

Metody QEH 9/3

Ad minule: Koncept MO formodržda \approx koeficientů

↓
 Je potřeba zřítnat ODSPODU (proberu vltouy), aby si
 člověk mohl odolat orientace MO

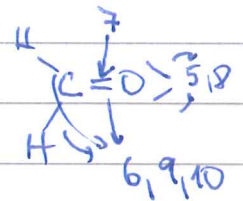
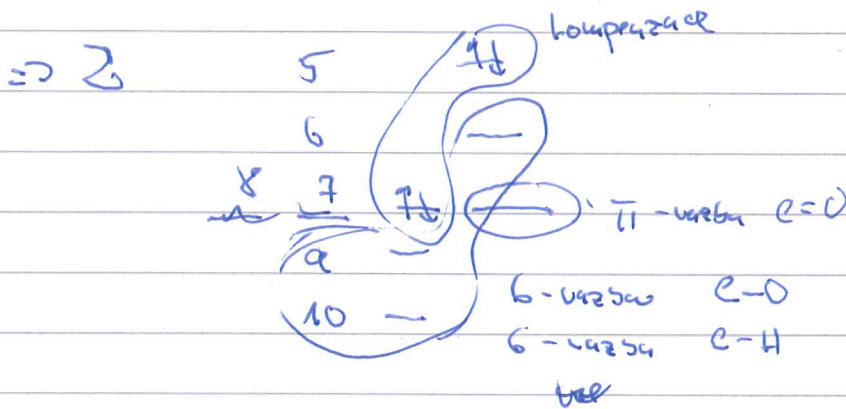
Jak postupuji já: Zadání: Složitá molekula + složitý výpočet = uvozuji na
 jednoduchou

↓
 CACO

CACO (EHT) pro HOCH MO s nejvyšší E ... MO 10 ... popisat oblong σ - σ
 $2s+2p(e)$ $2s(0)$ 2 s orbitale
 hybrid. stavba $e=0$

MO 9 ... vazba H-C-H + slabá protivazba $e=0$

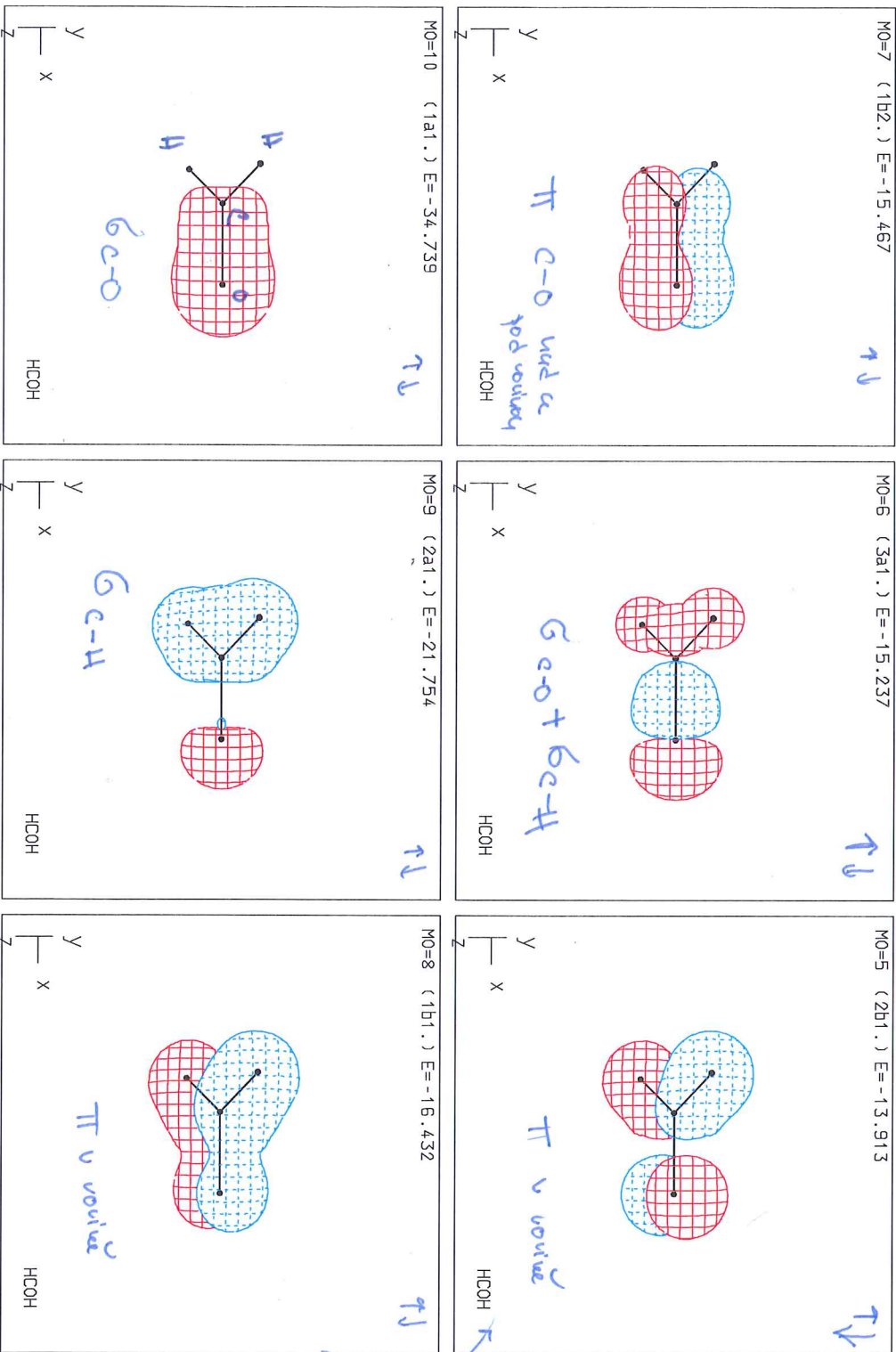
MO 8,7 π -vazby 8 v volině uvol 1 7 vad volině uvol.
 MO 6 σ -vazba $C-O$ 2 p orbitale
 MO 5 π -protivazba v volině



2 páry el.
 kaptisp. k vazbám
 delokalizované

hodi se i kotebnat si $e=0$ (e.g.g.g.)
 CACO (EHT) pro CO

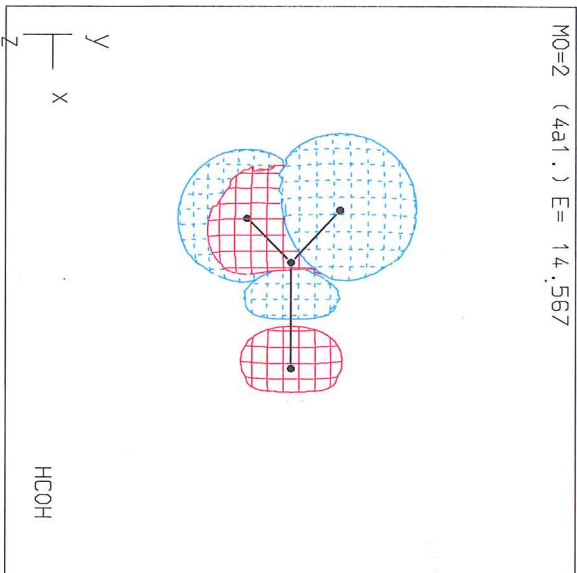
Formaldehyde – occupied MOs



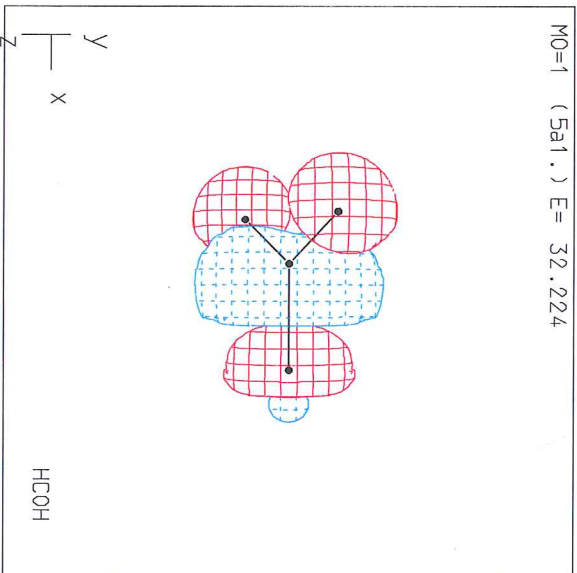
kompenzace

Formaldehyde – virtual MOs

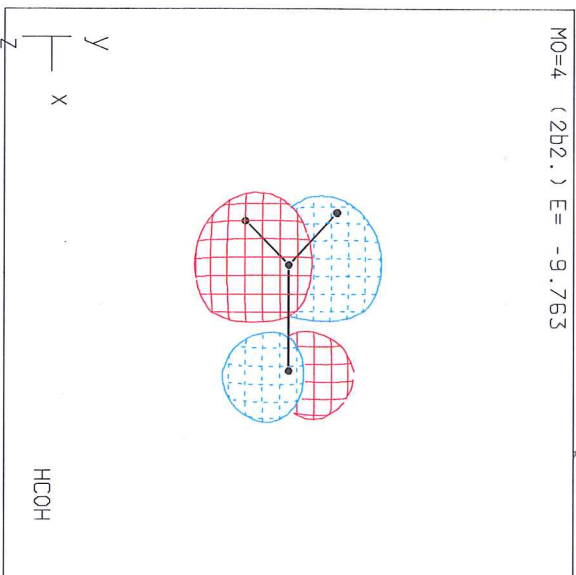
MO=2 (4a1.) E= 14.567



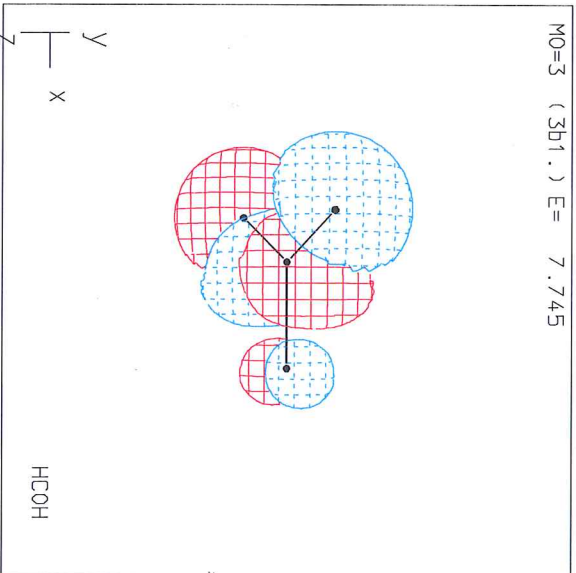
MO=1 (5a1.) E= 32.224



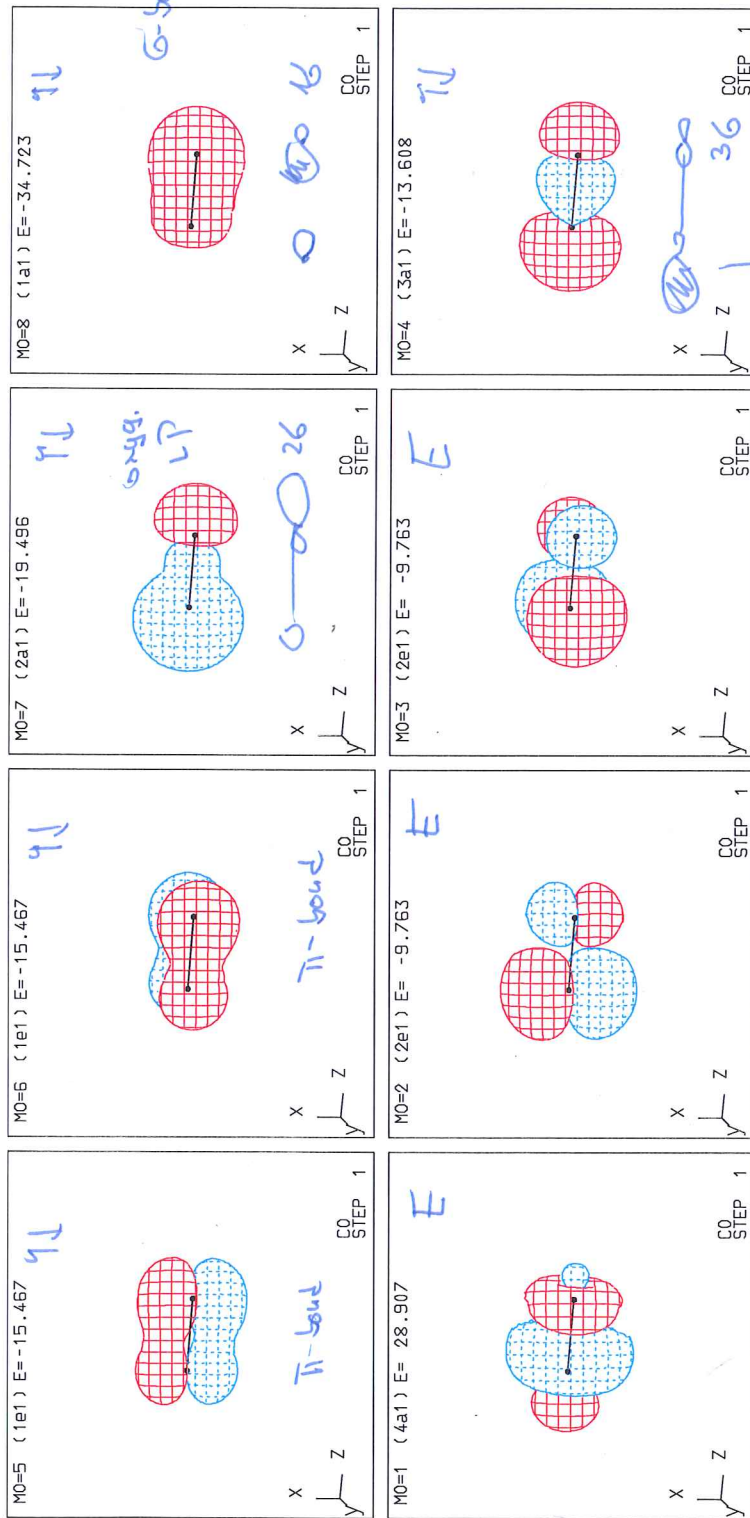
MO=4 (2b2.) E= -9.763



MO=3 (3b1.) E= 7.745



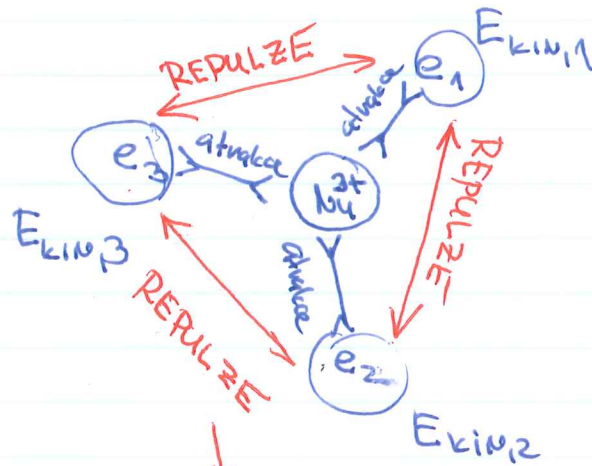
Molecular orbitals of CO



1. HARTREEHO METODA SELF-KONZISTENTNÍHO POLE PRO ATOMY

1.1 Problém popisu atomů s více elektrony

Pr. ${}^3\text{Li}$



zdejší nev omezený počet sou elektronů
 ↳ mnohavrozměrný problém
 - analyticky nerozšířitelný
 - těžko pochopitelný

1.2 Aproximace neinteragujících elektronů

el.-el. repulze zanedbáme. Aproximace má svůj základ tam, kde repulze elů je vzkladem k přitažování jádry zanedbáváme
 ↓
 např. ionty s vysokým kladným nábojem = málo repulze nev hodně atrakce.

? Orbitály? Stejně jako pro atom H, pouze náboj jádra nahradíme Z

? Celková energie? Součet orbitálních energií.

$$\Psi_{\text{H-TYPE}} = 1s_{H(1)}(x_1) \cdot 1s_{H(2)}(x_2) \cdot 2s_{H(1)}(x_1)$$

\downarrow $z=3$ \downarrow $z=3$ \downarrow $z=3$

? Jak jsme v 19920ovali v úvahu el. repulze pro odv. periodických funkcí v atom. vlastnostech?

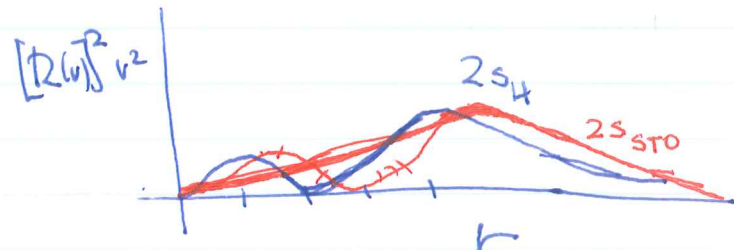
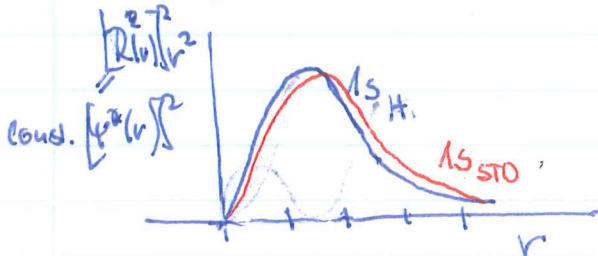
1.3 Aproximace Slaterových orbitalů s fixním stíněním

$$\Psi_{\text{STO-TYPE}} = 1s_{\text{STO}}(1) \alpha(1) \cdot 1s_{\text{STO}}(2) \beta(2) \cdot 2s_{\text{STO}}(3) \alpha(3)$$

\downarrow Z_{15}^* \downarrow Z_{15}^* \downarrow Z_{25}^*

$$Z_{15}^* = Z - \sigma_{15} = 3 - 1 \times 0.30 = 2.70$$

$$Z_{25}^* = Z - \sigma_{25} = 3 - 2 \times 0.85 = 3 - 1.7 = 1.30$$



1.4 Aproximace Slaterových orbitalů s optim. stíněním

$$\Psi_{\text{GENERAL STO-TYPE}} = 1s_{\text{STO}, \sigma_1}(1) \alpha(1) \cdot 1s_{\text{STO}, \sigma_1}(2) \beta(2) \cdot 2s_{\text{STO}, \sigma_2}(3) \alpha(3)$$

Optimalizujeme v tzv. variačním výpočtu (což má var. teorem?)

1.5 Aproximace obecného součinu = HARTREEHO METODA

$$\Psi_{\text{GENERAL PRODUCT}} = g_1(1) \alpha(1) \cdot g_1(2) \beta(2) \cdot g_2(3) \alpha(3)$$

\downarrow \downarrow \downarrow

Optimalizujeme ve variačním výpočtu.

Optimel. funkce (tzv. ψ) (2)

1.6 HLEDÁNÍ HARTREEHO ORBITALŮ : KONCEPT STŘ. POLE

Uvažujeme pohyb elektronu nitro v poli ostatních bodových elektronů, ale ve STŘEDNÍM STATICKÉM POLI VŠECH OSTATNÍCH ELEKTRONŮ reprezentovaného elektronovým oblakem ρ

Analogie: vůdč, který by uvažoval z momentálními polov

ostatické aut, ale pouze induzitor proudu
z hlediska hustoty pravděpodobnosti potkat jiné auto
- tj. obsah ostatních aut by byl diferenc, což by
by optimalizovat aktuální pozice auto. k ostatním autům.
→ vyšší energie, když se stane.

POJEM STŘEDNÍHO POLE (ost. aut)

domně uvažujeme: "Navštívím letu v podobu, protože je to snadnější než cestovat ve spíče."

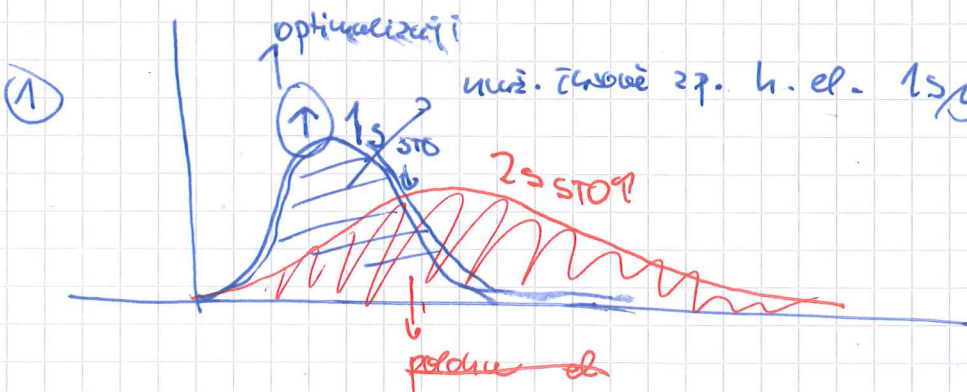
nebo "Vyhně se centru města kvůli zcpěním"

→ vysledkové vlastně přibližujeme pohyb v sedm obyvatel (vě. m/s) a dostaneme mapu (časovou nebo pravděpodob), která nám pomůže optimalizovat náš ul. pohyb.

Pohyb našich spolupracovníků uvažují, a zjednoduše 1-částicový problém.

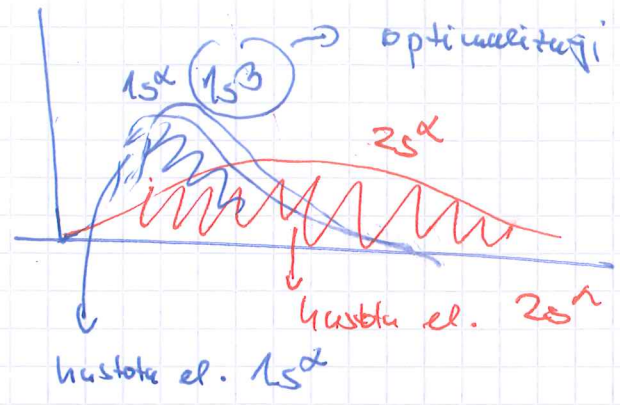
Hartreeho přístup

k hledání optimálního AO (interce, až podij obdržího minimum energie)

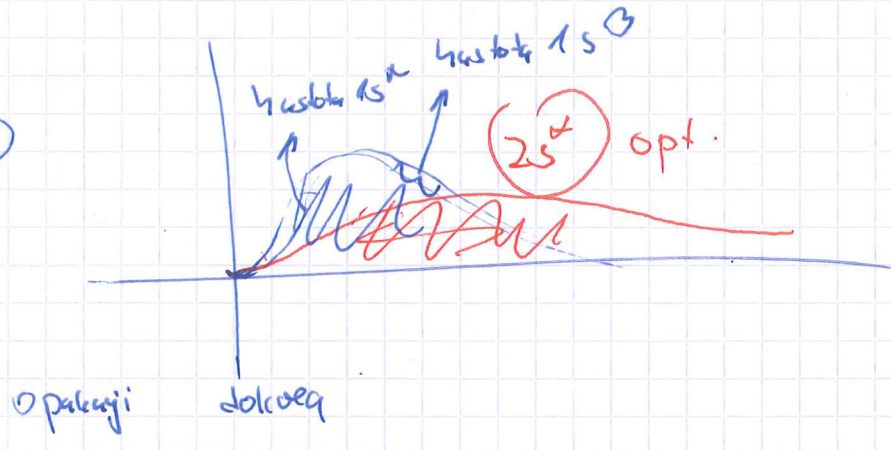


uvažují časově zprům. hustoty elektronu u obs. $2s^{\alpha}$

2



3



Matematicky: Hartreeho rovnice

$$\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)$$

$$\hat{F}_{\text{Hartree}}(1) \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1)$$

$$\hat{F}_{\text{Hartree}}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j \neq i}^N \hat{J}_j(1)$$

Coulombovsky operator

Interpretace Coulomb. operátoru - Pílea 8.5.

celk. energie ≠ součet cel. energií, neboť každou ϕ upředstí systém zpočátku Zx .

