

Variační teorém

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

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

Lineární variační funkce: $\Phi = \sum_k c_k f_k$

Podmínka pro nalezení nejvhodnější variační funkce (minimální energie): $\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0$

=> vede na systém sekulárních rovnic: $\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}]c_k = 0$

$$H_{ik} = \langle f_i | \hat{H} | f_k \rangle \quad S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

Systém N lineárních rovnic o N neznámých - netriviální řešení pouze je-li determinant soustavy roven 0

Jednoelektronové molekuly: H_2^+

Za předpokladu BOA je tento systém analyticky řešitelný (v eliptických souřadnicích).

Řešení v rámci MO LCAO:

Funkce „báze“ (AO) vezveme řešení pro samostané orbitaly: $1s$ AO umístěné na H jádrech

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

Vlnová funkce ve tvaru LCAO: $\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} [c_1 \chi_1(x, y, z) + c_2 \chi_2(x, y, z)]$

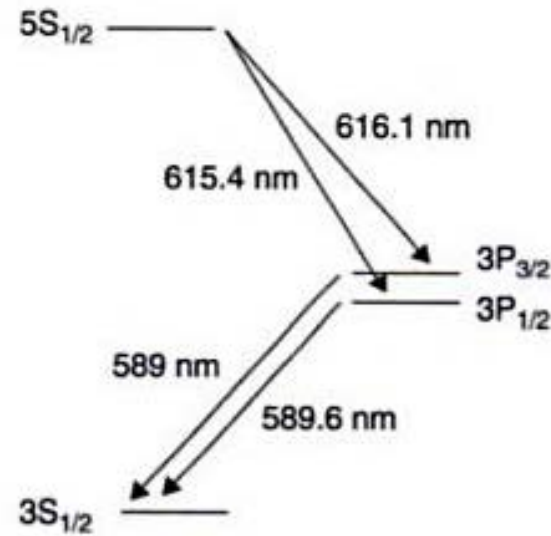
Energii vypočteme podle postulátu 5: $E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

SPIN ELEKTRONU

Jemná struktura atomových spekter
- *doublet*

1925 – Uhlenbeck, Goudsmit:
*Elektronu přísluší kromě orbitálního
momentu hybnosti ještě vnitřní
moment hybnosti - SPIN*

1928 – Dirac
*Spin elektronu vyplývá z
relativistické formulace kvantové
mechaniky.*



Energy Levels in Sodium

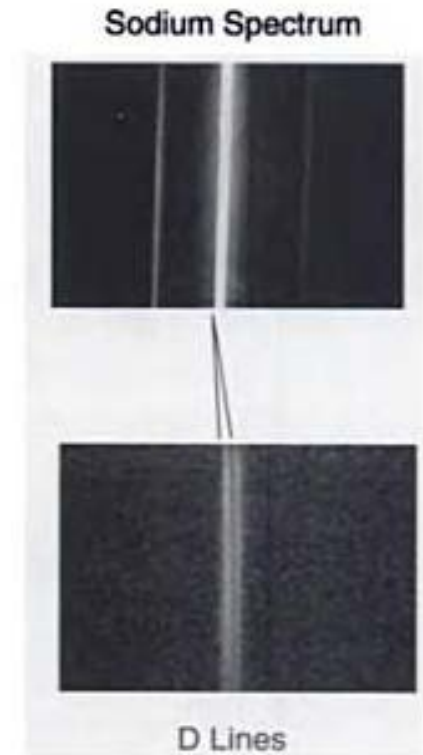


Figure 3.13.1 Sodium energy levels and the fine structure.

Konstanty pohybu

Klasická mechanika – veličiny jejichž hodnoty se v čase nemění (určeny počátečními podmínkami).

Kvantová mechanika – reprezentovány příslušnými operátory.

Hamiltonián pro systém, kde V nezávisí na čase: $\Phi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x)$

Čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost, že v čase t má částice souřadnice $x \in (x, x + dx)$

$$|\Phi(x, t)|^2 = \Phi(x, t)^* \cdot \Phi(x, t) = \\ \exp(iEt/\hbar) \cdot \exp(-iEt/\hbar) \cdot \varphi^*(x) \cdot \varphi(x) = |\varphi(x)|^2$$

Stacionární stavy

Veličiny pro které platí

$$[\hat{M}, \hat{H}] = 0$$

Konstanty pohybu

Lze využít k charakterizaci stavů (kvantová čísla)

Permutace, symetrie, momenty hybnosti

Orbitální moment hybnosti

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \longrightarrow \hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Heisenbergovy komutační vztahy:

$$\left[\hat{q}_j, \hat{q}_k \right] = 0 \quad \left[\hat{p}_j, \hat{p}_k \right] = 0 \quad \left[\hat{p}_j, \hat{q}_k \right] = -i\hbar \delta_{jk}$$

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar L_z$$

$$\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_x \right] = \dots = 0$$

Vlastní hodnoty:	$\hat{L}^2 \dots \hbar^2 l(l+1)$
	$L_z \dots \hbar m$

$$\left[\hat{H}, L^2 \right] = \left[H, \hat{L}_z \right] = 0$$

Electron spin

In analogy with *orbital angular momentum operators*

Linear Hermitian operators of *SPIN ANGULAR MOMENTUM* S^2, S_x^2, S_y^2, S_z^2

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad [S^2, S_x] = \dots = 0 \quad [S_x, S_y] = i\hbar S_z$$

Eigenvalues	$S^2 \dots \hbar^2 s(s+1)$	$s = 0, 1/2, 1, \dots$	fermions
(in general)	$S_z \dots \hbar m_s$	$m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$	bosons

Doesn't hold for photons:
 $s=1, m_s = -1, 1$ (left and right circularly polarized light)

Experiment: electrons can only have $s=1/2$.

Two eigenvalues \leftrightarrow two orthonormal eigenfunctions

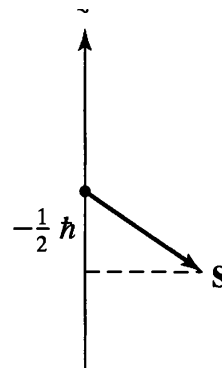
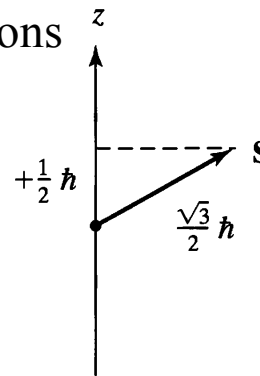
$$\alpha(m_s)$$

$$\beta(m_s)$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

$$\langle \alpha(m_s) | \alpha(m_s) \rangle = \sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1$$



WAVEFUNCTION

In terms of spatial coordinates only

$$\psi \equiv \psi(x, y, z)$$

Considering electron spin as well

$$\psi \equiv \psi(x, y, z, m_s)$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} \iiint_V |\psi(x, y, z, m_s)|^2 dx dy dz = 1$$

CONSEQUENCES

I. One-electron system:

Non-relativistic Hamiltonian ... depends on spatial coordinates only

$$\longrightarrow \psi(x, y, z) \cdot g(m_s)$$

$$\hat{H} [\psi(x, y, z) \cdot g(m_s)] = g(m_s) \hat{H} \psi(x, y, z) = g(m_s) E \psi(x, y, z)$$

Doubling the number of states (degeneracy)

II. Many-electron systems:

Uncertainty principle: path taken by microscopic particles cannot be followed
=> Wave function for system of identical particles must not distinguish among them.

$$\hat{P}_{ij} f(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_j, \dots, q_n) = f(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)$$

Space and spin variables of particle j

Permutation operator

$$\hat{P}_{ij}^2 f(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_j, \dots, q_n) = f(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$$

Probability cannot depend on the particle permutation:

$$\hat{P}_{ij} f(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_j, \dots, q_n) = \pm f(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$$

\hat{P}_{ij} Eigenvalue can be only +1 and -1

=> Symmetric vs. antisymmetric function (with respect to particle interchange).

Example: Atom He (again...)

Wolfgang Pauli

Relativistic quantum field theory: *particles with half-integral spin require antisymmetric wave function and those with integral spin require symmetric wave function.*

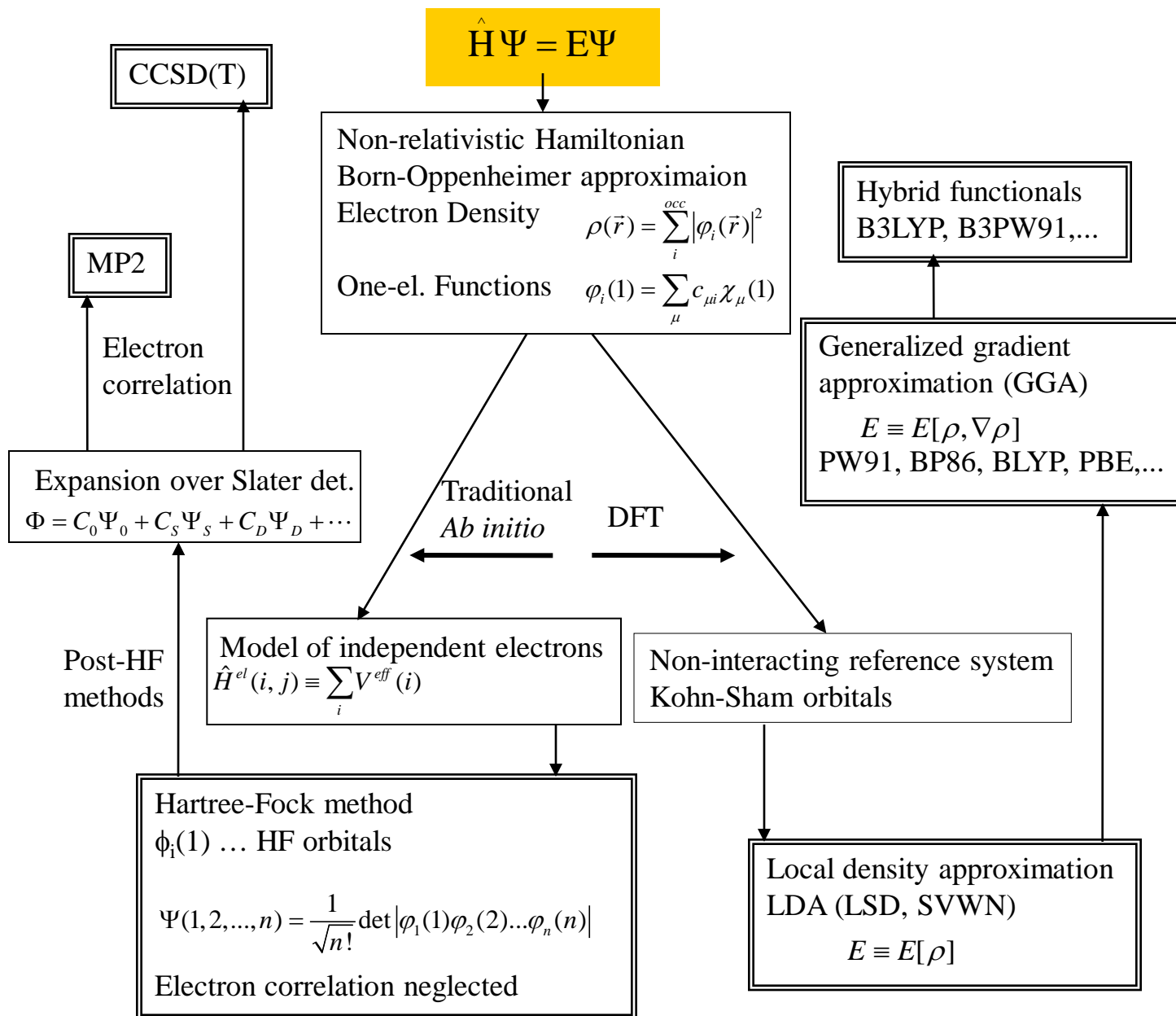
Pauli principle (often taken as a postulate) – *wave function of a system of electrons must be antisymmetric with respect to interchange of any two electrons.*

$$\rightarrow \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n)$$

Electrons with the same spin cannot be at the same point at the same time

Pauli repulsion – electrons with the same spin are kept apart from one another

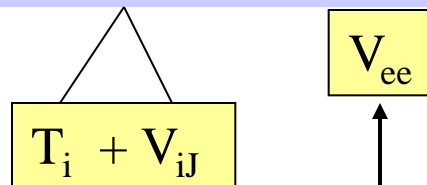
Stationary Schrödinger equation



Model nezávislých elektronů

Formálně můžeme Hamiltonián psát ve tvaru:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$



Závisí na souřadnicích dvou elektronů - obecně nelze řešit analyticky.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{v}_{ij}(1,2) \approx \sum_{i=1}^n \hat{V}_i(1)$$

Efektivní potenciál - elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů

Interakce mezi elektrony není zanedbána

Je však „zprůměrována“

Elektrony se pohybují nezávisle

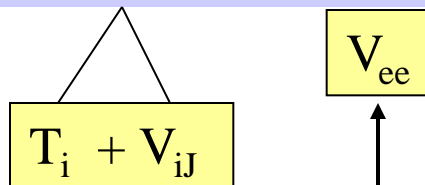
Jejich pohyb není korelován

KORELAČNÍ ENERGIE

Model nezávislých elektronů

Formálně můžeme Hamiltonián psát ve tvaru:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$



Závisí na souřadnicích dvou elektronů - obecně nelze řešit analyticky.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{v}_{ij}(1,2) \approx \sum_{i=1}^n \hat{V}_i(1)$$

Efektivní potenciál - elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^n [\hat{h}(i) + \hat{V}(i)] = \sum_{i=1}^n \hat{H}'(i)$$

Každý člen Hamiltoniánu působí pouze na jeden z elektronů

Celkovou vlnovou funkci systému můžeme hledat ve tvaru produktu jednoelektronových funkcí

$$\sum_{i=1}^n \hat{H}'(i) \Psi(1,2,\dots,n) = E \Psi(1,2,\dots,n)$$

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(i)$$

Původní stacionární Schrödingerova rovnice se rozpadá na n “jednoelektronových” rovnic.

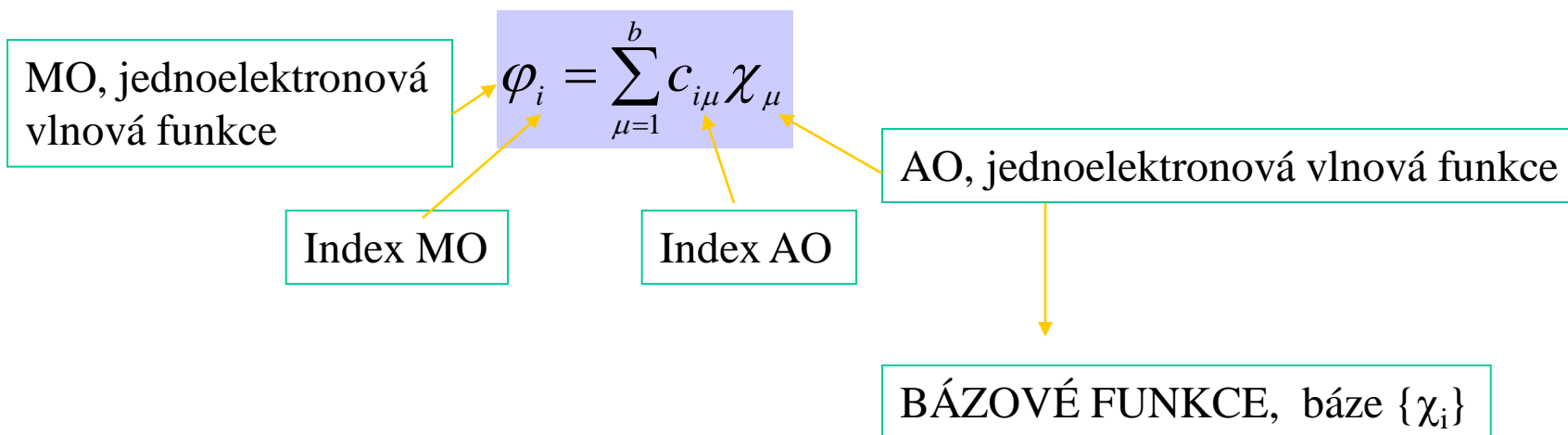
Abychom vyhověli antisymetrizačnímu postulátu musíme celkovou vlnovou funkci hledat ve tvaru **Slaterova determinantu** (při záměně souřadnice dvou elektronů vlnová funkce změní znaménko).

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Celková vlnová funkce - ve tvaru produktové funkce (Slaterova determinantu) sestávající z jednoelektronových vlnových funkcí φ_i

V jakém tvaru jsou jednoelektronové funkce φ_i ?
Jednoelektronové vlnové funkce molekul - MOLEKULOVÉ ORBITALY - hledáme ve tvaru lineární kombinace vlnových funkcí atomů:

MO LCAO metoda



- n MO z n AO
- přesnost aproximace kontrolujeme pomocí změny velikost báze
- minimalizace energie v závislosti na $c_{i\mu}$
- normované MO