

### Připomínka pojmu překryvový integrál

Tzv. **překryvový integrál**  $S_{ij}$  dvou vlnových funkcí  $\Psi_i, \Psi_j$  je definován jako integrál:

$$S_{ij} = \int_{\text{prostor}} \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau$$

V kvantové chemii nejčastěji hovoříme o překryvu dvou atomových orbitalů v rámci jedné molekuly – pod vlnovými funkcemi  $\Psi_i, \Psi_j$  pak rozumíme dva atomové orbitály, např. dva orbitály  $1s_{H1}, 1s_{H2}$  na dvou vodíkových jádrech molekuly vodíku. Na označení vlnových funkcí samozřejmě nezáleží, překryv mezi dvěma  $1s$  orbitály různých atomů vodíku  $H1, H2$  nemusíme značit pomocí  $\Psi_i, \Psi_j$  ale např. takto:

$$S_{12} = \int_{\text{prostor}} 1s_{H1}^* 1s_{H2} \, d\tau$$

Záleží pouze na označení samotných vlnových funkcí. Platí-li pro nějakou funkci  $\Psi_i$

$$S_{ii} = \int_{\text{prostor}} \Psi_i^* \Psi_i \, d\tau = 1,$$

tj. že **překryvový integrál funkce se sebou samou je roven jedné**, říkáme, že tato  $\Psi_i$  je tzv. **normovaná** (též **normalizovaná**). Normovanost je tedy vlastností **jedné** funkce. Platí-li pro dvě různé funkce  $\Psi_i, \Psi_j$

$$S_{ij} = \int_{\text{prostor}} \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau = 0,$$

tj. že **jejich překryvový integrál je roven nule**, říkáme, že  $\Psi_i, \Psi_j$  jsou tzv. navzájem **orthogonální** (nepřekrývají se). Orthogonalita tedy vyjadřuje vztah mezi **dvěma** funkcemi.

### Procvičovací úloha 1

Elektronovou strukturu konjugovaných řetězcových uhlovodíků lze v hrubém přiblížení modelovat pomocí tzv. nekonečně hluboké potenciálové jámy. Vlnové funkce pro takový systém jsou velmi jednoduché (viz obrázek), jedná se o sinusoidy s různými frekvencemi v oblasti mezi  $0$  a  $L$  “nastavené“ funkcemi  $\psi_i=0$  pro  $x$  menší než  $0$  nebo větší než  $L$ . Funkční předpis vlnové funkce pro  $n$ -tou hladinu energie je

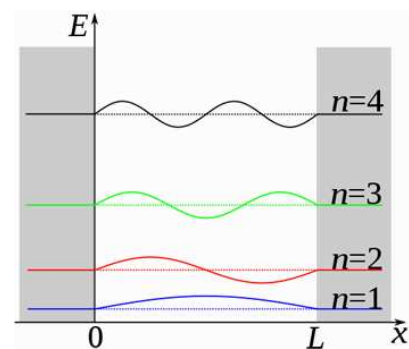
$$\psi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \text{ pro } 0 \leq x \leq L; \quad \psi_n(x) = 0 \text{ jinak.}$$

- Dosazením za  $n$  zapiště funkční předpis pro  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$
- Určete hodnotu konstanty  $B$  tak, aby  $\psi_1$  byla normovaná.
- Výpočtem ukažte, že  $\psi_1$  a  $\psi_2$  jsou orthogonální.

Využijte substituci  $\bar{x} = \frac{\pi x}{L}$ , níže uvedené vztahy pro integrály a fakt, že pro reálné funkce  $\psi_i^* \cdot \psi_j = \psi_i \cdot \psi_j$  pro různá i stejná i,j. Komplexní sdružení (\*) lze tedy vynechat.

$$\int \sin^2 b\bar{x} \, d\bar{x} = \frac{\bar{x}}{2} - \frac{1}{4b} \sin(2b\bar{x}),$$

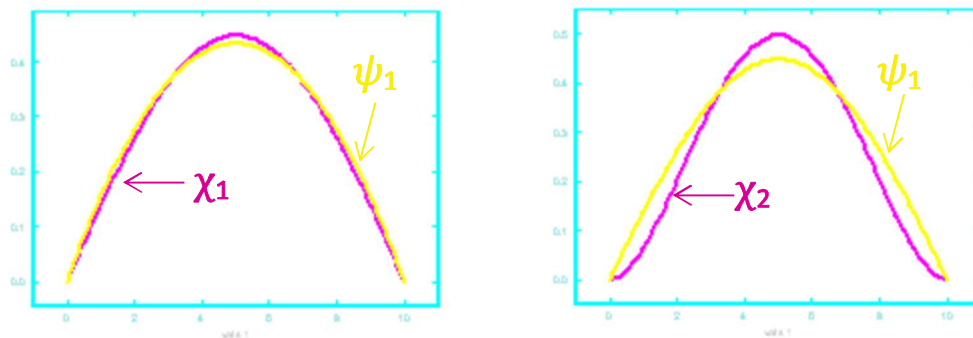
$$\int \sin a\bar{x} \sin b\bar{x} \, d\bar{x} = \frac{\sin[(a-b)\bar{x}]}{2(a-b)} - \frac{\sin[(a+b)\bar{x}]}{2(a+b)}, \quad a^2 \neq b^2$$



## Zavedení pojmu Variační princip (věta, kterou lze v rámci QM dokázat)

Je-li přesný předpis pro výpočet energie z vlnové funkce (tzv. hamiltonián), který má vlastní hodnoty  $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots$  a  $\chi$  je nějaká tzv. zkušební normovaná funkce (může, ale nemusí být vlastní funkcí), pak energie vypočtená pro funkci  $\chi$  předpisem bude vždy větší nebo rovna energii  $E_0$ , kterou poskytuje přesná vlastní funkce hamiltoniánu pro základní stav.

## Ilustrace pojmů přesná a zkušební funkce pro částici v potenciálové jámě



— Přesná vlnová funkce  $\psi_1$  pro částici v potenciálové jámě v základním stavu ( $\sin x$ )

— Dvě možné zkušební funkce  $\chi_1, \chi_2$ , kterými lze přesnou vlnovou funkci (sinusoidu) aproximovat, pokud např. neznáme dopředu tvar řešení a vlnovou funkci hledáme ve tvaru polynomu.

## Ilustrace pojmu variační princip

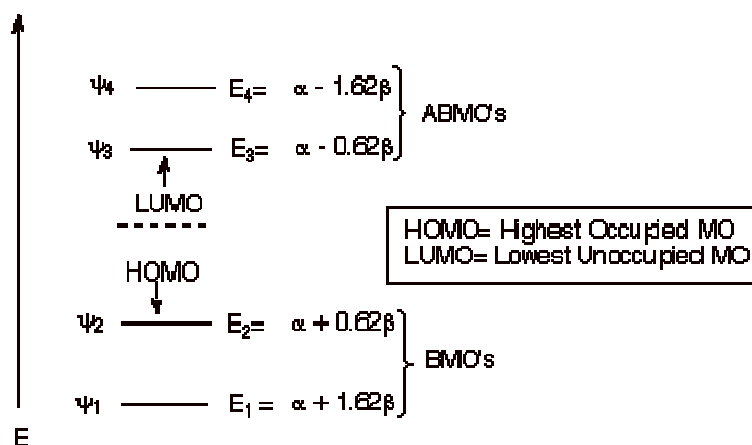
Podle variačního principu bude energie vypočtená pomocí kterékoli ze zkušebních funkcí  $\chi_1, \chi_2$  hamiltoniánem pro částici v jámě vždy větší nebo nanejvýš rovna energii vypočtené z přesné vlastní funkce základního stavu částice v jámě  $E_0$ .

## Procvičovací úloha 2

Energie  $E_0$  vypočtená z přesné vlnové funkce  $\psi_1$  pro částici v jámě je rovna  $\frac{1}{2}$ , energie pro nejlepší možnou přibližnou funkci tvaru paraboly  $\chi_1$  je rovna  $\frac{1}{3}$ . Výpočtem ukažte platnost variačního teorému v tomto konkrétním případě.

## Vyjasnění výpočtu celkové energie $\pi$ elektronů v obyčejné Hückelově metodě na příkladu butadienu

Na níže uvedeném obrázku jsou znázorněny HMO hladiny energie pro molekulu butadienu. V klasickém Lewisovském popisu má tato molekula dvě konjugované dvojné vazby, čemuž odpovídají celkem 4 elektrony typu  $\pi$ . Podle výstavbového a Pauliho principu elektrony zcela obsadíme hladiny energie  $E_1$  a  $E_2$ . V rámci metody HMO lze celkovou energii  $\pi$  elektronů získat prostým součtem energií všech čtyř elektronů. Získáváme tedy celkovou  $\pi$ -elektronovou energii  $E_{celk} = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$ .



### Procvičovací úloha 3

Pro HMO výpočet molekuly benzenu ( $C_6H_6$ ) запиšte/zakreslete:

- Hückelův determinant pomocí  $\alpha$ ,  $\beta$ , a  $E$ .
- Hückelův determinant pomocí  $x$
- Hodnoty  $x$ , které jsou kořeny Hückelova determinantu, pokud víte, že determinant lze rozložit na součin závorek  $(x + 2)(x + 1)(x + 1)(x - 1)(x - 1)(x - 2)$
- Hodnoty  $E$ , které odpovídají těmto hodnotám  $x$ , vyjádřené pomocí  $\alpha$ ,  $\beta$
- Pořadí hladin energie a jejich obsazení elektrony
- Výpočet celkové energie  $\pi$  elektronů a příslušný výsledek.