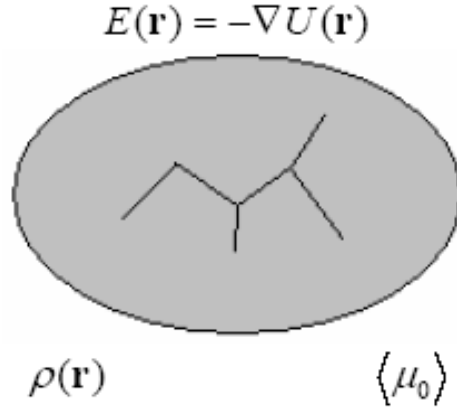


Molekulák statikus elektromos térben

Az $E(\mathbf{r})$ külső elektromos térbe helyezett molekula $\langle\mu_0\rangle$ dipólus momentuma megváltozik ($\langle\mu\rangle$), mivel a tér hatására a molekulát felépítő töltések átrendeződnek. Ebben a fejezetben ezt a változást vizsgáljuk feltételezve, hogy a külső tér gyenge. Ez utóbbi követelmény lehetővé teszi, hogy a perturbációs számítást alkalmazzuk.



Eljárhatnánk úgy, hogy a perturbált hullámfüggvény segítségével közvetlenül kiszámolnánk a dipólusmomentum várhatóértékét. E helyett egy elvileg talán bonyolultabb eljárást alkalmazunk, amiből közvetlenül megkapjuk a klasszikus elektrodinamikából jól ismert jellemzőket (pl. polarizálhatósági tenzor). Ezt úgy érzük el, hogy a molekula mint töltésseloszlás energiáját egy külső statikus elektromos térben felírjuk a permanens dipólus momentum, polarizálhatósági és hiperpolarizálhatósági tenzorok segítségével a térerősség szerinti sor formájában. Ezt összevetjük az energia perurbációs kifejezésével, amiből közvetlenül kapjuk az előbb említett elektrodinamikai jellemzőket.

A teljes energia kifejezése klasszikus elektrodinamikai jellemzőkkel

A dipólusmomentum

Ahogy azt elektrodinamikában láttuk egy töltésseloszlás dipólusmomentumának i -edik komponense külső térben felírható a következő formában

$$\langle\mu_i\rangle = \langle\mu_{0i}\rangle + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \dots, \quad (1)$$

ahol $\langle\mu_0\rangle$ a permanens dipólusmomentum, α a polarizálhatósági, β az első hiperpolarizálhatósági tenzor stb. A molekula dipólusmomentumának külső tér hatására történő megváltozásának leírásához ezeket a mennyiségeket kell meghatározni.

A kölcsönhatás operátora

A külső $U(\mathbf{r})$ térbe helyezett $\rho(\mathbf{r})$ töltéssűrűség energiája

$$W = \int \rho(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Tegyük fel, hogy $U(\mathbf{r})$ lassan változik, és helyezzük a koordináta-rendszerünk origóját a töltéssűrűség belsejébe. Ekkor az energia felírható

$$W = \left(\sum_{a=1}^M Z_a - N_e \right) U(0) + \sum_{i=1}^3 \underbrace{\mu_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \Big|_0}_{-E_i(0)} + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 Q_{ij} \underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j} \Big|_0}_{-\frac{\partial E_i}{\partial r_j}(0)} + \dots$$

alakban, ahol Z_a az a -adik mag töltése (atomi egységekben) N_e az elektronok, M a magok száma, továbbá $\boldsymbol{\mu} = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ a molekula dipólmomentuma, $Q_{ij} = \int \rho(\mathbf{r}) (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) d\mathbf{r}$ pedig a kvadrupólmomentum tenzora. Amennyiben a molekula semleges ($\sum_a Z_a - N_e = 0$) és a térerősség állandónak tekinthető, a kölcsönhatási energia kifejezése

$$W(\mathbf{E}) = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E}$$

alakra egyszerűsödik. A rendszer Hamilton operátora így

$$H(\mathbf{E}) = H_0 + W(\mathbf{E}) = H_0 - \boldsymbol{\mu} \mathbf{E},$$

ahol H_0 a szabad molekula Hamilton operátora. Tegyük fel, hogy a H_0 sajátértékeit és sajátállapotait ismerjük

$$H_0 \Phi_m = \mathcal{E}_{0m} \Phi_m$$

és Ψ , \mathcal{E} a $H(\mathbf{E})$ alapállapota és a hozzá tartozó energia.

A teljes energia

A Hellman-Feynman tétel segítségével a dipólmomentum kapcsolatba hozható a teljes energiával:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} = \langle \Psi | \underbrace{\frac{\partial H(\mathbf{E})}{\partial E_i}}_{-\mu_i} | \Psi \rangle = \langle \Psi | -\mu_i | \Psi \rangle = -\langle \mu_i \rangle_\Psi.$$

Azaz a teljes energia térerősség komponensek szerinti deriváltjai adják a dipólusmomentum várhatóértékét. Ezzel az összefüggéssel átírhatjuk a teljes energia

$$\mathcal{E}(\mathbf{E}) = \mathcal{E}(\mathbf{E} = \mathbf{0}) + \sum_i \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} E_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} E_i E_j + \dots \quad (2)$$

kifejezését, úgy hogy először deriváljuk azt a térerősség i -edik komponense szerint

$$\underbrace{\frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{E})}{\partial E_i}}_{-\langle \mu_i \rangle_\Psi} = \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} + \sum_j \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} E_j + \dots,$$

amiből

$$\langle \mu_i \rangle_\Psi = - \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} - \sum_j \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}} E_j + \dots$$

Ezt összevetve a dipólmomentum (1) kifejezésével

$$\langle \mu_{0i} \rangle = - \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}}, \quad \alpha_{ij} = - \sum_j \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}}, \quad \dots$$

Ezt visszaírva a teljes energia (2) sorába

$$\mathcal{E}(\mathbf{E}) = \mathcal{E}(\mathbf{E} = \mathbf{0}) - \sum_i \langle \mu_{0i} \rangle E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j + \dots \quad (3)$$

A teljes energia perturbációs sora

Amint láttuk a Hamilton operátor alakja

$$H(\mathbf{E}) = H_0 \underbrace{-\boldsymbol{\mu} \mathbf{E}}_{W, \text{ perturbáció}}, \quad \text{ahol} \quad \boldsymbol{\mu} = - \sum_{a=1}^M Z_a \mathbf{R}_a + \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k,$$

ahol \mathbf{R}_a a magok \mathbf{r}_k az elektronok helyvektora. A teljes energia a perturbáció számítás másodrendjéig kiírva

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{E}) &= \mathcal{E}_{00} + \langle \Phi_0 | W | \Phi_0 \rangle + \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{\langle \Phi_0 | W | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | W | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_{0n} - \mathcal{E}_{00}} + \dots \\ &= \mathcal{E}_{00} - \langle \Phi_0 | \boldsymbol{\mu} | \Phi_0 \rangle \mathbf{E} + \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{\langle \Phi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{E} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \boldsymbol{\mu} \mathbf{E} | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_{0n} - \mathcal{E}_{00}} + \dots \\ &= \mathcal{E}_{00} - \sum_i \langle \Phi_0 | \mu_i | \Phi_0 \rangle E_i + \sum_{ij} \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{\langle \Phi_0 | \mu_i | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \mu_j | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_{0n} - \mathcal{E}_{00}} E_i E_j + \dots\end{aligned}$$

Ezt összevetve az energia korábbi (3) alakjával

$$\langle \mu_{0i} \rangle = \langle \Phi_0 | \mu_i | \Phi_0 \rangle, \quad \alpha_{ij} = -2 \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{\langle \Phi_0 | \mu_i | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \mu_j | \Phi_0 \rangle}{\mathcal{E}_{0n} - \mathcal{E}_{00}}, \quad \dots$$

molekula állandó dipólmomentumának és polarizálhatósági tenzorának kifejezését kapjuk.

Makroszkópikus jellemzők

Ha a molekulánk szabadon foroghat akkor az ún. átlagos polarizálhatóságot mérhetjük, ami

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} Tr \alpha.$$

Hogyan kaphatunk ebből makroszkópikus anyagi jellemzőt?

Tudjuk, hogy egy dielektrikumban a külső tér hatására kialakuló dipólmomentum sűrűség, másnéven polarizáció (P) (abban az esetben, ha nincs a molekulánknak állandó dipólmomentuma)

$$P = N \bar{\alpha} E_{lok},$$

ahol N a molekula sűrűség, E_{lok} a molekula helyén kialakuló lokális télerősség. Feltéve, hogy homogén dielektrikumról van szó mint pl. a folyadék, alkalmazhatjuk az ún. Lorentz féle lokális tér közelítést

$$E_{lok} = E + \frac{P}{3\epsilon_0}.$$

Ezt a P előző kifejezésébe írva, rendezés után

$$P = \frac{3\bar{\alpha}N}{3\epsilon_0 + \bar{\alpha}N} \epsilon_0 E.$$

Összehasonlítva a polarizáció $P = \chi_e \epsilon_0 E$ képletével a χ_e elektromos szuszceptibilitás

$$\chi_e = \frac{3\bar{\alpha}N}{3\epsilon_0 + \bar{\alpha}N},$$

amiből megkaphatjuk a relatív permittivitást is

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{1 + \frac{2\bar{\alpha}N}{3\epsilon_0}}{1 - \frac{\bar{\alpha}N}{3\epsilon_0}}.$$

Ha a molekula poláros, azaz állandó dipólmomentuma is van (μ_0), a P kiszámításánál ezt is figyelembe kell venni. Az így kapott szuszceptibilitás

$$\chi_e = \frac{\left(\bar{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) \frac{N}{\epsilon_0}}{1 - \left(\bar{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) \frac{N}{3\epsilon_0}}.$$

Az utóbbi összefüggés levezetése megtalálható: P.W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics című könyvének 356-357 oldalán.