

Aplikace QM - 1. Elektronická struktura atomu

přípome nutí: Atom vodíku

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

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

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

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

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

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

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

Atomové jednotky: $m = m_e$

$$\hbar = \hbar \cdot a$$

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

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

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

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

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.

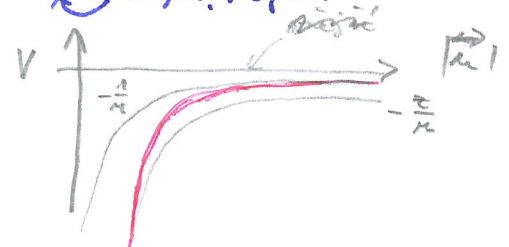
• přiblížení centrálního pole → jen motivace, zároveň se počítá možná jinak:

• H-F rovnice Coulomb. a výměnný člen je při střední hodnotě přes úhly (nové radiační výměna → lok. aprox.) např. Taylor

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

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

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



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

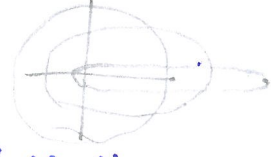
... stále $P(r)$ lze číselně počítat pomocí n_r a def. $n \equiv n_r + l + 1$

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

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

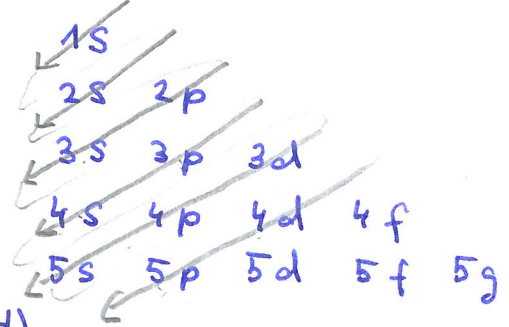
pořadí hladin? ovlávaní ... vyšší l ... vyšší hladina ... $\frac{l(l+1)}{r^2}$ člen, vyhlazuje od středu

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



... vyšší l jsou dále daleko od centra

Empirické pravidlo obrazování hladin:
(aufbau principle)



... sl. fae ... antisymetrizovaný 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 (liší 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 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²															Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 3d ¹	Ti 3d ²	V 3d ³	Cr 3d ⁵	Mn 3d ⁵	Fe 3d ⁶	Co 3d ⁷	Ni 3d ⁸	Cu 3d ¹⁰	Zn 3d ¹⁰ 4s ¹	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 ⁴	Mo 4d ⁵	Tc 4d ⁵	Ru 4d ⁷	Rh 4d ⁸	Pd 4d ¹⁰	Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd 4d ¹⁰ 5s ²	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	Ir 5d ⁷	Pt 5d ⁹	Au 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg 5d ¹⁰ 6s ²	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~~ $d \equiv (n l m m_s)$

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

$d_3 = (2 0 0 \frac{1}{2})$ $d_4 = (2 0 0 -\frac{1}{2})$
 $d_5 = (2 1 m m_s)$ $d_6 = (2 1 m' m'_s)$
 ↳ volba (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 \uparrow 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	$M_S=0$	1 stav
$\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P)$	L=1	$M_L=-1, 0, 1$	S=1	$M_S=-1, 0, 1$	3 stavy (stejná energie)
$\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^1D)$	L=2	$M_L=-2, -1, 0, 1, 2$	S=0	$M_S=0$	5 stavů
					15. degener.

\rightarrow použili jsme předp. centrálního pole a symetrie volného

$\psi =$ Slater. determinat např. pro 1S : ~~$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{1s} & \psi_{2s} & \psi_{2p_0} & \psi_{2p_1} & \psi_{2p_{-1}} \\ \psi_{1s} & \psi_{2s} & \psi_{2p_0} & \psi_{2p_1} & \psi_{2p_{-1}} \end{vmatrix}$~~

~~Slater. determinat $\psi_{1s} = R_{1s}(\vec{r}_1) Y_{00}(\hat{r}_1)$~~

$$\psi(1s^2 2s^2 2p^2, ^1S) = A R_{1s}(\vec{r}_1) R_{1s}(\vec{r}_2) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{12} Y_{00}(\hat{r}_1) Y_{00}(\hat{r}_2)$$

$$R_{2s}(\vec{r}_3) R_{2s}(\vec{r}_4) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{34} Y_{00}(\hat{r}_3) Y_{00}(\hat{r}_4)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} R_{2p}(\vec{r}_5) R_{2p}(\vec{r}_6) \sum_{m m'} (1 1 m m', 0 0) Y_{1m}(\hat{r}_5) Y_{1m'}(\hat{r}_6) (|1\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)_{56}$$

+ 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

udáre se hlavně slovo ~~Slater~~... 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 nižší než $H 1s^1$
 tj; není váz. stavem.
 → souhlas s experimentem

Úplné měření: najít bosi v R

- CI ... konfigurační interakce.
 pohled $\Psi = \sum_c c_c \psi_c$... hodně konfigurační c
 + koeficienty c_c určit pomocí variačního principu
 → metoda Hyleraas-Undheim ... i excitované stavy
- MCHF ... multi konfigurační HF $\Psi = \sum_c c_c \psi_c$.. málo konfigurací,
 ale jako variační parametry slouží c_c i radiální části $R_k(r)$
 → dostanou se multikonfigurační HF rovnice
- Charlotte Froese Fischer a kol: Computational Atomic Structure
 ... programy volně k dispozici

č. detaily pomocí komplikované

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

	$2s^2 2p^1$..	$\rho = 0.992$
	$3s 3p$	-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

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 ↑ odpušt. e-e ↑ odpušt. 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.

$$t; \Psi(R, \{\mu_n\}) = \Psi(R) \phi_R(\{\mu_n\}) \quad (\text{index } \lambda=0 \text{ (záhl slova)}) \quad \boxed{M2}$$

symmetrie

+ 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 derivacemi $\phi_R(\{\mu_n\})$ vedle R zanedbáváme!

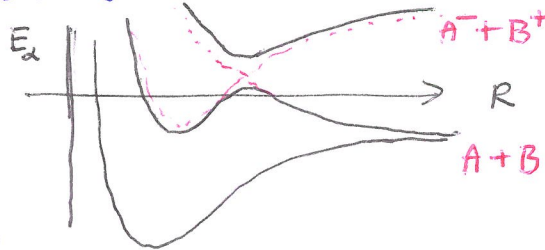
DŮVOD: $m_e \ll M$ díky tomu $\phi_R(\{\mu_n\})$ daleko blíže k funkci než $\Psi(R)$

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

pozn: • členy nad náves 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 nás 2-dimenzí přívod), ale E_d je $f(|\vec{R}|)$... sfér. sym. potenciál ... obvyklá separace úhlové části

• srovnání pro víceatomové molekuly je přívodná

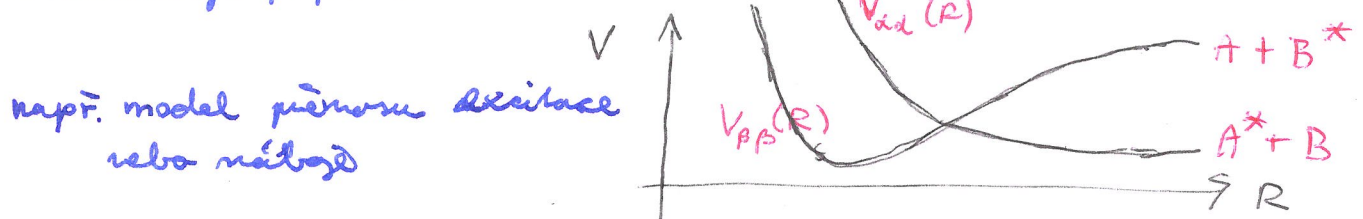
$\rightarrow E_d(\{\vec{R}_i\})$ je potenciál ve více dimenzionálním konfigur. prostoru vibrací

• v rozkladu $\Psi(R, \{\mu\}) = \sum_k \Psi_k(R) \phi_k$ lze mít více členů a odolat se od předchozí $H_{el} \phi_k$ v. slovy 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"

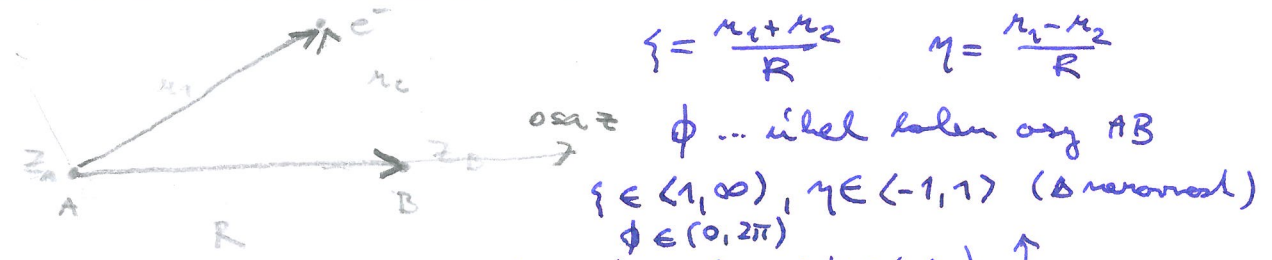
- množině popisal křivěmi hladin ... "Landau-Zenerův model"



2. Elektronová struktura molekule

- 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) ↑

$$\text{Hee} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z_1}{m_1} - \frac{z_2}{m_2} \right] + \frac{z_1 z_2}{R}$$

konstanta - potřeba přičíst do finálního $E_0(R)$, ale rovinné řešení

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

→ dosazení do SR: $\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z_1}{m_1} - \frac{z_2}{m_2} \right) \psi = E \psi$

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

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
↓
imp ϕ

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

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

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

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

definuje 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 η + podmín. integr. $\xi \rightarrow \infty$

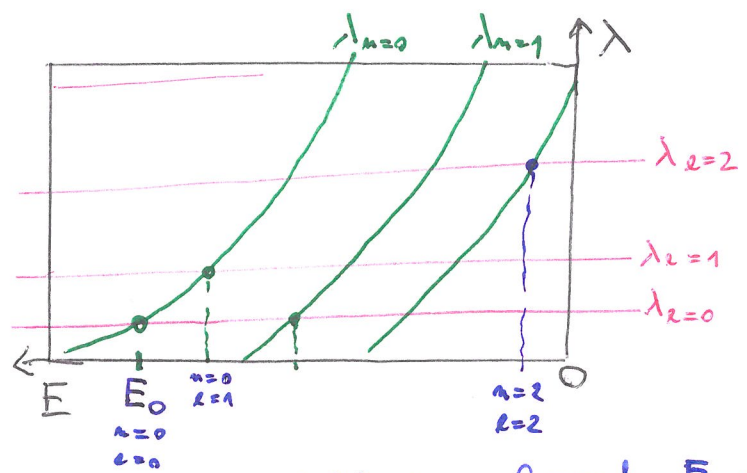
Hraje úlohu atomu vodíku po malobuhy (droustovni)

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

Pro dané n dostaneme $\chi_n^m(E)$ a rovnice pro $R(\xi)$ \rightarrow přibližně udávají $E_{n,lm}$ (R)
 a $\chi_n^m(E)$ a rovnice pro $P(\eta)$

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

OBRAZĚK:



& počet uzlů v ψ
 v limitě $R \rightarrow 0$
 $\lambda_l = l(l+1)$
 (nezávislé na E)
 $n \dots$ odpovídá n_{max}
 $l \dots$ a atomu vodíku
 = počet uzlů v ξ

\rightarrow tedy ~~bydlo~~ bydlo mohli namalovat $E_{n,lm}(R)$
 = potenciální energie pro dynamiku v R

nejdříve \rightarrow přibližné řešení \leftarrow motivace: analyt. součet, odvození pro více e

Metoda LCAO (\equiv linear combination of atomic orbitals)

- potřebujeme úroveň množinu funkcí na \mathbb{R}^3
 \rightarrow variační metoda
- pro praktický přístup výpočtu se používají gauss - balobily $-a r^2$
 centrované v atomech a spheron částí $Y_{lm} \dots$ obecně $r^l Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-r/a}$
- zde \rightarrow volíme bazi, která dává přesné řešení pro $R \rightarrow \infty$

\dots ~~psi~~ $\psi_{nlm}(\vec{r}_1)$; $\psi_{nlm}(\vec{r}_2)$

- \dots úplná je už jedna sada \uparrow ale jen když vezmeme $\forall n, l, m$
- \dots pro bazi s počtem 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. $r \equiv r/a_0$)

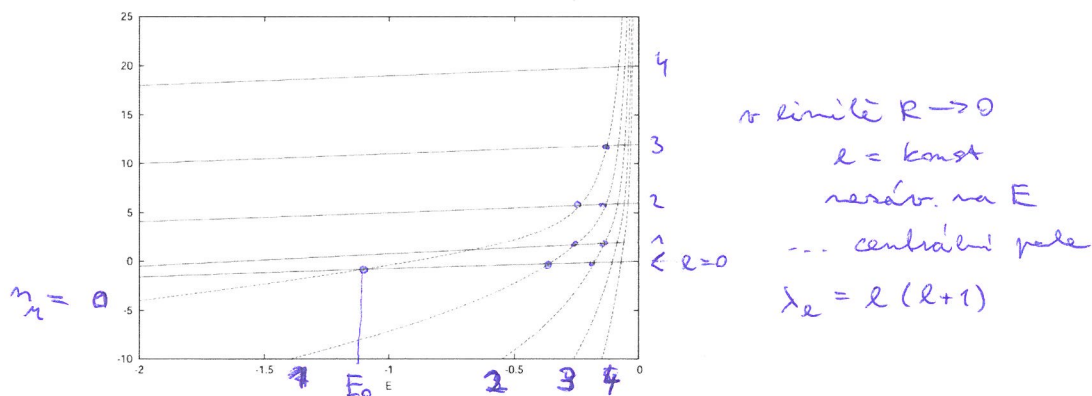
$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle$

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

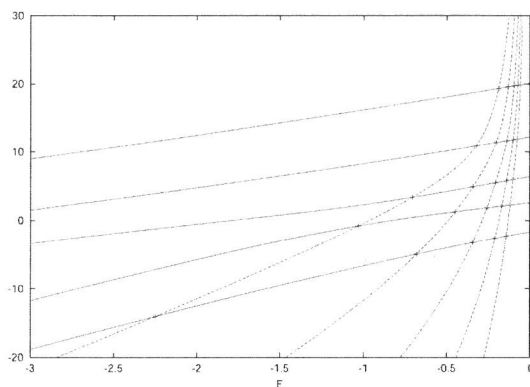
+ str. hodnoty \leftrightarrow excit. stav

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.)

$$C \equiv \langle \varphi_1 | \frac{1}{R_2} | \varphi_1 \rangle \equiv \int d^3r \frac{1}{R_2} |\varphi_1(r)|^2 = \frac{R^3}{8} \int (\xi^2 - \mu^2) \frac{2}{(\xi^2 - \mu^2)R} \cdot \frac{1}{\pi} e^{-(\mu+\xi)R}$$

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

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

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

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

vládní čísla:

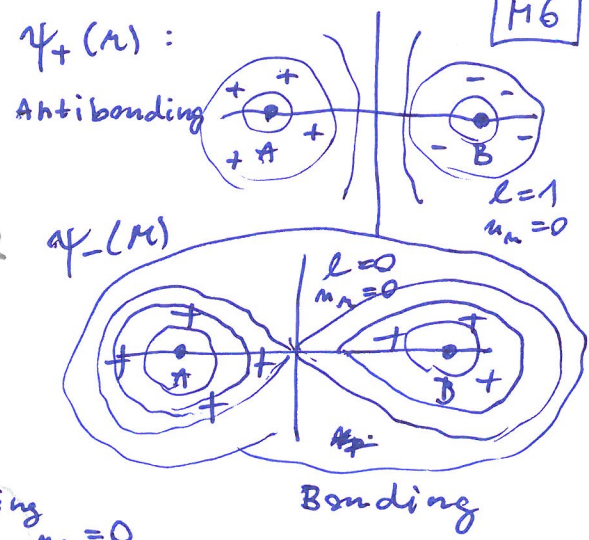
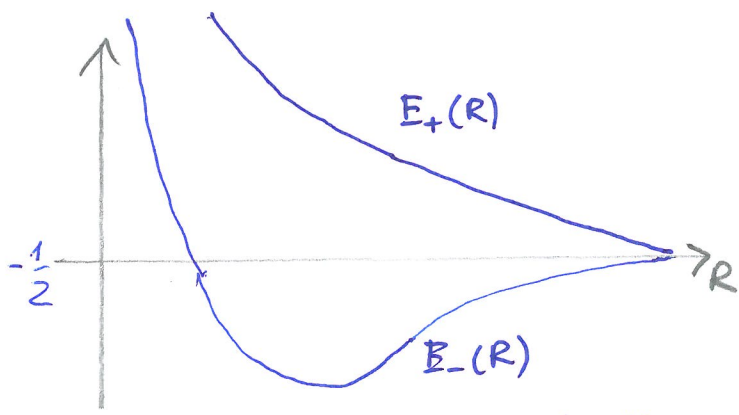
$$\begin{vmatrix} E_0 - E + \frac{1}{R} - C & S(E_0 - E + \frac{1}{R}) - A \\ S(E_0 - E + \frac{1}{R}) - A & E_0 - E + \frac{1}{R} - C \end{vmatrix} = 0$$

tohle dělá
vlastní

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

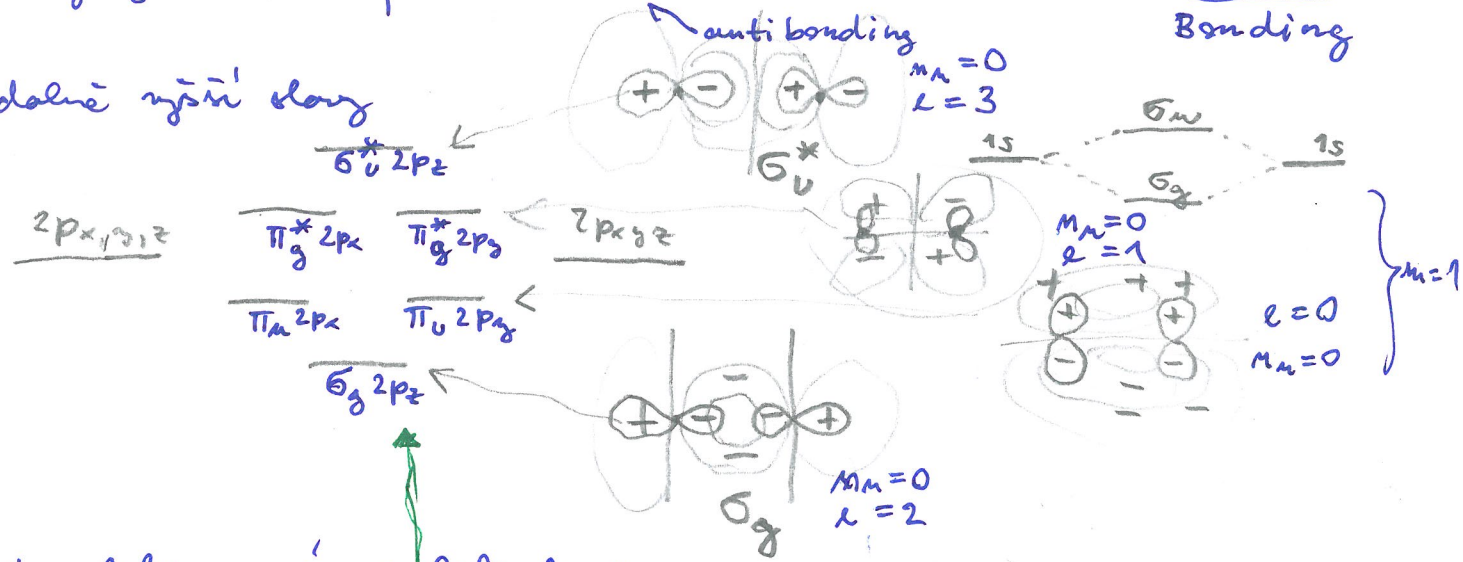
$$tj \quad E_{\pm}(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} \pm \frac{e^{-R}(1+R) \mp \frac{1}{R}[1 - e^{-2R}(1+R)]}{1 \mp e^{-R}(1+R + R^2/3)}$$

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
 v dobrém přiblížení osově symetrické

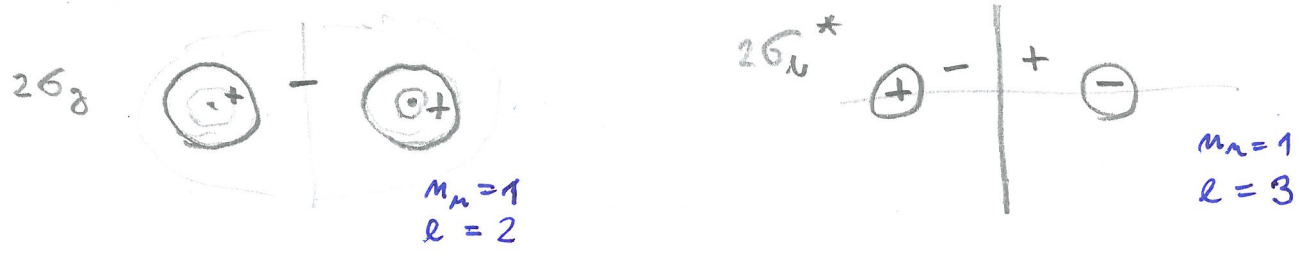
→ Slaterův determinant se buduje z jednoelektronových funkcí
 s předepsanou symetrií: $\sigma_u, \sigma_g, \pi_u, \pi_g$ + elektrony vyplní
 od nejnižších.

kteřé nejnižší? Patřeba řešit HF rovnice (nebo přímo
 variacní princip → nás neinteresuje předp. o ven-fa)

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.

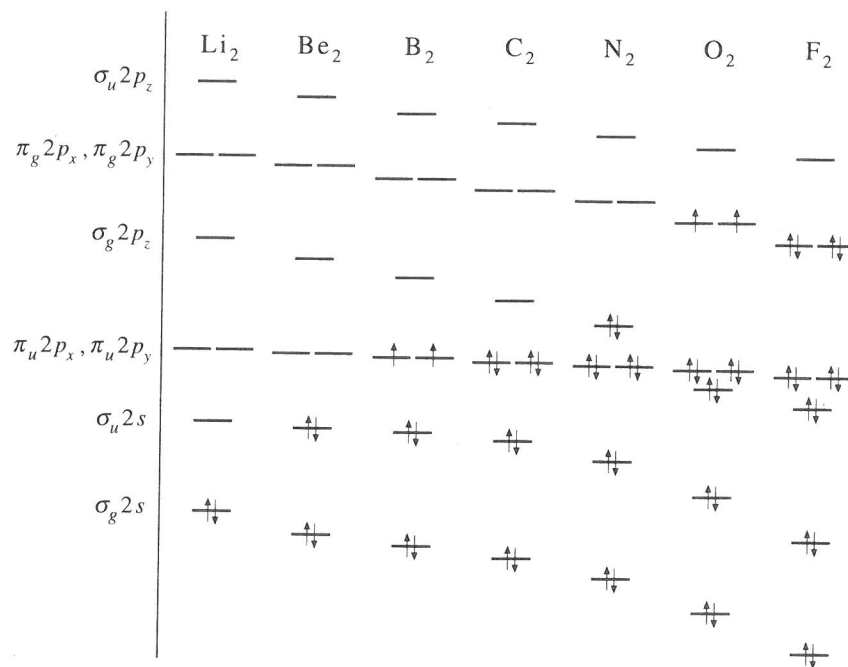


FIGURE 9.13

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

$2p \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} r e^{-r/2} \cdot Y_{1,0}, Y_{1,1}, Y_{1,-1} \quad Y_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r}$

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)



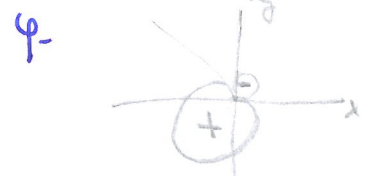
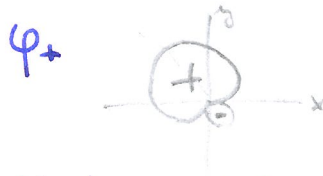
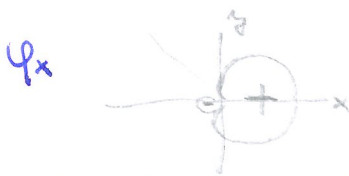
-- mějdou na sebe při rotaci o π

-- maximalizují výhyb ve směrech z_+ a z_-

trojčetná osa 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 $\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_z}$
• přetváření rotací je rovný mezi sebou: $e^{\pm \frac{i}{\hbar} L_z \cdot \frac{2}{3}\pi} \varphi_x = \varphi_{\mp}$

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

př: METODA LCAO pro graphene:



... na 1 uhlíku sedí 4 elektrony

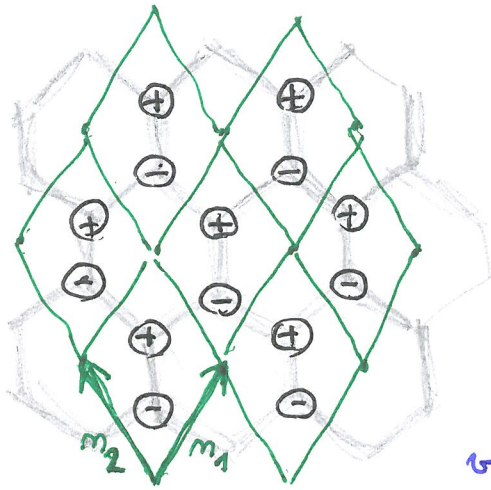
3 jsou v $\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}$ a tvoří kostru molekuly
poslední elektron v φ_{2p_z}

-- "téměř π -elektrony"

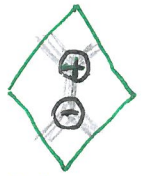
-- delokalizované přes celý list graphene

-- vodivostní vlastnosti lze vyčíst poměrně přesně pomocí jednoduchého π elektronu na jednom uhlíku ... model
téměř vazy

Aktualita - model vodivosti graphenu



použítí transformační symetrie:
rozklad krystalu na
elementární buňky



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

v každé buňce dva atomy uhlíku:
 $d = \pm$

tj. v 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 $v \in \mathbb{C}$ jeden π -orbital)

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

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

Model Hamiltoniánu resp. jejího symetrie

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

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

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

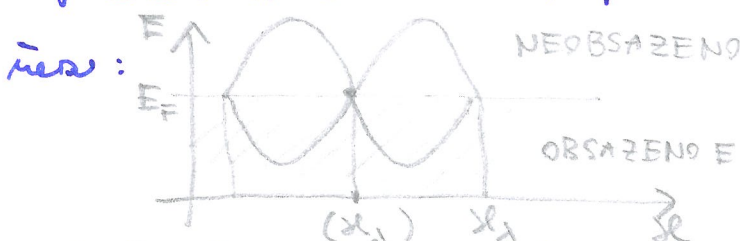
$$= 0 \text{ jinak}$$

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

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

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

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



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

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

o lineární relaci $E \leftrightarrow p$ mezi vlnovky $E = \hbar\omega = \hbar ck$

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

