

# ÚVOD DO KVANTOVÉ CHEMIE

## **1. Navození kvantové mechaniky**

Postuláty kvantové mechaniky, základy operátorové algebry, navození kvantové mechaniky, jednoduché modely.

## **2. Vodíkový atom**

## **3. Základní aproximace používané při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro více-elektronové systémy**

Aproximace v Hamiltoniánu, aproximace ve vlnové funkci.

Bornova-Oppenheimerova aproximace, poruchová teorie, variační princip, MO LCAO aproximace, model nezávislých elektronů

## **4. Atom helia - příklady výpočtů pomocí různých aproximací**

## **5. Hierarchie metod kvantové chemie**

Ab initio metody, semiempirické metody, empirické metody.

## **6. Spin elektronu, Pauliho princip**

## **7. Hartree-Fockova metoda**

Navození HF rovnic pro dvou-elektronový systém, kulombický a výměnný integrál, SCF rovnice.

Systémy s uzavřenými a otevřenými elektronovými slupkami, Hartree-Fock-Roothanovy rovnice.

## **8. Báze pro MO LCAO rozvoj**

## LITERATURA:

R. Polák a R. Zahradník: *Kvantová chemie*, SNTL, Praha 1985.

P. Čársky, J. Pancíř, R. Zahradník: *Molekulové orbitály v chemii*, Academia, Praha 1974.

J. Fišer: *Úvod do molekulové symetrie*, SNTL, Praha 1980.

I. Levin: *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey 1991.

A. Szabo a N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1982.

# KORELAČNÍ ENERGIE

## 1. *Korelační energie*

Hartree-Fockova limita, definice korelační energie, Koopmansův teorém a Brillouinův teorém

## 2. *Metody pro výpočet korelační energie*

Metoda konfigurační interakce, Møller-Plessetova formulace poruchové teorie, Metoda vázaných klastrů

## 3. *Metody založené na funkcionálu hustoty*

Teorémy vedoucí k formulaci metod DFT, výměnné a korelační funkcionály hustoty

## LITERATURA:

R. Polák a R. Zahradník: *Kvantová chemie*, SNTL, Praha 1985.

P. Čársky a M. Urban: *Ab initio výpočty v chemii*, SNTL, Praha 1985.

J. Fišer: *Úvod do kvantové chemie*, Academia, Praha 1983.

I. Levin: *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey 1991.

A. Szabo a N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1982.

*Kvantová chemie* = aplikace kvantové mechaniky na chemické problémy

*Kvantová mechanika* = popisuje chování mikročástic, podává určitou syntézu pojmů částice a pole

## POUŽITÍ KVANTOVÉ CHEMIE

### 1. Interpretace molekulových spekter

- elektronová - hladiny elektronových stavů → ionizační potenciály, elektronové afinity, excitační energie
- vibrační + rotační - struktura molekul → vazebné délky a úhly, dipólové momenty

### 2. Teoretická předpověď vlastností molekul

3. Vlastnosti transičních stavů chemických reakcí → odhad reakčních rychlostí

4. Klasifikace mezimolekulových sil

5. Určování relativní stability molekul

6. Analýza NMR spekter

7. Mechanismy chemických reakcí

8. Termodynamické vlastnosti (např. Entropie, tepelné kapacity) - ve spojení se statistickou termodynamikou.

*Proč potřebujeme kvantovou mechaniku ?*

*Proč nevystačíme s klasickou mechanikou ?*

- klasická mechanika byla formulována pro popis chování makroskopických těles
- na přelomu 19., 20. století se byly popsány jevy, které nebylo možno interpretovat na základě klasické mechaniky
- potřeba formulovat zákonitosti pro popis chování částic mikrosvěta

## HISTORICKÉ POZADÍ KVANTOVÉ MECHANIKY

- 1801 Thomas Young podal přesvědčivý důkaz o tom, že světlo má vlnový charakter (difrakce světla)
- 1860 James Clerk Maxwell formuloval “Maxwellovy rovnice” elektromagnetismu
- urychlovaný elektrický náboj vyzařuje energii ve formě elektromagnetických vln
  - rychlost tohoto vlnění se ukázala být stejná, jako rychlost světla experimentálně změřená
  - SVĚTLO JE ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ
- 1888 Heinrich Hertz experimentálně potvrdil Maxwellovy závěry  
změřil radiové vlny vzniklé urychlením nabitých částic ve výboji
- 1900 Max Planck Interpretace záření černého tělesa
- Černé těleso:* objekt, který absorbuje veškeré světlo, které na něj dopadá
- závislost intenzity na energii záření černého tělesa: *experiment v rozporu s predikcí založenou na Maxwellových rovnicích*
  - Planck předpokládal, že atomy mohou emitovat světlo jen v určitých energetických dávkách  $h\nu$  ( $h$  je konstanta úměrnosti, dnes nazývaná Planckova konstanta  $h=6,6 \times 10^{-34}$  J.s, a  $\nu$  je frekvence záření)
  - KVANTOVÁNÍ SVĚTLA - je v přímém rozporu s tehdejším chápáním světla (energie vlnění je přímo úměrná jeho amplitudě a ta se může měnit spojitě)

- 1905 Alber Einstein Vysvětlil podstatu fotoelektrického efektu:  
*Fotoelektrický jev*: z kovu ozařovaného světlem jsou emitovány elektrony
- podle klasické teorie by kinetická energie emitovaných elektronů měla záviset na intenzitě dopadajícího světla
  - experiment: kinetická energie emitovaných elektronů nezávisí na intenzitě dopadajícího světla, ale na jeho vlnové délce
  - Einstein ukázal, že toto může být vysvětleno, díváme-li se na světlo jako na částice, fotony, jejichž energie je dána vztahem  $E_{\text{foton}}=h\nu$
  - část energie fotonu se v kovu použije na vytržení elektronu z kovu a zbytek je ve formě kinetické energie emitovaného elektronu
$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2$$
  - $\Phi$  je výstupní práce
- 1909 Rutherford+Geiger Experimentálně pozorovali rozptyl  $\alpha$ -částic na kovové fólii
- $\alpha$  částice mají též vlnový charakter
  - kladný náboj je soustředěn na atomovém jádře (většina částic prolétla fólií aniž by změnila směr)

## MODELY ATOMU

1904	Thomsonův
1911	Rutherfordův
1913	Bohrův

1923	L. De Broglie	Pohyb elektronu může mít vlnový charakter Částici o hmotnosti $m$ , pohybující se rychlostí $v$ přísluší vlnová délka $\lambda = h/mv = h/p$
1926	E. Schrödinger	Pohyb částic mikrosvěta se řídí rovnicí $H\Psi = ih(\delta\Psi/\delta t)$
1927	W. Heisenberg	Princip neurčitosti
1927	Davisson+Germer	Experimentální potvrzení de Broglieho hypotézy pro elektrony
1932	Stern	Experimentální pozorování difrakce H a He atomů

# Srovnání klasické a kvantové mechaniky

## KLASICKÁ MECHANIKA

Pohyb částic se řídí 2.

Newtonovým zákonem:

Známe-li pozici a rychlost částice v čase  $t$  a sílu  $F$  - můžeme vypočítat souřadnice a hybnost v libovolném okamžiku

Úplný determinismus

## KVANTOVÁ MECHANIKA

V důsledku principu neurčitosti nemůžeme určit přesně stav systému.

Pravděpodobnostní charakter vlnové funkce

$$|\Phi(x,t)|^2$$



# Operátorová algebra

OPERÁTOR - předpis, kterým se jedné funkci  $f(x,y)$  přiřazuje funkce jiná,  $g(x,y)$

$$\hat{O} f(x, y) = g(x, y)$$

Lineární operátor:

$$\hat{O}(f_1 + f_2) = \hat{O} f_1 + \hat{O} f_2$$

$$\hat{O} c f_1 = c \hat{O} f_1$$

Komutátor:

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = \hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P}$$

Vlastní funkce a vlastní hodnota operátoru:

$$\hat{O} f_k = o_k f_k$$

Vlastní hodnota

Vlastní funkce

Hermitovský operátor: vlastní funkce hermitovského operátoru jsou reálná čísla  
Tvoří úplný ortonormální soubor funkcí.

Diracova notace:  
("braket")

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

"bra"-vektor

"ket"-vektor

Ortonormální funkce:

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

Kroneckerova delta

$$\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \langle i | j \rangle = 0 \dots i \neq j$$
$$\int \varphi_i^*(x) \varphi_i(x) dx = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \langle i | i \rangle = 1$$

Úplný ortonormální soubor vlastních funkcí hermitovského operátoru:

Libovolnou funkci  $\Phi$  můžeme vyjádřit jako lineární kombinaci vlastních funkcí  $f_k$

$$\Phi = \sum_k c_k f_k$$

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

# Postuláty kvantové mechaniky

## 1. Postulát

Ke každé pozorovatelné fyzikální veličině  $A$  existuje lineární hermitovský operátor  $\hat{A}$ , který lze získat následujícím postupem:

1. vyjdeme z klasického výrazu pro příslušnou veličinu vyjádřenou v kartézských souřadnicích a hybnostech
2. souřadnice a čas ponecháme beze změny
3. za hybnost  $p_x$  dosadíme operátor hybnosti

$$p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

## 2. Postulát

Stav systému je popsán vlnovou funkcí  $\Phi$ , která musí splňovat následující podmínky:

1. existuje v celém definičním oboru proměnných
2. je spojitá a konečná v definičním oboru (vyjma singulárních bodů)
3. je jednoznačná

Fyzikální interpretace vlnové funkce  $\Phi$ :  $[\Phi(x_1, \dots, x_n, t)]$

výraz  $\Phi^* \Phi d\tau$  udává pravděpodobnost, že v čase  $t$  jsou proměnné  $x_1 \dots x_n$  v intervalech  $(x_1, x_1 + dx_1)$  až  $(x_n, x_n + dx_n)$

Celková pravděpodobnost musí být rovna jedné:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$$

### 3. Postulát

Vlnová funkce  $\Phi$  vyhovuje časově závislé Schrödingerově rovnici

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

kde  $H$  je Hamiltonův operátor daného systému.

### 4. Postulát

Jediné možné hodnoty, které lze získat měřením pozorovatelné veličiny  $A$ , jsou její charakteristické (vlastní) hodnoty  $a_k$  rovnice

$$\hat{A}\Psi_k = a_k \Psi_k$$

kde  $A$  je operátor pozorovatelné veličiny  $A$  a  $\Psi_k$  je vlastní funkcí operátoru  $A$ .

### 5. Postulát

Pro systém, který je ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\Phi$ , střední hodnota a pozorovatelné veličiny  $A$

$$\bar{a} = \frac{\int \Phi^* \hat{A} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

## ***6. Spinový postulát***

Každá elementární částice má svůj vlastní spinový moment hybnosti a magnetický spinový moment.

## ***7. Symetrizační postulát***

Pro systémy s více stejnými (nerozlišitelnými) částicemi platí:

Stav systému N identických částic může být popsán

a) SYMETRICKOU vlnovou funkcí - celočíselný spin (bosony)

b) ANTISYMETRICKOU vlnovou funkcí - poločíselný spin (fermiony)

Při záměně souřadnic dvou částic změní antisymetrická vlnová funkce znaménko

# Časově závislá vs. stacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

Omezíme se na systémy, kde potenciál  $V$  nezávisí na čase -  $V(x)$

$$\Rightarrow \Phi(x, t) = \phi(x) f(t)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right]$$

Separace proměnných:

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

$$f(t) = A \cdot \exp(-iEt / \hbar)$$

$$\Phi(x, t) = \exp(-iEt / \hbar) \cdot \phi(x)$$

Stacionární stavy:

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

# Stacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Vlnová funkce popisující stav systému

Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Odvozen z klasického výrazu pro kin. a pot. energie

Příklad - harmonický oscilátor

Molekulový Hamiltonián:

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


$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{m_i}$$

$$\Delta_i = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Cvičení - Hamiltonián pro molekulu vody

Stacionární Schrödingerova rovnice - není problém rovnici sestavit ale vyřešit.

***Jednoelektronové systémy:***

- exaktní (analytické řešení)
- atomy vodíkového typu - atomové orbitaly 

***Víceelektronové systémy:***

- Problémové členy - závisejí na souřadnicích dvou částic ( $V_{ee}$ ,  $V_{Je}$ ,  $V_{JJ}$ )
- nelze separovat proměnné v Hamiltoniánu - aproximativní řešení

Příklad #1 - atom He se zanedbáním elektronové repulse

Příklad #2 - zahrnutí elektronové repulse pomocí poruchové teorie

Hledáme takové aproximace, jejichž přesnost můžeme kontrolovat !

1. Bornova-Oppenheimerova aproximace
2. Model nezávislých elektronů
3. MO LCAO



# Bornova-Oppenheimerova aproximace

Atomová jádra považujeme za stacionární -

$$E_{kin}^J = 0$$

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

$=0$                        $=konst.$

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

Jedno-  
elektronová  
část

Dvou-  
elektronová  
část

Elektrony se pohybují v potenciálu jader o souřadnicích R:

$$\hat{H} \Psi_i(r, R) = E_i(R) \Psi_i(r, R)$$

Hyperplocha potenciální energie

Úplná separace jaderného a elektronového pohybu

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

# Hamiltonián pro molekulu vody

Kinetická energie  
jader

Kinetická energie  
elektronů

Coulombická  
atrakce  
elektron-jádro

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^3 \frac{\Delta_I}{m_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} +$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{J>I}^3 \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Coulombická repulze  
elektron-elektron

Coulombická repulze  
jádro-jádro

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + konst.$$

**Problémový člen !!**

# Model nezávislých elektronů

Formálně můžeme Hamiltonián psát ve tvaru:

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

$$T_i + V_{iJ}$$

$$V_{ee}$$

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 souřadnic dvou elektronů vlnová funkce změní znaménko).

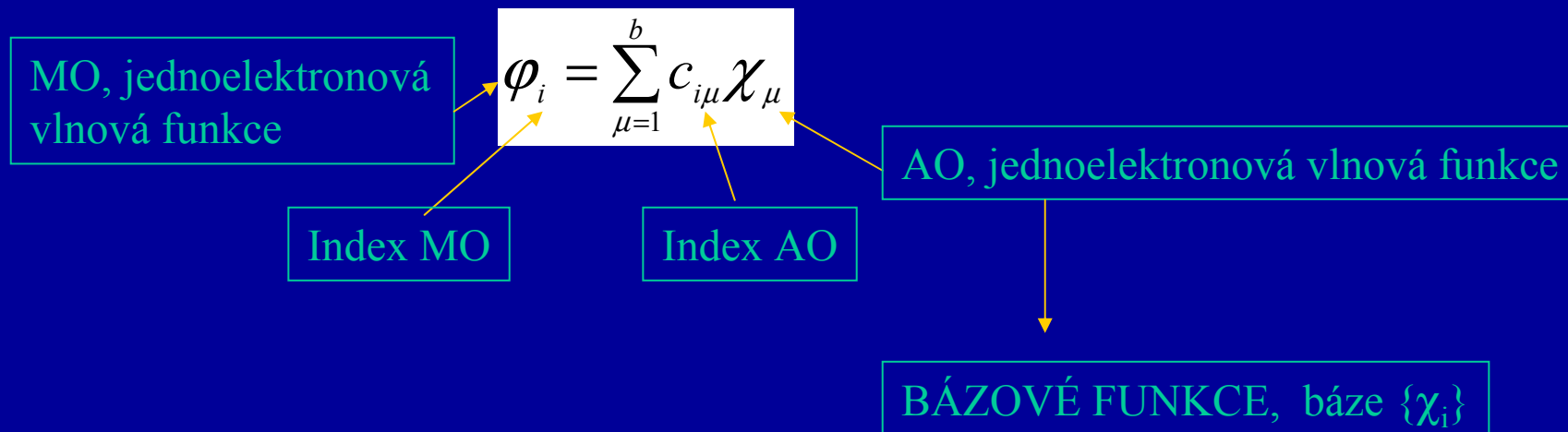
$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

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

V jakém tvaru jsou jednoelektronové funkce  $\varphi_i$  ?

Jednoelektronové vlnové funkce molekul - MOLEKULOVÉ ORBITALY - hledáme ve tvaru lineární kombinace vlnových funkcí atomů:

## MO LCAO



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

## Variační teorém

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

← Přesná energie

↑ Zkusmá vlnová funkce

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

### Příklad #3 - atom He variačně

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:

$$\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}] c_k = 0$$

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

$$S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

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

# Hartree-Fockova metoda

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

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

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\delta E[\Psi] = 0$$

Genialita metody spočívá v „technickém řešení“ -

- postupně se řeší problém pro jednotlivé elektrony
- jednotlivé elektrony se pohybují v zprůměrovaném potenciálu ostatních elektronů

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

Jednoelektronový integrál  $h_{ii} = \langle \varphi_i(1) | \hat{h}_1 | \varphi_i(1) \rangle$

Coulombický integrál  $J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle$

Výměnný integrál  $K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle$

$\delta E[\Psi]=0 \Rightarrow$  systém Fockových rovnic

$$\hat{F} \varphi_i' = \varepsilon_i \varphi_i'$$

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_j(2) \rangle$$

Řešení Fockových rovnic probíhá iteračně - metoda označována jako “SCF”



Systemy s uzavřenou elektronovou strukturou

Systemy s otevřenou elektronovou strukturou

1. UHF - “Unrestricted HF”
2. RHF (ROHF) - “Restricted Open-Shell HF”

Hartree-Fockovy rovnice původně odvozeny pro atomy

Roothaan - zavedení MO LCAO do HF rovnic => Hartree-Fock-Roothaan

Koncept „BÁZE“ atomových orbitalů

HF limita

## Závislost HF energie na kvalitě a velikosti použité báze - molekula vody

Báze	Energie (a.u.)	$\mu$ [D]	$\theta$	R(OH) [Å]
Experiment	-76.480	1.85	104.5	0.958
HF limita	-76,0675		106.3	0.940
STO-3G	-74.97	1.69	100.0	0.990
Minimal STO	-75.70	1.92	100.3	0.990
3-21G	-75.59	2.44	107.6	0.967
4-31G	-75.91	2.52	111.2	0.950
6-31G*	-76.01	2.19	105.5	0.947
6-311+G*				
120 GTO	-76,0672	1.98		

## Koopmansův teorém:

Ionizační potenciál pro elektron v orbitalu  $i$  je dán zápornou hodnotou energie tohoto orbitalu:

$$IP_i = -\epsilon_i$$

Spolehlivost Koopmansova teorému						
[eV]		KT	$\Delta$ SCF	CI	Experiment	
<b>H<sub>2</sub>O</b>						
	1b <sub>1</sub>	13.86	11.10	12.34	12.61	
	3a <sub>1</sub>	15.87	13.32	14.54	14.73	
	...					
	1a <sub>1</sub>	559.48	539.11	539.53	539.7	
<b>CB<sub>4</sub></b>						
	1t <sub>2</sub>	14.85	13.67	14.23	14.40	
	...					
	1a <sub>1</sub>	304.86	290.76	290.70	290.7	

# Stacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Metoda konfigurační interakce  
Metoda vázaných klastrů  
Poruchová teorie

Bornova-Oppenheimerova aproximace  
Model nezávislých elektronů  
Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu  
MO LCAO + variační princip

Zahrnutí el.  
korelace

## Hartreeho-Fockova metoda (HF)

Separace  $\sigma$ - $\pi$

Neempirické  
 $\pi$ -elektronové  
metody

Zanedbání některých  
integrálů  
Empirické parametry

Semiempirické  
 $\pi$ -elektronové  
metody

Zanedbání elektronové  
repulse

Hückelova metoda MO

Zanedbání některých  
integrálů  
Empirické parametry

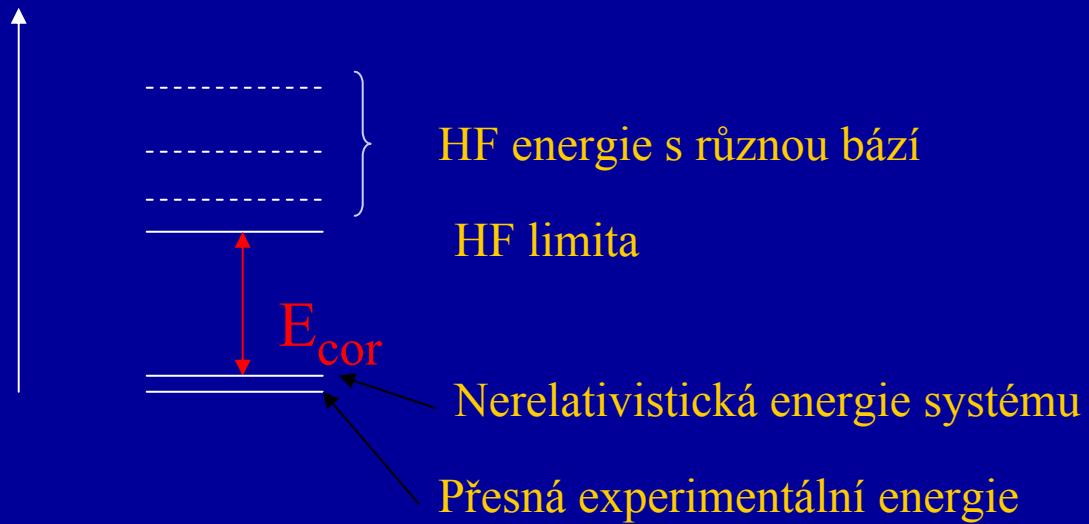
Semiempirické metody  
(NDO, AM1, PM3)

Zanedbání elektronové  
repulse

Metoda EHT

Separace  $\sigma$ - $\pi$

# Korelační energie



Příklad:

Model harmonického oscilátoru - hmotný bod na pružině

Celková energie systému:  $T + V$

$$\left. \begin{array}{l} T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2 \\ p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{array} \right\} \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$
$$V = -kx^2 \longrightarrow \hat{V} = -kx^2$$

Hamiltonián pro harmonický oscilátor:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - kx^2$$

# Hamiltonián pro molekulu vody

Kinetická energie  
jader

Kinetická energie  
elektronů

Coulombická  
atrakce  
elektron-jádro

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^3 \frac{\Delta_I}{m_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} +$$
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{J>I}^3 \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Coulombická repulze  
elektron-elektron

Coulombická repulze  
jádro-jádro