ΜΟΡΙΑ

ΓΕΝΙΚΑ

n e^- : $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$

m πυρήνες : $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m$

A.U. $\begin{cases} m_e = 1 \\ \hbar = 1 \\ e = 1 \end{cases}$

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_n)$$

3N-6 μεταβλητές

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

$$T_n = -\sum_{I=1}^{m} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$$

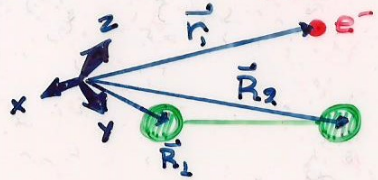
$$T_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{nn} = \sum_{I=1}^{m} \sum_{J<I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{m} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|}$$

H_2^+



$$\Psi = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1)$$

$$T_n = -\frac{1}{2M_H} \nabla_1^2 - \frac{1}{2M_H} \nabla_2^2$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \nabla_1^2$$

$$V_{ee} = \varnothing$$

$$V_{nn} = \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$$

$$V_{en} = -\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|}$$

1927 Born Oppenhimer Approximation - Αδιαβατική Προσέγγιση

$m_n / m_e = 1836$ ⇝ διαχωρισμός πυρηνικής - ηλεκτρονικής κίνησης

// θεωρώ τους πυρήνες ακίνητους // σφάλμα $< 1‰$ *

1. $H_e = H - T_n = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$: $V_{nn} =$ σταθ., $V_{en} = f(i)$

2. $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \rightarrow \psi_i^e(\vec{r}_i ; \vec{R}_J)$

3. $\boxed{H_e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e}$ εξ. για τα e → ηλεκτρονικές ενέργειες : E_i^e ; ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις ψ_i^e

* για μία ορισμένη διάταξη πυρήνων * $E_i^e = E_i^e(\vec{R}_I)$

4. $H\Psi = E\Psi$: $H = H_e + T_n$, $\Psi = \psi_i^e \cdot \psi_j^n$

$\Rightarrow (H_e + T_n)\psi_i^e \psi_j^n = E \psi_i^e \psi_j^n \Rightarrow$

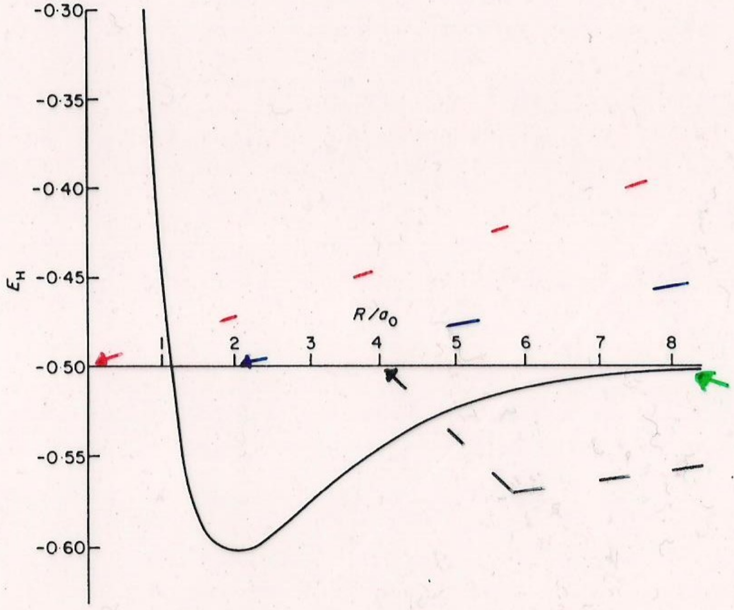
$H_e \psi_i^e \psi_j^n + T_n \psi_i^e \psi_j^n = E \psi_i^e \psi_j^n \Rightarrow$

$E_i^e \psi_i^e \psi_j^n + \psi_i^e T_n \psi_j^n = E \psi_i^e \psi_j^n \Rightarrow$

$\boxed{(T_n + E_i^e)\psi_j^n = E \psi_j^n}$ ⇝ $H_n = T_n + E_i^e$ ← δυναμική ενέργεια που καθορίζει την κίνηση των πυρήνων εξαρτώνται από το σπίν των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Οι τελεστές της κινητικής ενέργειας είναι διαφορικοί τελεστές, όπως ορίζονται στην εξίσωση (2.21), και οι όροι της δυναμικής ενέργειας είναι οι ίδιοι όπως και στην Κλασική Μηχανική. Για παράδειγμα, η άπωση μεταξύ όλων των ζευγών των ηλεκτρονίων, V_{ee}, σε ατομικές μονάδες γράφεται

$$V_{ee} = \sum_{i,j>i} (r_{ij})^{-1}, \tag{5.2}$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j.



Σχήμα 5.1 Η ηλεκτρονική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του H_2^+ ως συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης.

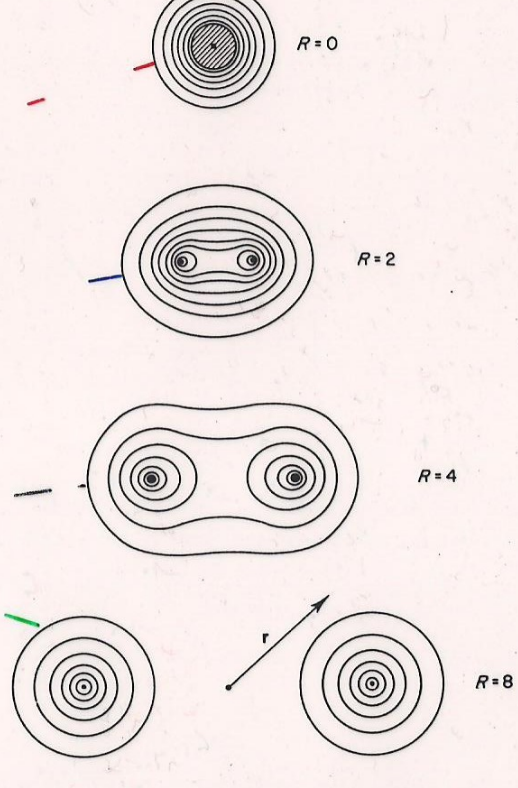
Αν ο όρος της κινητικής ενέργειας των πυρήνων αφαιρεθεί από την εξίσωση (5.1), η υπόλοιπη σχέση περιγράφει την Χαμιλτονιανή για στάσιμους πυρήνες η οποία καλείται *ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή* $\mathcal{H}_e$,

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H} - T_n. \tag{5.3}$$

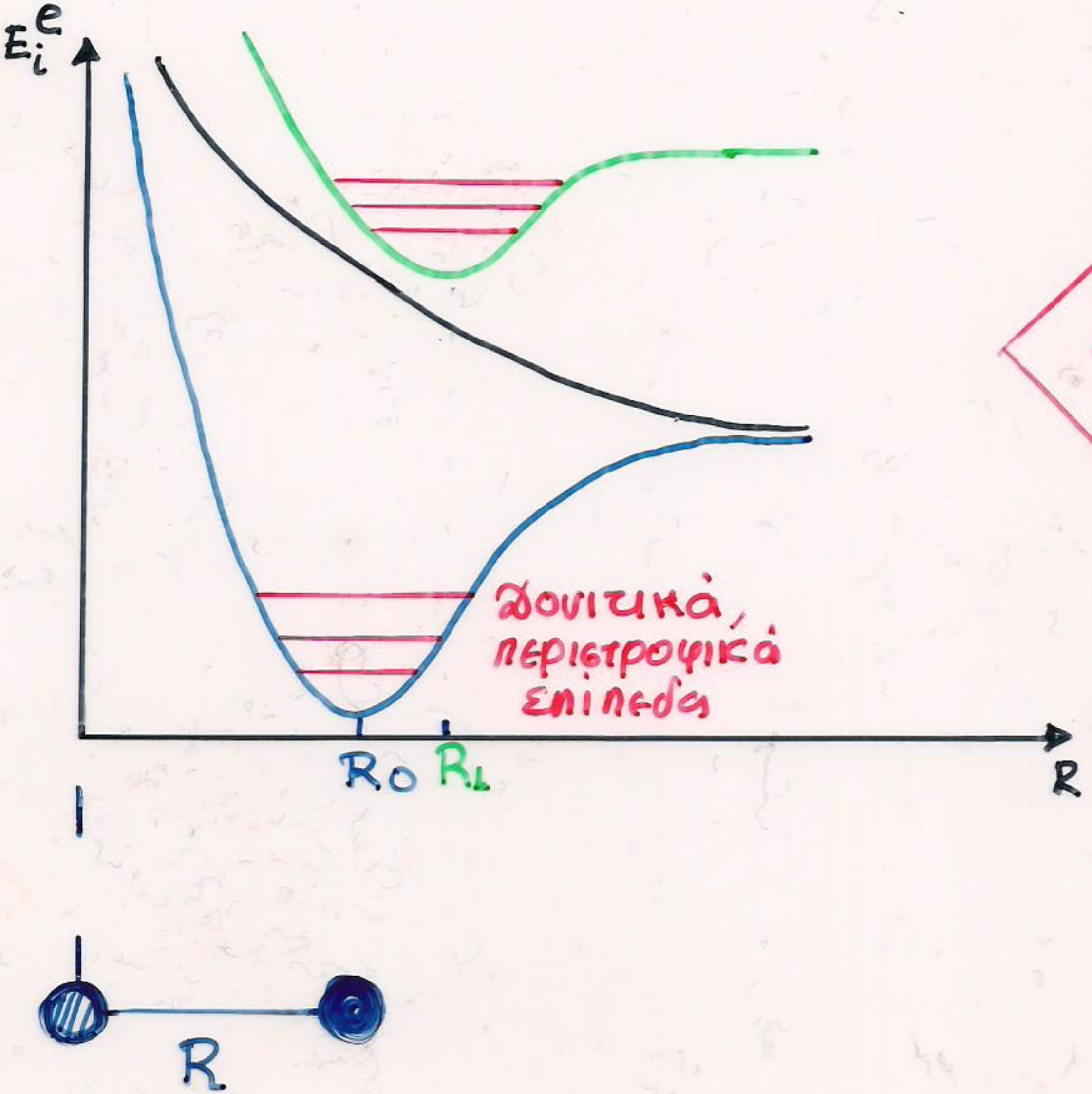
$\mathcal{H}_e$ είναι μια συνάρτηση που εξαρτάται από τις θέσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων - το δυναμικό V_{en} εξαρτάται και από τα δύο - αλλά, εξίσωσης του Schrödinger

$$\mathcal{H}_e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e, \tag{5.4}$$

δίνουν τις ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις, ψ_i^e, και τις ηλεκτρονικές ενέργειες, E_i^e, που είναι χαρακτηριστικές μιας ορισμένης διάταξης των πυρήνων.



Σχήμα 5.2 Ισοϋψείς καμπύλες της κυματοσυνάρτησης της θεμελιώδους κατάστασης του H_2^+, $\psi_0(r)$, για διάφορες τιμές της διαπυρηνικής απόστασης, R/α_0. Η εξωτερική καμπύλη ισούται με 0,05 και οι καμπύλες αυξάνουν με βήμα ίσο προς 0,05 με κατεύθυνση προς τον πυρήνα. Για $R = 0$, οι καμπύλες είναι πολύ κοντά στην εσωτερική περιοχή και δεν μπορούν να διακριθούν.



Δυναμικές Ενεργιακές Επιφάνειες

Ab-initio υπολογισμοί

'Some things are easy, they are only hard to do' , A. Einstein

- Θεωρία Πολυηλεκτρονιακών συστημάτων

χρονοανεξάρτητη
μη σχετικιστική
εξ.Schrondinger

$$H\Psi(r_i, R_j) = E\Psi(r_i, R_j)$$

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \longrightarrow \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

- Αδιαβατική Προσέγγιση (Born Openhimer Approximation)

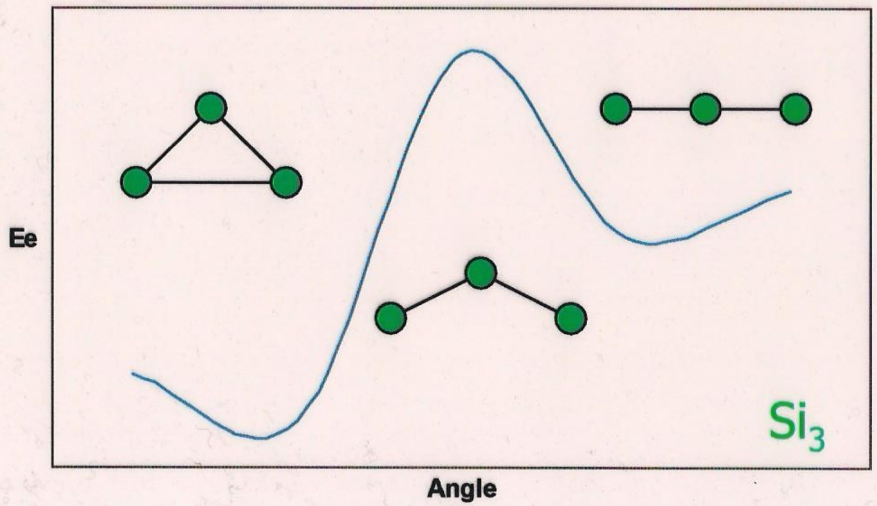
(Η μάζα του ηλεκτρονίου είναι 1836 φορές ελαφρότερη από την μάζα του πρωτονίου)

ισομερισμός

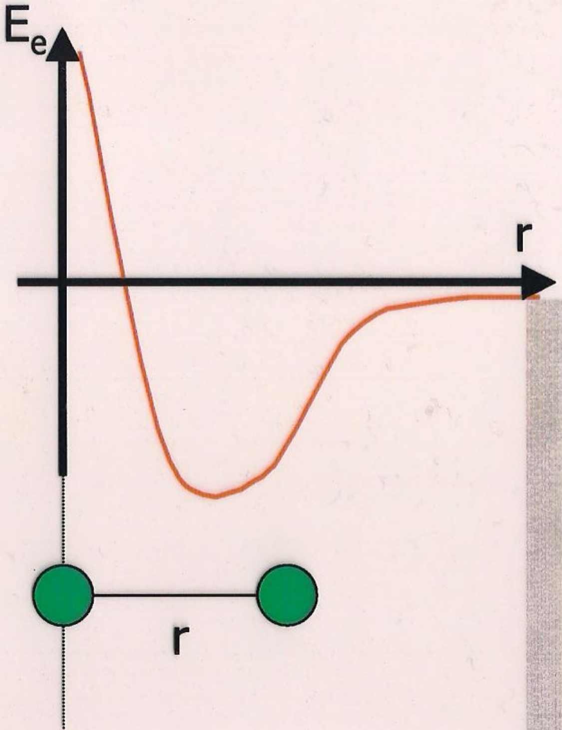
$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad , \; \Psi_e = (r_i ; R_j)$$

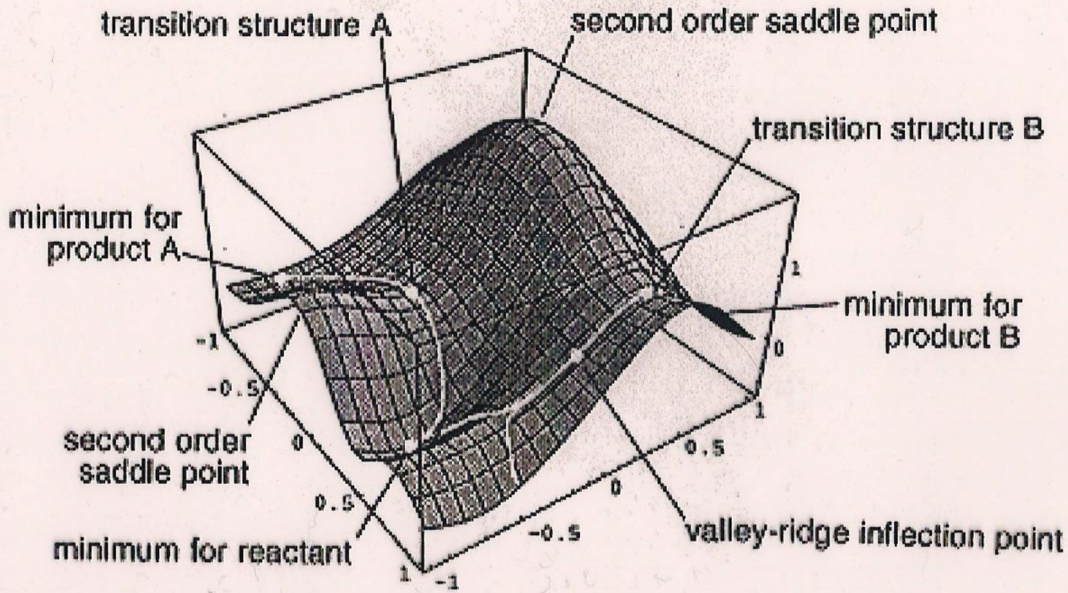
$$e: \quad H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \; , \; H_e = H - T_n$$

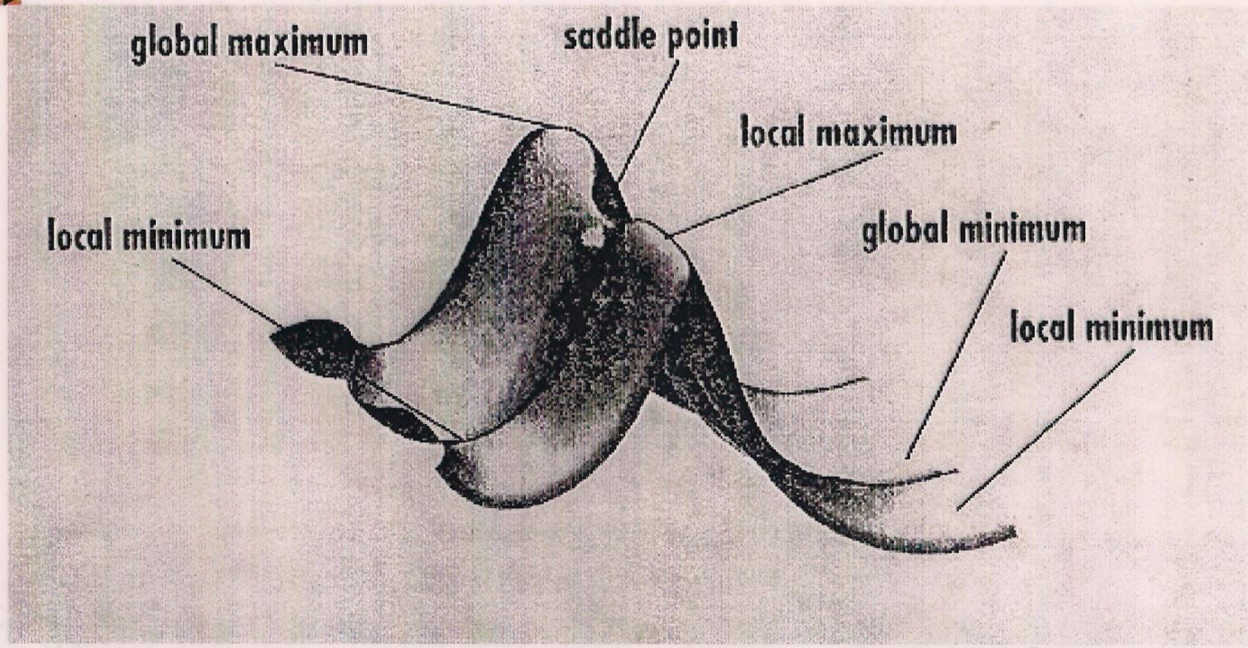
$$n: \quad (T_n + E_e)\Psi_n = E_n \Psi_n$$



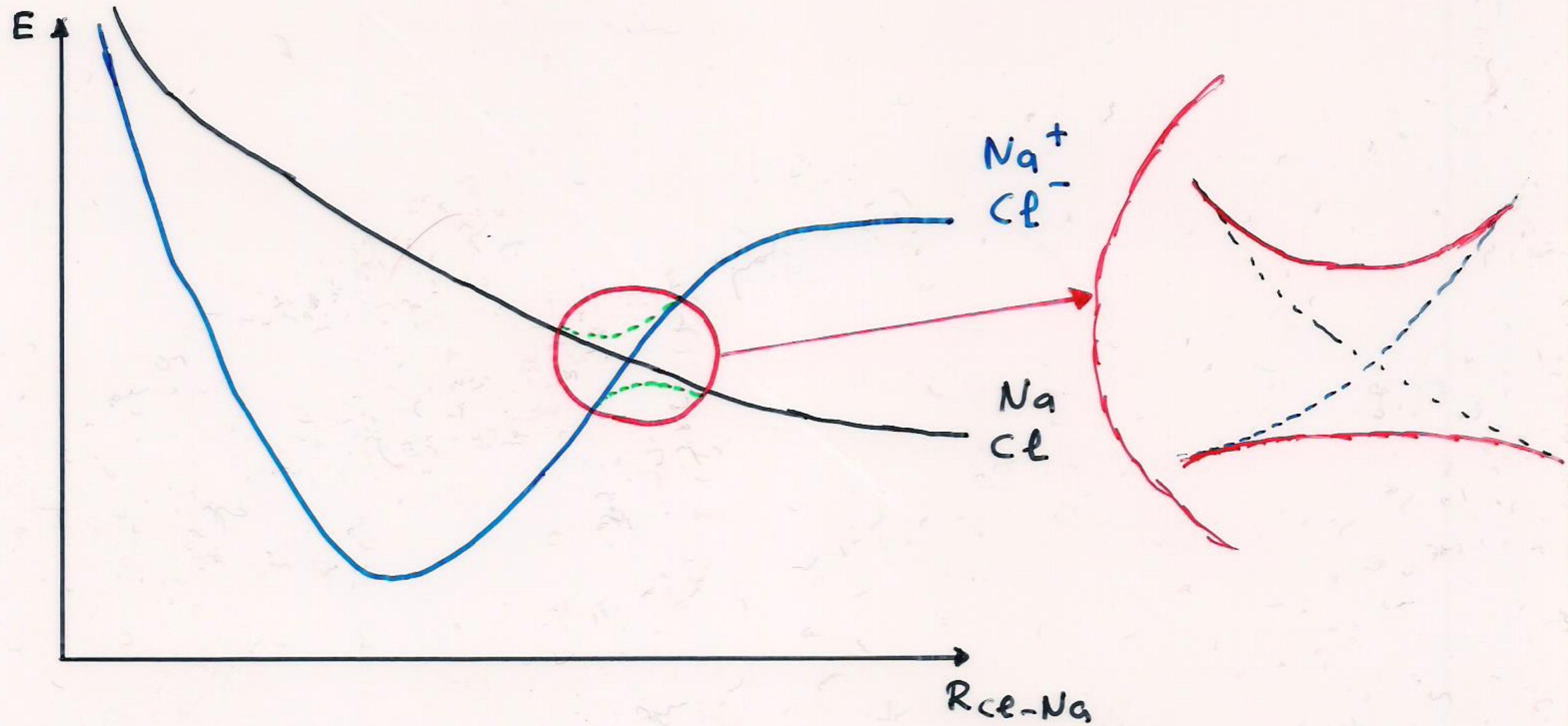
Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας







(*) Παράδειγμα Cl-Na $\qquad$ Διαβατικές Καμπύλες



Παράδειγμα $A + B \xrightarrow{+Q} \Gamma + \Delta$