

Bevis: Anta to fermioner uten innbyrdes v.v., dvs

(112)

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

Da er produktform $\Psi(1,2) = \Psi_i(1) \cdot \Psi_j(2)$ løsning av

$$\hat{H}(1,2) \Psi(1,2) = E \Psi(1,2)$$

med $\hat{H}(1)\Psi_i(1) = E_i \Psi_i(1)$ og $\hat{H}(2)\Psi_j(2) = E_j \Psi_j(2)$; $E = E_i + E_j$

Her er $\Psi_i(n) =$ enpartikkeltilstand nr i for partikkel nr n

$$(i=1,2,3,\dots; n=1,2)$$

Men generelt er

$$\Psi_i(1) \cdot \Psi_j(2) \neq -\Psi_i(2) \Psi_j(1) \text{ slik at } \Psi(1,2) \neq -\Psi(2,1)$$

dvs ikke antisymmetrisk.

Løser dette ved å bruke lineærkombinasjonen

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(1) \Psi_j(2) - \Psi_i(2) \Psi_j(1) \}$$

slik at

$$\Psi_A(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(2) \Psi_j(1) - \Psi_i(1) \Psi_j(2) \} = -\Psi_A(1,2)$$

dvs antisymm. ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$, OK!

Anta nå at de to fermionene er i samme enpartikkeltilstand, dvs

$$\Psi_i = \Psi_j$$

Da er

$$\Psi_A(1,2) = 0 \quad \text{ged}$$

For to bosoner:

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(1) \Psi_j(2) + \Psi_i(2) \Psi_j(1) \} = \Psi_S(2,1)$$

som oppfyller symmetrikravet ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$ av to bosoner.

Med N fermioner kan vi skrive $\Psi_A(1, 2, \dots, N)$

(113)

som en determinant:

$$N=2: \Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_j(1) & \psi_j(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1) \}$$

OK!

Generelt (J. C. Slater, 1929):

$$\Psi_A(1, 2, 3, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- Ombytte av koordinater for to fermioner, f.eks. $1 \leftrightarrow 2$, tilsværer ombytte av to kolonner \Rightarrow Fortegnsskifte
 $\Rightarrow \Psi_A(1, 2, \dots, N) = -\Psi_A(2, 1, \dots, N)$; OK (Antisymm. kravet)
- Hvis to av de N enpartikkeltilstandene er identiske, f.eks. $\psi_1 = \psi_2$, er to rader identiske
 $\Rightarrow \Psi_A = 0$; OK (Pauliprinsippet)
- $1/\sqrt{N!}$ gir normert $\Psi_A(1, 2, \dots, N)$ hvis enpart. tilst. $\psi_j(n)$ er normerte
- Hver enpart. tilst. $\psi_j(n)$ avhenger av romlige koord. \vec{r}_n og spinnkoord. s_n :

$$\psi_j(n) = \phi_j(\vec{r}_n) \cdot \chi_{m_s}(s_n)$$

romlig orbital

spinnfunksjon
($s_n = 1/2$; $m_s = \pm 1/2$)

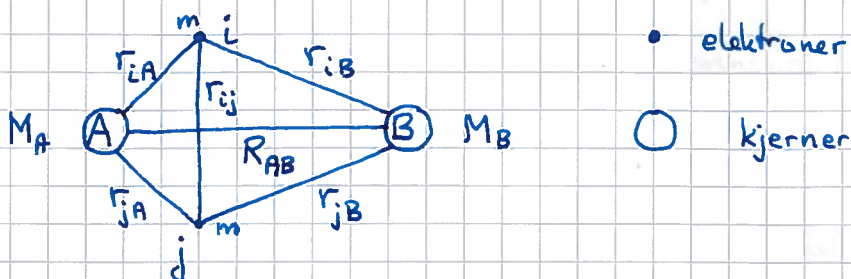
\Rightarrow Inntil 2 elektroner i hver tilstand ψ_j

MOLEKYL FYSIKK

(114)

- Les tillegg 6 om "Atomer og molekyler" på egen hånd.

TUSL for et molekyl:



$$H \Psi = E \Psi ; \quad H = K + V$$

$$K = \sum_i K_i + \sum_A K_A = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$$

$$V = \sum_{i,j} V_{ij} + \sum_{A < B} V_{AB} + \sum_{iA} V_{iA} + V_{\text{ext}}$$

$$V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad V_{AB} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}, \quad V_{iA} = -\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

V_{ext} = eksternt potensial (f.eks. pga et ytre felt \vec{E})

Z_A = atomnr. til atom A

Løsning av TUSL betyr å finne energieigenverdiene E_n og de tilhørende mangepartikkeltilstandene

$$\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, m_{s1}, m_{s2}, \dots)$$

↑
elektron-
koord.

↑
kjerne-
koord.

↑
spinn koord. ($m_s = \pm 1/2$)

Grundtilstanden (GS): Ψ som minimerer E

(115)

$$\Rightarrow E_{GS} = \min_{\{\Psi\}} E = \min_{\{\Psi\}} \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

($d\tau$ repr. samtlige romlige koord. og spinnkoord.)

Analogt til at $f_{\min}(x)$ finnes fra $df/dx = 0$

kan E_{GS} finnes fra et variasjonsprinsipp,

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau \right\} = 0$$

funksjonal-
derivert

en funksjonal: funksjon av funksjonen Ψ

Eksakte løsninger ikke mulig å finne; approsimasjoner trengs.

Born-Oppenheimer - tilnærmingen

$M_A \gg m \Rightarrow U_A \ll U_e \Rightarrow$ vi antar kjernene i ro

$\Rightarrow \vec{R}_A$ blir tidsuavhengige parametre i TUSL

$$\Rightarrow K \approx \sum_i K_i ; \sum_A K_A \approx 0$$

$$V = \underbrace{\sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{iA} V_{iA}}_{\text{avhengig av } \vec{r}_i} + \underbrace{\sum_{A < B} V_{AB} + V_{\text{ext}}}_{= \tilde{V}_{\text{ext}} ; \text{ uavh. av elektronkoordinatene } \vec{r}_i}$$

$$\Rightarrow \Psi = \Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots}_{\text{variable}} ; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{parametre}})$$

Vi antar videre at H ikke avhenger av elektronenes spinn.

Elektronspinn blir da en "triviell faktor" 2 for antall n ulike tilstander.

Ikke-vekselvirkende elektroner; $V_{ij} = 0$

(116)

$$H = \sum_i h_i + \tilde{V}_{\text{ext}} \quad ; \quad h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A V_{iA}$$

$$\Rightarrow \sum_i h_i \Psi = (E - \tilde{V}_{\text{ext}}) \Psi = \tilde{E} \Psi$$

Separabelt problem:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N)$$

$$h_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Antisymmetrikkrav og Pauliprinsipp kan ivaretas ved å lage en Slater-determinant i stedet for en enkel produktløsning.

Hartree-tilnærmelsen

Antar uavhengige elektroner i et effektivt potensial fra de $N-1$ øvrige elektronene:

Elektron j i posisjon \vec{r}_j har ladning $-e$ og vekselvirker med elektron i , som beskrives med sanns.tettheten

$|\psi_i(\vec{r}_i)|^2$, dvs ladningstettheten $-e \cdot |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$, dvs ladningen $dq_i = -e |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot d^3r_i$ i volumenelementet d^3r_i

$$\Rightarrow dV_H^i(\vec{r}_j) = \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad ; \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

\Rightarrow Elektron nr j føler et totalt Hartree-potensial

$$V_H(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jA}}$$

\Rightarrow TUSL for elektron j blir

$$h_j \psi_j(\vec{r}_j) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}_j) \quad ; \quad h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_H(\vec{r}_j)$$

Dvs, vi har N koblete ikke-lineære integro-differensialligninger (ingen spøk!); Løses iterativt :

1. "Gjett" et startpotensial $V_H^{(0)}$
2. Løs de N ligningene med $V_H^{(0)}$. Gir $\{\epsilon_j\}^{(0)}$ og $\{\psi_j\}^{(0)}$
3. Beregn $V_H^{(1)}$ fra $\{\psi_j\}^{(0)}$ som tilsværer de N laveste energieigenverdiene $\epsilon_1^{(0)}, \epsilon_2^{(0)}, \dots, \epsilon_N^{(0)}$
- 2'. Løs de N lign. med $V_H^{(1)}$. Gir $\{\epsilon_j\}^{(1)}$ og $\{\psi_j\}^{(1)}$
- 3'. Beregn $V_H^{(2)}$ fra $\{\psi_j\}^{(1)}$ osv....

inntil selvkonsistens : $\{\psi_j\}^{(n)} \approx \{\psi_j\}^{(n-1)}$

Kalles "method of Self-Consistent Field"; derav betegnelsen SCF. CPU-tiden skalerer med "systemstørrelsen" (antall elektroner N) omtrent som N^3 i Hartree-metoden.

Hartree-Fock - tilnærmelsen

Her bygges antisymmetrikravet (og Pauliprinsippet) inn i Hartree-metoden ved å minimere energien mhp

Slater-determinanter, dvs

$$E_{GS}^{HF} = \min_{\{\Psi_{HF}\}} \int \Psi_{HF}^* H \Psi_{HF} d\tau$$

med

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Dette gir litt andre ligninger for enpartikkeltilstandene $\psi_i(\vec{r}, m_s)$ enn i Hartree-metoden, men disse løses iterativt, på samme måte som i Hartree-metoden.

CPU-tida øker ca som N^4 .

Andre metoder

- Ψ_{HF} er generelt ikke en eksakt løsning av problemet.
Tilstander med lavere energi enn $E_{\text{GS}}^{\text{HF}}$ kan f.eks. finnes ved å minimere energien mhp en lineær-kombinasjon av flere Slater-determinanter.
Dette gir enda "tyngre" beregninger....
- En effektiv metode som brukes mye i praksis er såkalt tetthetsfunksjonalteori (DFT, Density Functional Theory).
Skrives da $E = E[n(\vec{r})]$, dvs energien som en funksjonal av partikkeltettheten $n(\vec{r})$.
DFT er ofte mer nøyaktig enn Hartree-Fock-beregninger, og raskere (CPU-tid $\sim N^3$, som i Hartree-metoden).

Totalt spinn

Vi ser her kun på systemer med et partall elektroner.

Vi antar at \checkmark grunntilstanden inngir to og to elektroner i hver okkuperte molekylorbital. Totalt spinn blir dermed $S=0$.

Hvis antall elektroner er et oddetall, er det ikke mulig å oppnå null totalspinn. Da blir typisk $S=1/2$, med to muligheter for z-komponenten, $S_z = \hbar/2$ eller $S_z = -\hbar/2$.

Med $S=0$ er selvsagt også $S_z = 0$.

Da kaller vi tilstanden en singlett.

Med $S=1/2$ har vi en dublett.

LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals

(119)

$$\text{Molekyl} = \sum \text{Atomer}$$

⇒ Ikke unimelig å prøve med

$$\text{Molekyltilstand} = \sum \text{Atomtilstander}$$

Vi kjenner tilstandene for elektronet i H-atomet

⇒ Ikke unimelig å prøve "atomtilstander" som ligner på de kjente bølgefunksjonene for H-atomet.

$$\text{Vi prøver: } \psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (i=1, 2, \dots)$$

med

ψ_i = molekylorbital (MO) nr i

ϕ_{μ} = atomorbital (evt. basisfunksjon) nr μ

$c_{\mu i}$ = MO-koeffisienter; angir i hvilken grad basisfunksjon ϕ_{μ} bidrar til MO ψ_i

For hvert element som inngår i molekylet (H, He, Li, ...)

må vi velge et basissett $\{\phi_{\mu}\}$, bestående av et antall basisfunksjoner $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_K$.

Generelt vil større K gi større nøyaktighet: Flere basisfunksjoner gir større frihet til å lage bedre ψ_i .

Kostnad: Større $K \Rightarrow$ Tyngre numerisk jobb.

For et molekyl med $2N$ elektroner er nå GS fastlagt ved settet av MO-koeffisienter $\{c_{\mu i}\}$ ($\mu=1, 2, \dots, M$; $i=1, 2, \dots, N$) som gir laveste totalenergi med 2 elektroner i hver MO $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$. (Der vi antar at GS er en singlett, med $S=0$.)