

Aplikace QM - 1. Elektronická struktura atomu

přípome nutí: Atom vodíku

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r}$$

$$e^2 \equiv \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{SI})$$

měření $H \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm}$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \cdot \frac{e^4 m_e}{\hbar^2} \quad n = n_r + l + 1$$

$l = 0, 1, \dots, n-1$ $m = -l, -l+1, \dots, l$

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl} = N \cdot \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) e^{-\frac{r}{na}}$$

Bohr $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$

Atomové jednotky:

$$m = m_e$$

$$\hbar = \hbar$$

$$E = \bar{E} \cdot \frac{e^4 m_e}{\hbar^2} = \bar{E} \cdot E_H$$

Hartree $E_n = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a} = 2^2 m_e c^2$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \dots \text{jerní konstanta}$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \quad E_n = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

a např. radiační S.R: $R = \frac{1}{r} \chi(r)$:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2E \right) \chi(r) = 0$$

Hartree - Fokova metoda středního pole

→ variační princip pro best. řešení tvaru $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = A \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N)$

pro Atom: $H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$

→ H+F. rovnice $\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}^2) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i + W_{ex}[\phi_i]$

problém: sfér. symetrie $[H, L] = [H, S] = [H, J] = 0$

cell. orb. moment cell. spin cell. moment. hybridizace

ale $L = \sum_i L_i$ a $[H, L_i] \neq 0$

• nejúspěšnější variační metody = kombinace pomocí výpočtů (dobrá o. aproximace) a variační srovnání pomocí.

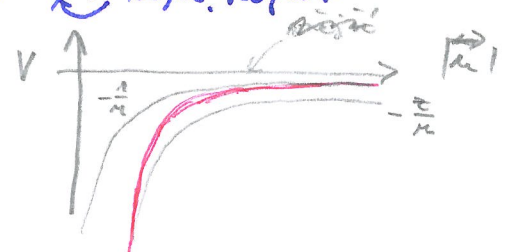
• přiblížení centrálního pole → jen motivace, zároveň se počítá možná jinak:

• H-F rovnice Coulomb. a výměnný člen je při střední hodnotě přes úhly (nové radiační měření → dob. aprox.) pomocí Taylor

→ $H \rightarrow H_c \equiv \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_c(r) \right)$

jaký odhadíme centrální potenciál? $V_c(r)$:

... nejlépe odhadí $-\frac{1}{r}$ vnějším $-\frac{Z}{r}$



→ řešení: $\psi_{nlm}(\vec{r}) = P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{spin}$

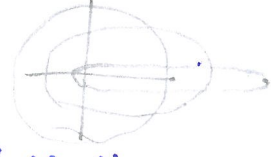
... stále $P(r)$ lze číselně počítat pomocí n_r a def. $n \equiv n_r + l + 1$

... podle $|\phi\rangle \equiv |n l m m_s\rangle \equiv |d\rangle$ $d \equiv (n l m m_s)$

→ signifikantní degenerace -- $E_l = E_{nl}$

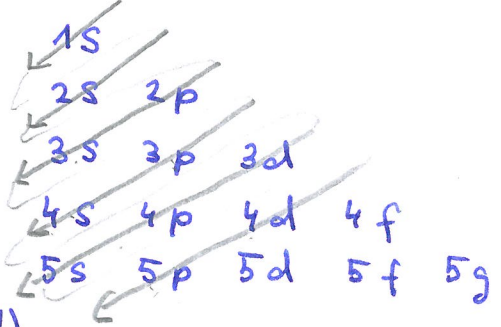
pořadí hladin? ovlivnění ... vyšší l ... vyšší hladina ... $\frac{l(l+1)}{r^2}$ člen, vyhlášení od prázdné

↳ klasický náhled: Keplerovy elipsy se stejným E , různě l :



... vyšší l jsou dále daleko od centra

Empirické pravidlo obrazování hladin:
(aufbau principle)



... sl. fae ... antisymetrisovaný končin
prvních obrazeních (\equiv Slater determinant)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{a_1}(q_1) & \phi_{a_2}(q_1) & \dots & \phi_{a_N}(q_1) \\ \phi_{a_1}(q_2) & & & \\ \vdots & & & \\ \phi_{a_1}(q_N) & \dots & \dots & \phi_{a_N}(q_N) \end{vmatrix}$$

$q_i = (\vec{r}_i, m_{s_i})$

Značení: Paschenova symbolika: počet elektronů ve slupce

např. uhlík C: $1s^2 2s^2 2p^2$ nebo $[\text{He}]2s^2 2p^2$
(8 elektronů)

elektrony se stejným nl (liši se $m, m_s \dots 2(2l+1)$ sloví)
→ "ekvivalentní elektrony" \equiv slupka \uparrow zaplnění $2(2l+1)$ el.

\equiv elektronová konfigurace \rightarrow periodická soustava prvků

H 1s																	He 1s ²				
Li 2s ¹	Be 2s ²															B 2p ¹	C 2p ²	N 2p ³	O 2p ⁴	F 2p ⁵	Ne 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²															Al 3p ¹	Si 3p ²	P 3p ³	S 3p ⁴	Cl 3p ⁵	Ar 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 3d ¹	Ti 3d ²	V 3d ³	Cr 3d ⁴	Mn 3d ⁵	Fe 3d ⁶	Co 3d ⁷	Ni 3d ⁸	Cu 3d ⁹	Zn 3d ¹⁰	Ga 4p ¹	Ge 4p ²	As 4p ³	Se 4p ⁴	Br 4p ⁵	Kr 4p ⁶				
Rb 5s ¹	Sr 5s ²	Y 4d ¹	Zr 4d ²	Nb 4d ³	Mo 4d ⁴	Tc 4d ⁵	Ru 4d ⁶	Rh 4d ⁷	Pd 4d ⁸	Ag 4d ⁹	Cd 4d ¹⁰	In 5p ¹	Sn 5p ²	Sb 5p ³	Te 5p ⁴	I 5p ⁵	Xe 5p ⁶				
Cs 6s ¹	Ba 6s ²	La 5d ¹	Hf 5d ²	Ta 5d ³	W 5d ⁴	Re 5d ⁵	Os 5d ⁶	Pt 5d ⁷	Au 5d ⁹	Hg 5d ¹⁰	Tl 6p ¹	Pb 6p ²	Bi 6p ³	Po 6p ⁴	At 6p ⁵	Rn 6p ⁶					

To bylo empiricky \rightarrow mapu L se dá určit spektroskopicky a rozdělení hladin v MS - veli

[A3]

Výpočet: volná atom ... uhledena konfigurace

PR: C: $1s^2 2s^2 2p^2$... ~~PR~~ $d \equiv (m_l m_s)$

... 15-násobná degenerace: $d_1 = (1 0 0 \frac{1}{2})$ $d_2 = (1 0 0 -\frac{1}{2})$
(antisymmetrie autemický atomický do singl)

$d_3 = (2 0 0 \frac{1}{2})$ $d_4 = (2 0 0 -\frac{1}{2})$
 $d_5 = (2 1 m m_s)$ $d_6 = (2 1 m' m'_s)$
 nebo (m, m') ... 3 možnosti $m \neq m'$
 $\times (m_s, m'_s)$ 4
 nebo $(m = m')$... 3 možnosti ... spin singlet
 $3 \times 4 + 3 = 15$

Konkrétní stav se dá určit pomocí sadov. veličin L, S
 Spektroskopické značení L = 0 1 2 3 4 ... S P D F G ... jako multiplicita (2S+1)

např. L=0, S=1 ... 3S
 L=1, S=0 ... 1P atd

V našem případě:

$\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^1S)$ L=0 $M_L=0$ S=0 $M_S=0$ 1stav
 $\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P)$ L=1 $M_L=-1, 0, 1$ S=1 $M_S=-1, 0, 1$ 3stavy
(stejná energie)
 $\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^1D)$ L=2 $M_L=-2, -1, 0, 1, 2$ S=0 $M_S=0$ 5stavů

 15. degener.

\rightarrow použili jsme předp. centrálního pole a symetrie systému

$\psi =$ Slater. determinat např. pro 1S : ~~$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 2p_x & 2p_y & 2p_z \\ 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{vmatrix}$~~

~~Slater. determinat~~

$$\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^1S) = A R_{1s}(\vec{r}_1) R_{1s}(\vec{r}_2) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{12} Y_{00}(\vec{r}_1) Y_{00}(\vec{r}_2) \\ R_{2s}(\vec{r}_3) R_{2s}(\vec{r}_4) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{34} Y_{00}(\vec{r}_3) Y_{00}(\vec{r}_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2p}(\vec{r}_5) R_{2p}(\vec{r}_6) \sum_{m, m'} (1 1 m m', 0 0) Y_{1m}(\vec{r}_5) Y_{1m'}(\vec{r}_6) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{56}$$

+ variací princíp $R_L \rightarrow R_L + \delta R_L$

\Rightarrow HF rovnice (spec. forma s fixovanými uhl. částí a spin. částí)

\rightarrow nalezení optimální formy $R_L(r)$ a nalezení E_d

udává se hlavně stav ~~...~~ danou konfigurací má jistou HF energii

obecně je volnější empirické pravidlo obsazení konfigurací (ale jsou výjimky (tj. těžší prvky))

- např.: Chrom: $[Ar] 4s^1 3d^5$ je níž než $4s^2 3d^4$
- Cerium: $[Xe] 6s^2 4f^1 5d^1$ je níž než $6s^2 4f^2$
- Uran: $[Rn] 7s^2 5f^3 6d^1$ je níž než $7s^2 5f^4$

Stále jen nejlepší energie (ve smyslu var. principu) na posternu dané konfigurace ~ HF energie
 ne vždy dobré PR: $H^- : 1s^2$ má energii výš než $H 1s^1$
 tj; není váz. stavem.
 → neaport o experimentem

Úplné měření: najít basi v R

- CI ... konfigurační interakce.
 pohled $\Psi = \sum_c \psi_c \psi_c$... hodně konfigurační c
 + koeficienty ψ_c musí posou v variacním lo principu
 → metoda Hyleraas-Undheim ... i excitované stavy
- MCHF ... multi konfigurační HF $\Psi = \sum_c \psi_c \psi_c$.. málo konfigurací,
 ale jako variacní parametry slouží ψ_c i radiální části $R_\alpha(r)$
 → dostanou se multikonfigurační HF rovnice
- Charlotte Froese Fischer a kol: Computational Atomic Structure
 ... programy volně k dispozici

Č delšího poměru komplikované

PR: Atom He 3D stav .. konfigur. (základní)

	$2s^2 2p^1$..	$\psi = 0.992$
	$3s 3p$	-0.055
	$2p 3d$	-0.1143

He $1s^2 1s$.. základ. stav	$1s^2$...	-2.862
	$+ 1s 2s$...	-2.897
	$+ 1s 3s$	
	$+ 2s 3s$	-2.902
	...	
	podstav do 4	-2.903

těžší prvky ... může se stát, že dvě konfigur. přispívají rovněž

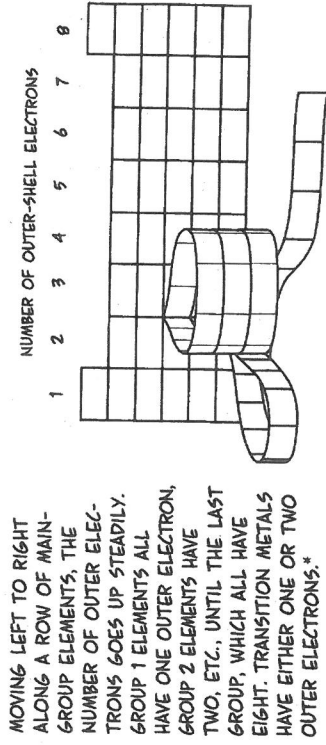
TURN THIS PAGE SIDEWAYS TO SEE THE PERIODIC TABLE AS IT IS USUALLY DISPLAYED. THE d-LOOPS ARE FLATTENED OUT TO SHOW EVERY ELEMENT. THE 14-ELEMENT f-LOOP, AFTER 57, LANTHANUM, IS CUT OUT AND PUT BELOW THE MAIN TABLE. THE TABLE'S "TAIL," THE ACTINIDE SERIES AFTER 89, IS ALSO AT THE BOTTOM.

2	He	4.00	3	H	1.01	4	Be	9.01
5	B	10.81	11	Li	6.94	5	B	10.81
6	C	12.01	12	Be	9.01	6	C	12.01
7	N	14.01	13	Li	6.94	7	N	14.01
8	O	16.00	14	Be	9.01	8	O	16.00
9	F	20.18	15	B	10.81	9	F	20.18
10	Ne	20.18	16	C	12.01	10	Ne	20.18
11	Na	22.99	17	N	14.01	11	Na	22.99
12	Mg	24.31	18	O	16.00	12	Mg	24.31
13	Al	26.98	19	F	18.99	13	Al	26.98
14	Si	28.09	20	Ne	20.18	14	Si	28.09
15	P	30.97	21	Na	22.99	15	P	30.97
16	S	32.07	22	Mg	24.31	16	S	32.07
17	Cl	35.45	23	Al	26.98	17	Cl	35.45
18	Ar	39.95	24	Si	28.09	18	Ar	39.95
19	K	39.10	25	P	30.97	19	K	39.10
20	Ca	40.08	26	S	32.07	20	Ca	40.08
21	Sc	44.96	27	Cl	35.45	21	Sc	44.96
22	Ti	47.88	28	Ar	39.95	22	Ti	47.88
23	V	50.94	29	K	39.10	23	V	50.94
24	Cr	52.00	30	Ca	40.08	24	Cr	52.00
25	Mn	54.94	31	Sc	44.96	25	Mn	54.94
26	Fe	55.85	32	Ti	47.88	26	Fe	55.85
27	Co	58.93	33	V	50.94	27	Co	58.93
28	Ni	58.69	34	Cr	52.00	28	Ni	58.69
29	Cu	63.55	35	Mn	54.94	29	Cu	63.55
30	Zn	65.39	36	Fe	55.85	30	Zn	65.39
31	Ga	69.72	37	Co	58.93	31	Ga	69.72
32	Ge	72.59	38	Ni	58.69	32	Ge	72.59
33	As	74.92	39	Cu	63.55	33	As	74.92
34	Se	78.96	40	Zn	65.39	34	Se	78.96
35	Br	79.90	41	Ga	69.72	35	Br	79.90
36	Kr	83.80	42	Ge	72.59	36	Kr	83.80
37	Rb	85.47	43	As	74.92	37	Rb	85.47
38	Sr	87.62	44	Se	78.96	38	Sr	87.62
39	Y	88.91	45	Br	79.90	39	Y	88.91
40	Zr	91.22	46	Kr	83.80	40	Zr	91.22
41	Nb	92.91	47	Rb	85.47	41	Nb	92.91
42	Mo	95.94	48	Sr	87.62	42	Mo	95.94
43	Tc	(98)	49	Y	88.91	43	Tc	(98)
44	Ru	101.1	50	Zr	91.22	44	Ru	101.1
45	Rh	102.9	51	Nb	92.91	45	Rh	102.9
46	Pd	106.4	52	Mo	95.94	46	Pd	106.4
47	Ag	107.9	53	Tc	(98)	47	Ag	107.9
48	Cd	112.4	54	Ru	102.9	48	Cd	112.4
49	In	114.8	55	Rh	102.9	49	In	114.8
50	Sn	118.7	56	Pd	106.4	50	Sn	118.7
51	Sb	121.8	57	Ag	107.9	51	Sb	121.8
52	Te	127.6	58	Cd	112.4	52	Te	127.6
53	I	126.9	59	In	114.8	53	I	126.9
54	Xe	131.3	60	Sn	118.7	54	Xe	131.3
55	Ba	137.3	61	Sb	121.8	55	Ba	137.3
56	La*	138.9	62	Te	127.6	56	La*	138.9
57	Ra**	226	63	I	126.9	57	Ra**	226
88	Rn**	222	64	Xe	131.3	88	Rn**	222
89	Ac**	(227)	65	Ba	137.3	89	Ac**	(227)
90	Th	232.0	66	La*	138.9	90	Th	232.0
91	Pa	231	67	Ce	140.1	91	Pa	231
92	U	(238)	68	Pr	140.9	92	U	(238)
			69	Nd	144.2			
			70	Pm	(145)			
			71	Sm	150.4			
			72	Eu	152.0			
			73	Gd	157.3			
			74	Tb	158.9			
			75	Dy	162.5			
			76	Ho	164.9			
			77	Er	167.3			
			78	Tm	168.9			
			79	Yb	173.0			
			80	Lu	175.0			

EACH BOX CONTAINS AN ELEMENT'S ATOMIC NUMBER, SYMBOL, AND ATOMIC WEIGHT. WHOLE NUMBERS BECAUSE THEY REPRESENT AN AVERAGE OF SEVERAL ISOTOPES.

WHAT'S SO PERIODIC ABOUT THE PERIODIC TABLE? WHAT PROPERTIES REPEAT THEMSELVES IN THE COLUMNS? WHAT TRENDS DO WE TRACE ALONG THE ROWS?

The Outermost Electrons

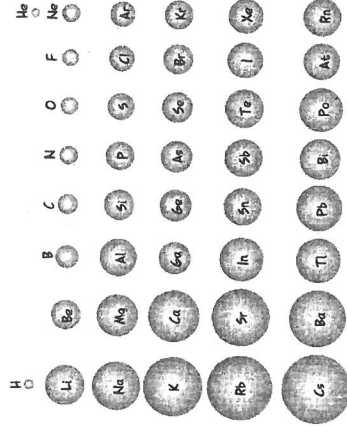


THE OUTER ELECTRONS, CALLED VALENCE ELECTRONS, ACCOUNT FOR MOST CHEMICAL REACTIONS.

Atomic Size

GOING ALONG A ROW FROM LEFT TO RIGHT, ATOMS GET SMALLER, AND MOVING DOWN A COLUMN, THEY GET BIGGER.

REASON: MOVING TO THE RIGHT, THE BIGGER CHARGE OF THE NUCLEUS PULLS ELECTRONS CLOSER IN. GOING DOWN A COLUMN, THE OUTER ELECTRONS ARE IN HIGHER SHELLS, HENCE FARTHER AWAY FROM THE NUCLEUS.



*TRANSITION METALS: INNER ELECTRONS SOMETIMES HAVE HIGH ENOUGH ENERGY TO ACT LIKE OUTER ELECTRONS, HOWEVER.

replaced the ionty? $ce \dots 0.093$ $ce^- 0.18$
 $Na \dots 0.157$ $Na^+ 0.095$

FOR A WONDERFULLY INFORMATION-RICH PERIODIC TABLE WITH A DETAILED PROFILE OF EVERY ELEMENT, SEE <http://pearl11.nlan.gov/periodic/default.htm>. ANOTHER WEB-BASED TABLE, AT www.colorado.edu/physics/2000/appleats/a3.html, SHOWS THE ENERGIES OF ALL THE ELECTRONS IN EVERY ATOM.

1. Aproximace Bornova - Oppenheimerova

Molekula → jádra atomů: polohy $\{\vec{R}_i\}$ náboje $\{z_i\}_{i=1}^N$
 hmotnosti $\{M_i\}$
 → elektrony: polohy $\{r_i\}_{i=1}^M$ náboje 1 hmotnosti 1 (a.u.)

typicky $M_i \gg m_e$ např. proton ≈ 2000 elektronů
 energie jader a molekule sdílely řádově rovnoměrně
 ⇒ elektrony mnohem rychlejší

podstata • B-O aproximace: separace časových škál
 • nejdříve řešíme pohyb elektronů s fixními jádry
 → výsledek: efektivní interakce mezi jádry
 zprostředkovaná elektrony
 • potom řešíme vibrační (= jadernou) dynamiku
 ↑ slouží normalizovanému vlnění sd. rovnic

Podrobněji:

$H = T_N + H_{el}$

kinet. energ. jader $T_N = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i}$ ← a.u.

elektron. inter. $H_{el}(\{R_i\}) = \sum_n \left(-\frac{1}{2} \Delta_{r_n} \right) + \sum_{n,i} -\frac{z_i}{|R_i - r_n|} + \sum_{n \neq m} \frac{1}{|r_n - r_m|} + \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|}$
 ↑ kinet. e ↑ přitažl. e-N ↑ odpuzl. e-e ↑ odpuzl. N-N

• řešíme problém s fix. $\{\vec{R}_i\}$: "adiabatické stav"
 $H_{el} |\phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha\rangle$... polohy jader $\{\vec{R}_i\}$ jsou parametry.

vše řešíme v \mathcal{H}_{el} . $E_\alpha, |\phi_\alpha\rangle$ závisí na parametrech $\{\vec{R}_i\}$.. 3N dimenzí

dále se omezuje na dvouatomové molekuly, pak problém závisí jen na vzdálenosti jader $|\vec{R}_1 - \vec{R}_2| \equiv R$; tj. $E_\alpha(R), |\phi_\alpha(R)\rangle$
 pro $\forall R$ tvoří $|\phi_\alpha\rangle$ bází v \mathcal{H}_{el} "adiabatická báze"

• přidáme souřadnice jader jako dynamickou proměnnou.

novic v přírodně dvouatomové molekuly (také se obecně)

přejdeme k souř. těžiště a rel. \vec{R} : $T_N = T_{CMS} + \frac{1}{2\mu} \Delta_R$

dále uvažujeme jen rel. pohyb.

vlnová funkce molekuly $\Psi(\vec{R}, \{\vec{r}_n\}) = \sum_\alpha \psi_\alpha(R) \phi_{\alpha,R}(\{\vec{r}_n\})$

v duchu adiabatické aproximace předp. jen jeden člen

(pro molekuly v ráhl. stavu) ... jádra vibrují a elektrony se stihnou přizpůsobit.

$t; \Psi(R, \{\mu_n\}) = \Psi(R) \phi_R(\{\mu_n\})$ (index $\lambda=0$ (záhl slow)) M2
rychlá váha

+ dosazení do SR.:

$$H\Psi = (T_N + H_{el})\Psi(R)\phi_R(\{\mu_n\}) = E\Psi(R)\phi_R(\{\mu_n\})$$

$$-\frac{1}{2M} \left\{ \left[\Delta_R \Psi(R) \right] \cdot \phi_R + \cancel{\nabla_R \Psi(R) \cdot \nabla_R \phi_R} + \cancel{\Psi(R) \Delta_R \phi_R} \right\} + E_d(R)\Psi \cdot \phi = E\Psi\phi$$

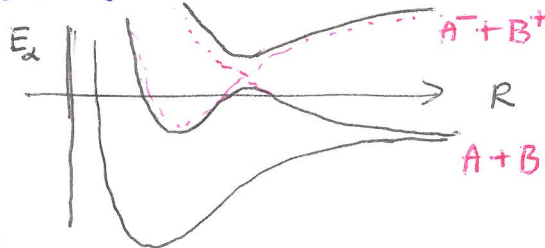
! členy s délkou derivace $\phi_R(\{\mu_n\})$ vedle R zanedbáváme!
DŮVOD: $m_e \ll M$ díky tomu $\phi_R(\{\mu_n\})$ daleko blíže k funkci než $\Psi(R)$

→ ϕ_R lze vyhlédnout a $\sum_k -\frac{1}{2M} \Delta \Psi(R) + E_d(R)\Psi(R) = E\Psi(R)$

pozn: • členy nad námeč B=0 aproximace lze nahradit jako konstantu

• členy lze zanedbat pokud vzdálenost hladin $E_d(R)$ je $\forall R$ větší než tyto členy (pozor na ... avoided crossings)

• rovnice pro "jádrovou" (= vibrační) část vlnové funkce vypadá jako S.R. jen pro jádra o níz $E_d(R)$



funguje jako potenciální energie .. efektivní interakce jader.

• tato rovnice je 3D (pro náč 2-atomový systém), ale E_d je fn $|\vec{R}|$... sfér. sym. potenciál ... obvyklá separace úhlové části

• sbezení pro víceatomové molekuly je přirozené

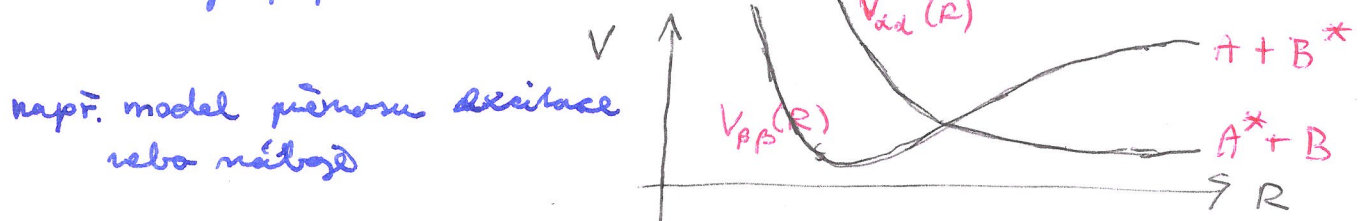
→ $E_d(\{\vec{R}_i\})$ je potenciál ve více dimenzionálním konfigur. prostoru vibrací

• v rozkladu $\Psi(R, \{\mu\}) = \sum_k \Psi_k(R) \phi_k$ lze mít více členů a odůvodnit se od předchozí $H_{el} \phi_k$ v. stavu H_{el} . např. pro dva stavy:

$$-\frac{1}{2M} \begin{pmatrix} \Delta \Psi_1(R) \\ \Delta \Psi_2(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_{11}(R) & E_{12}(R) \\ E_{21}(R) & E_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1(R) \\ \Psi_2(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_1(R) \\ \Psi_2(R) \end{pmatrix}$$

kde $E_{\alpha\beta}(R) = \langle \phi_\alpha | H_{el} | \phi_\beta \rangle$... "diabatická báze"

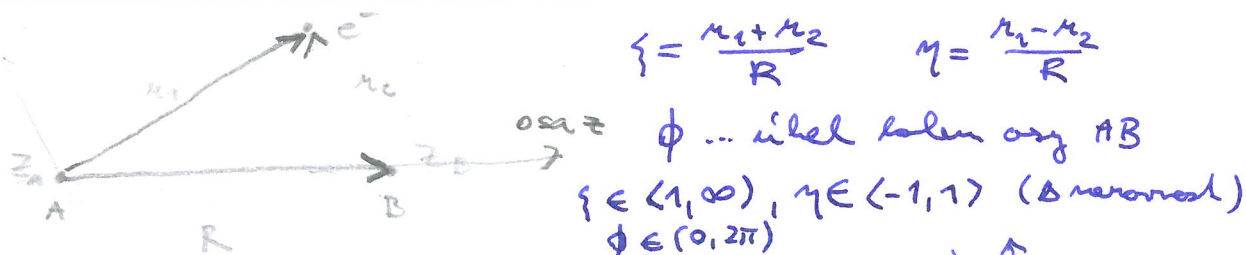
- množině popisat křivěmi hladin ... "Landau-Zenerův model"



2. Elektronová struktura molekuly

- vibrační dynamika jme převedli na potenciálový problém ve 3D dim.
- nebo více potenciál $\text{Hee}|\phi_x\rangle = E_x|\phi_x\rangle$
řešením elektronového problému ↑ pro fixní geometrii (poloha jader) molekuly

2a. Analytický řešení příklad molekula H_2^+



Řešení v eliptických souřadnicích (proláhlych) ↑

$$\text{Hee} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z_1}{r_1} - \frac{z_2}{r_2} \right] + \frac{z_1 z_2}{R}$$

konstanta - potřeba přičíst do finálního $E_0(R)$, ale rovinné řešení
 $-\frac{2z_1/R}{\xi + \eta}$ $-\frac{2z_1/R}{\xi - \eta}$

$$\Delta = \frac{4}{R^2} \left\{ \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{\xi^2 - 1} \cdot \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$$

→ dosazení do SR: $\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z_1}{r_1} - \frac{z_2}{r_2} \right) \psi = E \psi$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) + \left[\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \left[\alpha \eta \xi - \beta \eta \eta - \eta^2 (\xi^2 - \eta^2) \right] \psi = 0$$

kde $\alpha = \frac{z_1 + z_2}{\sqrt{2/E}}$ $\beta = \frac{z_1 - z_2}{\sqrt{2/E}}$ $\eta = \frac{R}{\sqrt{E/2}}$ rot.-sym. kolem osy
 \downarrow
 imp ϕ

→ separace proměnných $\psi(\xi, \eta, \phi) = R(\xi) P(\eta) e^{im\phi}$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial R}{\partial \xi} \right) + \left(-\lambda + \alpha \eta \xi - \eta^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) R(\xi) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial P}{\partial \eta} \right) + \left(\lambda - \beta \eta \eta + \eta^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) P(\eta) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0$$

definiuje proláhle sferoidální funkce, které obecně závisí na z_1, z_2, R, E . (řešení s okraj. podmín. $R(\xi=1) \neq P(\eta=\pm 1)$ omezené) ve spec. případech $z_1 = z_2$ úhl. bez závislosti na ϕ + podmín. integr. $\xi \rightarrow \infty$

Hraje úlohu atomu vodíku po malobuhy (dronobuhy)

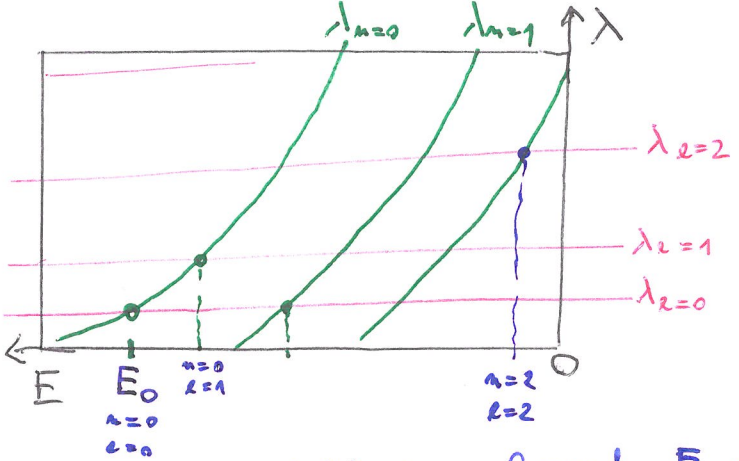
$m = 0, 1, 2, \dots$ $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

Pro dané m dostaneme $\chi_n^m(E)$ a rovnice pro $R(\xi)$ → přibližně udávájí $E_{nlm}(R)$
 a $\chi_l^m(E)$ a rovnice pro $P(\eta)$

jednotlivá řešení $\psi_{nlm}(\vec{r})$ = elektronové orbitály

& počet uzlů v ψ

OBRAZĚK:



v limitě $R \rightarrow 0$
 $\lambda_l = l(l+1)$
 (nezal. na E)
 $n \dots$ odpovídá n_r
 $l \dots$ a atomu vodíku
 = počet uzlů v ξ

→ tedy ~~bydlo~~ bydom mohli namalovat $E_{nlm}(R)$

= potenciální energie pro dynamiku v R

nejdříve → přibližné řešení ← motivace: analyt. souč, řešení pro více e

Metoda LCAO (= linear combination of atomic orbitals)

- potřebujeme úroveň množinu funkcí na R e
 → variační metoda

- pro praktický přístup výpočtů se používají gauss - balobily $-aR^2$
 centrované v atomech a spherou částí $Y_{lm} \dots$ obecně $R^l Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-R}$

- zde → volíme bazi, která dává přesné řešení pro $R \rightarrow \infty$

~~...~~ $\psi_{nlm}(r_1)$; $\psi_{nlm}(r_2)$

... úplná je už jedna sada \uparrow ale jen když vezmeme ψ_{nlm}

... pro lepší počít je lepší mít obě sady + variační princip.

spec. případ (nejmenší přiblížení): $|\varphi_1\rangle \equiv \phi_{100}(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$
 $|\varphi_2\rangle \equiv \phi_{100}(\vec{r}_2)$
 $L = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}$ (v a.u. tj. $r \equiv r/a_0$)

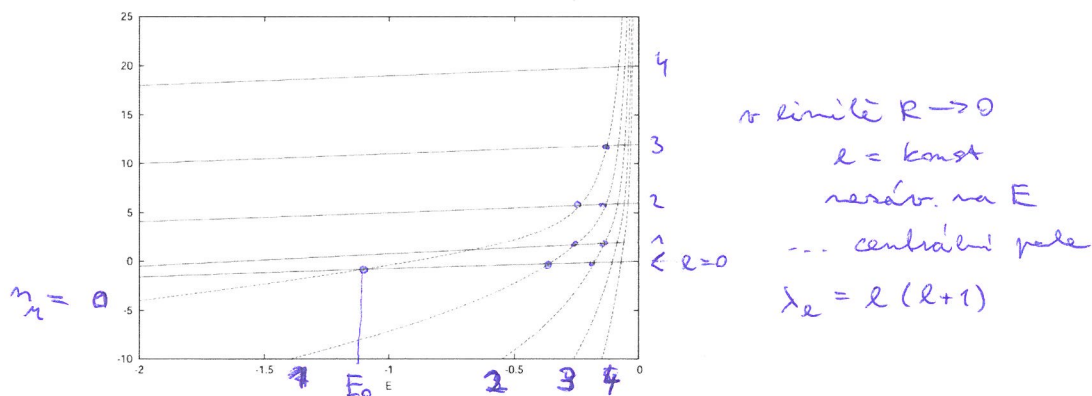
$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$

+ najdeme c_1, c_2 minimalizující $\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

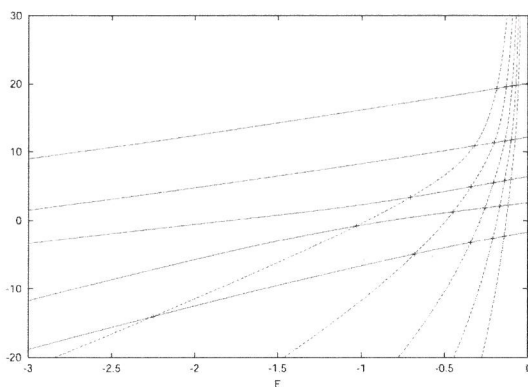
+ slov. hodnota ↔ kvant. stav

2.2 Energie vázaných stavů elektronu

Na obr.(2.1), obr.(2.2) jsou vyneseny $\mathcal{A}_{N_r}^0$, $\mathcal{B}_{N_a}^0$ jako funkce energie pro $0 \leq N_r, N_a \leq 4$. Průsečíky těchto závislostí, které hledáme metodou bisekce, odpovídají energiím E_{N_r, N_a}^0 .



Obrázek 2.1: Plnou čarou vzestupně funkce $\mathcal{B}_{N_a}^0(E)$ pro $N_a = 0, 1, \dots, 4$, čárkovaně sestupně $\mathcal{A}_{N_r}^0(E)$ pro $N_r = 0, 1, \dots, 4$. Hodnoty parametrů $Z_A = Z_B = 1$, $R = 2$.



Obrázek 2.2: Stejně funkce jako obr.(2.1) pro $Z_A = 2$, $Z_B = 1$, $R = 4$.

→ pevný problém na re. čísla:

15

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\vec{c} = 0, \quad \text{ kde } H_{ij} \dots \text{ matice } \approx \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \equiv H_{ij}$$

$$\hookrightarrow \text{vektor } c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{S} \dots \quad S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \dots \text{ "překryví"}$$

$$\Leftrightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

matricové elementy: $S_{11} = S_{22} = 1$ (normalizace $|\varphi_i\rangle$)

překryví integrál: $S_{12} = S_{21} \equiv S = \int d\vec{r} \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r})$

podrobněji: v eliptických souřadnicích: $d^3r \equiv -\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \xi^2) d\mu d\xi d\varphi$

$$S = \frac{1}{\pi} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\mu \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \mu^2) e^{-\mu R} = \frac{R^3}{2} \int_1^\infty d\mu (\mu^2 - \frac{1}{3}) e^{-\mu R}$$

$$= \left[1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right] e^{-R}$$

Coulombovský integrál C: $H_{22} = H_{11} = E_0 + \frac{1}{R} - C$ $\neq E$

kde $E_0 = \langle \varphi_1 | -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{R_1} | \varphi_1 \rangle = -\frac{1}{2}$ (a.u.)

$$C \equiv \langle \varphi_1 | \frac{1}{R_{12}} | \varphi_1 \rangle \equiv \int d^3r \frac{1}{R_{12}} |\varphi_1(r)|^2 = \frac{R^3}{8} \int \int (\xi^2 - \mu^2) \frac{2}{(\xi^2 - \mu^2) R} \cdot \frac{1}{\pi} e^{-(\mu+\xi)R}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{R} [1 - (1+R)e^{-2R}]$$

Interakce: $H_{12} = H_{21} = E_0 S + \frac{S}{R} - A$

kde $E_0 S = \langle \varphi_1 | \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{R_2} \right) | \varphi_2 \rangle$

$$A = \langle \varphi_1 | \frac{1}{R_1} | \varphi_2 \rangle = \frac{1}{2} e^{-R} (1+R)$$

reálná čísla:

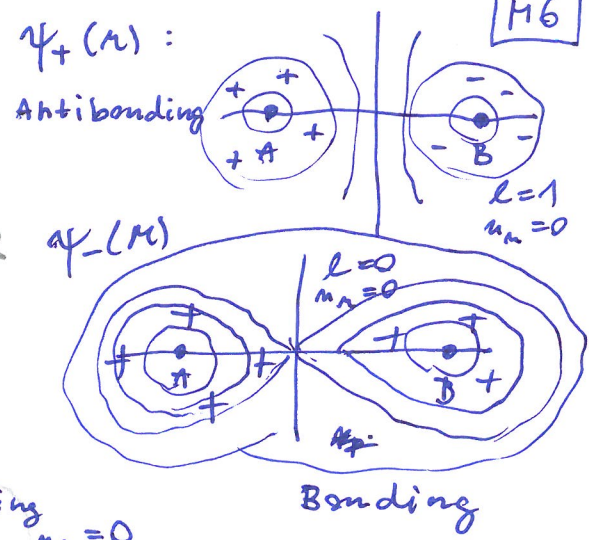
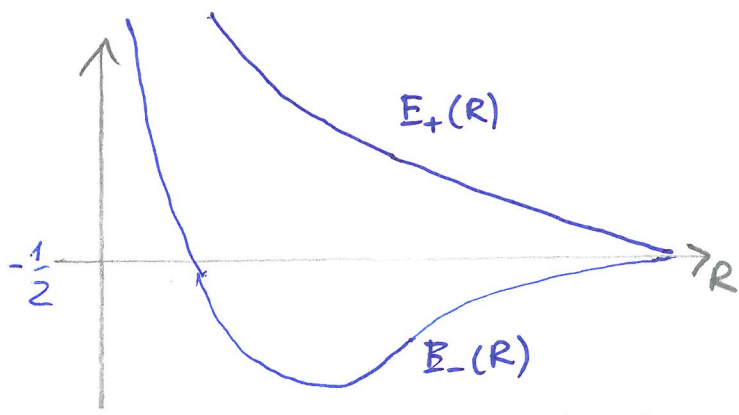
$$\begin{vmatrix} E_0 - E + \frac{1}{R} - C & S(E_0 - E + \frac{1}{R}) - A \\ S(E_0 - E + \frac{1}{R}) - A & E_0 - E + \frac{1}{R} - C \end{vmatrix} = 0$$

tohle dělá
rozdíl

$$\rightarrow E_{\pm}(R) = E_0 + \frac{1}{R} \pm \frac{A-C}{1-S} \quad E_{\pm}(R) = E_0 + \frac{1}{R} \pm \frac{A+C}{1+S}$$

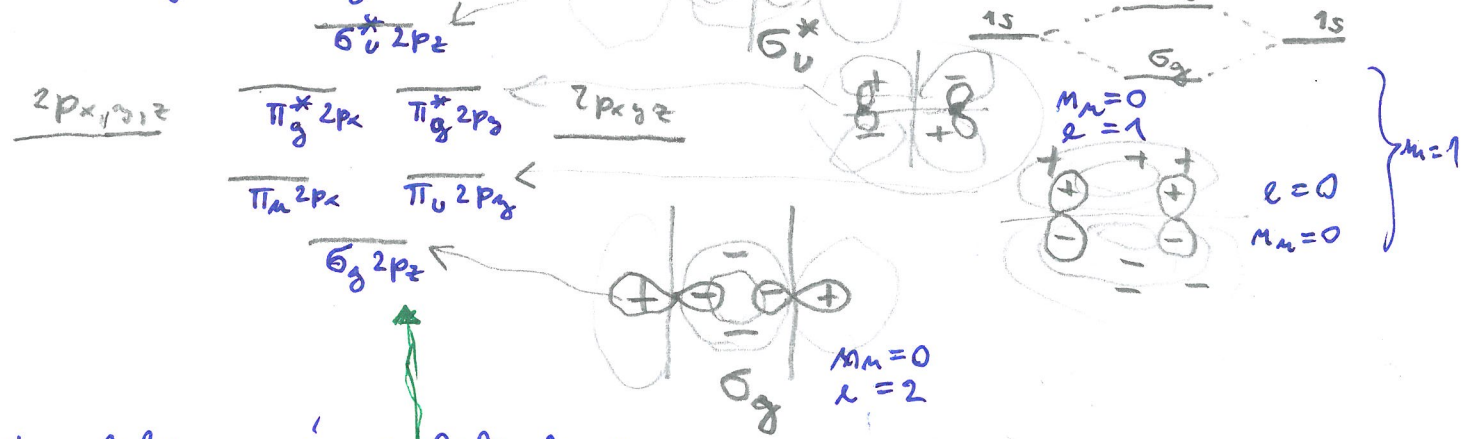
$$tj \ E_{\pm}(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} \pm \frac{e^{-R}(1+R) \mp \frac{1}{R} [1 - e^{-2R}(1+R)]}{1 \mp e^{-R}(1+R + R^2/3)}$$

E_{\pm} ... vlnové slovo E_{+} anti-vlnové slovo. viz. obr. na 2. str.



obecný výsledek $|\psi\rangle = |1s\rangle \pm |1s\rangle$

podobně vyšší slouž



Víceelektronové molekuly:

... opět -- HF aproximace.
 -> polze ve studiu poli
 o dobrém přiblížení osově symetrické

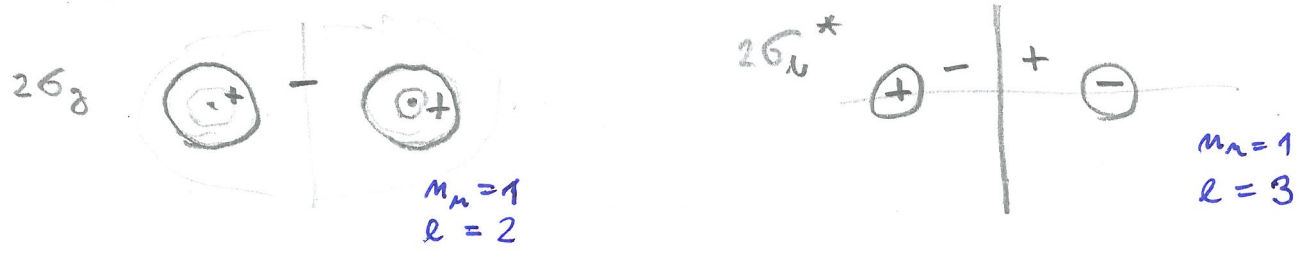
-> Slaterův determinant se buduje z jednoelektronových funkcí
 o předepsanou symetrii: $\sigma_u, \sigma_g, \pi_u, \pi_g$ + elektrony vyplní
 od nejnižších.

kteřé nejnižší? Patřeba řešit HF rovnice (nebo přímo
 variacní princip -> nás nevede k přesnému výsledku)

PŘ:

Druhý řádek tabulky Li Be B C N O F (Ne)
 vyplněné $1s^2 (2s 2p)$ valenční se postupně vyplní,
 ale nejdříve je kombinuje do Mol. Orbit.

... rozlišen se symetrie (popř. podle m_l, l)



the nodal plane for the $\pi_u 2p_y$ and $\pi_g 2p_y$ orbitals. Because the $2p_x$ and $2p_y$ orbitals have identical energy and the resulting molecular orbitals differ only in their spatial orientation, the pairs of orbitals, $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$ and $\pi_g 2p_x, \pi_g 2p_y$, are degenerate. Note that unlike the bonding σ orbitals, the bonding π orbitals have ungerade symmetry and the antibonding π orbitals have gerade symmetry.

Now that we have developed a set of molecular orbitals by combining atomic $1s$, $2s$, and $2p$ orbitals, we need to know the order of these molecular orbitals with respect to energy. We can then determine the electronic configurations of molecules by placing electrons into these orbitals in accord with the Pauli Exclusion Principle and Hund's rules, just as we did for multielectron atoms in Chapter 8. The order of the various molecular orbitals depends upon the atomic number (nuclear charge) on the nuclei. As the atomic number increases from three for lithium to nine for fluorine, the energies of the $\sigma_g 2p_z$ and $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$ orbitals approach each other and actually interchange order in going from N_2 to O_2 , as shown in Figure 9.13. The somewhat complicated ordering shown in Figure 9.13, which is consistent with calculations and experimental spectroscopic observations, is reminiscent of the ordering of the energies of atomic orbitals as the atomic number increases. We will use Figure 9.13 to deduce electron configurations of the second-row homonuclear diatomic molecules in Section 9-9, but first we will consider H_2 through He_2 in the next section.

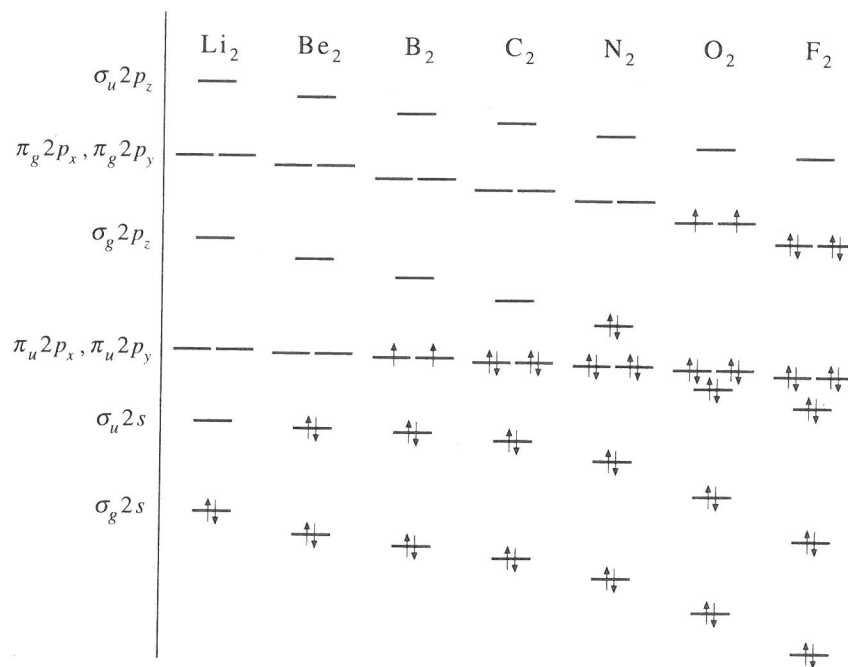


FIGURE 9.13

The relative energies (not to scale) of the molecular orbitals for the homonuclear diatomic molecules Li_2 through F_2 . The $\pi_u 2p_x$ and $\pi_u 2p_y$ orbitals are degenerate, as are the $\pi_g 2p_x$ and $\pi_g 2p_y$ orbitals.

Víceatomové molekuly - Hybridizace orbitalů

• je výhodné používat bází orbitalů respektujících symetrii

• pro $n=2$: $2s \sim \frac{1}{2} (1 - \frac{r}{2}) e^{-r/2} \cdot Y_{00} \dots Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$2p \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} r e^{-r/2} \cdot Y_{1,0}, Y_{1,1}, Y_{1,-1} \quad Y_x = \sqrt{\frac{2}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r}$

standardní $Y_{10} = Y_z \quad Y_{1\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_x \pm i Y_y]$

Lineární molekula: sp hybridizace $\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2s} \pm \varphi_{2p_z})$
(např. CO_2)



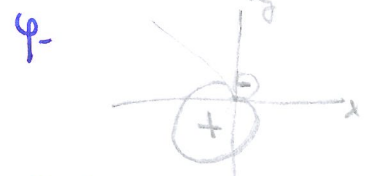
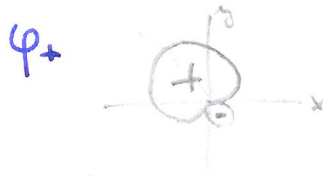
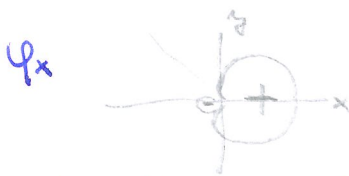
-- mějdou na sebe při rotaci o π

-- maximalizují výhyb ve směrech z_+ a z_-

trojčtá osá symetrie: např. $\begin{matrix} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C & \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{matrix}$ nebo  benzene

funkce: $\varphi_x = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \varphi_{2p_x}$

$\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_{2p_x} \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{2p_z}$



vlastnosti:
• ortonormální a stejný obal jako $\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_z}$
• přirozená rotací je k sobě: $e^{\pm \frac{i}{\hbar} L_z \cdot \frac{2}{3}\pi} \varphi_x = \varphi_{\mp}$

pozn: lze přeměnit libovol. nodál. částí
.. úhlová část respektuje symetrii

př: METODA LCAO pro graphene:



... na 1 uhlíku sedí 4 elektrony

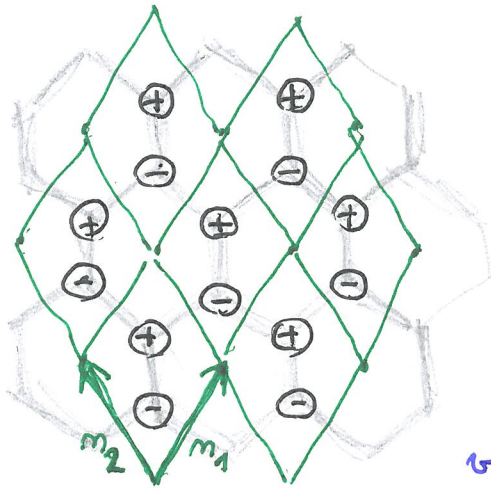
3 jsou v $\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}$ a tvoří kostru molekuly
poslední elektron v φ_{2p_z}

-- "tvoří π -elektrony"

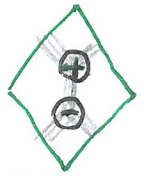
-- delokalizované přes celý list graphene

-- vodivostní vlastnosti lze vyčíst z poměrně přesné rovnice jednoho π elektronu na jednom uhlíku ... model
tvoří vazby

Aktualita - model vodivosti graphenu



použítí transformační symetrie:
rozklad krystalu na
elementární buňky



buňky číslujeme řádky ve dvou
směrech ... (n_1, n_2)

každá buňka dva atomy uhlíku:
 $d = \pm$

t_j + atom uhlíku je identifikován pomocí (n_1, n_2, d)

$$n_1, n_2 \in \mathbb{Z}; d = \pm$$

\mathcal{R} -prostor ... lineární kombinace $|n_1, n_2, d\rangle$ (na \mathcal{C} jeden π -orbital)

$$\text{obn. fce } |\psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, d} c_{n_1, n_2, d} |n_1, n_2, d\rangle = \sum_{n_1, n_2, d} b_d e^{i(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2)} |n_1, n_2, d\rangle$$

řady jsme přešli Blochův teorém; $\alpha_{1,2} \in (-\pi, \pi)$ jsou
vlnové vektory

Model Hamiltoniánu resp. jejího symetrie

$$\langle n_1, n_2, d | H | n'_1, n'_2, d' \rangle = \epsilon_0 \text{ když } n_1 = n'_1, n_2 = n'_2, d = d'$$

$$= \beta \text{ když } \sigma \text{ grafu molekuly vede}$$

$$\text{kvantová } \mathcal{R} \text{ } (n_1, n_2, d) \text{ do } (n'_1, n'_2, d')$$

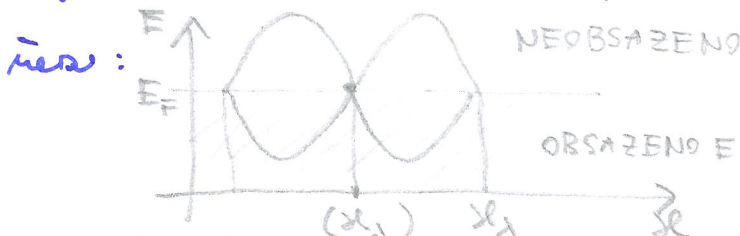
$$= 0 \text{ jinak}$$

\Rightarrow dosazení obn. fce. (*) do Schrödinger. rovnice $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\begin{aligned} + \text{projekce na } \langle n_1, n_2, d = + | : & \epsilon_0 b_+ + \beta (e^{i\alpha_1} + e^{i\alpha_2} + 1) b_- = E b_+ \\ & \epsilon_0 b_- + \beta (e^{-i\alpha_1} + e^{-i\alpha_2} + 1) b_+ = E b_- \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{rovnice pro energii } \begin{vmatrix} \epsilon_0 - E & \beta (e^{i\alpha_1} + e^{i\alpha_2} + 1) \\ \beta (e^{-i\alpha_1} + e^{-i\alpha_2} + 1) & \epsilon_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$t_j E_{\pm}(\alpha_1, \alpha_2) = \epsilon_0 \pm \beta \sqrt{1 + e^{i\alpha_1} + e^{i\alpha_2}} \dots \text{viz obr na další str.}$$



λ body! ... (α_1, α_2) pro něž
 $1 + e^{i\alpha_1} + e^{i\alpha_2} = 0$

energie $E_{\pm}(\mathcal{R}^2)$ je lineární
závislá na $\mathcal{R}^2 \dots \mathcal{R} = \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2$

lineární závislost $E \leftrightarrow p$ má mělo $E = \hbar v = \hbar c k$

ZDE: elektron v graphenu se chová jako částice $m=0$ a $s=1/2$
.. Diracova rovnice s $m=0$ ve 2D

