát becsülni, de a létező megjelölés feladása.

János-módra: $e^{-\alpha r} (1 + \beta r^2)$ ahol $\alpha = \frac{v_a + v_b}{R}$

$$\alpha = \frac{v_a - v_b}{2}$$

H₂ molekulán

Az atomok gömbsimmetriával rendelkeznek, ezért az L egy jól meghatározható mennyiségű.

Mit tartunk a gömbsimmetriánál, csak a henger simmetriájára vonatkozóan, mert az az, amit a fizika megenged.

DE L -t leírhatjuk a simmetria tengelyén, mint az L_z

$\frac{L_z}{\hbar}$ értékei lehetnek: 0 (azaz függőleges állapot); ± 1 (azaz a fizika 1-vel vagy -1-vel kapcsolatos állapotok);
 $\pm 2, \pm 3, \dots$

Gömbsimmetriánál az állapotok jelölése: s, p, d, f, \dots lehet.

Itt most csak a gömb simmetriájára: s, p, d, f, \dots

ezeket használjuk tovább a kémiai kötésnél is.

A bonding state σ -kötés volt.

Az antibonding σ^* -kötés

Akkor mi a kötélszám?

Ha a két atom u.a., akkor a kötélszám a Hartree-átalakítás invariáns kötélszám.

Az antibonding állapot nem invariáns

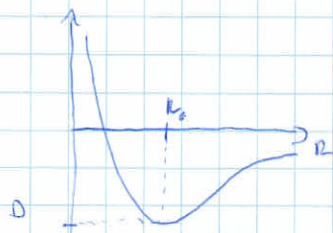
even = gerade $\Rightarrow \sigma_g$ (bonding)

odd = ungerade $\Rightarrow \sigma_u$ (antibonding)

ATOMOK

11. előadás (11.2.5.)

H₂ molekulák



n_0 (a.u.)	D_{sp} (e.V)
exp: 1,40 (Huzar)	4,75

$\psi_- \sim (1s_a - 1s_b)$ - antialkalmaz σ_u $E = E_{1s} + \frac{1}{2} - \frac{J' - K'}{1 - S}$



$\psi_+ \sim (1s_a + 1s_b)$ - bonding σ_g
 $E = E_{1s} + \frac{1}{2} - \frac{J' + K'}{1 + S}$

Mivel általában feltételezzük, az atomok között van két elektron és két elektron σ kötés + a két Coulomb-torzítás.

MO-LCAO (lineáris kombináció atomi orbitálok)

Mulliken-Matthews (1927)

$\psi(1,2) = \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) = \frac{\alpha_1\psi_{2z} - \alpha_2\psi_{1z}}{\sqrt{2}}$

de ismeretlenek ezek kapcsolatai között

	n_0 (a.u.)	D_{sp} (e.V)
LCAO	1,6	2,65

az egy másik kérdés, amit rendszerint σ_g felvétel:

$\sigma_{g2}(r) \sim (1s_{2z}(r) + 1s_{1z}(r))$ ahol a z

egy irányú koordináta,

egyik az elektron mindig az elektronok.

Ered:

3 paraméter	1,38	3,49
-------------	------	------

Nem kell az HF-metódust!

$\psi(1,2) = \phi(r_1)\phi(r_2) = \frac{\alpha_1\psi_{2z} - \alpha_2\psi_{1z}}{\sqrt{2}}$

	n_0 (a.u.)	D_{sp} (e.V)
HF	1,40	3,63

Az is lényeg, az a kombináció

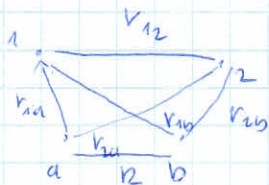
Egy újabb rendszer, aminek kétlépcsős jelátviteli van.

1927: Heitler-London.

Vegyjük ki a kötés (valence-bond, VB)

A kettős kötés elektronok spinje e^- -kint állítja, kölcsönösen

$$\Psi_{VB}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(k_1)\psi_b(k_2) + \psi_a(k_2)\psi_b(k_1)) \frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$$



$$E = \frac{\langle \Psi_{VB} | \hat{H} | \Psi_{VB} \rangle}{\langle \Psi_{VB} | \Psi_{VB} \rangle}$$

alak:

$$H = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}$$

először, normál:

$$\langle \Psi_{VB} | \Psi_{VB} \rangle = ?$$

$$\text{TFH} \quad \langle \psi_a | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \psi_b \rangle$$

$$\text{és} \quad \langle \psi_a | \psi_b \rangle = S$$

$$\langle \Psi_{VB} | \Psi_{VB} \rangle = 1 + 1 + 2|S|^2 = 2(1+S^2)$$

ezért:

$$\langle \psi_a(k_1)\psi_b(k_2) | \hat{H} | \psi_a(k_1)\psi_b(k_2) \rangle = \langle H \rangle_I$$

$$\langle \psi_a(k_2)\psi_b(k_1) | \hat{H} | \psi_a(k_2)\psi_b(k_1) \rangle = \langle H \rangle_{II}$$

kiegészítve:

$$\text{TFH} \quad \langle H \rangle_I = \text{ha } \psi_a \text{ és } \psi_b \text{ is } 1s \text{ állapotok.}$$

$$E = E_{1s} \cdot 2 + \frac{1}{R} + \overset{\uparrow}{j} - \overset{\uparrow}{j'} \cdot 2$$

$\frac{1}{R}$ az e^- közötti (elektron-nem-attrakció)

j és j' az elektronok közötti kölcsönhatás.

j az elektronok közötti (a kölcsönhatás pozitív).

$$\langle H \rangle_{II} = \text{kiegészítve, az a } 2e^- \text{ + kiegészítés}$$

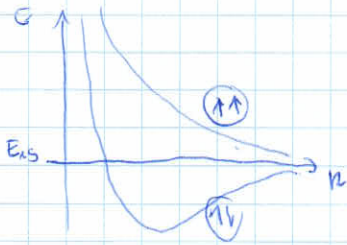
$$= E_{1s} \cdot S^2 \cdot 2 + \frac{S^2}{R} + \tilde{j} - \overset{\sim}{j'} \cdot 2$$

$$\Rightarrow E = \frac{2 \left\{ (2E_{1s} - \frac{1}{R}) (1+S^2) + \tilde{j} + \tilde{k} - 2\overset{\sim}{j'} \cdot S \right\}}{2(1+S^2)}$$

$$= 2E_{1s} + \frac{1}{R} + \frac{\tilde{j} + \tilde{k}}{1+S^2}$$

ez a kötésenergia képlete.

Mivel $\vec{J} \approx \vec{L}$ is negatív, $l \rightarrow \pm$ ne az E a legfeljebb ismét



Az l számoknál a triplétet, az alábbiak között: $E = 2E_{1s} + \frac{1}{2} + \frac{\vec{J} \cdot \vec{L}}{1-s^2}$

\Rightarrow Nincs triplét állapot a kémiailag közt.

A diszkrét energia: $D_{sp} V_{1s} = 5,20 \text{ eV}$

találunk, mint a MO

DE ha itt is figyelembe vesszük az összehasonlítást:

$$D_{sp} = 3,78 \text{ eV}$$

(valójában a legfeljebb, de még mindig kisebb, mint a $4,75 \text{ eV}$)

Hogyan lehet jellemezni, mint a HF? Helyes

szint korrelált, de korrelált?

azt, hogy egyik az egyik elvben áll, az másik azt, és fordítva.
(az kétféleképpen az ionizációs energiák)

$$\Psi_{MO}(1,2) \approx \underbrace{(\psi_a(v_1) + \psi_b(v_1))}_{\sigma_g(v_1)} \cdot \underbrace{(\psi_a(v_2) + \psi_b(v_2))}_{\sigma_g(v_2)} = \psi_a(v_1)\psi_a(v_2) + \psi_b(v_1)\psi_b(v_2) + \underbrace{\psi_a(v_1)\psi_b(v_2) + \psi_b(v_1)\psi_a(v_2)}_{\psi_{VB-}}$$

↑ ↑
szimmetrikus és antiszimmetrikus
egyszerű és szimmetrikus

"ionizációs energiák", mint $H^+ + H^-$ állapot

A valencia állapotoknál figyelembe vesszük az ionizációs energiát, mint a HF.

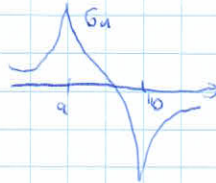
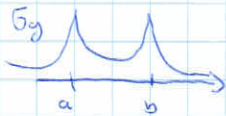
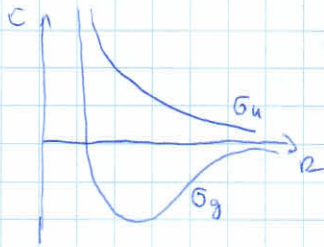
Hogyan jellemezni elektronjait:

- A MO egyszerűen szimmetrikus korrelált
- A VB teljesen korrelált: "Az egyik az egyik elvben áll, az másik azt"
- Ez túl korrelált.

Teljes: $\Psi_{VB, \text{szim}}(1,2) = \Psi_{\text{korrelált}} + C \cdot \Psi_{\text{ionizációs}}$ ahol C variációs paraméter.

Az optimális esetben $C \approx \frac{1}{6}$, ez azt jelenti, hogy $p \approx \frac{1}{6} \approx 16,7\%$, és $D_{sp} = 4,02 \text{ eV}$

Leit für σ und σ_u nach:



Als eine Legendre-Polynom σ_g und σ_u : $\sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2)$ $^1 \Sigma_g$

Von oben ist, dass $\sigma_g(r_1)\sigma_u(r_2)$. Auch $\sigma_u(r_1)\sigma_g(r_2)$, da σ symmetrisch :

$$\sigma_g(r_1)\sigma_u(r_2) + \sigma_u(r_1)\sigma_g(r_2) \quad \text{symmetrisch} \quad ^1 \Sigma_u$$

$$\sigma_g(r_1)\sigma_u(r_2) - \sigma_u(r_1)\sigma_g(r_2) \quad \text{antisymmetrisch} \quad ^3 \Sigma_u$$

Teilweise $\sigma_u(r_1)\sigma_u(r_2)$ ist symmetrisch $^1 \Sigma_g$

Präsentieren ist ein Teil der anderen Teil ist σ_g Teilweise.

Teilweise, dass es σ_g ist, ein Teil σ_u , da σ symmetrisch ist, auch u.a. symmetrisch verhalten:

$$\sigma_g\sigma_g + \sigma_u\sigma_u$$

Leit für σ , dass es ein σ ist σ - Teil.

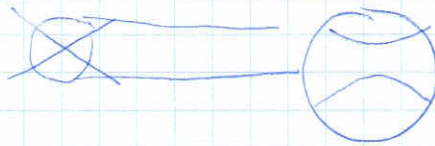
Mi a σ kötés az σ görög?

Az σ kötés az integrálban valóban létezik, melyet elnevezésük alapján az σ görögjelel jelölünk. (A társaságban van valamilyen a σ görögjelel, tehát megfigyelhető a σ görögjelel)

Ezt hívjuk σ kötésként.

Létezik, hogy néhány kombinációban létezik, a kötés attól függ, hogy a kötés társaságban a σ görögjelel előtt vagy után van.

Ugyanolyan σ kötésben valószínűleg kötés van σ görögjelel előtt.

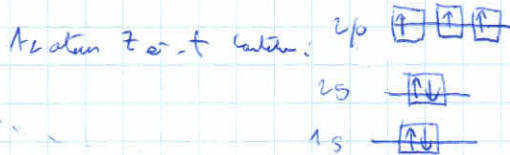


itt van kötés σ görögjelel előtt.

különböző σ kötésben σ görögjelel előtt van σ görögjelel előtt.

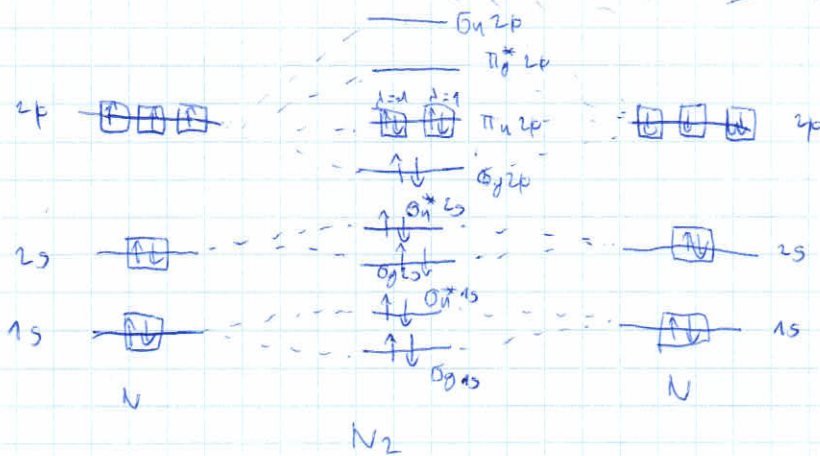
Koncentrálni az N_2 és O_2 molekulákra!

N_2



A σ kötés - melyet σ görögjelel előtt jelölünk σ görögjelel előtt.

$^1S_{3/2}$



hiszen σ kötésben a $2p \sigma_g$ és $2p \pi_u$ σ kötésben (itt van σ görögjelel előtt, de σ görögjelel előtt)

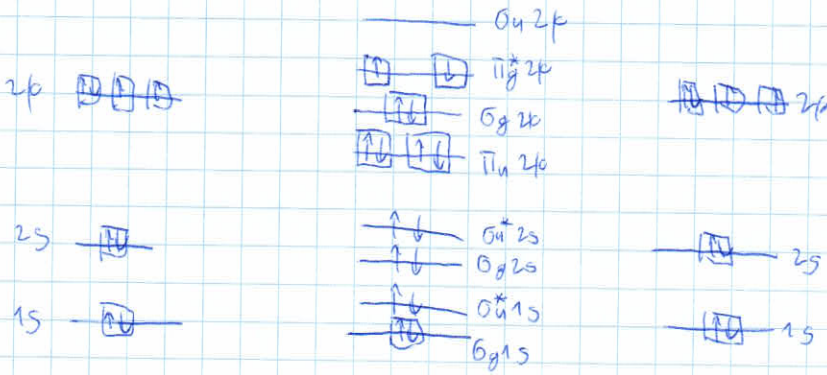
$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$$

Molekulájának jelölés: σ kötésben a π_u -nak van σ kötésben, de σ kötésben σ kötésben.
 $\Rightarrow \Lambda = 0 \Rightarrow \sigma$ kötésben, de σ kötésben σ kötésben, σ kötésben σ kötésben σ kötésben σ kötésben σ kötésben.

melyet, mert a teljes spin $S=0$.

$^1\Sigma_g$

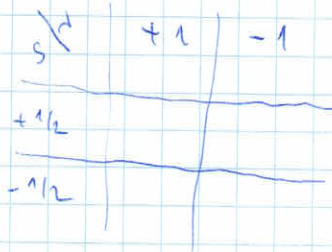
02)



$A_{O_g 26}$ Faltung u. a. mit n Erblöcken:

$$(O_{g 15})^2 (O_{u^* 15})^2 (O_{g 25})^2 (O_{u^* 25})^2 (\Pi_{u 26})^2 (O_{g 26})^2 (\Pi_{g 26})^2$$

itt 2 e min, Wert mit tiefen Faktoren



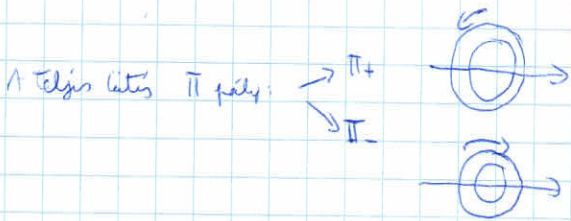
n Wähler 2 e - t hell nah

Alternativ min: $\binom{4}{2} = 6$ sind gerade.

$^1 \Delta_g$
 mit $d_{\text{min}} = 2$ $\rightarrow S_{\text{min}} = 0$ 2x
 mit $d_{\text{min}} = -2$ $\rightarrow S_{\text{min}} = 0$

$^3 \Sigma_g$ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 3x

$^1 \Sigma_g$ 1x



Mit gerade alternierende von min, a hat atom alternierende lites hell dopp. or inversion

$\Pi_+(1) \Pi_+(2) \approx \frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}}$ $\rightarrow \Pi_-(1) \Pi_-(2) \approx \frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}}$ 1x

$\Pi_+(1) \Pi_-(2)$ $\rightarrow \Pi_-(1) \Pi_+(2)$
 alternierend: $(\Pi_+(1) \Pi_-(2) - \Pi_-(1) \Pi_+(2)) \approx \frac{\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}}$
 $(\Pi_+(1) \Pi_-(2) + \Pi_-(1) \Pi_+(2)) \approx \frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\sqrt{2}}$ 1x

$(\Pi_+(1) \Pi_-(2) - \Pi_-(1) \Pi_+(2))$ triviale min 3x

Vann megfogás mátrixis:



- z-tengelyes forgatás Σ, Π, Δ
- inverz és reverz térbeli forgatás $g \in U$
- térbeli térbeli forgatás \Leftarrow \rightarrow mi ez?

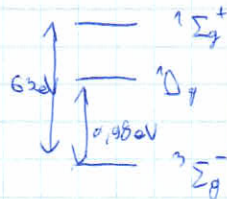
Ha a térbeli forgatás megfordul: $\Pi_+ \rightarrow \Pi_-$
 $\Pi_- \rightarrow \Pi_+$

$^1\Sigma_g$ -nél a hullékterület irányos \Rightarrow $^1\Sigma_g^+$

$^3\Sigma_g$ -nél a hullékterület ellentétes \Rightarrow $^3\Sigma_g^-$

A Hund-szabály itt is érvényes:

- A legnagyobb spinű a legfőbb \Rightarrow $^3\Sigma_g^-$ lesz a legstabilabb állapot.
- Ezután a legkisebb spinű $^1\Sigma_g^+$



Helyes! Az O_2 -nél nem spinje \Rightarrow paramágneses molekulák.

Ugyan a Amoniák:

NH_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

A legutóbb van $+g-$

A mátrix tengelyek is van 3, de csak
egyénis egyenlőre betettjük.

// csoportelméleti water képlet //
= bizonyos.

Megjegyzés: Ez egy része D_3 csoport.

$$\chi(\Gamma) = \sum_{i \in \text{atom}} \eta_i \chi_i$$

Teljes a víz water $H_{15A} + H_{15B} = A_1 \oplus B_2 \Rightarrow$ Teljesen egyetemes vízwater
és egy B_2 -re.

Hogyan számoljuk meg? Projekcióval kell!

$$P(B_2) = \sum_{i=1}^4 \chi_i^*(B_2) \psi_i$$

pl a B_2 esetében $1 \cdot E - 1 \cdot C_3 - 1 \cdot \sigma_v(xz) + 1 \cdot \sigma_v(yz)$

azt $15A$ -ra betettük azt képlettel, azt a műveletet.

B_2 -vel megvizsgálva. 0-t kapunk.

Vibrációk

3 atom \rightarrow 3 koordináta, az elemiszámok \Rightarrow 9 dimenzió vektortér

Nemieként az a transzláció

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_{H_2O}	g	-1	+1	3

$$\Gamma_{H_2O} = 3 \cdot A_1 \oplus 1 \cdot A_2 \oplus 2 \cdot B_1 \oplus 3 \cdot B_2$$

Vannak elemiszámok, amik nem vibrációk: - eltolás 3 Dim
- forgás 3 Dim

\Rightarrow A vibrációk csak 3 dimenzió tartanak. Az elemiszámok is legutóbbi általuk be vanunk a
műveletet találtuk.

A_1	z
A_2	R_z
B_1	x Ry
B_2	y Rx

$$\text{Teljes} = \text{trans} + \text{rot} = 1 \cdot A_1 \oplus 1 \cdot A_2 \oplus 2 \cdot B_1 \oplus 2 \cdot B_2$$

$$\Rightarrow \text{A vibrációk: } \Gamma_{H_2O \text{ vibráció}} = 2 \cdot A_1 \oplus B_2$$

ATOMOL

1. gyök (09.11.)

2 részecske Hamiltonján:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$$

Az atomok TIKP-je:

$$\underline{R} := \frac{m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\underline{r} := \underline{r}_1 - \underline{r}_2$$

$$M = m_1 + m_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + U(r)$$

Az a Hamilton két koordinátájának van ismétlődés, a sajátok két koordinátájának ismétlődés.

⇒ A TIKP egy mozgás, mit egy szabad részecske (széleskörű)

A redukált tömeg, mit egy H atom (Coulomb-pot energiát), csak a redukált tömeggel

H-atom variációja

1) A próbafüggvény: $\psi(r) = N(\alpha) e^{-\alpha r}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

SI egységű atomi mértékegységekben:

$$m_e = 1$$

$$e = 1$$

$$\hbar = 1$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}$$

eredmény:

$$N(\alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

$$\langle E_{pot} \rangle = -\alpha, \langle E_{kin} \rangle = +\frac{1}{2} \alpha^2$$

$$\langle E \rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha \Rightarrow \alpha_{opt} = 1 \Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{1}{2}$$

2)

A próbafüggvény: Gauss

$$N(\beta) = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/4}$$

$$\langle E_{pot} \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}, \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} \beta$$

$$\Rightarrow \beta_{opt} = \frac{8}{9\pi}, \langle E \rangle_0 = -\frac{4}{5\pi} \approx -0,424 < -\frac{1}{2}$$

Az egy próbafüggvény jobban DE értéket tartja meg az egy fr-T sokkal inkább valószínűségi
mint a Gauss + a sajátok két részecske mértékegysége, ezért két koordinátájuk (dupla-erős + egy részecske)

ATMOL

2. oldal (09.18.)

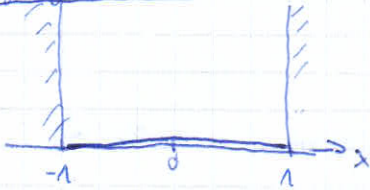
Amikor a próbafunkció exponenciális: $\psi(x) = N(x) e^{-\alpha x}$

$$\psi'(x) = N(\alpha) e^{-\alpha x}$$

a variációs paraméter kisebb lett a valószínűségeselem, ezért a variációs szám volt kisebb

A egydimenziós feladat:

Négyzet-potenciál



Az egydimenziós megoldás $\alpha = \omega$ formájában.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Az egydimenziós megoldás $\alpha = \omega$ formájában: $\psi_0(x) = \cos\left(\frac{\pi}{2}x\right)$

$$E_0 = \frac{\pi^2}{8} \approx 1,2337$$

1) $\psi^{(n)}(x) = N(1-x^2)$ ebben nincs variációs paraméter, azaz az egydimenziós potenciál

$$N = \sqrt{\frac{15}{16}} \Rightarrow E^{(n)} = \frac{3}{4} = 1,25 \quad (\text{egész jó})$$

2) $\psi^{(n)}(x) = N(1 - \alpha x^2 + (\alpha - 1)x^4)$

azaz még mindig triviális, az eredmény: $E^{(n)} = 1,23372870$

$$\Delta E^{(n)} = 21815 \cdot 10^{-9}$$

azaz egész jó 😊

Kétféle módon lehet megközelíteni a problémát, hogy $\Delta E \sim (\Delta \psi)^2$

⇒ Tehát minél kisebb a variációs paraméter, és minél kisebb a variációs paraméter, annál kisebb a hiba.

Variációk QM-ban

operátorok időfüggésének problémája, idővel változó állapotokkal
némi: Heisenberg-képlet.

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \frac{\partial \psi}{\partial t} | \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} | \frac{\partial \psi}{\partial t} \rangle = \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle = \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi \rangle\end{aligned}$$

$$\text{Ha } \hat{A} = \sum_i \hat{r}_i \hat{p}_i$$

$$\hat{H} = \sum_i \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2 + U(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_i)$$

$$\text{ahogy } \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$$

$$\text{Stacionárius állapotokra: } \langle \psi_{E_1} | \overset{E_1}{\hat{H}} \hat{A} - \hat{A} \overset{E_2}{\hat{H}} | \psi_{E_2} \rangle = E_1 \langle \psi_{E_1} | \hat{A} - \hat{A} | \psi_{E_2} \rangle = 0$$

$$\text{Eltérítő st. állapotokra: } \langle \psi_1 | [\hat{H}, \hat{A}] | \psi_2 \rangle = (E_1 - E_2) \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle$$

HF: befizetni a bizonyítást

ATMOL

3. gyakorlat (09.29.)

Löwdin-ortogonalizáció

Adott $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^N$ független állapotok, így az általánosan választott skálázással
 $|\phi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle \rightarrow \underline{c} \in \mathbb{R}^N$

A probléma amit meg akarunk oldani:

$$\underline{H}\underline{c} = E\underline{S}\underline{c} \quad \text{ahol } S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$$

Mivel $\underline{S} = \underline{S}^+$ szimmetrikus mátrix operátor, aminek diagonalizálható:

$$\underline{V}^+ \underline{S} \underline{V} = \underline{\Lambda} = \text{diag}(\{\lambda_i\}) \quad \text{és } \lambda_i \in \mathbb{R}^+ \cup \{0\} \quad \forall i=1 \dots n$$

\underline{S} csak az egyik lehet 0, többé függetlenek (nát meg az se).

$$\underline{V}^+ = \underline{V}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{Létezik } \underline{\Lambda}^{1/2} \quad \text{és } \underline{\Lambda}^{-1/2}$$

Az új definíció: $\underline{S} = \underline{V} \underline{\Lambda} \underline{V}^+$ és definiáljuk: $\underline{S}^{1/2} = \underline{V} \underline{\Lambda}^{1/2} \underline{V}^+$

$$\text{és } \underline{S}^{-1/2} = \underline{V} \underline{\Lambda}^{-1/2} \underline{V}^+$$

Az eredeti problémát hasonlítsuk $\underline{S}^{-1/2}$ -del:

$$\underline{S}^{-1/2} \underline{H} \underline{c} = E \underline{S}^{1/2} \underline{c}$$

$$\underline{S}^{-1/2} \underline{H} \underline{S}^{-1/2} \underline{S}^{1/2} \underline{c} = E \underline{S}^{1/2} \underline{c}$$

Definiáljuk $\underline{d} := \underline{S}^{1/2} \underline{c}$ $\underline{H}' := \underline{S}^{-1/2} \underline{H} \underline{S}^{-1/2}$

$$\underline{H}' \underline{d} = E \underline{d} \quad \text{vagyis egy másik } n\text{-é. probléma.}$$

de van is egy bázis, amiben az új állapotok-é:

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle = \sum_i (\underline{S}^{-1/2} \underline{d})_i |\varphi_i\rangle = \sum_i \sum_j S_{ij}^{-1/2} d_j |\varphi_i\rangle =$$

$$= \sum_j d_j \underbrace{\sum_i S_{ij}^{-1/2} |\varphi_i\rangle}_{|\psi_j\rangle}$$

$|\psi_j\rangle$ az új bázis, ami már ortogonális:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_k \sum_l S_{ik}^{-1/2} \langle \varphi_k | \sum_l S_{jl}^{-1/2} |\varphi_l\rangle = \sum_k \sum_l S_{ik}^{-1/2} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle S_{jl}^{-1/2} =$$

$$= \sum_k \sum_l S_{ik}^{-1/2} S_{kl} S_{jl}^{-1/2} = (\underline{S}^{-1/2} \underline{S} \underline{S}^{-1/2})_{ij} = \delta_{ij}$$

Az új mátrix elemei: $H'_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \text{beleírható} = (\underline{S}^{-1/2} \underline{H} \underline{S}^{-1/2})_{ij}$

Állítás: Ebben az új bázisban az új állapotok egyértelműen meghatározhatók az új bázisban: $\sum_{i=1}^N \|\varphi_i - \psi_i\|^2$ a minimum

$$= \iint_{|k_1| < |k_2|} d^3v_1 d^3v_2 + \iint_{|k_2| < |k_1|} d^3v_1 d^3v_2 = 2 \iint_{|k_1| < |k_2|} d^3v_1 d^3v_2 = X$$

Attólább, hogy megadjuk v_1 helyét, az elbén v_2 függ össze, mint a teljes teljes egy körben, k_1 -en lenne (Gauss-törvény)

A teljes teljes hangjának: $\int_0^{k_1} \rho(k_2) d^3k_2$

$$X = 2 \cdot \int_{k_1=0}^{\infty} 4\pi k_1^2 \rho(k_1) \cdot \frac{1}{k_1} \int_{k_2=0}^{k_1} 4\pi k_2^2 \rho(k_2) dk_2 dk_1 = \text{innen faragás} = \frac{5}{8} z$$

AT MOL

5. gyol (10.14.)

H-atom atompályai

$$\phi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = N_{n\ell} \left(\frac{Zr}{n}\right)^\ell e^{-Zr/n} L_{n-\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-i\ell\varphi} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

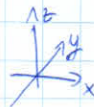
$$1s = \phi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$


$$2s = \phi_{200} = \sqrt{\frac{Z^3}{32\pi}} (2-Zr) e^{-Zr/2}$$

⋮

$$2p_0 = \phi_{210} = \sqrt{\frac{Z^3}{64\pi}} (Zr) e^{-Zr/2} \cos\vartheta$$

$$2p_{\pm 1} = \phi_{21\pm 1} = \sqrt{\frac{Z^3}{64\pi}} (Zr) e^{-Zr/2} \sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

Kardi: 

$m = +1, 0, -1$

 az $m = 0$ -em

szelvény:

$r = r(\vartheta)$ mint $\cos\vartheta$ 

csak $m = \pm 1$ m. ha
 kétféleképpen, hiszen csak van
 valóság

Analógiák: $\phi_{21+1} = (p_x + i p_y)$

$\phi_{21-1} = (p_x - i p_y)$

Slater type orbitals (STO)

$$S_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = A_n r^{n-1} e^{-Zr/n} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad \text{ahol } Z = \frac{Z_{\text{eff}}}{n} = \frac{Z - \sigma}{n}$$

Érdek: is jó, mert teljes mértékben alternatív. Később látszik, hogy nem.
 Mire? mert csak megint $1s$.

A He atom vizsgálata exakt megoldással

① Heilbrunn (1929)

$$\phi(r_1, r_2, r_3 - r_2) \quad \begin{aligned} s &= r_1 + r_2 \\ t &= r_1 - r_2 \\ u &= r_2 \end{aligned}$$

$$\phi(r_1, r_2) = e^{-Z(r_1+r_2)} [1 + f(s, t, u)] \quad \sum_{\ell m n} C_{\ell m n} s^\ell t^m u^n$$

He atom $E = -2,89$ a.u.

AHF-mel: $E_{\text{HF}} = -2,8617$ a.u. val.

A Heilbrunn-mel: $E_{\text{He}} = -2,90324$

②

Rekürs

renormált koordináták:

$$u = (r_2 - r_{12} - r_1) \xi$$

$$v = (r_1 + r_{12} - r_2) \xi$$

$$w = (r_1 + r_2 - r_{12}) \xi$$

$$\text{ahol } \xi = \sqrt{-E}$$

az aszimpt. megold. miatt.

$$\psi = e^{-\frac{1}{2}(u+v+w)} F(u, v, w) \\ \sum_{\xi, (r_1, r_2)} A(\ell, m, n) L_\ell(u) L_m(v) L_n(w)$$

Barakta ezt a Schr.-egyenletet és létező nehézséget kapott A-leva.

A 33 létezően fogat tartalmaz!

Az energia (ami lényegében már exakt): $E_{\text{Be}_2} = -2,903724375 \text{ a.u.}$

Értesítsd, mint a névt. érték. 147 jelöltet vinnél normal:

- fix atomokkal vinnél (azt még lehetne korrigálni)

- nem relativisztikus Schr.-T alkalmazás.

(az m.e.V.-es eltérést okoz)

ATOMOL

6. oldal (10.15.)

Legyen két Slaterrel kétféle ort.

$$[\psi(k_1)\psi'(k_2) + \psi'(k_1)\psi(k_2)] \frac{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2}{\sqrt{2}}$$

A válasz: nem, de két két 2 Slater reprezentálható.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi(k_1)\alpha_1 & \psi(k_2)\alpha_2 \\ \psi'(k_1)\alpha_1 & \psi'(k_2)\alpha_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi(k_1)\beta_1 & \psi(k_2)\beta_2 \\ \psi'(k_1)\alpha_1 & \psi'(k_2)\alpha_2 \end{pmatrix}$$

AHF a leggyakoribb 1 Slaterus állapot, azaz mindig van több Slaterus is benne.

Interaction Configuration

A Coulomb - integrál az alábbi volt:

$$E_{ij} = \int \frac{\psi_i^*(k) \psi_j^*(k') \psi_i(k) \psi_j(k')}{|k-k'|} d^3k d^3k'$$

Itt mindig el kell látni a függvények helyét:

$$K_{ij} = \int \frac{\psi_i^*(k) \psi_j^*(k') \psi_j(k) \psi_i(k')}{|k-k'|} d^3k d^3k'$$

Ez az a klasszikus kölcsönhatás (mint az előzőekben a rézionok között) aminek az a név a kvantummechanika.

E_{ij} [i,j|i,j] típusú integrál

K_{ij} [i,j|j,i] típusú.

RHF Restricted Hartree-Fock (Az α - és β spinok páros)

UHF: Unrestricted ... (az α és β spinok, megkülönböztetés nem érdekel)

az N elektronos állapot:

$$\Psi(1, \dots, N) = \hat{A} \left[\psi_1(1)\alpha_1, \psi_1(2)\beta_2, \psi_2(3)\alpha_3, \psi_2(4)\beta_4, \dots, \psi_{N/2}(N/2-1)\alpha_{N/2-1}, \psi_{N/2}(N/2)\beta_{N/2} \right]$$

A megoldandó probléma: $\hat{F}|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle$ ahol $\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$

$$\hat{J}_j|\psi\rangle = \int \frac{\psi_j^*(k') \psi_j(k)}{|k-k'|} \psi(k) d^3k'$$

$$\hat{K}_j|\psi\rangle = \int \frac{\psi_j^*(k) \psi_j(k)}{|k-k'|} \psi(k') d^3k'$$

Alle atomok

$$E_{\text{at}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

$$E_{\text{tot}} = 2E_{\text{AS}} + \sum_{i,j=1}^N J_{ij}$$

$$\Rightarrow E_{\text{at}} = E_{\text{AS}} + \sum_{i,j=1}^N J_{ij}$$

De ha est isreadjw:

$$2E_{\text{at}} = 2E_{\text{AS}} + 2\sum_{i,j=1}^N J_{ij} \neq E_{\text{tot}}$$

Aktalun in ispa, dyg kamely isreadi on orlitalu energiut.

$$E_{\text{tot}} = 2 \cdot \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij})$$

hetaltit

$$\text{Mink } E_{\text{tot}} = E_{\text{AS}} + \underbrace{(E_{\text{AS}} + \sum_{i,j=1}^N J_{ij})}_{E_1}$$

\uparrow
He⁺

onk E_1 orlitalu energi on isreadi energiut, uggalun.

aktalunin:

isreadi energi: $E_{\text{tot}} - E_{N-1, \text{tot}}$ (Koopmans-tal)

- nan energi uggalun, nait:
- HF uggalun nan on
 - uin kame a uggalun uggalun energi

AT MOC

7. fejelet (11.05.)

A vektorimpulzus: $\underline{L}^* = \underline{v} \times \underline{p}$

Egy adott \hat{O} operátor: $\frac{d\hat{O}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}]$
 \hat{H}_0 mit Dirac-operátor

$$\hat{H}_0 = G_0 m + \sum_{j=1}^3 G_j (p_j - qA_j) + q\varphi$$

Ha $A=0$, akkor $[\hat{H}_0, \underline{L}] = 0$

DE most nem:

$[\hat{O}_0, L_z] = 0$ triviális, mert G_0 csak egy szám, L_z pedig deriválás

$$[u, x p_y - y p_x] = \underbrace{x[u, p_y]} + \underbrace{[u, x] p_y} - \underbrace{y[u, p_x]} - \underbrace{[u, y] p_x} =$$

$$= x \cdot i\hbar \frac{\partial u}{\partial y} - y \cdot i\hbar \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{mert } [p_i, \phi] = -i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial x_i}$$

$$= i\hbar (x \frac{\partial u}{\partial y} - y \frac{\partial u}{\partial x}) = i\hbar (\underline{v} \times \underline{L})_z = 0, \text{ mert ha } u \text{ gömbös, } \Rightarrow \nabla u \parallel \underline{v}$$

Ugyanakkor $[\frac{dL_z}{dt}, L_z] = 0$, de itt nem L_z van, hanem $G_j p_j$, tehát ami kell

$$\left[\sum_{j=1}^3 G_j p_j, L_z \right] = \sum_{j=1}^3 G_j [p_j, x p_y - y p_x] = -i\hbar (G_1 p_y - G_2 p_x)$$

$$x \underbrace{[p_y, p_y]} + \underbrace{[p_y, x] p_y} - y \underbrace{[p_x, p_x]} - \underbrace{[p_x, y] p_x} = -i\hbar p_y + i\hbar p_x$$

$\Rightarrow \frac{i}{\hbar} [H_0, L_z] = G_1 p_y - G_2 p_x \Rightarrow L_z$ NEM megmarad, tehát nem az az igazi impulzusmomentum.

\Rightarrow kell egyenlő számú megmaradás, ami tényleg megmarad.

Próbáljunk a Pauli-matrixokkal! mivel 4×4 -os mátrixok keresztes szorzata $\begin{pmatrix} \sigma_z & \\ & \sigma_z \end{pmatrix}$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \frac{i}{\hbar} \left[H_0, \begin{pmatrix} \sigma_z & \\ & \sigma_z \end{pmatrix} \right] = 0 \quad \text{mert } H_0 \text{ a valós számokból áll}$$

σ mindig az abszolút értékével.

De H_0 a megmaradást is megőrzi energiájában. Nézzük külön!

$$\left[G_0, \begin{pmatrix} \sigma_3 & \\ & \sigma_3 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_3 & \\ & \sigma_3 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sigma_3 & \\ & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\left[\sum_{j=1}^3 G_j p_j, \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \right] = \sum_{j=1}^3 \left[G_j, \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \right] p_j = \quad \text{und: } G_j = \begin{pmatrix} \sigma_j & \sigma_j \\ \sigma_j & \sigma_j \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} G_3 & 0 \\ 0 & G_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$= \begin{pmatrix} G_1 & 0 \\ 0 & G_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} p_1 + \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 & 0 \\ 0 & G_1 \end{pmatrix} p_1 + \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_2 & 0 \\ 0 & G_2 \end{pmatrix} p_2 + \begin{pmatrix} G_2 & 0 \\ 0 & G_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} p_2$$

$$= \begin{pmatrix} [G_1, \sigma_3] & 0 \\ 0 & [G_1, \sigma_3] \end{pmatrix} p_1 + \begin{pmatrix} [G_2, \sigma_3] & 0 \\ 0 & [G_2, \sigma_3] \end{pmatrix} p_2 = -2i \begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} p_1 + 2i \begin{pmatrix} \sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} p_2 =$$

$$= -2i(G_2 p_1 - G_1 p_2)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \frac{2}{\hbar} (G_2 p_1 - G_1 p_2)$$

Er $a = \frac{2}{\hbar}$ - nur ein a L_z kommutiert.

$$\text{Es gilt } \frac{d}{dt} \left(L_z + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \right) = 0$$

Er unter festem magnet. verjüng es an
immer konstante bleibt.

HF: exakt a Teilkomponente.

ATMOL

8. febr (11.13.)

Megnyitva a kft a nagy ω ra e^- kint

lehet jövevény kell:

$$1) \frac{1}{2m + \epsilon' - qU} \quad (-q\hbar \underline{E} \cdot \text{nat } \underline{A}_n)$$

\underline{A}_n : A nagy tere

$$2) \frac{q\hbar}{(2m + \epsilon' - qU)^2} \underline{\Omega} \left(\text{grad } U \times (-q) \underline{A}_n \right)$$

Adatok: $c=1$, $q=-e$, $e\hbar = \frac{\epsilon e^2}{r}$, $\epsilon' \ll m$

Az 1) a dipól-dipólé kölcsönhatás Laplacei fel, a 2) kint a kft a nagy ω ra e^- kint

DE a Coulomb-törv $\propto 0$ -ban ∞ -ba tart, ezért meghagyhatunk.

Élethetetlenek ugyan nagy ω ra, mi v nagyobb energiájú és nagyobb: $\frac{e^2}{r_0} = m \Rightarrow r_0 = \frac{e^2}{m} \approx 10^{-10} \text{ m}$

A \underline{A}_n dipólus nagysága: $\underline{A}_n = \frac{1}{r_0} \underline{k}_n \times \underline{v}$

Kibontás, egy

$$\frac{1}{2m + \frac{\epsilon e^2}{r}} = \frac{1}{2m} \frac{2r}{2r + \epsilon v_0}$$

$$1) \frac{2r}{2r + \epsilon v_0} \underbrace{\frac{2\epsilon\hbar}{2m} \frac{1}{r}}_{\frac{K_0}{m}} \cdot \text{nat} \left(\frac{1}{r_0} \underline{k}_n \times \underline{v} \right) = \frac{2r}{2r + \epsilon v_0} \left(\frac{K_0 \underline{k}_n}{r_0} - \frac{(K_0 \underline{v})(\underline{k}_n \underline{v})}{r_0} \right)$$

$$2) \frac{1}{(2m + \frac{\epsilon e^2}{r})^2} = \frac{1}{(2m)^2} \left(\frac{2r}{2r + \epsilon v_0} \right)^2$$

Mivel $(\underline{a} \times (\underline{b} \times \underline{c})) = \underline{b}(\underline{a} \cdot \underline{c}) - \underline{c}(\underline{a} \cdot \underline{b})$

$$- \frac{1}{2} \left(\frac{2r}{2r + \epsilon v_0} \right)^2 \frac{\epsilon v_0}{r} \left(\frac{K_0 \underline{k}_n}{r_0} - \frac{(K_0 \underline{v})(\underline{k}_n \underline{v})}{r_0} \right)$$

ez hasonló a dipól-dipólé kölcsönhatás a 1. törv elött más 3. törv.

Mivel r_0 kicsi, ezért $\frac{2r}{2r + \epsilon v_0} \approx 1$

DE a 2) elött van egy $\frac{v_0}{r}$ tényező, ez mivel a talán más 1) és 2) esetén hasonló, ezért 2) \ll 1). \Rightarrow elhanyagolható, ha $r > r_0$

De mi van, ha ω nagy e^- kint a kft? Ebben van szerepe a HF kölcsönhatásnak (dipólum)

$$\langle \psi | K_{HF} | \psi \rangle = |\psi(0)|^2 \int_0^\infty r^2 dr d\Omega K_{HF}$$

↑ ez volt az integrált analízis először, akkor az r^{-d} tagok is végesen lesznek.

$$\int \frac{1}{r} (k_e k_n) \frac{1}{r} (k_n k_e) d\Omega = \frac{4\pi}{5} (k_e k_n)$$

teljes $\frac{2r}{2r+zv_0} \frac{1}{r^3} \left(\frac{k_e k_n - 3 \frac{(k_e k_n)(k_n k_e)}{r^2}}{r^2} \right)$

↓
 $\frac{4\pi}{5} (k_e k_n)$ az a 3 miatt mielőtt kijött a másik tagot.

Teljes és tömegközéppont szerinti normál:

$$x = \frac{k}{zv_0}$$

$$\frac{1}{2} \frac{8\pi}{5} (k_e k_n) \int_0^\infty dr \left(\frac{2r}{2r+zv_0} \right)^2 \frac{zv_0}{r} \frac{1}{r^3} r^2 = \dots = \frac{4\pi}{5} (k_e k_n) \int_0^\infty dx \frac{1}{(1+2x)^2} =$$

↑
szelvéstől

$$= \frac{8\pi}{5} (k_e k_n)$$

↑
Fermi-kontakt kH

Dein: $\langle \psi | K_{HF} | \psi \rangle = |\psi(0)|^2 \frac{8\pi}{5} (k_e k_n) = \langle \psi | \frac{8\pi}{5} k_e k_n \delta(\underline{k}) | \psi \rangle$

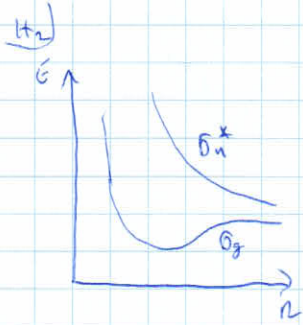
↑
 ez a hipotézis kH csúszási négyzet.

A legyártás után az H-típusú pályák vannak. A p, d, f pályák esetén $\psi(r) \sim r^e$

⇒ ezekkel mindig kikérjük a pályákat, csak az s-alkatrészeknél

teljes $k_{HF} \sim \underline{I-S}$ (nagyra és az e^{-2r})

ATMOL
9. tyžň (11.27.)



$$\begin{aligned}
 & - \sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2) \quad \uparrow \Sigma_g \\
 & - \sigma_g(1) \sigma_u^*(2) = \begin{cases} \sigma_g(1) \sigma_u^*(2) - \sigma_g(2) \sigma_u^*(1) & \uparrow \Sigma_u \\ \sigma_g(1) \sigma_u^*(2) + \sigma_g(2) \sigma_u^*(1) & \uparrow \Sigma_g \end{cases} \\
 & - \sigma_g(1) \sigma_g(2) \quad \uparrow \Sigma_g
 \end{aligned}$$

Hoggy lefelénk társul a MO-módszer? Ngy. hoggy szelst a Σ -két kerfű, de csak az egyenes szimmetriájú, tehát a két $\uparrow \Sigma_g$ állapotot

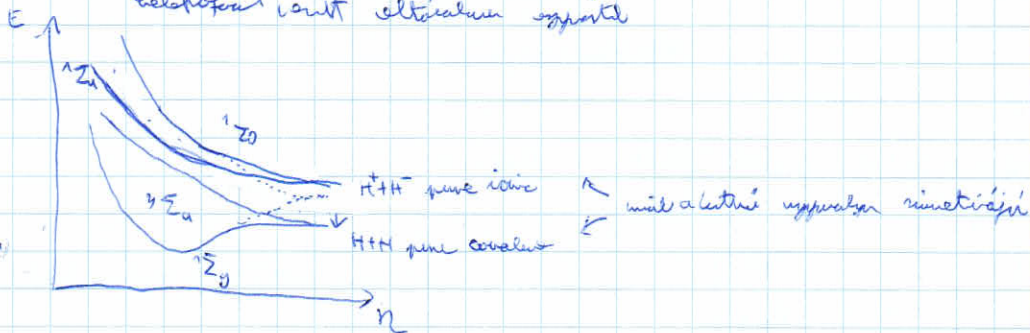
$$\sigma_g(1) \sigma_g(2) = [\psi_a(1) + \psi_b(2)] [\psi_a(2) + \psi_b(1)] = \underbrace{\psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2)}_{\psi_{\text{ioniz}}} + \underbrace{\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)}_{\psi_{\text{kov.}}(1,2)}$$

$$\sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2) = [-] [-] = \psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2) - (\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2))$$

$$\text{A mála for: } \sigma_g(1) \sigma_g(2) - \sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2) = (1+\delta) \psi_{\text{ion}}(1,2) + (1-\delta) \psi_{\text{kov.}}$$

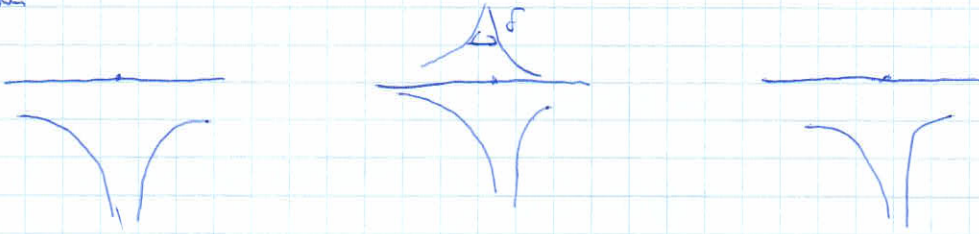
az u. a. mit az improbed VB-módszer.

$R \rightarrow \infty$ esetén a σ_g, σ_u és σ_u^*, σ_g szimmetrikus E -jú lesz, de a Coulomb-kötés kölcsönös közt eltérően szimmetrikus



ZH Geleddat

① Hain

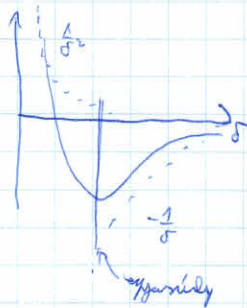


~~$E_{kin}(r)$~~

$E_{pot}(r) \sim \frac{1}{r}$ ← unendlich negativ

$E_{kin}(r) \sim p^2$ mit $\delta p \cdot \delta x \approx h \Rightarrow \delta p \sim \frac{1}{\delta} \Rightarrow E_{kin}(r) \sim \frac{1}{r^2}$

Aufgabe energie:



$\delta^* = \dots = 2 \bar{E}_{kin} = -E_{pot}$

②

$(\sum A_j G_j) (\sum B_k G_k)$

mit $G_j G_k = \delta_{jk} + i \sum \epsilon_{jka} \sigma_a$
 leicht zeigen in Fall

②

$[e_a(k_1) e_b(k_2) - e_b(k_1) e_a(k_2)] = \frac{\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2}{\sqrt{2}}$

Ergebnis:

e_a	1	2	e_b	1	2
e_b			e_a		

← wenn letzter ein konjugiert

③

N e.werte: $1s^2 2s^2 3p^3$

$(S) = 20$ Lehrsatz

Study, siehe Namen.

m_s	-1	0	1
$1/2$.	.	.
$-1/2$			

Aufgabe mit $1/2 - 3/2$ muss relativ

$4S_{3/2}$

$2P_{3/2}, 2D_{3/2}$

$4x \downarrow \downarrow \downarrow = 14$

6 erst hierin
 in ab P Wert

anfangung: $2P_{1/2} \downarrow 2P_{3/2} \downarrow$
 $2x \quad 4x$

Auswahl aus: $4S_{3/2} < 2D_{3/2} < 2D_{5/2} < 2P_{1/2} < 2P_{3/2}$

ATMOL

10. győzel (12.02.)

Vízvártékú simetria:



két simetria tengely

1) vertikális C_2 simetria

x-re is

C_2 : függőleges, $\sigma_v(xz)$: vízvártékú

$C_2: \sigma_v(xz) \sigma_v(yz)$

Milyen típusú kötés van

σ_{1s} σ_{2s} σ_{2p}	simetria típusa	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
	σ_{1s}	σ_{1s}	σ_{1s}	σ_{1s}	σ_{1s}
	σ_{2s}	σ_{2s}	σ_{2s}	σ_{2s}	σ_{2s}
	σ_{2p_x}	σ_{2p_x}	$-\sigma_{2p_x}$	σ_{2p_x}	$-\sigma_{2p_x}$
	σ_{2p_y}	σ_{2p_y}	$-\sigma_{2p_y}$	$-\sigma_{2p_y}$	σ_{2p_y}
	σ_{2p_z}	σ_{2p_z}	σ_{2p_z}	σ_{2p_z}	σ_{2p_z}
	$H 1s_A$	$H 1s_A$	$H 1s_B$	$H 1s_B$	$H 1s_A$
	$H 1s_B$	$H 1s_B$	$H 1s_A$	$H 1s_A$	$H 1s_B$

Milyen típusú kötés van:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
	1	1	1	1

$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

m

$H 1s_A$ & $H 1s_B$ kombinációi:

$H 1s_A + H 1s_B \rightarrow A_1$

$H 1s_A - H 1s_B \rightarrow B_2$

Állítás: valósaként is meg lehet jelölni a simetria típusokat a kötések kombinációival

A költés az atomok közötti kötés:

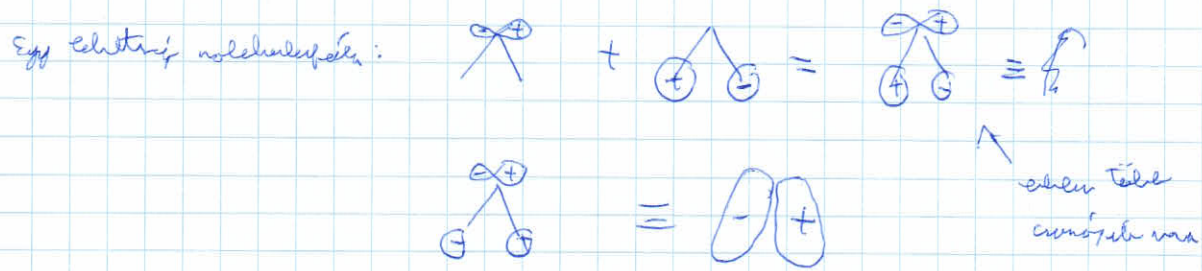
$$A_1 = 01s \quad 02s \quad 02p_x \quad H1s_A + H1s_B$$

$$B_1 = 02p_x$$

$$B_2 = 02p_y, H1s_A - H1s_B$$

\Rightarrow $02p_x$ valószínűleg az első kombináció

$01s$ alacsonyabb energiájú, így az első kombináció



másik:

