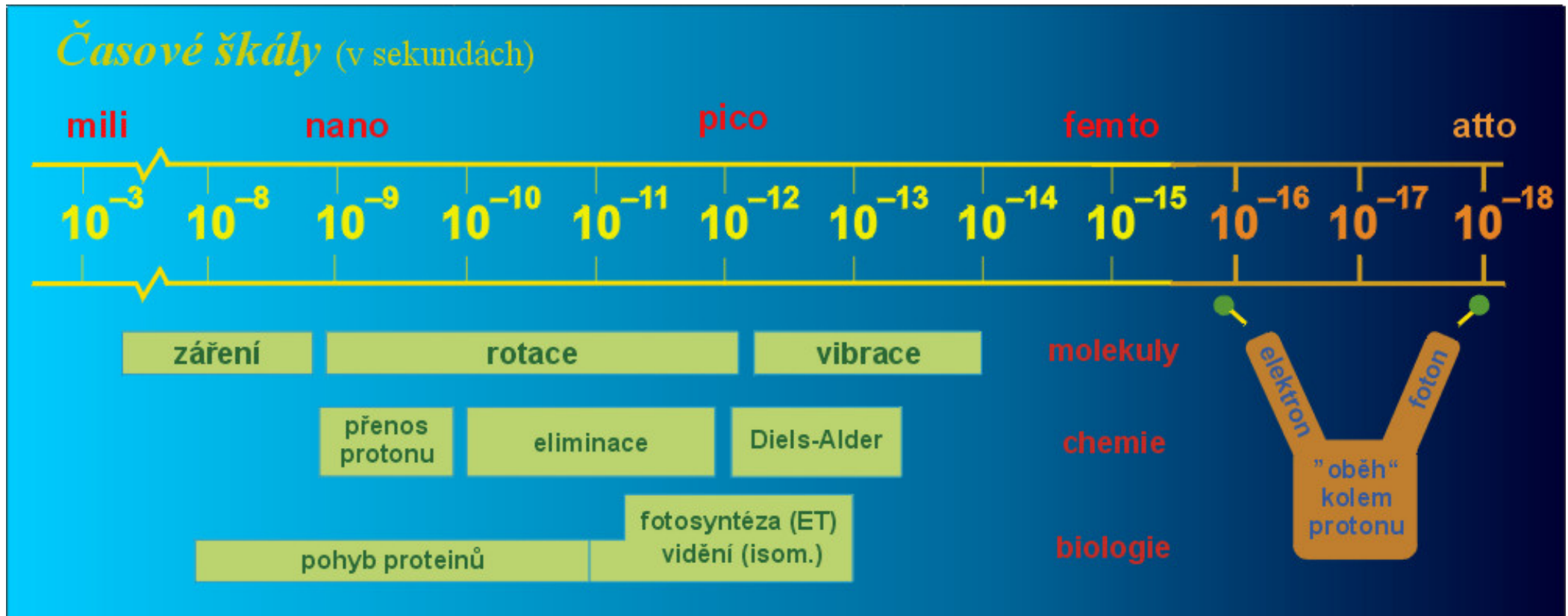


1. Kvantová chemie



Kvantová mechanika – axiomatická teorie ...

Kvantová mechanika – koncept:

pozorovatelné veličiny (*experiment*)

stav systému ... **funkce** Ψ (*popis*)

pravděpodobnostní význam $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$
(*konec Newtonovského determinismu*)

operátor (*matematický nástroj kvantové mechaniky*)

vlastní hodnoty operátoru ... **reálné** (*fyzikální smysluplnost*)

vlastní funkce operátoru ...

(1) jednoznačné

(2) spojité

(3) integrovatelné (v kvadrátu)

(fyzikální smysluplnost)

Vztah vlastní funkce a pravděpodobnosti výskytu částice je matematicky přesně vyjádřen takto:

Je-li stav elektronu popsán funkcí ψ , platí pro hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu v prostorovém elementu $dV = dx dy dz$ vztah:

$$dP(x, y, z) = \psi^* \psi(x, y, z) dx dy dz$$

operátorová rovnice: $\hat{O}\Psi = o\Psi$

pozorovatelná veličina \rightarrow operátor \rightarrow vlastní funkce & vlastní hodnoty

celková energie \rightarrow Hamiltonův operátor ... Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \leftarrow \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

pro jednu částici o hmotnosti m , na kterou působí potenciál V :

$$\underbrace{\left\{ \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}}_{\hat{T}} \right)}_{\hat{T}} + V \right\}}_{\hat{H}} \psi = E\psi$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

např. atom H :

$$V(x, y, z) \propto \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \dots \quad \frac{1}{r}$$

Coulombický potenciál ve vzdálenosti r od jádra

$$V(x, y, z) \neq f(t) \quad \dots \quad \text{stacionární stav}$$

degenerace: jedné vlastní hodnotě (hladině energie)

přísluší více stavů (vlastních funkcí)

trojrozměrný, matematicky netriviální problém

jak zjednodušit a pochopit typické vlastnosti?

→ 3D → 1D & jednoduchý potenciál

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi = E\psi$$

$V = 0$... "volná částice"

vlastnosti řešení:

$E > 0$, spojitá, nekvantovaná

ψ ... částice má všude stejnou pravděpodobnost výskytu

$V = \text{konstanta}$... obdobné $V = 0$

POTENCIÁLOVÁ JÁMA

s nekonečně vysokými stěnami

$V = 0$ pro $0 < x < L$, $V = \infty$ pro $x \leq 0$ a $x \geq L$

POTENCIÁLOVÁ JÁMA

vlastnosti řešení:

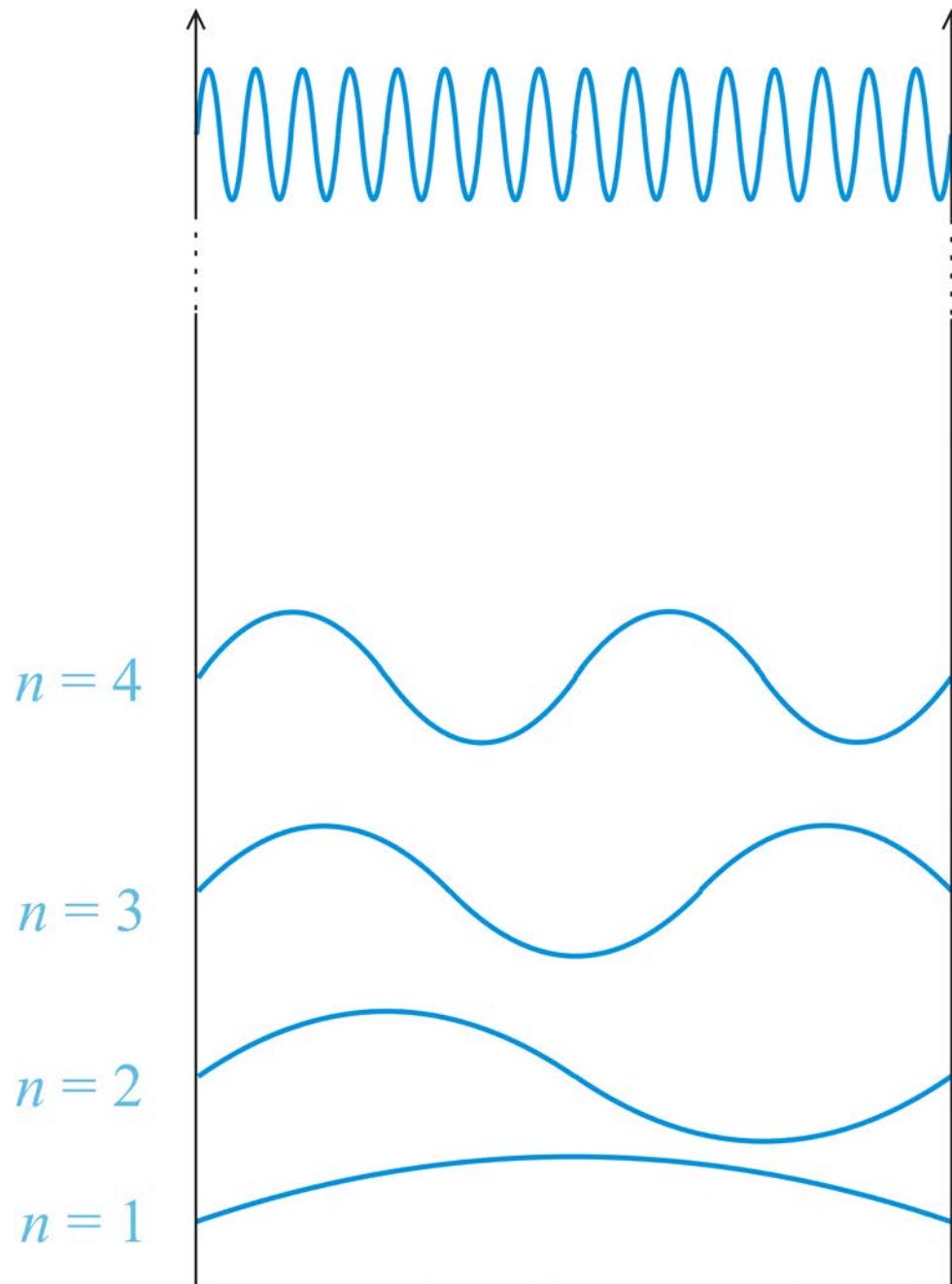
energie je kvantována $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$

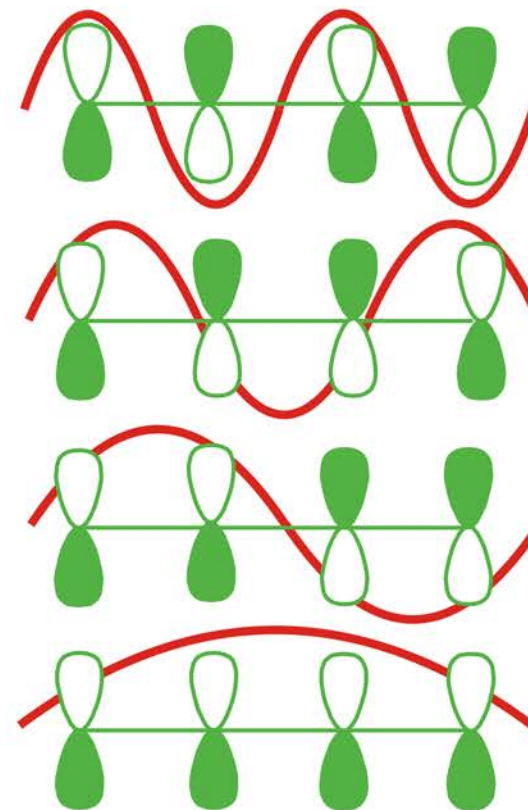
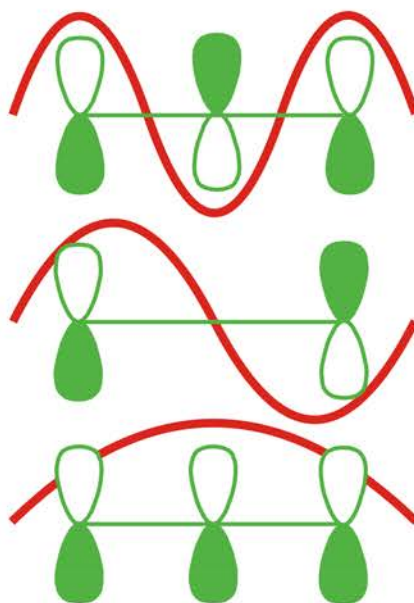
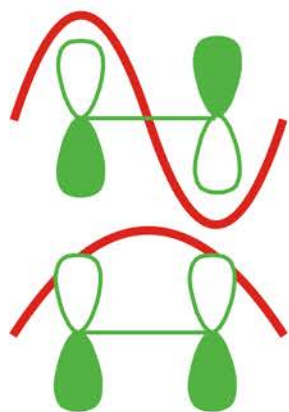
čím je menší rozměr jámy, tím je energie (a její rozdíly) větší

vlastní funkce $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

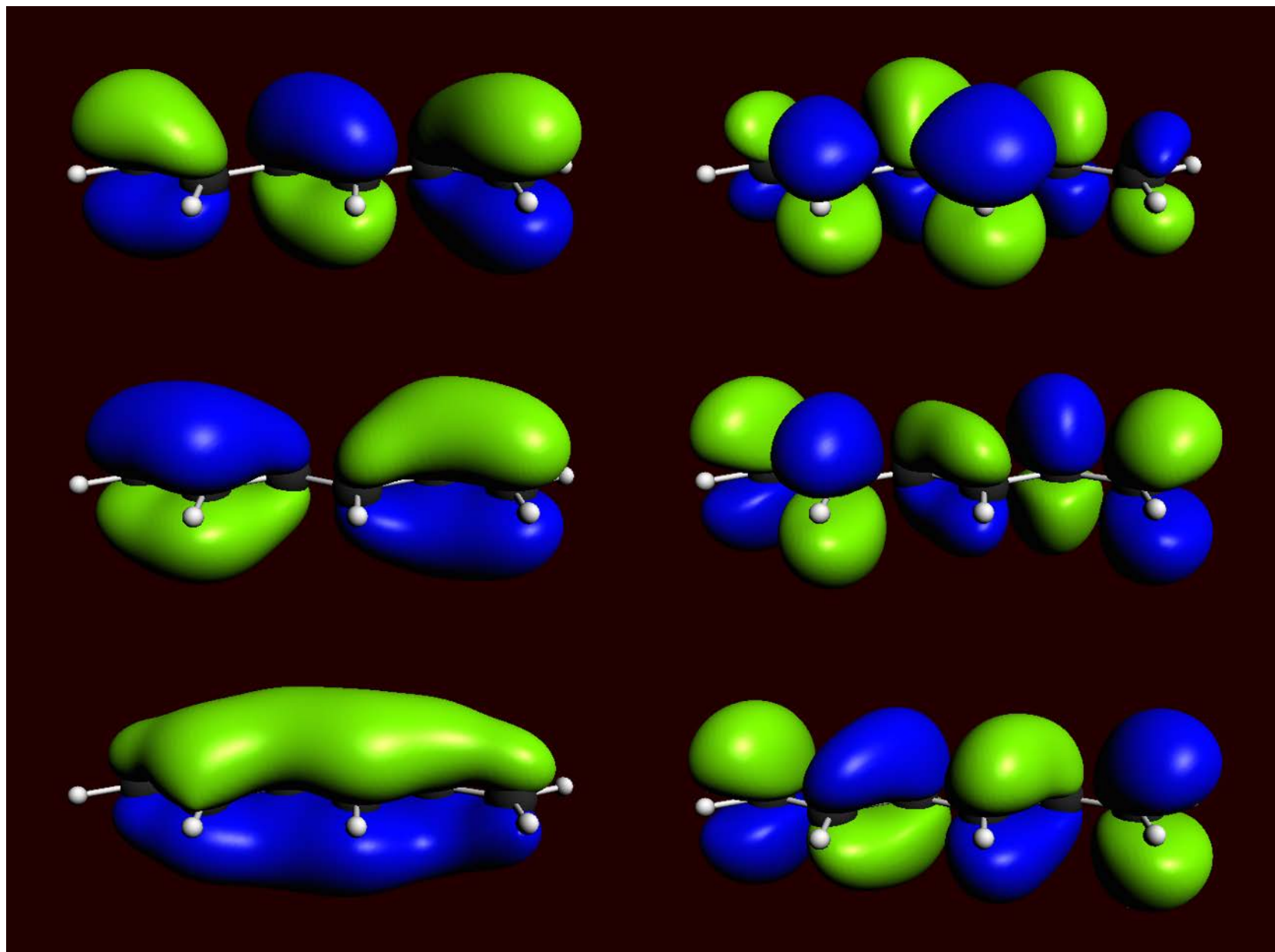
ψ_1 je sinusová půlvlna,

pro $n + 1$ se přidá další půlvlna, přibude **další uzel** (uzlový bod)



π -MO lineárních polyenů (schematicky)

π -MO hexatrienu (ADF)



další důsledky:

- nejsou-li potenciálové „stěny“ jámy nekonečně vysoké, pravděpodobnost výskytu částice je mimo jámu nenulová, i když má částice (klasicky) nedostatečnou energii k opuštění jámy
- je-li částice oddělena energetickou bariérou vyšší než je energie částice, může částice **tunelovat** (má nenulovou pravděpodobnost průchodu bariérou, závislou na výšce a tloušťce bariéry; čím má částice menší hmotnost, tím snadněji tuneluje)

Hamiltonián molekuly

(v atomových jednotkách – jednotkami jsou základní vlastnosti elektronu)
 energie ... Hartree ... $E_h = 4.35944 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.21138 \text{ eV}$

elektronů je n a mají index i resp. j ; jader je N a mají index μ resp. ν

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\text{kinetická energie elektronů}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}}}_{\text{repulze jader}} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}}}_{\text{atrakce elektronů jádru}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{repulze elektronů}}$$

\hat{T}
 \hat{V}

základní aproximace při řešení SR:

- Born-Oppenheimerovo (adiabatické) přiblížení
- orbitalové přiblížení – MO LCAO
- SCF

Born-Oppenheimerovo přiblížení

- zanedbání kinetické energie jader
- hmotnost protonu je asi $1836 \times$ větší než hmotnost elektronu
- hamiltonián neobsahuje souřadnice jader jako proměnné (souřadnice jader jsou parametry)
- řešení SR bez BO-aproximace je mnohem obtížnější

Orbitalová aproximace

celkovou funkci molekulových nebo atomových (nerozlišitelných!) elektronů vytvoříme z jednoelektronových funkcí (funkcí závisících na souřadnicích jednoho elektronu)

AO | MO LCAO

Orbital je prostorová (3D) část jednoelektronové funkce
(orbital neobsahuje informaci o čase a spinu).

Orbital je prostředkem (přibližného) popisu vlastností jednotlivých (nerozlišitelných) elektronů.

Je centrálním objektem kvalitativní kvantové chemie:

- interakce orbitalů (párové; mírou je překryv)
- počet elektronů

Hartreeho – Fockova metoda (HF; SCF)

elektron se pohybuje v průměrném poli ostatních elektronů

- dvojnásobek odpuzování ($\times 1/2$)
- **korelace** (pohybu) elektronů není zahrnuta (1 % ...)

(elektronů je n a mají index i resp. j ; jader je N a mají index μ resp. ν)

je uveden počet elektronů, na jejichž souřadnicích závisí jednotlivý člen sumace

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\substack{\text{kinetická energie} \\ \text{elektronů} \\ \text{1 elektron}}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}}}_{\substack{\text{repulze} \\ \text{jader} \\ \text{0 elektronů}}} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}}}_{\substack{\text{atrakce} \\ \text{elektronů jádry} \\ \text{1 elektron}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\substack{\text{repulze} \\ \text{elektronů} \\ \text{2 elektrony}}}$$

Spin

Spin je kvantovou vlastností elektronu.

Spin nemá úplnou klasickou analogii ani interpretaci.

Fyzikálně je spin popsán jakožto vektor momentu hybnosti.

Spin je popsán dvěma kvantovými čísly:

- kvantové číslo velikosti spinu elektronu
- kvantové číslo složky spinu elektronu

$$S = \frac{1}{2}$$

$$m_z = \pm \frac{1}{2}$$

velikost vektoru spinu: $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$

velikost složky spinu: $S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$

multiplicita spinu: $2S + 1$

Pauliho princip

... v chemii obsazujeme elektrony do orbitalů maximálně po dvou.

lépe: Orbital může být obsazen nejvíce dvěma elektrony a je-li obsazen dvěma, pak musí tyto elektrony mít opačnou orientaci spinu.

(vázáno na orbitalové přiblížení)

Obecná formulace Pauliho principu:

Vlastní funkce elektronů (fermionů) musí být antisymetrická vůči záměně souřadnic libovolných dvou z nich (tj. při záměně souřadnic dvou elektronů musí vlastní funkce změnit znaménko).

Pauliho princip není ve Schrödingerově rovnici obsažen, musí se přidat jako podmínka řešení.