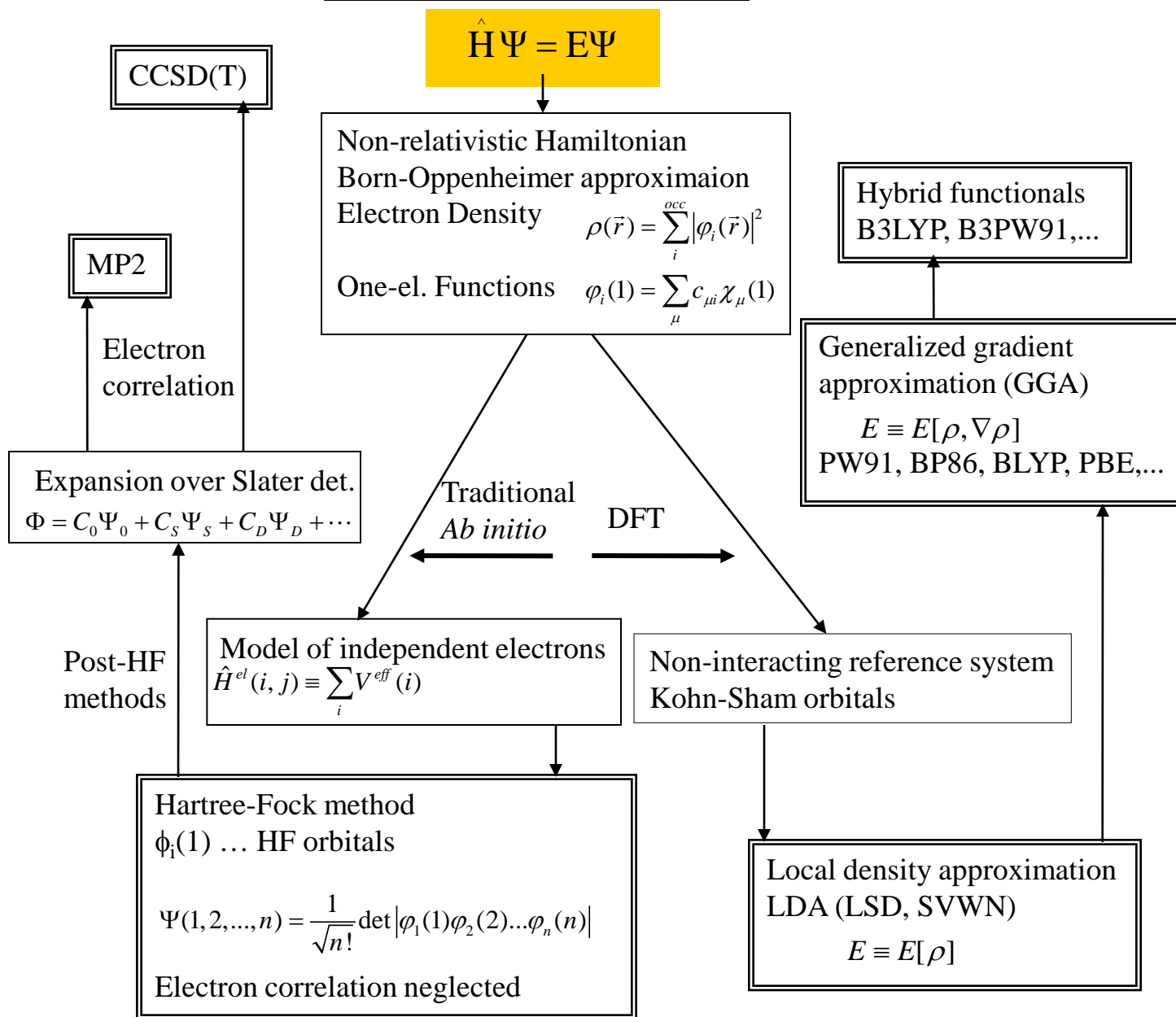


# Stationary Schrödinger equation



## **Stacionární Schrödingerova rovnice – APROXIMACE**

*Atkins: „This is sad but necessary chapter.“*

- Separace proměnných
- Adiabatická aproximace
- Variační metoda
- Poruchová teorie

Diracova notace:  
("bracket")

$$\int \Phi^*(x)\Phi(x)dx = \langle \Phi(x) | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi | \Phi \rangle$$

$$\int \Phi^*(x)\hat{H}\Phi(x)dx = \langle \Phi(x) | \hat{H} | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

"bra"-vector

"ket"-vector

Orthonormální funkce

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Kroneckerova delta

$$\int \varphi_i^*(x)\varphi_j(x)dx = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \langle i | j \rangle = 0 \dots i \neq j$$

$$\int \varphi_i^*(x)\varphi_i(x)dx = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \langle i | i \rangle = 1$$

Hermitovský operators:

$$\int f_1^*(x)\hat{O}f_2(x)dx = \int f_2(x)\hat{O}^*f_1^*(x)dx$$

Vlastní hodnoty jsou reálná čísla !

Vlastní funkce tvoří ÚPLNOU SADU ORTHONORMÁLNÍCH FUNKCÍ

$$\Phi = \sum_k c_k f_k \quad c_k = \langle f_k | \Phi \rangle$$

# Časově závislá vs. stacionární Schrödingerova rovnice

(Uvažujeme částici pohybující se podél osy x)

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\Phi(x,t) &= i\hbar \frac{\partial\Phi(x,t)}{\partial t} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right] \end{aligned} \right\} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\Phi(x,t) = i\hbar \frac{\partial\Phi(x,t)}{\partial t}$$

Pro systémy kde  $V(x)$  nezávisí na čase  $\Rightarrow \Phi(x,t) = \phi(x)f(t)$

$$\frac{\partial\Phi(x,t)}{\partial t} = \phi(x) \frac{df(t)}{dt}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x,t) = \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \cdot f(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \cdot f(t) + V(x)\phi(x)f(t) = i\hbar \frac{df(t)}{dt} \cdot \phi(x)$$

vynásobíme  $\cdot \frac{1}{\phi(x)f(t)}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}$$

Závisí pouze na x

Závisí pouze na t

Obě strany musí být rovný stejné konstantě. Označíme  $E$

# Časově závislá vs. stacionární Schrödingerova rovnice

⇒ Produktová vlnová funkce, každá strana rovnice závisí na jiné proměnné

⇒ Separace proměnných

Pravá strana:  $E = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} \implies \frac{E}{i\hbar} dt = \frac{df(t)}{f(t)}$  Integrací podle t:

$$\frac{E}{i\hbar} t + C = \ln f(t) \implies f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar}$$

Faktor A převedeme na druhou stranu rovnici (obě strany vydělíme A):  $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$

Levá strana:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) = E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x)$$

**Hamiltonian**

$$\hat{H} \phi(x) = E \phi(x)$$

Po vynásobení obou stran rovnic funkcí  $\varphi(x)$

⇒ Stacionární Schrödingerova rovnice

# Časově závislá vs. stacionární Schrödingerova rovnice

**E** – má rozměr energie

Jde o vlastní hodnoty příslušející Hamiltoniánu -- celková energie systému

Celková vlnová funkce:

$$\Phi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x)$$

Sestavení Schr. rovnice je snadné

Problémem je najít její řešení – nelze najít obecně (závisí na potenciálu  $V$ )

Podaří-li se nám najít řešení (vlnovou funkci  $\Phi$ ) – máme funkci popisující vlastnosti systému.

Použitím postulátů 2, 4 a 5 získáme charakteristiky srovnatelné s experimentálním pozorováním.

Čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost, že v čase  $t$  má částice souřadnice

$$x \in (x, x + dx)$$

$$|\Phi(x, t)|^2 = \Phi(x, t)^* \cdot \Phi(x, t) =$$

$$\exp(iEt/\hbar) \cdot \exp(-iEt/\hbar) \cdot \phi^*(x) \cdot \phi(x) = |\phi(x)|^2$$

**Stacionární stavy**

# Bornova-Oppenheimerova aproximace

Řešíme elektronickou Schrödingerovu rovnici pro různé souřadnice jader. Elektrony se pohybují v potenciálu jader =>

**Hyperplocha potenciální energie (PES = Potential Energy Surface)**

$$\left( \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{R}) \right) \psi_e = E_N(\mathbf{R}) \psi_e$$

Atomová jádra považujeme za stacionární -  $E_{kin}^J = 0$

$$\hat{H} = \hat{T}_J + \hat{T}_e + \hat{V}_{JJ} + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee}$$

$=0$                        $=\text{konst.}$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee} + \textit{konst.}$$

Jedno-  
elektronová  
část

Dvou-  
elektronová  
část

Úplná separace jaderného a elektronového pohybu

Pohyb jader řešíme na získané PES - kvantová nebo klasická dynamika pohybu jader

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_{relat}$$

Molekulový Hamiltonián

$$\left( \hat{T}_N + \hat{T}_e + V \right) \psi_{rve} = E_{rve} \psi_{rve}$$

Stacionární Schrödingerova rovnice – popisuje rotační, vibrační a elektronické stupně volnosti ( $r, v, e$ )

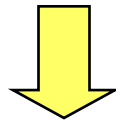
## Bornova-Oppenheimerova aproximace (1927)

Separace stupňů volnosti jader a elektronů (lze zdůvodnit na základě poruchové teorie)  
=> Vlnová funkce se vyjádří jako produkt elektronické a jaderné části:

$$\psi_{rve} = \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{rv}(\mathbf{R})$$

$\mathbf{R}$  reprezentuje souřadnice jader,  $\mathbf{r}$  reprezentuje souřadnice elektronů. Elektronická vlnová funkce závisí na souřadnicích jader jako na **parametru**.

$$\hat{T}_N \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi_{rv}(\mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \hat{T}_N \psi_{rv}(\mathbf{R})$$



*Schrödingerova rovnice se rozpadne na elektronickou (generuje potenciál pro pohyb jader) a jadernou:*

$$\left( \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{R}) \right) \psi_e = E_N(\mathbf{R}) \psi_e$$

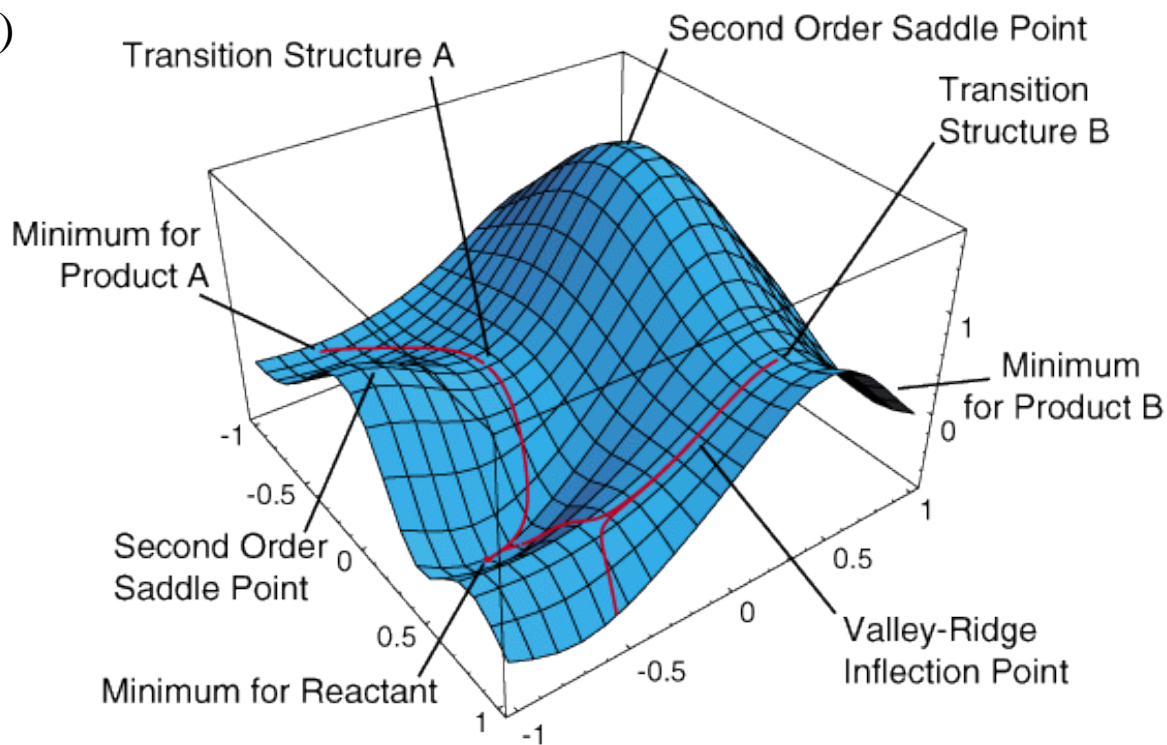
$$\left( \hat{T}_N + \hat{V}_N \right) \psi_{rv} = E_{rv} \psi_{rv}$$



# Hyperplocha potenciální energie

(PES = Potential Energy Surface)

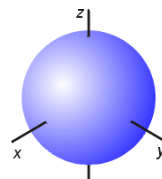
- Klíčový pojem v molekulovém modelování
- Je důsledkem Bornovi-Oppenheimerovi aproximace
- Zobrazuje energii jako funkci geometrie molekul – mnoho-dimenzionální ( $3N-5$ ).  
Zobrazujeme řezy PES.
- Řada chemicky relevantních problémů je ve vztahu k PES.
- PES obsahuje informace o geometrii molekul
- Určuje dynamiku atomových jader (vibrace, reaktivita)
- **Prakticky vždy (ve výpočetní chemii) musíme mít určitou informaci o PES dříve než můžeme počítat cokoliv dalšího**



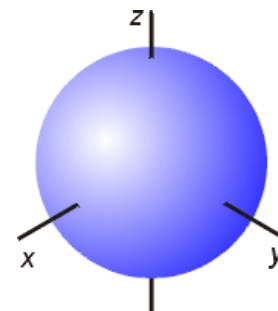
Řešením Schrödingerovi vlnové funkce pro atomy vodíkového typu

- Získáme jednoelektronové vlnové funkce – *orbitaly*
- Čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost nalezení elektronu v daném bodě
- Závisí na 3 kvantových číslech – používáme je ke klasifikaci orbitalu

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

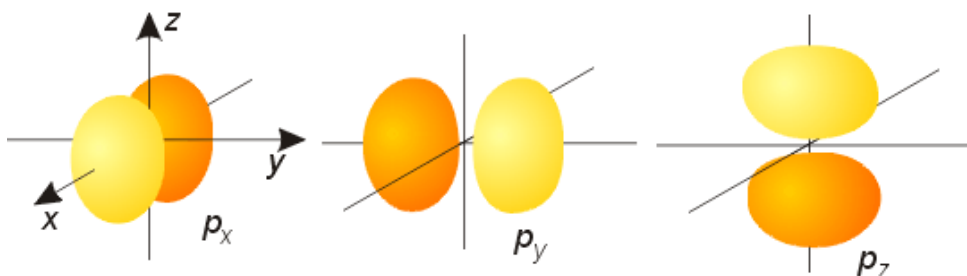


$$\Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a}$$

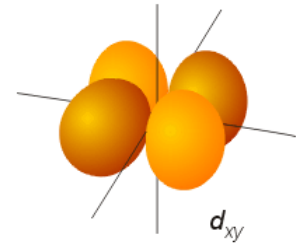
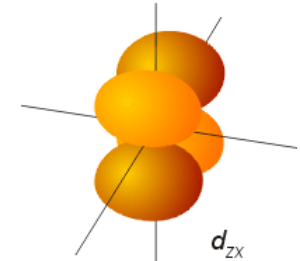
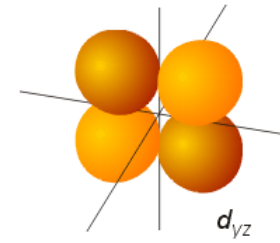
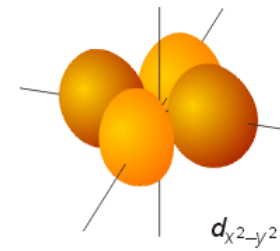
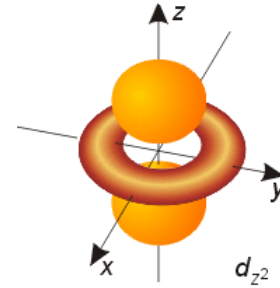


$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cdot \cos \theta$$

$(z = r \cos \theta) \Rightarrow 2p_z \text{ orbital}$

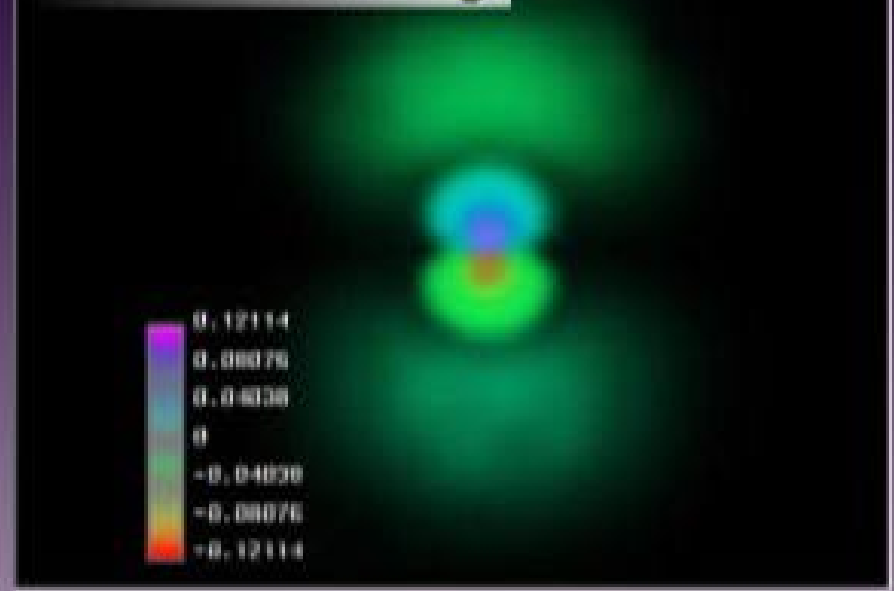


$$\Psi_{3,2,0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \cdot (3\cos^2\theta - 1)$$

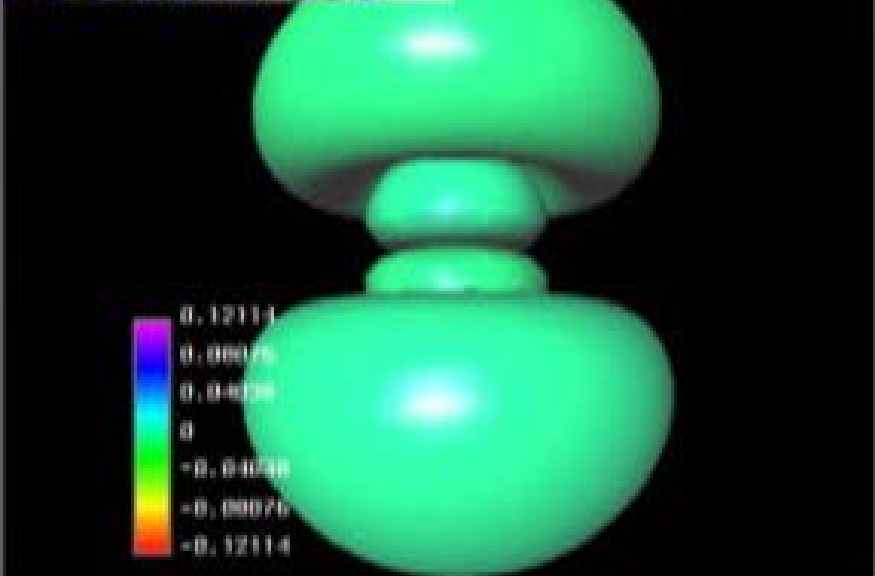


# 3p<sub>x</sub>

## Volume Rendering



## Isosurfaces



## Slicing



# Atom helia

Jedno atomové jádro a dva elektrony

$$\hat{H} = -\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_I}} \Delta_I - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Zanedbáme

Závisí na souřadnicích elektronu 1

Závisí na souřadnicích elektronu 2

Závisí na souřadnicích obou elektronů

Nedovolí nám separovat proměnné  
Neumíme řešit analyticky

# Atom helia

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

*Úplné zanedbání elektronové repulse*

Hrubá aproximace !

=> Dovolí nám separovat proměnné

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e'^2}{r_1} \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e'^2}{r_2}$$

*Separace proměnných v Hamiltoniánu nám dovolí hledat řešení (vlnovou funkci) ve tvaru produktu jednoelektronových funkcí (vezmeme ty z vodíkového atomu).*

$$\Psi(1, 2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

Řešíme dvě nezávislé (jednoelektronové) Schrödingerovi rovnice:

$$\hat{H}_1 \psi_1(1) = \varepsilon_1 \psi_1(1) \quad \hat{H}_2 \psi_2(2) = \varepsilon_2 \psi_2(2)$$

Celková energie systému bude součtem jednoelektronových energií:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Jako vlnovou funkcií vezmeme řešení atomu vodíkového typu  $Z=2$  ( $\text{He}^+$ ):

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$\longrightarrow \varepsilon_1 = -\frac{Z^2}{n^2} \left( \frac{e^2}{2a} \right) = -13,598 \frac{2^2}{1^2} = -54,4 [\text{eV}]$$

Totéž dostaneme pro druhý elektron (v naší aproximaci spolu elektrony neinteragují)

$$\longrightarrow E = -108,8 \text{ eV}$$

## Jak spolehlivý je náš výsledek?

Experimentálně změřený první ionizační potenciál atomu He je 24,6 eV.

Energii „zbylého“ elektronu v iontu He<sup>+</sup> umíme spočítat – jde o atom vodíkového typu:

$$\varepsilon_1 = -\frac{Z^2}{n^2} \left( \frac{e^2}{2a} \right) = -13,598 \frac{2^2}{1^2} = -54,4[eV]$$

⇒ Energie atomu vodíku je  $-13,6 \text{ eV}$ .

⇒ Obrovská chyba našeho výpočtu.

⇒ Z rozdílu přesné a vypočtené energie můžeme určit velikost repulse mezi elektrony.

⇒ Přibližně 30 eV.

⇒ Interakci mezi elektronama nemůžeme zanedbat.

⇒ Musíme najít způsob, jak vyřešit Schrödingerovu rovnici pro víceelektronové systémy a přitom respektovat interakci mezi elektrony.



## Variační teorém

$$W = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

$\Phi$  ... Zkuskmá vlnová funkce definovaná v stejném definičním oboru splňující podmínky kladené na vlnovou funkci (postulát 2. – jednoznačná, spojitá a konečná v def. oboru)

Aproximativní vlnová funkce dává energii, která je vždy větší (nebo rovna)  $E_0$

Důkaz.

Příklad 1 – částice v potenciálové jámě – variační výpočet bez parametru

## Příklad (1): *Variační teorém*

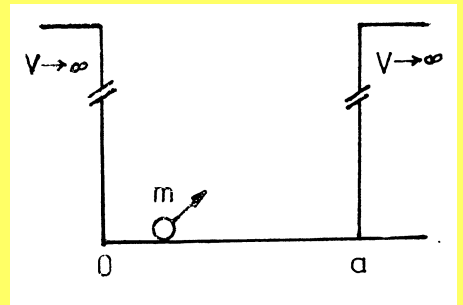
Pro částice v jednorozměrné potenciálové jámě vypočítejte energii pomocí zkusmé vlnové funkce  $\Phi(x) = x(L-x)$ . Jak velká je chyba?

## Částice v potenciálové jámě

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2m}p_x^2$$

$$V = 0, x \in (0, L)$$

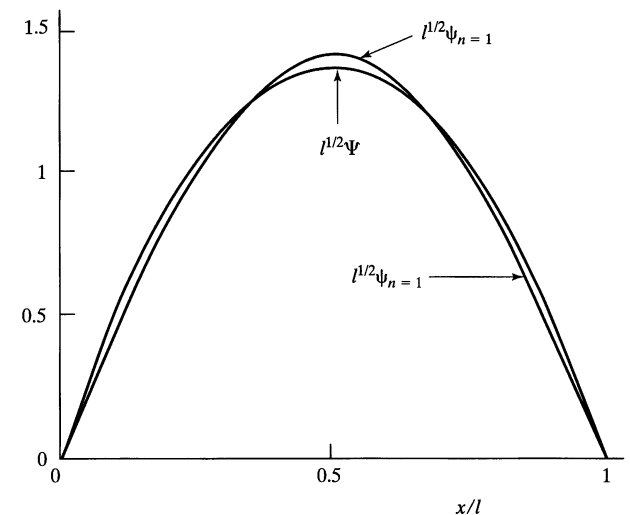
$$V = \infty, x \notin (0, L)$$



$$\left. \begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \frac{L^5}{30} \\ \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \frac{\hbar^2}{6m} L^3 \end{aligned} \right\} W = 0.1266515 \frac{h^2}{mL^2}$$

Chyba 1.3%

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = 0.125 \frac{h^2}{mL^2}$$



## Atom He podruhé - variačně

Vyjdeme z produktové vlnové funkce, kterou jsme získali řešením stacionární Schr. Rovnice v rámci úplného zanedbání elektronové repulse:

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

$$\psi_1(1) \equiv \Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

Výslednou funkci použijeme jako zkusmou vlnovou funkci pro řešení úplného (nerelativistického) Hamiltoniánu:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left( \frac{2}{a} \right)^3 e^{-2r_1/a} e^{-2r_2/a}$$

$$W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -\frac{\zeta^2 e^{\prime 2}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle - \frac{\zeta^2 e^{\prime 2}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle + e^{\prime 2} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle$$

**5/4a**

$$\frac{e^{\prime 2}}{2a} = -13.6 eV$$

$$W = -2 \cdot (54.4) + 34 = -74.8 [eV]$$

## Atom He podruhé - variačně

Vyjdeme z produktové vlnové funkce, kterou jsme získali řešením stacionární Schr. Rovnice v rámci úplného zanedbání elektronové repulse:

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

$$\psi_1(1) \equiv \Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

Na místo náboje jádra  $Z=2$  zavedeme variační parametr  $\zeta$ , který fyzikálně musí být v intervalu (1,2) – náboj jádra je „odstíněn“ elektronovou hustotou druhého elektronu:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\zeta}{a} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a} e^{-\zeta r_2/a}$$

V tomto případě je výhodné si Hamiltonián přepsat následujícím způsobem:

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^{12} \zeta}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^{12} \zeta}{r_2} \right] + (\zeta - Z) \frac{e^{12}}{r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^{12}}{r_2} + \frac{e^{12}}{r_{12}}$$

Hamiltonián pro atom vodíkového typu s nábojem jádra  $\zeta$

Každá tato část Hamiltoniánu dá příspěvek k energii:

$$\frac{e^{12}}{2a} \zeta^2$$

Energie systému jako funkce variačního parametru  $\zeta$  je potom:

$$W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = -\frac{\zeta^2 e^{12}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle - \frac{\zeta^2 e^{12}}{2a} \langle \Phi | \Phi \rangle + (\zeta - Z) e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle + (\zeta - Z) e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle + e^{12} \langle \Phi | \frac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle$$

**1**

**1**

**$\zeta/a$**

**$\zeta/a$**

**$5\zeta/8a$**

$$W = \frac{e^{12}}{a} \left( \zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right)$$

Použitím variačního principu dostaneme

$$\frac{\partial W}{\partial \zeta} = 2\zeta - 2Z + \frac{5}{8}$$

$$\zeta = Z - \frac{5}{16} = 1 \frac{11}{16}$$

Dosazením do variačního integrálu:

$$W = -77.5 eV$$

Relativně dobrá shoda s experimentem (-79 eV).

Podstatné vylepšení oproti modelu neinteragujících elektronů.