

Atomok és molekulák elektronszerkezete

Szabad atomok és molekulák Schrödinger egyenlete

Tekintsünk egy kvantummechanikai rendszert amely N_n magból és N_e elektrontól áll. Koordinátáikat jelölje rendre \mathbf{R}_a , $a = 1, \dots, N_n$ és \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N_e$. Külső erők hiányában a rendszer nem-relativisztikus Hamilton operátora

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}^B, \quad (1)$$

\hat{T}_e az elektron kinetikai energia:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad (2)$$

m az elektron tömeg, \mathbf{p}_i az i -edik elektron impulzus operátora. Az utolsó kifejezést az elektron kinetikai energia koordináta reprezentációs alakja.

\hat{T}_n a magok kinetia energia operátora

$$\hat{T}_n = \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a}, \quad (3)$$

m_a az a -edik mag tömege, \mathbf{p}_a az a -edik atommag impulzus operátora..

\hat{V}^B a rendszer részecskéi közötti kölcsönhatás operátora

$$\hat{V}^B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a < b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (4)$$

Atomi egységek

Az imént felírt Hamilton operátorban számos konstans szerepel. Az írásmód egyszerűsítése miatt bevezetjük az ú.n. atomi egységeket, amelyeket úgy definiálunk, hogy a Hamilton operátorban szereplő $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, \hbar , m konstansok mérőszáma 1 legyen. Ebben a mértékegység rendszerben a hosszúság egysége a bohr

$$1\text{bohr} = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177249 \times 10^{-10}\text{méter}, \quad (5)$$

az energia egysége

$$1\text{hartree} = \frac{e^2}{a_0^2} = 27.2113961 \text{ eV} = 4.3597482 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad (6)$$

ahol a_0 az ú.n. Bohr sugár ($a_0 = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{ m}$).

A tömeg egysége az elektron tömege

$$1 \text{ atomi tömegegység} = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

A Hamilton operátor atomi egységekben

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a} + \sum_{i < j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a < b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (7)$$

Az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása

Tudjuk, hogy a kvantummechanikai sokrészecske probléma - a klasszikus mechanikaihoz hasonlóan- néhány egyszerű esettől eltekintve nem megoldható. Az atomi és molekuláris rendszerek kvantummechanikai leírása ezért közelítő módszerek alkalmazását jelenti. Bonyolultabb rendszerek esetén azonban a közelítő módszerek alkalmazása is komoly nehézségekbe ütközik. Az első széleskörűen alkalmazott közelítés az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása. Ez a szétválasztás azon alapul, hogy a magok jóval lassabban mozognak a rájuk ható elektromágneses tér hatására mint az elektronok. Ennek az az oka, hogy a magok tömege három nagyságrenddel nagyobb mint az elektronoké (a proton tömege 1836-szorosa az elektron tömegének). A nagy tömegkülönbség azzal a következménnyel jár, hogy az elektronok nagyon gyorsan követik a magkonfiguráció változását. Az alábbiakban matematikai formába öntjük az iménti állításunkat.

Bontsuk a teljes Hamilton operátort két részre

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n,$$

ahol

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}^B$$

az ú.n. elektron Hamilton operátor. Célunk a teljes Hamilton operátor sajátérték problémájának

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (8)$$

közeliítő megoldása. \mathbf{R} az összes mag, \mathbf{r} az összes elektron koordinátáit jelöli. Oldjuk meg az elektron Hamilton operátor sajátérték problémáját egy tetszőleges, de rögzített magkonfigurációra

$$\hat{H}_e\Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_\lambda\Psi_\lambda(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Az így kapott állapotfüggvényben a magkoordináták paraméterként szerepelnek. A kapott állapotok bázist alkotnak a rögzített magok terében mozgó elektronok állapotterén, így a $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ állapot a tetszőleges rögzített \mathbf{R} magkonfiguráció esetében kifejezhető ezen a bázison:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (9)$$

Feltéve, hogy ezt a sorfejtést minden \mathbf{R} magkonfigurációra elvégezzük megkapjuk a magok mozgását leíró $\chi_\lambda(\mathbf{R})$ függvényeket és így a teljes hullámfüggvényt is. A $\chi_\lambda(\mathbf{R})$ meghatározásához helyettesítsük be a teljes hullámfüggvény iménti kifejtését (9) a teljes Hamilton operátor sajátérték egyenletébe (8)

$$\mathcal{E} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left\{ \hat{H}_e + \hat{T}_n \right\} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) =$$

$$\sum_{\lambda} \left\{ \hat{T}_n \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) E_{\lambda} \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} =$$

- A mag kinetikai energia operátora, amint azt már láttuk

$$\hat{T}_n = - \sum_a \frac{\nabla_a^2}{2m_a}$$

számoljuk ki a ∇_a^2 hatását a $\chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ szorzatra

$$\nabla_a^2 (\chi \Psi) = \nabla_a \nabla_a (\chi \Psi) = \nabla_a \{ (\nabla_a \chi) \Psi + \chi (\nabla_a \Psi) \} =$$

$$(\Delta_a \chi) \Psi + 2 (\nabla_a \chi) (\nabla_a \Psi) + \chi (\Delta_a \Psi)$$

Az iménti számolást folytatva

$$\mathcal{E} \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \left[- \sum_a \frac{1}{2m_a} (\Psi_{\lambda} \Delta_a \chi_{\lambda} + 2 (\nabla_a \chi_{\lambda}) (\nabla_a \Psi_{\lambda}) + \chi_{\lambda} (\Delta_a \Psi_{\lambda})) \right] +$$

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} \chi_{\lambda}(\mathbf{R}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Szorozzuk meg az egyenlet mindkét oldalát $\Psi_{\kappa}^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ -rel és integráljunk az elektron koordinátákra

$$\mathcal{E}\chi_\kappa = \sum_a -\frac{1}{2m_a}\Delta_a\chi_\kappa + E_\kappa\chi_\kappa + \sum_\lambda \underbrace{\left[\sum_a -\frac{1}{2m_a} \{2\langle\Psi_\kappa|\nabla_a|\Psi_\lambda\rangle\nabla_a + \langle\Psi_\kappa|\Delta_a|\Psi_\lambda\rangle\}}_{B_{\kappa\lambda}} \right] \chi_\lambda.$$

A kapcsos zárójellel jelölt tagokra bevezetjük a $B_{\kappa\lambda}$ elnevezést, amivel az

$$\mathcal{E}\chi_\kappa = \hat{T}_n\chi_\kappa + E_\kappa\chi_\kappa + \sum_\lambda B_{\kappa\lambda}\chi_\lambda \quad \kappa = 1, 2, \dots$$

egyenletrendszert kapjuk a magok állapotfüggvényére. Válasszuk külön a $\kappa = \lambda$ tagot a szummából

$$\mathcal{E}\chi_\kappa = \left(\hat{T}_n + E_\kappa + B_{\kappa\kappa}\right)\chi_\kappa + \sum_{\lambda, \lambda \neq \kappa} B_{\kappa\lambda}\chi_\lambda.$$

A jobb oldal utolsó tagja összezsugorolja a különböző magfüggvényekre vonatkozó egyenleteket. Ha ezt elhanyagoljuk akkor az egyenletrendszer nem lesz csatolt többé. Ez az ún. *adiabatikus közelítés*. A *Born-Oppenheimer közelítésben* a nem diagonális elemek mellett a B diagonális elemeit is elhanyagoljuk. Ebben a közelítésben a mag állapotokra az

$$\mathcal{E}\chi_\kappa(\mathbf{R}) = \left(\hat{T}_n + E_\kappa(\mathbf{R})\right)\chi_\kappa(\mathbf{R})$$

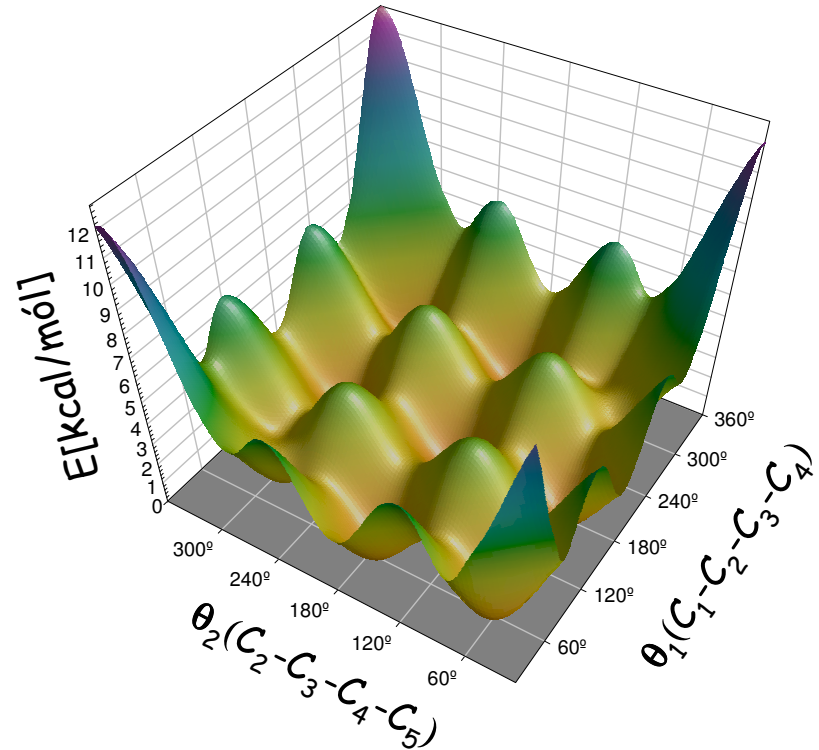
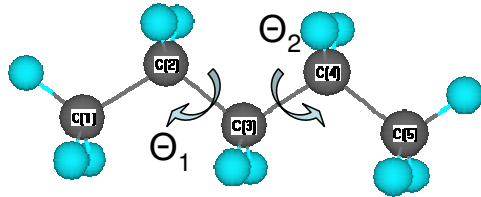
egyenletet kapjuk, amiben a magkoordináta függő elektron energia játssza a potenciális energia szerepét. A közelítés nem alkalmazható abban az esetben, ha a különböző elektronállapotok energia felületei ($E_\kappa(\mathbf{R})$) közel kerülnek vagy metszik egymást. A Born-Oppenheimer közelítést széleskörűen alkalmazzák a molekula rezgések, kémiai reakciók és az elektromágneses sugárzás által kiváltott molekula átalakulások kvantummechanikai tárgyalásában.

Megjegyzés

Az imént kapott magállapotok tartalmazzák a molekula tömegközéppontjának haladó mozgását valamint a molekula forgó mozgását is. A Born-Oppenheimer közelítés úgy is levezethető, hogy előbb a molekula haladó és forgó mozgását leválasztjuk megfelelő a molekulához rögzített koordináta rendszerre való áttéréssel.

Potenciális energia felület (PES)

- Potenciális energia felület- $E(R_1, \dots, R_N)$
- C_5H_{12}



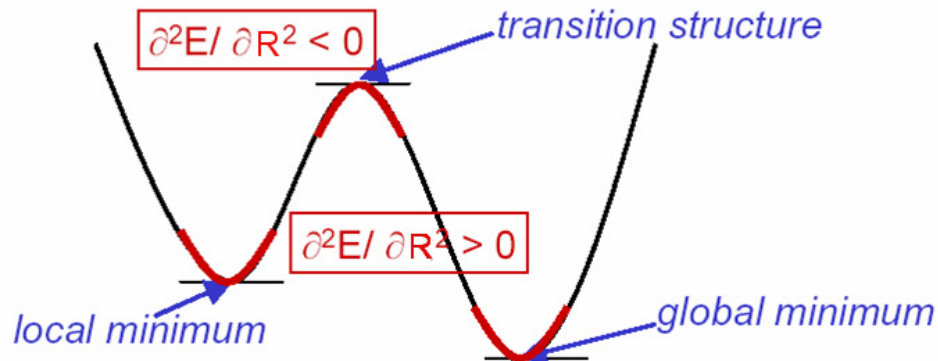
Potenciális energia felület (PES)

- A potenciális energiát az atomok helye határozza meg

- $E(R_1, \dots, R_N)$ hiperfelület

- Stacionárius pontok $\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0$ $\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} = \begin{cases} < 0 \quad \forall i, j : \text{max} \\ > 0 \quad \forall i, j : \text{min} \end{cases}$ Hessian

- Nyeregpont $\exists i, j : \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} < 0$



Átmeneti állapot, reakció út

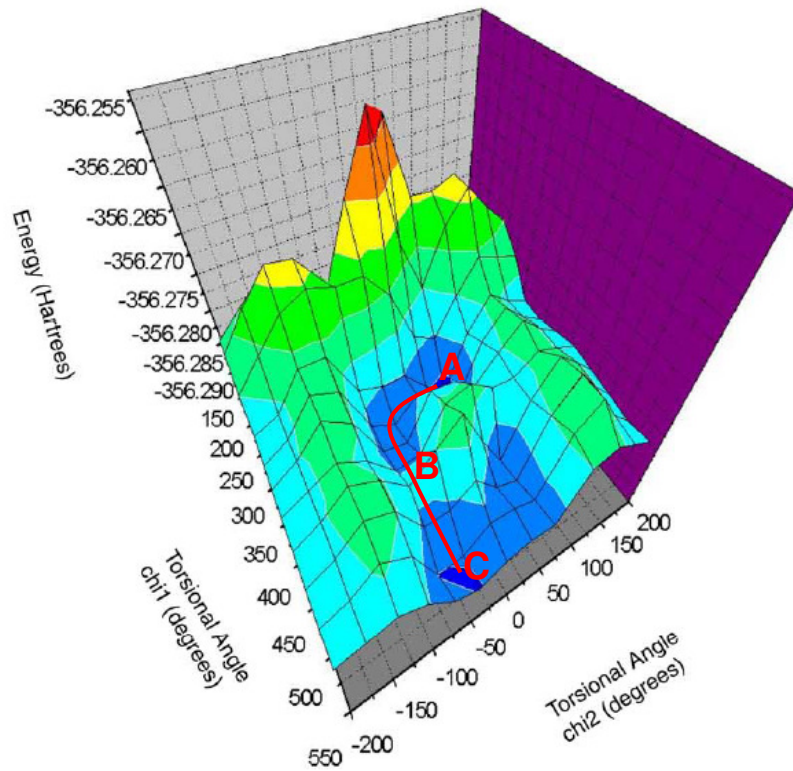
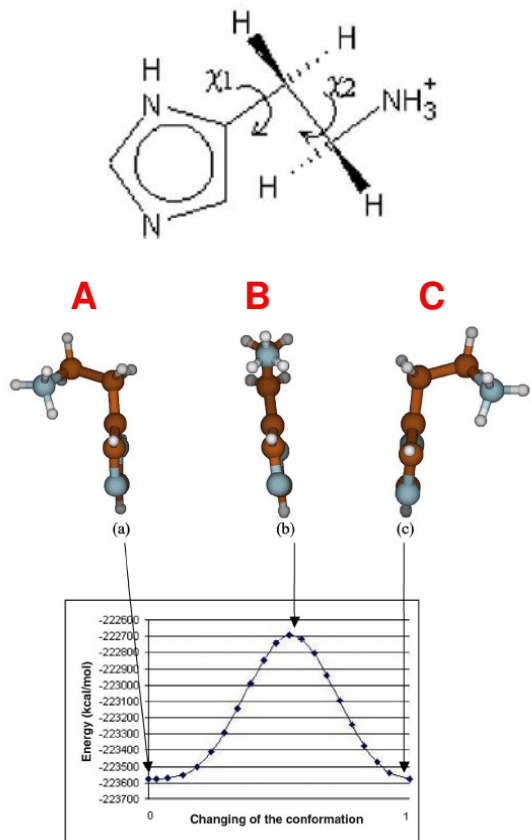


Fig. 9. The changing of the energy and conformation during the path.

