

**Bohr:**  $E_n = -\frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_h}{2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$

**Schrödinger:**  $\hat{H}\psi = E\psi$ ,  $\psi = \psi(\vec{r})$ ,  $\vec{r} = (x, y, z)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r), \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

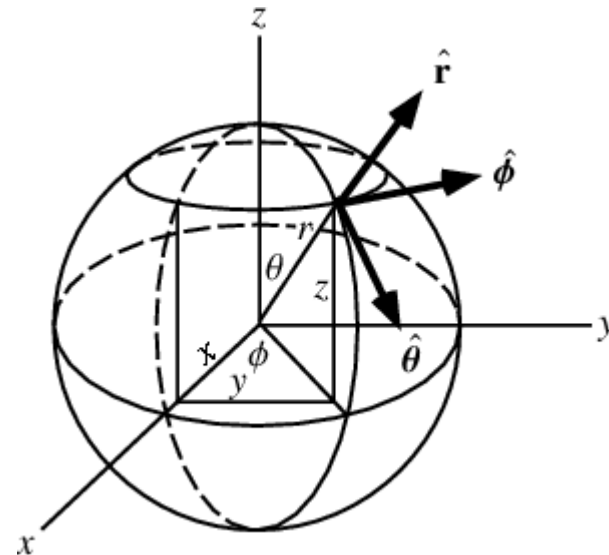
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

**Sférické souřadnice:**

$$x = r \cos \phi \sin \theta$$

$$y = r \sin \phi \sin \theta$$

$$z = r \cos \theta$$



# Laplaceův operátor a řešení pro H

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$$

**Interpretace:** gradient toku – viz rovnice pro vedení tepla

Ve sférických souřadnicích:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

moment hybnosti

Důsledek (separace proměnných):

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

**Řešení:**  $E_n$  to samé co Bohr ( $n = 1, 2, \dots$ )

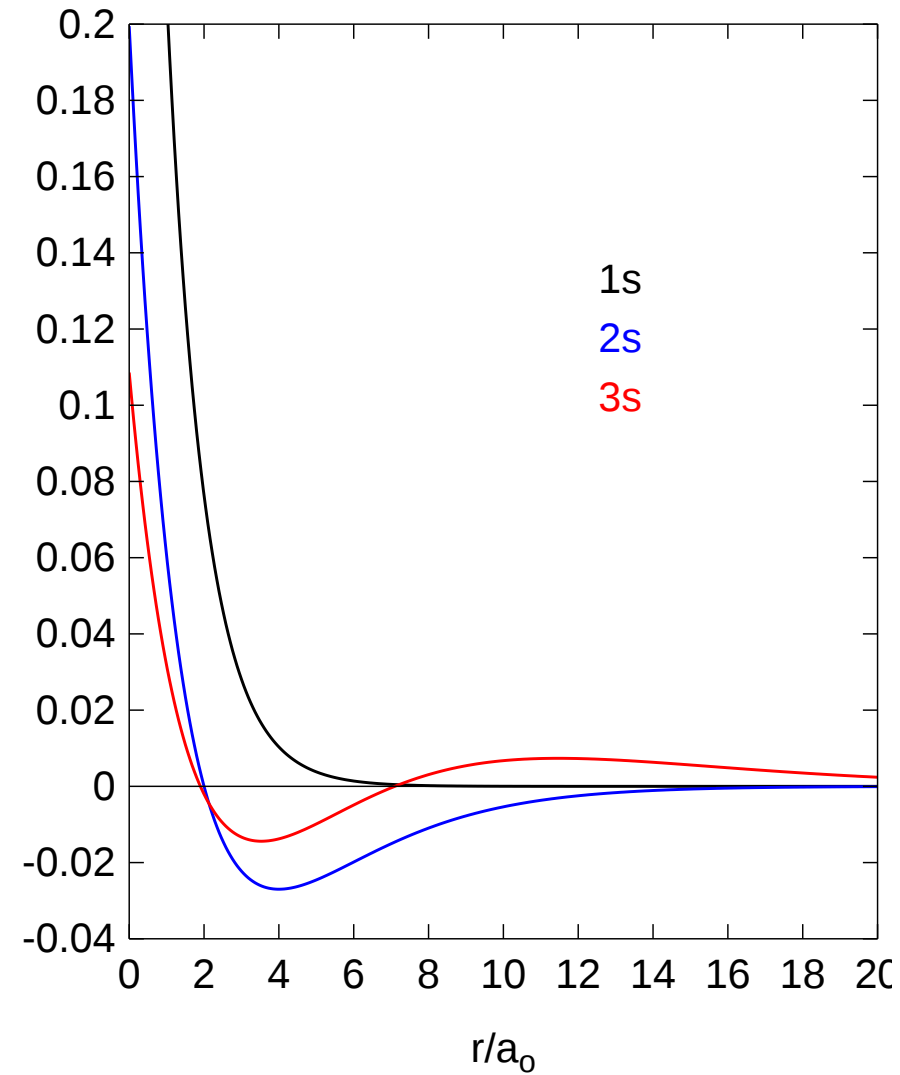
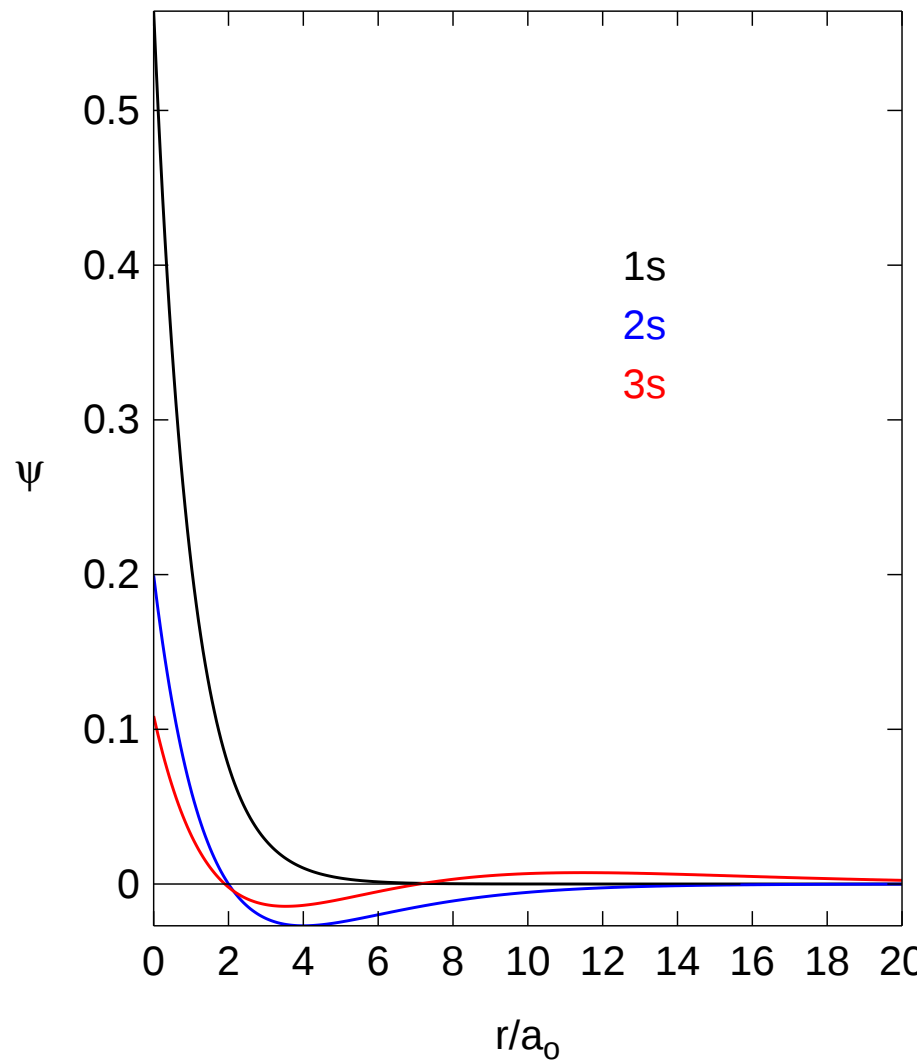
**Vlastní funkce:**  $\psi = \psi_{n,l,m}$ ,  $l = 0, 1, \dots, n-1$ ,  $m = -l, \dots, l$

**Příklad:**  $\psi_{1,0,0} = u_{1s} = \text{const} \exp(-r/a_0)$ ,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = 0.52918 \text{ \AA}$

Grafické znázornění orbitalů: <http://www.falstad.com/qmatom/>

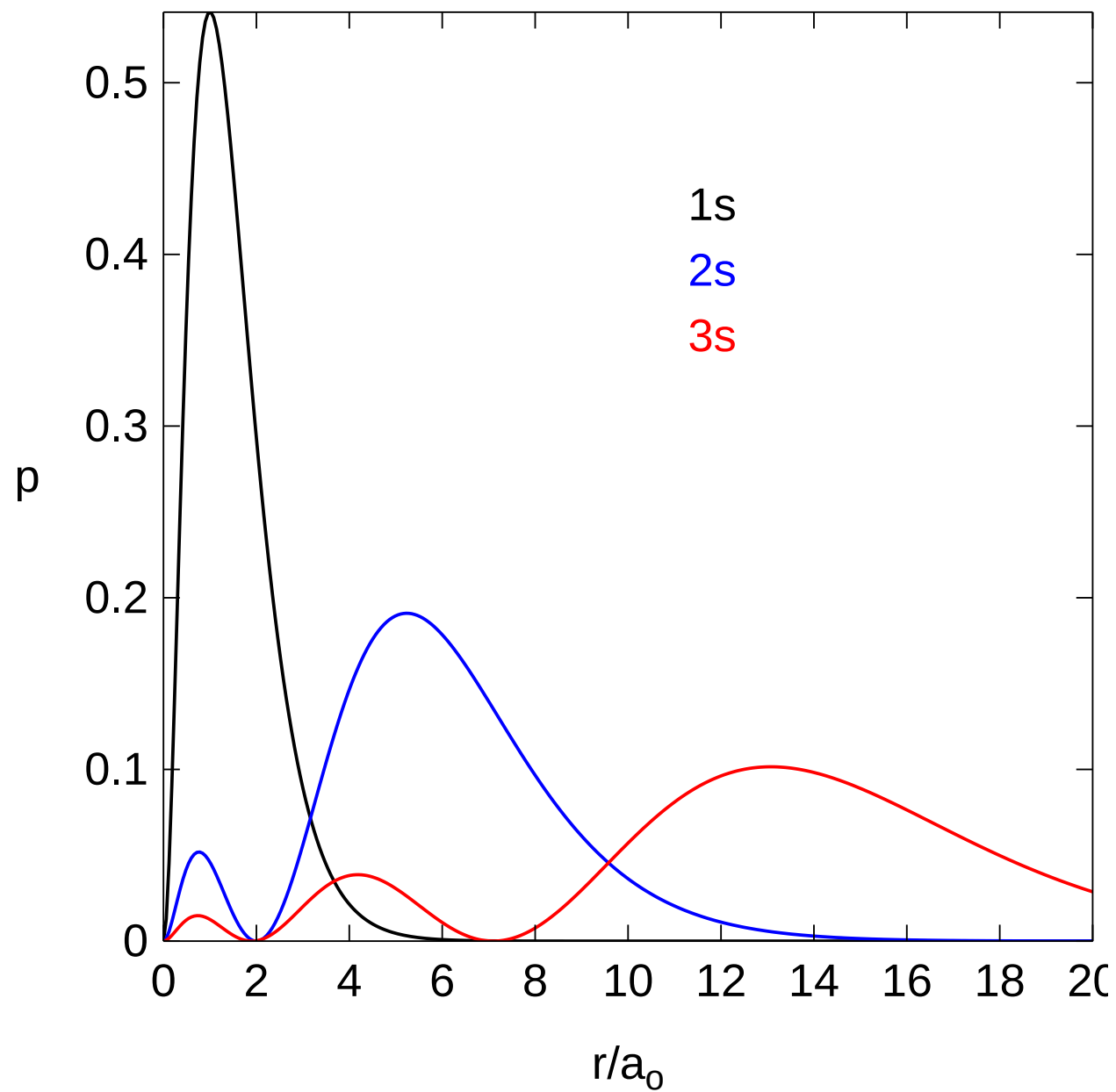
# s-orbitals — $\psi(r)$

s.3  
tq1



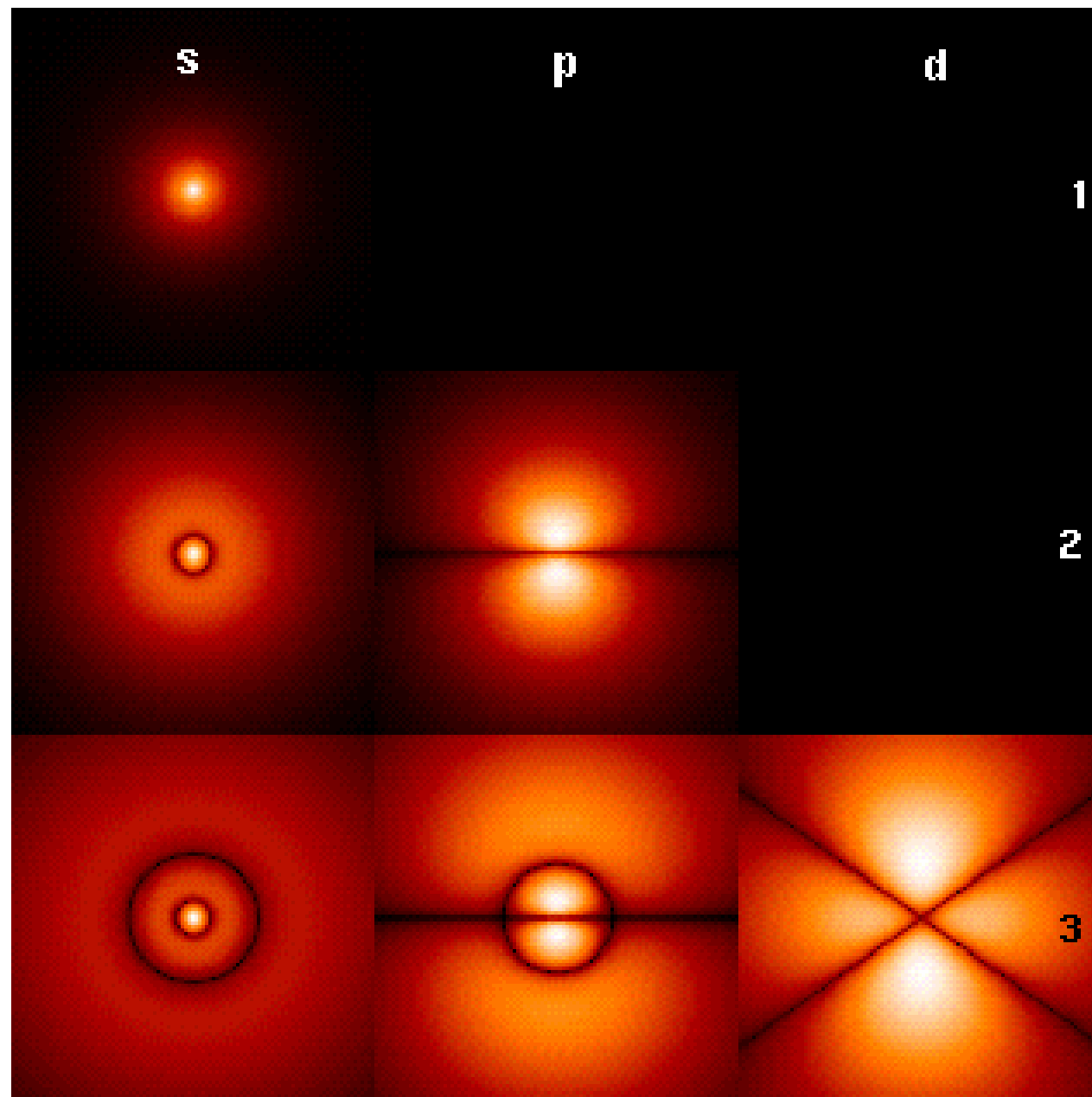
# s-orbitals – prob( $r$ )

s.4  
tq1



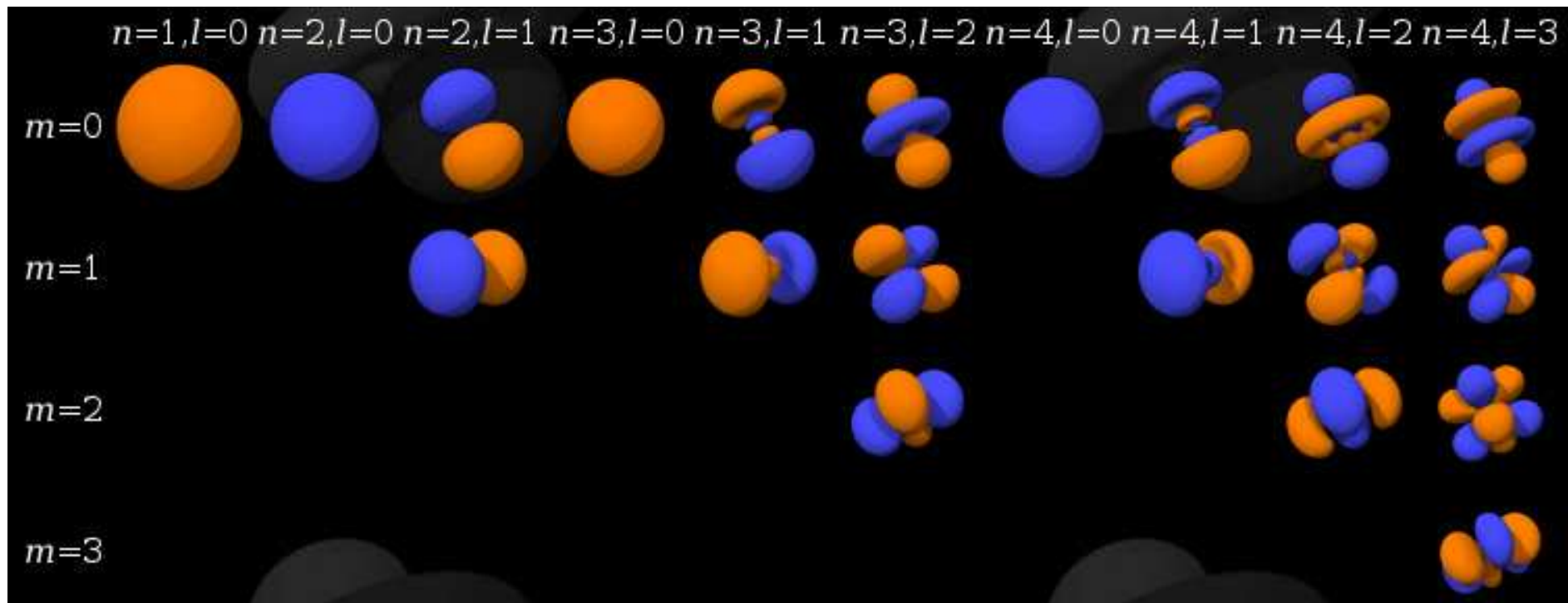
# Orbitaly

s.5  
tq1



# Orbitaly

s.6  
tg1



$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Hledáme základní stav;  $\hat{H}_i$  jsou s  $Z = 2$

● Aproximace 0:

- zanedbáme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
- zanedbáme korelace  $\psi = u_{1s}(1)u_{1s}(2)$

$$u_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

$\Rightarrow$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 2Z^2 E_{1s, \text{vodík}} = -4E_h$$

- Aproximace 1:  
nezanedbáme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \Rightarrow$

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75E_h$$

- Aproximace 2 (variační metoda; Hartree):  
 $Z' =$  odstíněný efektivní náboj

$$u'_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Z'r/a_0)$$

$$E = \min_{Z'} \left\{ Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \right\}$$

$$\Rightarrow Z' = \frac{27}{16}, \quad E = -2.84765625E_h$$

Aproximace 0–2 = orbitální (zanedbávají korelace)

- Přesně:  $E = -2.906E_h$

$$|\psi(2,1)|^2 = |\psi(1,2)|^2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi(2,1) = +\psi(1,2) & \text{bosony (celočíslný spin)} \\ \psi(2,1) = -\psi(1,2) & \text{fermiony (poločíslný spin)} \end{cases}$$

**Experiment:** elektrony jsou fermiony,  $s = \frac{1}{2}$

**Interpretace:** částice se spinem  $s$  se nezmění po rotaci o  $360^\circ/s$ ,

**Pauliho vylučovací princip:**

Vlnová funkce elektronů je antisymetrická vůči záměně částic

To ovšem  $\psi = u_{1s}(1)u_{1s}(2)$  není...

# Spin elektronu

Vlastní funkce operátoru spinu  $\hat{S}_z$ :  $\hat{S}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha, \hat{S}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$

$$||\alpha|| = ||\beta|| = 1, \langle\alpha|\beta\rangle = 0$$

**Základní stav vodíku:**  $\psi = u_{1s}(\vec{r})\alpha = 1s(1)\alpha(1)$  (nebo  $1s(1)\beta(1)$ )

**Základní stav hélia:**

$\psi_1 = 1s(1)\alpha(1), \psi_2 = 1s(2)\beta(2)$ :  $\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)$  nevyhovuje!

**Slaterův determinant:**

$$\psi(1,2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Pro základní stav hélia:

$$\psi(1,2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

$\Rightarrow$  základní stav jsme počítali dobře (zde Hartree = Hartree–Fock)

● Je to singletní stav

# Hélium – excitované stavy $1s+2s$

s.11  
tq1

**Singletní stav**  $\uparrow\downarrow$  (nenormalizovaný):

$$[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

**Tripletní stavy**  $\uparrow\uparrow$  ( $l = 1$ )

$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2) \quad (m = -1)$$

$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (m = 0)$$

$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (m = 1)$$

**Hundovo pravidlo:**  $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

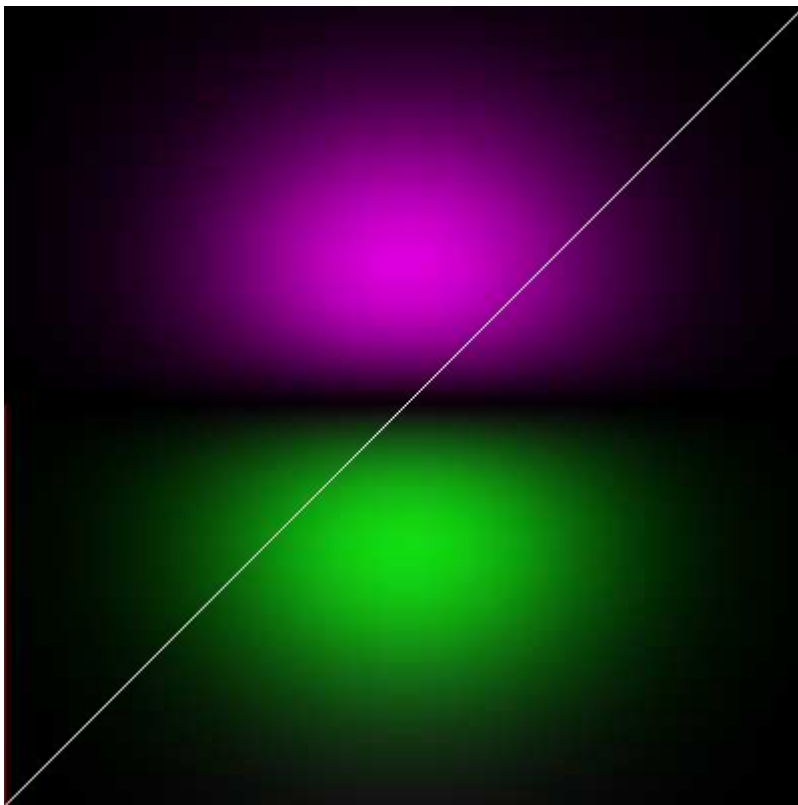
Důvod:  $\psi(\uparrow\uparrow)$  má antisymetrickou  $r$  část  $\Rightarrow$  vlnová funkce  $\approx 0$  pro  $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$  (při stejném  $|\psi|$ )  $\Rightarrow$  menší repulze elektronů

# Ilustrace Hundova pravidla

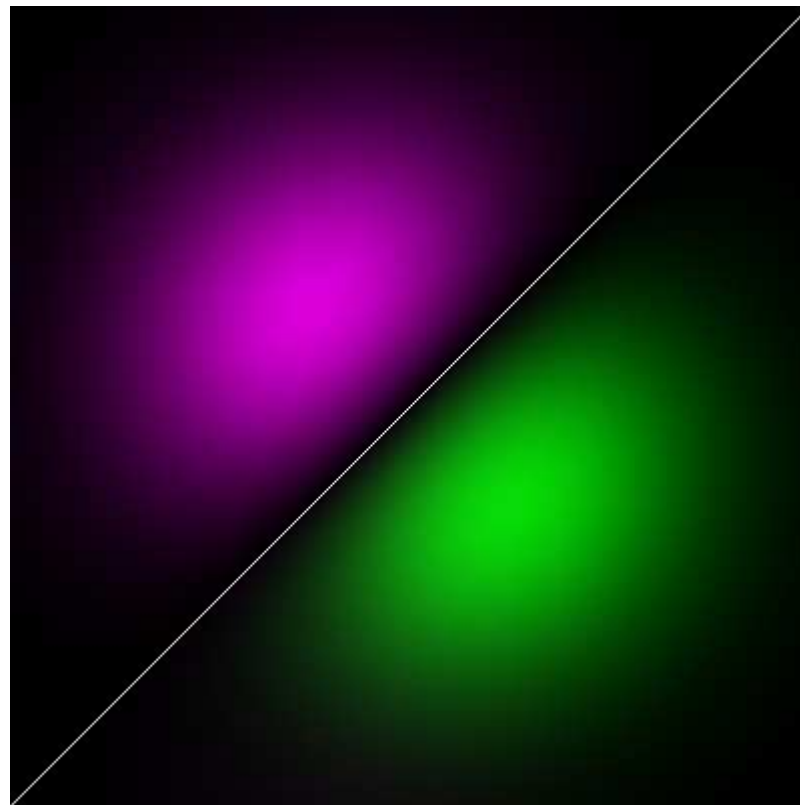
s.12  
tq1

$$\psi_1 = \exp(-x^2), \quad \psi_2 = x \exp(-x^2)$$

$$\psi_1(x)\psi_2(y)$$



$$2^{-1/2}[\psi_1(x)\psi_2(y) - \psi_1(y)\psi_2(x)]$$



$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

kde  $\phi_i$ ,  $i = 1, \dots, n/2$  řeší rovnici

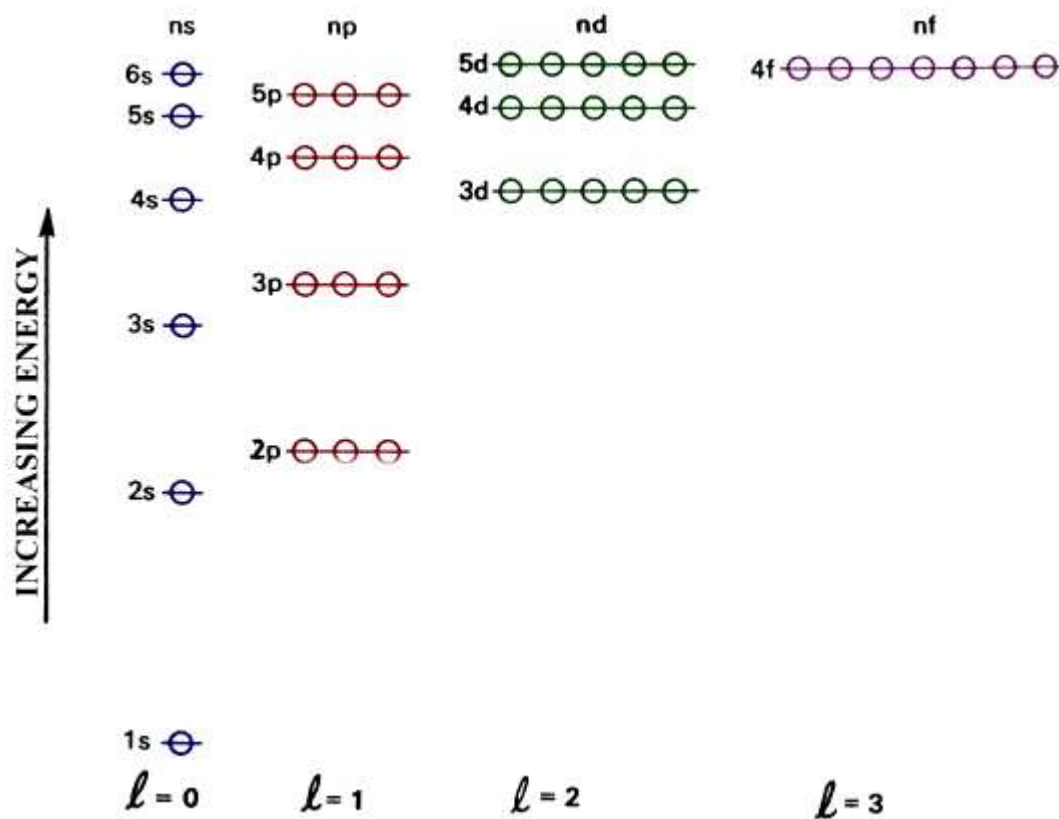
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i)$$

kde  $V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i)$  je efektivní sféricky symetrický potenciál zprůměrovaný přes všechny elektrony + potenciál jádra

- hledáme self-konzistentní řešení
- $\Rightarrow n, l, m, m_s$  jsou „dobrá kvantová čísla“
- Pauliho vylučovací princip: elektrony mají alespoň 1 číslo různé
- Koopmans:  $\varepsilon_i$  jsou ionizační energie; cf. HOMO, LUMO

# Výstavbový princip

s.14  
tq1



Pauliho princip

Hundovo pravidlo:  $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

Stínění – vnitřní elektrony stíní efektivněji

Periodická tabulka s.15  
tq1

s.15  
tq1

The diagram illustrates the distribution of atomic orbitals across the periodic table, categorized into four main groups:

- Main-group elements:** This group includes the *s*-block (1A and 2A) and the *p*-block (3A through 8A). The *s*-block elements are shown in orange, and the *p*-block elements are shown in light orange. The *p*-block is further divided into sub-blocks 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A. The *s*-block is labeled 1A and 2A. The *p*-block is labeled 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A. The *s*-block is labeled 1A and 2A. The *p*-block is labeled 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A.
- Transition elements:** This group includes the *d*-block (3B through 8B) and the *f*-block (inner-transition elements). The *d*-block elements are shown in blue, and the *f*-block elements are shown in yellow. The *d*-block is labeled 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, and 1B, 2B. The *f*-block is labeled 4f and 5f.
- Inner-transition elements:** This group includes the *f*-block (inner-transition elements), which is shown in yellow. The *f*-block is labeled 4f and 5f.

The diagram also shows the distribution of orbitals across the periodic table, with the *s*-block elements having *s* orbitals, the *p*-block elements having *p* orbitals, the *d*-block elements having *d* orbitals, and the *f*-block elements having *f* orbitals. The orbitals are labeled 1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s, 3p, 4p, 5p, 6p, 3d, 4d, 5d, 6d, 4f, and 5f.

# Periodicita

● Ionizační potenciál  
(první):  $X \rightarrow X^+ + e^-$

● Elektronová afinita:  
 $X + e^- \rightarrow X^-$

● Mullikenova elektro-  
negativita:

$$\chi = \frac{EA + IP}{2} \quad (\text{v eV})$$

● van der Waalsovy po-  
loměry def. jako 98%  
elektronové hustoty

