

mobil 728 918 522 (Po - Pa 9-17 h)

studenti posl. ročníků (3. r. Be, 2. r. Mgr.)

→ osobní konzultaci

ZK : 15/5 - 15/9 (konzultace)

"ústní" : individuálně

- 1) Sumarizace postulátů QM (Kap. 6)
- 2) Variační metoda (Kap. 7)
- 3) HMO (Kap. 8)
- 4) EHT (Kap. 10)
- 5) Metoda SCF (pakli mezi tzv. "ab initio" metody)

## VARIACNÍ METODA

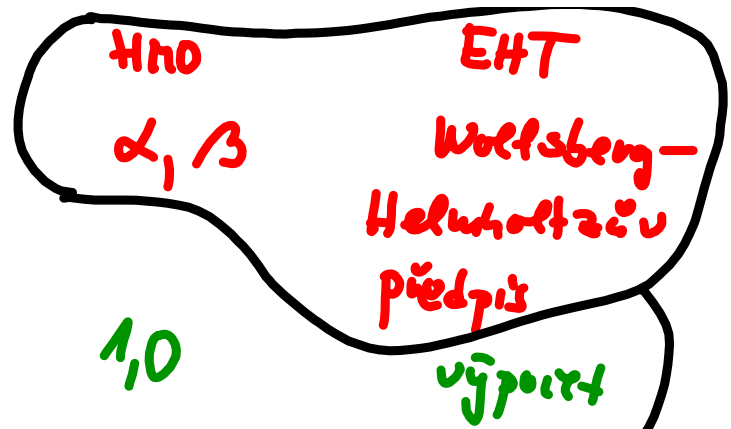
↓  
výpočetní aplikace

HMO  
+ EHT

- ① zāpis  $\hat{H}$  pro systēm ✗
- ② Vyběr  $M$  tvaru zkušební VF ( $\bar{\Psi}$ ) ✓
- ③ Minimalizace  $\bar{E} = \frac{\int \bar{\Psi}^* \hat{H} \Psi^* d\tau}{\int \bar{\Psi} \Psi^* d\tau}$  ✓

$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tilde{r}$$

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tilde{r}$$



do  $H_{ij}$  vstupuje EXP

(EMPIRIE)

↓  
HMO, EHT

Tzv. SEMIEMPIRIKÉ METODY

Metody „ab initio“ = „od počátku“

ab initio variační metoda: Kudy 1-3

kap 11 → uvěřitý typ ab initio výpočtu

Hartree - Fockova

tzv. Metoda selfkonzistentního pole  
(SCF)

1) Hartreeho m. SCF

2) Hartreeho - Fockova m. SCF

## 11-2 Molekulový (atomový) Hamiltonián (v a.u. Löwe 4-4)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{z_{\mu}}{r_{\mu i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (11-2)$$

pro elektr. energii

Jaderná repulzivní energie :

$$V = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{z_{\mu} z_{\nu}}{r_{\mu\nu}}$$

11-3 TVAR  $\bar{\Psi}$  (jak získat AO)

Hartree  
SCF

D. Nakonec je potřeba optimalizovat samotné AO

C. Slučičá parametry mohou optimalizovat

B. Mohou započítat slučičá (Slaterova pravidla)

Mohou získat "posadit"

$$\psi(r) = C \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

A.  $e^-$  do AO pro iont typu H

např. He  $1s^2$

Zkaždé VF

má v tzv. HF metodě

tzv. SLATEROVA determinantu.

$\Psi_{\text{CLOSED SHELL}} =$

Proč?

$$\begin{vmatrix}
 \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \phi_2(1) & \bar{\phi}_2(1) & \dots & \bar{\phi}_n(1) \\
 \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & \phi_2(2) & \bar{\phi}_2(2) & \dots & \bar{\phi}_n(2) \\
 \phi_1(3) & & \phi_2(3) & & & \bar{\phi}_n(3) \\
 \vdots & & & \bar{\phi}_2(4) & & \vdots \\
 \vdots & & & & & \vdots \\
 \phi_1(2n) & \bar{\phi}_1(2n) & \dots & \dots & \dots & \bar{\phi}_n(2n)
 \end{vmatrix}$$

Jak najdu optimální  $\phi_1, \bar{\phi}_1, \dots$



5-1

Hamiltoniān (11-2) omezeņj ka atomu mē trauc (5-1)

Pro atom He:

$$H(1,2) = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2}_{h(1)} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}}_{h(2)} + \frac{1}{r_{12}} \quad (5-2)$$

Laplacēšu operātor

$$H(1,2) = h(1) + h(2) + \cancel{\frac{1}{r_{12}}} \quad (5-3)$$

## APROXIMACE NEINTERAGUJÍCÍCH $e^-$

SMYSL? Ujasní bod v případě, kdy jsou  
el. repulze „v menšine“.



Viz zást 12-4

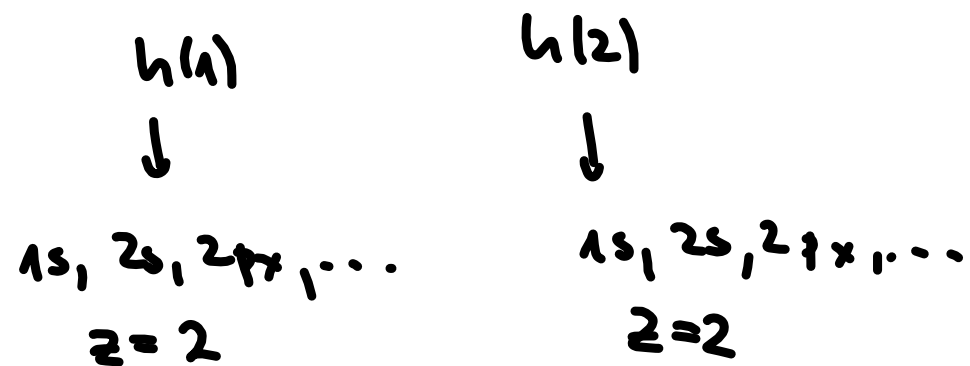
	$H^-$	He	$Li^+$	$Be^{2+}$	.....	$Ne^{8+}$
% chyba A. NEINT. $e^-$	29%	-	-	-	-	0,2%

$H_{\text{approx}}$  (bez  $\frac{1}{r_{12}}$ ) zadržít s  $E_{\text{kin}}$  a  $E_{\text{pot}}$   $e^-$   
 zcela nezávisle na sobě  
 hroužít.

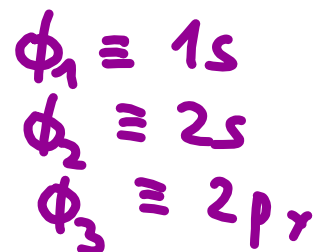
Aproximace NEINTERAGUJÍCÍCH  $e^-$   
 patří do skupiny tzv. aproximací NEZÁVISLÝCH  $e^-$ .

$$H_{\text{approx}} = \underbrace{h(1)}_{\text{H-like}} + \underbrace{h(2)}_{\text{H-like}}$$

$\Rightarrow$  vlastní lee : ATOMOVĚ ORBITALY



Při symbolickém označení:



můžeme psát:

$$h(1) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1)$$

↓

tzv. orbitální energie  
(jednoelektronové " )

$$\varepsilon_i = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{a.u.})$$

$\phi_i(1)$  .... VÝZNAK:  $\phi_i$  je FUNKCE, jejíž  
proměnnou je pozice e. 1.

Ukážeme, že součiny AO  $\phi$  jsou vlastní funkce  $H_{\text{approx}}$

$$\begin{aligned}
 H_{\text{approx}} \phi_i(1) \phi_j(2) &= (h(1) + h(2)) \phi_i(1) \phi_j(2) = \\
 &= h(1) \phi_i(1) \phi_j(2) + \\
 &\quad h(2) \phi_i(1) \phi_j(2) = \\
 &= \phi_j(2) \varepsilon_i \phi_i(1) + \phi_i(1) \varepsilon_j \phi_j(2) =
 \end{aligned}$$

libovolně

$$\underbrace{(\varepsilon_i + \varepsilon_j)} \quad \underbrace{(\phi_i | H | \phi_j | k |)}$$

vlastní h. je vlastní funkce  $H_{\text{approx}}$

$E$  pro  $H_{\text{approx}}$

a  $\phi_i | H | \phi_j | k |$

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$$

Pouze v aproximaci  
keint.  $e^-$  (HMO, EHT)

Příklad 5-1

a)  $E_{ee}$  v aproximaci NEINT.  $e^-$  pro atom Li v  $2s$ ?

b) Jaká je exp hodnota celkové  $E_{ee}$ , pro-Li

1. a 2. ionizační energie vauy

0,198 a.u.

2,778 a.u.

$=I_1$

$=I_2$

Řešení

a)  $2s(\text{Li}) = 1s^2 2s^1$

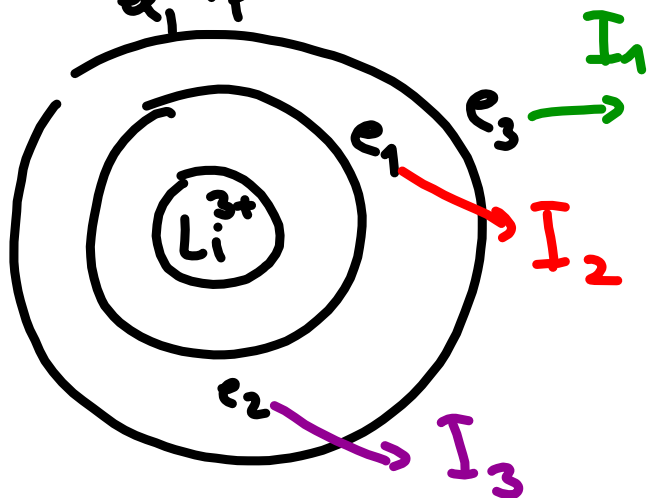
$$E_{ee, \text{NEINT}} = 2 \cdot \epsilon_{1s} + 1 \cdot \epsilon_{2s} =$$



$$= 2 \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{3^2}{1^2} \text{ a.u.} \right) + 1 \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{3^2}{2^2} \text{ a.u.} \right) = \underline{\underline{E_{\text{TOT}}, \text{ NEINT.}}}$$

$$= \underline{\underline{-10.125 \text{ a.u.}}}$$

b)  $E_{\text{exp}} = \ominus$  suma všech ionizačních energií



$$I_3 = -E_{e_1, \text{Li}^{2+}} =$$

$$= - \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{3^2}{1^2} \right) = 4.500 \text{ a.u.}$$

$$E_{cl,exp} = - (0,198 + 2,778 + 4,500) \text{ a.u.} = \underline{\underline{-7,476 \text{ a.u.}}}$$

Konze, 21/4 2020