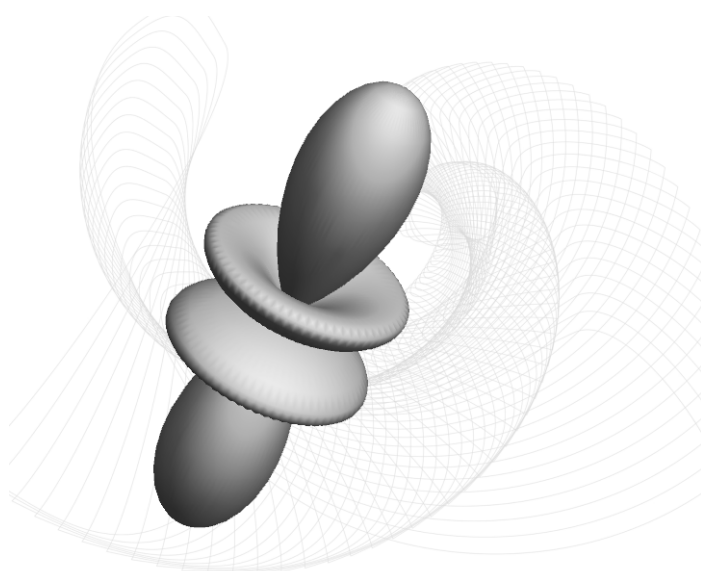


Kvantová chemie: První čtení



Petr Slavíček
Eva Muchová
Daniel Hollas
Vít Svoboda
Ondřej Svoboda

Vysázeno programem L^AT_EX
© Praha 2014–2019

Obsah

1 Historický nástin kvantové mechaniky	9
1.1 Částice a vlny	9
1.2 Experimenty, které změnily svět	11
1.2.1 Záření absolutně černého tělesa	12
1.2.2 Teorie fotoelektrického jevu	13
1.2.3 Spektrum atomu vodíku	16
1.2.4 Další experimenty	17
1.3 Dualismus vln a částic	17
1.4 Pohybové rovnice kvantově-mechanických částic: Schrödingerova rovnice .	19
1.5 Bornova interpretace vlnové funkce	20
1.6 Časově závislá Schrödingerova rovnice	21
1.7 Relace neurčitosti	23
2 Operátory v kvantové mechanice	26
2.1 Co je operátor	26
2.2 Operace s operátory	28
2.3 Hermitovské operátory	32
2.4 Maticová reprezentace operátorů	34
3 Axiomy kvantové mechaniky	36
3.1 Přehled postulátů	36
3.2 Kvantová mechanika pro systém o více částicích	38
4 Několik jednoduchých případů	40
4.1 Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě	40
4.2 Částice v jámě konečné velikosti a pravoúhlá bariéra	46
4.3 Harmonický oscilátor	49
5 Rotační pohyb v kvantové mechanice	54
5.1 Pohyb částice po kružnici	54
5.2 Rotace částice ve třech rozměrech	57
5.2.1 Operátor momentu hybnosti	58
5.2.2 Komutační relace operátoru momentu hybnosti	59
5.2.3 Jaký můžeme naměřit moment hybnosti?	60
5.2.4 Energie rotující částice	62
6 Pohyb dvou částic	65
6.1 Metoda separace proměnných	65
6.2 Pohyb svázaných částic a radiální Schrödingerova rovnice	67
6.2.1 Oddělení pohybu těžiště	67
6.2.2 Schrödingerova rovnice pro částice s centrálním potenciálem	69
7 Atom vodíku	71
7.1 Spektrum energií	71
7.2 Vlnové funkce pro atom vodíku	76
7.3 Zeemanův jev	81

8 Elektronový spin	83
8.1 Sternův–Gerlachův experiment	83
8.2 Spin v kvantové mechanice	85
8.3 Spin v magnetickém poli	87
9 Přibližné metody	90
9.1 Variační princip	90
9.1.1 Variační princip v kvantové mechanice	90
9.1.2 Lineární variační funkcionál	93
9.2 Poruchová teorie	95
10 Víceelektronové atomy a Pauliho princip	100
10.1 Atom helia	100
10.1.1 Výpočet elektronové energie atomu helia poruchovým přístupem .	102
10.1.2 Výpočet elektronové energie atomu helia variačním přístupem . . .	103
10.2 Atomy o více než dvou elektronech	104
10.3 Antisymetrie vlnové funkce a Pauliho vylučovací princip	104
11 Hartreeho a Hartreeho–Fockova metoda	110
11.1 Roothanovy rovnice	117
11.2 Báze atomových orbitalů	117
12 Periodický zákon pohledem kvantové teorie	120
12.1 Sčítání momentu hybnosti a atomové termy	123
12.1.1 Hundova pravidla	126
13 Kvantová teorie molekul	129
13.1 Molekulový hamiltonián	129
13.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace	130
13.2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace: První pohled	130
13.2.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace: Odvození	133
13.2.3 Meze platnosti Bornovy–Oppenheimerovy aproximace	135
14 Pohyb atomů v molekulách: Vibrace, rotace a translace	137
14.1 Vibrace a rotace dvouatomových molekul	137
14.2 Vibrační a rotační spektroskopie	140
14.3 Vibrace a rotace víceatomových molekul	143
15 Elektronová struktura molekul	148
15.1 Jednoelektronové molekuly: Ion molekuly vodíku	148
15.1.1 Molekulové orbitály excitovaných stavů	152
15.1.2 Klasifikace molekulových orbitalů a elektronové termy	153
15.2 Víceelektronové molekuly: Od molekuly vodíku dále	155
15.2.1 Molekulové orbitály dvouatomových molekul	158
15.2.2 Skládání momentu hybnosti v dvouatomových molekulách, mole- kulové termy	160
15.3 Molekulové orbitály víceatomových molekul	161

16	<i>Ab initio</i> metody	164
16.1	Hartreeho–Fockova metoda a korelační energie	164
16.2	Jdeme na korelaci poruchově: Møllerova–Plessetova metoda	170
16.3	Jdeme na korelaci variačně: Metoda konfigurační interakce	171
16.4	Jdeme na korelaci chytře: Metoda spřažených klastrů	173
16.5	Multireferenční metody	175
17	Teorie funkcionálu hustoty	179
17.1	Hohenbergovy–Kohnovy teorémy	181
17.2	Kohnovy–Shamovy rovnice	184
17.3	Teorie funkcionálu hustoty v kvantové chemii	186
17.3.1	Aproximace lokální hustoty	187
17.3.2	GGA funkcionály	188
17.4	Hybridní funkcionály	188
17.4.1	Moderní funkcionály	189
18	Semiempirické přístupy	191
18.1	Hückelova metoda	191
18.1.1	Vlnové funkce v rámci HMO	194
18.1.2	Aplikace HMO: Výpočet excitační energie	195
18.1.3	Aplikace HMO: Výpočet delokalizační energie	196
18.1.4	Stabilita konjugovaných cyklů a aromaticita	196
18.2	Rozšířená Hückelova metoda	198
18.3	Modernější semiempirické metody	198
19	Vlastnosti molekul	200
19.1	Elektrické vlastnosti molekul	200
19.2	Parciální náboje atomů	203
20	Mezimolekulové interakce	206
20.1	Klasické (elektrostatické) interakce	206
20.2	Kvantové interakce	207
20.3	<i>Ab initio</i> výpočty slabých mezimolekulových interakcí	210
20.3.1	Poruchový výpočet: Symetricky adaptovaná poruchová teorie . . .	211
20.3.2	Supramolekulární přístup	212
21	Modelování kapalné fáze a roztoků	214
21.1	Atomární přístup k solvataci	214
21.1.1	QM/MM metody	218
21.2	Implicitní modely solvatace	218
22	Elektronově excitované stavy	222
22.1	Absorpce a emise světla: Dovolené a zakázané přechody	223
22.2	<i>Ab initio</i> výpočty elektronově-excitovaných stavů	227

23 Molekulová symetrie	231
23.1 Prvky symetrie, operace symetrie a bodové grupy	231
23.2 Symetrie a teorie grup	235
23.3 Využití symetrie v kvantové chemii	245
23.3.1 Klasifikace molekulových orbitalů	245
23.3.2 Korelační diagramy víceatomových molekul	245
23.3.3 Walshovy diagramy	247
23.3.4 Které integrály budou nenulové?	248
23.3.5 Výběrová pravidla	250
24 Relativistické efekty	251
24.1 Relativistické efekty v chemii	254
24.2 Kvantově-chemické výpočty relativistických efektů	256
25 Kvantová chemie pevné fáze	259
25.1 Mřížková energie krystalů	259
25.2 Elektrony v krystalech: Energetické pásy	263
25.2.1 Model volných elektronů	263
25.2.2 Pokročilejší modely: Elektrony cítí ionty	265
25.2.3 Kvantově-chemické výpočty pro krystaly	270
25.3 Vibrace atomů v krystalech	270
26 Kvantová chemie v praxi	272
26.1 Můj první výpočet	272
26.2 Co můžeme kvantově-chemickými programy vypočítat?	277
27 Co číst dále?	280
28 Dodatky	282
28.1 Komplexní čísla	282
28.1.1 Odvození Eulerova vzorce	285
28.2 Prostory funkcí	285
28.3 Schrödingerova rovnice pro volnou částici	287
28.4 Vlastní čísla momentu hybnosti pomocí operátorové techniky	288
28.5 Variační formulace kvantové mechaniky	290
28.6 Fockovy rovnice: Odvození	291
28.7 Slaterova–Condonova pravidla	293

Milý čtenáři!

Kvantová chemie dává návod na výpočet vlastností molekul a materiálů pouze s pomocí základních fyzikálních konstant. Nadšení nad krásou chemie ukryté v jediném vzorci nebylo vždy sdíleno. V roce 1830 Auguste Comte napsal:

„Každý pokus o zavedení matematických metod ke studiu chemických problémů musí být považován za hluboce iracionální a odporující duchu chemie. Jestliže by matematika měla hrát někdy významnou úlohu v chemii – úchylka naštěstí málo pravděpodobná – vedlo by to k rychlé degeneraci této vědy.“

Ale již o sto let později (1929) píše zakladatel relativistické kvantové mechaniky Paul Dirac:

„Fyzikální zákony, které jsou nezbytné pro matematickou teorii velké části fyziky a veškerou chemii, jsou zcela známy. Jediná potíž tkví v tom, že přesné použití těchto zákonů vede k příliš složitým rovnicím, než aby se daly řešit.“

Přesně to je hlavní mise kvantové chemie. Zákony chemie v principu známe, ale s konkrétními aplikacemi se trápíme (a radujeme) přes 80 let. Věříme, že alespoň část posluchačů se na někdy trnitou cestu kvantové chemie vydá s námi. Jsme si navíc skoro jisti, že totéž by dnes učinil i Auguste Comte, pokud by se znovu narodil.

Jak tento text vznikl?

Předkládaný text je komunitním dílem, které vzniklo na základě přednášek z kvantové chemie na VŠCHT Praha. Na jeho tvorbě se od roku 2014 podílelo větší množství autorů, ať již studentů a spolupracovníků Laboratoře teoretické fotodynamiky či studentů předmětu. Skripta přitom nejsou uzavřena dalším úpravám od nové generace studentů – je dlouholetou zkušeností, že jedině učením někoho jiného se dá něco nového naučit. Významný český chemik Otto Wichterle sice kdysi poznamenal, že žádný kolektiv ještě nevytvořil operu. Kdyby ale viděl třeba dnešní Wikipedii, možná by vytvořil tým i na tu operu.

Co potřebuji znát, než se pustím do studia?

Předpokládáme znalosti matematické analýzy v rámci úvodních kurzů na VŠCHT Praha. U studentů předpokládáme alespoň rudimentární znalost kvantové mechaniky v rozsahu základních přednášek z Anorganické chemie I a II, případně Fyziky II a Teoretické chemie, základy kvantové teorie jsou ale stručně shrnuty.

Co ve skriptech chybí a co přebývá?

Text je pouze úvodem. Nejsou pokryty formálnější partie kvantové chemie, pokročilejší techniky založené kupříkladu na formalismu druhého kvantování a nepříliš důkladně se zabýváme detaily kvantově chemických algoritmů. Řada oblastí pouze nastíněných v našem kurzu je však dále probírána v navazujících přednáškách z molekulového modelování, výpočetní chemie či molekulové spektroskopie. Text naopak obsahuje pasáže, které nejsou přednášeny – například kapitoly o molekulové symetrii či pevných látkách. Přidáváme je pro úplnost pro zájemce.

„Dokonalost spočívá v maličkostech, ale dokonalost není maličkost“

Citátem Michelangela Buonarrotiho uvedl jeden z recenzentů, prof. Jiří Kolafa, impozantní sbírku nejrůznějších chyb nalezených v našem textu. Další řadu chyb našel dr. Ondřej Demel. Oběma recenzentům jsme zavázáni, textu velmi pomohli. Děkujeme i studentům předmětu Kvantová chemie za pozorné a kritické čtení. Čtenář přesto objeví řadu dalších překlepů, gramatických pochybení, typografických nešvarů či docela normálních nesmyslů. Budeme za upozornění na chyby vděční a v elektronické verzi je budeme průběžně upravovat.

Kde najdu errata a aktuální verzi skript?

Na stránkách [http : //photox.vscht.cz/education.php](http://photox.vscht.cz/education.php) naleznete aktuální verzi tohoto textu, v barvě i černobíle. Text bude k dispozici také na oficiálních stránkách předmětu [https : //ufch.vscht.cz/studium/mgr/kvantova_chemie](https://ufch.vscht.cz/studium/mgr/kvantova_chemie).

Za autory

Eva Muchová a Petr Slavíček

1 Historický nástin kvantové mechaniky

Náš kurz začneme stručným shrnutím základních kvantově mechanických představ. Kde se kvantová mechanika vzala? Jak vůbec někoho napadlo vymýšlet nové pohybové rovnice mikrosvěta?

Kvantová mechanika se dříve také nazývala mechanikou vlnovou. Oba tyto názvy reflektují jisté překvapivé rysy této nové mechaniky, které se zdají být v rozporu s každodenní zkušeností. Přídavné jméno „kvantová“ odkazuje na nespojitost energetických hladin, pojem „vlnový“ pak na podvojný charakter částic, které se za jistých okolností mohou chovat jako vlny. Tyto dva rysy kvantové mechaniky jsou hluboce provázány.

1.1 Částice a vlny

Pojďme si na začátek zopakovat, jaký je rozdíl mezi částicemi a vlnami. Oba tyto pojmy odkazují na nějakou formu pohybu. Částice představují objekty s definovanou hmotností, polohou a hybností. Polohou a hybností je určen stav částice. Jestliže pro danou částici známe její polohu a hybnost v určitém čase, pak s pomocí pohybových rovnic (například rovnic Newtonových) můžeme určit polohu a hybnost částice v libovolném čase budoucím – budeme tedy znát trajektorii. Uvažujme nejjednodušší případ v jedné dimenzi. Částice se na počátku, t_0 , nachází v bodě x_0 . Pro částici pohybující se podél osy x v potenciálu $V(x)$ můžeme zapsat pohybovou rovnici jako

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{dV}{dx} \quad (1.1)$$

přičemž řešením bude poloha částice v čase t , $x(t; x_0, p_0)$.

Newtonova rovnice má povahu základního zákona, ve kterém jsou další mechanické zákony obsaženy. Takto můžeme například získat zákon zachování energie. Definujme si funkci H , tzv. Hamiltonovu funkci

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad (1.2)$$

Tato funkce je funkcí času, neboť částice se pohybuje a mění se tak její rychlost (a tedy i hybnost a kinetická energie), stejně jako její poloha (a tedy energie potenciální). Snadno nyní dokážeme, že H se s časem nemění. Bude nás zajímat výraz $\frac{dH}{dt}$. S uvažováním, že

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (1.3)$$

a

$$\frac{d(p^2)}{dt} = 2p \frac{dp}{dt} = 2m^2 v \frac{dv}{dt} = 2m^2 \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.4)$$

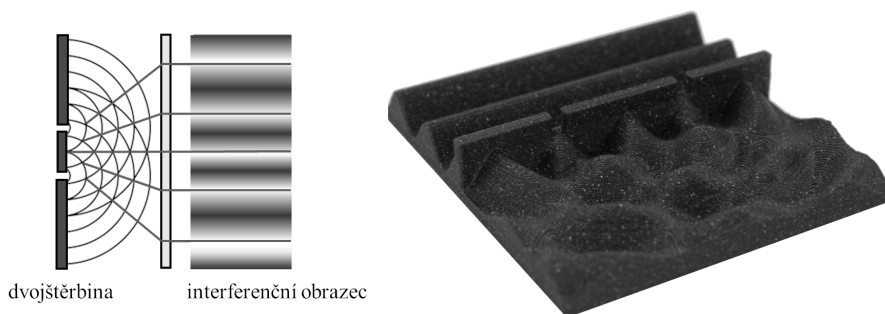
vidíme, že

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dx}{dt} \left(m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dV}{dx} \right) \quad (1.5)$$

Výraz v závorce je ovšem dle Newtonova zákona (rovnice 1.1) roven nule a tedy i $\frac{dH}{dt}$ je rovno nule. Energie se tudíž v klasické mechanice zachovává. Dlužno podotknout, že pokud umístíme částici například do časově proměnného pole, Hamiltonova funkce se bude měnit s časem explicitně a energie se pak již zachovávat nebude.

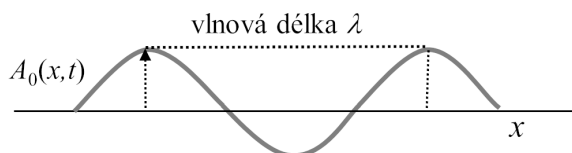
Newtonova mechanika popisující částice (případně některá z ekvivalentních formulací jako jsou formulace Lagrangeova či Hamiltonova) byla historicky mimořádně úspěšná. Za všechny úspěchy můžeme jmenovat například správné předpovědi existence planety Neptun.

V klasické fyzice vidíme rozdíl mezi vlnou a částicí v tom, že při pohybu částic se prostorem přenáší hmota, při vlnění se naproti tomu prostorem přenáší energie. Vlna není na rozdíl od částic plně lokalizovatelná. Hlavní rozdíl mezi vlnou a částicí je ale schopnost vln se skládat, jev, který označujeme jako **interferenci**. Při interferenci je amplituda složené vlny rovna součtu amplitud jednotlivých vln. Pokud mají v daném bodě jednotlivé amplitudy stejné znaménko, pak mluvíme o konstruktivní interferenci. Tam, kde mají amplitudy jednotlivých vln opačná znaménka, dochází k destruktivní interferenci. Takový interferenční obrazec je možné pozorovat například při průchodu světla dvojštěrbinou (viz obrázek 1). Vlny procházející štěrbinami interferují a na stínítku tak vzniká interferenční obrazec.



Obrázek 1: Interference vlnění na dvojštěbině. Do každého bodu na stínítku dopadá světlo vycházející z obou štěrbin, dochází k interferenci a na stínítku vznikají světlé a tmavé pruhy, tzv. interferenční obrazec (obrázky vlevo). Vpravo je model interference ze 3D tiskárny, který vytisknul Jiří Suchan

Bude užitečné si na začátek zopakovat některé veličiny, které charakterizují vlnění (viz obrázek 2). Pohyb vlny (zde v jedné dimenzi) je určen velikostí nějaké veličiny (například výšky vodní hladiny či intenzity elektrického pole) měnící se v prostoru a v čase, označme si tuto veličinu $A(x, t)$.



Obrázek 2: Schematické znázornění vlny

V nejjednodušším případě se bude vlna šířit harmonicky ve směru osy x

$$A(x, t) = A_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \right] \quad (1.6)$$

kde λ je tzv. **vlnová délka**, udávající vzdálenost mezi dvěma nejbližšími maximy vlny pro určitý čas a T je **perioda**, udávající časový interval mezi dosažením maxima dvou po sobě jdoucích vln pro určité místo. Reciprokou hodnotu periody T označujeme jako **frekvenci** $\nu = \frac{1}{T}$. Mezi vlnovou délkou a frekvencí platí vztah

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.7)$$

K popisu vlny se také používá veličina **vlnčet** $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$. Ten nám udává, kolik vlnových délek se vměstná na 1 m. Často se místo vlnové délky a frekvence setkáváme se zápisem pomocí **vlnového čísla** k a **úhlové frekvence** ω

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.8)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.9)$$

Postupné vlnění ve směru osy x pak můžeme zapsat pomocí těchto veličin

$$A(x, t) = A_0 \sin(kx - \omega t) \quad (1.10)$$

Jak jsme již zmínili výše, k základním rysům vlnění patří jeho skládání. Složme teď dvě vlny o stejné frekvenci, které se pohybují proti sobě

$$A(x, t) = A_0[\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)] \quad (1.11)$$

S takovouto situací se setkáváme třeba při rozvlnění struny na kytáře. S využitím vzorců pro sinus součtu úhlů

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta \quad (1.12)$$

získáme úpravou

$$A(x, t) = 2A_0 \sin(kx) \cos(\omega t) = A'(x) \cos(\omega t) \quad (1.13)$$

Vidíme tak, že v tomto případě bude tvar vlny stále stejný a celá vlna bude pouze periodicky růst a klesat. Mluvíme o tzv. stojatém vlnění. Uvidíme dále, že tento typ vlnění je pro chemii velmi důležitý.

Ukazuje se, že každé vlnění je možné popsat tzv. **vlnovou rovnicí** (zde opět pro jednorozměrný problém)

$$\boxed{\frac{\partial^2 A(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 A(x, t)}{\partial t^2}} \quad (1.14)$$

Z matematického hlediska jde o parciální diferenciální rovnici druhého řádu. Tuto rovnici lze kupříkladu pro popis pohybu struny na kytáře odvodit z Newtonovy mechaniky, v případě elektromagnetického záření pak zase z Maxwellových rovnic.

1.2 Experimenty, které změnily svět

Na konci devatenáctého století se fyzika zdála být skoro dobudována. Objekty světa byly uspokojivě popsány buď Newtonovou mechanikou (částice) či Maxwellovou elektrodynamikou. Velké soubory částic pak zpracovávala statistická fyzika a termodynamika. Ve století dvacátém nicméně došlo k zásadnímu obratu a mnohé jistoty vzaly za své. Níže zběžně popíšeme některé základní experimenty, které lidstvo přivedly od světa klasického do světa kvantového. Tyto experimenty z různých pohledů ukazovaly na dva základní rysy kvantové mechaniky (a) **kvantování energie**, (b) **vlnově-částicový dualismus**.

1.2.1 Záření absolutně černého tělesa

Absolutně černým tělesem máme na mysli objekt, který pohltí veškeré dopadající záření, žádné záření tedy není odraženo. Může být realizováno třeba dutinou s malým otvorem – světlo mnohokrát narazí na stěny nádoby, takže pravděpodobnost, že by odražené světlo vylétlo otvorem zase ven, je mizivá. Černé těleso ale zároveň musí energii vyzařovat, jinak by se v něm hromadila. Badatele zajímalo, jakým způsobem intenzita vyzářeného světla závisí na jeho frekvenci. Experimentálně bylo zjištěno, že hustota záření pro malé frekvence je velmi malá a roste se zvyšující se frekvencí. V závislosti na teplotě pak dosahuje svého maxima a posléze zase klesá. Maximum hustoty se navíc posunuje s teplotou k vyšším frekvencím. Je to v souladu se zkušeností – horká kamna vyzařují v infračervené oblasti spektra, zatímco rozžhavené železo již vyzařuje ve viditelné oblasti.

Při teoretickém modelování předpokládáme, že k vyzařování světla o určité frekvenci dochází při oscilacích elektrického dipólu – podobně, jako je tomu u antény vysílače. Oscilující dipól vzniká díky pohybu nabitých částic. Z teorie plyne vztah mezi hustotou záření $\rho(\nu, T)$ a střední energií oscilátoru $\bar{E}_{\text{osc}}$ při dané teplotě

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E}_{\text{osc}} \quad (1.15)$$

V klasické statistické mechanice ale platí, že střední energie každého (harmonického) oscilátoru je nezávislá na frekvenci a rovna $k_B T$. To by ale znamenalo, že vyzářená energie poroste se čtvercem frekvence! To je sice pravda pro malé frekvence, ale předpověď naprosto selhává pro frekvence vysoké. Vždyť by to znamenalo, že rozžhavený kámen by měl být intenzivním zdrojem rentgenového záření.

Max Planck přišel s myšlenkou, že souladu s experimentem můžeme dosáhnout za předpokladu, že elektromagnetický oscilátor¹ nemůže nabývat libovolných hodnot, nýbrž pouze hodnot

$$E = nh\nu \quad (1.16)$$

kde h je tzv. Planckova konstanta a n je celé číslo. Záření pak může být předáváno pouze po minimálních balíčcích $h\nu$, což je nejmenší rozdíl energie mezi dvěma hladinami oscilátoru. Při konečné teplotě je střední hodnota energie oscilátoru rovna

$$\bar{E}_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.17)$$

a po dosazení do vztahu 1.15 pak získáme

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.18)$$

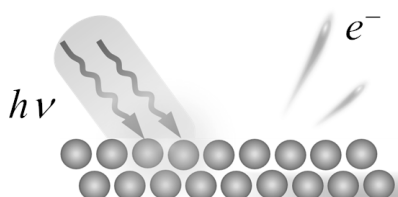
Tento vztah báječným způsobem souhlasil s experimentem, pokud za hodnotu konstanty h dosadíme číslo $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Je třeba ale vidět, že souladu s experimentem bylo dosaženo za použití v té době dosti bláznivých předpokladů. Předně předpokládáme, že pohyb částic je omezen jen na určité hodnoty energie, je kvantován. Za druhé, předpokládáme, že světlo je předáváno do okolí ve formě jakýchsi dále nedělitelných balíčků energie. Není proto nijak podivné, že Planck celou věc nebral příliš vážně. Planckovu představu ale tvůrčím způsobem využil Albert Einstein ve své teorii fotoelektrického jevu, díky které se právem počítá mezi zakladatele kvantové mechaniky.

¹ Elektromagnetický oscilátor si můžeme představit jako kladný a záporný náboj spojený pružinkou.

1.2.2 Teorie fotoelektrického jevu

Základní schéma fotoelektrického jevu je zobrazeno na obrázku 3. V elektrickém obvodu měříme elektrický proud přenášený elektrony, které jsou uvolňovány z ozařovaných kovových destiček. Ze závislosti prošlého fotoelektrického proudu na vloženém napětí můžeme zjistit jak maximální kinetickou energii vyražených elektronů tak i jejich celkové množství.



Obrázek 3: Schematické znázornění fotoelektrického jevu, při ozařování kovu ultrafialovými paprsky jsou z kovu uvolňovány elektrony

Co bychom předpokládali z hlediska klasické teorie? K vyražení elektronů by mělo dojít světlem každé vlnové délky, pokud bude mít dostatečnou intenzitu. Ukázalo se však, že k průchodu fotoelektrického proudu nedocházelo pro frekvence světla nižší než určitá mezní frekvence ν_0 , charakteristická pro daný kov. Energie vyražených elektronů pak lineárně rostla s frekvencí. Albert Einstein tyto výsledky interpretoval velmi odvážně. Konstatoval, že světlo představuje proud částic o energii $h\nu$ a vyražení elektronu si pak představoval jako srážkový děj mezi touto světelnou částicí a elektronem. Hypotéza musela působit velmi podivně, vždyť Newtonův pohled na světlo jako na proud částic byl již dávno opuštěn a Maxwellova elektrodynamika měla za sebou mnoho úspěchů. Pro závislost kinetické energie elektronů na frekvenci záření by pak měla platit rovnice

$$E_{kin} = h\nu - \phi \quad (1.19)$$

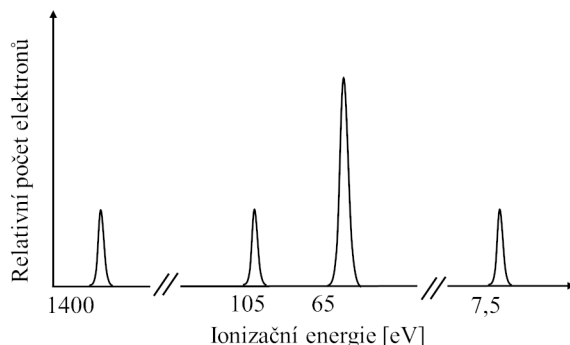
kde $\phi = h\nu_0$ se nazývá výstupní práce. Rovnice vyjadřuje zachování energie – energie fotonu se musí rovnat výstupní práci elektronu a jeho kinetické energii.

Jestliže nafitujeme hodnotu experimentálních dat na rovnici 1.19, získáme hodnotu $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Einsteinův balíček energie je charakterizován úplně stejně jako Planckův balíček energie!

Fotoelektronová spektroskopie

Fotoelektrický jev je principem techniky nazvané fotoelektronová spektroskopie. Pokud ozařujeme vzorek zářením o dostatečné energii, dojde k vyražení elektronů, jejichž rychlost můžeme měřit. S využitím vztahu 1.19 pak získáme hodnotu výstupní práce pro daný vzorek. Tato práce představuje vlastně vazebnou energii, kterou je držen elektron v dané molekule či v materiálu. Z hodnoty vazebné energie se pak dá například zjistit složení vzorku či chemická forma, ve které se nachází určitý atom. Fotoelektronová spektroskopie je hojně používaná zejména v oblasti vědy o površích, neboť detekovány jsou především elektrony pocházející z povrchových vrstev vzorku. Je ale možné provádět měření i v plynné fázi.

Interpretaci fotoelektronového spektra si můžeme vyzkoušet například na spektru neznámého prvku na následujícím obrázku.



Víme, že ve fotoelektronovém spektru je vynesena hodnota vazebné energie jednotlivých elektronů. Pro elektrony ve vnitřních slupkách je vazebná energie nejvyšší, tj. elektrony jsou drženy u jádra nejsilněji, pro elektrony ve valenční sféře je hodnota ionizační energie naopak nejnižší. Ve spektru se nacházejí 4 píky, pík s nejvyšší energií (cca 1350 eV) přísluší 1s elektronům, pík s energií cca 105 eV (a stejnou intenzitou jako pík s nejvyšší energií) přísluší elektronům z orbitalu 2s. Další pík s energií cca 65 eV pak odpovídá ionizaci elektronů v orbitalu 2p. Intenzita tohoto píku je trojnásobná oproti předešlým, v p orbitalech je tedy třikrát více elektronů. Poslední pík s energií cca 7,5 eV, opět se stejnou intenzitou jako první dva píky, odpovídá ionizaci elektronů z 3s orbitalu. Předpokládaná elektronová konfigurace je tedy $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, což odpovídá elektronové konfiguraci hořčíku v plynné fázi.

Příklad 1

Zadání: Pokud budeme ozařovat páry atomu hořčíku ultrafialovým zdrojem světla He II o energii 52 eV (odpovídá vlnové délce 23,7 nm), jaká bude kinetická energie vyražených elektronů? Využijte vazebné energie hořčíku v předchozím boxu.

Řešení: Zdroj světla o energii 52 eV má dostatečnou energii pouze k vyražení elektronu z orbitalu 3s.

Kinetickou energii odletujících elektronů zjistíme využitím vztahu 1.19, kde za výstupní práci dosadíme ionizační energii pro orbital 3s (tedy 7,5 eV). Kinetická energie elektronů je 44,5 eV.

Einstein šel ve svých úvahách ještě dále. Je-li podle něj světlo částicí, měla by tato částice (později nazvaná foton) mít také nějakou hybnost. Jelikož se ale pohybuje rychlostí světla, měla by tato hybnost být dána již relativistickým výrazem

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.20)$$

kde m_0 je klidová hmotnost fotonu a c je rychlost světla ve vakuu. Výraz ve jmenovateli je nulový, takže aby hybnost byla konečné číslo, musí mít foton nutně nulovou klidovou hmotnost. Upravme nyní výraz pro relativistickou hybnost

$$p^2 c^2 = \frac{m_0^2 v^2 c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{m_0^2 c^4 (\frac{v^2}{c^2} - 1)}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \frac{m_0^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = -m_0^2 c^4 + m^2 c^4 \quad (1.21)$$

Do posledního členu v předchozí rovnici nyní dosadíme známý vzorec $E = mc^2$, čímž dostaneme

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (1.22)$$

Jelikož ale pro foton platí $m_0 = 0$, tak také

$$E = pc \quad (1.23)$$

S použitím Planckova vztahu $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ dostáváme

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}} \quad (1.24)$$

Lasarové chlazení atomů

Světlo si většinou nespojujeme s chlazením, spíše máme zkušenost, že nás světlo dokáže zahřát. Světlo je ale částice. Když se srazí s atomem, předá mu svou hybnost a může jej tím zpomalit! Pro získání představy si vypočítejme následující úlohu.

Zadání: Kolik fotonů o vlnové délce 396,96 nm zastaví atom vápníku ^{40}Ca s molární hmotností $M(\text{Ca}) = 39,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ vypařovaný z kovového vápníku v píce o teplotě 600°C ?

Řešení: Atomy vápníku v píce mají kinetickou energii danou vztahem

$$E = \frac{3}{2} k_B T = 1,81 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Hybnost je dána jako

$$p = \sqrt{2mE} = 4,90 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

z čehož dopočítáme střední kvadratickou rychlost

$$v = \frac{p}{m} = 738 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Atom vápníku můžeme zářením ionizovat, vzniklý ion uvěznit v iontové pasti a v ní ho bombardovat zářením. Fotony světla udané vlnové délky mají hybnost

$$p_{\text{foton}} = \frac{h}{\lambda} = 1,66692 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

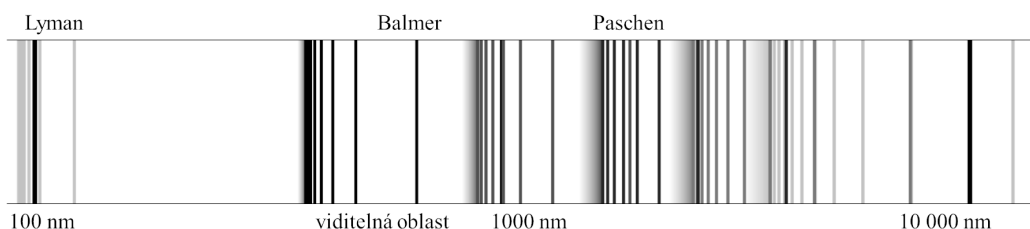
Při pohlcení jednoho fotonu dojde tedy pouze k docela malé změně rychlosti

$$\Delta v = \frac{p_{\text{foton}}}{m} = 2,515 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Počet fotonů n nutných k zastavení atomu vápníku pak zjistíme z rovnice $v = n\Delta v$. Dosazením dojdeme k hodnotě asi $n = 3 \cdot 10^4$ fotonů, aby se atom vápníku zastavil.

1.2.3 Spektrum atomu vodíku

V roce 1897 objevil Joseph John Thompson elektron a v roce 1911 pak Ernest Rutherford objevil atomové jádro. Bylo pak asi přirozené nahlížet na atom jako na soustavu „planet“, kde okolo těžkého, nabitého jádra obíhá lehký elektron. Takováto představa má ale ve skutečnosti řadu potíží. Předně není vůbec jasné, proč by takovýto atom měl být stabilní. Nabitá částice by dle klasické teorie měla velmi rychle ztrácet energii ve formě záření. Rozžhavené atomy navíc vyzařují světlo jen zcela určitých vlnových délek, tj. atomy mají čárové emisní spektrum (viz obrázek 4), což ale klasická mechanika nedokáže vysvětlit.



Obrázek 4: Čárové emisní spektrum atomu vodíku

Spektrum atomu vodíku představuje řada čar, které je možné sdružit do určitých sérií (Lymanova, Balmerova, Paschenova...). Experimentálně se ukázalo, že vlnové tyto čar závisí na celých číslech n_1 a n_2 podle vztahu

$$\tilde{\nu} = 10973731 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (1.25)$$

Niels Bohr dokázal tento vztah v roce 1913 dát do souvislosti s planetárním modelem atomu a jeho model měl v sobě již některé z rysů kvantové teorie. Předpokládal, že se elektron pohybuje po kruhové dráze, na které musí být odstředivá síla rotující částice kompenzována přitažlivou silou elektrostatickou

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (1.26)$$

Nyní ale máme nekonečné množství stavů, po kterých se částice mohou pohybovat – podle toho, jakou zvolíme rychlost, musíme zvolit také příslušný poloměr. Bohr ale navíc předpokládal, že moment hybnosti může nabývat pouze hodnot celistvých násobků konstanty $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$m_e v r = \hbar n \quad (1.27)$$

Proč ho něco takového napadlo? Aby to vyšlo! Z podmínky 1.27 vyjádříme rychlost v jako funkci r a dosadíme do podmínky 1.26. Získáme vztah

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z m_e e^2} n^2 \quad (1.28)$$

a pro rychlost

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} \quad (1.29)$$

Po dosazení do vztahu pro energii dostaneme

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (1.30)$$

Poloměr, rychlost i energie jsou tedy kvantovány. K přechodu mezi dvěma elektronovými stavy může dojít pouze tehdy, jestliže rozdíl energií počátečního a konečného stavu je roven energii fotonu

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.31)$$

tedy

$$\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (1.32)$$

Pro vlnčet fotonu tak dostaneme

$$\tilde{\nu} = \frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 10973731 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (1.33)$$

Což je přesně experimentálně pozorovaný vztah. Zdá se tedy, že kvantována není pouze energie, ale také moment hybnosti částice. Kvantování jako by bylo obecným rysem světa molekul.

1.2.4 Další experimenty

Na kvantování energie poukazovaly také další experimenty, které bylo v rámci klasické teorie těžké vysvětlit. Kvantování energie hraje roli například i pro tak jednoduchou veličinu, jako je **tepelná kapacita**. Podle klasické teorie by tepelná kapacita atomárního krystalu měla nabývat konstantní hodnotu $3R$. Experimenty ale ukazovaly něco úplně jiného – tepelná kapacita se snižující se teplotou klesala a při teplotě absolutní nuly nabývala nulové hodnoty. Vysvětlení přinesla opět představa kvantování energie. A opět to byl Albert Einstein, kdo vše jako první pochopil. Tepelná kapacita představuje schopnost materiálu pohlcovat energii. Pokud ale energetické hladiny nejsou spojitě, tak při nízké teplotě materiál teplo vůbec není schopen pohlcovat. Tepelná kapacita se tak snižuje (viz také kapitola 25.3).

Další z významných experimentů je tzv. **Franckův–Hertzův pokus**. James Franck a Gustav Hertz zkoumali průchod elektrického proudu skrze rtuťové páry. Se vzrůstajícím napětím rostl i procházející proud, ale při určitém napětí (a tedy při určité kinetické energii elektronů) začal najednou klesat. Tato energie totiž odpovídá energetickým rozdílům v atomu rtuti. Jakmile byl dosažen tento rozdíl, elektrony se začaly srážet s atomy rtutí neelasticky a ztrácely svou energii. Jde tak o další důkaz kvantování energie.

1.3 Dualismus vln a částic

Einstein svou analýzou fotoelektrického jevu ukázal, že i objekt tak nepochybně vlnový, jakým je světlo, se za jistých okolností může chovat jako částice. Tato skutečnost je vyjádřena v rovnicích 1.23 a 1.24. V roce 1924 přišel Louis de Broglie s myšlenkou, že vztah 1.24 se dá číst také opačně – každá hmotná částice s hybností $p = mv$ je charakterizována vlnovou délkou λ dle vztahu

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.34)$$

což je tzv. **de Broglieův vztah**. Sám de Broglie asi příliš netušil, o jakou vlnu by mělo jít. Nicméně jeho vztah sehrál v dalším vývoji kvantové teorie zásadní roli.

De Broglieův vztah umožňuje také interpretovat Bohrovu kvantovou podmínku 1.27. Elektron kolem atomového jádra si pak můžeme představit jako stojaté vlnění, kdy na obvod kruhu je třeba vměstnat celistvý násobek de Broglieových vlnových délek

$$2\pi r = n \frac{h}{m_e v} \quad (1.35)$$

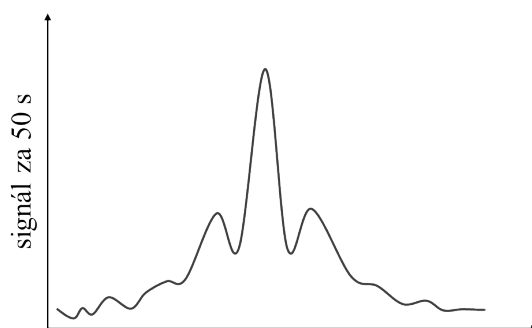
tedy

$$m_e v r = \frac{h}{2\pi} n = \hbar n \quad (1.36)$$

Experimentální důkazy interference částic

Pokud by částice, například elektrony, skutečně představovaly vlny, měly by vykazovat vlastnosti pro vlny typické, tj. zejména interferenci. Pro pozorování interference je potřeba, aby vzdálenost štěrbin byla srovnatelná s vlnovou délkou příslušné vlny. Pro světlo to jde zařídit celkem snadno, stačí udělat mřížku s mikrometrovými rozměry. V případě vysokoenergetického záření (například Rentgenova záření) nebo částic je ale třeba použít mřížek podstatně menších. Interferenci Rentgenova záření můžeme pozorovat například při difrakci (ohybu) světla na krystalické mřížce, kdy dochází k interferenci vln odražených z různých rovin krystalů. V závislosti na úhlu pak dochází k zesílení či k zeslabení intenzity odraženého světla. Ve dvacátých letech **Davisson s Germerem** provedli experiment s proudem elektronů posílaných na krystal niklu. Závislost intenzity rozptýlených elektronů na úhlu vykazovala maxima a minima, podobně jako v případě obrazců získávaných difrakcí rentgenového záření na krystalech!

Kvantová povaha částic je ale patrná i u daleko těžších objektů než je elektron. V roce 1930 Stern a Estermann pozorovali difrakci paprsku helia rozptylovaného na krystalu LiF. V roce 1999 pak byla pozorována interference asi nejtěžšího objektu, fullerenu C₆₀, se kterým byl proveden dvouštěrbinový experiment (M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, A. Zeilinger, *Nature*, 401, 680 (1999)). Na naměřeném interferenčním obrazci byla patrna maxima nultého a prvního řádu. Přibližný náčrt interferenčního obrazce je na následujícím obrázku.



Elektronová difrakce je využívána v některých experimentálních technikách jako je LEED (*Low Electron Energy Diffraction*). Elektrony jsou zde fokusovány na povrch materiálů a z pozorovaných difrakčních obrazců se usuzuje na strukturu povrchu. Rozptyl helia patří také k dodnes využívaným technikám studia povrchů.

1.4 Pohybové rovnice kvantově-mechanických částic: Schrödingerova rovnice

Bohrova teorie dokázala popsat atom vodíku, ale brzy začalo být zřejmé, že teorie má své limity. Ve dvacátých letech se odehrálo mnoho chytrých pokusů spojit klasickou mechaniku s experimentálním pozorováním kvantování energie, ale průlom přišel až s vytvořením zcela nové, kvantové mechaniky. Ta se na konci dvacátých let objevila ve dvou formách, Heisenbergově maticové mechanice a Schrödingerově vlnové mechanice, i když na první pohled nebylo vůbec zřejmé, že tyto dvě mechaniky mají něco společného. My zde budeme alespoň náznakem sledovat myšlenkový postup Erwina Schrödingera.

Na začátku je třeba říci, že kvantová mechanika je založena na postulátech a jako takovou ji nemůžeme odvodit. Můžeme ji pouze uhodnout. To ale neznamená, že bychom neměli žádné indicie. Schrödinger mohl postupovat takto. Řekněme, že nás zajímají stacionární stavy částic, například atomů. Tedy stavy, ve kterých se částice pohybují periodicky. Nás bude zajímat, s jakou energií se částice mohou pohybovat. Stacionární stavy budou nejspíše popsány stojatou vlnou

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cos(\omega t) \quad (1.37)$$

kde $\Psi(x, t)$ představuje tzv. vlnovou funkci, o které budeme mluvit dále. V tuto chvíli nechme otázku, co se vlastně vlní, otevřenou. Pro všechny vlny platí vlnová rovnice, měla by proto platit i pro vlnu popisující elektron. Tj.

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2} \quad (1.38)$$

Po dosazení ze vztahu 1.37

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (1.39)$$

Uvažme nyní, že

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi v}{\lambda} \quad (1.40)$$

a dosaďme za vlnovou délku λ de Broglieho vztahu $\lambda = \frac{h}{p}$ a za $\frac{p^2}{2m} = E - V$. Úpravou dostáváme

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0 \quad (1.41)$$

nebo též

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x)} \quad (1.42)$$

Vztah 1.42 je tzv. bezčasová **Schrödingerova rovnice**. Kompaktně jí můžeme napsat ve tvaru

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.43)$$

kde symbolem $\hat{H}$ rozumíme operátor (více si o operátorech povíme v příští kapitole)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (1.44)$$

Jejím řešením jsou možné hodnoty energie a jím příslušející vlnové funkce. Je to poněkud zvláštní rovnice, neboť má dvě neznámé veličiny, E a funkci ψ . Zdálo by se tedy, že kupříkladu energii si můžeme zvolit a vlnovou funkci k ní dopočítat. Energie by tak nebyla kvantována – níže se dozvíme, kde se kvantování energie bere.

1.5 Bornova interpretace vlnové funkce

Co to vlastně je ona vlnová funkce? Můžeme vyjít z analogie z optiky. Roli vlnové funkce zde hraje kupříkladu vektor intenzity elektrického pole. Intenzita světla v určitém bodě je pak dána jako čtverec intenzity elektrického pole. Vedení touto analogií, můžeme s Maxem Bornem interpretovat vlnovou funkci jako amplitudu pravděpodobnosti. Čtverec vlnové funkce bude mít pak význam hustoty pravděpodobnosti nalezení dané částice v určitém bodě

$$f(x) dx = |\Psi(x)|^2 dx \quad (1.45)$$

Co máme na mysli hustotou pravděpodobnosti?

Existuje nekonečně mnoho poloh x , kam můžeme částici umístit. Pravděpodobnost nalezení částice v jedné konkrétní poloze je tudíž nulová. Můžeme se ale ptát, jaká je pravděpodobnost, že se částice bude nacházet v intervalu $x, x+dx$. Tato pravděpodobnost $P(x, x+dx)$ bude záviset na velikosti intervalu dx . Pro nekonečně malý interval dx bude opět nekonečně malá. Vydělením $P(x, x+dx)$ intervalem dx získáme konečnou veličinu, hustotu pravděpodobnosti f

$$f(x) = \frac{P(x, x+dx)}{dx} \quad (1.46)$$

pro kterou musí platit normalizační podmínka

$$\int f(x) dx = 1 \quad (1.47)$$

Z této interpretace pak plyne tzv. normalizační podmínka

$$\int |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (1.48)$$

která říká, že částice musí být někde v prostoru. Tato podmínka vlastně představuje další rovnici, kterou musíme dodat ke Schrödingerově rovnici 1.43. Na vlnovou funkci pak s ohledem na obě rovnice klademe několik podmínek

- Vlnová funkce musí být jednoznačně definovaná (tj. musí to být funkce, jedné hodnotě nezávisle proměnné přísluší jedna hodnota závisle proměnné, v angličtině bychom řekli, že vlnová funkce musí být *single valued*).

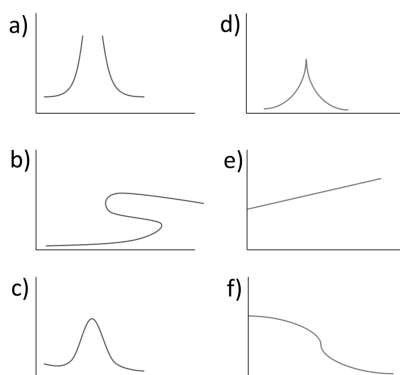
- Vlnová funkce musí být kvadraticky integrovatelná, tj. musí platit²

$$\int |\Psi|^2 < \infty \quad (1.49)$$

- Vlnová funkce musí být spojitá.
- Vlnová funkce musí mít spojitou první derivaci.

Příklad 2

Zadání: Které z funkcí a) - f) mohou být vlnovými funkcemi?



Řešení: a) ne, není spojitá b) ne, není funkce c) ano d) funkce nemá spojitou první derivaci, nicméně funkce může představovat vlnovou funkci pro singulární potenciál (jako například pro atom vodíku) e) ne, není kvadraticky integrovatelná f) ano.

1.6 Časově závislá Schrödingerova rovnice

Výše jsme navodili časově nezávislou Schrödingerovu rovnici, jejímž řešením získáme možné energie, se kterými se částice může pohybovat. Časově nezávislá Schrödingerova rovnice se dá odvodit z časově závislé Schrödingerovy rovnice

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi} \quad (1.50)$$

Tato rovnice nám ukazuje vývoj stavu v čase. Známe-li vlnovou funkci v nějakém čase t , integrací Schrödingerovy rovnice získáme vlnovou funkci v libovolném čase přístím (a minulém). V chemii tato rovnice hraje roli třeba ve spektroskopii – máme molekulu v základním stavu a zajímá nás, v jakém stavu se bude molekula nacházet po „zapnutí“

²K uvedeným podmínkám by se slušelo přidat různé dodatky. Vlnová funkce nemusí například mít spojitou první derivaci pro nespojitý či singulární potenciál, ve fyzice se setkáme i s vlnovými funkcemi, které nejsou kvadraticky integrovatelné atd. Zde je pro nás důležité, že na vlnovou funkci klademe některá omezení.

vnějšího časově závislého elektromagnetického pole. Z časově závislé Schrödingerovy rovnice tak odvozujeme například tzv. výběrová pravidla, která nám říkají, které přechody jsou ve spektroskopii zakázané (tj. probíhají s velmi malou rychlostí) a které přechody jsou povolené. V dalším výkladu v rámci tohoto kurzu se ovšem s časově závislou Schrödingerovou rovnicí nesetkáme.

Souvislost časově závislé a časově nezávislé Schrödingerovy rovnice

Časově nezávislou Schrödingerovu rovnici je možné odvodit z časově závislé Schrödingerovy rovnice, pokud předpokládáme, že hamiltonián systému nezávisí na čase

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (1.51)$$

Za tohoto předpokladu můžeme použít metodu separace proměnných a hledat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru součinu $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$. Schrödingerovu rovnici pak můžeme napsat ve tvaru

$$i\hbar\psi(x)\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2\phi(t)}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) \quad (1.52)$$

Pokud vydělíme celou rovnici členem $\psi(x)\phi(t)$, získáme rovnici v následujícím tvaru

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \quad (1.53)$$

Levá strana rovnice závisí pouze na čase, pravá strana rovnice pouze na poloze. Aby byla rovnice splněna pro libovolné hodnoty času a polohy, musí být obě strany rovný konstantě. Tuto konstantu si označíme písmenem E . Snadno se přesvědčíte, že konstanta by skutečně měla mít rozměr energie. Získáme tak dvě rovnice. Rovnice vycházející z pravé strany není než časově nezávislou Schrödingerovou rovnicí

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \quad (1.54)$$

Rovnici vycházející z levé strany musíme dořešit

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = E \quad (1.55)$$

což po separaci proměnných a integraci vede k

$$i\hbar \ln\phi(t) = Et + C \quad (1.56)$$

kde C je konstanta. Funkce $\phi(t)$ má pak tvar

$$\phi(t) = e^C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = e^{-i\omega t} \quad (1.57)$$

kde za C jsme dosadili nulu z důvodů normalizace vlnové funkce. Vlnovou funkci systému tedy můžeme zapsat jako

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t} \quad (1.58)$$

Je patrné, že v tomto případě je řešení časově závislé rovnice současně i řešením časově nezávislé rovnice. Tvary vlnových funkcí se totiž liší pouze fázovým faktorem členem $e^{-i\omega t}$, který neovlivňuje hustotu pravděpodobnosti

$$\Psi(x, t)\Psi^*(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t}\psi^*e^{i\omega t} = \psi(x)\psi^*(x) \quad (1.59)$$

Využili jsme zde některých vlastností komplexních funkcí, se kterými se blíže seznámíme v oddíle 28.1. Jelikož hustota pravděpodobnosti se nemění s časem, mluvíme v tomto případě o stacionárních stavech.

1.7 Relace neurčitosti

Měření veličin v kvantové mechanice má určitá specifika. Existují skupiny veličin, tzv. komplementární veličiny, které nelze měřit zároveň s libovolnou přesností. K těm patří například dvojice poloha-hybnost či x -ová a y -ová souřadnice momentu hybnosti. Ze Schrödingerovy rovnice se dá dokázat, že

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.60)$$

kde Δx je neurčitost polohy a Δp je neurčitost hybnosti. Čím přesněji měříme polohu, tím méně přesnou máme hybnost. Důsledkem je mimo jiné neexistence pojmu trajektorie částice v kvantové mechanice a nerozlišitelnost identických částic. Představme si totiž, že ve dvou okamžicích po sobě nalezneme na stejném místě dvě částice. Pokud ovšem neznáme přesně jejich polohy i hybnosti, nemůžeme vyloučit možnost, že se mezitím tyto částice prohodily.

Příklad 3

Zadání: Elektronový svazek má rychlost $1000 \pm 0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Jak přesně můžeme určit v daném okamžiku polohu elektronu?

Řešení: Neurčitost hybnosti elektronu je dána vztahem

$$\Delta p_x = (0,01)(9,11 \cdot 10^{-31}) = 9,11 \cdot 10^{-33} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Neurčitost polohy je potom dána vztahem

$$x \geq \frac{\hbar}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-33}} = 0,0058 \text{ m} = 0,58 \text{ cm}$$

Relace neurčitosti se dají „odvodit“ také z částicové povahy světla. Pokud chceme měřit přesně polohu částice, můžeme ji pozorovat pomocí světla. Nepřesnost měření bude dána vlnovou délkou světla λ , její snižování tak povede ke zvětšování přesnosti. Interakce světla s pozorovaným objektem na druhou stranu povede k předání hybnosti o řádové hodnotě

$$\Delta p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.61)$$

Což povede k neurčitosti měření hybnosti. Zároveň $\Delta x \approx \lambda$. Vynásobením pak získáme vztah

$$\Delta x \Delta p \approx h \quad (1.62)$$

který je v souladu s obecnějším vztahem 1.60.

Vztah neurčitosti platí také mezi energií a časem

$$\boxed{\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (1.63)$$

což má podstatné důsledky například ve spektroskopii. V daném časovém intervalu Δt jsme schopni změřit energii pouze s přesností ΔE . Pokud bychom měřili energii přesněji, museli bychom zvětšit Δt , což může být doba experimentu nebo doba, po kterou daný stav existuje. Pokud nás tedy zajímají procesy s velmi krátkou dobou života, musíme počítat s velkou neurčitostí energie.

Tabulka 1: Srovnání klasické a kvantové mechaniky

	klas. mech.	kvant. mech
Stav	$\mathbf{r}, \mathbf{p}$	$\Psi(x, t)$
Pohybové rovnice	$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \nabla V$	$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$
Časově nezávislé rovnice	$\frac{mv^2}{r} = F$	$\hat{H} \psi = E \psi$
Relace neurčitosti	-	$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ atp.

Příklad 4

Zadání: Atom kyslíku, ze kterého je vyražen vnitřní elektron, má dobu života asi 4 fs. Jakou můžeme očekávat nejmenší šířku spektra v rentgenových absorpčních spektrech pro tento atom? Výsledek uveďte v jednotkách eV.

Řešení: Neurčitost energie je dána vztahem

$$\Delta E \geq \Delta t \frac{\hbar}{2} = 4 \cdot 10^{-15} \frac{1,054 \cdot 10^{-34}}{2} = 0,0822 \text{ eV} \quad (1.64)$$

Šířka spektra bývá ve skutečnosti větší, kupříkladu díky tzv. dopplerovskému rozšíření spektra. Šířka spektra daná relacemi neurčitosti ale nemůže být zmenšena kupříkladu vylepšenými experimentálními technikami.

Kde se dozvíte více?

Populární úvod do kvantové mechaniky spolu s diskuzí základních experimentů je možno nalézt v knize J. Pišút, R. Zajac, *O atomech a kvantování*, Alfa, Bratislava, 1988. Základní úvod do kvantové mechaniky lze nalézt kupříkladu v Atkinsově učebnici fyzikální chemie. Pěkně jsou úvodní kapitoly kvantové mechaniky diskutovány také ve starší knize A. Beiser, *Úvod do moderní fyziky*, Academia, Praha, 1978. Zájemcům o hlubší pohled na historii a

filozofické otázky spojené s kvantovou mechanikou lze doporučit knihu M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics*, John Wiley, New York, 1974. Na populárnější úrovni je historie kvantové mechaniky dobře shrnuta v knize J. Kvasnica, *Priekopníci modernej fyziky*, Smena, Bratislava, 1987.

2 Operátory v kvantové mechanice

V kvantové mechanice každé měřitelné veličině přiřazujeme tzv. operátor. Hodnoty, jichž může měřená veličina nabývat, získáme jako vlastní čísla daného operátoru. Většina úloh v kvantové mechanice vede na řešení vlastního problému daného operátoru. S pojmem operátoru se proto teď seznámíme důkladněji. Některé další potřebné partie z matematiky používané v kvantové teorii nalezne čtenář v dodatcích 28.1 a 28.2.

2.1 Co je operátor

Připomeňme si nejprve pojem funkce. Funkce představuje zobrazení, kdy působením na číslo (nezávisle proměnnou) získáme nové číslo (závisle proměnnou). Operátor analogicky představuje zobrazení, kdy působením na funkci získáme novou funkci. Působení operátoru $\hat{O}$ na funkci f zapíšeme jako

$$\hat{O}f = g \quad (2.1)$$

kde výsledkem působení operátoru $\hat{O}$ je nová funkce g . Pořadí operátoru a funkce, na kterou operátor působí, není libovolné. Operátor vždy působí na funkci stojící napravo od operátoru.

Abychom se blíže seznámili s operátory, představme si několik příkladů operátorů. Nejjednodušším operátorem je asi operátor

$$\hat{O} = 1 \cdot$$

neboli operátor identity nebo také jednotkový operátor. Tento operátor působí na libovolnou funkci f a vrátí funkci g takovou, že platí $g = 1 \cdot f = f$. Dalším jednoduchým operátorem může být násobení proměnnou x

$$\hat{O} = x \cdot$$

Pokud tento operátor bude působit na funkci $f(x) = x^2$, dostaneme

$$\hat{O}f(x) = x \cdot f(x) = x \cdot x^2 = x^3$$

Důležitou třídou operátorů jsou diferenciální operátory, například

$$\hat{O} = \frac{d}{dx}$$

Vidíme, že derivaci funkce podle proměnné x můžeme chápat jako působení operátoru derivace $\hat{O}$ na funkci $f(x)$.

Příklad 5

Zadání: Nalezněte výsledek působení operátoru $\hat{O} = x - 2\frac{d}{dx}$ na funkci $f(x) = \sin x$.

Řešení: Zapíšeme rovnici vyjadřující působení operátoru $\hat{O}$ na funkci $f(x)$ a dostaneme

$$\hat{O}f(x) = \left(x - 2\frac{d}{dx}\right) \sin x = x \sin x - 2 \cos x$$

Vidíme, že výsledkem působení operátoru $\hat{O}$ na funkci $f(x)$ je nová funkce $g(x) = x \sin x - 2 \cos x$.

V kvantové mechanice se často setkáme s pojmy **vlastní funkce** a **vlastní hodnota** operátoru. Tyto pojmy jsou definované rovnicí

$$\hat{O}f = \lambda f \quad (2.2)$$

která se označuje jako **vlastní problém operátoru** $\hat{O}$. Funkci f pak nazýváme vlastní funkcí operátoru $\hat{O}$ s vlastním číslem λ . Jinak řečeno vlastní funkce f operátoru $\hat{O}$ je taková funkce, že působí-li na ni operátor $\hat{O}$, pak výsledkem tohoto působení je ta samá funkce f vynásobená číslem λ . S pojmem vlastní číslo se můžete setkat v souvislosti s maticemi v lineární algebře, viz kapitola 2.4.

Příklad 6

Zadání: Rozhodněte, zda je funkce $e^{-\frac{x^2}{2}}$ vlastní funkcí operátoru $\frac{d^2}{dx^2} - x^2$. Pokud ano, jaké je její vlastní číslo?

Řešení: Operátor působí na funkci $e^{-\frac{x^2}{2}}$ následovně

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - x^2\right)e^{-\frac{x^2}{2}} = -e^{-\frac{x^2}{2}} + x^2e^{-\frac{x^2}{2}} - x^2e^{-\frac{x^2}{2}} = -e^{-\frac{x^2}{2}}$$

Vidíme, že výsledkem působení operátoru je opět funkce $e^{-\frac{x^2}{2}}$ vynásobená číslem -1 . Jde tedy o vlastní funkci s vlastním číslem -1 .

V případě bezčasové Schrödingerovy rovnice 2.4 je vlastní funkcí operátoru $\hat{H}$ vlnová funkce $\Psi(x)$ s vlastním číslem E , což je celková energie systému. Vlastní problém operátoru má ústřední postavení v kvantové mechanice, protože řešení většiny úloh znamená hledání vlastních čísel a vlastních funkcí příslušného operátoru.

V kvantové mechanice se setkáváme především s tzv. **lineárními operátory**, pro které platí

$$\hat{A}(\alpha f + \beta g) = \alpha \hat{A}f + \beta \hat{A}g \quad (2.3)$$

kde α a β jsou obecně komplexní čísla (výraz musí platit pro všechny α , β , f a g). Operátor derivace je příkladem lineárního operátoru, naproti tomu operátor odmocniny jím není, neboť

$$\sqrt{\alpha f} = \sqrt{\alpha} \sqrt{f} \neq \alpha \sqrt{f}$$

Jak uhodnout tvar operátorů?

Operátory reprezentují například pozici, hybnost, moment hybnosti nebo celkovou energii systému (jde o tzv. hermitovské operátory, o tom ale později). V kapitole 1 o historickém vývoji kvantové mechaniky jsme se seznámili se Schrödingerovou rovnicí popisující pohyb částice v jedné dimenzi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.4)$$

Tuto rovnici můžeme přepsat jako operátorovou rovnici, tj. rovnici, ve které vystupují operátory

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.5)$$

kde $\hat{H}$ je operátor celkové energie systému, tzv. hamiltonián (Hamiltonův operátor). Porovnáním rovnice 2.4 s rovnicí 2.5 zjistíme předpis pro hamiltonián

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \quad (2.6)$$

Konkrétní tvar hamiltoniánu 2.6 závisí na konkrétní formě potenciální energie $V(x)$. Další hojně se vyskytující operátory jsou operátor hybnosti a operátor polohy

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (2.7)$$

$$\hat{x} = x \cdot \quad (2.8)$$

Operátory 2.7 a 2.8 jsou zapsané v tzv. souřadnicové reprezentaci, kdy operátor souřadnice je zvolen jako prosté násobení danou souřadnicí.

2.2 Operace s operátory

Podobně jako funkce můžeme mezi sebou sčítat, násobit, dělit atd. definujeme tyto operace i pro počítání s operátory. Vyjdeme ze vztahu 2.1, který definuje působení operátoru na funkci f a ve stručnosti si představíme základní operace s operátory. **Součtem dvou operátorů** budeme rozumět operátor

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \quad (2.9)$$

takový, že platí

$$\hat{C}f = (\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f \quad (2.10)$$

kde f je libovolná testovací funkce. Pod **součinem operátorů** budeme rozumět operátor

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (2.11)$$

takový, že platí

$$\hat{C}f = \hat{A}(\hat{B}f) \quad (2.12)$$

Stejně jako v případě násobení čísel figuruje číslo 1 jako jednotkový prvek vůči násobení, je i v případě operátorového počtu definován jednotkový prvek – jednotkový operátor $\hat{1} = 1 \cdot$

$$1 \cdot f = f \quad (2.13)$$

Pomocí definice násobení operátorů 2.11 můžeme definovat druhou **mocninu operátoru**

$$\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A} \quad (2.14)$$

A dále matematickou indukcí můžeme definovat n -tou mocninu operátoru

$$\hat{A}^n f = \hat{A}(\hat{A}^{n-1} f) \quad (2.15)$$

Když už umíme dělat mocniny, nemáme v principu problém definovat jakoukoli slušně vychovanou **operátorovou funkci**. Stačí k tomu využít její rozvoj do Taylorovy řady. Například exponenciála operátoru je definována jako

$$e^{\hat{A}} = 1 + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 \dots \quad (2.16)$$

Obecně platí, že násobení operátorů 2.11 závisí na pořadí operátorů, tj. obecně neplatí

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad (2.17)$$

Abychom mohli vyšetřovat komutativnost operátorů, zavádí se nový operátor – **komutátor**

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}} \quad (2.18)$$

Když je komutátor dvou operátorů roven nulovému operátoru ($\hat{0}f = 0$)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0} \quad (2.19)$$

říkáme, že operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ spolu komutují. Když se komutátor nerovná nulovému operátoru, operátory nekomutují.

Jako příklad vyšetřování komutátoru dvou operátorů si spočtěme komutátor mezi operátorem hybnosti 2.7 a souřadnice 2.8. Pomůžeme si tím, že necháme komutátor působit na nějakou funkci $f(x)$

$$[\hat{x}, \hat{p}]f(x) = -i\hbar x \frac{df(x)}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx} x f(x) = -i\hbar x \frac{df(x)}{dx} + i\hbar f(x) + i\hbar x \frac{df(x)}{dx} = i\hbar f(x)$$

kde jsme v druhém kroku použili vzoreček pro derivaci součinu funkcí. Nyní stačí odebrat naši testovací funkci a vidíme, že pro komutátor operátoru souřadnice a operátoru hybnosti je

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (2.20)$$

proto můžeme shrnout, že operátor hybnosti nekomutuje s operátorem souřadnice. Jak si ukážeme v dalších kapitolách, tento fakt má dalekosáhlé důsledky.

Příklad 7

Zadání: V prostoru funkcí dvou proměnných x a y , určete komutátor operátorů $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ a $\hat{B} = \frac{\partial}{\partial y}$.

Řešení: Sestavíme komutátor $[\hat{A}, \hat{B}]$ a necháme ho působit na testovací funkci $f(x, y)$. Dostaneme

$$[\hat{A}, \hat{B}]f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} = \hat{0}$$

kde poslední rovnost je splněna tehdy, když funkce $f(x, y)$ má spojitě všechny druhé parciální derivace.

Vidíme, že výsledkem působení komutátoru je nulový operátor, proto můžeme uzavřít, že operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ spolu komutují.

Z definice komutátoru 2.18 vyplývají tři vlastnosti komutátoru

- První vlastností je **antisymetrie**

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2.21)$$

- Druhou vlastností je **linearita**

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (2.22)$$

- Třetí vlastností je možnost číslo α z komutátoru vytknout

$$[\alpha \cdot \hat{A}, \hat{B}] = \alpha \cdot [\hat{A}, \hat{B}] \quad (2.23)$$

Na závěr této kapitoly uvedeme jedno důležité tvrzení. **Komutují-li spolu dva operátory, tj. $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$, pak nutně existují společné vlastní funkce f .** My si dokážeme obrácené tvrzení, totiž, že společné vlastní funkce implikují komutaci příslušných operátorů. Předpokládejme, že máme dva libovolné operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$, pro které platí

$$\hat{A}f = af$$

a

$$\hat{B}f = bf$$

neboli operátory mají stejnou vlastní funkci f . Pak můžeme psát

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(bf) = abf$$

a

$$\hat{B}\hat{A}f = \hat{B}(af) = abf$$

protože čísla a a b komutují vždy. Odečtením předchozích dvou rovnic dostaneme

$$\hat{A}\hat{B}f - \hat{B}\hat{A}f = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = [\hat{A}, \hat{B}]f = 0$$

což je výsledek, který jsme chtěli ukázat.

Komutace, relace neurčitosti a zákony zachování v kvantové mechanice

Pojem komutátoru hraje ve fyzice zásadní roli minimálně ve dvou směrech. Předně, pokud operátory svou veličin $\hat{A}$ a $\hat{B}$ spolu nekomutují, pak se dá ukázat, že tyto veličiny jsou spojeny relacemi neurčitosti (viz také kapitola 1.7). Konkrétně pak platí, že

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |[\hat{A}, \hat{B}]| \quad (2.24)$$

kde ΔA a ΔB jsou neurčitosti veličin A a B . z čehož třeba snadno s pomocí rovnice 2.20 vyvodíme realce neurčitosti mezi polohou a hybností

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.25)$$

Neméně významnou skutečností je, že veličiny, jejichž operátor komutuje s hamiltoniánem, se zachovávají

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad (2.26)$$

Aby se veličina zachovávala, nesmí se její střední hodnota měnit v čase. Musí tedy platit, že

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = 0 \quad (2.27)$$

Jelikož

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dx \quad (2.28)$$

tak časová derivace je rovna

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \int \frac{d\Psi^*}{dt} \hat{A} \Psi dx + \int \Psi^* \hat{A} \frac{d\Psi}{dt} dx = 0 \quad (2.29)$$

Derivace vlnových funkcí zjistíme z časově-závislé Schrödingerovy rovnice, resp. z její komplexně sdružené verze

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi, \quad i\hbar \frac{d\Psi^*}{dt} = \hat{H}\Psi^* \quad (2.30)$$

z čehož

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi, \quad \frac{d\Psi^*}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi^* \quad (2.31)$$

Dosazením získáme vztah

$$\begin{aligned} & \int \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\Psi^*)(\hat{A}\Psi) dt - \int \frac{i}{\hbar} (\Psi^* \hat{A}(\hat{H}\Psi)) dt = \\ & \frac{i}{\hbar} \left(\int (\hat{H}\Psi^*)(\hat{A}\Psi) dx - \int \Psi^* \hat{A}(\hat{H}\Psi) dx \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

V prvním integrálu prohodíme pořadí funkcí, a protože operátor $\hat{H}$ je hermitovský a reálný, platí

$$\int (\hat{H}\Psi^*)(\hat{A}\Psi) dx = \int (\hat{A}\Psi) \hat{H}\Psi^* dx = \int \Psi^* \hat{H} \hat{A} \Psi dx \quad (2.33)$$

Podmínka zachování energie má pak tvar

$$\frac{i}{\hbar} \left(\int \Psi^* \hat{H} \hat{A} \Psi dx - \int \Psi^* \hat{A} \hat{H} \Psi dx \right) = 0 \quad (2.34)$$

nebo jinak

$$\frac{i}{\hbar} \int \Psi^* [\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}] \Psi dx = 0 \quad (2.35)$$

Výraz uvnitř závorky je komutátor $[\hat{H}, \hat{A}]$. Je-li komutátor nulový, veličina se zachovává.

2.3 Hermitovské operátory

Kvantová mechanika pracuje výhradně s lineárními operátory, aby byl splněn princip superpozice, tj. jsou-li ψ_1 a ψ_2 vlnové funkce daného systému, pak i funkce $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, kde c_1 a c_2 jsou libovolná komplexní čísla, je vlnovou funkcí uvažovaného systému.

Linearita operátoru ale nestačí. V kvantové mechanice také požadujeme, aby byly operátory představující fyzikální veličiny tzv. hermitovské

$$\int f^* \hat{H} g dx = \int g \hat{H}^* f^* dx \quad (2.36)$$

kde $\hat{H}^*$ je operátor komplexně sdružený k operátoru $\hat{H}$.

Příklad 8

Zadání: Rozhodněte, zda je operátor derivace hermitovský na Hilbertově prostoru funkcí.

Řešení: Využijeme vzoreček pro integraci *per partes*

$$\int f(x)^* \frac{dg(x)}{dx} dx = [f^* g]_{-\infty}^{\infty} - \int g(x)^* \frac{df(x)}{dx} dx = - \int g(x)^* \frac{df(x)}{dx} dx$$

kde jsme v posledním kroku využili toho, že naše funkce musí být kvadraticky integrovatelné, a tudíž jejich hodnota v nekonečnu musí být nutně nulová. Vidíme tedy, že jsme dostali výraz s opačným znaménkem, a derivace tudíž není hermitovská. To se dá ale snadno spravit, pokud ji vynásobíme komplexní jednotkou i . Rozmyslete si proč!

Nyní se podíváme na několik základních vlastností hermitovských operátorů. Především, **vlastní čísla hermitovského operátoru jsou reálná**, jinými slovy že komplexně sdružené číslo se rovná sobě samému

$$a^* = a \quad (2.37)$$

Tuto vlastnost si dokážeme. Uvažujme vlastní problém hermitovského operátoru

$$\hat{A}f = af$$

Postupujme tak, že nejprve vlastní problém komplexně sdružíme

$$\hat{A}^* f^* = a^* f^*$$

Nyní vynásobme zleva komplexně sdruženou rovnici funkcí f a původní rovnici funkcí f^* (předpokládáme normalizaci) a integrujme, dostaneme

$$\int f \hat{A}^* f^* dx = a^* \int f f^* dx = a^*$$

a

$$\int f^* \hat{A} f dx = a \int f^* f dx = a$$

Protože je operátor $\hat{A}$ hermitovský, platí

$$\int f \hat{A}^* f^* dx = \int f^* \hat{A} f dx$$

a po odečtení posledních rovnic dostaneme

$$\int f \hat{A}^* f^* dx - \int f^* \hat{A} f dx = 0 = a^* - a$$

a tedy

$$a^* = a$$

což jsme chtěli dokázat.

Dále ukážeme, že **vlastní funkce hermitovského operátoru příslušející různým vlastním číslům jsou ortogonální**, tj.

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} f_j^* f_i dx = \delta_{ij}} \quad (2.38)$$

kde symbol δ_{ij} značí Kroneckerovo delta, které nabývá hodnoty 1 pro $i = j$ a hodnoty 0 pro $i \neq j$.

Opět si tvrzení dokážeme. Předpokládejme platnost vztahů

$$\hat{A} f_i = a_i f_i \quad \text{a} \quad \hat{A} f_j = a_j f_j$$

kde $a_i \neq a_j$. První rovnici vynásobíme zleva f_j^* a integrujeme, druhou rovnici vynásobíme zleva f_i^* a integrujeme, dostaneme

$$\int f_j^* \hat{A} f_i dx = a_i \int f_j^* f_i dx \quad \text{a} \quad \int f_i^* \hat{A} f_j dx = a_j \int f_i^* f_j dx$$

Dále komplexně sdružíme například první rovnici a rovnice odečteme – díky hermiticitě operátoru $\hat{A}$ jsou levé strany stejné a tedy

$$0 = (a_i - a_j) \int f_i^* f_j dx$$

Při úpravách jsme využili toho, že operátor $\hat{A}$ je hermitovský a že hermitovské operátory mají reálná vlastní čísla. Protože podle našeho počátečního předpokladu platí $a_i \neq a_j$, je zřejmé, že musí platit

$$\int f_i^* f_j dx = 0$$

což jsme chtěli ukázat.

Na závěr si uvedme bez důkazu poslední důležitou vlastnost hermitovských operátorů. **Soubor vlastních funkcí hermitovského operátoru vytváří úplný soubor** bázových funkcí daného Hilbertova prostoru. To znamená, že když platí

$$\hat{A}f_i = a_i f_i, \quad \forall i$$

pak libovolnou funkci g , můžeme zapsat jako lineární kombinaci

$$g = \sum_i c_i f_i$$

kde c_i jsou rozvojové koeficienty.

2.4 Maticová reprezentace operátorů

Zabývejme se ještě na chvíli rozvojem libovolné funkce do báze daného prostoru, který je dán vztahem 28.27. Potom obecnou funkci g můžeme rozvinout do úplného souboru funkcí φ_i

$$g = \sum_i c_i f_i$$

Pak pro vlastní problém $\hat{A}g = ag$ můžeme psát

$$\sum_i c_i \hat{A}f_i = a \sum_i c_i f_i$$

Rovnici vynásobme zleva jednou konkrétní funkcí z úplného souboru funkcí (například funkcí f_m^* , předpokládáme jejich normalizaci) a zintegrujme

$$\sum_i c_i \int f_m^* \hat{A}f_i \, dx = a \sum_i c_i \int f_m^* f_i \, dx = ac_m \quad (2.39)$$

kde jsme využili toho, že úplný soubor funkcí jsou vlastní funkce hermitovského operátoru, které jsou ortogonální. Výsledkem je, že v sumaci na pravé straně výrazu 2.39 zůstane nenulový jen člen ac_m . Dále zavedeme nový symbol

$$A_{mi} = \int f_m^* \hat{A}f_i \, dx$$

kde výraz A_{mi} označujeme jako maticový element. Výsledkem je

$$\sum_i A_{mi} c_i = ac_m \quad (2.40)$$

Rovnici 2.40 můžeme zapsat pro všechna m a výslednou soustavu m -rovníc zapíšeme jako rovnici

$$\boxed{\mathbb{A}\mathbf{c} = a\mathbf{c}} \quad (2.41)$$

kde $\mathbb{A}$ je matice $(m \times i)$ a $\mathbf{c}$ je sloupcový vektor rozvojových koeficientů.

Vidíme, že řešení vlastního problému operátoru se redukuje na počítání s maticemi! To má zásadní význam z výpočetního hlediska, neboť jsme převedli složitý problém diferenciálních rovnic na algebraické rovnice, se kterými už si umí poradit počítače (pozor, musíme ale používat konečnou bázi, jinak nám ani počítače nepomohou). Vidíme také, že vlastní čísla operátoru jsou stejná jako vlastní čísla korespondující matice. Za zmínku také stojí, že tuto maticovou reprezentaci kvantové mechaniky objevil nezávisle na Schrödingerovi Werner Heisenberg. Až později se ukázalo, že jsou obě tyto formulace ekvivalentní.

Zvláště významná je rovnice 2.41 pro energii

$$\mathbb{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (2.42)$$

kde vidíme, energii dostaneme hledáním vlastních čísel Hamiltonovy matice.

Braketová notace

V kvantové chemii se často setkáváme s tzv. braketovou notací, kterou zavedl Paul Dirac. V tomto označení píšeme například

$$\int f_m^* g \, dx = \langle f|g \rangle \quad (2.43)$$

a nebo

$$A_{ij} = \int f_j^* \hat{A} f_j \, dx = \langle f_i|\hat{A}|f_j \rangle \quad (2.44)$$

V tomto textu se s braketovou notací setkáme pouze občas. Čtenář může toto značení chápat jako užitečné zkrácení zápisu a dalšímu porozumění to nebude ku škodě. Nicméně bližší pohled ukáže i hlubší důvody.

V kapitole 28.2 jsme viděli, že mezi vektorovými prostory a prostory funkcí je mnoho analogií. Funkci z daného funkčního prostoru můžeme chápat jako abstraktní vektor, nazvěme jej ket-vektor a označme symbolem $|f\rangle$. Komplexně sdružený protějšek je tzv. bra-vektor, který značíme $\langle g|$. Skalární součin mezi těmito vektory je pak dán

$$\langle f|g \rangle \quad (2.45)$$

což v kvantové mechanice interpretujeme jako amplituda pravděpodobnosti, se kterou stav f zkolabuje do stavu g .

Kde se dozvíte více?

Operátorová algebra a její použití v kvantové chemii je popsáno v knize J. Fišer, *Kvantová chemie*, Academia, Praha, 1983. Detailního poučení využití operátorů v kvantové mechanice se čtenáři dostane v knize M. Havlíček, P. Exner, J. Blank, *Lineární operátory v kvantové mechanice*, Karolinum, Praha, 1993.

3 Axiomy kvantové mechaniky

Na začátku dvacátého století se začaly hromadit indicie, že s klasickou mechanikou není něco v pořádku (viz kapitola 1) a je potřeba vybudovat mechaniku novou. Tato nová, kvantová mechanika je založena na soustavě axiomů, tedy na tvrzeních, které se nedají dokázat. Axiomy ale shrnují dosavadní zkušenosti. Z těchto axiomů se poté tvoří celá stavba kvantové mechaniky. Pokud by postuláty vedly k důsledkům, jež by byly v rozporu s experimentem, bylo by třeba se jich vzdát. Postuláty kvantové mechaniky jsou vybudovány pomocí pojmů, se kterými jsme se seznámili v předchozí kapitole, takže je na čase si je tedy nyní stručně shrnout.

3.1 Přehled postulátů

1. postulát: Stav kvantově-mechanické soustavy je plně určen vlnovou funkcí $\Psi(x, t)$. Pravděpodobnost nalezení částice v elementu dx kolem x_0 je $|\Psi(x_0, t)|^2 dx$.

- *Poznámka 1:* První postulát je vyjádřením vlnové povahy částic spolu s Bornovou interpretací vlnové funkce. Z prvního postulátu tak vyplývá normalizační podmínka 1.48, vyjadřující, že částice musí někde být.
- *Poznámka 2:* Na vlnovou funkci jsou kladeny podmínky z podkapitoly 1.5.
- *Poznámka 3:* Nemusíme nutně pracovat s vlnovou funkcí coby funkcí souřadnic $\Psi(x, t)$, místo toho si můžeme zvolit jako nezávisle proměnnou např. hybnost a pracovat s funkcí $\Psi(p, t)$, ze které můžeme získat hustotu pravděpodobnosti nalezení částice s danou hybností. Pro některé aplikace, například při studiu elektrické vodivosti, je tato reprezentace výhodnější.

2. postulát: Pro každou měřitelnou veličinu v klasické mechanice (poloha, hybnost) existuje korespondující hermitovský operátor.

3. postulát: V experimentu je možné změřit pouze hodnoty fyzikální veličiny, které jsou vlastními hodnotami jejího operátoru.

Dva výše uvedené postuláty mohou být považovány za zobecnění našich spekulací, kdy jsme spojením de Broglieova vztahu a klasické vlnové rovnice dospěli k časově-nezávislé Schrödingerově rovnici. Zjistili jsme přitom, že energii získáme jako vlastní hodnotu určitého operátoru.

- *Poznámka 1:* Operátory jsou lineární. Musí být totiž splněn princip superpozice, tj. vlny je možné skládat. Operátory popisující fyzikální veličiny musí také být hermitovské. Pak totiž budou vlastní čísla reálná, což bychom u experimentálně měřené veličiny očekávali.
- *Poznámka 2:* Spolu se Schrödingerem jsme vyspekulovali operátor celkové energie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.1)$$

Porovnáním s klasickým výrazem pro energii

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (3.2)$$

můžeme usuzovat, že operátor pro polohu bude daná jako násobení souřadnicí

$$\hat{x} \rightarrow x \cdot \quad (3.3)$$

a operátor hybnosti bude

$$\hat{p} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.4)$$

Praktický přístup, jak získat tvar operátoru různých fyzikálních veličin, využívá operátory souřadnice a hybnosti, jak jsme je teď získali. Postupujeme pak následovně, a) zavedeme operátor souřadnice a hybnosti, b) hledanou fyzikální veličinu na úrovni klasické fyziky vyjádříme pomocí hybnosti a souřadnice, c) ve vztahu nahradíme hybnost a souřadnici jejich operátory a získáme operátor libovolné fyzikální veličiny.

4. postulát: Jestliže se částice nachází ve stavu popsáném vlnovou funkcí $\Psi(x, t)$, pak sada identických měření veličiny A povede ke střední hodnotě³

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi \, dx}{\int \Psi^* \Psi \, dx} \quad (3.5)$$

- *Poznámka 1:* Pro normalizovanou vlnovou funkci ψ (kterou budeme dále uvažovat) je

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx \quad (3.6)$$

- *Poznámka 2:* Představuje-li operátor $\hat{A}$ funkci $A(x)$ závisající pouze na poloze (například potenciální energie), pak interpretace výrazu pro střední hodnotu je zjevná. Z rovnice

$$\langle E \rangle = \int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) \, dx = \int A(x) \psi^*(x) \psi(x) \, dx = \int A(x) |\psi(x)|^2 \, dx \quad (3.7)$$

vidíme, že jde o součet (integrál) hodnoty potenciální energie v určitém bodu násobené hustotou pravděpodobnosti nalezení částice v tomto bodu. Čtvrtý postulát zde tedy dává jasný smysl. Stejně tak ve stavu ψ splňující Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.8)$$

musí být průměrná hodnota energie rovna energii E . To ale snadno dokážeme vynásobením rovnice 3.8 komplexně sdruženou vlnovou funkcí a prointegrováním přes celý prostor

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, dx = \int \psi^* E \psi \, dx = E \int \psi^* \psi \, dx = E \quad (3.9)$$

Čtvrtý postulát tyto jednotlivé výsledky pro konkrétní veličiny či stavy zobecňuje.

³Střední hodnota N měření je definována jako $\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N A_i$, pro velké N .

5. postulát: Vývoj kvantově-mechanického stavu se řídí časově závislou Schrödingrovou rovnicí

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3.10)$$

Jak jsme již zmínili, s posledním vztahem se v tomto textu již nadále nebudeme potkávat.

Postuláty kvantové mechaniky nám poskytují návod, jak přejít od klasické mechaniky k mechanice kvantové. Začneme s klasickým výrazem pro určitou veličinu coby funkcí souřadnic, hybností a případně času, $A(x, p, t)$. Každou dynamickou veličinu jsme schopni takto zapsat, neboť v klasické mechanice poloha a hybnost plně určují stav systému. Pak stačí jenom „přidat stříšky“, tj. nahradit polohu a hybnost jejími operátory. Měřitelné hodnoty příslušné veličiny A pak získáme jako vlastní čísla operátoru $\hat{A}$. Uvedený postup je dobře vidět například v oddíle věnovaném momentu hybnosti (viz kapitola 5).

3.2 Kvantová mechanika pro systém o více částicích

Doposud jsme se zabývali (aniž bychom to čtenáři zdůraznili) pouze jednou částicí pohybující se ve směru osy x . Časově nezávislá Schrödingrova rovnice pak má tvar

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.11)$$

kde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.12)$$

Zobecnění na tři dimenze je přímočaré

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad (3.13)$$

Zobecnění pro více částic pak v podobném duchu

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N + V = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_3} \Delta_3 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N + V \quad (3.14)$$

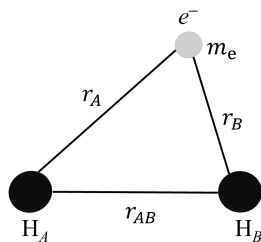
kde Δ je tzv. Laplaceův operátor definovaný jako

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.15)$$

a kde i označuje částici (elektron nebo jádro).

Příklad 9

Zadání: Zapište Hamiltonův operátor pro molekulu H_2^+ .



Řešení: Ion molekuly vodíku má tři částice, dvě jádra a elektron. V hamiltoniánu tak budou tři členy odpovídající kinetické energii pro každou z částic. Potenciální energie je dána coulombovským přitahováním či odpuzováním mezi částicemi. Celkově pak dostaneme výraz

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_B}\Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_e|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_e|} \right)$$

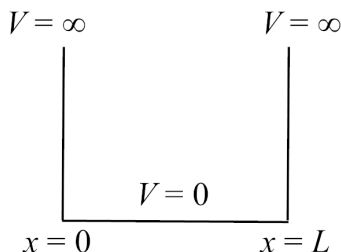
4 Několik jednoduchých případů

V této kapitole se podíváme na řešení Schrödingerovy rovnice pro některé jednoduché situace vedoucí k analyticky řešitelným úlohám. Probírané případy mohou působit poněkud uměle, ale na druhou stranu díky nim získáme základní představu, jak funguje kvantová mechanika a k čemu nám může být v chemii k užítku.

4.1 Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě

V přírodních vědách se velmi často setkáme se situací, kdy je pohyb částice omezen v nějakém prostoru. Tak například molekula plynu se pohybuje pouze uvnitř nádoby, ve které je plyn uzavřen. Jiný příklad – elektron je díky přitahování k atomovému jádru omezen ve svém pohybu na oblast blízkou jádru daného atomu. Tvzení „pohyb částice je omezen“ znamená, že potenciální energie částice mimo vyhrazenou oblast je výrazně vyšší než v oblasti povolené.

Průběh potenciální energie je pro každý případ jiný, ale základní představu o chování částice v omezeném prostoru získáme již z modelu částice v nekonečně potenciálové jámě. V tomto modelu je v intervalu $\langle 0, a \rangle$ potenciální energie $V(x)$ rovna nule, tj. $V = 0$, a mimo tento interval je potenciální energie nekonečná, tj. $V \rightarrow \infty$ (viz obrázek 5). Částice je tak uvězněná uvnitř jámy, tj. v intervalu $\langle 0, a \rangle$, protože nemůže mít nekonečnou hodnotu energie.



Obrázek 5: Nekonečná potenciálová jáma

Pro vlnovou funkci částice mimo jámu platí

$$\psi(x) = 0 \quad (4.1)$$

pro x takové, že $x < 0$ a $x > L$. Výraz 4.1 je vyjádřením skutečnosti, že částice se mimo potenciálovou jámu nemůže vyskytovat. Řešení Schrödingerovy rovnice mimo jámu tedy už máme, zbývá nám vyřešit pohyb částice v jámě. Pro tento případ hledáme řešení Schrödingerovy rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (4.2)$$

pro x takové, že $x \in \langle 0, L \rangle$.

Hledáme tak vlnovou funkci, která pokud bude dvakrát zderivována dá sebe samu vynásobenou nějakou konstantou. Takovouto funkcí je obecně exponenciála $e^{\lambda x}$, kde λ je obecně komplexní číslo, které musíme určit. Po dosazení do 4.2 získáme polynom pro neurčenou konstantu λ

$$\lambda^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \quad (4.3)$$

Vyřešením této kvadratické rovnice tak získáme

$$\lambda = \pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \pm ik \quad (4.4)$$

čemuž odpovídají dvě lineárně nezávislá řešení, e^{ikx} a e^{-ikx} , kde jsme jako k označili $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Obecné řešení je dáno jako lineární kombinace obou partikulárních řešení (důsledek vyžadovaného principu superpozice)

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (4.5)$$

kde A a B jsou libovolné (obecně komplexní) konstanty.

Víme, že vlnová funkce by měla být spojitá a je tedy spojitá i ve dvou krajních bodech 0 a L . Mimo interval $\langle 0, L \rangle$ je vlnová funkce nulová 4.1 a řešení 4.5 proto musí splňovat následující okrajové podmínky

$$\psi(0) = 0 \quad (4.6)$$

a

$$\psi(L) = 0 \quad (4.7)$$

První podmínku splníme tak, že položíme $A = -B$, tj. místo obecné vlnové funkce 4.5 vezmeme jen funkci ve tvaru

$$\psi(x) = N \sin(kx) \quad (4.8)$$

kde N je normovací konstanta. Využili jsme přitom Eulerova vztahu (28.11). Druhou podmínku 4.7 splníme tak, že položíme

$$kL = \pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.9)$$

kde n je přirozené číslo – kvantové číslo. V případě $n = 0$ bychom obdrželi řešení $\psi(x) = 0$, které nemá fyzikální význam, neboť částice by se na intervalu $\langle 0, L \rangle$ vůbec nevyskytovala.

To je ale zajímavý výsledek! Energie částice, jejíž pohyb je omezen, je totiž kvantována, tj. může nabývat jen diskrétní hodnoty

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.10)$$

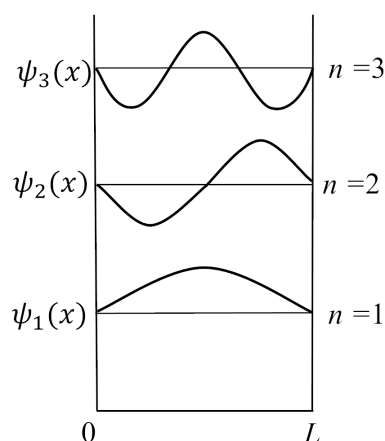
Kvantování energie přitom vyplývá z okrajových podmínek 4.6 a 4.7. Podotkněme, že volná částice může mít energii jakoukoliv (viz dodatek 28.3), takže třeba elektron můžeme v elektromagnetickém poli urychlit na libovolnou energii.

Vlnové funkce příslušející energiím daným vztahem 4.10 jsou

$$\psi_n(x) = N \sin\left(\frac{\pi nx}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.11)$$

a jsou schematicky ukázány na obrázku 6.⁴

⁴Čtenář může namítnout, že taková funkce nemá vždy spojitě první derivace. To je skutečně možné pro nespojitý potenciál.



Obrázek 6: Vlnové funkce pro částici v nekonečné potenciálové jámě pro $n = 1, 2, 3$

Zbývá nám určit normovací konstantu N ze vztahu 4.11 z normalizační podmínky

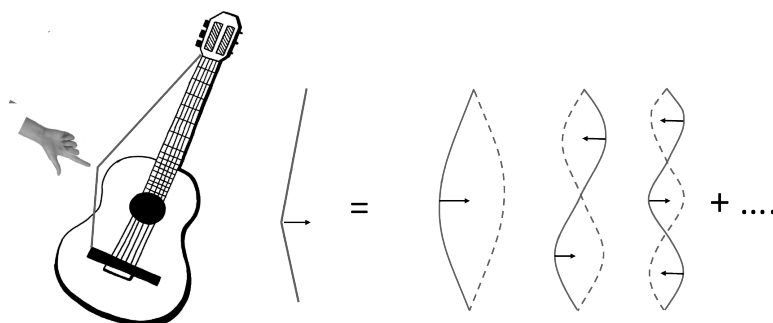
$$\int_{x=0}^a |N|^2 \sin^2 \left(\frac{\pi n x}{L} \right) dx = 1 \quad (4.12)$$

Na čtenáři ponecháváme ukázat, že

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (4.13)$$

Částice v krabici a hra na kytaru

Vlnové funkce pro částice v krabici nám mohou připomínat stojaté vlnění kytarové struny. Není to překvapivé, vždyť Schrödingerovy rovnice není nic jiného než lehce upravená vlnová rovnice. Znamená to, že napnutá struna kmitá pouze tak, jak popisují stojaté vlny 4.10? Ne tak docela. Pokud natáhneme strunu, obvykle se nám to nepodaří tak, aby přesně kopírovala např. sinusový tvar vlny kmitající se základní frekvencí. Spíše ji natáhneme tak, jak je ukázáno na levé části obrázku, tedy do tvaru lomené křivky, kdy se dvě úsečky sbíhají právě u prstu.



Když se struna uvolní, nezačne kmitat pouze se základní frekvencí, ale vibruje se spoustou souběžných vibrací, s dvojnásobnou, trojnásobnou, čtyřnásobnou frekvencí (na obrázku vpravo). Lomená křivka představuje tzv. **vlnový balík**, neboť vlnu je možno rozložit do lineární kombinace jednotlivých stojatých vln. Vlna s $n = 1$ kmitá se základní frekvencí, ostatní vlny kmitají s tzv. vyššími harmonickými frekvencemi. Podle toho, jak strunu přesně natáhneme, dostaneme různou příměs vyšších harmonických frekvencí (hudebníci mluví o alikvótech) a tím i různou tzv. barvu tónu.

S vlnami popisující elektrony je to úplně stejné. Můžeme vytvořit elektron ve stavu, který není dán některým ze stacionárních stavů. Každý takovýto stav je ale možné vyjádřit jako kombinaci stacionárních stavů.

Zamysleme se ještě na chvíli nad dosaženými výsledky. Energie E_n stacionárních stavů jsou větší než nula. Stav s energií $E_n = 0$ není pro jámu o konečné šířce L možný, kvantově mechanická částice v omezeném prostoru se tudíž nemůže zastavit. To je v souladu s relacemi neurčitosti, zastavená částice by totiž měla nekonečnou neurčitost v poloze. Poloha naší částice je ale omezená velikostí potenciálové jámy. Nejnížší energii systému nazýváme **energií nulového bodu**.

Výše získané vlnové funkce $\psi_n(x)$ pro částici v nekonečné 1D jámě jsou ortogonální resp. ortonormální (tj. ortogonální a zároveň normalizované)

$$\int_0^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (4.14)$$

kde δ_{mn} je Kroneckerovo delta. Ortogonalita vlnových funkcí by nás neměla překvapovat, v kapitole 2.3 jsme si už ukázali, že vlastní funkce libovolného hermitovského operátoru by měly být ortogonální – a hamiltonián hermitovským operátorem je. Všimněme si také, že počet uzlových bodů, tj. bodů, kde $\psi_n(x) = 0$, je roven $n - 1$.

Částice v krabici a Fourierovy řady

Hamiltonián je hermitovský operátor, a tudíž jeho vlastní funkce $\psi_n(x)$ tvoří úplný soubor funkcí na příslušném Hilbertově prostoru. V tomto případě tedy všechny kvadraticky integrovatelné funkce s okrajovými podmínkami $\psi(0) = 0$ a $\psi(a) = 0$ můžeme zapsat jako

$$f(x) = \sum_n c_n \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (4.15)$$

Tato řada ale nepředstavuje nic jiného než speciální případ Fourierovy řady, se kterou se v přírodních vědách často setkáváme.

Srovnajme si ještě chování klasické a kvantové částice v potenciálové jámě. Klasická částice by mohla mít libovolně nízkou, i nulovou, energii. Nacházela by se se stejnou pravděpodobností v libovolném bodu prostoru. Kvantová částice naproti tomu musí vždy mít minimální energii a pravděpodobnost jejího výskytu je nerovnoměrná. Můžeme se ptát, kdy už skutečnou částici (která je pochopitelně vždy kvantová) můžeme považovat za dostatečně klasickou. Z výrazu 4.10 vidíme, že tomu tak bude například pro velké hmotnosti částice nebo pro komparativně malou hodnotu Planckovy konstanty.

Doposud jsme řešili pouze pohyb částice v jednorozměrné jámě. Rozšíření na trojrozměrnou krabici je intuitivní. Zde bude potenciální energie $V(x, y, z) = 0$ všude v oblasti $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$ a $0 \leq z \leq L_z$, kde L_x, L_y, L_z jsou rozměry uvažované jámy. Mimo tuto oblast je potenciální energie nekonečná, $V \rightarrow \infty$.

Schrödingerova rovnice pro tento problém je

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (4.16)$$

a její řešení najdeme pomocí metody separace proměnných (viz kapitola 6.1). Vlnová funkce částice v 3D jámě je pak

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{\pi n_z z}{L_z}\right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (4.17)$$

a jí odpovídající energie

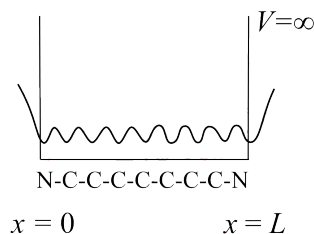
$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (4.18)$$

Na rozdíl od 1D případu se zde setkáváme s **degenerovanými energetickými hladinami**. To znamená, že dané energii odpovídá několik nezávislých vlnových funkcí. Například pro částici v krychli ($L_x = L_y = L_z$) budou stavy s $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$ mít stejnou energii jako stavy $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$ a $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$. Půjde přitom ale o stavy odlišné.

Použití v chemii: Metoda FEMO

Pomocí modelu částice v nekonečné potenciálové jámě můžeme zformulovat asi nejjednodušší semiempirickou kvantově-chemickou metodu, někdy označovanou zkratkou FEMO (z angl. *Free Electron Molecule Orbital*). Ve FEMO metodě předpokládáme, že elektron se pohybuje volně a nezávisle na ostatních elektronech v oblasti dané rozměry molekul (rozměr molekul musíme ovšem znát, což činí z této metody přístup semiempirický).

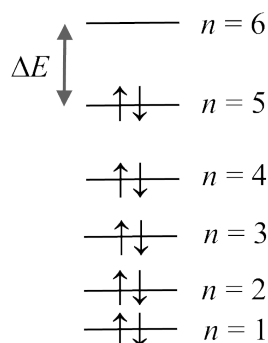
Podívejme se na praktický příklad, kde pomocí metody FEMO zkusíme určit barvu kyaninové barvičky $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH}-)_3\text{N}^-(\text{CH}_3)_2$. Při absorpci světla se excitují nejméně vázané elektrony v molekule, v našem případě to jsou π elektrony. Ve schematickém nákresu této sloučeniny se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby, ve skutečnosti jsou však všechny vazby stejně dlouhé, přibližně 140 pm, a elektrony se tak mohou volně pohybovat po celé délce řetězce mezi koncovými atomy dusíku, avšak za atom dusíku se nedostanou dále než na vzdálenost jedné vazebné délky. Skutečný potenciál, ve kterém se elektrony pohybují (viz následující obrázek) tak můžeme nahradit jednorozměrným modelem pro částici v krabici o rozměru (v pm) $L = N \cdot 140 + 280$, kde N je počet vazeb, v našem případě $N = 8$, a 280 pm přidáváme kvůli koncovým skupinám ($2 \cdot 140$ pm).



Pro energetické hladiny částice v krabici platí

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.19)$$

Delokalizované π elektrony jsou umístěny do jednotlivých energetických hladin dle Pauliho vylučovacího principu. Naše molekula obsahuje 10 delokalizovaných π elektronů, obsazeno tedy bude 5 hladin. Elektronový přechod s nejnižší energií odpovídá přechodu jednoho elektronu z nejvyšší obsazené energetické hladiny s $n_1 = 5$ do nejnižší neobsazené energetické hladiny s $n_2 = 6$ (viz následující obrázek).



Vlnová délka světla, která vyvolá tento přechod, pak musí být

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (4.20)$$

kde

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_2^2 - n_1^2) \quad (4.21)$$

V našem případě je rozměr potenciálové jámy $L = 1400$ pm. Pro ΔE pak platí

$$\Delta E = \frac{(6,625 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,103 \cdot 10^{-31} \cdot (1,4 \cdot 10^{-9})^2} \cdot 11 = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (4.22)$$

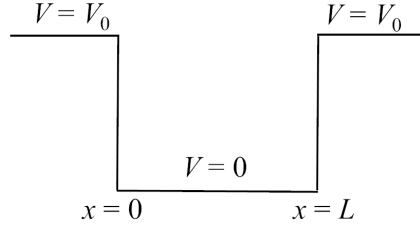
Odtud po dosazení získáme vlnovou délku

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{3,38 \cdot 10^{-19}} = 5,88 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 588 \text{ nm} \quad (4.23)$$

Podle našeho jednoduchého výpočtu by tato molekula měla absorbovat žluté světlo, její barva by tedy byla červenofialová (doplňková k žluté). Ve skutečnosti absorpční maximum leží u 519 nm a barvivo je červené, nicméně i takto jednoduchý model nám poskytnul docela dobrý odhad.

4.2 Částice v jámě konečné velikosti a pravoúhlá bariéra

Elektron pohybující se v atomu či molekule je ve svém pohybu omezen, ale ne absolutně. Pokud do něj strčíme s dosti velkou intenzitou, tak jsme jej schopni od molekuly oddělit, dochází k **ionizaci**. Model částice v nekonečné potenciálové jámě tuto skutečnost nedokáže popsat. Zkusme tedy model maličko vylepšit. Mějme potenciál, který je nulový uvnitř krabice, tj. pro $0 < x < L$ je $V(x) = 0$, který náhle vzroste na hodnotu V_0 mimo tento interval, jak je vidět na následujícím obrázku.



Obrázek 7: Modelový potenciál pro částici v jámě konečné velikosti

Máme teď tři oblasti a pro každou z nich můžeme řešit Schrödingerovu rovnici zvlášť. Uvažujme přitom situaci, kdy energie částice je menší než ionizační energie, $E < V_0$. V oblastech $V(x) = V_0$ je řešení Schrödingerovy rovnice následující

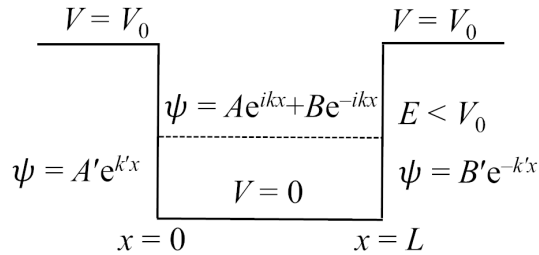
$$\psi(x) = A'e^{k'x} + B'e^{-k'x} \text{ pro } x < 0 \text{ a } \psi(x) = A''e^{k'x} + B''e^{-k'x} \text{ pro } x > L \quad (4.24)$$

kde $k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$. Hned vidíme, že $B' = A'' = 0$, jinak by vlnová funkce nebyla kvadraticky integrovatelná (pro $x \rightarrow -\infty$ je $\psi(x) \rightarrow 0$ a taktéž pro $x \rightarrow \infty$ je opět $\psi(x) \rightarrow 0$).

Pro částici v jámě je postup řešení stejný jako pro případ částice v nekonečné potenciálové jámě. Uprostřed jámy má tedy vlnová funkce tvar

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (4.25)$$

kde A a B jsou opět obecně komplexní konstanty a $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$.



Obrázek 8: Modelový potenciál pro částici v jámě konečné velikosti s řešením pro jednotlivé oblasti pro $E < V_0$

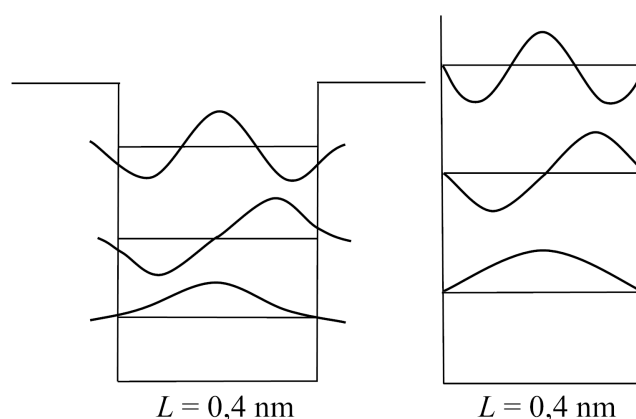
Na hranicích jednotlivých oblastí musí být přitom vlnové funkce spojitě a musí mít spojitě první derivace. Koeficienty A a B zvolíme tak, aby tyto podmínky byly splněny. Získané spektrum energií (E_n) je poněkud odlišné od řešení pro částici v nekonečné potenciálové jámě se stejnou šířkou (E_n^∞), konkrétně pro $L = 0,4$ nm a $V_0 = 14$ eV dostáváme

$$\begin{array}{lll} n = 1 & E_1 = 1,47 \text{ eV} & E_1^\infty = 2,36 \text{ eV}, \\ n = 2 & E_2 = 5,74 \text{ eV} & E_2^\infty = 9,43 \text{ eV}, \\ n = 3 & E_3 = 11,99 \text{ eV} & E_3^\infty = 21,24 \text{ eV}. \end{array}$$

Povšimněme si několika skutečností

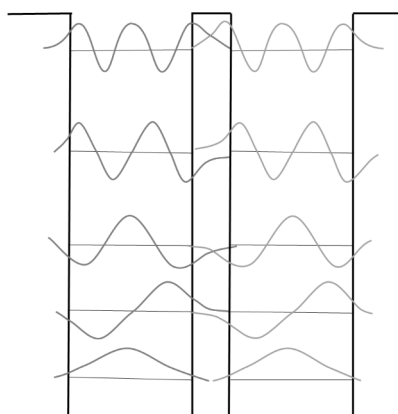
- V jámě konečné velikosti se nachází pouze konečný počet vázaných stavů.
- Energie pro daný stav je nižší než energie pro nekonečnou potenciálovou jámu (pozor, energie závisí i na hloubce jámy).
- Vlnová funkce zasahuje i do oblasti, která má větší energii než má daná částice, tj. existuje určitá pravděpodobnost, že se částice vyskytne v oblasti mimo jámu. Mluvíme o **kvantově-mechanickém tunelování**.

Toto pozorování ale není překvapivé. Vlnová funkce v jámě konečné velikosti zasahuje i do klasicky nedovolených oblastí, jak je patrné na obrázku 9, takže příslušná vlnová délka je delší než pro případ nekonečné jámy a odpovídající energie nižší.



Obrázek 9: Schematický náčrt vlnových funkcí pro tři vázané stavy v modelu konečné potenciálové jámy s $V_0 = 14$ eV (náčrt vlevo). Odpovídající vlnové funkce v modelu nekonečné jámy mají mnohem vyšší energii (náčrt vpravo)

Všimněme si navíc, že k větší míře tunelování dochází se zvyšující se energií. Když umístíme dvě potenciálové jámy vedle sebe, dostaneme primitivní model chemické vazby. Z obrázku 10 je pak třeba patrné, proč se na chemické vazbě účastní především valenční elektrony. Vlnové funkce silně vázaných elektronů ve vnitřních slupkách příliš nezasahuje mimo potenciálovou jámu, takže při přiblížení atomů na vazebnou vzdálenost se vlnové funkce vůbec nepřekrývají. Naproti tomu u nejméně vázaných elektronů, jakými jsou valenční elektrony, vlnové funkce mimo jámu klesají pomalu a v oblasti mezi jámami mají dostatečný překryv pro vznik chemické vazby.

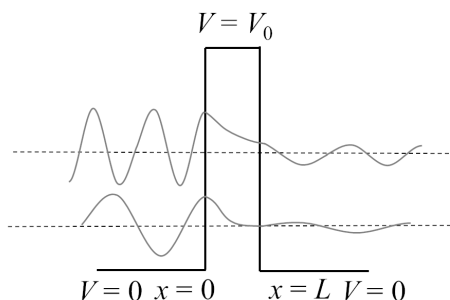


Obrázek 10: Překryv vlnových funkcí pro dvě jámy konečné velikosti

Podívejme se ještě na jiný případ, kdy částici v konečné potenciálové jámě převrátíme (viz obrázek 11). Takovýto potenciál představuje model například pro chemickou reakci s bariérou. Na levé i pravé straně od bariéry budeme mít volnou částici s oscilující vlnovou funkcí. Pod samotnou bariérou bude pak vlnová funkce exponenciálně klesat

$$\psi(x) = Ae^{-k'x} \quad (4.26)$$

kde je opět $k' = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$. Veličina $\frac{1}{k'} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(V_0-E)}}$ má rozměr délky a obvykle se o ní mluví jako o „délce tlumení“. čím více se blíží energie částice bariéře, tím větší je pravděpodobnost, že částice bariérou projde.



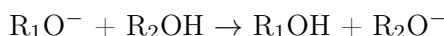
Obrázek 11: Schematický náčrt potenciálu s bariérou

Pořád ale bude existovat možnost, že částice s energií menší než je výška bariéry projde skrze bariéru. Jde opět o projev kvantově-mechanického tunelování.

Tunelování v chemii

Průchod částice bariérou patří k nejvýraznějším rozdílům kvantové a klasické mechaniky. Pomocí tohoto jevu byl například vysvětlen α rozpad atomových jader, ve kterém jádro helia tuneluje ven z atomového jádra. Na základě tunelového efektu funguje skenovací tunelovací mikroskop, ve kterém se měří proud (tedy pravděpo-

dobnost průchodu elektronů), jehož intenzita je dána vzdáleností kovového hrotu od vodivého povrchu. Tuto vzdálenost a morfologii povrchu lze tak změřit na základě rovnice pro délku tlumení $\frac{1}{k'} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(V_0 - E)}}$. Pro chemika je zajímavé, že tunelování ovlivňuje rychlost chemických reakcí. Dobře vidět to bude například při reakcích, v nichž vystupují lehké částice. Dobrým příkladem je třeba výměna protonu při reakci alkoholu s alkoholátem



Tunelovací mechanismus této reakce experimentálně snadno odhalíme nahrazením atomu vodíku za jeho těžší analog, deuterium. Rychlost reakce by měla výrazně poklesnout, neboť deuterium je dvakrát těžší a tudíž klasičtější. Podotkneme ještě, že při dostatečně nízkých teplotách se tunelování může silně projevit i u podstatně těžších částic než je vodík, například u uhlíku (třeba při reakci uzavírání kruhu tripletních 1,3-biradikálů, viz W. T. Borden, *WIREs Comput Mol Sci.*, 6, 20 (2016)).

4.3 Harmonický oscilátor

Lineární harmonický oscilátor (LHO) je model popisující částici na pružince (pokud tu pružinku nenatahujeme příliš). Fyzikové mají LHO ve velké oblibě, protože se s ním jednak dobře pracuje a za druhé představuje základní model pro řešení nejrozumnějších problémů, tepelnými kapacitami pevných látek počínaje a elektromagnetickým polem konče. Harmonický oscilátor mají v úctě i chemikové, mimo jiné proto, že pomocí něj popisují vibrace molekul.

Potenciální energie harmonického oscilátoru odpovídá prvním členům Taylorova rozvoje obecného potenciálu $V(x)$ v okolí minima $x = x_0$

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots \quad (4.27)$$

Tento model se často používá pro popis vibrací víceatomových molekul (vibrace můžeme popisovat s využitím tzv. normálních souřadnic pomocí systému nezávislých LHO, viz kapitola 14.2). Musíme si být ale vědomi jistých omezení tohoto modelu. Skutečná potenciální energie molekuly (a nebo pružinky) má tvar, jaký je vidět na obrázku 12, molekuly se zkrátka v jisté chvíli roztrhnou. To model LHO nezahrnuje. Pro malé výchylky je to ale model obvykle přijatelný.

První derivace potenciálu je v minimu rovna nule, navíc zvolíme-li vhodnou referenční hladinu, například odečtením hodnoty $V(x_0)$, vztah 4.27 se zjednoduší do tvaru

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 \quad (4.28)$$

který odpovídá potenciálu LHO. Druhou derivaci potenciálu označujeme jako silovou konstantu k .

Připomeňme si nejdříve klasické pohybové rovnice pro harmonický oscilátor. Pohybovou rovnici popisující pohyb částice je pak druhý Newtonův zákon

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (4.29)$$

Obecným řešením této diferenciální rovnice je

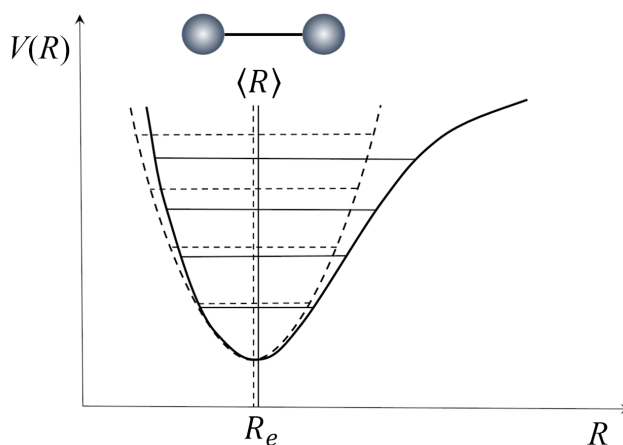
$$x = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \quad (4.30)$$

kde A a B jsou konstanty, které se určí z počáteční podmínky a ω je úhlová frekvence oscilátoru

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.31)$$

a potenciální energii harmonického oscilátoru můžeme pak přepsat jako

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.32)$$



Obrázek 12: Skutečná potenciální energie dvouatomové molekuly (plná čára) a model LHO (přerušovaná čára). Rovnovážná vzdálenost R_e odpovídá minimu na křivce potenciální energie, $\langle R \rangle$ je vibračně zprůměrovaná vzdálenost. Pro harmonické systémy je $\langle R_e \rangle$ přibližně stejné jako $\langle R \rangle$

Ukážeme si nyní kvantové řešení. Vyjdeme ze Schrödingerovy rovnice, kde za potenciální energii systému dosadíme potenciální energii LHO

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (4.33)$$

Rovnici 4.33 matematici dokáží snadno řešit, byť je řešení lehce otravné. Stručně, jak by se postupovalo. Schrödingerova rovnice pro LHO 4.33 je diferenciální rovnicí s nelineárními koeficienty u nulté derivace. Tento typ rovnice se řeší tak, že nejprve rovnici upravíme do tvaru

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) \psi(x) = 0 \quad (4.34)$$

Rovnice ve tvaru 4.34 se dále řeší zavedením bezrozměrných proměnných

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (4.35)$$

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (4.36)$$

a

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (4.37)$$

Rovnice 4.34 tak nabude tvar

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (4.38)$$

Při řešení se dále postupuje tak, že nejprve hledáme asymptotické řešení vlnové funkce ψ pro $\xi \rightarrow \pm\infty$, kdy v rovnici 4.38 člen s λ zanedbáváme. Výsledkem je asymptotické řešení ve tvaru

$$\psi(\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{2}} + B e^{\frac{\xi^2}{2}} \quad (4.39)$$

kde A a B jsou libovolné konstanty. Pro $B \neq 0$ ve výrazu 4.39 vlnová funkce diverguje a nelze ji normovat, proto se vlnová funkce $\psi(\xi)$ asymptoticky chová jako funkce

$$\psi(\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (4.40)$$

a tak můžeme řešení rovnice 4.38 hledat ve tvaru

$$\psi(\xi) = v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (4.41)$$

kde $v(\xi)$ je zatím neurčená funkce. Dosadíme-li předpokládané řešení 4.41 do rovnice 4.38, dostaneme po malé úpravě diferenciální rovnici

$$\frac{d^2v}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dv}{d\xi} + (\lambda - 1)v = 0 \quad (4.42)$$

Diferenciální rovnice 4.42 se řeší pomocí rozvoje hledané funkce v mocninou řadu, kde nakonec dojdeme k rekurentnímu vztahu mezi koeficienty řady. Aby funkce $v(\xi)$ pro $\xi \rightarrow \pm\infty$ nedivergovala, musí dosud neurčité λ splňovat podmínku

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.43)$$

S přihlédnutím ke vztahu 4.37 dostaneme pro energie stacionárních stavů

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.44)$$

Vidíme, že kvantování energií je opět dáno okrajovými podmínkami kladenými na uvažovaný systém. Z rovnice 4.44 také plyne, že když za n dosadíme $n = 0$, neboli počítáme **energii nulové hladiny** LHO, dostaneme

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (4.45)$$

Energie základního stavu je, podobně jako v případě částice v nekonečné potenciálové jámě, nenulová. To je podstatný rozdíl oproti klasické fyzice, kde částice může mít nulovou energii v minimu potenciální energie $V(x)$.

Nenulovost energie úzce souvisí s relacemi neurčitosti. Energie 4.45 je někdy označována jako energie nulových kmitů a lze ji například ověřit v případě kmitů krystalové mřížky, kde na rozdíl od klasické fyziky vlivem nenulovosti kmitů nevymizí rozmazání difrakčního obrazce ani při snižování teploty k absolutní nule $T \rightarrow 0$.

Provedeme-li zpětné dosazení všech použitých substitucí a provedeme-li normalizaci vlnové funkce, získáme vlnové funkce LHO ve tvaru

$$\phi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} H_n(\xi), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.46)$$

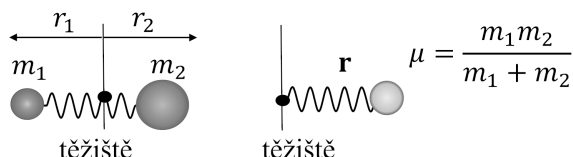
kde funkce $H_n(\xi)$ je funkce $v(\xi)$ ze vztahu 4.41 a nazýváme je Hermitovy polynomy

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (4.47)$$

Příklad 10

Zadání: Molekula HCl silně absorbuje v infračervené oblasti spektra u 2991 cm^{-1} . Spočítejte silovou konstantu k pro tuto molekulu.

Řešení: V molekule HCl kmitají oba atomy, amplituda kmitání pro atomy ale není stejná, protože mají rozdílné hmotnosti. Můžeme si ale představit, že kmitá jen jedna částice, které přisoudíme redukovanou hmotnost μ (viz následující obrázek, bližší vysvětlení v kapitole 6).



Redukovaná hmotnost je tedy

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1,008 \cdot 34,969}{1,008 + 34,969} = 0,979 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Můžeme si všimnout, že je téměř rovna hmotnosti vodíku!

Víme, že v přiblížení harmonického oscilátoru platí pro úhlovou frekvenci kmitání

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Při absorpci v infračervené oblasti dochází k excitaci ze základní vibrační hladiny do vyšší. Pro frekvenci absorbovaného fotonu platí

$$\nu = c\tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8 \cdot 2991 \cdot 10^2 = 8,97 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

Pro k pak platí

$$k = (2\pi\nu)^2 \mu = (2\pi \cdot 8,97 \cdot 10^{13})^2 \cdot 0,9796 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Elektromagnetické pole jako soustava harmonických oscilátorů

Klasická energie nesena vlnou je

$$E = \frac{1}{4} \left(\varepsilon_0 E_0^2 \sin^2(\omega t) + \frac{B_0^2}{\mu_0} \cos^2(\omega t) \right) \quad (4.48)$$

kde E_0 je amplituda intenzity elektrického pole, B_0 je amplituda magnetické indukce a ω je frekvence. První člen odpovídá energii elektrického pole, druhý energii magnetického pole. Obě tyto části nesou v průměru stejnou energii, jen si ji mezi sebou přelévají. První část si označme jako funkci $q(t)$

$$q(t) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 V}{2\omega^2}} E_0^2 \sin^2(\omega t) \quad (4.49)$$

a druhou část jako funkci $p(t)$

$$p(t) = \sqrt{\frac{V}{2\mu_0}} B_0^2 \cos^2(\omega t) \quad (4.50)$$

Aby si byly obě části rovny (a energie se tak zachovávala) musí platit

$$\varepsilon_0 E_0^2 = \frac{B_0^2}{\mu_0} \quad (4.51)$$

Funkci $p(t)$ tak můžeme přepsat jako

$$p(t) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 V}{2}} E_0 \cos^2(\omega t) \quad (4.52)$$

Hned vidíme, že celkovou energii můžeme napsat jako

$$E = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2) \quad (4.53)$$

což je ale výraz pro energii klasického harmonického oscilátoru částice o hmotnosti $m = 1$. Elektromagnetické pole tak můžeme vidět jako harmonický oscilátor. Můžeme přitom aplikovat kvantově-mechanická pravidla i na tento elektromagnetický oscilátor, kdy pro energii dostaneme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (4.54)$$

Vidíme teď, že energie elektromagnetického pole je kvantovaná a že u elektromagnetického pole existují nulové kmity. Mezi q a p , které odpovídají elektrickému a magnetickému poli, platí relace neurčitosti. I vakuum by tam mělo obsahovat nulové elektromagnetické kmity – a jakkoliv to zní podivně, experimenty jsou s touto představou v souladu.

5 Rotační pohyb v kvantové mechanice

Rotační pohyb a s ním související moment hybnosti na první pohled nepůsobí jako téma, které by bylo pro chemika obzvláště palčivé. Ve skutečnosti je ale z kvantové teorie pro chemika málo co důležitějšího. Vedlejší i magnetické kvantové číslo v teorii atomů, stejně jako rotační kvantové číslo v mikrovlnné spektroskopii – všechny tyto pojmy jsou spojeny s momentem hybnosti. Nemůžeme asi předstírat, že by šlo o téma pro chemika příliš zábavné – o to je však důležitější.

V této kapitole se nejprve podíváme na pohyb po kružnici, kde poměrně snadno zjistíme, že rotační energie a také moment hybnosti jsou kvantovány. Poté se ponoříme do formálnějších detailů kvantové teorie rotace, celkem důkladně probereme vlastnosti operátorů momentu hybnosti a zjistíme, jaké hodnoty tato důležitá veličina může nabývat.

5.1 Pohyb částice po kružnici

Podívejme se nejdříve na částici, která se pohybuje po kružnici. Čtenář si může představit třeba π elektron molekuly benzenu, který rotuje v podstatě bez bariér podél uhlíkového skeletu. Energie rotačního pohybu je svázána s velikostí hybnosti dané částice p a tím také s momentem hybnosti. Zvolme si soustavu souřadnic xyz a uvažujme pohyb v rovině xy . Pak z -ová složka momentu hybnosti je dána jako $L_z = pr$

$$E = \frac{p^2}{2m_i} = \frac{L_z^2}{2m_i r^2} \quad (5.1)$$

kde $m_i r^2 = I$ nazýváme momentem setrvačnosti. Hmotnost částice budeme v této kapitole označovat jako m_i , aby se nám nepletla s kvantovým číslem m , které za chvíli zavedeme.

Moment hybnosti můžeme s pomocí de Broglieova vztahu mezi hybností a vlnovou délkou zapsat jako $L_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$. Vlnová délka λ ale nemůže být libovolná, neboť částice se pohybuje na kružnici. Po otočení o úhel 2π musí mít vlnová funkce stejnou hodnotu (viz obrázek 13). To bude splněno tehdy, jestliže obvod kružnice bude roven celistvému násobku vlnových délek

$$2\pi r = m\lambda \quad (5.2)$$

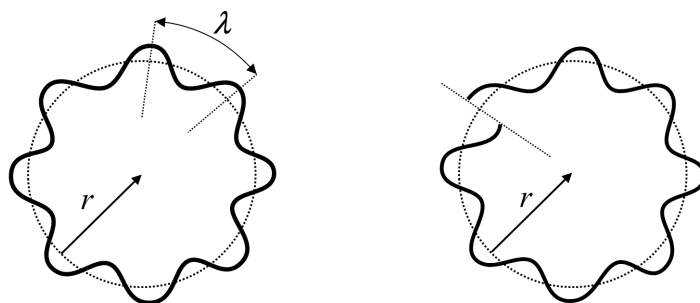
pro libovolné $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Zjišťujeme tak, že moment hybnosti může nabývat jen určitých hodnot – je kvantován

$$\boxed{L_z = \frac{hm}{2\pi} = \hbar m} \quad (5.3)$$

a tudíž je kvantovaná také energie pohybu rotující částice

$$E = \frac{L_z^2}{2m_i r^2} = \frac{\hbar^2 m^2}{2m_i r^2} \quad (5.4)$$

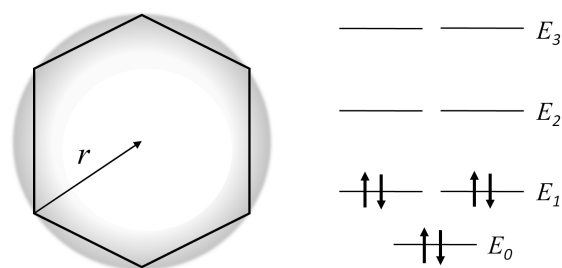
Získali jsme tak rychle dvojí poučení. Předně vidíme, že kvantovány mohou být i jiné veličiny než energie – zde například moment hybnosti. Dále vidíme, že rotační energie je kvantována, poznatek zásadní důležitosti pro nejrůznější spektroskopie.



Obrázek 13: Vlnová délka pro částici pohybující se na kružnici je taková, že na kružnici se vejde její celočíselný násobek (vlevo). Pokud by vlnová délka částice na kružnici nevyhovovala rovnici 5.2, funkce by byla nespojitá (vpravo)

Příklad 11

Zadání: V benzenu se 6 π elektronů pohybuje po kružnici o poloměru $r = 1,4 \text{ Å}$ (viz obrázek). Použijme pro tento případ variantu FEMO, tj. elektrony se po kruhu pohybují volně a nezávisle na ostatních elektronech. Elektronovou konfiguraci můžeme napsat jako $1\pi^2\pi^4$. Vypočítejte vlnovou délku odpovídající elektronovému přechodu o nejnižší energii.



Excitace o nejnižší energii odpovídá přechodu z hladiny s $m = 1$ na $m = 2$. Bude tedy platit

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_i r^2} (2^2 - 1^2)$$

Zároveň ale platí rezonanční podmínka

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

Spojením těchto rovnice dostaneme

$$\lambda = \frac{8m_i r^2 c \pi^2}{3h} = \frac{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot (1,4 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \pi^2}{3 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}} = 213 \text{ nm}$$

Experimentální hodnota 268 nm, nejsme tedy příliš daleko od přesné hodnoty.

Ke stejnému výsledku jako v rovnici 5.4 dojdeme (byť trochu komplikovaněji) i přímým řešením Schrödingerovy rovnice. Hamiltonián pro částici na kružnici můžeme zapsat jako

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (5.5)$$

přičemž ale musí platit vazná podmínka

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (5.6)$$

kde r je poloměr kružnice. Kartézské souřadnice se pro tento problém moc nehodí a bude praktičtější převést hamiltonián do polárních souřadnic r a ϕ , které jsou spojeny s kartézskými souřadnicemi vztahy

$$x = r \cos \phi \quad (5.7)$$

$$y = r \sin \phi \quad (5.8)$$

protože r je vzdálenost bodu od zvoleného počátku a ϕ je úhel, který svírá průvodič uvažovaného bodu s osou x . Transformace operátorů je úloha sice poněkud zdlouhavá, ale ne zvlášť obtížná.

Diferenciální operátory v polárních souřadnicích

Pro vyjádření operátorů v jiných souřadnicích si musíme připomenout derivace složených funkcí. Například pro derivaci složené funkce $\psi(r(x, y), \phi(x, y))$ podle x platí

$$\frac{\partial \psi(r(x, y), \phi(x, y))}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} \quad (5.9)$$

Potřebujeme především vyjádřit člen $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, který získáme derivací rovnic transformačních vztahů pro přechod do polárních souřadnic

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\arctan \frac{y}{x} \right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x} \right)^2} \left(-\frac{y}{x^2} \right) = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{r \sin \phi}{r^2} = -\frac{\sin \phi}{r} \quad (5.10)$$

Pak také potřebujeme získat výraz $\frac{\partial r}{\partial x}$. Začneme tím, že zderivujeme rovnici 5.6 na levé i pravé straně (na pravé straně derivujeme složenou funkci)

$$2x = 2r \frac{\partial r}{\partial x} \quad (5.11)$$

Z toho ale vidíme, že

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \cos \phi \quad (5.12)$$

Pro operaci derivování dle x dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \quad (5.13)$$

Podobně se dá odvodit vztah pro derivaci podle y

$$\frac{\partial}{\partial y} = -\frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \quad (5.14)$$

Pro účely popisu pohybu po kružnici bude druhý člen nulový, neboť vzdálenost r považujeme za konstantní, takže druhý člen na pravé straně můžeme vynechat. Necháváme na úvaze čtenáři, zda si zkusí dokázat, že

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (5.15)$$

Výsledná Schrödingerova rovnice v polárních souřadnicích má jednoduchý tvar

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Psi \quad (5.16)$$

který je identický s tvarem Schrödingerovy rovnice pro částici v jednorozměrné potenciálové jámě (viz rovnice 4.2), až na dva detaily. Hmotnost m je nahrazena momentem setrvačnosti I . A okrajové podmínky zde nabývají tvar

$$\Psi(\phi + 2\pi) = \Psi(\phi) \quad (5.17)$$

který vychází z výše diskutovaného argumentu o jednoznačné definovanosti vlnové funkce. Řešení Schrödingerovy rovnice je dáno jako

$$\Psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (5.18)$$

kde $m = \pm \frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}$. Podmínka 5.17 vede k podmínce pro m ve tvaru

$$e^{2\pi im} = 1 \quad (5.19)$$

z čehož vychází již zmíněná podmínka pro kvantové číslo $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Snadno pak získáme i výrazy pro kvantovanou hodnotu energie 5.4 a momentu hybnosti 5.3.

5.2 Rotace částice ve třech rozměrech

Na příkladu částice rotující po kružnici jsme celkem rychle viděli, že rotační energie i moment hybnosti jsou kvantované. Při pohybu částice ve třech dimenzích je situace lehce složitější. Přitom pro chemika je to důležitá úloha – třeba elektron v atomu vodíku je toho příkladem. Klasická mechanika nás opět učí, že energie částice rotující v trojrozměrném prostoru je opět spojena s velikostí vektoru momentu hybnosti

$$E = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2m_i r^2} \quad (5.20)$$

Pokud tedy budeme schopni vypočítat energii rotující částice, získáme tak i možné hodnoty momentu hybnosti a naopak, z hodnot momentu hybnosti získáme možné rotační energie. Vydáme se teď druhou cestou a budeme se snažit získat možné hodnoty momentu hybnosti.

5.2.1 Operátor momentu hybnosti

Při odvození kvantově mechanického operátoru momentu hybnosti vyjdeme z toho, že moment hybnosti $\mathbf{L}$ je vyjádřen pomocí pozice $\mathbf{r}$ a hybnosti $\mathbf{p}$

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (5.21)$$

pro které známe příslušné operátory (viz vztahy 2.8 a 2.7 v kapitole 2, v příslušných kapitolách jsme zavedli operátory v 1D, zde dále pracujeme ve 3D)

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla \quad \text{a} \quad \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \quad (5.22)$$

Dosazením operátorů 5.22 do definičního vztahu momentu hybnosti 5.21 získáme operátor hybnosti

$$\hat{L} = -i\hbar (\mathbf{r} \times \nabla) \quad (5.23)$$

Pro jeho složky plyne z definice vektorového součinu

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5.24)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5.25)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.26)$$

Podobně jako pro pohyb částice na kružnici, ani při pohybu částice na kouli nejsou kartézské souřadnice příliš praktickou volbou. Můžeme ale použít sférické souřadnice (r, θ, ϕ) , kde r je vzdálenost bodu od zvoleného počátku, θ je úhel, který svírá průvodič uvažovaného bodu s osou z a ϕ je úhel, který svírá průvodič s osou x . Abychom mohli přejít od kartézského souřadného systému do sférické souřadné soustavy, musíme odvodit transformační rovnice, které jednoznačně určují transformaci souřadnic $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$. Z geometrických úvah odvodíme transformační rovnice

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (5.27)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (5.28)$$

$$z = r \cos \theta \quad (5.29)$$

Obdobně odvodíme transformační rovnice pro inverzní transformaci $(r, \theta, \phi) \rightarrow (x, y, z)$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (5.30)$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r} \quad (5.31)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x} \quad (5.32)$$

Dále nás bude zajímat, jakým způsobem se změní operátory momentu hybnosti, když od kartézských souřadnic přejdeme k souřadnicím sférickým. Protože ve výrazech 5.24, 5.25 a 5.26 pro operátory složek momentu hybnosti vystupují parciální derivace, nejprve si tyto derivace vyjádříme (náznak návodu může čtenář nalézt v boxu v kapitole 5.1)

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (5.35)$$

Pomocí vztahů 5.33, 5.34 a 5.35 a pravidlu o derivaci složené funkce se při troše práci dají odvodit výrazy pro operátory složek momentu hybnosti ve sférických souřadnicích

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.36)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.37)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.38)$$

Z rovnice 5.38 vidíme, proč se konvenčně pracuje se z -ovou složkou momentu hybnosti – její vyjádření ve sférických souřadnicích je totiž nejjednodušší.

Když máme vyjádřeny jednotlivé operátory složek momentu hybnosti ve sférických souřadnicích, není problém vyjádřit ve sférických souřadnicích i operátor kvadrátu momentu hybnosti. Ten je definován jako

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (5.39)$$

a ve sférických souřadnicích má tvar

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5.40)$$

5.2.2 Komutační relace operátoru momentu hybnosti

Kvantová mechanika nás učí, že pouze veličiny s komutujícími operátory můžeme měřit zároveň. Je proto užitečné s nimi začít. Začneme s komutátory mezi jednotlivými složkami momentu hybnosti, například $\hat{L}_x$ a $\hat{L}_z$. Nejde o obtížný úkol, jenom je třeba jistě účetní obezřetnosti

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{y}, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{z}] = \\ &= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\hat{y}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y + \hat{x}\hat{p}_z\hat{y}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z\hat{z} = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x\hat{p}_z\hat{z} - \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z^2 - \hat{z}^2\hat{p}_x\hat{p}_y + \hat{x}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_z - \hat{y}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_z + \hat{z}^2\hat{p}_x\hat{p}_y + \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z^2 - \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z\hat{z} = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x(\hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z) + \hat{x}\hat{p}_y(\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z}) = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x(-i\hbar) + \hat{x}\hat{p}_y(i\hbar) = i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z \end{aligned} \quad (5.41)$$

kde jsme využili komutačních vztahů mezi polohou a hybností $[\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$. Operátory $\hat{x}$ a třeba $\hat{p}_y$ spolu naopak komutují, což umožňuje posouvat příslušné operátory v součinu dle potřeby. Cyklickou záměnou dostaneme i komutační vztahy pro další složky.

$$[L_y, L_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (5.42)$$

Jak se komutační relace mezi operátory a z nich plynoucí současně měřitelné veličiny, projeví u měření momentu hybnosti? Z komutačních relací 5.42 vidíme, že operátory jednotlivých složek momentu hybnosti spolu nekomutují. To znamená, že současně nemůžeme přesně změřit víc jak jednu složku vektoru momentu hybnosti. Odvoďme ještě komutační vztahy mezi čtvercem momentu hybnosti a složkami momentu hybnosti. Protože platí (dokažte!)

$$[\hat{A}^2, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] \quad (5.43)$$

můžeme například pro z -ovou složku momentu hybnosti psát

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \stackrel{a}{=} [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \\ &\stackrel{b}{=} [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + \hat{0} = \\ &\stackrel{c}{=} -i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x = \hat{0} \end{aligned} \quad (5.44)$$

Úprava označená jako a plyne z toho, že komutátor je lineární v prvním argumentu. Úprava b vychází ze vztahu (5.43) a dále z toho, že $[\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \hat{0}$, protože operátor komutuje sám se sebou vždy. Úprava c je dosazením z dříve odvozených komutačních relací (5.42). Analogicky jako pro z -ovou složku můžeme komutační relace odvodit i pro ostatní složky

$$\boxed{[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \hat{0}} \quad (5.45)$$

Operátory složek momentu hybnosti tedy komutují s operátorem čtverce momentu hybnosti (viz relace 5.45). Můžeme tedy současně změřit jednu složku (typicky se volí z -ová) vektoru momentu hybnosti a čtverec velikosti vektoru momentu hybnosti.

5.2.3 Jaký můžeme naměřit moment hybnosti?

V kapitole 3 jsme uvedli jeden z postulátů kvantové mechaniky, totiž že měřením dané veličiny získáme vlastní čísla příslušná operátoru, který zastupuje měřenou veličinu. Proto výsledkem měření momentu hybnosti budou vlastní čísla operátoru momentu hybnosti. Vztah 5.45 nám říká, že současně můžeme změřit kvadrát velikosti momentu hybnosti a jeho z -ovou složku. Protože vlastní čísla operátorů jsou určena rovnicí vlastního problému, zapíšeme si příslušné vlastní problémy těchto dvou operátorů

$$\hat{L}^2 Y = cY$$

a

$$\hat{L}_z Y = bY$$

kde Y je společná vlastní funkce operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$. Protože z kapitoly 2.2 víme, že když dva operátory komutují, mají společný soubor vlastních funkcí, b a c jsou vlastní čísla příslušných operátorů.

Možné hodnoty operátoru momentu hybnosti můžeme hledat dvojím způsobem. V klasickém postupu vyjádříme operátory $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ ve sférických souřadnicích a řešíme vzniklé diferenciální rovnice. Tento postup naznačujeme v boxu níže. V dodatku 28.4 ukazujeme alternativní postup založené výhradně na komutačních vlastnostech těchto operátorů. Výsledkem jsou následující hodnoty

$$\boxed{c = \hbar^2 l(l+1)} \quad \text{kde } l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.46)$$

a

$$\boxed{b = \hbar m} \quad \text{kde} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (5.47)$$

Hledání vlastních hodnot a vlastních funkcí momentu hybnosti

Ze tří možných složek momentu hybnosti jsme si zvolili složku z -ovou. Příslušný operátor vyjádřený ve sférických souřadnicích (rov. 5.38) tady totiž vypadá nejpěkněji, přitom ale získaná vlastní hodnota musí být stejná jako pro libovolnou jinou složku. Všimněme si, že v rovnici 5.38 se vyskytuje pouze úhel ϕ , takže vlastní funkce operátoru $\hat{L}_z$ musí záviset pouze na tomto úhlu, $T(\phi)$. Jenže operátor $\hat{L}^2$ působí na souřadnice obou úhlů, θ i ϕ . Jeho vlastní funkce musí být závislá na obou těchto souřadnicích, $Y = Y(\theta, \phi)$. Zároveň oba operátory musí mít společnou sadu vlastních funkcí. To můžeme zajistit pouze tak, že budeme předpokládat ono společné řešení ve tvaru

$$Y = S(\theta)T(\phi) \quad (5.48)$$

neboť pak se funkce $S(\theta)$ chová vůči operátoru $\hat{L}_z$ jako konstanta.

$$\hat{L}_z Y = \hat{L}_z S T = S \hat{L}_z T = b S T \quad (5.49)$$

a my tak řešíme pouze úlohu

$$\hat{L}_z T = b T \quad (5.50)$$

Vlastní problém pro z -tovou složku momentu hybnosti můžeme pomocí 5.38 napsat explicitně

$$-i\hbar \frac{\partial T}{\partial \phi} = b T \quad (5.51)$$

což je rovnice zralá na řešení metodou separace proměnných – dobře je to vidět po malé úpravě

$$-i \frac{dT}{T} = \frac{b}{\hbar} d\phi \quad (5.52)$$

Integrací rovnice 5.52 získáme řešení ve tvaru

$$T = A e^{i \frac{b}{\hbar} \phi} \quad (5.53)$$

kde A je integrační konstanta. S funkcí T máme ale potíž – není jednoznačně definovaná. Pokud souřadnici ϕ otočíme o 2π , ocitneme se na stejném místě v prostoru, ale hodnota funkce bude obecně jiná! Musíme proto dodat omezující podmínku

$$T(\phi + 2\pi) = T(\phi) \quad (5.54)$$

Dosazením do 5.53 a 5.54 získáme

$$e^{i \frac{b 2\pi}{\hbar}} = 1 \quad (5.55)$$

S použitím Eulerova vztahu $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ vidíme, že rovnici 5.55 splníme jenom tehdy, když

$$x = 2\pi m, \quad \text{kde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (5.56)$$

z čehož ale okamžitě vidíme, že vlastní čísla operátoru z -ové složky momentu hybnosti jsou

$$b = \hbar m, \quad \text{kde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (5.57)$$

Pro vlastní funkce operátoru čtverce momentu hybnosti $Y(\theta, \phi)$ můžeme zapsat

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta) T(\phi) = S(\theta) \frac{1}{2\pi} e^{im\phi} \quad (5.58)$$

Dosazení sférických harmonických funkcí 5.58 do vlastního problému operátoru $\hat{L}^2$ vede k diferenciální rovnici, která se řeší pomocí rozvoje do tzv. ortogonálních polynomů, konkrétně pomocí tzv. přidružených Legendrových polynomů $S_l^{|m|}(\cos \theta)$, tj.

$$S(\theta) = S_l^{|m|} \cos \theta \quad (5.59)$$

Výslednou sférickou harmonickou funkci Y_l^m tak můžeme zapsat ve tvaru

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{lm} S_l^{|m|} \cos \theta e^{im\phi} \quad (5.60)$$

kde N_{lm} je normovací faktor

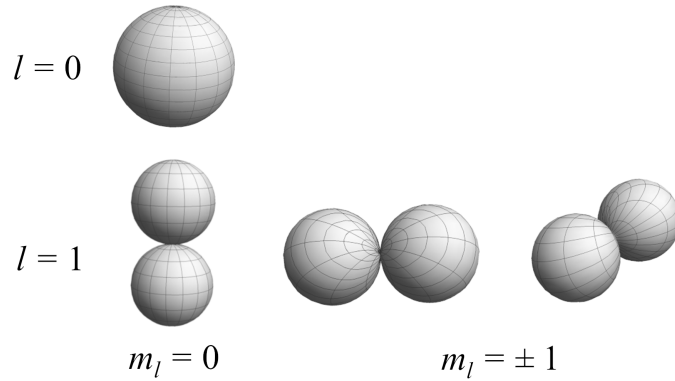
$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!(2l + 1)}{4\pi(l + |m|)!}} \quad (5.61)$$

Funkce $Y_l^m(\theta, \phi)$ jsou obecně komplexní funkce, jedná se o 3D funkce v komplexní rovině. Proto nezobrazujeme přímo sférické harmonické funkce, ale jejich lineární kombinace. Grafy několika těchto funkcí naleznete na obrázku 14 (viz také box v kapitole 7.2). Zobrazené grafy vám nejspíše budou připadat povědomé – vždyť to jsou přece obrázky orbitalů! Vskutku je tomu tak – grafické znázornění různých orbitalů totiž popisuje elektrony s různými hodnotami momentu hybnosti. Více uvidíme v kapitole 7.2.

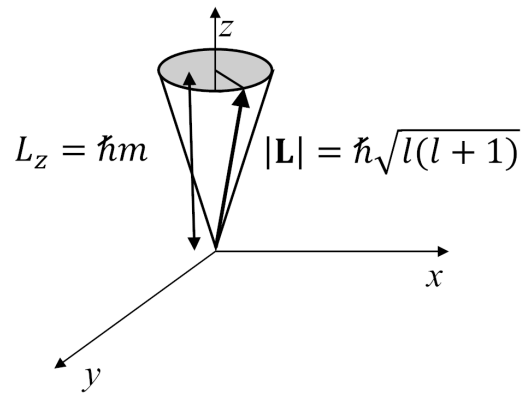
Hlavním poučením z této kapitoly je, měřitelné hodnoty momentu hybnosti nemohou být libovolné, ale nabývají určitých diskrétních hodnot. Říkáme, že moment hybnosti je kvantován. Kromě kvantování energie (která souvisí s kvadrátem momentu hybnosti) je zde ale také kvantována možná orientace rotace. Mluvíme o tzv. prostorovém kvantování. Vhodnou grafickou ilustrací prostorového kvantování a komutačních vlastností je tzv. vektorový model momentu hybnosti (obrázek 15).

5.2.4 Energie rotující částice

Pokud známe velikost momentu hybnosti, můžeme pomocí vztahu 5.20 získat i hodnotu energie, konkrétně vidíme, že



Obrázek 14: Grafy sférických harmonických funkcí ve sférických souřadnicích pro vybraná kvantová čísla l a m



Obrázek 15: Vektorový model momentu hybnosti. Protože jednotlivé složky vektoru momentu hybnosti spolu nekomutují, nemůžeme současně změřit více než jednu složku, konvenčně se volí z -ová složka. Ostatní složky, x -ová a y -ová, jsou tudíž neurčené, což se znázorňuje pomocí rotačního kužele. Velikost $|\mathbf{L}|$ vektoru momentu hybnosti je současně měřitelná spolu s jednou složkou. To znamená, že o vektoru momentu hybnosti z měření dostaneme údaje o velikosti a průmětu do z -ové osy

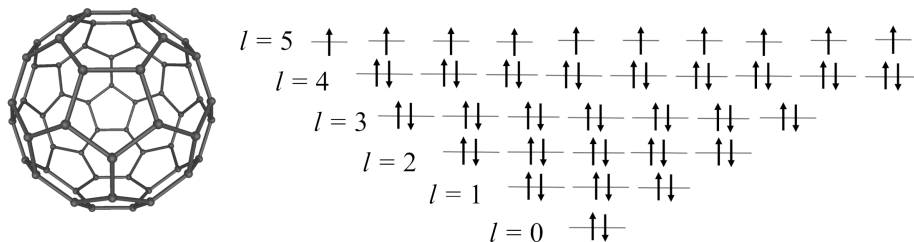
$$E_{lm} = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2I} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m_i r^2} \quad (5.62)$$

Energie přitom závisí jenom na kvantovém čísle l , ale určitému kvantovému číslu l přísluší $2l+1$ hodnot kvantových čísel m . Jinými slovy, hladina o určité energii je $(2l+1)$ krát degenerovaná.

Příklad 12

Zadání: V molekule fullerenu C_{60} se pohybuje 60 π elektronů na povrchu koule o poloměru $r = 3,5 \text{ \AA}$. Vypočítejte vlnovou délku odpovídající přechodu o nejnižší energii. Experimentálně je první pík pozorován u 404 nm.

Řešení: Elektronové hladiny spolu s jejich obsazením dle Pauliho principu jsou znázorněny na následujícím obrázku.



Zaplňeny jsou všechny sloupky až do $l = 5$, která ale není zcela zaplněna. Uvažujme obecný přechod z hladiny l_1 do hladiny l_2 . Potom bude platit

$$\Delta E = E_{l_2} - E_{l_1} = \frac{\hbar^2}{2m_i r^2} [l_2(l_2 + 1) - l_1(l_1 + 1)] = \frac{hc}{\lambda}$$

kde jsme jako již mnohokrát použili rezonanční podmínku. λ potom můžeme vyjádřit jako

$$\lambda = \frac{2m_i r^2 hc}{\hbar^2} \frac{1}{l_2(l_2 + 1) - l_1(l_1 + 1)}$$

Nejnižší energii získáme při přechodu ze zcela zaplněné hladiny s $l_1 = 4$ do hladiny s $l_1 = 5$, možné jsou ale i vyšší přechody. Všechny tyto energie v zásadě odpovídají experimentálně měřeným datům (viz D. W. Ball, *J. Chem. Educ.*, 71, 463 (1994)).

experiment [nm]	teoretická hodnota	přechod mezi kvantovými čísly l
404	398	$l = 4 \rightarrow l = 5$
328	332	$l = 5 \rightarrow l = 6$
256	249	$l = 7 \rightarrow l = 8$
211	nepřiráženo	nepřiráženo

6 Pohyb dvou částic

Do této chvíle jsme se zabývali pouze pohybem jedné částice v jednom rozměru. Tušíme přitom, že popis pohybu dvou a více částic bude o něco složitější. Pokud nás ale zajímají jen dvě částice, zůstane vše poměrně jednoduché. Už z klasické mechaniky totiž víme, že pohyb dvou částic můžeme nahradit fiktivním pohybem částice o redukované hmotnosti kolem těžiště a pohybem těžiště samotného. Toto tvrzení stojí za připomenutí i v našem kurzu kvantové chemie.

Řešení problému dvou částic je v chemii velmi důležité. Budeme ho potřebovat při hledání energetických stavů rotující či vibrující molekuly nebo při popisu atomů vodíkového typu.

6.1 Metoda separace proměnných

Uvažujme pohyb dvou částic podél osy x , přičemž předpokládáme, že částice na sebe nepůsobí. Hamiltonián pak můžeme zapsat jako součet hamiltoniánů popisujících jednotlivé částice

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (6.1)$$

kde $\hat{H}_1$ závisí pouze na souřadnici první částice x_1 a $\hat{H}_2$ pouze na souřadnici druhé částice x_2 . Schrödingerova rovnice pak bude vypadat následovně

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \quad (6.2)$$

Vlnovou funkci pro dvě částice budeme hledat ve tvaru součinu vlnových funkcí popisujících nezávislé částice

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \quad (6.3)$$

Takovémuto zápisu říkáme separace proměnných. Nejspíše je zřejmé, proč hledáme řešení v tomto tvaru. Vlnová funkce je spojena s pravděpodobností výskytu elektronu. Čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost, že se částice 1 nachází v poloze x_1 a zároveň se částice 2 nachází v poloze x_2 .

$$\begin{aligned} P(1, 2) &= |\psi(x_1, x_2)|^2 \\ &= |\psi_1(x_1)|^2 |\psi_2(x_2)|^2 = \\ &= P(1)P(2) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Vidíme, že tato pravděpodobnost je rovna pravděpodobnosti, že se částice 1 nachází v poloze x_1 nezávisle na poloze částice 2, násobena pravděpodobností nalezení částice 2 v bodě x_2 bez ohledu na polohu částice 1. Jinými slovy předpokládáme, že nalezení obou částic jsou nezávislé jevy. To je předpoklad rozumný, neboť obě částice na sebe silově nepůsobí.

Přepíšme Schrödingerovu rovnici pomocí vlnové funkce v separovaném tvaru

$$\hat{H}_1\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \hat{H}_2\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) = E\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \quad (6.5)$$

Hamiltonián první částice $\hat{H}_1$ působí pouze na první částici. Vlnovou funkci druhé částice tedy můžeme brát z pohledu působení $\hat{H}_1$ jako konstantu. Po vydělení $\psi_1\psi_2$ upravíme Schrödingerovu rovnici do následujícího tvaru

$$\frac{\hat{H}_1\psi_1(x_1)}{\psi_1(x_1)} + \frac{\hat{H}_2\psi_2(x_2)}{\psi_2(x_2)} = E \quad (6.6)$$

První ze sčítanců na levé straně rovnice 6.6 je funkcí pouze souřadnice x_1 , druhý pak pouze souřadnice x_2 . Součet obou členů musí být přitom konstantní pro každou kombinaci x_1 a x_2 . To obecně je možno splnit tak, že oba dva sčítance jsou rovny konstantám, které si označíme jako E_1 a E_2

$$\hat{H}_1\psi_1(x_1) = E_1\psi_1(x_1) \quad (6.7)$$

$$\hat{H}_2\psi_2(x_2) = E_2\psi_2(x_2) \quad (6.8)$$

přičemž

$$E = E_1 + E_2 \quad (6.9)$$

Schrödingerova rovnice pro dvě proměnné se nám tak rozpadla na dvě Schrödingerovy „rovničky“ o jedné proměnné. Místo jedné složité úlohy tak vyřešíme dvě úlohy jednoduché. Energie pohybu obou částic dohromady je dána součtem energií jednotlivých částic a vlnová funkce pro dvě částice je dána součinem dvou jednočásticových vlnových funkcí. Naše úvahy můžeme snadno rozšířit na situaci, kdy se

- jedna částice pohybuje ve dvou rozměrech (a pohyb ve dvou rozměrech není svázán)

$$\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y) \quad (6.10)$$

- dvě nezávislé částice pohybují ve třech rozměrech

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi_1(x_1, y_1, z_1)\psi_2(x_2, y_2, z_2) \quad (6.11)$$

- N částic pohybuje ve třech rozměrech

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(x_i, y_i, z_i) \quad (6.12)$$

Transformace mnohačásticové (mnohadimenzionální) Schrödingerovy rovnice na řadu jednočásticových Schrödingerových rovnic patří k základním postupům kvantové teorie molekul. V případě pohybu nezávislých částic neprovádíme žádné přiblížení. Technika separace proměnných se ale používá i v případech, kdy pohyb částic striktně nezávislý není.

Příklad 13

Zadání: Nalezněte energie částice v nekonečné jámě o dvou rozměrech L_x a L_y . Uvnitř jámy je $V = 0$.

Řešení: Hamiltonián má tvar

$$\hat{H} = -\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\hat{H}_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}}_{\hat{H}_2}$$

kde řešení rovnic

$$\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1$$

$$\hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2$$

známe 4.10 a 4.11. S využitím 6.3 a 6.9

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

a příslušná vlnová funkce je pak

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right)$$

kde n_x a n_y jsou kvantová čísla analogická kvantovému číslu n pro částici v nekonečné jámě.

6.2 Pohyb svázaných částic a radiální Schrödingerova rovnice

Podívejme se nyní na pohyb dvou částic, které na sebe silově působí, například proton a elektron. Potenciální energie je funkcí souřadnic obou částic. Protože na sebe částice silově působí, nemůžeme nyní bezmyšlenkovitě použít metodu separace proměnných jako v předchozím odstavci. Po určitém úsilí se nám to však přesto podaří. Klíčem bude transformace souřadnic.

6.2.1 Oddělení pohybu těžiště

Použijeme-li kartézské souřadnice, potřebujeme dohromady tři souřadnice pro částici 1 a tři souřadnice pro částici 2. Energetické působení mezi částicemi ale závisí pouze na relativní poloze obou částic. Proto si místo souřadnic $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ vycházejících z počátku soustavy souřadnic zavedeme relativní souřadnice (x, y, z)

$$\begin{aligned} x &= x_2 - x_1 \\ y &= y_2 - y_1 \\ z &= z_2 - z_1 \end{aligned} \tag{6.13}$$

či ve vektorovém zápisu

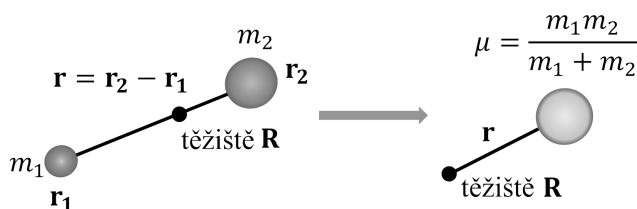
$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \tag{6.14}$$

Potenciální energie již není funkcí šesti souřadnic kartézských, ale pouze tří souřadnic relativních.

Zbavili jsme se tak kartézských souřadnic jednotlivých částic při popisu potenciální energie. Teď se ale musíme vypořádat ještě s energií kinetickou. Kromě relativních souřadnic $\mathbf{r}$ zavedeme ještě souřadnice těžiště $\mathbf{R}$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.15)$$

Pohyb obou částic pak můžeme vyjádřit pomocí pohybu těžiště a relativního pohybu obou částic, viz obrázek 16.



Obrázek 16: *Ilustrace transformace souřadnic*

Kartézské souřadnice $\mathbf{r}_1$ a $\mathbf{r}_2$ si nyní můžeme vyjádřit pomocí souřadnic těžiště $\mathbf{R}$ a vektoru relativní polohy $\mathbf{r}$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (6.16)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (6.17)$$

Kinetická energie systému dvou částic je v klasické fyzice definována jako

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{d\mathbf{r}_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{d\mathbf{r}_2}{dt} \right)^2 \quad (6.18)$$

Pomocí vztahů 6.16 a 6.17 si můžeme vztah pro kinetickou energii upravit na

$$T = \frac{1}{2} M \left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 \quad (6.19)$$

kde $M = m_1 + m_2$ je celková a μ redukovaná hmotnost definovaná jako

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.20)$$

Vztah 6.19 pro kinetickou energii můžeme přepsat pomocí hybností

$$T = \frac{|\mathbf{p}_R|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_r|^2}{2\mu} \quad (6.21)$$

kde jsme si zavedli vektory hybnosti spojené s pohybem molekuly jako celku ($\mathbf{p}_R$) a s relativním pohybem obou částic ($\mathbf{p}_r$).

6.2.2 Schrödingerova rovnice pro částice s centrálním potenciálem

Uvažujme nyní, že potenciální energie je pouze funkcí vzdálenosti obou částic (mluvíme o tzv. centrálním potenciálu). Jinými slovy uvažujme, že nezáleží na orientaci částic

$$V_{\mathbf{r}} = V(r) \quad (6.22)$$

Celkovou energii je pak možné zapsat jako součet členů závisících pouze na souřadnicích a hybnostech těžiště a souřadnicích a hybnostech relativního pohybu obou částic. Při přechodu do kvantové mechaniky dostaneme pro hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_{\mathbf{R}}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + \hat{V}_{\mathbf{r}} \quad (6.23)$$

První člen popisuje translační kinetickou energii. Naopak druhý a třetí člen závisí pouze na vzdálenosti obou částic. Získali jsme hamiltonián, který nám umožňuje provést separaci proměnných, tj. vlnovou funkci nyní můžeme rozdělit na část popisující translaci ($\psi_{\text{tr}}(\mathbf{R})$) a na část popisující relativní pohyb ($\psi_{\text{int}}(\mathbf{r})$)

$$\psi = \psi_{\text{tr}}(\mathbf{R})\psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (6.24)$$

Schrödingerova rovnice se tak rozpadne na rovnice dvě

$$\frac{\hat{p}_{\mathbf{R}}^2}{2M} \psi_{\text{tr}}(\mathbf{R}) = E_{\text{tr}} \psi_{\text{tr}}(\mathbf{R}) \quad (6.25)$$

$$\left(\frac{\hat{p}_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + \hat{V}_{\mathbf{r}} \right) \psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = E_{\text{int}} \psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (6.26)$$

a stejně tak energii můžeme rozdělit na příspěvky energie translační a vnitřní (relativní) $E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}}$. Translační pohyb prozatím ponechme stranou a podívejme se na Schrödingerovu rovnici popisující relativní pohyb dvou částic. Začneme zápisem hamiltoniánu v kartézských souřadnicích

$$\hat{H}_{\mathbf{r}} = \frac{\hat{p}_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + \hat{V}_{\mathbf{r}} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + \hat{V}_{\mathbf{r}} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}_{\mathbf{r}} \quad (6.27)$$

kde x , y a z jsou kartézské složky relativních souřadnic. Pokud máme v úmyslu zabývat se pohybem v centrálním poli, není kartézský souřadnicový systém příliš vhodný. Centrální pole se vyznačuje sféricky symetrickým potenciálem, proto je přirozené přejít ke sférickým souřadnicím. Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích má tvar

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (6.28)$$

K zápisu hamiltoniánu ve sférických souřadnicích jsme tedy použili operátor momentu hybnosti. Z kapitoly 5 víme, že vlastní funkce $\hat{L}^2$ jsou sférické harmonické funkce. Hamiltonián je zapsán ve tvaru, který umožňuje provést separaci proměnných.

Můžeme si nyní položit otázku, zda hamiltonián komutuje s $\hat{L}^2$, tj. zda platí

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{V}, \hat{L}^2] = 0 \quad (6.29)$$

Člen s operátorem kinetické energie se po dosazení z rovnice 6.28 rozpadne na dva členy

$$\begin{aligned}
[\hat{T}, \hat{L}^2] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right] \\
&= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}, \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right]
\end{aligned} \tag{6.30}$$

z nichž první člen je nulový, protože operátor $\hat{L}^2$ nepůsobí na r , a druhý člen je nulový, protože $\hat{L}^2$ komutuje sám se sebou. Podobně budeme postupovat u komutátoru s operátorem potenciální energie. Potenciální energie u centrálního pole závisí pouze na r , zatímco $\hat{L}^2$ závisí na ϕ a θ , proto bude i tento komutátor nulový. Tím jsme dokázali, že hamiltonián u systému s centrálním polem komutuje s $\hat{L}^2$. Podobně bychom dokázali, že

$$[\hat{H}, L_z] = 0 \tag{6.31}$$

Hamiltonián tedy komutuje jak se čtvercem operátoru momentu hybnosti, tak s jeho z -ovou složkou. To především znamená, že při pohybu dvou částic v centrálním potenciálu se zachovává moment hybnosti i jeho z -tová složka.⁵

Tvar hamiltoniánu 6.27 nám umožňuje zapsat vlnovou funkci v polárních souřadnicích ve tvaru součinu sférické harmonické funkce a nějaké doposud neurčené radiální vlnové funkce

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \tag{6.32}$$

Takto definovanou vlnovou funkci nyní dosadíme do Schrödingerovy rovnice, kde je hamiltonián vyjádřen podle rovnic 6.27 a 6.28

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \right) R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + V R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \\
&= E R(r)Y_l^m(\theta, \phi)
\end{aligned} \tag{6.33}$$

Po aplikaci $\hat{L}^2$ a vydělení $Y_l^m(\theta, \phi)$ dostaneme tzv. **radiální Schrödingerovu rovnici**

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + V R = E R} \tag{6.34}$$

Rovnice platí pro obecný potenciál V , takže se nám tvar 6.34 bude hodit pro atom vodíku nebo pro popis vibrace dvouatomových molekul.

⁵Zákon zachování momentu hybnosti je přímým důsledkem toho, že potenciální energie závisí jen na vzdálenosti. Pokud je systém invariantní vůči rotaci, platí nutně zákon zachování momentu hybnosti a tím pádem platí, že $[\hat{H}, L^2] = [\hat{H}, L_z] = 0$.

7 Atom vodíku

Nalezení spektra energií atomu vodíku bylo jedním z prvních vítězství kvantové mechaniky. Podle klasické fyziky by náboj, který se pohybuje se zrychlením (elektron obíhající proton), měl vyzařovat elektromagnetické záření. To vede ke ztrátě energie a elektron by nakonec měl zkolabovat do atomového jádra. Atom vodíku by tak byl nestabilní, s dobou života řádově 1 ps. Stabilitu atomů vysvětluje až kvantová mechanika.

Problém atomu vodíku představuje typický příklad problému dvou částic s centrálním potenciálem, který jsme v obecném případě vyřešili v minulé kapitole. Pro atom vodíku je potenciální energie $V(r)$ představována coulombovským přitahováním mezi elektronem a protonem

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (7.1)$$

Hamiltonián má proto tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (7.2)$$

Jak jsme již ukázali, pro centrální problém je výhodné přejít do sférických souřadnic, ve kterých má Schrödingerova rovnice atomu vodíku tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad (7.3)$$

Namísto redukované hmotnosti budeme dále používat hmotnost elektronu – jelikož je proton 1836krát těžší elektronu, nedopustíme se velké chyby. Vlnová funkce atomu vodíku musí mít tvar

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7.4)$$

kde $R(r)$ je radiální část vlnové funkce a $Y_l^m(\theta, \phi)$ jsou sférické harmonické funkce, se kterými jsme se seznámili v kapitole 5.

7.1 Spektrum energií

Energetické spektrum atomu vodíku získáme dosazením konkrétního potenciálu do radiální Schrödingerovy rovnice, viz vztah 6.34.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} R - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} R = E R \quad (7.5)$$

Řešením radiální rovnice získáme hodnoty energie, které závisí na kvantovém čísle n

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6)$$

Vidíme, že energie je záporná a dostáváme tzv. vázané stavy (pro ionizaci atomu ve vázaných stavech je potřeba dodat energii, například formou elektromagnetického záření).

Řešení radiální rovnice

Pro zájemce načrtneme způsob řešení radiální rovnice. Nejprve zavedeme substituci $u = rR(r)$. Rovnice 7.5 tak přejde na tvar

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] u = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} u \quad (7.7)$$

Abychom rovnici dále zjednodušili, zavedeme následující substituce

$$a = \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad b = l(l+1), \quad \lambda^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad (7.8)$$

kde předpokládáme, že $E < 0$. Rovnice 7.7 se dále zjednoduší na tvar (předpokládáme, že $\lambda > 0$)

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \right) u = \lambda^2 u \quad (7.9)$$

Nejprve vyřešíme rovnici 7.9 pro případ, že $r \rightarrow \infty$, zaměříme se tedy na asymptotické chování. Když je r velké, přejde rovnice 7.9 na tvar

$$\frac{d^2u}{dr^2} \simeq \lambda^2 u \quad (7.10)$$

kde symbolem $\simeq$ zdůrazňujeme, že řešení je přibližné a platí pouze v limitě $r \rightarrow \infty$. Řešením této rovnice je

$$u \simeq e^{\pm\lambda r} \quad (7.11)$$

Aby u mohla vystupovat jako vlnová funkce, musí splňovat podmínku $u \rightarrow 0$ pro $r \rightarrow \infty$, protože jinak by nebylo možné funkci u normalizovat (nebyla by kvadraticky integrovatelná). Proto fyzikálně smysluplným řešením je pouze

$$u \simeq e^{-\lambda r} \quad (7.12)$$

Dále budeme předpokládat, že funkci u můžeme zapsat jako

$$u = L(r) e^{-\lambda r} \quad (7.13)$$

kde $L(r)$ je zatím neznámá funkce v r . Substitucí předpokladu 7.13 do rovnice 7.9 dostaneme (pozor, funkci u musíme derivovat podle pravidla o derivaci součinu funkcí)

$$\frac{d^2L}{dr^2} - 2\lambda \frac{dL}{dr} + \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \right) L = 0 \quad (7.14)$$

Řešení této rovnice budeme hledat ve tvaru mocninného rozvoje

$$L(r) = \sum_n c_n r^n \quad (7.15)$$

což po dosazení poskytne rovnici

$$\sum_n c_n \{ [n(n-1) - b] r^{n-2} - (2n\lambda - a) r^{n-1} \} = 0 \quad (7.16)$$

Suma v rovnici 7.16 musí být rovna nule pro všechny hodnoty r^n . To bude splněno jen když bude platit rekurentní vztah mezi koeficienty

$$c_{n+1} = \left[\frac{2n\lambda - a}{n(n+1) - b} \right] c_n \quad (7.17)$$

Pokud má řada vést k normalizované vlnové funkci u , musíme požadovat, aby řada přešla na polynom, tj. aby všechny koeficienty c_n od dané hodnoty n byly nulové. To se stane jen tehdy, když čítec v 7.17 bude pro dané n roven nule

$$2n\lambda = a \quad (7.18)$$

Dosazením výsledku 7.18 do substituce 7.8 dostaneme hodnoty energie

$$E = \frac{a^2 \hbar^2}{8m_e n^2} \quad (7.19)$$

Zavedeme-li Bohrov atomový poloměr, který je dán vztahem

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (7.20)$$

a dosadíme-li ho do rovnice 7.6 dostaneme

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (7.21)$$

Po číselném dosazení

$$E_n = -13,605 \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (7.22)$$

což je stejný vztah jako energie pro Bohrov atom vodíku.

Vidíme, že energie atomu vodíku závisí pouze na jediném kvantovém čísle n , které označujeme jako hlavní kvantové číslo. To vůbec není samozřejmé. V radiální rovnici vystupuje kvantové číslo l a očekávali bychom tak možná, že i na něm bude energie záviset! Z podmínek, které klademe na vlnovou funkci pak vyplývá, že pro dané kvantové číslo n , nemůže být hodnota vedlejšího kvantového čísla l libovolná, ale je dána jako

$$l = 0, \dots, n-1 \quad (7.23)$$

Současně magnetické kvantové číslo m_l nabývá hodnot, které jsou dány vlastnostmi momentu hybnosti

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l \quad (7.24)$$

Soubor tří kvantových čísel parametrizuje daný kvantový stav. Povšimněme si skutečnosti, že pohyb ve 3D prostoru je popsán trojicí kvantových čísel, obdobně jako v případě třírozměrné potenciálové jámy v kapitole 4.

Energie základního stavu E_1 není degenerována, protože je popsána kvantovými čísly $n = 1, l = m_l = 0$ a její číselná hodnota se rovná $-1 \text{ Ry} = -13,605 \text{ eV}$. Energetická jednotka Rydberg (Ry) je definována jako

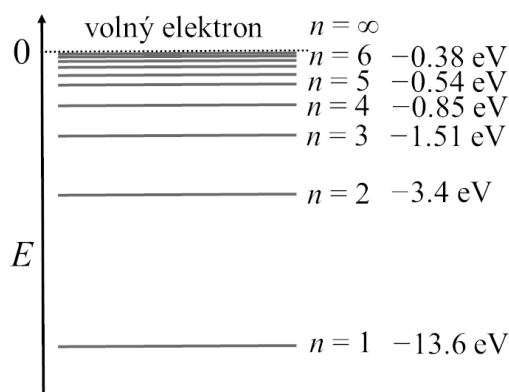
$$\text{Ry} = \frac{e^4 m_e}{32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2} \quad (7.25)$$

a spolu s Bohrovým atomovým poloměrem tvoří přirozené jednotky při popisu světa atomů.

Vyšší energetické stavy atomu vodíku E_n , $n = 2, 3, 4, \dots$ jsou **degenerované** – jedné hodnotě energie přísluší více hodnot kvantových čísel l a m . Pro každé l máme celkem $2l + 1$ hodnot m . Proto pro stupeň degenerace hladiny n platí

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.26)$$

Energetické hladiny atomu vodíku jsou znázorněny na obrázku 17. Můžeme si všimnout toho, že energetické hladiny spektra vodíku nejsou od sebe vzdáleny ekvidistantně, jak tomu bylo v případě harmonického oscilátoru, ale že vzdálenosti jednotlivých hladin se zmenšují, když se energie blíží disociační limitě, tj. $E_n = 0$.



Obrázek 17: Energetické hladiny atomu vodíku

O tom, že je spektrum vodíku složené z disktrétních hladin, svědčí i spektroskopická měření. Příčinou čárových atomových spekter je právě disktrétní charakter energetických hladin. Aby došlo k přechodu elektronu mezi hladinami f a i , musí dojít k absorpci nebo emisi fotonu o frekvenci dané rezonanční podmínkou

$$\nu = \frac{|E_f - E_i|}{h} \quad (7.27)$$

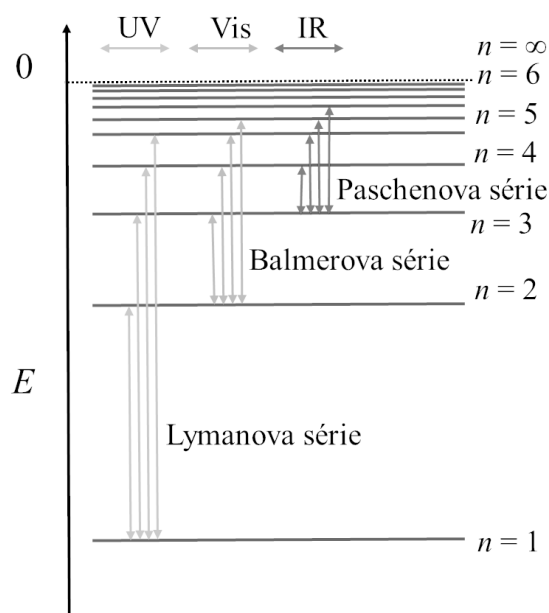
Podle toho jaká je hodnota kvantového čísla n , ze které pozorovaný přechod vychází, dělíme přechody do několika sérií, $n = 1$ odpovídá Lymanově sérii v UV oblasti, $n = 2$ odpovídá Balmerově sérii ve viditelné oblasti a např. $n = 3$ odpovídá Paschenově sérii v IR oblasti (viz obrázek 18)

Analogicky jako pro atom vodíku bychom vyřešili Schrödingerovu rovnici pro tzv. atomy vodíkového typu, tj. atomy a ionty s jediným elektronem, jako jsou He^+ , Li^{2+} nebo třeba U^{91+} . Hamiltonián by byl pouze mírně pozměněn

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (7.28)$$

kde Z je protonové číslo atomu. Příslušné energetické hladiny pak jsou

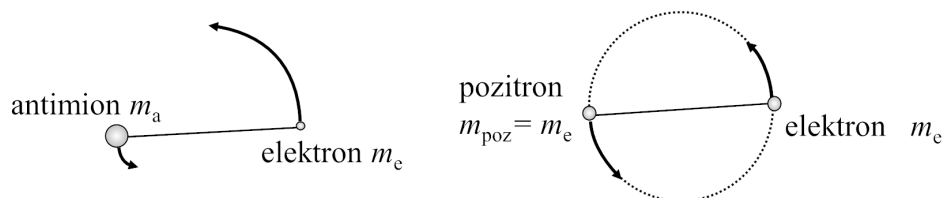
$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.29)$$



Obrázek 18: Elektronové přechody v atomu vodíku. Na obrázku jsou znázorněny jednotlivé série

Exotické atomy

Energetické hladiny dle rovnice 7.29 jsou platné pro jakékoliv dvě částice, které jsou spolu drženy coulombovskou interakcí. Pokud těmito částicemi nejsou elektron a jádro, mluvíme o tzv. exotických atomech. Příkladem může být **pozitronium**, částice tvořená elektronem a pozitronem (viz obrázek vlevo).



Poučenější čtenář hned nabyde podezření, že je zde něco v nepořádku. Vždyť přece pozitron a elektron by spolu měly anihilovat za vyzáření dvou nebo tří fotonů! Předtím než se tak ale stane, kolem sebe tyto dvě částice mnohokrát oběhnou, jde tedy o metastabilní atom. Podle relativní orientace spinů elektronu a pozitronu se pozitronium může nacházet ve dvou stavech – singletním 1S_0 (tzv. para forma, p-Ps s dobou života 125 ps) a tripletním 3S_1 (tzv. orto forma s dobou života 142 ns). Energetické hladiny pozitronia jsou stejné jako pro atom vodíku, rozdíl je pouze v tom, že nyní opravdu musíme počítat s redukovanou hmotností

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -6,8 \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (7.30)$$

kde μ je redukovaná hmotnost

$$\mu = \frac{m_{\text{poz}} m_e}{m_{\text{poz}} + m_e} = \frac{m_e}{2} \quad (7.31)$$

Jak bychom předpokládali, ve vyšších stavech je doba života pozitronia vůči anihilaci delší, v ^2S stavu například $1,2 \mu\text{s}$. Ačkoliv pozitronium žije jenom krátce, je možné s ním vytvořit sloučeniny, existuje tak například hydrid pozitronia PsH nebo pozitroniová analogie kyanovodíku PsCN .

Jiným exotickým atomem je tzv. **mionium** Mu , částice tvořená elektronem a antimionem, částicí asi 200krát těžší než elektron. Tento atom žije asi $2,2 \mu\text{s}$, což umožňuje vytvoření řady sloučenin, například mionidu sodného NaMu nebo chloridu mionia MuCl . Necháváme na čtenáři ukázat, že energetické spektrum atomu muonia se liší jen velmi málo od spektra atomu vodíku. Reakce s atomy mionia jsou velmi vhodné pro studium kvantových efektů u chemických reakcí.

Energetické hladiny atomu vodíku z rovnice 7.29 ve skutečnosti nejsou úplně přesné. Korekce těchto hladin vyplývá z efektů spojených s teorií relativity a obecně s naším poněkud zjednodušeným pohledem na interakci mezi nabitými částicemi. Jak vypadají energetické hladiny se zahrnutím různých korekcí je ukázáno na obrázku 19. V případě atomu vodíku jsou odchylky od vztahu 7.29 zajímavým testem kvantové elektrodynamiky, pro chemika však žádný praktický význam nemají. O relativistických korekcích se více dozvíme v kapitole 24.

7.2 Vlnové funkce pro atom vodíku

Celková vlnová funkce vázaných stavů atomu vodíku je součinem radiální části vlnové funkce a sférických harmonických funkcí

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad (7.32)$$

a tvoří pro $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, \dots, n-1$ a $m_l = -l, \dots, +l$ úplný ortonormální systém funkcí, do kterého je možné rozvinout řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice pro vázané stavy.

Z rekurentního vztahu 7.17 můžeme dostat i vyjádření radiální části vlnové funkce $R_{nl}(\xi)$ ve tvaru

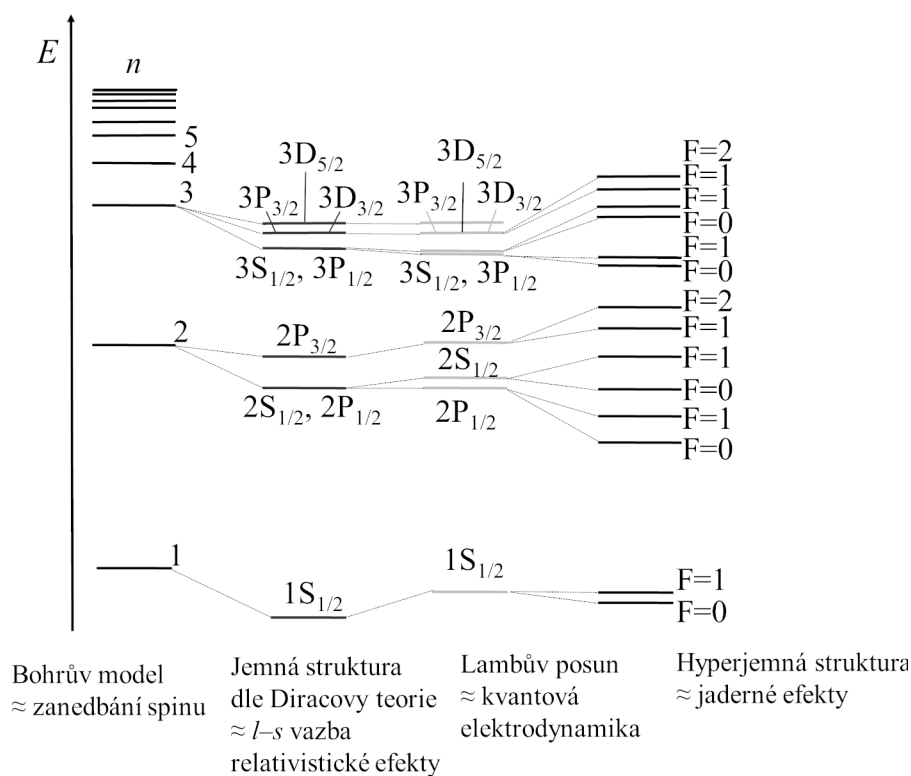
$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \quad (7.33)$$

kde

$$\xi = \frac{2r}{na_0} \quad (7.34)$$

a $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ jsou tzv. **přidružené Laguerrovy polynomy**. Normalizační konstanta je rovna

$$N_{nl} = \left[\left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.35)$$

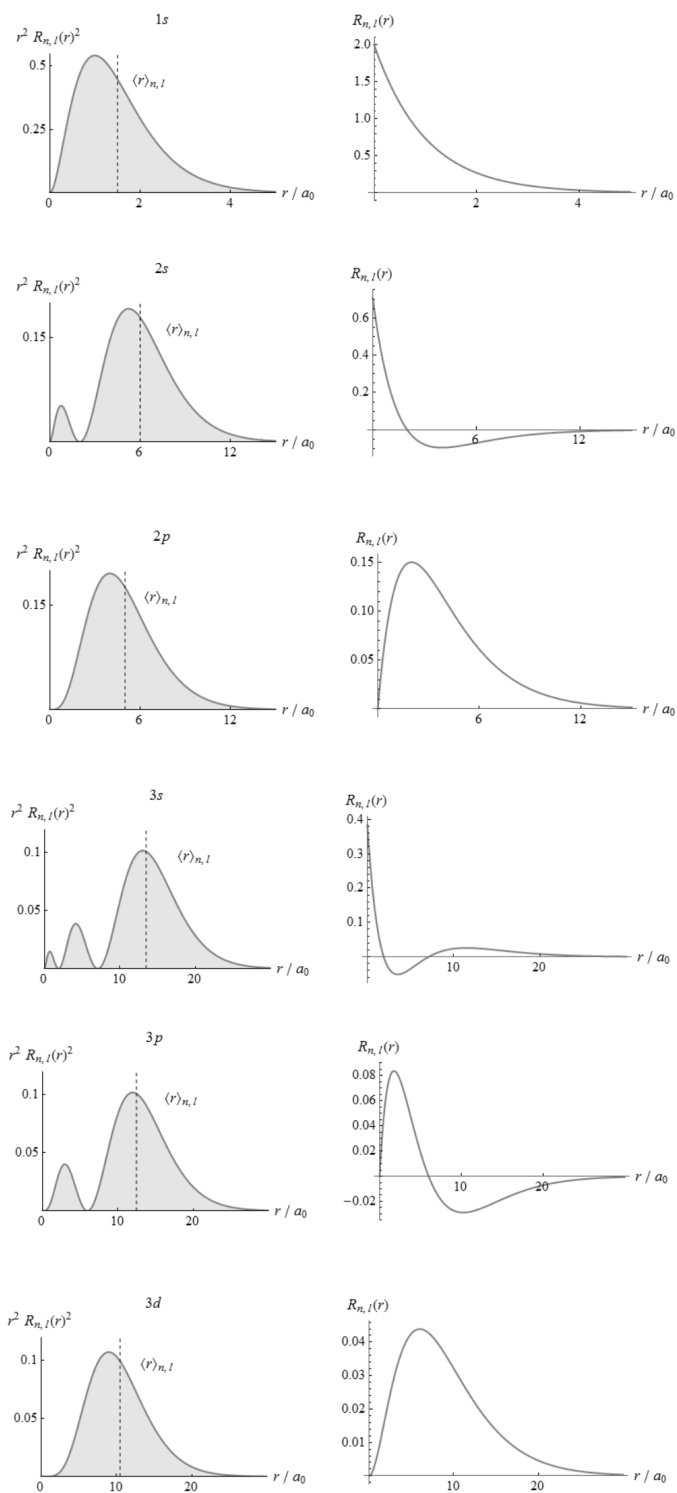


Obrázek 19: Energetické hladiny atomu vodíku se zahrnutím dosud známých korekcí. Energetická osy pro jemnou i hyperjemnou strukturu jsou pro přehlednost zvětšeny

Pro atomy vodíkového typu získáme opět stejné funkce, pouze parametr ξ je nyní definován jako

$$\xi = \frac{2Zr}{na_0} \quad (7.36)$$

Některé radiální funkce pro atomy vodíkového typu jsou uvedeny v tabulce 2. Funkce jsou zobrazeny na obrázku 20.



Obrázek 20: V grafech vlevo jsou vyneseny radiální hustoty pravděpodobnosti P_{lm} , konkrétně P_{10} , P_{20} , P_{21} , P_{30} , P_{31} a P_{32} . V pravé části jsou vyneseny příslušné radiální části vlnové funkce pro atom vodíku

Tabulka 2: Radiální funkce pro atomy vodíkového typu pro různá n a l

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{1}{\sqrt{27}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	$\frac{4\sqrt{2}}{27\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \left(1 - \frac{2Zr}{6a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Pravděpodobnost nalezení elektronu v objemovém elementu kolem bodu r je rovna

$$dp(r, \theta, \phi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (7.37)$$

kde faktor $r^2 \sin \theta$ je jakobián transformace z kartézských do sférických souřadnic. Integrací vztahu 7.37 přes celý prostorový úhel získáme pravděpodobnost nalezení elektronu v oblasti mezi $(r, r + dr)$

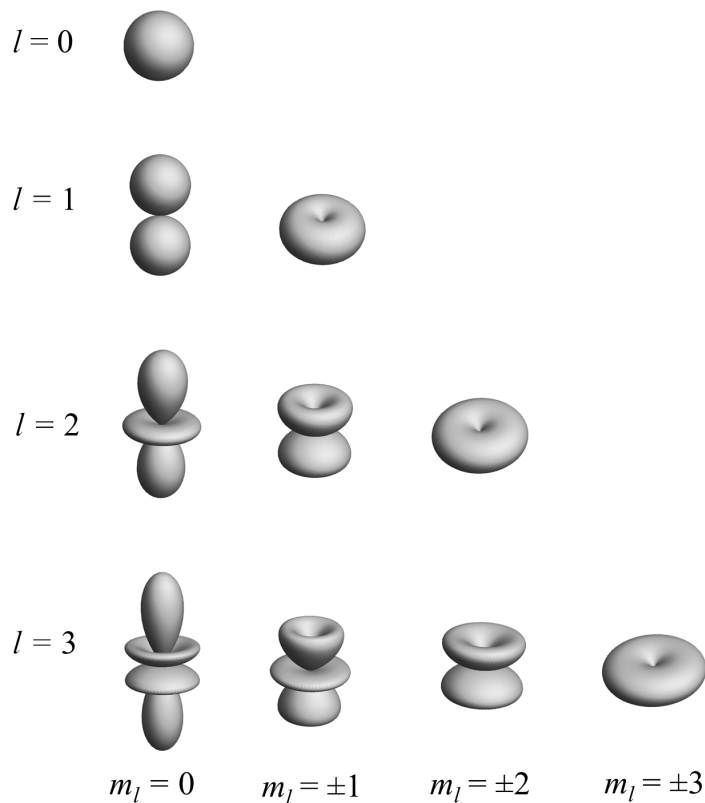
$$dP(r) = 4\pi |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (7.38)$$

Výraz $P_{nl}(r) = 4\pi |R_{nl}(r)|^2 r^2$ označujeme jako **radiální hustotu pravděpodobnosti**, tyto pravděpodobnosti jsou vyneseny na obrázku 20.

Obdobně pro pravděpodobnost nalezení elektronu v určitém prostorovém úhlu $(\theta, \theta + d\theta)$ a $(\phi, \phi + d\phi)$ získáme vztah

$$dp(\theta, \phi) = |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (7.39)$$

Angulární hustoty pravděpodobnosti jsou ukázány na obrázku 21.



Obrázek 21: Angulární hustoty pravděpodobnosti atomu vodíku $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ pro různá l a m_l

Komplexní a reálné vlnové funkce vodíku

Podívejme se teď ještě jednou na funkce, které jsme získali řešením Schrödingerovy rovnice. V případě angulární vlnové funkce jsme získali sférické harmonické funkce (viz vztah 5.60). Některé normované funkce pro atom vodíku jsou v následující tabulce.

l	m_l	$Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

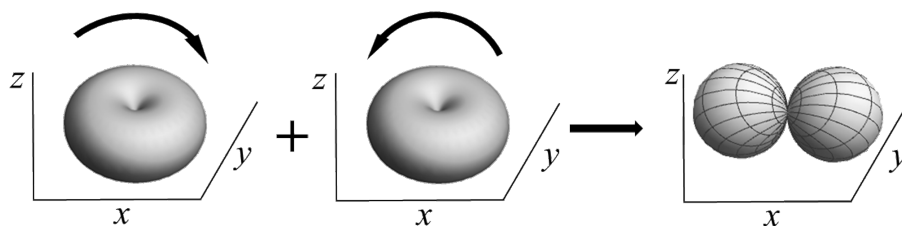
Funkce $2p_0$ nemá žádnou imaginární část, je to pouze funkce cosinus. Funkce cosinus má maxima v bodech $\theta = 0$ a $\theta = \pi$, což odpovídá ose z , tuto funkci tedy typicky označujeme jako p_z orbital. Ale jak to bude pro funkce $2p_{\pm 1}$? Funkce mají imaginární část, což nám nedovolí je položit na jednu reálnou osu jako funkci p_0 . V tomto případě (jako v mnoha jiných v kvantové mechanice) si můžeme pomoci lineární kombinací těchto funkcí. Čtenář se snadno přesvědčí, že pokud vytvoříme

kombinace

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} - \psi_{2,1,-1}) = p_x \quad (7.40)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} + \psi_{2,1,-1}) = p_y \quad (7.41)$$

dostaneme ryze reálné (resp. ryze imaginární) funkce. První funkce závisí pouze na $\sin \theta$ a $\cos \theta$ a leží v ose x , druhá funkce závisí jen na $\sin \theta \sin \phi$ a leží v ose y . Takto vytvořené orbitály nejsou z fyzikálního hlediska o nic lepší nebo horší než původní, jen odrážejí naši volbu, jak se chceme dívat na kvantové stavy. Kvantové číslo m_l už ale není dobrým kvantovým číslem (lineární kombinace m_l není vlastním číslem operátoru některé z komponent momentu hybnosti). Obě kombinace ale mají stejnou hodnotu energie a momentu hybnosti, protože kvantová čísla n a l zůstávají stejná. Zatímco pro matematické řešení Schrödingerovy rovnice je logičtější a snadnější používat původní funkce, pro chemika se reálné orbitály hodí, pokud uvažuje o orientaci elektronové hustoty kolem molekuly. Jak vypadá tato kombinace pro p_x orbital je znázorněno na následujícím obrázku.



7.3 Zeemanův jev

V roce 1896 si holandský fyzik Pieter Zeeman povšiml, že pokud vystavíme atomy vnějšímu magnetickému poli, dochází k rozštěpení atomových spektrálních čar. V následující podkapitole se budeme zabývat vysvětlením tohoto jevu na příkladu atomu vodíku, nejdříve ale zopakujeme základy magnetismu.

V kapitole 5 jsme se blíže seznámili s orbitálním momentem, který je v klasické fyzice definován vztahem

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (7.42)$$

kde $\mathbf{r}$ je kolmá vzdálenost od osy otáčení a $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ je hybnost. Vektor momentu hybnosti $\mathbf{L}$ je kolmý k rovině definované vektory $\mathbf{p}$ a $\mathbf{r}$. V případě atomu vodíku si můžeme představit elektron, který obíhá kolem atomového jádra. Protože elektron nese elementární náboj e , vytváří při svém pohybu proudovou smyčku, která je zdrojem magnetického pole. Z kurzu elektromagnetismu víme, že velikost magnetického momentu vytvářeného proudem I tvořícího smyčkou o ploše A je IA . Tento vztah využijeme pro naši situaci, kdy právě jeden elektron obíhá po kružnici (navíc v homogenním magnetickém poli)

$$|\boldsymbol{\mu}| = IA = \frac{e}{\frac{2\pi r}{v}} = \frac{evr}{2} = \frac{epr}{2m_e} = \frac{e|\mathbf{L}|}{2m_e} \quad (7.43)$$

kde v je rychlost pohybu elektronu, r je jeho poloměr, m_e hmotnost, p hybnost a e elementární náboj. Můžeme pak usuzovat, že analogický vztah bude platit pro celý vektor

$$\boxed{\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L}} \quad (7.44)$$

Vztah 7.44 je uveden pro případ elektronu, uvažujeme hmotnost m_e a náboj e . Obecně by ve vztahu figurovala hmotnost částice m a náboj částice q .

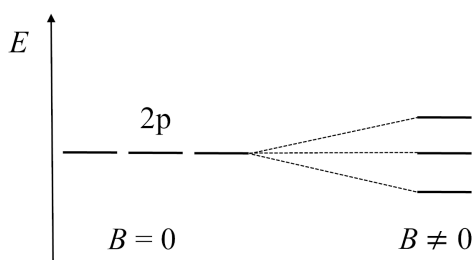
Uvažujme nyní atom vodíku, ve kterém obíhá elektron. Potenciální energie interakce magnetického momentu s vnějším magnetickým polem je dána jako

$$U_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -|\boldsymbol{\mu}|B \cos \theta \quad (7.45)$$

kde $\boldsymbol{\mu}$ je magnetický moment, $\mathbf{B}$ je magnetická indukce vnějšího pole a θ je úhel, který svírají tyto vektory. Bez újmy na obecnosti zvolme směr magnetického pole ve směru osy z , pak vztah 8.20 můžeme přepsat jako

$$U_{\text{int}} = -\mu_z B = \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) m B \quad (7.46)$$

Výraz $\frac{e\hbar}{2m_e}$ se označuje jako Bohrův magneton β_e a má hodnotu $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$. Vidíme, že ve vnějším magnetickém poli závisí energie elektronu na magnetickém kvantovém čísle m . Například elektronový stav s vedlejším kvantovým číslem $l = 1$ (p-orbital) by se měl ve vnějším magnetickém poli rozštěpit do tří různých stavů s různou energií podle hodnot magnetického kvantového čísla $m = -1, 0, 1$. V atomovém spektru poté můžeme pozorovat rozštěpení hladin, přičemž vzdálenost mezi čarami závisí na velikosti magnetického pole, tj. magnetické indukci $\mathbf{B}$ (viz obrázek 22). Zeemanův jev je tak přímým experimentálním potvrzením prostorového kvantování momentu hybnosti.



Obrázek 22: Štěpení čar v magnetickém poli

Ve skutečnosti se ukázalo, že štěpení atomových hladin v magnetickém poli je o dost složitější, než ukazují naše dosavadní úvahy. Neobvyklé chování atomů v magnetickém poli (anomální Zeemanův jev) bylo možno vysvětlit až po zavedení dodatečného momentu hybnosti elektronu, tedy spinu. Nejjasnější experimentální důkaz existence spinu podal experiment provedený v roce 1922 Otto Sternem a Walterem Gerlachem. Tento experiment budeme diskutovat v další kapitole.

8 Elektronový spin

Elektronový spin je veličina poněkud záhadná. Nemá obdobu v klasickém světě a špatně se tak představuje. V kvantové mechanice se spin objevuje jako experimentální fakt, z řady experimentů totiž vyplývá, že kromě orbitálního momentu má elektron ještě nějaký dodatečný moment hybnosti. Asi nejpřímočařeji je existence spinu patrná ze Sternova–Gerlachova experimentu. V nerelativistické kvantové teorii pak existenci spinu postulujeme. Elektronový spin ovšem přirozeným způsobem vyplynul ze snahy vytvořit relativistickou kvantovou teorii, viz kapitola 24.

V této kapitole se dozvíme, odkud se spin vzal a jak jej lze měřit. I to je pro chemii důležité, neboť některé z prominentních experimentálních technik jsou založené na měření vlastností spojených se spinem (techniky magnetické rezonance). Spin je ale hlavně spojen s Pauliho vylučovacím principem, o čemž se dozvíme více v kapitole 10.

8.1 Sternův–Gerlachův experiment

Cílem Sternova–Gerlachova experimentu bylo prokázat tzv. prostorové kvantování momentu hybnosti – máme tím na mysli různé hodnoty z -ové složky momentu hybnosti částice, například elektronu v atomu, jak jsme si popsali v kapitole 5. Očekávali bychom například, že u atomu s elektronem v orbitalu p ($l = 1$) změříme tři hodnoty projekce momentu hybnosti do osy z , odpovídající magnetickým kvantovým číslům $m_l = -1, 0, 1$. Experiment provedený v roce 1922 Walterem Gerlachem a Otto Sternem v tomto směru důkaz nepřinesl, přinesl ale úplně jiné a nepředpokládané poznatky.

Experimentální aparatura (viz obrázek 23) Sternova–Gerlachova experimentu se sestávala z pícky, ve které se zahřívaly atomy stříbra. Páry stříbra opouštěly pícku malým otvorem a vytvářely paprsek atomů. Paprsek procházel nehomogenním magnetickým polem a dopadal na skleněnou tabulku, kde se atomy usazovaly. Předpokladem experimentu je, že atomy stříbra mají nenulový magnetický moment. Atomy s nenulovým magnetickým momentem interagují s nehomogenním magnetickým polem a jsou vychýleny z přímého směru v závislosti na prostorové orientaci magnetického momentu. Zvolíme-li orientaci nehomogenního magnetického pole ve směru osy z , pak pro sílu, která způsobuje vychýlení atomů z přímé dráhy platí

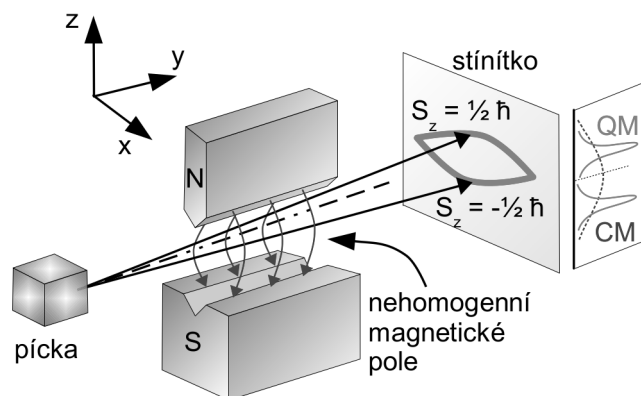
$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \quad (8.1)$$

kde $U_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B_z$ je potenciální energie atomů stříbra v magnetickém poli orientovaném ve směru z -ové osy. Proto

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \quad (8.2)$$

Podle představ klasické fyziky bude magnetický moment stříbrných atomů orientován v prostoru zcela náhodně a jeho průmět do osy z tak bude také nabývat libovolných hodnot od $-|\boldsymbol{\mu}|$ do $|\boldsymbol{\mu}|$, kde $|\boldsymbol{\mu}|$ je velikost magnetického momentu částice. Na stínítku bychom dostali přímou čáru o velikosti ve směru z -ové osy odpovídající dopadům stříbrných atomů. Stříbrné atomy ale dopadaly na stínítko pouze ve dvou bodech, které odpovídaly magnetickému momentu

$$\mu_z = \pm \mu_B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (8.3)$$



Obrázek 23: Schématické zobrazení experimentální aparatury, kterou použili Stern s Gerlachem při experimentu, kterým chtěli prokázat prostorové kvantování orbitálního momentu hybnosti. Ve skutečnosti prokázali existenci spinu, dalšího momentu hybnosti elektronu. Aparatura se skládala z píčky s atomy stříbra, které ze zahřály a opouštěly píčku malým otvorem, přičemž tvořily atomový paprsek. Atomy procházely nehomogenním magnetickým polem a vychylovaly se v závislosti na prostorové orientaci spinu. Po dopadu na stínítko se vytvořily dvě stopy odpovídající dvěma prostorovým projekcím spinu – spin nahoru a spin dolů. Dále je zobrazeno porovnání očekávané distribuce dopadů atomů stříbra na stínítko podle klasické (CM) a kvantové (QM) mechaniky

kde μ_B je Bohrov magneton.

Stern s Gerlachem byli nadšeni, neboť tento experiment potvrzoval kvantování momentu hybnosti ve směru osy z . Jenže pozornější pohled už ukazuje, že zde něco nesouhlasí. Atom stříbra má 47 elektronů, z nichž 46 je spárovaných, nepřispívajících k orbitálnímu momentu hybnosti. Zbývající 1 nespárovaný elektron má také nulový orbitální moment hybnosti, protože obsazuje orbital $5s$ ($l = 0$). Celkový orbitální moment hybnosti atomů stříbra je tedy $\mathbf{L} = 0$, a tak by dle rovnice 7.44 měla být nulová i hodnota magnetického momentu atomu. Můžeme připustit, že onen nespárovaný elektron se z nějakých důvodů bude nacházet v p orbitalu. V této situaci by se ale měl svazek stříbra rozpadat na tři, nikoliv na dva podsvazky!

Pozorovaný nenulový magnetický moment atomů stříbra musí být vyvolán dalším momentem hybnosti – nazvěme jej spinem. Musíme mu ale přisoudit vedlejší kvantové číslo $\frac{1}{2}$, aby odpovídající magnetické kvantové číslo, jdoucí od $-l$ do l po jedné, mělo jenom dvě hodnoty (v případě spinu ono „vedlejší kvantové číslo“ označujeme symbolem s , nikoliv symbolem l).

Sternův–Gerlachův experiment představuje přímou experimentální metodu umožňující měřit spin částice. Pro úplnost dodejme, že koncept spinu elektronu byl zaveden až v roce 1925 holandskými fyziky Georgem Uhlenbeckem a Samuelem Goudsmitem, když analyzovali atomová spektra. I přesto je Sternův–Gerlachův experiment považován za experimentální důkaz existence elektronového spinu.

Je spin způsoben rotací elektronu kolem své osy?

Slovo „spin“ je odvozeno z anglického slovesa *to spin*, tedy točiti se, vířiti, vrtěti se. Odkazuje na představu, že spin je moment hybnosti spojený s vlastní rotací částice. Na první pohled nejde o nerozumnou představu, musíme se s ní ale rychle rozloučit.

Rotující objekt jako je planeta Země otáčející se kolem své osy je spojen s momentem hybnosti (označme jej jako $\mathbf{S}$ a mluvíme o něm jako o spinovém momentu hybnosti či krátce o spinu), který vypočítáme jako

$$\mathbf{S} = I\boldsymbol{\omega} \quad (8.4)$$

kde I je moment setrvačnosti související s distribucí hmoty objektu okolo osy rotace a $\boldsymbol{\omega}$ je úhlová rychlost. Rotující nabitý objekt pak dává vznik magnetickému momentu dle rovnice 7.44

$$\boldsymbol{\mu}_S = \frac{q}{2m}\mathbf{S} \quad (8.5)$$

kde q je náboj rotujícího tělesa. Velikost magnetického momentu můžeme změřit Sternovým–Gerlachovým experimentem.

V čem je tedy potíže? Předně, elektron je považován za bodovou částici a nedá se tak mluvit o jeho rotaci. Jinými slovy, moment setrvačnosti je nulový, $\mathbf{I} \rightarrow 0$, a proto by měl být nulový i elektronový spin, $\mathbf{S} \rightarrow 0$. Můžeme ale připustit, že elementární částice jsou velmi malé rotující kuličky. Pokud to ale uděláme, získáme částici rotující kolem své osy výrazně rychleji než je rychlost světla. Nezbyvá nám tak než si spin nijak nepředstavovat a přijmout jeho existenci jako fakt, podobně, jako přijímáme u částic jako danou vlastnost její náboj nebo třeba hmotnost („gravitační náboj“).

8.2 Spin v kvantové mechanice

Zaveďme nyní spin do formalismu kvantové mechaniky. Ze Sternova–Gerlachova experimentu jsme nahlédli, že spin má vlastnosti momentu hybnosti a pro spin by tak měly platit analogické vztahy. V kapitole 5 jsme dospěli k závěru, že velikost orbitálního momentu hybnosti $\mathbf{L}$ je kvantována

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (8.6)$$

kde l je vedlejší kvantové číslo. A dále, že jedna ze složek orbitálního momentu hybnosti, řekněme L_z , je také kvantována

$$L_z = m_l\hbar, \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l \quad (8.7)$$

kde m_l je magnetické kvantové číslo. Kvantování složky orbitálního momentu hybnosti je vyjádřením prostorového kvantování, tj. že vektor orbitálního momentu hybnosti může mít jen určité prostorové orientace.

Je rozumné předpokládat, že pro spin budou platit obdobné vztahy jako pro orbitální moment hybnosti. Proto velikost spinového momentu hybnosti $\mathbf{S}$ je kvantována jako

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (8.8)$$

kde s je spinové kvantové číslo, které v případě elektronu má hodnotu $s = \frac{1}{2}$, a tak velikost spinu elektronu je $|\mathbf{S}| = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$. Podobně i jedna z komponent spinu, konvenčně S_z , je kvantována

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, \dots, 0, \dots, +s \quad (8.9)$$

kde m_s je magnetické spinové kvantové číslo, které v případě elektronu nabývá hodnot $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Elektron se tak může nacházet ve dvou stavech lišících se průmětem momentu hybnosti do osy z . Vidíme, že vztahy 8.8 a 8.9 pro spin jsou obdobou vztahů 8.6 a 8.7 pro orbitální moment hybnosti, s tím rozdílem, že v případě spinu nabývá spinové kvantové číslo s poločíselných hodnot.

V úvodu jsme poznali, že moment hybnosti je příčinou nenulového magnetického momentu (viz vztahy 7.44 a 8.5). Mezi spinovým momentem a magnetickým momentem platí trochu komplikovanější vztah než pro případ orbitálního momentu hybnosti

$$\boldsymbol{\mu}_S = g_e \frac{e}{2m_e} \mathbf{S} \quad (8.10)$$

kde g_e je tzv. **g-faktor**, který pro elektron má hodnotu $g_e \doteq 2$. V nerelativistické kvantové mechanice je g-faktor veličinou, která musí být změřena, v rámci relativistické kvantové teorie elektronu je ovšem možné jej vypočítat.

Z experimentu vyplývá toliko hodnota velikosti momentu hybnosti a průmětu momentu hybnosti do osy z . Abychom teorii učinili úplnou, můžeme formálně zapsat operátorové rovnice pro **operátory spinového momentu** $\hat{S}^2$ a $\hat{S}_z$

$$\hat{S}^2 \alpha = \hbar^2 s(s+1) \alpha, \quad \hat{S}^2 \beta = \hbar^2 s(s+1) \beta \quad (8.11)$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha, \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad (8.12)$$

kde α a β jsou tzv. **spinové vlnové funkce**. Vlnová funkce α nám neříká nic jiného, než že elektron má spin mířící „nahoru“, tedy $m_s = \frac{1}{2}$, vlnová funkce β má zase spin orientovaný „dolů“, tedy je charakterizována spinovým magnetickým číslem $m_s = -\frac{1}{2}$. Formálně tuto skutečnost zapíšeme následujícími rovnicemi

$$\alpha\left(\frac{1}{2}\right) = 1, \quad \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (8.13)$$

a

$$\beta\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \quad \beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 1 \quad (8.14)$$

Spinové funkce tak nejsou funkcemi prostorových souřadnic, nýbrž magnetických kvantových čísel jednotlivých elektronů.

Takto zavedené spinové vlnové funkce jsou normalizované. Protože proměnná m_s nabývá pouze dvou diskrétních hodnot $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$, normalizací myslíme

$$\int |\alpha(m_s)|^2 d\tau = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\alpha(m_s)|^2 = \alpha\left(\frac{1}{2}\right)\alpha\left(\frac{1}{2}\right) + \alpha\left(-\frac{1}{2}\right)\alpha\left(-\frac{1}{2}\right) = 1 + 0 = 1 \quad (8.15)$$

V rovnici 8.15 značí $d\tau$ integraci přes celý prostor. Protože spinové funkce jsou definovány na diskrétních hodnotách spinových magnetických čísel, přestavuje integrace na sumaci. Suma vyjde jednotková. Stejný závěr bychom dostali v případě spinové vlnové funkce β .

Spinové vlnové funkce jsou i ortogonální. Důkaz provedeme následovně

$$\int \alpha(m_s)^* \beta(m_s) d\tau = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = \alpha^*\left(\frac{1}{2}\right) \beta\left(\frac{1}{2}\right) + \alpha^*\left(-\frac{1}{2}\right) \beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 + 0 = 0 \quad (8.16)$$

kde máme na paměti, že nutná podmínka orthogonality vlnových funkcí je, že integrál, v tomto případě suma, přes celý prostor je rovna nule.

Na první pohled může zavedení spinových operátorů a spinových funkcí působit samoučelně. Ukáže se však, že pro zápis vlnové funkce atomů s více elektrony tyto funkce budeme potřebovat.

Spin a vlnová funkce atomu vodíku

V předchozí kapitole jsme vypočítali vlnové funkce atomu vodíku. Tak třeba elektron ve stavu $1s$ byl charakterizován vlnovou funkcí, která závisela na třech prostorových souřadnicích: $1s(r, \theta, \phi) = \Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)$. Nyní ale víme, že elektron je charakterizován také svým spinem, takže plná vlnová funkce nyní závisí na čtyřech souřadnicích, r, θ, ϕ a m_s . Takže pro elektron se spinem „nahoru“ bychom měli psát $1s(r, \theta, \phi)\alpha(+\frac{1}{2})$. Při řešení Schrödingerovy rovnice jsme ale mohli na spin zapomenout, neboť v hamiltoniánu není žádný člen, který by působil na spinovou souřadnici. Rovnici

$$\hat{H}1s(r, \theta, \phi)\alpha(m_s) = E1s(r, \theta, \phi)\alpha(m_s) \quad (8.17)$$

proto můžeme napsat ve formě

$$\alpha(m_s)\hat{H}1s(r, \theta, \phi) = E1s(r, \theta, \phi)\alpha(m_s) \quad (8.18)$$

resp.

$$\hat{H}1s(r, \theta, \phi) = E1s(r, \theta, \phi) \quad (8.19)$$

Spin tedy nemusíme v tomto případě uvažovat. Ale pozor, v okamžiku, kdy atom umístíme do vnějšího magnetického pole, objeví se v hamiltoniánu interakční člen

$$U_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g_e \frac{e}{2m_e} \hat{S} \cdot \mathbf{B} \quad (8.20)$$

kde již vystupuje spinový operátor a energie potom bude různá pro α a β elektron. Spin hraje také zásadní roli pro víceelektronové systémy, a to i když žádné pole nezapojíme.

8.3 Spin v magnetickém poli

V případě Sternova–Gerlachova experimentu jsme se setkali s tím, že spin elektronu interaguje s vnějším magnetickým polem. Pro potenciální energii této interakce je možné psát

$$U_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \quad (8.21)$$

prvek	I	g_N	γ_N
^1H	$\frac{1}{2}$	5,5857	267,513
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,4048	67,2828
^{15}N	1	-0,5664	-27,116
^{19}F	$\frac{1}{2}$	5,253736	251,662
^{31}P	$\frac{3}{2}$	2,2632	108,291

Tabulka 3: Hodnoty g -faktorů a gyromagnetických poměrů pro některá běžná jádra

kde $\mathbf{B}$ je magnetická indukce vnějšího magnetického pole. Orientujeme-li pole ve směru osy z , tj. $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$, a za magnetický moment dosadíme ze vztahu 8.10, dostaneme pro potenciální energii interakce

$$U_{\text{int}} = -\mu_z B_z = -g_e \frac{e}{2m_e} B_z S_z = -g_e \frac{e}{2m_e} B_z \hbar m_s = \gamma B_z \hbar m_s \quad (8.22)$$

Za z -ovou komponentu spinu jsme dosadili její vlastní hodnotu $S_z = m_s \hbar$ a dále konstanty $-\frac{g_e e}{2m_e}$ jsme zahrnuli do jednoho faktoru γ , který se nazývá **gyromagnetický poměr**. Protože kvantové číslo m_s v případě elektronu může nabývat dvou hodnot $\pm\frac{1}{2}$, dojde ve vnějším magnetickém poli k různě silné interakci elektronů s vnějším polem v závislosti na prostorové orientaci jejich spinů. Rozdíl energií daný různou orientací spinu je roven

$$\Delta U_{\text{int}} = \gamma B_z \hbar \quad (8.23)$$

Rovnice 8.23 je základem experimentálních technik EPR (**elektronová paramagnetická rezonance**) a NMR (**nukleární magnetická rezonance**) spektroskopie.

V případě NMR je nutné uvažovat gyromagnetický poměr pro sledované jádro

$$\gamma_N = g_N \frac{e}{2m_p} \quad (8.24)$$

kde m_p a g_N jsou hmotnost protonu a g -faktor daného jádra. Spinový moment jádra se obvykle označuje symbolem $\mathbf{I}$ a odpovídající kvantová čísla pak jako I a M_I . Některá jádra mají nulový spin (třeba ^{16}O), jiné poloviční spin (např. ^1H či ^{13}C), jiné jednotkový (např. ^2H) a třeba ^{35}Cl má spin $\frac{3}{2}$. V chemii se nejčastěji setkáváme se spektroskopii založenými na přechodech pro jádra protonu ^1H a uhlíku ^{13}C . Atomová jádra v molekulách jsou ovlivněna magnetickým polem generovaným okolními elektrony a spektrální poloha píku tak závisí na chemickém okolí daného jádra. Hodnoty g -faktorů a gyromagnetických poměrů pro některá jádra běžně používaná v NMR spektroskopii jsou v tabulce 3.

Příklad 14

Zadání: Spočítejte dvě možné energie nukleárního spinu pro jádro ^1H v magnetickém poli 5,50 T.

Řešení: Energie jsou dány vztahem

$$U_{\text{int}} = \gamma_N \hbar m_s B_z = \pm 7,76 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

Zadání: Spočítejte energetický rozdíl těchto dvou stavů. Jakou vlnovou délku by muselo mít elektromagnetické záření, aby došlo k absorpci z jednoho stavu do druhého?

Řešení: Energetický rozdíl bude

$$\Delta E = 2 \cdot |U_{\text{int}}| = 1,55 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

Vlnová délka fotonu pak je

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\frac{\Delta E}{h}} = 1,282 \text{ m}$$

Zobrazování magnetickou rezonancí

Technika magnetické rezonance je rozsáhle využívána v medicíně – rozložení koncentrace protonů dokáže skvěle vizualizovat lidské tělo. V příkladu výše jsme ale viděli, že vlnová délka záření v protonové magnetické rezonanci dosahuje řádově metrů – zobrazení s touto přesností by nebylo dost dobré ani pro největší savce. Můžeme ale udělat jeden trik, pacienta vložíme do nehomogenního magnetického pole, takže rezonanční podmínka je splněna pouze v konkrétním bodě, který chceme vizualizovat.

První experiment tohoto druhu provedl Paul C. Lauterbur v roce 1973 (*Nature*, 242, 190–191 (1973)). Svou techniku pojmenoval *zeugmatografie*, název se však neudržel. První sken lidského těla pomocí magnetické rezonance byl pak pořízen Sirem Peterem Mansfieldem v roce 1977 a jednalo se o prst jeho studenta Andrewa Maudsleyho (viz článek *British Journal of Radiology*, 50, 188–194 (1977)).

9 Přibližné metody

V předchozích oddílech jsme si ukázali řešení Schrödingerovy rovnice pro některé jednoduché případy. Analyticky řešitelných úloh je ale velmi málo. Je možné řešit rovnice také numericky, ale to nejsme schopni provést pro větší počet částic. V chemii přitom běžně potřebujeme popsat atomy a molekuly o desítkách či stovkách částic. Jsme pak odkázáni na řešení přibližná. V této kapitole si představíme nejdůležitější přibližné přístupy, se kterými se v kvantové chemii setkáváme, totiž variační a poruchové metody.

9.1 Variační princip

Přírodní zákony mohou být často formulovány různými ekvivalentními způsoby. Principy klasické mechaniky lze například formulovat pomocí soustavy diferenciálních rovnic (např. Newtonových), ale stejně platný je i tzv. princip minimální akce. Podobně můžeme zákony klasické optiky formulovat pomocí zákonů odrazu a lomu, ale stejně dobře pomocí tzv. Fermatova principu, dle kterého se paprsek mezi dvěma body pohybuje po dráze, na které stráví nejkratší čas. Fermatův princip je příkladem variačního principu. S variačním principem se hojně setkáváme také v kvantové mechanice.

9.1.1 Variační princip v kvantové mechanice

Dle variační teóremu je střední energie vypočítaná s libovolnou **zkusmou normovanou vlnovou funkcí** Φ vždy větší nebo rovna energii základního stavu systému

$$\varepsilon = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0 \quad (9.1)$$

kde E_0 energie základního stavu a jako ε jsme si označili variační integrál se zkusmou vlnovou funkcí Φ .⁶ Toto tvrzení je důležité. Představme si, že jsme dvěma různými způsoby odhadli zkusmou vlnovou funkci. Variační princip umožní rozhodnout, které z nich je lepší – správnější bude spíš řešení s nižší energií. Jak uvidíme níže, variační princip navíc umožňuje zkusmou vlnovou funkci efektivně nalézt.

Důkaz variačního principu

Předpokládejme nyní, že známe přesná řešení Schrödingerovy rovnice, tj. že jsme schopni vyřešit rovnici

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (9.2)$$

Každou zkusmou vlnovou funkcí Φ pak můžeme zapsat ve tvaru lineární kombinace vlastních funkcí Hamiltonova operátoru

$$\Phi = \sum_k c_k \psi_k \quad (9.3)$$

⁶Zkusmá vlnová funkce představuje aproximaci přesné vlnové funkce. Většinou je funkcí sady parametrů, které hledáme tak, aby byla výsledná energie minimální.

neboť vlastní funkce hamiltoniánu vytváří úplný soubor funkcí. Rozvoj nyní dosadíme do levé strany rovnice 9.1

$$\begin{aligned}\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau &= \int \left(\sum_k c_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_l c_l \psi_l \right) d\tau = \sum_k \sum_l c_k^* c_l \int \psi_k^* \hat{H} \psi_l d\tau = \\ &= \sum_k \sum_l c_k^* c_l E_k \delta_{kl}\end{aligned}\quad (9.4)$$

kde jsme využili skutečnosti, že $\hat{H}\psi_l = E_l\psi_l$ a zároveň jsme využili ortogonalitu vlastních funkcí, tj. $\int \psi_k^* \psi_l d\tau = \delta_{kl}$. Rovnici si nyní můžeme přepsat do jednoduššího tvaru

$$\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k \quad (9.5)$$

Pokud je naše funkce Φ normovaná, platí $\sum_k |c_k|^2 = 1$. Z definice přitom platí, že $E_0 \leq E_1 \leq E_2$ atd. Tudíž výraz 9.5 bude určitě větší než E_0

$$\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq \sum_k |c_k|^2 E_0 = E_0 \sum_k |c_k|^2 = E_0 \quad (9.6)$$

což není nic jiného než variační teorém. Ekvivalenci mezi Schrödingerovou rovnicí a minimalizací funkcionálu energie ukazujeme také jiným způsobem v dodatku 28.5.

Při praktickém použití uvažujeme většinou zkusnou vlnovou funkci závisující na několika parametrech, označme si je třeba $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, obecně λ_i . Minimalizace variačního integrálu

$$\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, \dots) = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_0 \quad (9.7)$$

vůči těmto parametrům pak umožní nalezení jejich optimálních hodnot. Jmenovatel ve výše uvedeném výrazu je samozřejmě pro normované funkce ϕ jednotkový. Variační optimalizace se v tomto případě redukuje na nalezení čísel $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, pro které nabývá přibližná energie $\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ minima. Podmínkou minima je z matematického hlediska nulovost derivací přibližné energie $\varepsilon(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ vůči parametrům λ_i

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda_i} = 0, \quad \forall i \quad (9.8)$$

Příklad 15

Platnost variačního principu si ukážeme na příkladu jednorozměrné potenciálové jámy. Zkusná vlnová funkce musí splňovat okrajové podmínky, tedy $\Phi(0) = 0$ a $\Phi(L) = 0$. Nejjednodušší takovou funkcí bude nejspíš kvadratická funkce. Nechť má tedy zkusná funkce Φ následující tvar

$$\Phi = Nx(L - x)$$

Nejprve určíme normu dle rovnice

$$\frac{1}{N^2} = \int_0^L \Phi^* \Phi dx = \int_0^L x^2 (L-x)^2 dx = \frac{L^5}{30}$$

tedy

$$N = \sqrt{\frac{30}{L^5}}$$

Normovaná zkusmá funkce je tak

$$\Phi = \sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L-x)$$

Připomeňme si ještě, jak vypadá hamiltonián pro částici v jednodimenzionální potenciálové jámě

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

Nyní můžeme uplatnit vztah 9.1

$$\varepsilon = \int \Phi^* \hat{H} \Phi dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{30}{L^5} \int_0^L x(L-x) \left[\frac{d^2(xL-x^2)}{dx^2} \right] dx$$

Po vyčíslení dostaneme

$$\varepsilon = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 m L^2} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} = E_0$$

Řešení tak vede k hodnotě $0,127 \frac{\hbar^2}{8mL^2}$, zatímco přesné řešení je $0,125 \frac{\hbar^2}{8mL^2}$. Náš odhad byl docela dobrý! Na konkrétním příkladu jsme si tak ukázali platnost variačního teorému. V tomto případě jsme nemuseli parametry zkusmé vlnové funkce optimalizovat, jediný parametr N byl dán normalizací.

Krabicový model atomu vodíku

Představme si atom vodíku jako krychli o hraně L . Pokud uprostřed krychle nebude proton, budeme vědět, že energie základního stavu (zde kinetická energie) bude rovna nejnižší možné hodnotě energie částice v krabici

$$E_{1,1,1} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{3\hbar^2}{8mL^2} \quad (9.9)$$

Z rovnice je vidět, že kinetická energie závisí na velikosti krychle L – čím větší L , tím má částice menší energii. My ale máme v centru atomu i proton, kterým jsou elektrony přitahovány a udržovány v malém prostoru. Čím menší bude rozměr atomu, tím nižší bude potenciální energie přitahujících se elektronu a protonu. Maličko nekorektně předpokládejme, že průměrná vzdálenost mezi protonem a elektronem je $\frac{L}{4}$. Celková energie atomu vodíku je

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{3\hbar^2}{8mL^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4e^2}{L} \quad (9.10)$$

Délka krychle L ale není nic jiného než variační parametr. Abychom dostali minimum energie, musíme minimalizovat závislost $E(L)$

$$\frac{dE}{dL} = -\frac{6h^2}{8mL^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4e^2}{L^2} = 0 \quad (9.11)$$

Řešením této rovnice je optimální hodnota L

$$L = 4\pi\epsilon_0 \frac{h^2}{me^2} \frac{3}{16} = 392 \text{ pm} \quad (9.12)$$

Vyšlo nám, že atom je krychle o hraně 392 pm a jeho energie (po dosazení) v základním stavu je $-1,18 \cdot 10^{-18}$ J, tj. $-7,4$ eV. Soulad s přesným výsledkem není úžasný, ale je rozumný (tj. řádově správný).

9.1.2 Lineární variační funkcionál

V kvantové chemii hledáme často zkoumou funkci jako lineární kombinaci předem definovaných funkcí. Optimalizujeme pak pouze příspěvky jednotlivých funkcí k celkové vlnové funkci, tj. hledáme nejlepší možné rozvojové koeficienty. Tak v chemii jsme si například zvykli hledat molekulové orbitály jako lineární kombinace atomových orbitalů.

Zapišme tedy vlnovou funkci jako lineární kombinaci bázevých funkcí

$$\Phi = \sum_k c_k f_k \quad (9.13)$$

kde f_k je sada nám známých vhodných funkcí (předpokládejme také pro zjednodušení zápisu, že reálných) a c_k jsou rozvojové koeficienty. Ty budeme variačně optimalizovat. Takto definovanou vlnovou funkci dosadíme do výrazu variačního integrálu 9.7

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int \sum_k c_k f_k \hat{H} \sum_l c_l f_l d\tau}{\int \sum_k c_k f_k \sum_l c_l f_l d\tau} = \frac{\sum_{k,l} c_k c_l \int f_k \hat{H} f_l d\tau}{\sum_{k,l} c_k c_l \int f_k f_l d\tau} \quad (9.14)$$

Definujme si nyní matici překryvu S pomocí jejich maticových elementů

$$S_{kl} = \int f_k f_l d\tau \quad (9.15)$$

a Hamiltonovu matici H s elementy

$$H_{kl} = \int f_k \hat{H} f_l d\tau \quad (9.16)$$

Matice S a H jsou symetrické. Variační integrál pak má tvar

$$\varepsilon = \frac{\sum_{k,l} c_k c_l H_{kl}}{\sum_{k,l} c_k c_l S_{kl}} \quad (9.17)$$

Pojďme nyní hledat optimální hodnoty rozvojových koeficientů c_i pro tento rozvoj. Nejdříve výraz 9.17 přepíšeme do tvaru

$$\varepsilon \sum_{k,l} c_k c_l S_{kl} = \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl} \quad (9.18)$$

Nyní zderivujeme levou i pravou stranu této rovnice podle c_i , tj. provedeme operaci $\frac{\partial}{\partial c_i}$. Na levé straně musíme k výrazu přistupovat jako k součinu funkcí. Dostaneme

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} \sum_{k,l} c_k c_l S_{kl} + \varepsilon \sum_{k,l} \left(\frac{\partial c_k}{\partial c_i} c_l S_{kl} + \frac{\partial c_l}{\partial c_i} c_k S_{kl} \right) = \sum_{k,l} \left(\frac{\partial c_k}{\partial c_i} c_l H_{kl} + \frac{\partial c_l}{\partial c_i} c_k H_{kl} \right) \quad (9.19)$$

První člen na levé straně bude nulový, neboť $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0$ (hledáme totiž variačně optimální řešení). Derivace jednotlivých členů se dále zjednoduší, uvažujeme-li $\frac{\partial c_k}{\partial c_i} = \delta_{ki}$

$$\varepsilon \sum_k c_k S_{ki} + \sum_l c_l S_{li} = \sum_k c_k H_{ki} + \sum_l c_l H_{li} \quad (9.20)$$

kde ovšem sumy přes sčítací indexy k a l jsou identické a my můžeme rovnici 9.20 zapsat ve tvaru

$$\boxed{\sum_k c_k (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0} \quad (9.21)$$

Jde o soustavu lineárních rovnic (danou rovnici totiž můžeme zapsat pro všechna i), jejímž řešením jsou rozvojové koeficienty c_k . Mluvíme o soustavě **sekulárních rovnic**. Je zde ale malý zádrhel, k formulaci těchto rovnic potřebujeme znát hodnotu energie ε . To je ale hodnota, kterou hledáme! Všimněme si, že jedno řešení známe okamžitě, $c_k = 0$. Jde o tzv. triviální řešení. To nás ale nezajímá, nulové řešení totiž nepředstavuje vlnovou funkci. Lineární algebra nás učí, že soustava rovnic s nulovou pravou stranou má netriviální řešení pouze tehdy, jestliže je determinant soustavy (v tomto případě tedy **sekulární determinant**) nulový

$$|\mathbb{H} - \varepsilon \mathbb{S}| = 0 \quad (9.22)$$

Sekulární determinant představuje algebraickou rovnici pro neznámou hodnotu ε . Pro rozvoj vlnové funkce do dvou bázeových funkcí půjde o rovnici kvadratickou, pro rozsáhlejší rozvoje půjde o rovnice vyšších řádů.

Příklad 16

Jednodimenzionální potenciálovou jámu si nyní vyřešíme i pomocí bázeového rozvoje 9.13. Vlnovou funkci definujeme ve tvaru $\phi = c_1 x^2 (L - x) + c_2 x (L - x)^2$. Postup je následující – a) spočítáme všechny integrály H_{kl} a S_{kl} , b) položíme sekulární determinant roven nule a vypočítáme energie ε , c) pro každou hodnotu ε vypočítáme rozvojové koeficienty ze sekulárních rovnic.

Příklad vyřešený v programu Mathematica je dostupný na webových stránkách předmětu (https://ufch.vscht.cz/studium/mgr/kvantova_chemie).

Příklad 17

Použití variačního principu si ukážeme na zápisu molekulového orbitalu dvouatomové molekuly (např. H_2) jako lineární kombinace dvou atomových orbitalů (χ_A a χ_B) ležících na jednotlivých atomech (předpokládejme, že atomové orbitály jsou reálné a jsou stejné, jen jsou jinak centrovány)

$$\Phi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$$

Označíme si maticové elementy H_{kl} a S_{kl} pomocí symbolů pro atomy A a B

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau \\ H_{AA} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau = H_{BB} \\ S_{AB} &= \int \chi_A \chi_B d\tau \end{aligned}$$

Dalším krokem bude sestavení sekulárního determinantu

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} - \varepsilon S_{AB} \\ H_{AB} - \varepsilon S_{AB} & H_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Sekulární determinant posléze s využitím $H_{AA} = H_{BB}$ vyřešíme (jde o kvadratickou rovnici) a dostaneme vztah pro ε

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$

Dále vyřešíme **sekulární rovnice**

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - \varepsilon S_{AA}) + c_B(H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) &= c_A(H_{AA} - \varepsilon) + c_B(H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) = 0 \\ c_A(H_{BA} - \varepsilon S_{BA}) + c_B(H_{BB} - \varepsilon S_{BB}) &= c_A(H_{AB} - \varepsilon S_{AB}) + c_B(H_{AA} - \varepsilon) = 0 \end{aligned}$$

Do sekulárních rovnic si dosadíme vztahy za $\varepsilon_{1,2}$ a po vyčíslení dostaneme $c_A = c_B$ (pro ε_1) a $c_A = -c_B$ (pro ε_2). Ze dvou atomových orbitalů tedy dostaneme vazebný molekulový orbital Φ_1 a antivazebný molekulový orbital Φ_2

$$\Phi_1 = c_A(\chi_A + \chi_B), \quad \Phi_2 = c_A(\chi_A - \chi_B)$$

9.2 Poruchová teorie

Předpokládejme, že řešíme Schrödingerovu rovnici pro nějaký složitý problém

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{9.23}$$

Známe přitom řešení jednoduššího problému, který se od původního problému moc neliší

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{9.24}$$

Od jednoduchého problému přejdeme tedy k problému složitějšímu přidáním malé poruchy. K řešení problémů tohoto typu používáme poruchovou teorii.

Příklady použití poruchové teorie

Chceme například popsat vibraci molekuly v anharmonickém potenciálu s kubickým a kvartickým členem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (9.25)$$

Přičemž analyticky jsme schopni vyřešit problém pro harmonický potenciál

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (9.26)$$

Hamiltonián harmonického systému tak reprezentuje neporušený systém a kubické a kvartické členy představují malou poruchu

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + cx^3 + dx^4 \quad (9.27)$$

Doufáme přitom, že se řešení pro neporušený systém nebude dramaticky lišit od plného řešení.

S jiným příkladem použití poruchové metody se setkáme v kapitole 10, věnované víceelektronovým atomům. Bude pro nás snadné vyřešit problém, kdy jsou atomy přitahovány k atomovému jádru, ale mezi sebou se neodpužují. Takovýto referenční systém není ve skutečnosti úplně nesmyslný, jádro má větší náboj než každý z elektronů a mezielektronovou repulzi tak můžeme považovat za poruchu. Dlužno ale podotknout, že v tomto případě je porucha dost velká a nemůžeme očekávat přesné výsledky.

Obecně si tedy hamiltonián definujeme pomocí přibližného hamiltoniánu a poruchy

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (9.28)$$

přičemž λ je parametr sloužící k postupnému zapnutí poruchy ($\lambda = 0$ znamená, že máme neporušený systém, $\lambda = 1$ znamená, že je naopak plně zapnutá porucha).

Protože hamiltonián závisí na poruchovém parametru λ , bude na něm záviset také vlnová funkce a energie. Vlnovou funkci a energii si rozepíšeme ve formě Taylorova rozvoje okolo neporušeného řešení

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (9.29)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (9.30)$$

kde jsme si jako $\psi_n^{(1)}$ označili $\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}$ a jako $E_n^{(1)}$ jsme si označili $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}$ (analogicky pro vyšší poruchové příspěvky).

Pojďme se teď domluvit na několika odchylkách od doposud běžného zápisu. Předně, pro úsporu místa budeme v tomto oddíle využívat braketovou notaci, které se jinak v tomto textu vyhýbáme. Bude tedy platit, že

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \langle \psi_m | \psi_n \rangle \quad (9.31)$$

a

$$\int \psi_m^* \hat{H} \psi_n d\tau = \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_n \rangle \quad (9.32)$$

Domluvme se také na to, že v dalším odvození budeme pracovat s jinou normalizací vlnové funkce, než na kterou jsme zvyklí. Vlnová funkce neporušeného systému $\psi_n^{(0)}$ je normalizovaná běžným způsobem

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1 \quad (9.33)$$

Pro přesné řešení Ψ_n ale nebudeme předpokládat normalizaci na jedničku, ale použijeme mazanou normalizaci s využitím vlnové funkce neporušeného systému

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1 \quad (9.34)$$

přičemž je třeba si uvědomit, že normalizace vlnové funkce nemá vliv na vypočítanou energii – vynásobení vlnové funkce konstantou (normou) nemá vliv na hodnotu energie ze Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$. Naše volba nám ale usnadní práci. Podívejme se, jak. Do normalizační podmínky 9.34 dosadíme poruchovou vlnovou funkci 9.29 (dále již použijeme výhradně braketovou notaci)

$$1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots \quad (9.35)$$

První člen pravé strany poslední rovnice je jednotkový, protože vlnová funkce neporušeného systému je normalizovaná. Proto musí být další členy nulové

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle &= 0 \\ \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (9.36)$$

Uvidíme, že díky tomu se zbavíme některých nepotřebných členů v odvození.

Teď k samotným rovnicím poruchové teorie. Hamiltonián 9.28, energii 9.30 i vlnovou funkci 9.29 dosadíme do Schrödingerovy rovnice

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}') (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (9.37)$$

Rovnici seřadíme dle mocnin λ

$$\begin{aligned} \lambda^0 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}) + \lambda^1 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}) + \\ + \lambda^2 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}) + \dots = 0 \end{aligned} \quad (9.38)$$

Vzhledem k tomu, že rovnice musí platit pro libovolnou hodnotu parametru λ , musí se každá závorka zvlášť rovnat nule. Schrödingerova rovnice se tedy rozpadá na následující rovnice

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (9.39)$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)} = \left(E_n^{(1)} - \hat{H}'\right)\psi_n^{(0)} \quad (9.40)$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + \left(E_n^{(1)} - \hat{H}'\right)\psi_n^{(1)} \quad (9.41)$$

Rovnice budeme řešit postupně. První rovnicí není než Schrödingerova rovnice pro neporušený systém. Z druhé rovnice získáme korekci k energii a k vlnové funkci v rámci prvního řádu poruchové teorie. Využijeme rovnice 9.40. Předpokládejme, že funkce $\psi_n^{(0)}$ tvoří úplný soubor funkcí. Rovnici 9.40 nyní vynásobíme komplexně sdruženou funkcí $\psi_m^{(0)*}$ a zintegrujeme přes celý prostor. V braketové notaci

$$\left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(0)}\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(1)}\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\right\rangle - \left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\right\rangle \quad (9.42)$$

První člen v předchozí rovnici si můžeme upravit s využitím hermiticity operátoru $\hat{H}^{(0)}$

$$\left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \int \psi_m^{(0)*}\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)}d\tau = \int \psi_n^{(1)}\hat{H}^{(0)}\psi_m^{(0)*}d\tau = E_m^{(0)}\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle \quad (9.43)$$

Rovnice 9.42 pak přejde na tvar

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(1)}\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\right\rangle - \left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\right\rangle \quad (9.44)$$

Nyní mohou nastat dva případy

- $m = n$: Pokud $m = n$, celá levá strana rovnice 9.44 vypadne a my dostaneme okamžitě korekci k energii

$$\boxed{E_n^{(1)} = \left\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\right\rangle} \quad (9.45)$$

Porucha energie v prvním stupni tedy odpovídá poruše zprůměrované přes neporušenou vlnovou funkci.

- $m \neq n$: rovnice 9.44 v tomto případě přejde na tvar

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle = -\left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\right\rangle = -\hat{H}'_{mn} \quad (9.46)$$

Tento výsledek nám pomůže vyjádřit korekci prvního řádu k vlnové funkci. Poruchu ve vlnové funkci prvního řádu si vyjádříme jako lineární kombinaci bázevých funkcí

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i c_i \psi_i^{(0)} \quad (9.47)$$

a dosadíme do rovnice 9.46

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\sum_i c_i \left\langle\psi_m^{(0)}|\psi_i^{(0)}\right\rangle = -\left\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\right\rangle \quad (9.48)$$

Jelikož ale $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \delta_{mi}$ dostáváme

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m = - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (9.49)$$

z čehož vyjádříme rozvojový koeficient c_m jako

$$c_m = - \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (9.50)$$

Korekci prvního řádu k vlnové funkci tedy dostaneme pomocí následujícího vztahu

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \sum_m \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (9.51)$$

Podobným způsobem, jaký jsme si zde ukázali pro korekce prvního řádu k energii a vlnové funkci, lze odvodit i vztahy pro vyšší řády poruchové energie. Zde uvedeme pouze konečný vztah pro energii s poruchou druhého řádu, energie $E_n^{(2)}$ pak bude

$$E_n^{(2)} \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (9.52)$$

Jistý problém zde představuje skutečnost, že k výpočtu poruchové energie potřebujeme znát celé energetické spektrum (tj. energii základního i všech excitovaných stavů) energií neporušeného systému. To je v mnoha případech značně nepraktický požadavek. Pokud víme, jak energie systému přibližně vypadají, můžeme v některých případech nahradit sumu ve jmenovateli rovnice 9.52 průměrnou excitační energií a dospět k tzv. uzavírací aproximaci, která dále zjednoduší tvar rovnice pro energii.

Poslední problém, jemuž jsme se zde nevěnovali jsou degenerované stavy. Pro degenerované stavy poruchová teorie, jak jsme si ji zde formulovali, nefunguje, protože člen $E_m^{(0)} - E_n^{(0)}$ bude nulový a vztahy pro rozvojové koeficienty c_i budou divergovat. Pro degenerované vztahy existuje mírně odlišná formulace poruchové teorie.

10 Víceelektronové atomy a Pauliho princip

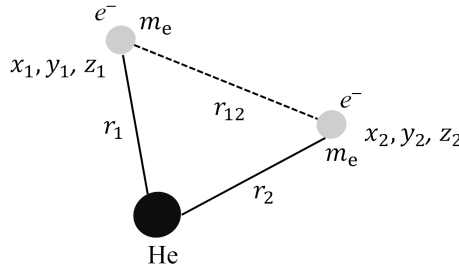
Schrödingerovu rovnici nejsme analyticky schopni řešit pro nic složitějšího než je atom vodíku (můžeme řešit jen dvoučásticové problémy, ale v klasické mechanice je to zrovna tak). Tato situace je pro chemika pochopitelně málo uspokojivá. Pomocí kvantové teorie bychom chtěli zkoumat vlastnosti atomů a molekul, ve kterých se pohybuje mnoho elektronů. Příslušné Schrödingerovy rovnice jsou ale příliš komplikované, takže nejsme schopni najít řešení analytické a bohužel ani řešení numericky přesné. Nezbyvá nám proto než se vydat do kalných vod přibližných metod. Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku nám nicméně poskytne dobrý základ, ze kterého je možné se odrazit k přibližnému řešení problému víceelektronových atomů. Základní postupy si můžeme ukázat již na „nejjednodušším složitém atomu“, atomu helia.

10.1 Atom helia

V atomu helia na sebe působí tři částice, jádro helia s protonovým (resp. nábojovým) číslem $Z = 2$ a dva elektrony. Nebude nám tudíž zatěžko napsat pro helium hamiltonián

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2}\right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}, \quad (10.1)$$

kde hamiltonián zapisujeme v souřadnicové soustavě umístěné do jádra helia (viz obrázek 24).



Obrázek 24: Vzdálenosti mezi částicemi v atomu helia. Střed souřadné soustavy uvažujeme v jádru atomu

Symbol

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (10.2)$$

označuje Laplaceův operátor prvního elektronu souvisí s jeho kinetickou energií a

$$\Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \quad (10.3)$$

je analogicky Laplaceův operátor příslušející druhému elektronu, r_1 je vzdálenost mezi jádrem helia a prvním elektronem, r_2 je vzdálenost mezi jádrem helia a druhým elektronem a r_{12} je vzdálenost mezi oběma elektrony. Schrödingerova rovnice je v tomto případě parciální diferenciální rovnici druhého řádu, jejímž řešením je (vlnová) funkce šesti proměnných, kupříkladu kartézských souřadnic obou elektronů x_1, y_1, z_1, x_2, y_2 a

z_2 nebo sférických souřadnic těchto elektronů $r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$. Bohužel ani v jedné sadě souřadnic se nám nepodaří hamiltonián separovat, nemůžeme jej napsat jako součet členů záviselých na souřadnicích pouze jednoho elektronu a členu záviselého pouze na souřadnicích elektronu druhého. Hamiltonián můžeme zapsat následujícím způsobem

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} \quad (10.4)$$

kde hamiltonián

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \quad (10.5)$$

působí toliko na souřadnice prvního elektronu a hamiltonián

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \quad (10.6)$$

pouze na souřadnice elektronu druhého. Problém působí člen popisující odpuzování mezi elektrony

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (10.7)$$

Když zanedbáme odpuzování mezi elektrony, situace je růžová – celkovou vlnovou funkci snadno zapíšeme jako součin dvou vlnových funkcí ϕ_1 a ϕ_2 (použijeme metodu separace proměnných, srov. rovnici 6.3)

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \quad (10.8)$$

přičemž ϕ_1 závisí pouze na souřadnicích prvního elektronu a je dána řešením rovnice

$$\hat{H}_1 \phi_1 = E_1 \phi_1 \quad (10.9)$$

Tato rovnice ale není než Schrödingerova rovnice pro atom vodíkového typu! Její řešení tudíž známe

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \quad (10.10)$$

kde Bohrov poloměr lze vyjádřit pomocí fundamentálních fyzikálních konstant

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (10.11)$$

Analogické vztahy platí pro vlnovou funkci ϕ_2 , takže celkovou vlnovou funkci můžeme napsat jako

$$\psi = \phi_1 \phi_2 = \frac{1}{\pi} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \quad (10.12)$$

Energie atomu helia při zanedbání členu $\hat{H}_{12}$ (tedy při zanedbání odpuzování elektronů) je pak dána vztahem

$$E = E_1 + E_2 = -13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2} + \frac{Z^2}{n^2} \right) \text{ eV} = -13,6 \cdot 8 \text{ eV} = -108,8 \text{ eV} \quad (10.13)$$

Tato hodnota je po čertech vzdálena od hodnoty změřené experimentálně ($-79,0 \text{ eV}$). Čtenář může být navíc znejistěn skutečností, že vypočítaná hodnota je nižší než hodnota experimentální. Neprotiví se tento výsledek variačnímu principu? Po bližším ohledání zjistíme, že nikoliv. Variační princip praví, že energie vypočítaná s přibližnou vlnovou funkcí pomocí správného hamiltoniánu je vždy vyšší než energie skutečná. Naše zjednodušení ale nespočívalo v nalezení přibližné vlnové funkce pro přesný hamiltonián, nýbrž v nalezení přesného řešení pro přibližný hamiltonián.

Z předchozího výpočtu vyplývá, že mezielektronové odpuzování v našich úvahách zanedbat nemůžeme. V následujících oddílech si ukážeme, kterak elektronovou energii atomu helia vypočítat s využitím dvou cest, pomocí poruchového i variačního přístupu.

10.1.1 Výpočet elektronové energie atomu helia poruchovým přístupem

V poruchové teorii předpokládáme, že jsme schopni nalézt řešení pro přibližný hamiltonián $\hat{H}^{(0)}$ a pomocí tohoto řešení pak hledáme řešení pro přesný hamiltonián $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$. Zvolme si jako hamiltonián nultého řádu součet

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (10.14)$$

ve kterém je zanedbáno mezielektronové odpuzování. Řešení pro tento systém známe. Korekce prvního řádu pro energii (srov. oddíl 9.2, vztah 9.45) je pak dána jako

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)} \hat{H}' \psi^{(0)} d\tau \quad (10.15)$$

což v našem případě konkrétně znamená šestidimenzionální integraci přes (sférické) souřadnice obou elektronů

$$E^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad (10.16)$$

kde jsme za $\psi^{(0)}$ dosadili ze vztahu 10.12. Výrazy $r_1^2 \sin \theta_1$ a $r_2^2 \sin \theta_2$ představují jakobián transformace z kartézských do sférických souřadnic.

Vyčíslení tohoto integrálu je poněkud svízelné, ale proveditelné.⁷ Po provedení získáme korekci prvního řádu. Celková energie v rámci poruchové metody prvního řádu vyjde

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -108,8 + 34,0 = -74,8 \text{ eV} \quad (10.17)$$

Souhlas s experimentem již tedy není úplně špatný! V poruchové metodě bychom mohli pokračovat i do vyšších řádů. Pro helium vychází korekce vyšších řádů

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= -4,3 \text{ eV} \\ E^{(3)} &= 0,1 \text{ eV} \end{aligned}$$

⁷Vyčíslení je možné nalézt v knize Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* Pearson Prentice Hall, 2014.

Postupně tak v rámci poruchové metody konvergujeme k experimentální hodnotě.

10.1.2 Výpočet elektronové energie atomu helia variačním přístupem

Při variačním řešení potřebujeme najít nějakou přibližnou (ale rozumnou) vlnovou funkci, která má nedourčené parametry. Vyjděme z funkce ve tvaru

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z'r_1}{a_0}} e^{-\frac{Z'r_2}{a_0}} \quad (10.18)$$

Tato funkce vypadá jako vlnová funkce atomu helia, ve kterém se elektrony neodpuzují. Místo nábojového čísla $Z = 2$ máme ale nyní ve funkci neurčený parametr Z' . Fyzikálně si můžeme představit, že díky přítomnosti druhého elektronu „vidí“ první elektron jádro o menším náboji, než jaký skutečně má. Jinými slovy, elektrony stíní atomové jádro. Hodnotu parametru Z' , tj. efektivního náboje jádra, je třeba určit na základě variační optimalizace energie vzhledem k parametrům zkusmé funkce.

Musíme začít vyjádřením funkcionálu energie, tj. závislosti energie na konkrétní formě zkusmé funkce (pojem funkcionálu blíže objasňujeme v kapitole 17). Začneme tím, že si hamiltonián 10.1 zapíšeme v mazané formě

$$\hat{H} = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right)}_{\hat{H}'_0} + (Z' - Z)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + (Z' - Z)\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (10.19)$$

kdy přitom pro hamiltonián $\hat{H}'_0$ zjevně platí⁸

$$\hat{H}'_0 \Phi = E' \Phi \quad (10.20)$$

kde

$$E' = -\frac{2Z'^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (10.21)$$

Pro funkcionál energie pak platí

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau = E' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[(Z' - Z) \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_1} d\tau + (Z' - Z) \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_2} d\tau + \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_{12}} d\tau \right] \quad (10.22)$$

což po lehce otravném vyčíslení integrálů vede k výrazu

$$E = \left(Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (10.23)$$

Všimněme si, že ve funkcionálu energie nám vystupuje jak nábojové číslo Z (z hamiltoniánu, nejde o variační parametr), tak efektivní nábojové číslo Z' . Optimální hodnotu Z' nalezneme jako minimum funkcionálu energie, tj. položením derivace tohoto funkcionálu nule

$$2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \quad (10.24)$$

⁸Jde totiž o hamiltonián atomu vodíkového typu s jádrem o nábojovém čísle Z' , pro nějž řešení známe.

z čehož po dosazení $Z = 2$

$$Z' = 1,6875$$

Efektivní náboj je tak o dost nižší než náboj samotného jádra helia. Po dosazení optimální hodnoty Z' do funkcionálu energie dostaneme hodnotu

$$E = \left[(1,6875)^2 - 2 \cdot 2 \cdot 1,6875 + \frac{5}{8} \cdot 1,6875 \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -77,48 \text{ eV} \quad (10.25)$$

To je však již hodnota energie, která je ve velmi slušném souladu s experimentem.

Mohli bychom tuto hodnotu ještě nějak vylepšit? Nepochybně mohli, ale potřebovali bychom již složitější tvar zkusmé funkce Φ . Její současná forma předpokládá nezávislý pohyb obou elektronů, zanedbává korelaci jejich pohybů. Pokročilejší metody elektronové struktury musí jít za rámec této aproximace. O tom se dozvíme více v oddílu o metodách popisu elektronové struktury molekul, viz kapitola 16.

10.2 Atomy o více než dvou elektronech

Poté, co jsme se naladili úspěchem kvantových výpočtů pro atom helia, můžeme být v pokušení uplatnit celý postup i na další atomy. Vezměmež si třeba atom lithia. Zde zkusmou vlnovou funkci budeme hledat jako

$$\Phi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \quad (10.26)$$

přičemž ϕ_i bude podobně jako v případě helia dáno jako

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z' r_i}{a_0}} \quad (10.27)$$

Výpočet vede k energii lithia -230 eV . Experimentální hodnota je ovšem pouze $-203,5 \text{ eV}$. Tento výsledek se jeví být v přímém rozporu s variačním principem. Je snad něco špatně s variačním principem nebo s přírodou? Poučený čtenář asi tuší, že problém nastal ignorováním Pauliho vylučovacího principu. Vlnovou funkci předpokládáme ve formě

$$\psi = 1s(1)1s(2)1s(3) \quad (10.28)$$

neboli uvažujeme elektronovou konfiguraci $1s^3$. Používáme zde zkrácenou symboliku, kdy symbolem „1“ máme na mysli všechny souřadnice elektronu 1 atd. To není symbol, se kterým bychom se v učebnicích chemie setkávali. Je třeba na tomto místě ale připomenout, že s Pauliho principem kvantová mechanika až do této chvíle nepočítala. Je třeba si o něm říci více.

10.3 Antisymetrie vlnové funkce a Pauliho vylučovací princip

Pauliho vylučovací princip zná většina studentů již ze střední školy. Zhruba řečeno nám tvrdí, že dva elektrony se v atomu (či v molekule, pevné látce a kdekoli jinde) nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu. Wolfgang Pauli tento princip formuloval na základě studia atomových spekter jako experimentální skutečnost. Hned také rozuměl, že vylučovací princip je úzce spojen se symetrií mnohačástečkové vlnové funkce při záměně elektronů.

Kvantově-mechanické částice (jako jsou elektrony) jsou **nerozlišitelné**, nemůžeme je „obarvit“ a sledovat, jak se pohybují. Je to důsledek relací neurčitosti. Pokud bychom pohyb nějaké částice chtěli sledovat, potřebovali bychom znát polohu částice v daném čase, ale také její rychlost. Ta nám totiž řekne, kde příslušnou částici můžeme očekávat v následujícím okamžiku. Obojí informaci ale zároveň nemůžeme získat s libovolnou přesností, nemá tak smysl mluvit o trajektorii částice a částice nemůžeme rozlišit. Nemůžeme nijak poznat, pokud se dva elektrony prohodí. V jazyku kvantové mechaniky nerozlišitelnost částic vyjádříme vztahem

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \quad (10.29)$$

Tato rovnice nám říká, že pravděpodobnost, že se na místě A bude nacházet první částice a na místě B druhá částice, musí být stejná jako pravděpodobnost nalezení částice 1 na místě B a částice 2 na místě A.

Rovnici 10.29 můžeme realizovat dvěma způsoby

$$\psi(1, 2) = \psi(2, 1) \quad (10.30)$$

a

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \quad (10.31)$$

V prvním případě říkáme, že vlnová funkce je symetrická vůči permutaci dvou částic. Částice, které splňují toto pravidlo, se nazývají Boseho částice nebo prostě **bosony**. Ukazuje se, že jde o částice s celočíselnou hodnotou spinu a že pro tyto částice neplatí Pauliho vylučovací princip (viz dále). Naproti tomu částice s vlnovou funkcí antisymetrickou vůči permutaci částic nazýváme Fermiho částicemi (nebo **fermiony**). Fermiony mají poločíselný spin a **Pauliho vylučovací princip** pro ně platí. K bosonům náleží kupříkladu foton nebo atom helia, k fermionům pak elektron. To, zda je daná částice fermion nebo boson, je třeba zjistit experimentem (třeba tak, že zjistíme, zda pro danou částici platí nebo neplatí vylučovací princip). V kvantové mechanice tuto skutečnost zavádíme jako postulát, který přiřadíme k pěti již formulovaným postulátům.

Postulát číslo 6: Při záměně dvou elektronů musí vlnová funkce změnit znaménko. (Spinově-statistický postulát)

Ukažme si nyní souvislost mezi antisymetrií vlnové funkce a vylučovacím principem. Představme si elektrony, které jsou charakterizovány polohou a průmětem spinu do osy z

$$q_i = (\mathbf{r}_i, m_{si}) \quad (10.32)$$

Jelikož jde o fermiony, musí platit

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_N) \quad (10.33)$$

Uvažme nyní situaci, kdy oba elektrony mají přesně stejnou polohu a také stejnou hodnotu projekce spinu, jinými slovy $q_1 = q_2 = q$. Předchozí rovnice pak nabývá tvaru

$$\psi(q, q, q_3, \dots, q_N) = -\psi(q, q, q_3, \dots, q_N) \quad (10.34)$$

z čehož ale okamžitě plyne, že

$$\psi(q, q, q_3, \dots q_N) = 0 \quad (10.35)$$

Pravděpodobnost, že by se dva elektrony se stejnou projekcí spinu do osy z (nadále budeme užívat výrazu „se stejným spinem“) mohly nacházet na stejném místě, je nulová. Toto „odpuzování“ elektronů nesouvisí s elektrostatickými silami, je přímým důsledkem antisymetrie vlnové funkce. Mluvíme o **Pauliho repulzi**. Skutečnost, že se dva atomy helia odpuzují na krátké vzdálenosti, je dána dominantně Pauliho repulzí. Platí to v zásadě pro libovolné atomy či molekuly.

Pojďme se teď podívat, jak se antisymetrie vlnové funkce a Pauliho repulze projeví ve vlnové funkci v rámci orbitálního modelu. Navážeme na náš výklad atomu helia, kde jsme hledali řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru součinu

$$\psi(1, 2, \dots N) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (10.36)$$

který pro případ dvou elektronů

$$\psi(1, 2) = \phi_1(1)\phi_2(2)$$

Takto zapsaná vlnová funkce ale není antisymetrická (dokonce ani ne symetrická, permutací elektronů získáme úplně jinou funkci). Nejjednodušší funkce bude mít následující tvar

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \quad (10.37)$$

kde faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ přidáváme z důvodů normalizace.

Vlnová funkce dvou elektronů popsaných stejnou jednoelektronovou funkcí (tj. $\phi_1 = \phi_2$) ale nezbytně musí být identicky rovna nule

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_1(2) - \phi_1(2)\phi_1(1)] = 0 \quad (10.38)$$

To by odpovídalo prázdné soustavě, v níž se ale systém nemůže vyskytovat. Právě toto tvrzení známe z chemických učebnic jako Pauliho vylučovací princip. Zde vidíme, že tento původně na základě spektroskopických experimentů odvozený princip úzce souvisí s antisymetrií vlnové funkce.

V předchozím textu jsme se spinem nezabývali a jednoelektronovou funkci jsme označovali jako ϕ . Na tomto místě je ale vhodné zmínit, že jednoelektronová vlnová funkce, kterou lépe označíme jako φ , má svou prostorovou část ϕ (závisící na prostorových souřadnicích $\mathbf{r}$) a spinovou část α či β , které jsou formálně funkcí magnetického spinového čísla elektronu m_s . Celkově pak

$$\varphi_i = \phi(\mathbf{r}_i)\alpha(m_{si}) \text{ nebo } \varphi_i = \phi(\mathbf{r}_i)\beta(m_{si}) \quad (10.39)$$

Ve zkrácené notaci bychom pak psali jako argument funkcí jen 1, 2... a mysleli tím proměnné elektronu 1, 2...

$$\varphi_1 = \phi(1)\alpha(1) \text{ nebo } \varphi_1 = \phi(1)\beta(1) \quad (10.40)$$

Mluvíme pak o tzv. **spinorbitalu**. Spinorbitaly a vlnová funkce atomu helia v základním stavu by pak vypadaly takto

$$\begin{aligned}
\varphi_1(\mathbf{r}, m_s) &= 1s(\mathbf{r})\alpha(m_s) \\
\varphi_2(\mathbf{r}, m_s) &= 1s(\mathbf{r})\beta(m_s) \\
\psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned} \tag{10.41}$$

Pro pořádek si znovu ujasněme, že předcházející rovnice je zkratkou pro výraz

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(r_1)1s(r_2) [\alpha(m_{s1})\beta(m_{s2}) - \alpha(m_{s2})\beta(m_{s1})] \tag{10.42}$$

Celková vlnová funkce je tedy dána součinem prostorové části a části spinové. V hamiltoniánu se ale spin nevyskytuje a my nakonec řešíme Schrödingerovu rovnici pouze pro prostorovou část vlnové funkce

$$\hat{H}1s(1)1s(2) = E1s(1)1s(2) \tag{10.43}$$

Na našich předchozích výpočtech se tak nic nezměnilo. V případě obecné mnohaelektronové vlnové funkce spin ignorovat nemůžeme a díky tomu má třeba tripletní stav jinou energii než stav singletní.

Jak spin mění energii aneb Hundovo pravidlo

Uvažme atom helia, jehož jeden elektron je excitován do 2s orbitalu, máme tedy konfiguraci $1s^1 2s^1$. Tato elektronová konfigurace je kompatibilní jak s tripletním, tak se singletním elektronovým stavem – dva elektrony nemusí mít opačný spin, pokud jsou v jiném orbitalu. Spinovou funkci pro dvuelektronový atom v singletním stavu jsme již viděli, má tvar

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \tag{10.44}$$

a je tedy antisymetrická vůči záměně elektronů. Prostorová část vlnové funkce tak musí být symetrická vůči záměně elektronů, aby součin těchto dvou funkcí byl antisymetrický. Pro celkovou vlnovou funkci tak platí

$$\psi_S(1, 2) = [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \tag{10.45}$$

Spinová funkce pro tripletní stav může mít některý z následujících tvarů

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

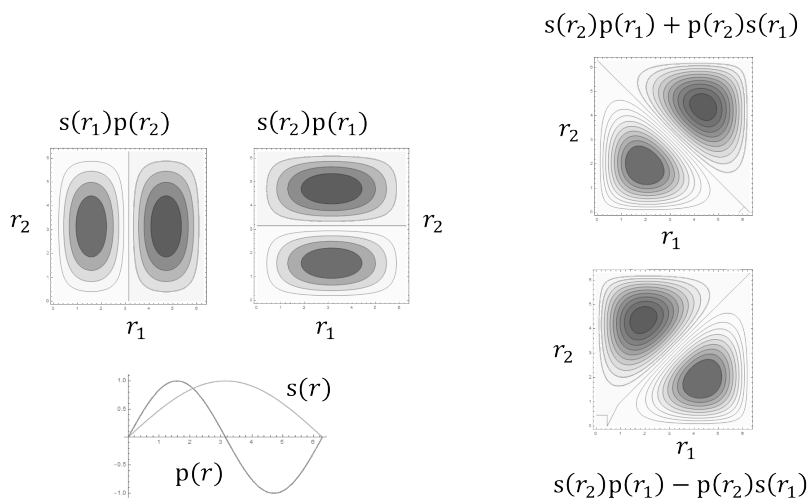
kdy příslušné spinové funkce se liší projekcí celkového spinového momentu do osy z , jinými slovy celkovým magnetickým spinovým číslem M_S , o kterém bude ještě řeč později. Tripletní stav bude tedy třikrát degenerovaný. Ve všech případech je ale spinová funkce symetrická vůči záměně elektronů. Prostorová část tak bude muset být antisymetrická, aby takovou byla i celková vlnová funkce (spinová část je zde například pro $\alpha(1)\alpha(2)$)

$$\psi_T(1, 2) = [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] [\alpha(1)\alpha(2)] \quad (10.46)$$

Po dosazení do Schrödingerovy rovnice můžeme celou rovnici vydělit spinovou funkcí a řešíme rovnici pouze pro prostorovou část. Ale pozor, matematický tvar těchto funkcí je teď jiný pro singletní a tripletní stav, a tudíž i energie bude odlišná pro tyto dva stavy, i když elektrony v nich obsazují stejné orbitaly!

Pokud bychom výpočet provedli, vyšlo by nám, že tripletní stav má nižší energii. Můžeme tomu porozumět tak, že konstrukce tripletní vlnové funkce zabraňuje, aby se dva elektrony dostaly příliš blízko k sobě, neboť pro $1 \rightarrow 2$ bude $\psi_T(1, 2) \rightarrow 0$. Pro singletní stav tato podmínka neplatí. Zjištění, že tripletní stavy obsazující stejné orbitaly mají nižší energii než stavy singletní, je jedním z Hundových pravidel, o kterých se více dozvíme v kapitole 12.1.

Názorný příklad Hundova pravidla si můžeme ukázat pro jednodimenzionální případ (viz částice v jámě nebo elektrony pohybující se volně v molekule barviva). Na obrázku vlevo dole jsou dvě nejnižší jednočásticové vlnové funkce pro částici v krabici označené jako $s(r)$ a $p(r)$, kde r je vzdálenost. Nad těmito funkcemi jsou znázorněny dvoučásticové funkce $s(r_1)p(r_2)$ a $s(r_2)p(r_1)$. Souřadnice r_1 a r_2 odpovídají souřadnicím prvního a druhého elektronu, vlnová funkce je znázorněna pomocí vrstevnicového diagramu (červeně jsou záporné hodnoty, modře kladné). Vpravo jsou pak ukázány symetrické a antisymetrické kombinace funkcí. V okolí diagonály, tj. $r_1 = r_2$, jsou oba elektrony blízko sebe, na diagonále pak musí být pravděpodobnost současného výskytu nulová. Pro antisymetrickou kombinaci to je splněno, nikoliv ale pro symetrickou. Ta má proto mnohem vyšší coulombovskou energii.



Nejjednodušší obecný tvar antisymetrické vlnové funkce pro N -elektronový systém získáme ve formě tzv. **Slaterova determinantu**

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (10.47)$$

Díky vlastnostem determinantu je antisymetrie vlnové funkce automaticky zajištěna (vzpomeňte si na definici determinantu, ze které snadno nahlédnete, že záměna sloupce nebo řádku v determinantu vede ke změně jeho znaménka, takováto záměna odpovídá prohození elektronů). Tvar vlnové funkce 10.37 je speciálním případem Slaterova determinantu pro $N = 2$.

Pro atom lithia bychom zapsali Slaterův determinant ve tvaru

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.48)$$

Zde již ovšem nemůžeme vlnovou funkci zapsat jako součin prostorové a spinové části. Když nyní budeme v této formě hledat energii atomu lithia v rámci poruchového přístupu, získáme

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= E_{1s} + E_{1s} + E_{2s} = -275,5 \text{ eV} \\ E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle = 83,5 \text{ eV} \\ E &= E^{(0)} + E^{(1)} = -192 \text{ eV} \end{aligned}$$

kde

$$\hat{H}' = \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (10.49)$$

Variačním řešením pak získáme energii

$$E = -201,2 \text{ eV}$$

Tedy hodnotu vyšší (ale zároveň relativně blízko) v porovnání s hodnotou experimentální, $-203,5 \text{ eV}$.

11 Hartreeho a Hartreeho–Fockova metoda

V této kapitole zformulujeme obecný způsob, který nám umožní systematickým způsobem řešit Schrödingerovu rovnici pro N -elektronový atom (a obecně N -elektronovou molekulu) pomocí variačního principu. Budeme promýšlet opět případ atomu helia, rozšíření na víceelektronové atomy a na molekuly je ale přímočaré.

V předchozích oddílech jsme viděli, že je rozumné hledat vlnovou funkci atomu helia ve formě součinu

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \quad (11.1)$$

Tato rovnice říká, že pohyb prvního a druhého elektronu je nezávislý. Ne že by se ty dva elektrony „necítily“, nicméně předpokládáme, že elektron „cítí“ jenom průměrné pole generované druhým elektronem. V tomto oddíle budeme pro jednoelektronové vlnové funkce používat symboly g_1 a g_2 , aby nedocházelo k záměnám s úhlovou proměnnou ϕ . Pro jednoelektronové funkce můžeme předpokládat tvar

$$g_1 = h_1(r_1)Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) \quad (11.2)$$

$$g_2 = h_2(r_2)Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (11.3)$$

kde Y_l^m jsou sférické harmonické funkce. Vycházíme totiž z předpokladu, že každý elektron se bude pohybovat v centrálně-symetrickém poli (více pak níže).

Předpokládejme nyní, že nám někdo prozradil tvar jednoelektronové vlnové funkce ϕ_2 a nám zbývá dopočítat vlnovou funkci ϕ_1 . První elektron se bude pohybovat v elektrostatickém poli jádra helia a dále na něj bude působit druhý elektron, jehož rozložení v prostoru ale díky znalosti vlnové funkce ϕ_2 známe. Elektron 1 se tak pohybuje v efektivním potenciálu

$$\tilde{V}_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|g_2|^2}{r_{12}} d\tau - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (11.4)$$

kde první člen popisuje působení elektronového oblaku druhého elektronu a druhý člen přitahování elektronu k jádru.

Udělejme ještě jedno další přiblížení, totiž to, že zprůměrujeme tento potenciál přes úhlové souřadnice, neboť předpokládáme, že se elektron pohybuje v centrálním poli (a teď tuto podmínku tedy vnutíme)

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \tilde{V}_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1} \quad (11.5)$$

Vlnovou funkci g_1 pak nalezneme řešením jednoelektronové Schrödingerovy rovnice

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 + V_1(r_1) \right)}_{\hat{h}_1} g_1 = \varepsilon_1 g_1 \quad (11.6)$$

Takovouto rovnici už jsme schopni řešit, byť by se tak dělo numerickými metodami. Jelikož pak jde o rovnici s centrálně-symetrickým potenciálem, takže bude platit

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (11.7)$$

a velikost momentu hybnosti i projekce momentu hybnosti do jedné z os se budou zachovávat. Kvantová čísla l a m budou tudíž „dobrá kvantová čísla“. Jednoelektronové vlnové funkce budou i tentokráte charakterizovány kvantovými čísly n , l a m , nicméně hladiny o stejném hlavním kvantovém čísle n již nebudou nutně degenerované.

Máme ale jednu potíž. Celou dobu předpokládáme, že známe vlnovou funkci g_2 . Jenže my ji ve skutečnosti neznáme! V rovnici 11.6 se tak objevuje neznámá funkce g_2 . Mohli bychom celou úvahu provést i naopak, budeme předpokládat, že známe vlnovou funkci g_1 a budeme se snažit vypočítat vlnovou funkci g_2 pomocí rovnice

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 + V_2(r_2)\right)}_{\hat{h}_2} g_2 = \varepsilon_2 g_2 \quad (11.8)$$

kde v efektivním potenciálu $V_2(r_2)$ bude vystupovat jednoelektronová funkce g_1 . Dostaneme tak soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé funkce, g_1 a g_2 (rovnice 11.6 a 11.8). Jde o složitou soustavu integro-diferenciálních a k tomu nelineárních rovnic.⁹ Řešení pak hledáme iterativním způsobem, pomocí tzv. metody self-konzistentního pole (SCF, z angl. *Self-Consistent Field*). Výpočet začneme hrubým odhadem tvaru vlnových funkcí g_1 a g_2 . Pomocí těchto odhadů vlnových funkcí určíme efektivní pole, ve kterých se oba elektrony pohybují, jinými slovy, použijeme tyto funkce ke konstrukci jednoelektronových hamiltoniánů v rovnici 11.6. Vyřešením rovnice 11.6 získáme novou sadu funkcí g_1 a g_2 . Celé kolečko se může opakovat, do doby, než se funkce již dále nemění (viz obrázek 25).

Konverguje SCF kolečko?

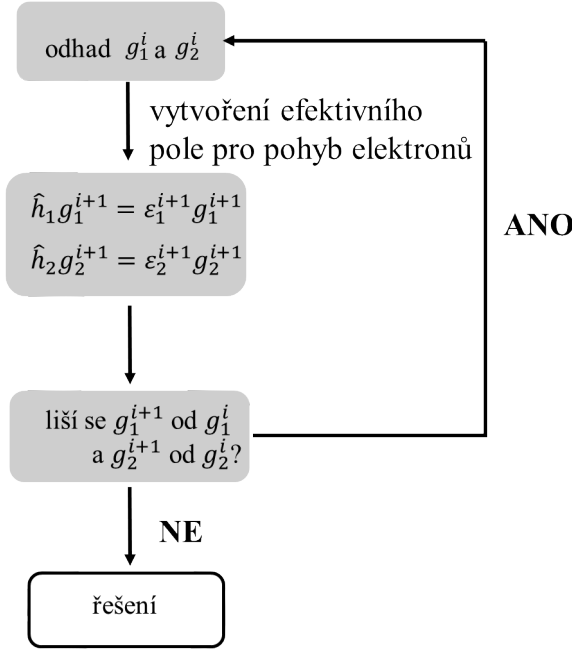
Nikde není zaručeno, že nás SCF zavede ke správnému řešení. Konvergence může být velmi pomalá a funkce mohou také chaoticky poskakovat – zejména u molekul se složitější elektronovou strukturou nás konvergence SCF kolečka může notně pozlobit. V průběhu času se ale vyvinula řada triků, jak konvergenci pomoci. Předně je důležité začít s rozumným počátečním odhadem. Ten můžeme získat třeba pomocí semiempirické rozšířené Hückelovy metody, o které bude řeč později. Pokročilejší algoritmy odhadují také novou sadu funkcí za pomoci celé historie optimalizace. Příkladem je často používaný algoritmus DIIS (z anglického *Direct Inversion in Iterative Subspace*). Jiným trikem je umělé navýšení energie neobsazených orbitalů (v angl. tzv. *Level Shifting*).

Předvedený postup představuje tzv. **Hartreeho metodu**. Naše „odvození“ bylo heuristické, ke stejnému výsledku bychom ale došli s použitím variačního počtu (viz kapitola 28.5). Obecně v Hartreeho metodě předpokládáme zkusnou vlnovou funkci ve tvaru součinu N jednoelektronových vlnových funkcí

$$\Phi = g_1 g_2 g_3 \dots g_N \quad (11.9)$$

Každý z elektronů se pak pohybuje v efektivním potenciálu

⁹Zatímco v diferenciálních rovnicích vystupuje hledaná funkce v derivaci, v integro-diferenciálních rovnicích navíc i v integrálu. Zde se integrál ukrývá v definici efektivních potenciálů V_i , viz rovnice 11.4.



Obrázek 25: Řešení Hartreeho a Hartreeho–Fockových rovnic se prakticky provádí iterativním způsobem pomocí metody SCF

$$\tilde{V}_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=2}^N \int \frac{|g_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (11.10)$$

který zprůměrujeme podobně jako v rovnici 11.5. Pro každý z orbitalů g_i pak řešíme jedno-elektronovou Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\hat{h}_i g_i = \varepsilon_i g_i \quad (11.11)$$

kde $\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_i$. Mluvíme o **Hartreeho rovnicích**.

Jak vypočítáme celkovou energii? Naivně bychom se mohli domnívat, že stačí sečíst energie jednotlivých elektronů $E = \sum_i \varepsilon_i$. Udělali bychom ale chybu, energie ε_1 v sobě zahrnuje coulombovské odpuzování s druhým až N -tým elektronem. Energie interakce mezi prvním a druhým elektronem se ale vyskytuje i ve členu ε_2 . Mezielektronovou repulzi bychom tak započítali dvakrát. Celková energie bude proto dána vztahem

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\tau_i d\tau_j = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \quad (11.12)$$

kde druhý člen představuje odpuzování mezi dvěma oblaky elektronů, který odečítáme, aby nebyl započítán dvakrát. Integrál J_{ij} nazýváme coulombovským integrálem.

Hartreeho metoda je bohužel pro elektrony nepoužitelná. V minulé kapitole jsme si vysvětlili, že vlnová funkce popisující elektrony musí být antisymetrická vůči permutaci elektronů. Musíme ji tedy zapsat ve formě Slaterova determinantu

$$\Phi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} g_1(1)\alpha(1) & g_1(2)\alpha(2) & \cdots & g_1(N)\alpha(N) \\ g_2(1)\beta(1) & g_2(2)\beta(2) & \cdots & g_2(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ g_N(1)\beta(1) & g_N(2)\beta(2) & \cdots & g_N(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (11.13)$$

přičemž v tomto případě mluvíme o **Hartreeho–Fockově** metodě.

Podívejme se teď, jak bude vypadat výraz pro energii pro tříatomový systém, jako je atom lithia

$$\Phi = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} g_1(1)\alpha(1) & g_1(2)\alpha(2) & g_1(3)\alpha(3) \\ g_2(1)\beta(1) & g_2(2)\beta(2) & g_2(3)\beta(3) \\ g_3(1)\alpha(1) & g_3(2)\alpha(2) & g_3(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (11.14)$$

Tuto funkci si můžeme explicitně rozepsat do tvaru

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{6} \bigg(& g_1(1)g_2(2)g_3(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - g_1(1)g_3(2)g_2(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \\ & - g_2(1)g_1(2)g_3(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + g_3(1)g_1(2)g_2(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \\ & + g_2(1)g_3(2)g_1(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - g_3(1)g_2(2)g_1(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \bigg) \end{aligned} \quad (11.15)$$

Potřebujeme teď vyčíslit energii

$$E = \int \int \int \int \int \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 dm_{s1} dm_{s2} dm_{s3} \quad (11.16)$$

kde jsme teď explicitně vyznačili integraci přes prostorové a sumaci přes spinové souřadnice všech tří elektronů (sumace je přes všechny hodnoty m_{si}). Hamiltonián můžeme zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{13} + \hat{H}_{23} \quad (11.17)$$

kde

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_i} \quad (11.18)$$

je jednoelektronový hamiltonián pro i -tý elektron a působí toliko na souřadnice prvního elektronu a hamiltonián

$$\hat{H}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11.19)$$

představuje coulombovské odpuzování elektronů.

Integrál 11.16 se tedy rozpadne do $6 \times 6 \times 6$ členů. To vypadá jako poněkud otravná práce, ale naštěstí většina integrálů bude nulová, a to díky spinovým funkcím. Jelikož hamiltonián v sobě nic, co by působilo na spin, neobsahuje, objeví se v rovnicích vždy integrál s překryvem spinových funkcí mezi funkcí před hamiltoniánem a za hamiltoniánem, takže například výraz

$$\int \int \int \int \int \int g_1(1)^* g_2(2)^* g_3(3)^* \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \hat{H}_{12} g_1(1) g_3(2) g_2(3) \alpha(1) \alpha(2) \beta(3) \\ d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 dm_{s1} dm_{s2} dm_{s3} \quad (11.20)$$

můžeme rozepsat jako

$$\int \int g_1(1)^* g_2(2)^* \hat{H}_{12} g_1(1) g_3(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int g_3(3)^* g_2(3) d\mathbf{r}_3 \\ \int \alpha(1) \alpha(1) dm_{s1} \int \beta(2) \alpha(2) dm_{s2} \int \alpha(3) \beta(3) dm_{s3} \quad (11.21)$$

Poslední dva členy jsou ale nulové, a proto nemusíme celý příspěvek uvažovat.

Nenulové budou jenom ty z členů v integrálu 11.16, kde funkce před a za hamiltoniá-nem bude mít identickou spinovou funkci. První funkci v rovnici 11.15 tak kombinujeme pouze samu se sebou a s funkcí šestou, druhá funkce bude mít nenulové členy sama se sebou a se čtvrtou funkcí a třetí funkce bude mít nenulové integrály v kombinaci sama se sebou a s pátou funkcí. U jednoelektronových operátorů navíc snadno zjistíme, že musíme uvažovat pouze integrály, kde před operátorem $\hat{H}_i$ i za ním stojí stejná funkce (nulovost ostatních členů nám zajistí ortogonalita funkcí g_i).

Pokud se tedy pustíme do práce naznačené výše (vyžaduje to trochu účetního zápalu, ale čtenáři toto cvičení doporučujeme) dostaneme konečný výraz pro energii

$$E = \frac{1}{6} \left(6 \int g_1^*(1) \hat{H}_1 g_1(1) d\mathbf{r}_1 + 6 \int g_2^*(2) \hat{H}_2 g_2(2) d\mathbf{r}_2 + \right. \\ + 6 \int g_3^*(3) \hat{H}_3 g_3(3) d\mathbf{r}_3 + 6 \iint g_1^*(1) g_2^*(2) \hat{H}_{12} g_1(1) g_2(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ + 6 \iint g_1^*(1) g_3^*(3) \hat{H}_{13} g_1(1) g_3(3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 + 6 \iint g_2^*(2) g_3^*(3) \hat{H}_{23} g_2(2) g_3(3) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 - \\ \left. - 3 \iint g_1^*(1) g_3^*(3) \hat{H}_{13} g_3(1) g_1(3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \right) \quad (11.22)$$

což ale můžeme zapsat poněkud elegantněji ve formě

$$E = H_{11} + H_{22} + H_{33} + J_{12} + J_{13} + J_{23} - K_{13} \quad (11.23)$$

kde H_{ii} jsou maticové elementy jednoelektronových integrálů

$$H_{ii} = \int g_i^*(\mathbf{r}) \hat{H}_i g_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11.24)$$

J_{ij} jsou coulombovské integrály

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint g_i^*(\mathbf{r}_1) g_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} g_i(\mathbf{r}_1) g_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (11.25)$$

a K_{ij} nazýváme výměnnými integrály

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint g_j^*(\mathbf{r}_1) g_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} g_i(\mathbf{r}_1) g_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (11.26)$$

Energii bychom mohli obdobně vyjádřit pro atom (či molekulu) o libovolném počtu elektronů. Účetnictví integrálů se značně zjednoduší pomocí tzv. Slaterových–Condových pravidel (viz dodatek 28.7), s pomocí kterých bychom dostali obecný výraz pro energii

$$E = \sum_i^N H_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si}, m_{sj}} K_{ij}) \quad (11.27)$$

Po určitém úsilí jsme se tedy dopracovali k výrazu pro energii pro vlnovou funkci vyjádřenou ve Slaterově determinantu. Energii ale zatím nespočítáme, neznáme totiž jednoelektronové vlnové funkce (orbitály) $g_i(\mathbf{r})$! Potřebovali bychom jednoelektronové rovnice analogické Hartreeho rovnicím 11.11. Rovnice pro orbitály v Hartreeho metodě jsme získali heuristicky – hledali jsme kvantové rovnice popisující pohyb i -tého elektronu v poli atomových jader a zprůměrovaného elektrostatického pole od ostatních elektronů. V rámci Hartreeho–Fockovy teorie se ale ve výrazu pro energii objevuje ještě výměnný člen, který je důsledkem antisymetrie vlnové funkce. Ten neumíme klasicky interpretovat, takže nemůžeme doufat, že bychom rovnice pro orbitály jednoduše uhodli.

Pomůžeme si ale variačním principem. Správné orbitály budou ty, se kterými po dosazení do vztahu pro energii 11.27 dostaneme nejmenší možnou energii – jakkoliv malá změna optimálních orbitalů pak povede ke zvýšení energie. Nalezení funkce, která minimalizuje určitou veličinu je předmětem tzv. variačního počtu. Jeho aplikace na výraz pro energii 11.27 nás znovu dovede k soustavě jednoelektronových Schrödingerových rovnic, k tzv. **Fockovým rovnicím** (viz dodatek 28.6).

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (11.28)$$

kde operátor $\hat{F}$ má tvar

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j(\neq i)}^N \left(\hat{J}_j - \delta(m_{si}, m_{sj}) \hat{K}_j \right) \quad (11.29)$$

a popisuje tak pohyb jedné částice v poli atomových jader pod vlivem coulombovské a výměnné interakce popsané coulombovským operátorem $\hat{J}$ a výměnným operátorem $\hat{K}$, které jsou definovány vztahy

$$\hat{J}_j f(\mathbf{r}_1) = f(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|g_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (11.30)$$

$$\hat{K}_j f(\mathbf{r}_1) = g_j(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{g_j(\mathbf{r}_2)^* f(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (11.31)$$

Řešením Fockových rovnic dostaneme sadu atomových orbitalů ϕ_i a jím příslušejících orbitálních energií ε_i .

Celkovou energii vypočítáme podobně jako v Hartreeho metodě také pomocí součtu orbitálních energií, od kterých jsou odečteny členy, které bychom jinak započítali dvakrát

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si}, m_{sj}} K_{ij}) \quad (11.32)$$

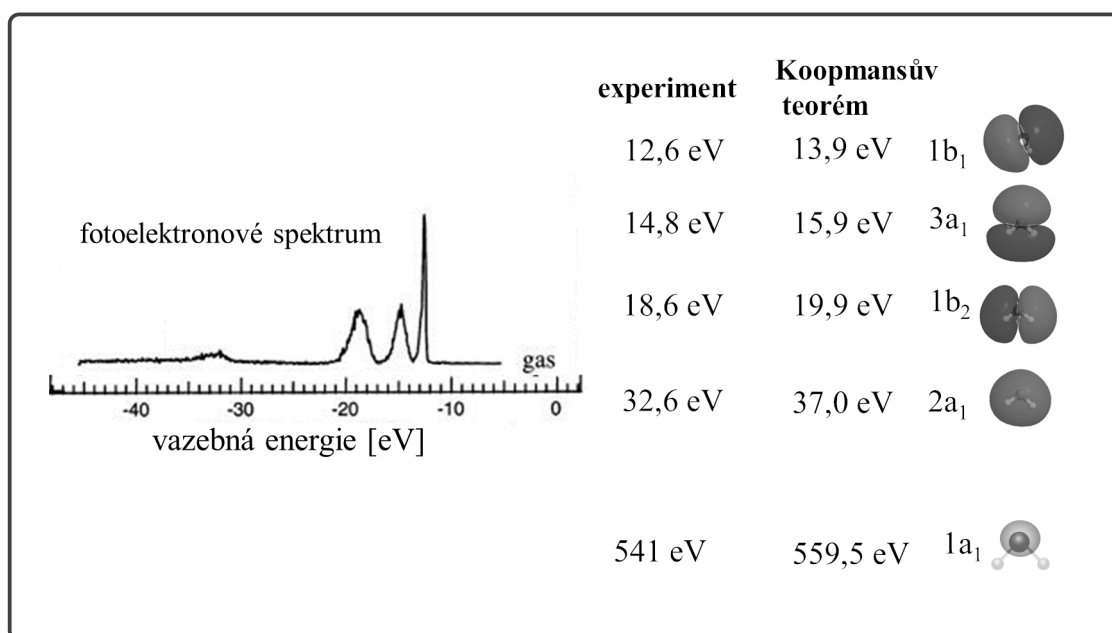
kde ke coulombovskému integrálu J_{ij} přidanému už v Hartreeho metodě přibývá opět výměnný integrál.

Koopmansův teorém

Tjalling Koopmans byl nizozemský matematik a ekonom, který v roce 1975 získal Nobelovu cenu za ekonomii (přesněji Cenu švédské národní banky za rozvoj ekonomické vědy na památku Alfreda Nobela) za teorii optimální alokace zdrojů. To je možná užitečné. Z doby jeho mládí po něm zůstal ale jeden teorém, který je užitečný určitě. Tvrdí, že ionizační energie (IE) i -tého elektronu je až na znaménko rovna orbitální energii dotyčného elektronu

$$\text{IE}_i = -\varepsilon_i \quad (11.33)$$

Tvrzení může znít jednoduše. Jestliže orbitální energie říká, s jakou energií se pohybuje elektron v atomu či molekule, tak dodání této energie musí způsobit jeho ionizaci. To by ale platilo přesně pro jednoelektronový systém. Máme-li v systému více elektronů, stačí k ionizaci energie o něco menší, než se kterou se vyražený elektron v atomu pohybuje. Ostatní elektrony totiž v průběhu ionizace svou orbitální energii snižují (vyražený elektron jim už nepřekáží) a o tuto energii se snižuje ionizační energie. Koopmansův teorém platí tedy pouze přibližně. Například pro vyražení elektronu z atomu argonu je dle Koopmansova teorému potřeba 16,1 eV (spočítáno s aug-cc-pVQZ bází), ve skutečnosti ale stačí 15,8 eV. Pro molekulu vody je již souhlas horší, hodnota ionizační energie vypočítaná dle Koopmansova teorému činí 13,9 eV, zatímco experiment poskytuje hodnotu 12,6 eV. Pro ionizaci z nižších hladin je chyba ještě větší, srovnání je v následujícím obrázku. Experimentální data jsou z Winter et al., *J. Phys. Chem. A*, 108, 2625 (2004). Pro nejnižší orbital molekuly vody je chyba dokonce 18,5 eV. Platnost Koopmansova teorému pro elektronové afinity je obecně horší než pro ionizační energii.



11.1 Roothanovy rovnice

Jednoelektronové funkce g_j (tedy atomové orbitály víceelektronových atomů) většinou hledáme ve formě lineární kombinace nějakých známých funkcí χ_i

$$g_j = \sum_i c_{ij} \chi_i \quad (11.34)$$

Výhoda je zřejmá, nemusíme hledat neznámé funkce g_j , ale pouze neznámá čísla c_{ij} . Místo soustavy nelineárních integro-diferenciálních rovnic (Fockových rovnic) řešíme pouze soustavu (nelineárních) algebraických rovnic. Jde o nám již dobře známé sekulární rovnice, viz kapitola 9.1.2

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (11.35)$$

resp. v maticovém zápisu

$$\mathbb{F} \mathbf{c} = \varepsilon \mathbb{S} \mathbf{c} \quad (11.36)$$

Podmínkou netriviálního řešení je nulová hodnota sekulárního determinantu

$$\det|\mathbb{F} - \varepsilon \mathbb{S}| = 0 \quad (11.37)$$

z čehož dostaneme možné hodnoty energií. Uvedené rovnice se nazývají **rovnícemi Roothanovými**.

11.2 Báze atomových orbitalů

Sadu funkcí χ_i nazýváme bází atomových orbitalů. Tyto báze se používají i pro molekuly, některé příklady použití jsou proto diskutovány právě pro molekuly. Bázové funkce mohou být například

- **Orbitaly atomů vodíkového typu.** Bohužel tyto funkce jsou pro vyšší hodnoty hlavních kvantových čísel dosti komplikované. Navíc je třeba řadu integrálů provádět numericky.
- **Orbitaly tzv. Slaterova typu** (STO, z angl. *Slater Type Orbitals*). Jde o exponenciální funkce

$$\chi(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (11.38)$$

kde $n = 1, 2 \dots$ a parametr $\xi > 0$. Na rozdíl od funkcí vodíkového typu nemají STO radiální uzly. Pro atomy většinou není s těmito funkcemi potíží, pro molekuly ale nejsou všechny typy integrálů analyticky vypočitatelné.

- **Gaussovske funkce.** Tyto funkce mají tvar

$$\chi(r) = N r^n e^{-\alpha r^2} \quad (11.39)$$

Výhodou gaussovských funkcí je skutečnost, že součin dvou gaussiánů je zase gaussián, jenom lokalizovaný na spojnici původních dvou gaussiánů. Všechny maticové elementy jsou analyticky vypočitatelné. Samozřejmě tyto funkce mají i své nevýhody (například nesprávné asymptotické chování), používá se proto lineární kombinace gaussovských funkcí.

- **Rovinné vlny.** Tyto funkce mají tvar

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \quad (11.40)$$

kde Ω a $\mathbf{G}$ jsou parametry. Tento typ báze se používá hojně v oblasti výpočtů periodických systémů, tj. krystalů. Pro atomy nebo molekuly to příliš vhodná báze není, neboť jde o funkce delokalizované.

Z praktického hlediska je užitečné seznámit se ještě s některými pojmy

- **Minimální báze.** V minimální bázi jsou obsaženy pouze funkce popisující orbitály obsazené pouze v základním stavu příslušného atomu. Minimální báze pro atom helia tak obsahuje pouze funkce popisující 1s orbitály.
- **Rozšířená báze.** Tato báze obsahuje funkce jdoucí za rámec minimální báze. Například tzv. polarizační funkce (funkce s vyšším vedlejším kvantovým číslem l , než je nejvyšší vedlejší kvantové číslo v základním stavu atomu) či funkce difúzní, tj. funkce s velmi malým exponentem v rovnici 11.39. Tyto funkce jsou důležité třeba pro popis aniontů nebo pro popis slabých mezimolekulárních interakcí.

Značení bází atomových orbitalů není úplně systematické a je zapleveleno historickým vývojem oboru. Z pohledu uživatele je užitečné mít přehled o často užívaných zkratkách, jako STO-3G, 6-31G*, def2-SVP či aug-cc-pVDZ. Orientace v „zoologické zahradě“ bází atomových orbitalů patří k nezbytné výbavě praktikujícího kvantového chemika. Pro detailnější diskusi odkazujeme čtenáře například na knihu Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, 2009 Pearson Prentice Hall. Čtenáři s touhou provádět vlastní výpočty by neměla uniknout ze zřetele stránka <https://bse.pnl.gov/bse/portal> poskytující širokou škálu bází pro použití v nejrozmanitějších kvantově-chemických programech.

Konvergence výsledků s velikostí báze může být dosti pomalá, viz Tabulka 4, kde jsou ukázány energie a disociační energie pro molekulu H_2 . V tabulce si také můžete všimnout, že ani s největší bází cc-pV6Z neposkytuje Hartreeho–Fockova metoda výsledky srovnatelné s experimentem. Rozdíl je poměrně značný, v jednotkách eV je to 1,11 eV, a je důsledkem toho, že Hartreeho–Fockova metoda nezahrnuje elektronovou korelaci.

Tabulka 4: Konvergence elektronové energie molekuly H_2 , dvou atomů H a disociační energie D_e , tj. rozdílu energií vypočítané pomocí Hartreeho–Fockovy metody. *Teoretická hodnota je převzata z práce *J. Chem. Phys.*, 49, 404-410 (1961). **Experimentální hodnota je převzata z článku *J. Mol. Spec.*, 5, 482-498 (1961)

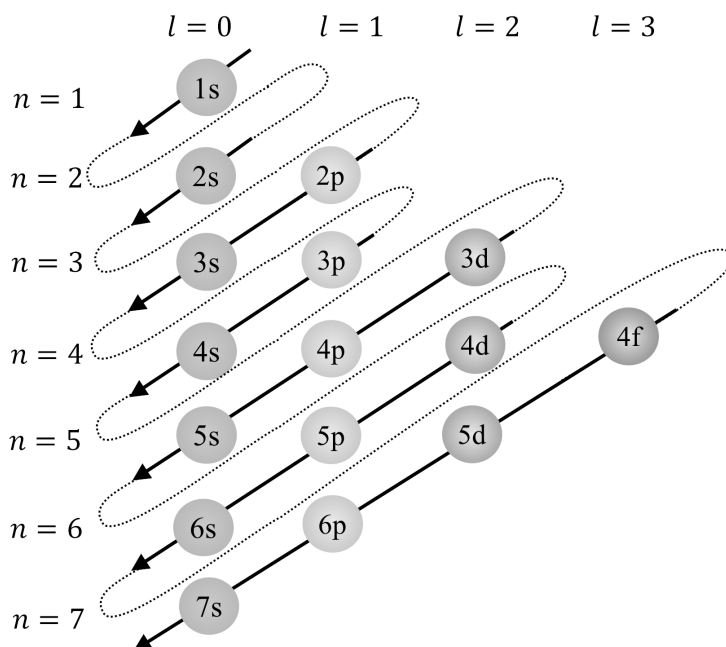
báze	$E(H_2)$ [a.u.]	$E(2H)$ [a.u.]	D_e [a.u.]
STO-3G	-1,11709436545	-0,93316370077	-0,18393066468
6-31G	-1,12682233855	-0,99646581840	-0,13035652017
6-31G*	-1,12682233857	-0,99646581840	-0,13035652017
6-31+G*	-1,13140288201	-0,99760220485	-0,13380067716
cc-pVDZ	-1,12857425565	-0,99855680684	-0,13001744881
cc-pVTZ	-1,13298757810	-0,99961962260	-0,13336795550
cc-pVQZ	-1,13349380340	-0,99989113717	-0,13360266623
cc-pV5Z	-1,13364491399	-0,99998907032	-0,13365584367
cc-pV6Z	-1,13366238012	-0,99999848902	-0,13366389110
ref. hodnota	-1,17447498301*		-0,17445**

12 Periodický zákon pohledem kvantové teorie

Periodický zákon byl formulován dávno před vznikem kvantové mechaniky. Původně tvrdil, že vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich atomové hmotnosti, později pod vlivem studia rentgenových spekter byla atomová hmotnost nahrazena protonovým číslem. Kvantová mechanika dává periodickému zákonu novou interpretaci a na periodickou tabulku nahlíží jako na kvantově-mechanickou strukturu. V tomto oddíle si kvantově-mechanický pohled na periodicitu vlastností prvků stručně představíme.

Zopakujme si nejdříve, jakým způsobem jsou z elektronů obíhajících kolem jader sestaveny atomy. Základním principům porozumíme v rámci Hartreeho–Fockovy teorie. Výstavba atomů je založena na následujících pravidlech, vycházejících z řešení Schrödingery rovnice.

- **Výstavbový princip.** U atomů vodíkového typu je energie jednoelektronového stavu dána výhradně hlavním kvantovým číslem n . V atomech s více elektrony je již degenerace různých stavů se stejným kvantovým číslem sejmuta. Pořadí jednoelektronových stavů, které typicky nalézáme u neutrálních atomů, nazýváme výstavbovým principem. Pořadí je 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 8s (lze si ho zapamatovat například pomocí obrázku 26). Podotkněme ovšem, že výstavbový princip není nenarušitelné dogma a pořadí orbitalů může být v různých atomech a iontech různé.



Obrázek 26: Pořadí orbitalů, které často nacházíme v neutrálních atomech, se nazývá výstavbovým principem. Pořadí se v obrázku čte od orbitalu 1s a pak se pokračuje diagonálně po šipkách

- **Pauliho vylučovací princip.** Bez Pauliho principu by periodická tabulka neexistovala, všechny prvky by v základním stavu byly jenom různě vypasené atomy vodíku. Elektrony neobsazují vyšší hladiny pro elektrostatické odpuzování s již přítomnými elektrony, jsou puzeny daleko zásadnějším požadavkem antisymetrie vlnové funkce.
- **Pravidlo maximální multiplicity.** Mluvíme také o Hundovu pravidlo – pravidel spojených se jménem Friedricha Hunda je ale více. O Hundových pravidlech bude řečeno více dále.

Z Koopmansova teorému víme, že ionizační energie i -tého elektronu IE_i je rovna orbitální energii příslušného elektronu ε_i (až na znaménko). Pro energii nejvýše obsazeného elektronu (HOMO elektronu, z angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) přibližně platí

$$IE = -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (12.1)$$

Orbitální energie nejnižšího neobsazeného elektronu (LUMO elektronu, z angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) je zase přibližně rovna elektronové afinitě (EA)

$$EA = -\varepsilon_{\text{LUMO}} \quad (12.2)$$

Podívejme se, jak se vyvíjí s protonovým číslem ionizační energie HOMO elektronu. Pro atom vodíkového typu by platilo

$$IE \sim \frac{Z^2}{n^2} \quad (12.3)$$

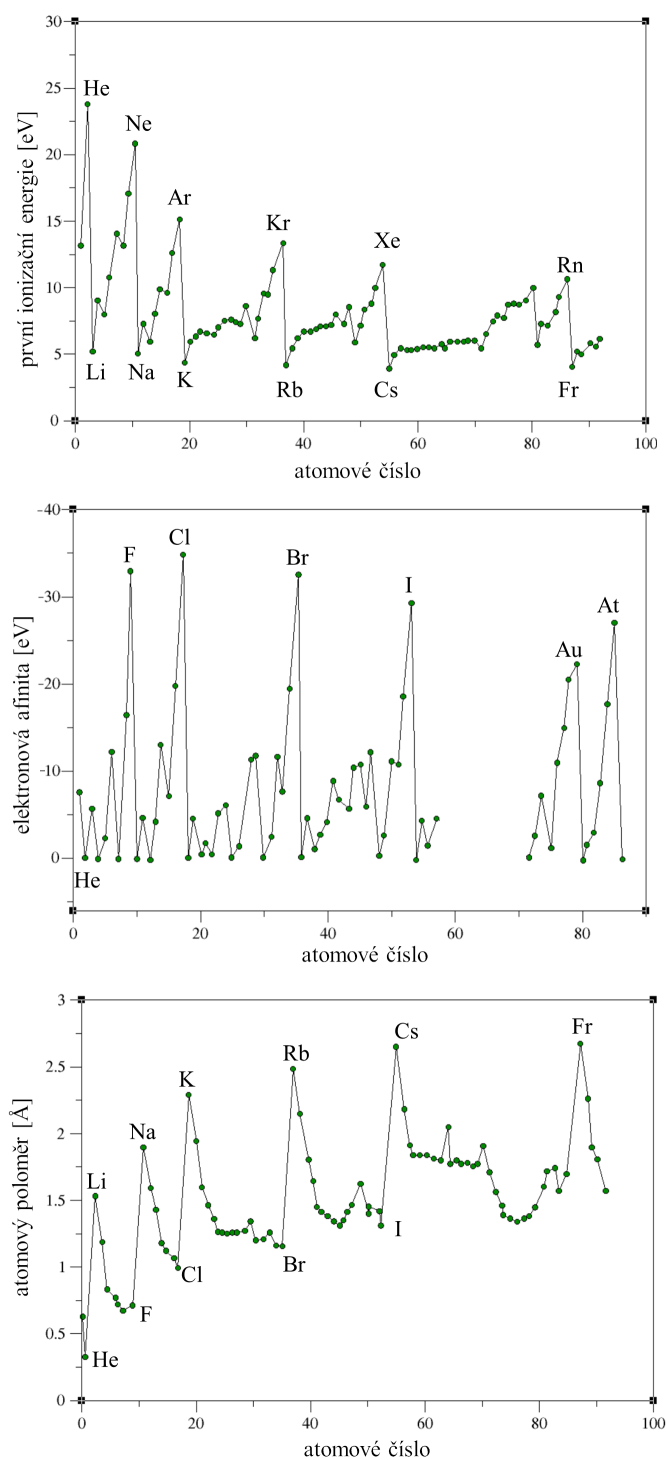
kde n je hlavní kvantové číslo a Z je protonové číslo. U víceelektronových atomů bude platit podobný vztah, ale s malými korekcemi. Vnitřní elektrony velmi efektivně stíní náboj jádra, takže HOMO elektron cítí efektivní náboj Z' rovný protonovému číslu zmenšenému o většinu z elektronů ve vnitřních slupkách. Jestliže se budeme pohybovat v periodě od lithia k neonu, očekávali bychom rostoucí ionizační energii – roste totiž protonové číslo a náboj jádra není ještě stíněn. Jestliže ale od neonu přejdeme k sodíku, vzroste najednou skokově hlavní kvantové číslo n a navíc efektivní protonové číslo se zmenší díky stínění náboje jádra vnitřními elektrony. Ionizační energie by se proto měla spíše blížit lithiu nežli neonu. To skutečně pozorujeme (viz obrázek 27).

Podobné úvahy vysvětlí i periodické změny elektronové afinity, poloměru atomů, který je dán vztahem

$$R \sim \frac{n^2}{Z'} \quad (12.4)$$

či třeba periodicitu elektronegativity, kterou můžeme dle Mullikena definovat jako

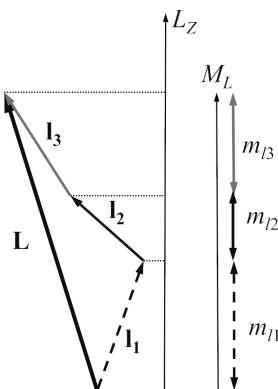
$$\chi = 0,187(IE + EA) + 0,17 \quad (12.5)$$



Obrázek 27: Ionizační energie, elektronové afinity či poloměry atomů se s protonovým číslem periodicky mění. Tato periodicitu je důsledkem základních kvantově-mechanických zákonů

12.1 Sčítání momentu hybnosti a atomové termy

Jednoelektronové atomy jsou charakterizovány nejen energií, ale také velikostí momentu hybnosti (kvantové číslo l) a projekcí momentu hybnosti do určité osy (konvenčně do osy z , kvantové číslo m_l). Jestliže studujeme atomy s více elektrony, mohlo a mělo by nás zajímat, jakým způsobem se momenty hybností jednotlivých elektronů sčítají do celkového momentu hybnosti atomu. Hodnota momentu hybnosti totiž určuje stav daného atomu a například ve spektroskopii se se symbolikou momentu hybnosti často setkáme.



Obrázek 28: Grafické znázornění skládání momentu hybnosti v klasické fyzice. V kvantové mechanice umíme určit celkový moment hybnosti z průmětů jednotlivých momentů do osy z

V klasické mechanice vektory sčítat můžeme, pokud známe všechny tři jejich komponenty, tj. l_x, l_y, l_z (viz obrázek 28). V kvantové mechanice je ale situace obtížnější, neboť kvůli komutačním relacím neumíme určit najednou všechny tři složky vektoru momentu hybnosti. Můžeme ale určit celkový moment hybnosti a projekci momentu hybnosti do osy z , tj. m_l . Celkový moment hybnosti $\mathbf{L}$ by měl splňovat kvantově-mechanická pravidla jako jakýkoliv jiný moment hybnosti. Pro jeho velikost tak bude platit

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \quad (12.6)$$

a pro projekci do směru osy z pak

$$L_z = \hbar M_L \quad (12.7)$$

kde $L = 0, 1, 2, \dots$ a $M_L = \sum_i m_{li}$ nabývá hodnot $-L, -L+1, \dots, 0, \dots, L$.

Uvažme případ dvou elektronů, z nichž každý se nachází v orbitalu p (zatím neuvažujeme spin). Elektrony mají kvantová čísla

$$\begin{aligned} l_1 &= 1 \\ l_2 &= 1 \end{aligned} \quad (12.8)$$

Moment hybnosti ve směru osy z nabývá hodnot $m_l = -1, 0, 1$. Udělejme si následující tabulku, kde sčítáme m_l pro naše elektrony, počítáme tedy M_L

m_{l1}	m_{l2}	M_L
-1	-1	-2
-1	0	-1
-1	1	0
0	-1	-1
0	0	0
0	1	1
1	-1	0
1	0	1
1	1	2

Vidíme, že bude existovat stav, pro který kvantové číslo M_L určující projekci celkového momentu hybnosti do osy z nabývá hodnoty 2. Tomu ale odpovídá stav s velikostí momentu hybnosti daného kvantovým číslem $L = 2$. K tomuto kvantovému číslu ovšem přísluší ještě hodnoty $M_L = +1, 0, -1, -2$. V tabulce nám tedy zbývají hodnoty $M_L = -1, 0, 0, 1$. Je zjevné, že musí existovat i stav s hodnotou $L = 1$. Tomu odpovídají hodnoty $M_L = -1, 0, 1$. Zbývá tedy ještě $M = 0$, čemuž odpovídá $L = 0$. Vidíme tedy, že pro dva elektrony s kvantovým číslem $l = 1$ můžeme dostat hodnoty celkového momentu hybnosti $L = 2, 1, 0$. Všimněte si, že abychom dospěli k tomuto závěru, stačily nám pouze hodnoty m_l , ze kterých jsme spočítali M_L .

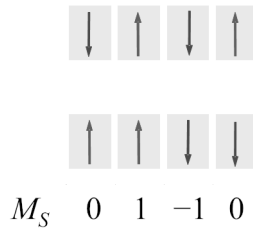
Tuto naši úvahu můžeme zobecnit. Máme-li dva elektrony ve stavu l_1 a l_2 , pak celkový orbitální moment hybnosti může nabývat hodnot

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 \quad (12.9)$$

Stejným způsobem můžeme pracovat i se spinem. Celkové spinové kvantové číslo S nabývá hodnot

$$S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 \quad (12.10)$$

Pro M_S platí zcela analogicky $M_S = \sum_i m_{si}$, kde m_s může nabývat pouze hodnot $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$, což odpovídá spinu α a β . Pro dva elektrony existují čtyři kombinace spinu (viz obrázek 29), které jsou charakterizovány číslem $M_S = 0, 1, -1, 0$. Stejně jako v předchozím případě jsou hodnoty $M_S = \pm 1$ konzistentní s $S = 1$ a protože M_S nabývá hodnot $M_S = -S, \dots, S$, do této skupiny budou patřit tři hodnoty $M_S = 1, 0, -1$. Tyto konfigurace označuje **tripletní stav**. Poslední hodnota $M_S = 0$ pak odpovídá $S = 0$. Tato konfigurace odpovídá **singletnímu stavu**.



Obrázek 29: Možné orientace spinu dvou elektronů

Můžeme teď sečíst celkový orbitální moment $\mathbf{L}$ a celkový spinový moment $\mathbf{S}$ do celkového momentu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Pravidlo pro sčítání bude stejné, pro kvantové číslo J definující velikost celkového momentu hybnosti bude platit

$$J = |L - S|, \dots, L + S \quad (12.11)$$

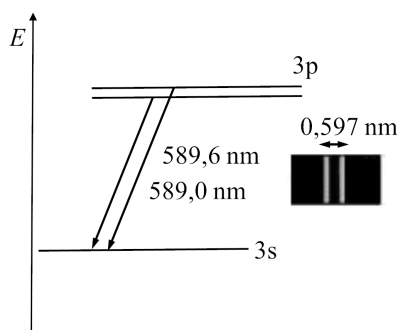
Stav atomu potom zapisujeme pomocí tzv. **atomového termu** (viz obrázek 30). Musíme mít ovšem na paměti, že ne všechny součty jsou v atomech možné (díky Pauliho vylučovacímu principu).

$$2S+1L_J$$

Obrázek 30: Symbol používaný pro vyjádření elektronového stavu mnohoelektronového atomu, L , S a J jsou kvantová čísla popsaná v textu

Příklad 18

Zadání: Při plamenových zkouškách je nejsnadnější poznat přítomnost sodíku díky vyzařování intenzivního žlutého světla. Toto světlo odpovídá přechodu nepárového elektronu z 3p orbitalu sodíku do orbitalu 3s. Už v 19. století se zjistilo, že jde o dvě velmi blízko ležící čáry, jedna u 589,0 nm a druhá u 589,6 nm (viz obrázek). Jakým atomovým termům odpovídají dva excitované stavy odpovědné za sodíkový dublet?



Řešení: Sodík s nepárovým elektronem v 3s orbitalu se může nacházet ve dvou stavech lišících se kvantovým číslem J . Elektronové konfiguraci, při které je nepárový elektron v orbitalu 3p, odpovídá kvantové číslo $L = 1$ a kvantové číslo $S = \frac{1}{2}$. Potom kvantové číslo J nabývá hodnot $J = |L - S|$ až $L + S$, tedy $J = \frac{1}{2}$ a $\frac{3}{2}$.

Půjde tedy o přechody ze stavů $^2P_{\frac{1}{2}}$ a $^2P_{\frac{3}{2}}$ do 2S_0 stavu, což je základní stav atomu sodíku. Dle Hundových pravidel (viz dále) bude energeticky níže stav $^2P_{\frac{1}{2}}$, tj. přechod s charakterizovaným vlnovou délkou 589,6 nm odpovídá deexcitaci z tohoto stavu.

12.1.1 Hundova pravidla

Pořadí jednotlivých atomových termů dle energie je dáno tzv. **Hundovými pravidly**. Níže uvádíme jejich přehled.

- Term s maximální multiplicitou má nejnižší energii.
- Je-li multiplicita dvou termů stejná, pak nižší energii má term s vyšší hodnotou L .
- Je-li multiplicita i L dvou termů stejná, pak pro slupky méně než z poloviny zaplněné má nižší energii stav s nižším J .

První pravidlo vychází z výrazu pro energii v rámci Hartreeho–Fockovy metody. Energetický rozdíl je zde největší a pravidlo má prioritu. Na druhou stranu, v nerelativistické kvantové mechanice by se energie stavů lišících se pouze hodnotou celkového momentu hybnosti J vůbec neměla lišit. Rozdíl energií je způsoben tzv. **spinorbitální vazbou**. Zhruba řečeno, elektron rotující kolem jádra generuje magnetické pole. Spin elektronu je vůči tomuto poli různým způsobem orientován a tím je ovlivněna i jeho energie. V hamiltoniánu tak přibývá člen

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \xi \hat{L} \hat{S} \quad (12.12)$$

Parametr ξ má pro lehká jádra jen velmi malou hodnotu. Ta však rychle roste a pro těžká jádra je třeba spinorbitální vazbu brát v potaz. Sčítání momentů hybnosti, jak jsme jej představili výše, můžeme uplatňovat jenom v situacích, kdy je efekt spinorbitální vazby malý, naopak pro velmi silnou spinorbitální vazbu musíme nejdříve vypočítat součet momentu hybnosti a spinového momentu pro každý elektron a až poté vypočítat celkový moment hybnosti. Mluvíme o dvou typech vazby

- **L-S vazba (Russelova–Saundersova)**. Zde nejdříve sčítáme orbitální moment hybnosti pro celý atom, zvláště spinový moment pro celý atom a teprve na konci sečteme oba momenty. Uplatňuje se v situacích, kdy je mezelektronová repulze významnějším efektem v porovnání se spinorbitální vazbou.
- **j-j vazba**. Zde nejdříve sčítáme orbitální a spinový moment pro jednotlivé elektrony a sčítáme teprve výsledný moment hybnosti.

Ve druhém případě nepředstavují kvantová čísla L a S „dobrá“ kvantová čísla, tj. neindexují žádný ze stavů.

Příklad 19

Zadání: S pomocí Hundových pravidel odvoďte atomový term odpovídající základnímu stavu atomu uhlíku.

Řešení: Základní elektronový stav má plnou elektronovou konfiguraci

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

nebo ve zkrácené podobě

$$[\text{He}]2s^2 2p^2$$

Plně zaplněné sloupky pro určení termu nemusíme uvažovat, neboť nijak nepřispívají k celkovému momentu hybnosti. Základní stav atomu uhlíku tedy odpovídá elektronové konfiguraci $2p^2$. Kvantová čísla jednotlivých elektronů mohou nabývat hodnot $m_l = -1, 0, 1$ a $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Pro první elektron je tak možných šest kombinací m_l a m_s . Druhý elektron bude mít k dispozici o jednu kombinaci méně kvůli Pauliho vylučovacímu principu, tj. pět. Celkově by bylo možné sestavit 30 kombinací, nicméně víme, že elektrony jsou nerozlišitelné a kombinací tak může být jen polovina, tj. 15. Všechny kombinace jsou znázorněné na následujícím obrázku.

1						↓	↓	↑		↑	↓	↓	↑	↑	↑↓
0		↓	↑	↓	↑				↑↓		↓	↑	↓	↑	
-1	↑↓	↑	↓	↓	↑	↓	↑	↓		↑					
M_S	0	0	0	-1	1	-1	0	0	0	1	-1	0	0	1	0
M_L	-2	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2

Při určení atomových termů teď můžeme postupovat úplně stejně jako v předchozím textu, ideálně si přepíšeme obrázek do formy tabulky. V tabulce najdeme nejvyšší hodnoty $M_L = 2$ a $M_L = -2$, což odpovídá termu D. Oba mikrostavy s hodnotami $M_L = 2$ a $M_L = -2$ mají $M_S = 0$, což odpovídá $2S + 1 = 1$, tedy singletu 1D . Stavů D pak ještě přísluší hodnoty $M_L = -1, 0, 1$, všechny mají hodnotu $M_S = 0$. Celkově je v tabulce stavů 1D pět.

Dále je nejvyšší hodnotou $M_L = 1$ a $M_L = -1$, což odpovídá termu P. V tabulce vidíme, že pro $|M_L| = 1$ můžeme najít hodnotu $M_S = 1$, bude se tedy jednat o triplet 3P . Tomuto termu odpovídá 9 mikrostavů. Jediný zbývajících stav s $M_L = M_S = 0$ odpovídá singletu 1S .

m_{l1}	m_{l2}	M_L	m_{s1}	m_{s2}	M_S	Term
-1	-1	-2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1D
0	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	3P
0	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	} $^3P, ^1D$
0	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	
0	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	3P
0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	} $^3P, ^1D, ^1S$
1	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	
1	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	
1	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	3P
1	-1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	3P
1	0	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	3P
1	0	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	} $^3P, ^1D$
1	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	
1	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	3P
1	1	2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1D

Dle Hundových pravidel bude přitom stav s nejnižší energií označen atomovým termem 3P .

13 Kvantová teorie molekul

Popis molekul pomocí metod kvantové teorie je ústředním tématem kvantové chemie. Na rozdíl od atomů nejsou molekuly středově symetrické, což výpočty jejich vlastností komplikuje. V důsledku nižší souměrnosti se tak například v molekulách při elektronovém pohybu nezachovává moment hybnosti. V případě molekul se musíme kromě pohybu elektronů vyrovnat také s pohyby atomových jader. Atomová jádra jsou daleko těžší než elektrony, takže jejich popis na kvantové úrovni není vždy nezbytně nutný. Je ovšem třeba vědět, jaká jsou omezení klasického pohledu na atomová jádra. Díky rozdílné hmotnosti jader a elektronů můžeme pohyb atomových jader a elektronů (často) oddělit. To je podstatou tzv. Bornovy–Oppenheimerovy aproximace vedoucí k představě hyperplochy potenciální energie. Tento koncept je pro chemika zažitý natolik, že si možná ani neuvědomí jeho přibližnou povahu.

13.1 Molekulový hamiltonián

Nemělo by nám již být zatěžko zapsat pro molekulu hamiltonián. Ten musí obsahovat všechny silové interakce mezi jádry a elektrony. Při zanedbání relativistických efektů má následující tvar

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (13.1)$$

kde $\hat{T}_N$ je operátor kinetické energie jader

$$\hat{T}_N = \sum_J -\frac{\hbar^2}{2M_J} \Delta_J \quad (13.2)$$

$\hat{T}_e$ operátor kinetické energie elektronů

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (13.3)$$

$\hat{V}_{NN}$ popisuje coulombovské odpuzování mezi jádry

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J' > J} \frac{Z_J Z_{J'} e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_{J'}|} \quad (13.4)$$

$\hat{V}_{Ne}$ popisuje přitahování mezi jádry a elektrony

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_J \sum_i \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{r}_i|} \quad (13.5)$$

a $\hat{V}_{ee}$ popisuje odpuzování mezi elektrony

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i' > i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (13.6)$$

Ve výše uvedených výrazech jsou $\mathbf{R}_J$ a $\mathbf{r}_i$ symboly pro polohové vektory pro jádro J a elektron i , symbol Z_J pak značí nábojové číslo jádra J .

Naším úkolem je vyřešit Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (13.7)$$

kde vlnová funkce ψ je funkcí jak souřadnic elektronů, tak souřadnic atomových jader.

13.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice s molekulovým hamiltoniánem je značně komplikované. Situaci nám ale hodně zjednoduší oddělení pohybu elektronů a atomových jader v rámci **Bornovy–Oppenheimerovy aproximace** (BOA). Nejprve se na BOA podíváme stručně s nadhledem, poté již budeme matematicky rigoróznější.

13.2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace: První pohled

I nejlehčí atomové jádro (proton) je přibližně 1800krát těžší než elektron. Pohybuje se proto také mnohem pomaleji než elektron. „Kvantový“ elektron tak v každé chvíli vidí v podstatě stojící „klasická“ atomová jádra. Pro každou geometrii jader můžeme proto vyřešit elektronovou Schrödingerovu rovnici a vypočítat příslušnou energii, se kterou se elektrony v molekule v dané geometrii pohybují

$$\boxed{\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}}} \quad (13.8)$$

kde $\hat{H}_{\text{el}}$ je elektronový hamiltonián

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{NN}} \quad (13.9)$$

a E_{el} je elektronová energie (energie, se kterou se v molekule pohybují elektrony, tato energie v sobě většinou zahrnuje i coulombovské odpuzování mezi atomovými jádry). ψ_{el} je pak elektronová vlnová funkce. Ta je funkcí souřadnic elektronů $\mathbf{r}_j$, parametricky je ale závislá i na souřadnicích atomových jader. Pojmeme „parametrická závislost“ máme na mysli, že elektronová vlnová funkce bude jiná pro každou geometrii $\mathbf{R}$ a pro každou geometrii spočítáme také jinou elektronovou energii E_{el} .

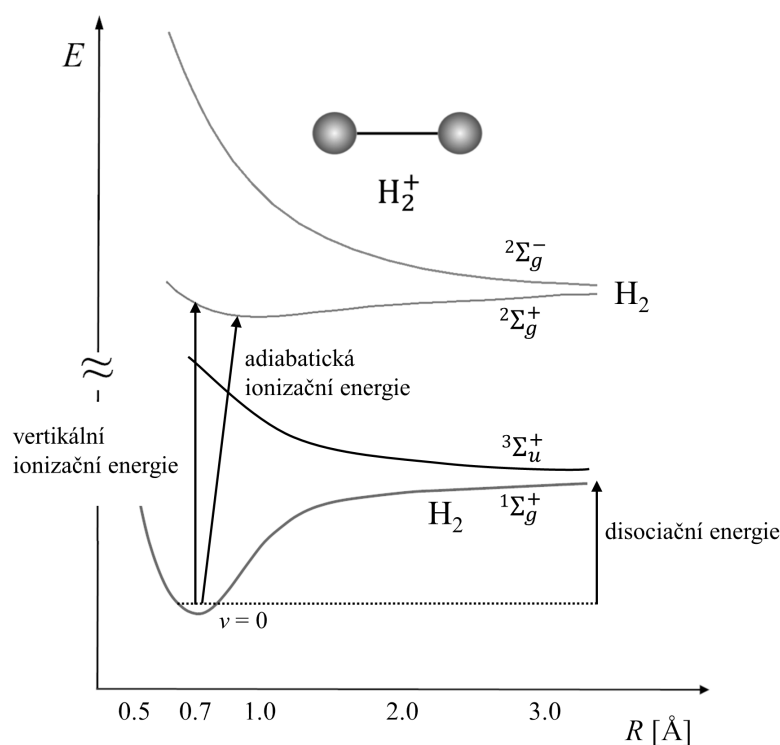
Závislost elektronové energie na souřadnicích atomových jader se pro dvouatomové molekuly nazývá **křivkou potenciální energie**, pro víceatomové molekuly potom **hyperplochou potenciální energie**. Hyperplocha potenciální energie je ústřední pojem teoretické chemie, který dává chemikovi jasnou představu o struktuře a reaktivitě molekul.

Co vyčíst z křivek potenciální energie?

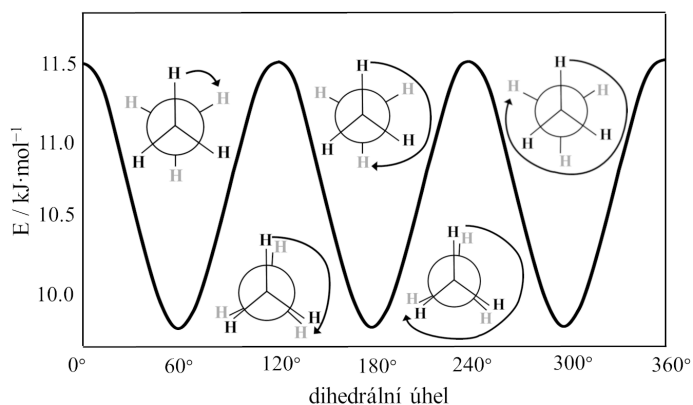
Koncept hyperplochy potenciální energie si můžeme ukázat na konkrétním příkladě nejjednodušší molekuly vodíku. Následující obrázek zobrazuje hyperplochy potenciálních energií pro H_2 a H_2^+ . Hyperplochy (nebo v tomto případě křivky) potenciální energie nám říkají, jak na sebe působí atomy či molekuly. Křivka $^1\Sigma_g^+$ zobrazuje základní elektronový stav, má minimum ve vzdálenosti 0,74 nm. Tato vzdálenost odpovídá rovnovážné geometrii molekuly H_2 . Křivka $^1\Sigma_u^+$ znázorňuje elektronově excitovaný tripletní stav a žádné minimum nemá. Energie tohoto stavu je tím nižší, čím jsou atomy vodíku dál od sebe. Z této křivky vidíme, že molekula H_2

se v tripletním stavu rozpadá. Na obrázku také vidíme křivky potenciální energie pro molekulový ion H_2^+ a jeho první excitovaný stav (tentokrát je to dubletní stav) H_2^+ . První ionizovaný stav H_2^+ má minimum pro mezijadernou vzdálenost přibližně 1,0 nm.

Na obrázku jsou také vyznačeny důležité přechody mezi jednotlivými stavy. Excitační energie je energie příslušející přechodu mezi danými elektronovými stavy. Ionizační energie je energie, kterou musíme dodat molekule, abychom z ní odštěpili elektron. Při obou typech přechodů typicky dochází ke změně geometrie excitované nebo ionizované molekuly, definujeme proto dva typy excitační a ionizační energie – **adiabatickou** a **vertikální** (v obrázku jsou ukázány jen pro ionizační energie). Adiabatická energie je **minimální** energie, kterou musíme dodat molekule, tj. odpovídá přechodu mezi nultou vibrační hladinou základního stavu a nultou vibrační hladinou excitovaného nebo ionizovaného stavu. Vertikální energie pak v souladu s Franckovým–Condonovým principem odpovídá přechodu mezi základním stavem a vibračně excitovaným stavem, který odpovídá stejné geometrii jako základní stav.

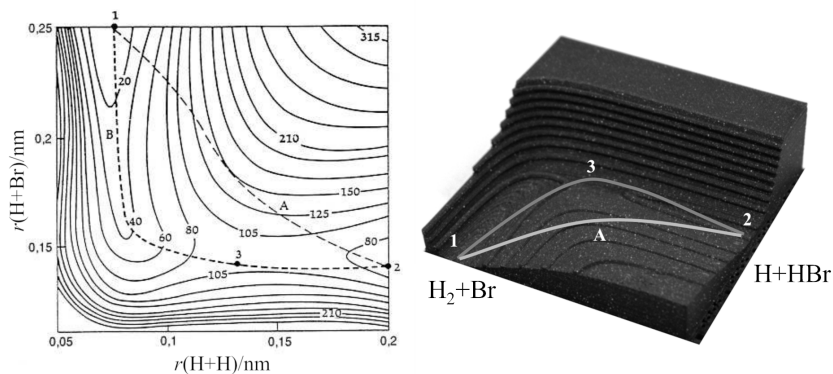


Další příklad topologie hyperplochy si vypůjčíme ze základního kurzu organické chemie, bude nás zajímat energie spojená s rotací methylové skupiny v ethanu. Nepůjde již o dvouatomovou molekulu, přesto si vystačíme s jednorozměrnou křivkou – bude nás totiž zajímat jenom průřez hyperplochou potenciální energie. Molekula ethanu obsahuje dvě methylové skupiny, když jednu skupinu otočíme, mění se potenciální energie této molekuly. Dva limitní příklady nazýváme zákrytová a střídavá konformace. Obrázek 31 ukazuje energetiku otáčení methylové skupiny, jak ji získáme z kvantově-chemických výpočtů.



Obrázek 31: Závislost potenciální energie na otočení methylových skupin v molekule ethanu

Poslední příklad nám ukáže, že pojem hyperplocha potenciální energie je důležitý také v chemické kinetice. Podívejme se na vznik bromovodíku podle následující reakce



Obrázek 32: Vrstevnicový diagram potenciální energie pro reakci $\text{Br} + \text{H}_2$ a model vytvořený na 3D tiskárně Jiřím Suchanem. Tmavě šedá křivka na modelu zobrazuje nejméně náročnou cestu od reaktantů k produktům. Sedlový bod na křivce je označen jako 3. Světle šedá křivka naproti tomu odpovídá „nejpřímější“ cestě, bod A je sedlový bod

Při této reakci se přeneseme atom vodíku k bromu, jedna chemická vazba zanikne a druhá vznikne. Elektronová energie systému o třech atomech závisí na třech souřadnicích, což již ve dvou rozměrech neznázorníme. Vybereme si proto jenom dvě souřadnice, vzdálenost mezi dvěma atomy vodíku a vzdálenost mezi atomem vodíku a atomem bromu. Závislost energie na geometrii pak znázorníme pomocí vrstevnicového diagramu (viz obrázek 32).

Údaje ve vrstevnicovém diagramu odečítáme podobně jako v mapě. Analogicky také hledáme nejméně náročnou cestu od reaktantů k produktům, tj. údolím reaktantů přes sedlo k údolím produktů (obrázek znázorňuje ještě jinou, energeticky náročnější konkurenční reakční cestu). Takovéto reakční cestě říkáme reakční koordináta. V pravé části obrázku pak vidíme energetický profil reakce podél této reakční koordináty.

Hyperplocha potenciální energie je smysluplný pojem, pouze pokud je pohyb atomových jader a elektronů nezávislý. Matematicky tuto nezávislost formulujeme tak, že celkovou vlnovou funkci zapíšeme jako součin vlnové funkce elektronů (ψ_{el}) a vlnové funkce jader (χ)

$$\psi = \chi(\mathbf{R})\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (13.11)$$

13.2.2 Bornova–Oppenheimerova aproximace: Odvození

Vyjdeme z elektronového hamiltoniánu, který popisuje elektrony pro stojící jádra v konkrétní geometrii $\mathbf{R}_i$

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{NN}} \quad (13.12)$$

Elektronový hamiltonián působí toliko na funkce souřadnic elektronů (přičemž ale tento elektronový hamiltonián je různý pro různé souřadnice jader $\mathbf{R}_i$). Vyřešme nejdříve pro každou z možných geometrií elektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}}^{(i)} = E_{\text{el}}^{(i)}\psi_{\text{el}}^{(i)} \quad (13.13)$$

Index i nám určuje elektronový stav. Znovu připomeňme, že řešením je vlnová funkce souřadnic elektronů parametricky závislá na souřadnicích jader

$$\psi_{\text{el}}^{(i)} = \psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (13.14)$$

Pod pojmem „parametrická závislost“ máme na mysli, že vlnová funkce je různá pro různé souřadnice jader, přičemž ale čtverec vlnové funkce nemá význam hustoty pravděpodobnosti nalezení jader v určité geometrii $\mathbf{R}_i$.

Sada vlastních funkcí elektronového hamiltoniánu vytváří úplný soubor funkcí a můžeme tedy každou funkci souřadnic elektronů rozvinout do báze vlastních funkcí elektronového hamiltoniánu. Můžeme to učinit i pro celkovou vlnovou funkci

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (13.15)$$

kde $\chi_i(\mathbf{R})$ jsou rozvojové koeficienty, které závisí na poloze jader. Doposud jsme se nedopustili žádné aproximace.

Dosadíme tedy vlnovou funkci $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ do Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi = E\psi$, jejíž levou stranu si dále upravíme

$$\hat{H}\psi = \sum_i (\hat{T}_{\text{N}} + \hat{H}_{\text{el}})\chi_i\psi_{\text{el}}^{(i)} = \sum_i \left(\hat{T}_{\text{N}}(\chi_i\psi_{\text{el}}^{(i)}) + \chi_i E_{\text{el}}^{(i)}\psi_{\text{el}}^{(i)} \right) \quad (13.16)$$

Nyní upravíme první člen pravé strany poslední rovnice. Výklad zjednodušíme tím, že budeme uvažovat operátor kinetické energie pouze v jednom rozměru, tj.

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2}$$

Následně se zaměříme na působení operátoru kinetické energie jader

$$\hat{T}_N \chi_i \psi_{\text{el}}^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\psi_{\text{el}}^{(i)} \frac{d^2 \chi_i}{dR^2} + 2 \frac{d\chi_i}{dR} \frac{d\psi_{\text{el}}^{(i)}}{dR} + \chi_i \frac{d^2 \psi_{\text{el}}^{(i)}}{dR^2} \right) \quad (13.17)$$

Na tomto místě se dopustíme aproximace – zanedbáme poslední dva členy z rovnice 13.17, tedy položíme

$$\hat{T}_N \chi_i \psi_{\text{el}}^{(i)} \approx -\frac{\hbar^2}{2M} \psi_{\text{el}}^{(i)} \frac{d^2 \chi_i}{dR^2} \quad (13.18)$$

Toto zanedbání je podstata Bornovy–Oppenheimerovy aproximace. Vidíme, že obecně bude platit tím lépe, čím méně se bude elektronová vlnová funkce měnit s geometrií. Můžete si všimnout, že pro rychle se pohybující jádra by Bornova–Oppenheimerova aproximace nemusela fungovat úplně dobře.

Vraťme se ještě k rovnici 13.16. Rovnici nejprve vynásobíme komplexně sdruženou elektronovou vlnovou funkcí $\psi_{\text{el}}^{(j)*}$ a následně prointegroujeme přes souřadnice elektronů $\mathbf{r}$

$$\sum_i \left(\hat{T}_N (\chi_i \psi_{\text{el}}^{(i)}) + \chi_i E_{\text{el}}^{(i)} \psi_{\text{el}}^{(i)} \right) = E \sum_i \psi_{\text{el}}^{(i)} \chi_i \quad / \cdot \psi_{\text{el}}^{(j)*} \text{ a poté } \int d\tau \quad (13.19)$$

Schrödingerova rovnice (v jednom rozměru) nabude tvaru

$$\sum_i \left(\hat{T}_N \chi_i \int \psi_{\text{el}}^{(j)*} \psi_{\text{el}}^{(i)} d\tau + \chi_i E_{\text{el}}^{(i)} \int \psi_{\text{el}}^{(j)*} \psi_{\text{el}}^{(i)} d\tau \right) = E \sum_i \int \psi_{\text{el}}^{(j)*} \psi_{\text{el}}^{(i)} \chi_i d\tau \quad (13.20)$$

Vzhledem k tomu, že elektronové vlnové funkce jsou ortonormální, rovnice se zjednoduší na

$$\sum_i \left(\hat{T}_N \chi_i \delta_{ij} + \chi_i E_{\text{el}}^{(i)} \delta_{ij} \right) = E \sum_i \delta_{ij} \chi_i \quad (13.21)$$

Kroneckerovo δ nakonec vybere pouze členy pro $i = j$

$$\left(\hat{T}_N + E_{\text{el}}^{(j)} \right) \chi_j = E \chi_j \quad (13.22)$$

Rovnice 13.22 představuje Schrödingerovu rovnici pro pohyb atomových jader. Vidíme, že jádra se pohybují v potenciálu daného elektronovou energií pro jednotlivé geometrie.

Bornova–Oppenheimerova aproximace pro časově závislou Schrödingerovu rovnici

Analogickým postupem jako pro stacionární případ se dá odvodit Bornova–Oppenheimerova aproximace i pro stavy nestacionární. Pokud nás zajímá časový vývoj stavu, například vývoj vlnového balíku po jeho vytvoření v excitovaném stavu, potřebujeme najít časově závislou vlnovou funkci $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, která splňuje rovnici

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = (\hat{T}_N + \hat{H}_{\text{el}}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (13.23)$$

V rámci BOA opět rozsekne úlohu na dvě části, nejdříve vyřešíme stacionární elektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}_{\text{el}} \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (13.24)$$

a posléze řešíme nestacionární Schrödingerovu rovnici pro pohyb atomových jader na vybraném j -tém elektronovém stavu

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = (\hat{T}_R + E_{\text{el}}) \chi(\mathbf{R}, t) \quad (13.25)$$

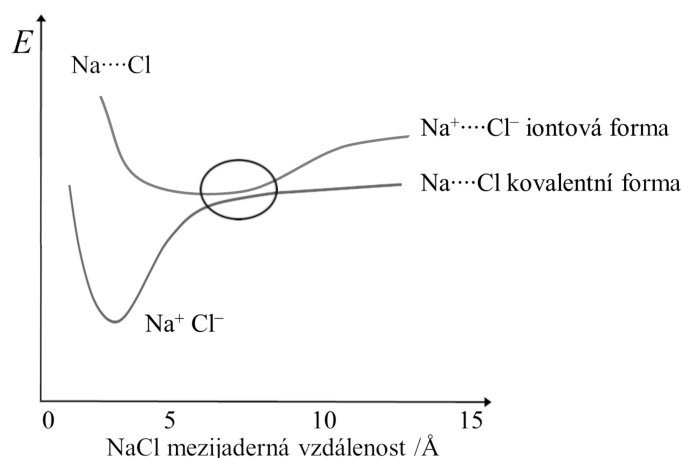
V rámci BOA je pak celková vlnová funkce dána jako

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) \quad (13.26)$$

13.2.3 Meze platnosti Bornovy–Oppenheimerovy aproximace

Není úplně těžké najít příklady, kdy Bornova–Oppenheimerova aproximace selhává. Vezměme si molekulu chloridu sodného (viz obrázek 33). NaCl je v základním stavu vázána iontovou vazbou, minimum základního stavu si tedy můžeme přibližně popsat jako Na^+Cl^- . Když od sebe oddalujeme atomy chloru a sodíku, roste energie, až dojde k rozpadu chemické vazby. Molekula se může rozpadnout dvěma způsoby, na Na^+ a Cl^- nebo na Na a Cl, přičemž jedna limita odpovídá základnímu a druhá excitovanému stavu.

Ted' uvažujme, že molekulu chloridu sodného excitujeme. Kovalentně vázaný excitovaný stav v geometrii globálního minima není stabilní a bude se proto rozpadat. Tento rozpad by se dle Bornovy–Oppenheimerovy aproximace měl odehrávat na jedné křivce potenciální energie a výsledkem by tak měly být ionty Na^+Cl^- . Ve skutečnosti vzniknou oba produkty, jak iontový, tak kovalentní. V oblasti křížení stavů se totiž elektronová vlnová funkce s mezijadernou vzdáleností dramaticky mění a druhý a třetí člen v rovnici 13.17 proto není možné zanedbat.



Obrázek 33: Ukázka selhání Bornovy–Oppenheimerovy aproximace. V kruhu je oblast křížení stavů, kde se charakter vlnové funkce dramaticky mění s mezijadernou vzdáleností

Schrödingerovu rovnici nad rámec Bornovy–Oppenheimerovy aproximace

V okamžiku selhání Bornovy–Oppenheimerovy aproximace již nemůžeme uvažovat Schrödingerovu rovnici ve tvaru 13.25 (pro časově-závislý případ) nebo 13.22 (pro případ časově nezávislý), ale musíme brát v potaz i členy, které jsme v rovnici 13.17 zanedbali. Výsledné rovnice pak mají pro časově-nezávislý případ tvar

$$\left(\hat{T}_N + E_{\text{el}}^{(j)}\right) \chi_j = E_{\text{el}}^{(j)} \chi_j + \sum_{i \neq j} \frac{\hbar^2}{2M} \left(-2f_{ji} \frac{d}{dR} + K_{ji}\right) \chi_i \quad (13.27)$$

a pro časově-závislý případ

$$i\hbar \frac{\partial \chi_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left(\hat{T}_N + E_{\text{el}}^{(j)}\right) \chi_j(\mathbf{R}, t) + \sum_{i \neq j} \frac{\hbar^2}{2M} \left(-2f_{ji} \frac{d}{dR} + K_{ji}\right) \chi_i \quad (13.28)$$

kde $f_{ji} = \int \Psi_{\text{el}}^j \frac{d}{dR} \Psi_{\text{el}}^j d\tau$ a $K_{ji} = \int \Psi_{\text{el}}^j \frac{d^2}{dR^2} \Psi_{\text{el}}^j d\tau$ (pro jednoduchost opět uvažujeme pouze jednorozměrný případ). Rovnice popisující pohyb resp. vibrace atomových jader v každém elektronovém stavu nejsou nezávislé, ale jsou propojeny pomocí operátorů f_{ij} a K_{ij} . Může tak docházet k přenosu populace mezi jednotlivými elektronovými stavy.

Dodejme ještě, že můžeme uvažovat pouze diagonální členy f_{ij} a K_{ij} (první z těchto členů je ovšem nulový). Budeme pak stále mít nezávislé rovnice pro pohyb jader na jednom každém z elektronových stavů. Mluvíme o **adiabatické aproximaci**. Ta bývá mnohdy považována za synonymum Bornovy–Oppenheimerovy aproximace, což ale není úplně přesné.

14 Pohyb atomů v molekulách: Vibrace, rotace a translace

Atomová jádra mohou obecně konat translační, vibrační nebo rotační pohyby. Translaci máme na mysli pohyb, kdy se nemění orientace molekuly v prostoru ani mezijaderné vzdálenosti v molekule, mění se pouze souřadnice těžiště. Při vibracích se naproti tomu mění mezijaderné vzdálenosti (a nemění se orientace v prostoru a poloha těžiště) a při rotaci se mění orientace molekuly v prostoru. Všechny tyto pohyby jsou kvantované.

Translační pohyb molekuly v uzavřeném prostoru jsme již popsali v kapitole věnované částici v nekonečné potenciálové jámě. V této kapitole se pak budeme věnovat vnitřním pohybům molekuly. Jde o oblast, která je tradičně doménou spektroskopie. Kvantová chemie přitom slouží jako důležitý nástroj, pomocí kterého spektroskopická data můžeme interpretovat a modelovat.

14.1 Vibrace a rotace dvouatomových molekul

V minulé kapitole jsme si ukázali Schrödingerovu rovnici pro atomová jádra v rámci Bornovy–Oppenheimerovy aproximace

$$\left(\hat{T}_N + E_{\text{el}}\right)\chi = E\chi \quad (14.1)$$

kde E_{el} je elektronová energie jako funkce souřadnic atomového jádra, χ je vlnová funkce popisující pohyb atomových jader (tedy translaci, vibraci a rotaci molekuly) a E je celková energie molekuly zahrnující energii pohybu elektronu i jader. Jelikož uvažujeme dvouatomovou molekulu, bude elektronová energie E_{el} pouze funkcí vzdálenosti dvou jader (označme je jako J a J') a tudíž nezávislá na jejich orientaci

$$E_{\text{el}} = E_{\text{el}}(|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_{J'}|) = E_{\text{el}}(r) \quad (14.2)$$

Prvním krokem při řešení Schrödingerovy rovnice pro pohyb jader je oddělení pohybu těžiště od relativního pohybu částic. Celý postup je popsán v kapitole o problému dvou částic (viz 6.2.1), kde zjistíme, jak se dostat k rovnicím

$$\hat{H}_{\text{tr}}\psi_{\text{tr}}(\mathbf{R}) = E_{\text{tr}}\psi_{\text{tr}}(\mathbf{R}) \quad (14.3)$$

$$\hat{H}_{\text{int}}\psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = E_{\text{int}}\psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (14.4)$$

Rovnice 14.3 popisuje translaci molekuly jako celku ($\mathbf{R}$ je zde poloha těžiště) a rovnice 14.4 relativní pohyb atomů v molekule, tedy vibrace nebo rotace. Translaci jsme se věnovali v kapitole 4, nyní se v dalším výkladu zaměříme na vibrace a rotace.

Rovnici 14.4 můžeme rozepsat následovně

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} + E_{\text{el}}(\mathbf{r})\right)\psi_{\text{int}} = E_{\text{int}}\psi_{\text{int}} \quad (14.5)$$

což představuje Schrödingerovu rovnici pro částici pohybující se v centrálním potenciálu. Také centrálnímu potenciálu jsme se věnovali v kapitole s problémem dvou částic 6.2.2. Ukázali jsme si, že řešení hledáme ve tvaru součinu sférické harmonické funkce a radiální vlnové funkce

$$\psi_{\text{int}}(r, \theta, \psi) = R(r)Y_l^m(\theta, \psi) \quad (14.6)$$

Takovouto vlnovou funkci můžeme dosadit do Schrödingerovy rovnice a posléze pokrátit sférickými harmonickými funkcemi, abychom dostali radiální Schrödingerovu rovnici 6.34

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + \hat{V} R = E_{\text{int}} R \quad (14.7)$$

kterou si dále zjednodušíme zavedením substituce

$$F(r) = rR(r) \quad (14.8)$$

na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} + \left[E_{\text{el}} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] F = E_{\text{int}} F \quad (14.9)$$

Jde o analogickou rovnici, jako byla radiální rovnice u atomu vodíku – jen potenciální energie je zde jiná. Rovnici 14.9 je možné zjednodušit, zavedeme-li si dvě aproximace.

- Nejprve použijeme Taylorův rozvoj do druhého řádu pro vyjádření závislosti elektronové energie na mezijaderné vzdálenosti

$$E_{\text{el}} \approx E_{\text{el}}(R_e) + \left(\frac{dE_{\text{el}}}{dr} \right)_{r=R_e} (r - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_{\text{el}}}{dr^2} \right)_{r=R_e} (r - R_e)^2 \quad (14.10)$$

kde R_e je rovnovážná mezijaderná vzdálenost molekuly. První člen určuje pouze relativní hladinu energie, a proto si můžeme zvolit $E_{\text{el}}(R_e) = 0$. Druhý člen je nulový, protože rozvíjíme elektronovou energii v minimu (pro $r = R_e$) a teprve třetí člen bude nenulový. Zavedeme-li si substituce

$$k = \left(\frac{d^2 E_{\text{el}}}{dr^2} \right)_{r=R_e} \quad (14.11)$$

$$x = r - R_e$$

můžeme Taylorův rozvoj energie přepsat do tvaru

$$E_{\text{el}} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_{\text{el}}}{dr^2} \right)_{r=R_e} (r - R_e)^2 = \frac{1}{2} k x^2 \quad (14.12)$$

Vidíme tedy, že jsme složitý mezimolekulový potenciál nahradili parabolou. Aproximujeme chemickou vazbu **modelem harmonického oscilátoru**.

- Dále uděláme Taylorův rozvoj ještě pro druhý člen (odpovídající rotaci). V závorce rovnice 14.9 máme člen $\frac{1}{r^2}$, pro který můžeme psát

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{(x + R_e)^2} = \frac{1}{R_e^2} \frac{1}{\left(\frac{x}{R_e} + 1 \right)^2} = \frac{1}{R_e^2} \left(1 - \frac{2}{R_e} x + \frac{3}{R_e^2} x^2 + \dots \right) \quad (14.13)$$

ze kterého budeme v tomto případě uvažovat pouze nultý člen rozvoje v x

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{1}{R_e^2} \quad (14.14)$$

To se může zdát jako dosti drastická aproximace. Fyzikálně to znamená, že během rotačního pohybu máme fixní vzdálenosti jader a tudíž zanedbáváme vliv vibrace. Mluvíme o **aproximaci tuhého rotoru**. Uvažujeme-li tyto dvě aproximace, rovnice 14.9 přejde na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} + \left[\frac{1}{2} k x^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right] F = E_{\text{int}} F \quad (14.15)$$

a po změně pořadí členů na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} + \frac{1}{2} k x^2 F = \left[E_{\text{int}} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right] F \quad (14.16)$$

Poslední rovnice je rovnicí pro jednodimenzionální harmonický oscilátor. Přepíšme si ji ještě zavedením

$$E' = E_{\text{int}} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (14.17)$$

na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} + \frac{1}{2} k x^2 F = E' F \quad (14.18)$$

Energii harmonického oscilátoru známe a můžeme tedy dále psát

$$E' = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (14.19)$$

kde

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (14.20)$$

Při uvažování těchto vztahů dostaneme konečný vztah pro vnitřní energii molekuly, tedy

$$E_{\text{int}} \approx \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_e^2} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (14.21)$$

Dva členy v poslední rovnici zastupují harmonický oscilátor (vibrace) a tuhý rotor (rotation).

Poznamenejme, že ve spektroskopické komunitě se obvykle kvantové číslo l označuje písmenem J a rotační energie se zapisuje pomocí rotační konstanty B udávané v jednotkách vlnočtů

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J+1) \quad (14.22)$$

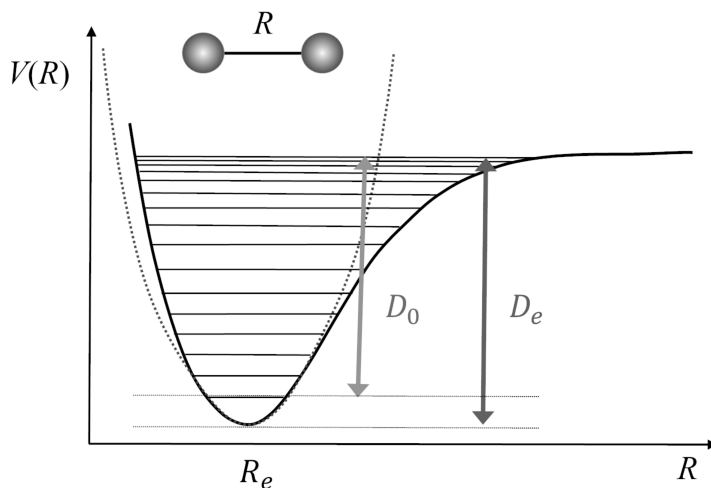
kde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_0^2} \quad (14.23)$$

Aproximace harmonického oscilátoru a tuhého rotoru má svá omezení. Harmonický oscilátor nepopisuje disociaci molekuly a má ekvidistantní vibrační hladiny, kdežto z experimentálních vibračních spekter víme, že tomu tak u skutečných molekul není. Místo harmonického oscilátoru je možné použít třeba oscilátoru Morseova

$$E_{\text{el}} = D_e \left[1 - e^{a(r-R_e)} \right]^2 \quad (14.24)$$

který už uvažuje disociaci vazby (disociační energie je D_e a parametr a se vztahuje k šířce potenciálu, $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$). Pokud bychom chtěli vibrace a rotace popsat ještě přesněji, bylo by třeba uvažovat Coriolisovy interakce, tedy skutečnost, že vibrační a rotační pohyb není nezávislý.



Obrázek 34: Potenciál Morseho oscilátoru jako funkce vazebné délky R . Energetická nula je zvolena tak, aby odpovídala minimu potenciálu. Tečkovaná křivka ukazuje harmonický oscilátor, který je dobrou aproximací Morseho oscilátoru v oblasti minima. D_0 a D_e jsou disociační energie vůči nulté vibrační hladině a vůči minimu potenciálu

14.2 Vibrační a rotační spektroskopie

Přechody mezi vibračními a rotačními hladinami jsou využívány v různých spektroskopických technikách. Infračervená (IR) spektroskopie studuje absorpci elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek řádově jednotek až stovek mikrometrů, což odpovídá právě přechodům mezi vibračními hladinami (viz příklad 10), mikrovlnná spektroskopie naproti tomu studuje absorpci v oblasti vlnových délek milimetrových a větších, což odpovídá rotačním přechodům molekul. Je přitom možné stejné energetické hladiny využít i v jiném uspořádání než v absorpčním experimentu, například pomocí tzv. neelastického (Ramanova) rozptylu. My se na tomto místě pouze stručně zmíníme o absorpčních spektroskopiích.

Z pohledu spektroskopie potřebujeme znát energetické hladiny, které jsou pro dvouatomové molekuly dány vztahem 14.21. Existence dvou hladin a splnění rezonanční podmínky

$$E_f - E_i = h\nu \quad (14.25)$$

ještě ale negarantuje, že k absorpci záření skutečně dojde. Potřebujeme vypočítat také pravděpodobnost přechodu mezi nimi. Zatímco energetické rozdíly určují pozici spektrálního píku, pravděpodobnost přechodu určuje jeho výšku. Z časově závislé poruchové teorie (kterou se zde nezabýváme) vyplývá, že pravděpodobnost světlem iniciovaného přechodu mezi dvěma stavy je úměrná druhé mocnině absolutní hodnoty integrálu

$$\mu_{if} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (14.26)$$

kde ψ_i je vlnová funkce molekuly před absorpcí záření, ψ_f^* je vlnová funkce molekuly po absorpci a $\hat{\mu}$ je operátor dipólového momentu. Uvedené vlnové funkce závisí na souřadnicích odpovídajících danému pohybu, takže v případě IR spektroskopie jde o vibrační vlnové funkce závislé na mezijaderné vzdálenosti r . Na mezijaderné vzdálenosti závisí také operátor dipólového momentu $\hat{\mu}$ (molekula bude mít pro každou geometrii jiný dipólový moment). Veličinu μ_{if} nazýváme tranzitním dipólovým momentem a setkáme se s ní v tomto kurzu ještě jednou, v kapitole o elektronově excitovaných stavech. Analýza tranzitního dipólového momentu vede k tzv. **výběrovým pravidlům**, které nám říkají, které přechody jsou „povolené“ a které „zakázané“.

Podívejme se na přechody mezi vibračními stavy dvouatomové molekuly. Vlnovou funkci počátečního stavu ψ_i a vlnovou funkci stavu excitovaného ψ_f známe z řešení problému harmonického oscilátoru. Dipólový moment molekuly závisí na mezijaderné vzdálenosti r . Můžeme jej přitom rozvinout do Taylorovy řady (zde pro 1D případ)

$$\mu(x) = \mu(R_e) + \frac{d\mu}{dx}x + \frac{1}{2} \frac{d^2\mu}{dx^2}x^2 + \dots \quad (14.27)$$

z čehož pro tranzitní dipólový moment získáváme vztah

$$\mu_{if}(x) = \mu(R_e) \int \psi_f^* \psi_i d\tau + \frac{d\mu}{dx} \int \psi_f^* x \psi_i d\tau + \frac{1}{2} \frac{d^2\mu}{dx^2} \int \psi_f^* x^2 \psi_i d\tau + \dots \quad (14.28)$$

První člen je nulový, neboť vlastní funkce harmonického oscilátoru jsou ortogonální. Soustředíme se teď na člen druhý (vyšší členy, včetně kvadratického, budeme zanedbávat). Abychom v experimentu pozorovali přechod mezi vibračními stavy, musí být tranzitní dipólový moment nenulový a musí tedy platit

$$\frac{d\mu}{dx} \neq 0 \quad (14.29)$$

a

$$\int \psi_f^* x \psi_i d\tau \neq 0 \quad (14.30)$$

Při vibraci se tak musí měnit dipólový moment molekuly a zároveň musí být integrál 14.30 nenulový. Ve vibrační spektroskopii tak neuvídíme homonukleární molekuly, jejichž dipólový moment je roven nule pro všechny geometrie, zato například HCl bude mít v IR spektru velmi vysokou intenzitu. Analýza integrálu 14.30 pak ukazuje, že k přechodům dojde pouze pokud se vibrační kvantové číslo změní o jedničku, tj. příslušné výběrové pravidlo má tvar

$$\Delta n = \pm 1 \quad (14.31)$$

V IR spektru tak pro jednu vibraci vidíme pouze jeden pík.

Podobně pro rotační přechody můžeme odvodit, že k přechodům mezi rotačními stavy dojde pouze pokud se kvantové číslo J změní o jedničku a zároveň bude mít molekula nenulový dipólový moment. Ve spektru potom vidíme ekvidistantně vzdálené píky, vzdálenost je přesně $2B$

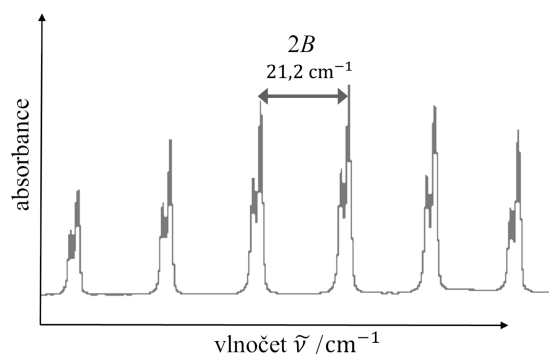
$$E_{J_1} - E_{J_0} = hcBJ_1(J_1 + 1) - hcBJ_0(J_0 + 1) = hcB \cdot 1(1 + 1) - hcB \cdot 0(0 + 1) = 2hcB \quad (14.32)$$

a tedy

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B \quad (14.33)$$

Příklad 20

Zadání: Délky vazeb jsou určovány ze spektroskopických měření, která jsou velice přesná. Rotační spektrum molekuly HCl je v následujícím obrázku.



Z rotačního spektra HCl víme, že vzdálenost mezi dvěma píky je $2B$, v našem případě je přesně změřeno, že $B = 10,59342 \text{ cm}^{-1}$. Hmotnosti ^1H a ^{35}Cl jsou 1,0078250 a 34,9688527 a.u. Odvoďte délku vazby v molekule HCl.

Řešení: Pro rotační konstantu B platí

$$B = \frac{h}{8\pi^2\mu cr_0^2}$$

kde μ je redukovaná hmotnost. Hodnota μ je

$$\mu = \frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{H}}}{m_{\text{Cl}}+m_{\text{H}}} = \frac{1,0078 \cdot 34,9688}{1,0078 + 34,9688} = 0,9801u = 1,6274 \cdot 10^{-27}\text{kg}$$

Potom délka vazby v HCl je

$$r_0 = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu cB}} = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Zákazy se i v životě běžně porušují a není proto divu, že občas vidíme ve spektroskopii i přechody zakázané. Výběrová pravidla jsou podmíněna použitými aproximacemi, v našem případě harmonickým chováním vazby. Pokud bychom například Taylorův rozvoj 14.10 ukončili až po čtvrtém členu, byly by povoleny i vibrační přechody ($\Delta n = \pm 2$). Těmto přechodům se říká vyšší harmonické tóny (angl. *overtones*) a běžně je ve spektrech můžeme najít, i když s nižší intenzitou.

Rotační spektroskopie: Základní nástroj astrochemie

O vesmíru a jeho chemii se jen těžko poučujeme přímým odběrem vzorků. Jsme odkázáni na světlo a spektroskopii. Hmota ve Vesmíru září v nejrůznějších spektrálních oblastech, ale astrochemikové mají nejraději záření mikrovlnné. To totiž snadno prochází atmosférou Země a k jeho detekci není třeba náročného vynášení přístrojů na oběžnou dráhu. Zároveň pomocí mikrovlnných spekter můžeme molekuly jasně identifikovat. Bohužel i zde narážíme na omezení. Například molekulu vodíku, ve vesmíru jednu z nejběžnějších molekul, nejsme kvůli výběrovým pravidlům schopni pomocí mikrovlnné spektroskopie identifikovat, molekula vodíku má totiž nulový dipólový moment. Podobně nevidíme methan CH_4 . Zde si ovšem umíme poradit, izotopolog methanu CH_3D již nenulový dipólový moment má.

Při kvantově-chemických výpočtech s použitím běžně dostupných programových balíků není obtížné získat parametry vibračních a rotačních spekter v rámci modelu tuhý rotor–harmonický oscilátor. Výpočty uvažující anharmonické korekce a vazbu mezi vibračním a rotačním pohybem jsou již poněkud komplikovanější a vyžadují jistou zkušenost.

14.3 Vibrace a rotace víceatomových molekul

Molekula o N atomech je popsána celkem $3N$ kartézskými souřadnicemi ($x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$). Z toho na pohyb těžiště potřebujeme tři souřadnice, na popis orientace molekuly v prostoru další tři (u lineárních molekul dvě souřadnice) a zbývá nám tak $3N - 6$ vnitřních souřadnic ($3N - 5$ pro lineární molekuly) popisujících vibraci molekuly. Ve vibračních spektrech bychom tak měli vidět $3N - 6$ píků (pokud tedy např. ze symetrických důvodů nedojde k degeneraci hladin). Výpočet vibračních frekvencí pro tyto pohyby je v harmonické aproximaci jen o něco obtížnější než pro dvouatomové molekuly.

Potenciální energii v okolí minima můžeme v kartézských souřadnicích zapsat opět ve formě Taylorova rozvoje do druhého řádu

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N H_{ij} x_i x_j \quad (14.34)$$

kde matici druhých derivací elektronové energie $\mathbb{H}$ s maticovými elementy

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (14.35)$$

nazýváme Hessova matice či hessián.

Ukazuje se, že lze najít soustavu souřadnic, ve které bude tato matice diagonální. Navíc derivace podél tří těchto nových souřadnic odpovídající translaci a tří souřadnic odpovídajících rotaci bude nulová. Pokud tedy přejdeme od kartézských souřadnic k těmto tzv. **normálním módům** $x_1, y_1, z_1 \dots x_N, y_N, z_N \rightarrow q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$, budou pro různá i a j smíšené druhé derivace nulové, $\frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial q_i \partial q_j} = 0$. Potenciální energii v harmonické aproximaci pak můžeme psát ve tvaru

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial q_i^2} q_i^2 \quad (14.36)$$

Zároveň se transformací do normálních módů nezmění operátor kinetické energie (obvykle ovšem transformaci volíme tak, že hmotnost spojená s daným vibračním pohybem je jednotková). Vibrační hamiltonián v normálních módech má pak tvar

$$\hat{H}_{\text{vibr}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial q_i^2} q_i^2 = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{h}_i(q_i) \quad (14.37)$$

kde jsme zjistili, že hamiltonián můžeme zapsat jako součet hamiltoniánů pro jednotlivé normální módy

$$\hat{h}_i(q_i) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial q_i^2} q_i^2 \quad (14.38)$$

Schrödingerovu rovnici teď můžeme řešit známým trikem separace proměnných, tj. dostaneme $3N - 6$ Schrödingerových „rovníček“ pro jednotlivé vibrace

$$\hat{h}_i \psi_i(q_i) = E_{\text{vibr},i} \psi_i(q_i) \quad (14.39)$$

Každá z těchto rovnic ale představuje Schrödingerovu rovnici pro harmonický oscilátor, takže můžeme rovnou psát

$$E_{\text{vibr},i} = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_i \quad (14.40)$$

kde frekvenci i -té vibrace získáme jako

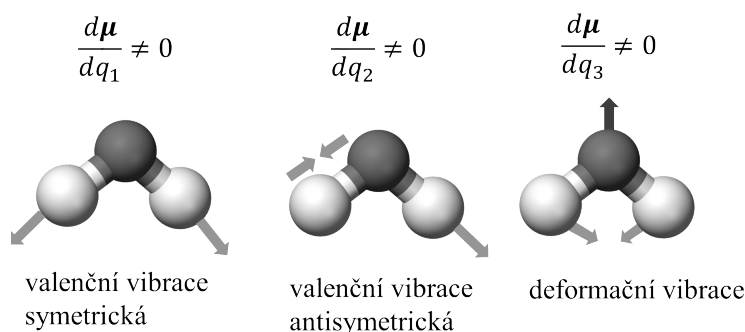
$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial q_i^2} \frac{1}{m}} \quad (14.41)$$

Celková energie je pak dána součtem energií jednotlivých módů. V IR spektru polyatomické molekuly bychom pak měli vidět $3N - 6$ píků, pokud jsou ovšem příslušné přechody povoleny.

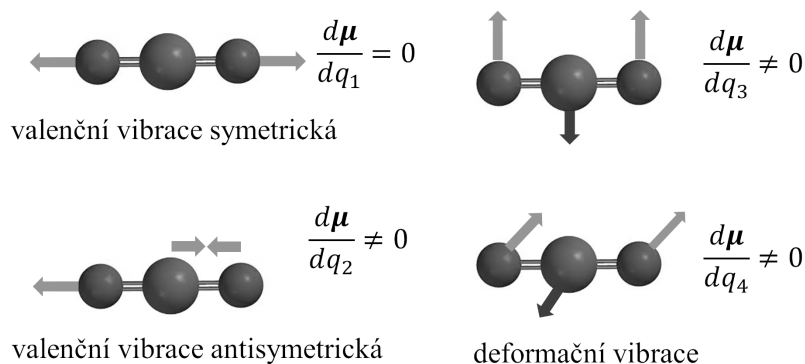
Vibrační přechody ve vodě a v oxidu uhličitém

H₂O má 3 atomy, což odpovídá $3 \cdot 3 - 6 = 3$ normálním módům. Tyto vibrace jsou graficky znázorněny na následujícím obrázku. Každý obrázek ukazuje jednu normální vibraci, šipky pak ukazují výchylky atomů (jejich délka je značně přehnaná vzhledem ke skutečným výchylkám). Molekula H₂O má permantní dipólový moment a vidíme, že se ve všech případech při vibračním pohybu mění. Všechny

tři módy jsou proto aktivní v IR spektru. Vibrace v tomto případě spektroskopici nazývají jako valenční, pokud se natahuje a zkracuje vazba, nebo deformační, pokud dochází ke změnám ve vazebných úhlech. (Názvů pro vibrace víceatomových molekul je celá řada, např. nůžková, kroutivá, kývavá nebo kolébavá).



Molekula CO_2 je lineární, tj. počet vibračních módů je $3 \cdot 3 - 5 = 4$. Vibrace jsou znázorněné na následujícím obrázku. Molekula CO_2 oproti molekule H_2O nemá permanentní dipólový moment, při symetrické valenční vibraci tak ke změně dipólu nedochází a tato vibrace v IR spektru viditelná není. Při antisymetrické valenční i při deformační vibraci ale v molekule dipólový moment vzniká, proto budou tyto módy v IR spektru viditelné. Můžeme si také všimnout, že obě deformační vibrace odpovídají stejnému pohybu, jen v jiné rovině. Těmto dvěma vibracím musí odpovídat stejná energie, ve spektru tak uvidíme jen jeden pík, který je dvakrát degenerovaný.



Vibrační módy můžeme získat z kvantově chemických programů. Kromě vlnočtů (*Frequencies*) vypisují programy i symetrii jednotlivých módů (viz kapitola 23), redukovanou hmotnost (*Red. masses*), intenzitu jednotlivých pohybů v infračervené (*IR Inten*) spektroskopii. Dále je uveden vektor posunu jednotlivých atomů v molekule pro daný pohyb v kartézských souřadnicích (tj. normální souřadnice daného vibračního pohybu. Pro molekulu vody vypadá výstup z programu Gaussian například takto

				1		2		3		
				A'		A'		A'		
Frequencies	--			1713.1015		3727.0793		3849.1471		
Red. masses	--			1.0825		1.0453		1.0810		
Frc consts	--			1.8717		8.5556		9.4365		
IR Inten	--			75.7882		1.6934		19.3852		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.43	0.56	0.00	-0.58	0.40	0.00	0.55	-0.44	0.00
2	1	-0.43	0.56	0.00	0.58	0.40	0.00	0.55	0.44	0.00
3	8	0.00	-0.07	0.00	0.00	-0.05	0.00	-0.07	0.00	0.00

Analýza energetických stavů pro rotační stavy víceatomových molekul je (podobně jako pro stavy vibrační) poněkud složitější než pro případ dvouatomových molekul. Víceatomová molekula může rotovat s nenulovým momentem setrvačnosti podle více os a její rotační vlastnosti tak charakterizuje tenzor momentu setrvačnosti, kdy například pro složku I_{xx} platí

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (14.42)$$

či pro složku I_{xy}

$$I_{xy} = - \sum_{i=1}^N m_i y_i x_i \quad (14.43)$$

a analogicky pro zbylých sedm složek. Všechny tyto složky vytváří matici

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (14.44)$$

Přesný tvar této matice závisí na orientaci souřadné soustavy v prostoru. Ta se dá nastavit tak, aby matice $\mathbb{I}$ byla diagonální

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (14.45)$$

z čehož je vidět, že rotující molekulu v zásadě charakterizují tři hodnoty momentu setrvačnosti, I_a , I_b a I_c . Hodnoty těchto momentů setrvačnosti můžeme získat z kvantově chemických programů. Ve výstupu bychom hledali pod pojmem *Moments of inertia* vlastní hodnoty (*Eigenvalues*). Pro molekulu vody výstup vypadá následovně

Principal axes and moments of inertia in atomic units:										
				1		2		3		
Eigenvalues	--			2.29147		4.17512		6.46659		
X				1.00000		0.00000		0.00000		

Y	0.00000	1.00000	0.00000
Z	0.00000	0.00000	1.00000

This molecule is an asymmetric top.

Podle hodnot těchto momentů setrvačnosti pak získáváme různé vztahy pro rotační energie. Nejjednodušší je situace v případě, kdy $I_a = I_b = I_c$, jedná se o tzv. sférický nebo kulový setrvačnick (*spherical top*). Typ setrvačnicku nám také kvantově mechanické programy vypisují (viz *This molecule is an asymmetric top* výše, vidíme, že molekula vody je nesymetrický setrvačnick). Molekulu charakterizuje jenom jedna hodnota momentu setrvačnosti a pro energii rotačních stavů užijeme stejný vztah jako v případě lineární molekuly, byť stupně degenerace se mohou lišit. Pro ostatní případy jsou již výrazy pro energii složitější a čtenáře dále odkazujeme na specializované texty věnované spektroskopii.

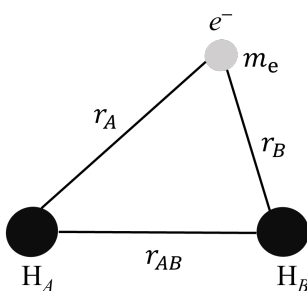
15 Elektronová struktura molekul

Ústředním úkolem kvantové chemie po zavedení Bornovy–Oppenheimerovy aproximace je výpočet elektronové energie molekul

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R})\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (15.1)$$

kde elektronová energie závisí na konkrétní geometrii molekuly, tj. na souřadnicích atomových jader $\mathbf{R}$. V této kapitole probereme řešení rovnice 15.1 pro dvouatomové molekuly. Začneme přitom nejjednodušší molekulou, totiž iontem molekuly vodíku H_2^+ .

15.1 Jednoelektronové molekuly: Ion molekuly vodíku



Obrázek 35: Souřadnice použité v hamiltoniánu iontu molekuly vodíku

Ion molekuly vodíku je tvořen dvěma jádry (konkrétně protony), označme si je jako jádra A a B , a jedním elektronem, viz obrázek 35. Pro takovýto útvar nám není zatěžko napsat elektronový hamiltonián

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right) \quad (15.2)$$

kde

$$\Delta_e = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \quad (15.3)$$

je Laplaceův operátor v souřadnicích elektronu x_e, y_e, z_e . r_A je vzdálenost elektronu k jádru A a r_B je vzdálenost elektronu k jádru B .¹⁰ Nadále bude poněkud pohodlnější pracovat v soustavě atomových jednotek, ve kterých položíme $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

Atomové jednotky

Atomové jednotky se v kvantové chemii používají velice často, protože velmi zjednodušují zápis molekulového hamiltoniánu. Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, jsou zvoleny pomocí vztahů $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Ze znalosti hodnoty těchto konstant v soustavě SI (viz tabulka níže) můžeme nalézt převodní vztahy pro další veličiny.

¹⁰V elektronovém hamiltoniánu může, ale nemusí, být přidán člen popisující coulombovské odpuzování mezi jádry $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_{AB}}$. Z pohledu elektronové vlnové funkce tento člen představuje konstantu. Zde mezijadernou repulzi vynecháváme.

veličina	symbol	a.u.	hodnota v SI jednotkách
elementární náboj	e	1	$1,602176565(35) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
hmotnost elektronu	m_e	1	$9,10938291(40) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
akce	$\hbar$	1	$1,054571726(47) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
elektrická konstanta	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	1	$8,9875517873681 \cdot 10^9 \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2}$

Fyzikální veličiny v systému atomových jednotek získáme následujícím způsobem

veličina	definice	fyzikální význam	hodnota v SI jednotkách
délka	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_e e^2}$	Bohrův poloměr	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
energie	$E = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	dvojnásobek ionizačního potenciálu atomu vodíku	$4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
čas	$t_0 = \frac{\hbar}{E}$	čas, který potřebuje elektron na prvním Bohrově poloměru, aby jedenkrát oběhl kolem jádra	$2,4188 \cdot 10^{-17} \text{ s}$

Atomové jednotky máme v kvantové chemii v oblibě, neboť se zbavíme řady nepotřebných konstant v našich rovnicích (podívejte se třeba na hamiltonián 15.4). Číselné hodnoty například délek či energií navíc vychází v pěkných číslech. Například atom vodíku v základním stavu se v průměru pohybuje 1 a.u. od jádra a jeho energie je $-0,5$ a.u.

Hamiltonián má v atomových jednotkách tvar

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\Delta_e - \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (15.4)$$

Elektronovou Schrödingerovu rovnici s tímto hamiltoniánem je možné řešit analyticky. Nás ale bude zajímat řešení přibližné, které budeme moci využít i pro složitější molekuly. Můžeme se docela dobře odrazit od naší znalosti elektronové struktury atomů. Kdybychom měli v blízkosti elektronu pouze jádro A , pak bychom řešení znali – vlnová funkce by byla dána atomovým orbitalem vodíku $1s_A$. Stejně tak kdyby se elektron pohyboval v blízkosti jádra B a jádro A se v okolí vůbec nevyskytovalo, pak by přesným řešením byl orbital $1s_B$. Připomeňme, že atomové orbitály $1s_A$ a $1s_B$ jsou matematickými funkcemi souřadnic elektronů, konkrétně (v atomových jednotkách)

$$\begin{aligned} 1s_A &= k^{\frac{3}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-kr_A} \\ 1s_B &= k^{\frac{3}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-kr_B} \end{aligned} \quad (15.5)$$

kde pro jádro vodíku o nábojovém čísle $Z = 1$ je $k = 1$ (pro elektron v poli jádra He^+ je pak $k = 2$ atd.). Pokud jsou obě jádra hodně daleko od sebe, je přesné řešení dáno jako

$$\phi = c_A 1s_A + c_B 1s_B \quad (15.6)$$

Pokud se totiž elektron nachází v blízkosti jádra A , je hodnota vlnové funkce $1s_B$ pro velké vzdálenosti r_{AB} zanedbatelná a tento elektron je v zásadě popsán orbitalem $1s_A$, tj. chová se jako elektron atomu A . Nebo se elektron nachází v blízkosti jádra B a chová se jako elektron atomu B . My budeme předpokládat, že tuto formu vlnové funkce můžeme použít pro všechny mezijaderné vzdálenosti. Výraz 15.6 představuje zkusemou vlnovou funkci ve smyslu variačního principu – tato funkce je závislá na rozvojových koeficientech c_A a c_B , které musíme určit minimalizací funkcionálu energie.¹¹

Tento tvar vlnové funkce je zárodkem metody označované zkratkou MO-LCAO (z angl. *Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals*). Hledáme vlnovou funkci jednoho elektronu pohybujícího se v molekule (hledáme tzv. **molekulový orbital**) ve formě **lineární kombinace atomových orbitalů**. To je klasický příklad lineárního funkcionálu, který vede k sekulárním rovnicím, se kterými jsme se již setkali v kapitole 9.1.2

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - ES_{AA}) + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) &= 0 \\ c_A(H_{BA} - ES_{BA}) + c_B(H_{BB} - ES_{BB}) &= 0 \end{aligned} \quad (15.7)$$

Coulombovský integrál H_{AA} a H_{BB} , rezonanční integrál H_{AB} a překryvový integrál S_{AB} mají v našem případě tvar

$$\begin{aligned} H_{AA} = H_{BB} &= \frac{1}{2}k^2 - k - \frac{1}{r_{AB}} - e^{-2kr_{AB}} \left(k + \frac{1}{r_{AB}} \right) \\ H_{AB} &= -\frac{1}{2}kS_{AB} - k(2-k)(1+k r_{AB})e^{-kr_{AB}} \\ S_{AB} &= e^{-kr_{AB}} \left(1 + k r_{AB} + \frac{1}{3}k^2 r_{AB}^2 \right) \end{aligned} \quad (15.8)$$

Netriviální řešení sekulárních rovnic získáme pouze pro nulový sekulární determinant

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (15.9)$$

což vede ke dvěma možným hodnotám energie (uvažme přitom, že hodnota rezonančního integrálu H_{AB} je záporná)

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \\ E_2 &= \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \end{aligned} \quad (15.10)$$

Jestliže dosadíme energii E_1 zpět do sekulárních rovnic v kapitole 9.1.2, získáme vztah (vyzkoušejte!)

¹¹ Jako variační parametr můžeme použít také parametr k . Ten je spojen s nábojovým číslem. Je jasné, že pro disociovanou strukturu s velkou mezijadernou vzdáleností r_{AB} bude optimální hodnota $k = 1$ a popisujeme dva atomy vodíku. Pokud ale obě jádra přiblížíme na velmi malou vzdálenost, vlnová funkce se bude blížit orbitalu $1s$ iontu atomu helia, a tedy $k = 2$.

$$c_A = c_B \quad (15.11)$$

Pokud do sekulárních rovnic dosadíme za energii hodnotu E_2 , získáme vztah

$$c_A = -c_B \quad (15.12)$$

Hodnoty rozvojových koeficientů se tak v absolutní hodnotě musí rovnat, liší se pouze jejich znaménko. Tento výsledek jsme ani nemuseli počítat z variačního principu, neboť to plyne přímo ze symetrie problému.

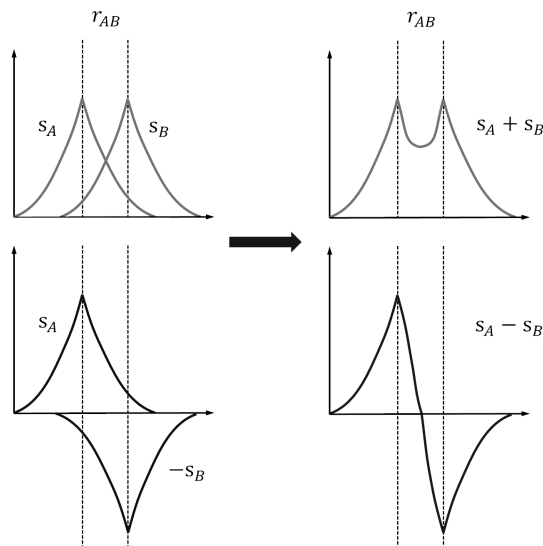
Máme tak dvojí řešení. Pro základní stav s energií E_1 je řešením molekulový orbital, který je součtem atomových orbitalů

$$\phi_1 = c_A(1s_A + 1s_B) \quad (15.13)$$

Mluvíme o tzv. **vazebném orbitalu**. Pro excitovaný stav s energií E_2 je řešením Schrödingerovy rovnice rozdíl atomových orbitalů

$$\phi_2 = c_A(1s_A - 1s_B) \quad (15.14)$$

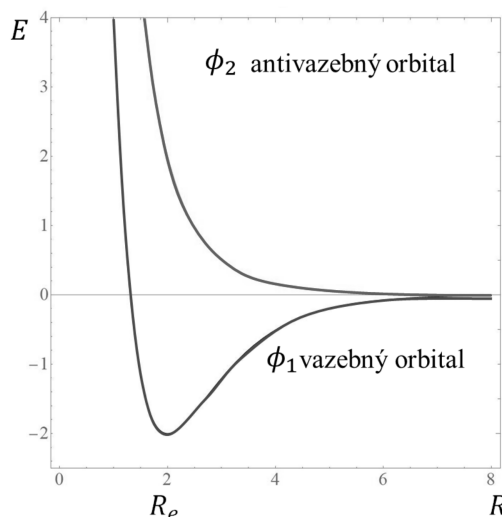
Zde mluvíme o **antivazebném orbitalu**. Obrázek 36 vysvětluje toto označení. Ve vazebném orbitalu je maximum elektronové hustoty soustředěno do oblasti mezi atomovými jádry. Takovéto uspořádání podporuje přibližování atomových jader. Na druhou stranu v antivazebném orbitalu elektrony mezi jádry příliš nejsou a obě jádra se tak od sebe odpuzují.¹²



Obrázek 36: Vazebný a antivazebný orbital iontu molekuly vodíku

¹²Obrázek by mohl vzbuzovat dojem, že hnací silou chemické vazby je elektrostatické stínění odpuzivé interakce mezi jádry. To je ale přinejmenším nepřesné. Hlavním tahounem poklesu energie při vzniku vazby je pokles kinetické energie elektronů.

Z rovnice 15.8 můžeme do grafu vynést energie E_1 a E_2 v závislosti na mezijaderné vzdálenosti r_{AB} . Přidáme-li ještě mezijadernou repulzi $\frac{1}{r_{AB}}$, získáme potenciálové křivky zobrazené na obrázku 37.



Obrázek 37: Potenciálové křivky dvou nejnižších stavů iontu molekuly vodíku

Pro úplnost zbývá doplnit, že konkrétní hodnotu rozvojového koeficientu c_A získáme z normalizačních podmínek

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\phi_1|^2 d\tau = c_A^2 \int (1s_A^2 + 1s_B^2 + 21s_A 1s_B) d\tau = c_A^2 (2 + 2S_{AB}) \\ 1 &= \int |\phi_2|^2 d\tau = c_A^2 \int (1s_A^2 + 1s_B^2 - 21s_A 1s_B) d\tau = c_A^2 (2 - 2S_{AB}) \end{aligned} \quad (15.15)$$

a prostorová část vlnové funkce tak má tvar

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1s_A + 1s_B}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} \\ \phi_2 &= \frac{1s_A - 1s_B}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} \end{aligned} \quad (15.16)$$

15.1.1 Molekulové orbitály excitovaných stavů

Výpočet elektronové energie iontu molekuly vodíku představený v minulé kapitole je pouze velmi přibližný. Jak bychom jej mohli vylepšit? Jednou z možností by bylo považovat k v 15.5 za variační parametr. To je ale matematicky poněkud obtížnější úkol, neměli bychom pak již lineární funkcionál. Jinou, fyzikálně dobře motivovanou, možností je rozvinout molekulové orbitály do rozsáhlejší množiny atomových orbitalů, například uvažovat elektron pohybující se ne pouze v základním stavu atomu vodíku, ale i v jeho stavech excitovaných. Mohli bychom například psát

$$\begin{aligned}\phi = & c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2(p_1)_A + \\ & + c_6 2(p_1)_B + c_7 2(p_0)_A + c_8 2(p_0)_B + c_9 2(p_{-1})_A + c_{10} 2(p_{-1})_B\end{aligned}\quad (15.17)$$

Takovýto rozvoj zvýší flexibilitu vlnové funkce. Důležité je především přidání orbitalů typu p – ty umožňují posílit pravděpodobnost nalezení elektronu v určitém směru, neboli umožní „polarizaci“ vlnové funkce (proto mluvíme o polarizačních báзовých funkcích, viz také kapitola 11.2).

Sekulární rovnice nyní již představují soustavu deseti rovnic pro deset neznámých rozvojových koeficientů. Pořád ale jde o soustavu lineárních rovnic, které jsou snadno řešitelné. Na místo dvou stavů ale nyní získáme stavů deset. V základním stavu získáme řešením funkci, jejímž dominantním členem bude součet $1s_A + 1s_B$, ale v určité malé míře budou k řešení přispívat i orbitály $2s_A$, $(2p_0)_A$, $2s_B$ či $(2p_0)_B$. V excitovaných stavech se začnou výrazněji uplatňovat i vyšší atomové orbitály. Při kombinování atomových orbitalů do orbitalů molekulových budou platit následující pravidla.

- V jednom molekulovém orbitalu se budou výrazněji uplatňovat pouze atomové orbitály o podobné energii. To vyplývá jednak z matematiky celého problému, jednak i ze selského rozumu. Jestliže se elektron v atomu A pohybuje s určitou energií, nemůžeme asi čekat, že se v blízkosti atomu B jeho energie závratně změní.
- Kombinují se toliko atomové orbitály o stejné symetrii vůči prvkům symetrie dané molekuly (viz kapitola 23). Nebude se tak kombinovat orbital $1s_A$ s orbitalem $(2p_1)_B$, neboť tyto orbitály mají nulový překryv. Díky tomu můžeme řešit zvlášť sekulární problém pro σ a π elektrony

$$\begin{aligned}1\sigma &= c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2(p_0)_A + c_6 2(p_0)_B \\ 1\pi &= c_1 2(p_1)_A + c_2 2(p_1)_B + c_3 2(p_{-1})_A + c_4 2(p_{-1})_B\end{aligned}\quad (15.18)$$

15.1.2 Klasifikace molekulových orbitalů a elektronové termy

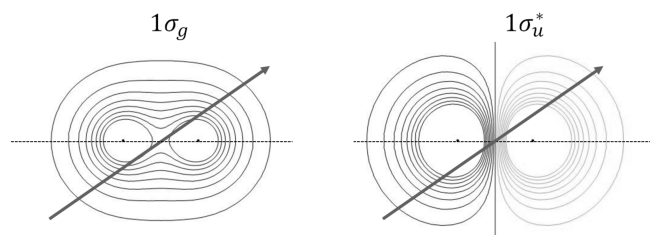
Jednoelektronové vlnové funkce molekul, tj. molekulové orbitály, můžeme klasifikovat s ohledem na chování vlnové funkce vůči prvkům symetrie molekul (viz kapitola 23). Všechny dvouatomové molekuly mají osu symetrie s nekonečnou četností C_∞ . Homonukleární dvoutomové mají navíc střed symetrie.

Z hlediska chování vlnové funkce vůči ose symetrie C_∞ mluvíme o

- orbitalu σ , jestliže rotace kolem osy C_∞ ponechá orbital nezměněn,
- orbitalu π , jestliže je osa C_∞ obsažena v jedné uzlové rovině (tj. v rovině, ve které je hodnota vlnové funkce nulová),
- orbitalu δ , jestliže je osa C_∞ obsažena ve dvou uzlových rovinách.

A takto bychom mohli pokračovat dále. Z hlediska působení operace středu symetrie můžeme orbitály klasifikovat jako

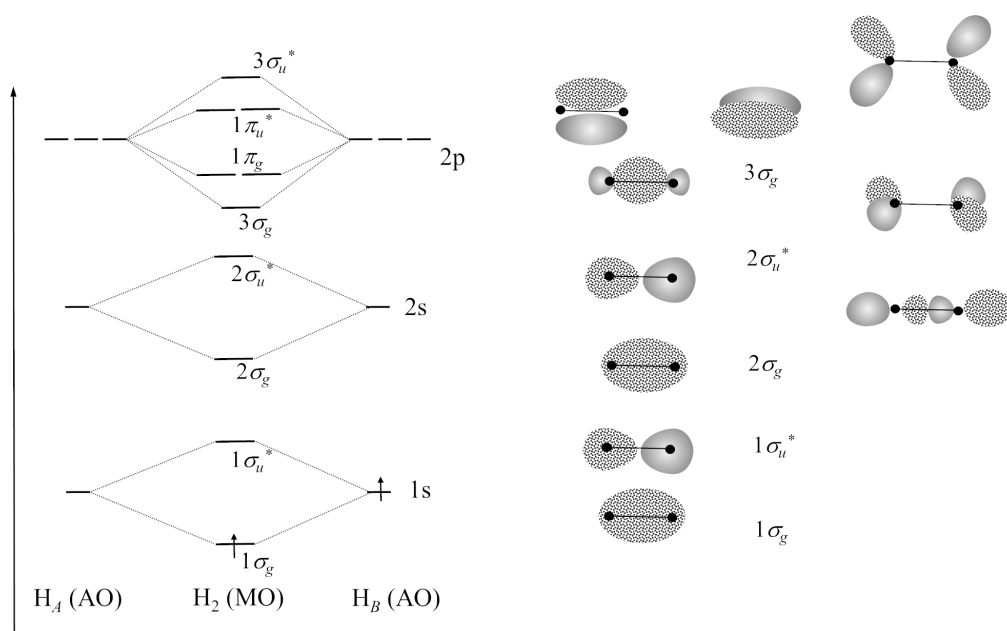
- g (z něm. *gerade*), kdy operace zrcadlení dle středu symetrie nemění znaménko vlnové funkce



Obrázek 38: Příklad klasifikace molekulových orbitalů

- u (z něm. *ungerade*), kdy operace zrcadlení dle středu symetrie mění znaménko vlnové funkce, viz obrázek 38.

Pro ion vodíku bychom tak získali diagram molekulových orbitalů znázorněný na obrázku 39. Všimněte si, že molekulové orbitály se číslují podle své symetrie, po $1\sigma_g$ tak následuje $1\sigma_u^*$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u^*$, $3\sigma_g$ atd.



Obrázek 39: Molekulové orbitály iontu vodíku. Vlevo je diagram molekulových orbitalů a vpravo je vizualizace příslušného molekulového orbitalu

Klasifikace orbitalů dle symetrie má ještě hlubší význam. Symetrie je obvykle znakem zachování určité fyzikální veličiny. U molekul už nemůžeme předpokládat zachování momentu hybnosti jako u atomů, neboť elektrony v molekulách se nepohybují v centrálním poli. Dvouatomové molekuly mají pořád ještě válcovou symetrii a zachovává se tak průmět momentu hybnosti do osy z , L_z . Zavedeme-li si nyní kvantové číslo $\lambda = |m_l|$, kde $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ atd., můžeme udělat následující přiřazení symetrie orbitalů k průmětům momentu hybnosti do osy z .

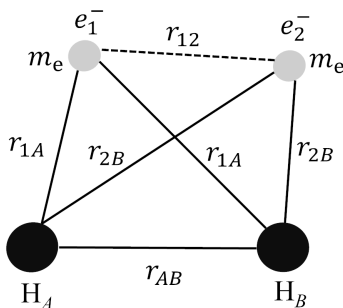
λ	0	1	2	3	4
označení	σ	π	δ	φ	γ

15.2 Víceelektronové molekuly: Od molekuly vodíku dále

Není asi snadné nadchnout chemika pro otázky spojené s iontem molekuly vodíku. Skutečně, skoro vše, co chemika zajímá, má elektronů více. Molekulové orbitály popisující jednoelektronové molekuly jsou ale stavebním kamenem, ze kterého postavíme mnohaelektronovou vlnovou funkci, podobně jako jsme z atomových orbitalů sestavili vlnovou funkci víceelektronového atomu.

Osvěžíme si postup postup na příkladu dvouatomové molekuly vodíku. Elektronový hamiltonián molekuly vodíku již vypadá komplikovaněji než pro ion molekuly vodíku

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2}(\Delta_{e1} + \Delta_{e2}) - \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (15.19)$$



Obrázek 40: Souřadnice použité v hamiltoniánu molekuly vodíku

kde použité souřadnice jsou vysvětleny na obrázku 40 a kde opět vynecháváme repulzi mezi atomovými jádry. Podobně jako u atomu hélia máme problém s repulzí mezi elektrony, tj. se členem $\frac{1}{r_{12}}$. Kdyby jej nebylo, byl by hamiltonián separovatelný. Nicméně v rámci Hartreeho–Fockovy metody budeme předpokládat nezávislý pohyb elektronů a ze sady jednoelektronových vlnových funkcí $\{\varphi_i\}$ získáme mnohaelektronovou vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu (zde pro spinorbitály φ_i)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (15.20)$$

přičemž optimální jedoelektronové vlnové funkce získáme variační optimalizací, která vede k soustavě jedoelektronových Fockových rovnic (zde již zapsáno jen pro prostorové části spinorbitalů ϕ_i)

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (15.21)$$

kde operátor $\hat{F}_i$ závisí na všech ostatních orbitalech.

Vše co bylo řečeno pro molekulové orbitály iontu molekuly vodíku platí i pro molekulové orbitály víceelektronových molekul. Stále tak hledáme molekulové orbitály ϕ jako lineární kombinace atomových orbitalů χ_j

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i) \quad (15.22)$$

přičemž rozvojové koeficienty c_{ij} získáváme pomocí variačního principu. V minimální bázi by vlnová funkce v rámci metody MO měla tvar

$$\psi_{\text{MO}}(1, 2) = N[1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (15.23)$$

kde antisymetrie vlnové funkce je dosaženo díky spinové části.

Alternativní cesta: Metoda valenční vazby

V rámci metody MO postupujeme tak, že nejdříve vytvoříme z atomových orbitalů orbitály molekulové a ty pak poskládáme do Slaterova determinantu, abychom získali mnohaelektronovou vlnovou funkci. Existují ale i jiné přístupy, kdy mnohaelektronovou vlnovou funkci poskládáme přímo z atomových orbitalů.

Můžeme přemýšlet následovně. Pokud budou dva atomy vodíku hodně daleko od sebe, bude první elektron u jádra A a druhý elektron u jádra B , v obou případech v $1s$ orbitalu. Molekula pak bude přesně popsán vlnovou funkcí $1s_A(1)1s_B(2)$. Stejně dobře může být ale popsán funkcí $1s_A(2)1s_B(1)$. Obecně tedy bude popsán lineární kombinací $1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)$. Tento součet je symetrický vůči záměně elektronů, ale antisymetrii dosáhneme prostřednictvím spinové funkce. Celková vlnová funkce pak bude mít tvar

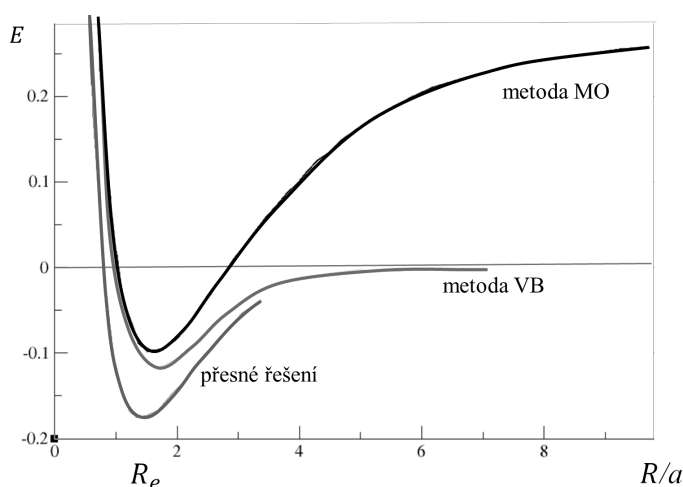
$$\psi_{\text{VB}}(1, 2) = N[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (15.24)$$

kde index VB označuje vlnovou funkci v rámci metody valenční vazby (z angl. *valence bond*). Tato funkce popisuje přesně dva disociované vodíky, nicméně my budeme předpokládat, že rozumně funguje i pro vazebnou oblast.

Srovnáme teď vlnovou funkci získanou metodami MO a VB. Vidíme, že metoda MO má navíc členy $1s_A(1)1s_B(1) + 1s_A(2)1s_B(2)$. Tyto členy popisují struktury, kde oba elektrony jsou u jednoho jádra, tj. H^+H^- , resp. H^-H^+ . Tyto iontové struktury mají stejnou váhu jako struktury kovalentní a je tak zřejmé, že metoda MO není schopna správně popsat disociaci molekuly. Srovnání metod MO, VB, metody VB se zahrnutím iontových příspěvků a experimentálních výsledků poskytuje následující tabulka.

Typ vlnové funkce	Vazebná energie/kJ · mol ⁻¹	Vazebná délka/pm
VB	303	87
MO	255	84
VB s iontovými příspěvky	396	74,9
Experiment	458	74,1

Je zde vidět, že metoda MO poskytuje lepší hodnotu mezijaderné vzdálenosti, metoda VB pak lepší energetiku (taktéž viz následující obrázek).



S použitím variačního principu můžeme vlnovou funkci vylepšit tím, že iontové struktury do vlnové funkce přimícháme jenom částečně (mluvíme o metodě VB+ λ)

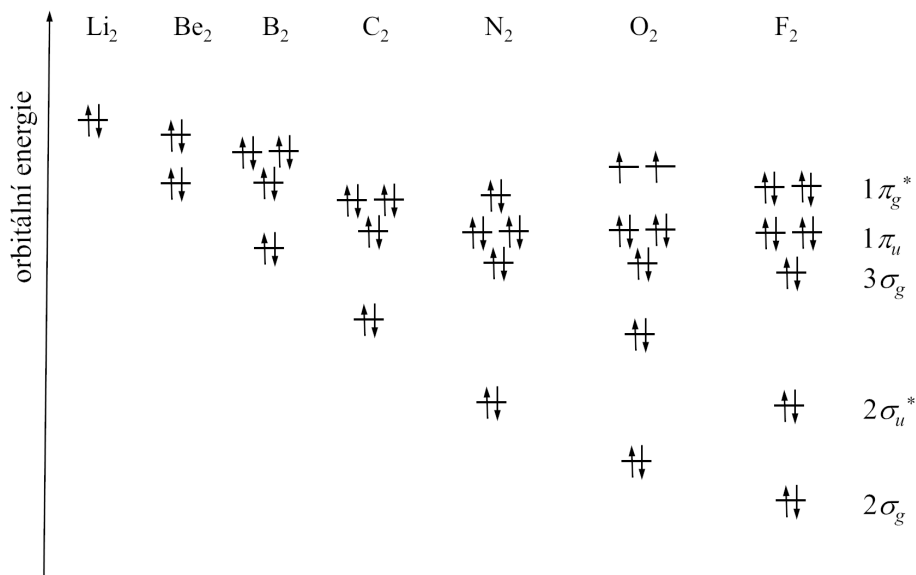
$$\psi_{VB+\lambda}(1, 2) = N[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1) + \lambda(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(2)) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]] \quad (15.25)$$

kde parametr λ udává příspěvek iontových struktur. Hodnotu tohoto parametru můžeme určit variačně, pro optimální geometrii vychází jen asi 0,17. Příspěvek je to docela malý, ale má velký význam, jak je vidět z předchozí tabulky.

Bohužel pro molekuly s více elektrony počet **rezonančních struktur** rychle roste a přístup metody valenční vazby začíná být poněkud nepraktický. Chemik je (aniž by to možná věděl) na teorii VB docela zvyklý. Například známé rezonanční struktury benzenu se dají interpretovat jako vlnové funkce, které je možné poskládat z příslušných atomových orbitalů.

15.2.1 Molekulové orbitály dvouatomových molekul

Hladiny molekulových orbitalů dvouatomových molekul jsou důvěrně známé každému pečlivějšímu čtenáři základních učebnic anorganické chemie. Uplatňují se přitom dvě výše zmíněná pravidla o kombinování orbitalů. Molekulové orbitály jsou velmi podobné jako pro ion vodíku (viz obrázek 39), hladiny se pak pro jednotlivé molekuly zaplňují podle výstavbového principu. Schéma molekulových orbitalů ale není dogma, můžete si na následujícím obrázku 41 všimnout, že pořadí elektronových hladin v homonukleárních dvouatomových molekulách se mění mezi O_2 a N_2 .



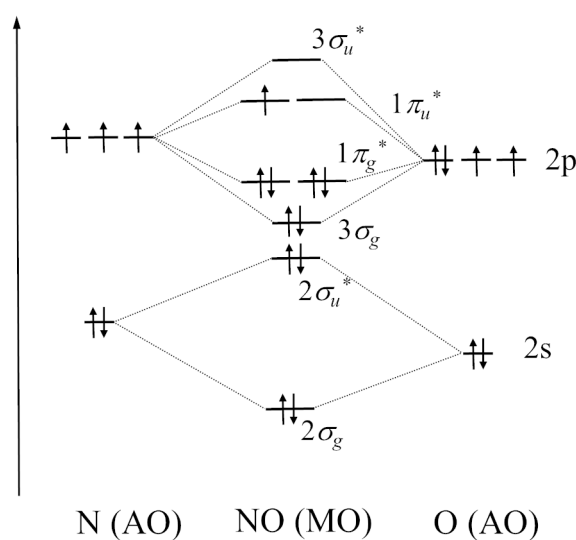
Obrázek 41: Jednoelektronové stavy v homonukleárních dvouatomových molekulách

Připomeňme také, že s výše uvedenými orbitálními diagramy je spojen pojem **řád vazby**, definovaný jako

$$BO = \frac{n_r - n^*}{2} \quad (15.26)$$

který nám říká, „kolikanásobná“ je příslušná vazba. Číslo n_r je počet elektronů ve vazebných orbitalech a n^* je počet elektronů v antivazebných orbitalech. Tak například vidíme, že molekula dusíku je vázána trojnou vazbou. Také by nám neměla uniknout překvapivá prediktivní síla kvalitativní teorie molekulových orbitalů. Z diagramu pro molekulu O_2 kupříkladu hned vidíme, že tato molekula by měla být paramagnetická, neboť představuje dle Hundova pravidla biradikál, má totiž dva nepárové elektrony. Paramagnetická povaha kyslíku byla ale fyzikům známa již krátce po jeho zkapalnění a schopnost vysvětlit tento jev z prvotních principů notně přispěl ke zvýšení kreditu metody molekulových orbitalů.

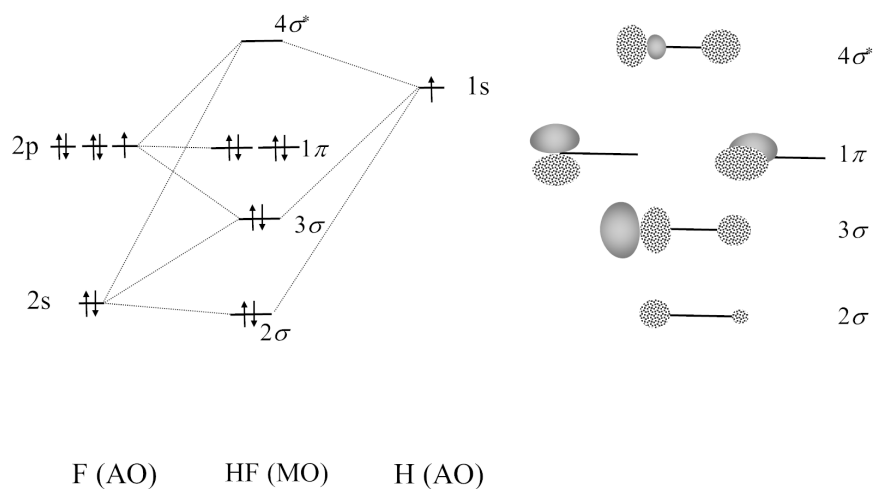
Zatím jsme se dívali pouze na homonukleární dvouatomové molekuly. Nic nám ale nebrání hledat molekulové orbitály popisující pohyb elektronů v dvouatomových molekulách s různými atomy. Podívejme se na případ molekuly NO. Energie 2p orbitalu atomu dusíku je -15 eV, energie 2p orbitalu atomu kyslíku je -17 eV. Orbitální diagram je zobrazen na obrázku 42.



Obrázek 42: Orbitální diagram molekuly NO, znázorněny jsou pouze interakce orbitalů 2p a 2s obou atomů

Jelikož je energie atomu kyslíku nižší, budou MO vazebných orbitalů tvořeny z větší míry právě orbitály atomu O a na tom tak bude soustředěn větší záporný náboj. Všimněme si také, že molekula NO představuje dle tohoto schématu radikál.

Podívejme se ještě na jeden případ, na molekulu fluorovodíku. Elektron v orbitalu 1s atomu vodíku má energii $-13,6$ eV, elektron v orbitalu 2p atomu fluoru má hodnotu $-17,4$ eV. Orbitální diagram je ukázán na obrázku 43.



Obrázek 43: Orbitální diagram molekuly HF, molekulové orbitály jsou schematicky nakresleny vpravo

S orbitalem 1s atomu vodíku se ze symetrických důvodů může kombinovat pouze jediný z orbitalů 2p atomu fluoru. Zbylé dva orbitály se vazby neúčastní, nejsou vazebné, ani antivazebné, nýbrž nevazebné. Opět vidíme, že vazebný orbital bude mít větší příspěvek od atomu fluoru, konkrétně

$$\phi_1 = 0,341s_H + 0,842p_{zF} \quad (15.27)$$

naopak antivazebný orbital bude mít větší příspěvek od atomu vodíku

$$\phi_2 = 0,441s_H - 0,632p_{zF} \quad (15.28)$$

jelikož v základním stavu elektrony nevazebný orbital nezaplnují, bude větší elektronová hustota lokalizovaná na atomu fluoru, a ten tak bude mít záporný parciální náboj. Tento typ úvah je základem tzv. Mullikenovy populační analýzy, o které bude řeč v kapitole 19.

15.2.2 Skládání momentu hybnosti v dvouatomových molekulách, molekulové termy

Ve víceelektronových dvouatomových molekulách můžeme průmět momentu hybnosti do směru osy z sčítat. Celkové magnetické kvantové číslo M_L víceelektronové molekuly je dáno prostým součtem magnetických kvantových čísel m_l jednotlivých elektronů. Můžeme zavést kvantové číslo

$$\Lambda = |M_L| \quad (15.29)$$

a zavádíme značení

Λ	0	1	2	3	4
označení	Σ	Π	Δ	φ	Γ

K symbolu molekulových termů přidáváme, podobně jako u atomu, i informaci o celkovém spinovém momentu S , resp. o spinové multiplicitě $2S + 1$. Píšeme tedy

$$^{2S+1}\Lambda \quad (15.30)$$

Příklad 21

Zadání A: Mějme elektronovou konfiguraci molekuly $\sigma\sigma$. Určete možné stavy této molekuly.

Řešení A:

$$^1\Sigma, ^3\Sigma$$

Zadání B: Mějme elektronovou konfiguraci molekuly $\pi\pi$. Určete možné stavy této molekuly.

Řešení B:

$$^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Delta, ^3\Delta$$

Můžeme pak ještě uvažovat celkový moment hybnosti $\mathbf{\Omega}$ daný součtem orbitálního a spinového momentu molekuly. Odpovídající kvantové číslo nabývá v souladu s teorií momentu hybnosti hodnot

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S \quad (15.31)$$

Příklad 22

Zadání: V jakých podstavech se může nacházet molekula ve stavu $^4\Pi$?

Řešení:

$$^4\Pi_{\frac{5}{2}}, ^4\Pi_{\frac{3}{2}}, ^4\Pi_{\frac{1}{2}}, ^4\Pi_{-\frac{1}{2}}$$

Energetické rozštěpení těchto stavů je pro prvky o malém protonovém čísle velmi malé, je dáno pouze spinorbitální interakcí, o které již byla řeč v kapitole 12.

Molekuly a jaderné spiny atomových jader: Ortho a para vodík

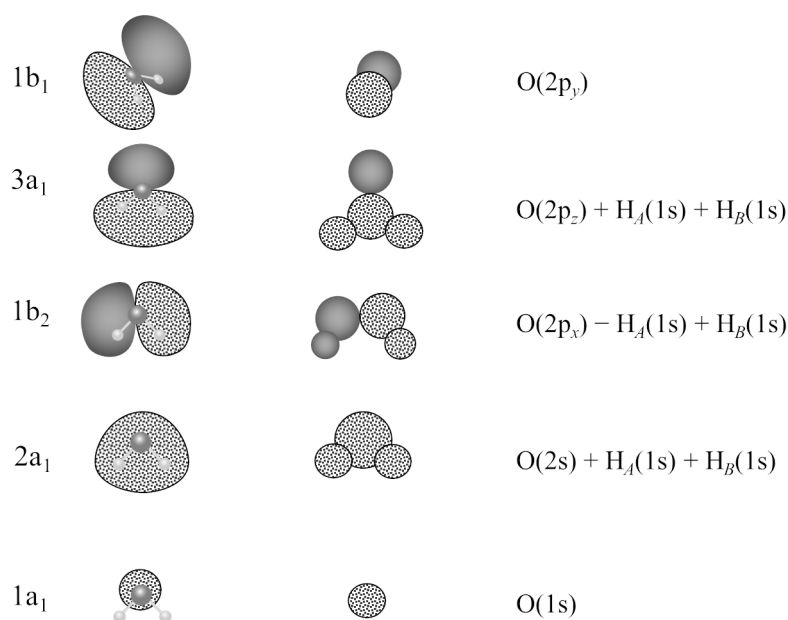
Atom vodíku je tvořen protonem a elektronem. V molekule vodíku tak máme dva protony a každý z nich má svůj vlastní jaderný spin. Tyto jaderné spiny se mohou párovat dvojím způsobem, buď vytváří singletní stav (celkové $I = 0$, čemuž odpovídá magnetické spinové číslo $M_I = 0$), mluvíme o para vodíku a nebo stav tripletní ($I = 1$, čemuž odpovídá $M_I = 0, \pm 1$), mluvíme o ortho vodíku. Za vysoké teploty tak máme poměr ortho ku para vodíku 3:1. Při nízkých teplotách na druhou stranu dominuje para vodík.

15.3 Molekulové orbitály víceatomových molekul

Doposud jsme diskutovali pouze dvouatomové molekuly. Elektronovou energii můžeme ale prostřednictvím Hartreeho–Fockovy metody stejně dobře hledat i pro molekuly víceatomové.

Opět budeme hledat molekulové orbitály jako lineární kombinaci atomových orbitalů. Tyto molekulové orbitály nemůžeme již klasifikovat s ohledem na chování vůči ose symetrie C_∞ , neboť molekuly obecně takovouto symetrii nevykazují. I nižší symetrie ale mohou sloužit k označování molekulových orbitalů. Příklad molekulových orbitalů víceatomové molekuly lze najít na obrázku 44. Všimněme si, že molekulové orbitály jsou označovány pomocí symetrických symbolů příslušející grupě symetrie C_{2v} , odkazující na ireducibilní reprezentaci, podle které se příslušný orbital transformuje (viz také kapitola 23). Řečeno jednodušeji, používané symboly říkají, co se děje s daným orbitalem při působení operace symetrie (mění znaménko či nikoliv?).

V případě molekuly vody není tak úplně snadné říci jsou molekulové orbitály delokalizovány přes celou molekulu. Rozhodně se nedá říci, že určitý molekulový orbital náležel určité vazbě. Pro chemika to není úplně komfortní situace. Od dob Lewisových je zvyklý si chemickou vazbu představovat jako sdílený elektronový pár. Tento pár by se pak dle chemického pohledu měl nacházet někde mezi dvěma atomy, jako je to v případě dvouatomových molekul.



Obrázek 44: Molekulové orbitály molekuly vody. V prvním sloupci je označení molekulového orbitalu, v druhém je vizualizace molekulového orbitalu a třetí a čtvrtý sloupec pak ukazuje dominantní příspěvky těchto orbitalů

Tomuto pohledu v principu není obtížné vyjít vstříc. Orbitály jsou totiž pouze pomocnými veličinami, fyzikálně pozorovatelné veličiny závisí toliko na celkové vlnové funkci. Každá transformace orbitalu taková, že zanechá vlnovou funkci až na znaménko (obecně fázi) netknoutou, je proto možná. Ukážeme si, že takovouto „neškodnou“ transformací představuje vynásobení vektoru vytvořených ze sady orbitalů unitární maticí.

Unitární matice je definována vztahem

$$\mathbb{U}^* \mathbb{U} = \mathbb{1} \quad (15.32)$$

Potom bude platit

$$\det|\mathbb{U}^*| \cdot \det|\mathbb{U}| = 1 \quad (15.33)$$

Z čehož vyplývá, že

$$\begin{aligned} \det|\mathbb{U}| &= e^{i\lambda} \\ \det|\mathbb{U}^*| &= e^{-i\lambda} \end{aligned} \quad (15.34)$$

kde λ je libovolné číslo. Pro každou unitární matici $\mathbb{U}$ tedy existuje λ takové, že platí 15.34.

Nyní si definujme matici

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{pmatrix} \quad (15.35)$$

Hartreeho–Fockova vlnová funkce je pak dána jako

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \det \mathbb{A} \quad (15.36)$$

Mějme nyní transformovanou sadu orbitalů

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \vdots \\ \phi'_N \end{pmatrix} = \mathbb{U} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} \quad (15.37)$$

A v této sadě můžeme napsat Slaterův determinant jako

$$\psi'(1, 2, \dots, N) = \det(\mathbb{U} \cdot \mathbb{A}) \quad (15.38)$$

z čehož pak s použitím $\det(AB) = \det(A) \cdot \det(B)$ dostaneme

$$\psi'(1, 2, \dots, N) = e^{i\lambda} \psi(1, 2, \dots, N) \quad (15.39)$$

Nová vlnová funkce se tak od původní vlnové funkce liší pouze faktorem $e^{i\lambda}$, který ve druhé mocnině vymizí. Pro reálné vlnové funkce faktor $e^{i\lambda}$ neznamena nic jiného než změnu znaménka.

Vidíme tedy, že jakákoliv unitární transformace orbitalů nevede k závažné změně vlnové funkce. Transformovaná sada orbitalů je stejně dobrou sadou jako ta původní (takto transformované orbitály ale obecně nemusí být ortogonální). Nikdo nám proto nemůže zabránit ve vytvoření sady atomových orbitalů, která v případě tetraedrického uspořádání vazeb, jako v případě molekuly vody, povede ke čtyřem orbitalům mířícím do vrcholu tetraedru. Pro atom kyslíku dostaneme orbitály transformované dle vztahů

$$\begin{aligned} \phi'_1 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z), & \phi'_3 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \\ \phi'_2 &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z), & \phi'_4 &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \end{aligned} \quad (15.40)$$

tj. matice $\mathbb{U}$ má tvar

$$\mathbb{U} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (15.41)$$

a snadno se přesvědčíme, že tato matice je skutečně unitární.

Tyto transformované, tzv. **hybridní orbitály**, je možné využít ke konstrukci molekulových orbitalů molekuly vody (či kupříkladu molekuly methanu). Získané orbitály se budou nacházet v oblasti vazeb. Jde ale o změnu víceméně kosmetickou a není žádoucí pojem hybridizace přeceňovat. Poznamenejme, že původní, tzv. kanonické, orbitály jsou v jistém smyslu „fyzikálnější“, neboť pouze pro ně (a nikoliv pro hybridní orbitály) platí Koopmansův teorém.¹³

¹³K diskuzi o hybridních orbitálech odkazujeme na starší článek A. Sadleje a R. Zahradníka *Jsou chemické jevy podmíněné hybridizací?* *Chem. Listy*, 75, 561–562 (1981) stejně jako na relativně nedávnou zajímavou výměnu názorů iniciovanou textem A. Grushowa *Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital?* *J. Chem. Educ.*, 88, 860–862 (2011).

16 *Ab initio* metody

V této kapitole se vrátíme k základní úloze kvantové chemie, tj. k řešení elektronové Schrödingerovy rovnice pro danou molekulu. Ukážeme si, jak tuto rovnici můžeme v principu obecně řešit pro atomy a molekuly. Existují v zásadě tři přístupy k tomuto problému

- ***Ab initio* metody.** Schrödingerovu rovnici řešíme pomocí hierarchie různě chytrých aproximací (obvykle přitom začínáme Hartreeho–Fockovou metodou) bez dodatečných parametrů. Tyto metody se nazývají *ab initio* (z lat. „od počátku“), jelikož k výpočtům potřebujeme dopředu znát pouze základní fyzikální konstanty jako je hmotnost a náboj elektronu nebo Planckovu konstantu.
- **Semiempirické metody.** Tyto metody jsou založeny na principech kvantové mechaniky, některé parametry (typu coulombický či rezonanční integrál) se přímo nepočítají, ale nastavují se buď z experimentálních dat nebo z přesnějších *ab initio* výpočtů.
- **Metody založené na teorii funkcionálu hustoty.** Teorie funkcionálu hustoty (DFT, z angl. *Density Functional Theory*) představuje zásadně odlišný přístup od předchozích dvou. Není založen na hledání vlnové funkce, ale soustředí se na mnohem jednodušší veličinu – elektronovou hustotu. Metody typu DFT jsou často řazeny mezi *ab initio* metody, jelikož v principu vedou k přesnému řešení a praktická přesnost je taktéž na úrovni *ab initio* metod. Na druhou stranu ale většina prakticky používaných metod na bázi DFT obsahuje několik empirických parametrů (mnohem méně než semiempirické metody), které se často fitují na experimentální data.

V této kapitole se zaměříme na *ab initio* metody, metody založené na funkcionálu hustoty a semiempirické metody probereme v následujících kapitolách. Nejjednodušší *ab initio* metodou je metoda Hartreeho–Fockova, která již byla stručně představena v kapitolách 11 a 15. Samotná Hartreeho–Fockova metoda se dnes v praxi používá spíše méně, ale stále slouží jako odrazový můstek pro většinu ostatních přesnějších *ab initio* metod, tudíž si ji zde zopakujeme a probereme hlouběji.

Bude užitečné si na začátku ještě jednou ujasnit notaci, abychom se ve všech těch řeckých písmenech neztratili. Celkovou vlnovou funkci budeme značit symbolem ψ , zatímco molekulové **spinorbitaly** (MO) budeme značit φ . Každý MO je součinem prostorové části ϕ a spinové části (α nebo β). V rámci aproximace MO-LCAO poté každou prostorovou část MO rozvíjíme do báze **atomových orbitalů** χ . Abychom si ušetřili práci s psaním rovnic, budeme v této kapitole důsledně využívat atomové jednotky. Počet elektronů značíme N a počet jader K .

16.1 Hartreeho–Fockova metoda a korelační energie

Zopakujme si nejprve základní teze Hartreeho–Fockovy teorie (viz také kapitola 11). Celkovou vlnovou funkci zde předpokládáme ve formě Slaterova determinantu (SD)

$$\psi^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (16.1)$$

Tabulka 5: Základní symboly použité v následujících kapitolách

Symbol	Význam	Vlastnosti
ψ	Celková elektronová vlnová funkce	$\psi = \det \varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_N $
φ	Spinorbital	$\varphi_i = \phi_i\alpha$ nebo $\phi_i\beta$
ϕ	Prostorová část mol. orbitalu	$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_j\chi_j$
α, β	Spinové funkce	
χ	Atomové orbitály	$\int \chi ^2 d\mathbf{r} = 1$

Jelikož má SD $N!$ členů, kde N je počet elektronů, je třeba použít normalizační faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Vlnová funkce ve tvaru (antisymetrizovaného) součinu nám říká, že předpokládáme nezávislý pohyb elektronů (v poli jader a ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů).

Optimální jednoelektronové vlnové funkce, tj. molekulové orbitály, získáme pomocí variačního principu. K tomu potřebujeme vztah pro integrál

$$E = \int \psi^{\text{HF}*} \hat{H} \psi^{\text{HF}} d\tau \quad (16.2)$$

musíme tedy vypočítat maticový element mezi dvěma Slaterovými determinanty. Výrazy pro tyto maticové elementy pro jednotlivé typy operátorů (jednoelektronové či dvouelektronové) se nazývají **Slaterova–Condonova pravidla**. V tomto textu si je odvozovat nebudeme, nicméně úloha to není nikterak obtížná. Přehled těchto pravidel je podán v dodatku 28.7. Pomocí těchto pravidel získáme výraz pro energie v rámci HF metody jako

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_i \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si}, m_{sj}} K_{ij}) \quad (16.3)$$

kde

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H}_i \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16.4)$$

je maticový člen popisující jednoelektronové příspěvky k energii (tj. kinetickou energii elektronů a interakci elektronů s jádery, viz definice operátoru $\hat{h}_i$ v rovnici 16.9 níže),

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (16.5)$$

je coulombovský integrál a

$$K_{ij} = \iint \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (16.6)$$

je výměnný integrál. Jako argument u Kroneckerovo delta $\delta_{m_{si}, m_{sj}}$ jsou uvedena magnetická spinová kvantová čísla elektronů. Vidíme tak, že výměnná interakce se uplatňuje pouze mezi elektrony se stejným spinem. Vztah 16.3 byl odvozen za předpokladu, že jsou molekulové orbitály ortogonální. Tento požadavek je ryze praktického rázu, ke stejnému výsledku bychom došli i bez něj, ale mnohem obtížněji.

Variační optimalizací funkcionálu energie (více o funkcionálech a variacích si povíme v kapitole o DFT) dostaneme Fockovy rovnice¹⁴

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (16.7)$$

kde Fockův operátor $\hat{F}_i$ má tvar

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j \neq i}^N \left(\hat{J}_j - \delta_{m_{si}, m_{sj}} \hat{K}_j \right) \quad (16.8)$$

kde první člen zahrnuje kinetickou energii i -tého elektronu a jeho přitažlivou interakci s atomovými jádry dle vztahu

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (16.9)$$

a coulombovský operátor $\hat{J}_j$ a výměnný operátor $\hat{K}_j$ popisují elektrostatickou a výměnnou interakci j -tého elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů. Definujeme je pomocí jejich působení na libovolnou funkci $f(\mathbf{r}_1)$

$$\hat{J}_j f(\mathbf{r}_1) = f(\mathbf{r}_1) \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (16.10)$$

$$\hat{K}_j f(\mathbf{r}_1) = \phi_j(\mathbf{r}_1) \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}_2)^* f(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (16.11)$$

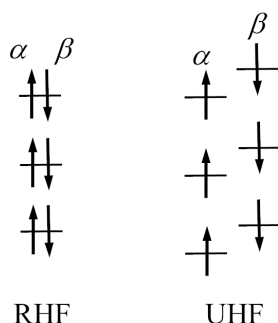
Všimněme si, že Fockovy rovnice jsou formulovány pro prostorovou část vlnové funkce, tj. spinová část vlnové funkce zde již nevystupuje. Spin jednotlivých elektronů ale roli hraje díky výměnnému členu, kterým na sebe působí pouze elektrony stejného spinu.

Ohraničená a neohraničená metoda HF

Pauliho vylučovací princip umožňuje, aby byl každý MO obsazen dvěma elektrony s rozdílným spinem. Je tedy rozumné předpokládat, že prostorová část spinorbitálu bude vždy stejná pro elektrony bez ohledu na jejich spin. Hartreeho–Fockově metodě založené na tomto předpokladu se říká **ohraničená Hartreeho–Fockova metoda**, byť tento výraz nejspíše čtenář u žádného praktikujícího kvantového chemika neuslyší, zato narazí na anglický výraz *Restricted Hartree–Fock*, ve zkratce RHF.

Pokud ale popisujeme systémy s otevřenými slupkami, kde jeden či více orbitalů je obsazen pouze jedním elektronem, může být výhodnější použít **neohraničenou Hartreeho–Fockovu metodu**, UHF (z angl. *Unrestricted Hartree–Fock*). Zde prostorové části pro α a β elektrony mohou být odlišné (viz následující obrázek).

¹⁴Ve skutečnosti hledáme vázaný extrém, jelikož musíme zachovat podmínku ortonormality MO, z níž byl odvozen vztah 16.3. Více viz dodatek 28.6.



Takovéto výpočty jsou ovšem výpočetně náročnější a navíc takto vytvořená vlnová funkce nepopisuje stav s přesně definovaným spinem – do vlnové funkce se „přimíchávají“ i vyšší spinové stavy. Případné problémy s touto tzv. **spinovou kontaminací** je ale možné snadno diagnostikovat a případně i opravit.

Fockovy rovnice jsou složité integro-diferenciální rovnice pro neznámé funkce ϕ_i , což jsou naše hledané molekulové orbitály. Tyto rovnice typicky řešíme rozvojem molekulových orbitalů do báze orbitalů atomových

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{N_{AO}} c_{ij} \chi_j \quad (16.12)$$

kde N_{AO} je počet AO v naší bázi. Tím se problém výrazně zjednoduší, jelikož nyní nehledáme funkce, ale jen číselné koeficienty c_{ij} , které vyjadřují příspěvek j -tého atomového orbitalu k i -tému molekulovému orbitalu. Výsledné rovnice se nazývají **Roothanovy**, viz vztah 11.36, a v maticovém tvaru mají tvar

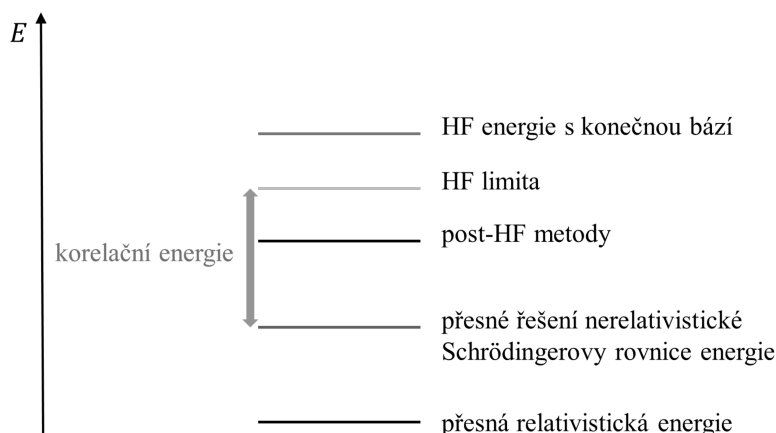
$$\mathbb{F}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (16.13)$$

Jelikož molekuly jsou složeny z atomů, vhodnou bází jsou třeba atomy vodíkového typu. Dnes se však již téměř výhradně používají Gaussovy funkce, o kterých již byla řeč v kapitole 11.2. Pokud bychom použili nekonečně velkou bázi, získali bychom tzv. **Hartreeho–Fockovu limitu** a naše MO by měly nejlepší možný tvar. Tato limita ale není přesné řešení elektronové Schrödingerovy rovnice! Předpokládali jsme totiž vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu. Tato vlnová funkce ale trpí principiálními defekty. V přesné vlnové funkci by se nám třeba nikdy nemohlo stát, že bychom našli dva elektrony na jednom místě, takovéto uspořádání by totiž dle Coulombova zákona mělo nekonečnou energii. Na tomto místě je dobré si uvědomit, že celý koncept molekulových orbitalů, na který jsou chemici již tak zvyklí, je založen na HF teorii, a je tudíž pouze aproximací. Jakmile se budeme snažit dosáhnout přesnějších výsledků, začne se nám úhledný obrázek elektronů sedících v molekulových orbitalech rozpadat.

Jelikož je metoda HF metoda metodou variační, je energie HF limity vyšší než skutečná energie získaná přesným řešením nerelativistické Schrödingerovy rovnice (viz obrázek 45). Rozdíl mezi těmito dvěma metodami se nazývá **korelační energie**

$$E_C = E_{\text{el}} - E^{\text{HF}} \quad (16.14)$$

a je důsledkem toho, že jsme zanedbali okamžitou mezielektronovou repulzi. Korelační energie má vždy záporné znaménko.



Obrázek 45: Schéma definice korelační energie. Jedná se o rozdíl mezi přesným řešením nerelativistické Schrödingerovy rovnice a HF limity

Korelace pohybu elektronů v HF metodě

Metoda HF ve skutečnosti dokáže částečně popsat korelaci mezi pohybem elektronů – těch, které mají stejný spin. V boxu **Tripletní a singletní stav excitovaného atomu helia** jsme ukázali, že pro tripletní vlnovou funkci se dva elektrony nemohou nacházet na stejném místě v prostoru. Jejich pohyb je tedy korelován.

Pro výpočet korelační energie je třeba použít pokročilejších metod, které popíšeme v následujících kapitolách. S jistou nadsázkou se dá říci, že příběh kvantové chemie je příběhem elektronové korelace – bez ní není přesnost, ale získat ji je bolestivé.

Symbolika v kvantové chemii

V kvantové chemii se setkáváme s někdy dosti nepěkně vypadajícími matematickými strukturami, které se špatně zapisují a ještě hůře sází do knih. Používají se proto různá zkrácená vyjádření, která ale na druhou stranu mohou komplikovat porozumění textu. Tak třeba Slaterův determinant jsme si zvykli zapisovat explicitně

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (16.15)$$

což je poněkud nepraktické. Často se tak setkáme s ekvivalentním zápisem v kompaktnějším tvaru

$$|\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_N\rangle \quad (16.16)$$

nebo s ještě jednodušším zápisem

$$|12\ldots N\rangle \quad (16.17)$$

a nebo se také setkáme se Slaterovým determinantem v následující formě

$$|\phi_1\bar{\phi}_2\ldots\bar{\phi}_N| \quad (16.18)$$

V posledním zápise znamená horizontální čára spin β . Ve výše uvedených zápisech je implicitně zahrnut normalizační faktor.

Setkáváme se také s různými zápisy integrálů. Například pro jednoelektronový integrál typu

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \hat{h} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (16.19)$$

zapsané pomocí spinorbitalů φ jako funkce souřadnic $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, m_s)$ můžeme také zaznamenat pod symbolem $\langle i|h|j\rangle$ (fyzikální notace) nebo narazíme na chemickou notaci $[i|h|j]$.

Ale pozor, pokud budeme mít na mysli analogické integrály, ovšem pouze s prostorovou částí orbitalů, tj.

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16.20)$$

měli bychom používat symbol $(i|h|j)$.

Analogická situace nastává pro dvouelektronové integrály. Ve fyzikální notaci budeme psát

$$\langle ij|kl\rangle = \iint \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(\mathbf{x}_1) \varphi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (16.21)$$

zatímco v chemické notaci máme

$$[ij|kl] = \iint \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^*(\mathbf{x}_2) \varphi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (16.22)$$

Pokud uvažujeme pouze prostorovou část, používáme opět třetí typ závorek

$$(ij|kl) = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (16.23)$$

16.2 Jdeme na korelaci poruchově: Møllerova–Plessetova metoda

HF metoda popisuje nezávisle se pohybující elektrony. Skutečné elektrony se úplně nezávisle nepohybují, jejich pohyb je korelován. Rozdíl mezi HF elektrony a skutečnými elektrony ale obvykle není příliš velký, takže bychom mohli použít poruchovou teorii. Existují různé cesty k poruchovému řešení elektronové Schrödingerovy rovnice, nejčastěji se setkáváme s metodou, kterou již v roce 1934 zavedli dánští badatelé Christian Møller a Milton S. Plesset.

V poruchové metodě je třeba nejprve najít problém, který jsme schopni řešit a který je dostatečně blízko přesnému řešení. Zvolme si hamiltonián $\hat{H}^{(0)}$ v poruchové teorii jako součet jednoelektronových Fockových operátorů 16.8

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (16.24)$$

Tento hamiltonián má jako vlastní funkci Slaterův determinant získaný z metody HF, přičemž se snadno přesvědčíme, že odpovídající energie je rovna součtu orbitálních energií (zkuste si třeba pro dvouelektronový systém, s využitím definice Slaterova determinantu a rovnice 16.7)

$$E_{\text{HF}}^{(0)} = \int \psi^{\text{HF}*} \hat{H} \psi^{\text{HF}} d\tau = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (16.25)$$

Pozor, toto ale není HF energie! V součtu orbitálních energií jsou mezielektronové interakce započteny dvakrát, viz rovnice 11.32. Teď si můžeme definovat poruchu $\hat{H}'_{\text{MP}}$ odečtením rovnice 16.24 od elektronového hamiltoniánu. Jednoelektronové členy se vyruší a získáme

$$\hat{H}'_{\text{MP}} = \hat{H}_{\text{el}} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} - \left[\sum_i^N \sum_{j=i+1}^N \left(\hat{J}_j - \delta(m_{si}, m_{sj}) \hat{K}_j \right) \right] \quad (16.26)$$

Vidíme, že porucha je dána rozdílem mezi coulombickým členem a efektivním polem elektronů v HF teorii. Zkusme teď vypočítat poruchový příspěvek prvního řádu dle rovnice 9.45, kdy vlnová funkce zůstane zatím nezměněná. Chceme tedy vypočítat integrál

$$E^{(1)} = \int \psi^{\text{HF}*} \hat{H}'_{\text{MP}} \psi^{\text{HF}} d\tau = \int \psi^{\text{HF}*} \left(\hat{H}_{\text{el}} - \hat{H}^{(0)} \right) \psi^{\text{HF}} d\tau \quad (16.27)$$

Integrál se rozpadne na dva členy, kdy první bude HF energie dle 11.32 a druhý člen bude roven součtu orbitálních energií. Rozdíl těchto dvou členů dává

$$- \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta(m_{si}, m_{sj}) K_{ij})$$

a tedy energie se započítáním poruchového příspěvku prvního řádu je

$$E_1 = E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta(m_{si}, m_{sj}) K_{ij}) \quad (16.28)$$

To jsme se daleko nedostali! Porucha v prvním řádu nám ve výsledku dá pouze HF energii. Užitečná je tedy až porucha druhého řádu, pro kterou ze vztahu 9.52 platí

$$E_2 = E^{\text{MP2}} = E^{\text{HF}} + \sum_m \frac{\left| \langle \psi_{\text{HF}}^{(0)} | \hat{H}'_{\text{MP}} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_{\text{HF}}^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (16.29)$$

Vypadá to, že budeme muset počítat spoustu maticových elementů mezi základním stavem a všemi excitovanými Slaterovými determinanty (o těch si více povíme v další podkapitole). Naštěstí se dá ukázat (díky tzv. Brillouinovu¹⁵ teorému a Slaterovým–Condonovým pravidlům–viz 28.7), že většina z nich bude nulová a přispívat budou jen dvojité excitované determinanty, které zde zjednodušeně značíme ψ_{ij}^{ab} (excitujeme dva elektrony z orbitalů i a j do orbitalů a a b). Výsledný vzorec tudíž bude

$$E^{\text{MP2}} = E^{\text{HF}} + \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{\left| \langle \psi_0 | \hat{H}'_{\text{MP}} | \psi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (16.30)$$

Metoda zahrnující příspěvky do druhého řádu poruchové teorie má zkratku MP2 a je jednou z nejvíce užívaných metod na výpočet korelační energie. Mohli bychom pokračovat a odvodit vztahy pro vyšší řády a dostali bychom pak metody MP3, MP4 atd. Metoda MP3 nepřináší výrazné zlepšení oproti MP2 a není příliš využívána. Metoda MP4 je velmi přesná, ale také velmi výpočetně náročná. Ani ona se v dnešní době příliš nevyužívá, pro velkou přesnost je totiž výhodnější použít metody spřažených klastrů, o kterých bude řeč za chvíli.

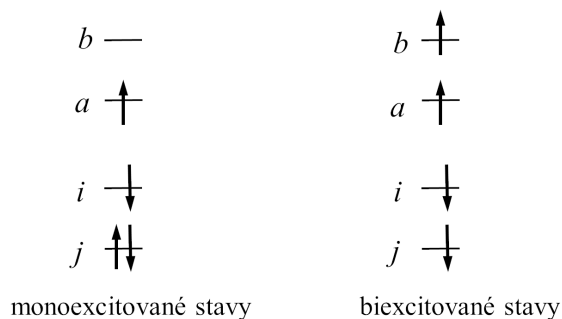
16.3 Jdeme na korelaci variačně: Metoda konfigurační interakce

Alternativní cestu ke korelační energii nabízí variační princip. Dá se ukázat, že množina všech Slaterových determinantů, které můžeme vytvořit z HF molekulových orbitalů, vytváří úplný soubor funkcí. Můžeme pak přesnou vlnovou funkci rozvinout do báze Slaterových determinantů

$$\psi^{\text{CI}} = C_0 \psi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \psi_i^a + \sum_a \sum_b \sum_i \sum_j C_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (16.31)$$

kde první člen je Slaterův determinant základního stavu a další členy odpovídající determinantům, kde jsme excitovali jeden nebo více elektronů z obsazeného do neobsazeného orbitalu (viz obrázek 46). Druhý člen odpovídá jednonásobným excitacím (monoexcitacím, viz obrázek 46 vlevo), třetí člen odpovídá dvojnásobným excitacím (biexcitacím, viz obrázek 46 vpravo) atp. Jednotlivým Slaterovým determinantům můžeme také říkat konfigurace, odtud název metody konfigurační interakce (CI, z angl. *Configuration Interaction*).

¹⁵Toto jméno vysloví opravdu jen zkušení frankofilové.



Obrázek 46: Schematický náčrt monoexcitovaných a biexcitovaných elektronových konfigurací

Jak nyní určíme koeficienty C_i ? (Pozor, neplést s koeficienty u atomových orbitalů c_{ij} v HF metodě) Opět pomocí variačního principu. Jelikož vlnová funkce na těchto koeficientech závisí lineárně, aplikací variačního principu dostaneme již mnohokrát zmíněné sekulární rovnice

$$\mathbb{H}\mathbf{C} = E\mathbf{C} \quad (16.32)$$

kde maticové elementy H_{ij} představují integrály mezi Slaterovými determinanty

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H}_{\text{el}} | \psi_j \rangle \quad (16.33)$$

Výsledné matice $\mathbb{H}$ mohou být často obrovské (rozměr milion krát milion není vůbec šokující), ale existují efektivní metody výpočetní lineární algebry, které si s nimi dokáží poradit. Hlavní trik je v tom, že většina elementů v této matici je nulových, mluvíme o tzv. řídké matici. Například maticový element mezi Slaterovým determinantem základního stavu a jednonásobně excitovanými Slaterovými determinanty je nulový, naopak maticový element mezi základním stavem a dvojnásobně excitovanými konfiguracemi nulový není a tyto příspěvky jsou také pro výpočet korelační energie základního stavu nejdůležitější. Ze Slaterových–Condonových pravidel (28.7) plyne, že třeba čtyřnásobné excitace mají nulový maticový element se Slaterovým determinantem základního stavu. Mají nicméně nenulový maticový element s dvojnásobně excitovanými determinanty a energii tak mění.

Pokud bychom použili nekonečnou bázi AO a zahrnuli všechny možné excitace v rámci Slaterových determinantů (kterých by bylo taktéž nekonečně mnoho), dostali bychom přesné řešení Schrödingerovy rovnice. V praxi ale musíme použít bázi konečnou, máme tedy i konečný počet molekulových orbitalů. Pokud v rámci této báze budeme uvažovat všechny možné Slaterovy determinanty, mluvíme o metodě **úplné konfigurační interakce** (FCI, z angl. *Full Configuration Interaction*). Zvětšováním báze se metoda FCI může libovolně přiblížit přesnému řešení. Metoda FCI je ale extrémně výpočetně náročná (náročnost roste exponenciálně s počtem orbitalů) a lze ji tedy použít pouze pro malé molekuly s malou bází.

Pro praktické výpočty tedy musíme počet excitací omezit. Pokud se omezíme pouze na jednonásobné a dvojnásobné excitace, získáme **metodu CISD** (z angl. *Configuration Interaction Singles Doubles*), která byla v minulosti hojně využívána. Metoda CISD je vlastně nejjednodušší použitelná metoda typu konfigurační interakce, pokud bychom se omezili pouze na jednonásobné excitace, získali bychom opět HF energii.

Dnes se metody konfigurační interakce užívají méně, jelikož mají některé nevýhody oproti jiným metodám

- Metoda FCI je sice přesná, ale v praxi díky exponenciálnímu škálování nepoužitelná.
- Rozvoj 16.31 konverguje velmi pomalu. Pro dobrou přesnost bychom chtěli minimálně čtyřnásobné excitace.
- Pokud použijeme konečný rozvoj 16.31, tak výsledná metoda nemá **správnou závislost na velikosti systému** (v žargonu kvantových chemiků, metoda není „size consistent“). Co tento pojem znamená? Zjednodušeně řečeno, pokud metoda není „size consistent“, tak její přesnost bude záviset na velikosti systému. Pro malou molekulu můžeme například metodou CISD zachytit přes 90 % korelační energie, ale pro větší molekulu mnohem méně. Pro „size consistent“ metodu by mělo platit, že energie dvou nekonečně vzdálených molekul by měla být přesně rovna dvojnásobku energie jedné molekuly. Na příkladu dvou atomů helia lze ale snadno ukázat, že toto pro metodu CISD není splněno. Pro jeden atom He totiž metoda CISD odpovídá metodě FCI, jelikož máme pouze dva elektrony, které můžeme excitovat. Pro dva nekonečně vzdálené atomy helia již ale toto neplatí, jelikož máme už čtyři elektrony a některé Slaterovy determinanty tudíž nebudou v CISD metodě zahrnuty. Metoda MP2 či metoda spřažených klastrů „size consistent“ jsou, metoda CI naopak nikoliv.
- Metoda konfigurační interakce má ale jednoduchý formalismus a není těžké ji zobecnit pro tzv. multireferenční případy, viz oddíl 16.5. V těchto případech je dnes hojně užívaná.

16.4 Jdeme na korelaci chytře: Metoda spřažených klastrů

Metody spřažených klastrů (CC, z angl. *Coupled Cluster*) nesou od svého počátku českou stopu. Tyto metody totiž použil v kontextu kvantové chemie poprvé Jiří Čížek a také Josef Paldus. Metoda spřažených klastrů je založena na rafinovaném přeskládání rozvoje typu CI.

Klíčovým pojmem v této metodě jsou takzvané excitační operátory. Například operátor $\hat{T}_1$ působí na vlnovou funkci základního stavu jako

$$\hat{T}_1\psi_0 = \sum_{i=1}^{N_{\text{occup}}} \sum_a^{N_{\text{virtual}}} t_i^a \psi_i^a, \quad (16.34)$$

tj. generuje lineární kombinaci monoexcitovaných konfigurací. Tento operátor obsahuje neurčené koeficienty t_i^a (tzv. **amplitudy**) popisující zapojení jednotlivých excitovaných konfigurací do celkové vlnové funkce. Obdobně operátor $\hat{T}_2$

$$\hat{T}_2\psi_0 = \sum_j^{N_{\text{occup}}} \sum_i^{N_{\text{occup}}} \sum_a^{N_{\text{virtual}}} \sum_b^{N_{\text{virtual}}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (16.35)$$

generuje lineární kombinaci biexcitovaných konfigurací atp. Celkový excitační (klastrový) operátor píšeme jako

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots \hat{T}_N \quad (16.36)$$

Vlnovou funkci v rámci metody spřažených klastrů zapisujeme v poněkud neobvyklém tvaru

$$\boxed{\psi^{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \psi_0} \quad (16.37)$$

kde ψ_0 je referenční funkce, většinou z metody HF. Zde se poprvé setkáváme s pojmem exponenciály operátoru. Není třeba se jej leknout, jen si musíme uvědomit, jak je vlastně definována normální exponenciální funkce e^x . Exponenciální funkci čísla můžeme definovat pomocí Taylorova rozvoje

$$e^x = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{x^i}{i!} \quad (16.38)$$

Tu samou definici nyní můžeme použít i na operátory, musíme jen vědět, jak operátory umocňovat. To jsme si ale řekli již v kapitole 2.2. Operátor umocněný na n -tou prostě znamená, že jej aplikujeme n -krát za sebou na tu samou funkci. Exponenciála excitačního operátoru tedy vyjde jako

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots \quad (16.39)$$

Tato řada je nekonečná, ale v rozvoji $e^{\hat{T}}\Phi_0$ je pouze konečný počet nenulových prvků, neboť molekula má pouze konečný počet elektronů, které lze excitovat.

Jaká je vlastně výhoda takto složitěho zápisu? Pokud použijeme úplný excitační operátor, tak dojdeme k přesnému řešení stejně jako metodou FCI. Budeme potřebovat stejné množství parametrů, ať už je nazýváme rozvojovými koeficienty (v metodě CI) nebo amplitudami (v metodě CC). Výhody se ale objeví, když excitační operátor začneme ořezávat. Když například vezmeme v potaz pouze mono a biexcitace, dostaneme **metodu CCSD** (z angl. *Coupled Cluster Singles Doubles*). Na rozdíl od metody CISD je ovšem CCSD size-konzistentní a navíc dostaneme větší podíl korelační energie. To je dáno právě zvláštním tvarem CC vlnové funkce, díky kterému i na úrovni CCSD dostaneme například i přibližný příspěvek čtyřnásobných excitací, jelikož v exponenciální řadě je přítomen operátor $\hat{T}_2^2$. Stačí nám přitom stejný počet parametrů jako v metodě CISD.

Vzorec pro energii v rámci metod typu CC je složitější, poněkud náročnější jsou také pracovní rovnice této metody určující amplitudy t klastrového operátoru. Metody spřažených klastrů jsou stejně jako poruchové metody size-konzistentní a obdobně nejsou variační. Ukazuje se ale, že v praxi je právě správná závislost na velikosti systému důležitější, a proto se metody konfigurační interakce dnes používají méně často než poruchové metody a metody spřažených klastrů.

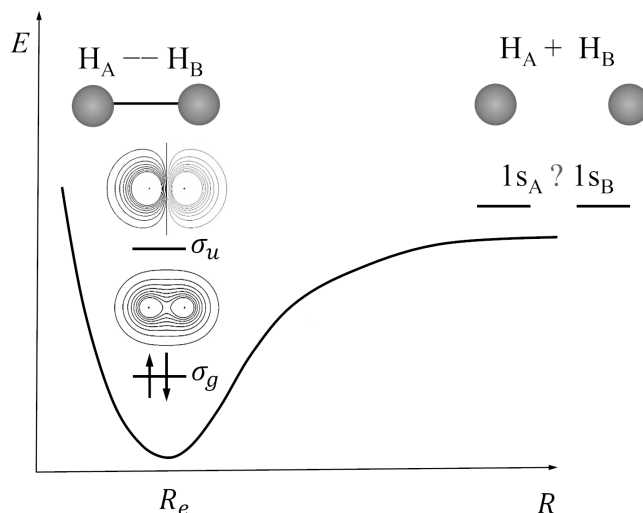
Jak jsme si již řekli v předchozí podkapitole, metody založené na rozvoji typu konfigurační interakce konvergují dosti pomalu k přesnému řešení. Tvar vlnové funkce v metodě spřažených klastrů tuto konvergenci značně urychluje. Už se zahrnutím trojitých excitací dostáváme výsledky s tzv. **chemickou přesností** (tzn. relativní energie s přesností 1 kcal · mol⁻¹, což je zhruba 4 kJ · mol⁻¹). **Metoda CCSD(T)** je v současné době považována za „zlatý standard“ kvantové chemie. V metodě CCSD(T) jsou trojitě excitace zahrnuty v rámci poruchového počtu. Výpočetní náročnost této metody dovoluje na současné úrovni popsání molekul s 10–50 atomy. Užitím různých technik lineárního škálování lze ale toto použití značně rozšířit, takže je pak možné vypočítat vlastnosti třeba i pro malou molekulu proteinu obsahující stovky atomů.

16.5 Multireferenční metody

Všechny metody, které jsme probrali výše, vychází z Hartreeho–Fockovy aproximace. Předpokládají, že popis molekuly pomocí jednoho Slaterova determinantu je v zásadě v pořádku, jenom je potřeba udělat menší *facelift*. Někdy je ale popis jediným Slaterovým determinantem z gruntu špatně.

Kupodivu se můžeme se selháním Hartreeho–Fockovy metody setkat i v jednoduchých situacích. Uvažme molekulu vodíku H_2 v základním stavu. Na obrázku 47 je ukázán diagram orbitálních energií pro rovnovážnou geometrii a pro disociovanou strukturu. Uvažme první případ. Zde bez potíží umístíme dva elektrony do nejnižšího orbitalu $\sigma_g = N(1s_A + 1s_B)$, což odpovídá Slaterovu determinantu

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1)\sigma_g(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (16.40)$$



Obrázek 47: Schematická disociační křivka molekuly vodíku a energetika molekulových a atomových orbitalů pro vázanou molekulu a disociované atomy

Jenomže pro disociovanou strukturu (což je v tomto případě triviálně řešitelný problém metodou separace proměnných s řešením $\Psi(1, 2) = 1s_A(1)1s_B(2)$ a $E = 2E_H = -27,2$ eV) teď nevíme, jaký orbital vlastně dosadit do Slaterova determinantu 16.40. Vazebný nebo antivazebný? Vždyť mají oba stejnou energii! Pokud si vybereme stejně jako v předchozím případě symetrický σ_g , získáme vlnovou funkci (pro jednoduchost zde neuvádíme spinovou část)

$$1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) \quad (16.41)$$

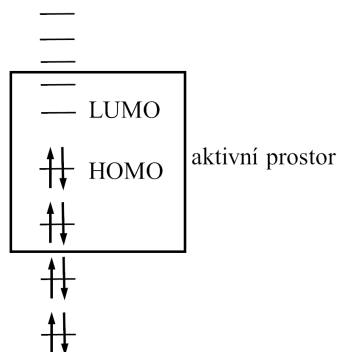
První dva členy zde odpovídají (správně) kovalentní struktuře, ale druhé dva členy popisují ionty, $H^+ \cdots H^-$ a $H^- \cdots H^+$. Tomu bude odpovídat energie, která bude z poloviny dána neutrálními atomy a z poloviny ionty. Iontové příspěvky ale nechceme, odpovídají vyšší energii – v iontové konfiguraci totiž jsou dva elektrony u jednoho atomu a budou se

tudíž odpuzovat, zatímco u dvou nekonečně vzdálených atomů vodíku se elektrony vůbec nepotkají. Správná vlnová funkce je dána rozdílem Slaterových determinantů

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_g - \sigma_u) \quad (16.42)$$

Je tedy vidět, že v případě rozštěpení chemické vazby za vzniku biradikálové struktury je potřeba použít více než jeden Slaterův determinant. Metoda HF kvalitativně selhává.

Řešením je použít velmi omezený rozvoj typu konfigurační interakce, do kterého zahrneme pouze excitace z orbitalů v blízkosti nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu HOMO (z angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) a z nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu LUMO (z angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Tuto množinu orbitalů, ze kterých a do kterých excitujeme, nazýváme aktivním prostorem, viz obrázek 48. Tato metoda má zkratku **CASSCF** (z angl. *Complete Active Space – Self Consistent Field*). Narozdíl od metody CI u CASSCF metody optimalizujeme obě sady koeficientů zároveň – optimalizujeme tedy koeficienty C_k , určující příspěvek jednotlivých Slaterových determinantů do celkové vlnové funkce i koeficienty c_{ij} , určující příspěvek atomových orbitalů do molekulového orbitalu.



Obrázek 48: Schematický náčrt aktivního prostoru v metodě CASSCF. Do rozvoje typu konfigurační interakce zahrneme pouze excitace z orbitalů v blízkosti nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu HOMO a z nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu LUMO

Metoda CASSCF pokrývá tu část korelační energie, která souvisí s principiální nedostatečností jednoho Slaterova determinantu pro popis molekuly, mluvíme o tzv. **statické korelaci**. I v metodě CASSCF s konečným aktivním prostorem je ale nesprávně popsána okamžitá interakce mezi elektrony, tzv. **dynamická korelace**.¹⁶ Dynamickou korelaci pak můžeme dodat kupříkladu pomocí poruchové teorie aplikované na referenční vlnovou funkci z metody CASSCF (v případě poruchové teorie druhého řádu pak dostaneme často užívanou metodu **CASPT2**), nebo pomocí metody konfigurační interakce (zde dostaneme metodu multireferenční konfigurační interakce, **MRCI**). Dynamickou korelaci můžeme také dodat pomocí metod založených na teorii spřažených klastrů. Obecně mluvíme o multireferenčních metodách.

¹⁶Dělení korelační energie na statickou a dynamickou je poněkud umělé a nejednoznačné.

Disociace vazby za vzniku biradikálů není ale jediná situace, pro kterou je metoda HF nedostatečná. Jiným takovým případem jsou excitované stavy molekul. I kdyby byl základní a excitovaný stav popsán kvalitně jedním Slaterovým determinantem, půjde o jiný Slaterův determinant pro každý ze stavů. Pro konzistentní popis obou stavů najednou (třeba při výpočtech excitačních energií) je tudíž žádoucí opět použít rozvoj do více Slaterových determinantů. S multireferenčními metodami se proto často setkáváme ve spektroskopii a fotochemii.

Řešení Schrödingerovy rovnice hodem kostkou

Schrödingerovu rovnici můžeme řešit nejrůznějšími více či méně ortodoxními metodami. Jedna z těch méně obvyklých metod nese název difúzní Monte Carlo (DMC) metoda. Tento přístup vychází z časově závislé Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) \quad (16.43)$$

kterou jsme si zapsali pro případ pohybu jedné částice v potenciálu $V(x)$. Tato rovnice ale vypadá skoro stejně jako rovnice popisující difúzi částic, jestliže v místě x dochází k chemické reakci s rychlostní konstantou $k(x)$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} + k(x)c(x, t) \quad (16.44)$$

Rozdíl mezi těmito dvěma rovnicemi je pouze kosmetický, rovnice budou stejné, pokud provedeme substituci $D = \frac{\hbar}{2m}$, $k(x) = \frac{V(x)}{\hbar}$, ale hlavně budeme hledat řešení Schrödingerovy rovnice $\Psi(x, \tau)$ jako funkci imaginárního času $\tau = it$.

Jinými slovy, budeme-li modelovat difúzi částice v prostředí, kde částice mohou vznikat a zanikat, dostaneme časově závislou vlnovou funkci jako funkci imaginárního času. Trik spočívá v tom, že difúzi jsme schopni modelovat jako náhodný děj, jednoduše házíme kostkou a pohybujeme se buď doleva nebo doprava. Pokud tak učiníme mnohokrát, rozdělení „náhodných chodců“ bude sledovat vlnovou funkci v imaginárním čase τ .

K čemu nám ale je vlnová funkce vyvíjející se v imaginárním čase? Obecné řešení časově závislé Schrödingerovy rovnice je možné (zcela v duchu axiomatiky kvantové mechaniky) zapsat jako lineární kombinaci časově závislých stacionárních řešení (viz 1.58)

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^N \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (16.45)$$

což zapsáno pomocí imaginárního času přechází na

$$\Psi(x, \tau) = \sum_{n=0}^N \psi_n(x) e^{-\frac{E_n}{\hbar} \tau} \quad (16.46)$$

Pokud tak budeme modelovat vývoj vlnové funkce v imaginárním čase, bude nám vlnová funkce exponenciálně ubývat, nejpomaleji však bude ubývat vlnová funkce základního stavu. Bude tak platit, že (až na normalizaci)

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = \psi_0(x) \quad (16.47)$$

Metoda DMC je mimořádně efektivní, má to ale háček. Funguje báječně pro bosony, ale pro fermiony se trochu obtížně vyrovnává s tzv. uzlovými plochami, které oddělují vlnovou funkci s kladným a záporným znaménkem. Mnohoelektronová vlnová funkce má těchto uzlových ploch velké množství díky antisymetrii vlnové funkce. Pokud bychom věděli, kde tyto plochy jsou umístěny, metodou DMC bychom byli schopni energii snadno spočítat. V praxi se může použít třeba HF metoda k lokalizaci uzlových ploch kombinovaná s metodou DMC k dopočítání detailů.

17 Teorie funkcionálu hustoty

Pomocí metod založených na teorii funkcionálu hustoty (dále jen metod DFT) se v posledních zhruba dvaceti letech provádí většina kvantově-chemických výpočtů – chemik občas využívající kvantově-chemické programy často DFT a kvantovou chemii považuje za synonyma. Popularita DFT je dána její přijatelnou výpočetní náročností, která o mnoho nepřevyšuje náročnost Hartreeho-Fockovy metody. Výpočty jsou ale typicky daleko přesnější, neboť metody DFT zahrnují korelační energii. Efektivita DFT je dána tím, že nepracuje s poměrně složitou vlnovou funkcí (tj. funkcí $3N$ souřadnic elektronů), ale s tzv. elektronovou hustotou (viz níže), což je funkce pouze tří prostorových souřadnic.

Představme si základní pojmy a začněme pojmem **funkcionál**. Pojďme si nejprve připomenout, jak funguje funkce. Do funkce vložíme nezávisle proměnou, tedy nějaké číslo, a na oplátku dostaneme číslo jiné, neboli závisle proměnnou. Jde tedy o zobrazení z prostoru čísel opět do prostoru čísel. U funkcionálu je to velmi podobné, akorát na vstupu není číslo, ale funkce. Pokud to tedy řekneme více matematicky, funkcionál je zobrazení z prostoru funkcí na prostor (kupř. reálných) čísel. Jednoduchým funkcionálem je například určitý integrál

$$F[f(x)] = \int_a^b f(x) dx \quad (17.1)$$

Zde dodáme vstupní funkci a vrátí se nám jedno jediné číslo. Povšimněte si zde zápisu funkcionálu pomocí hranatých závorek. Pro příklad funkcionálu v kvantové mechanice nemusíme chodit daleko, stačí se podívat na výraz pro energii

$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (17.2)$$

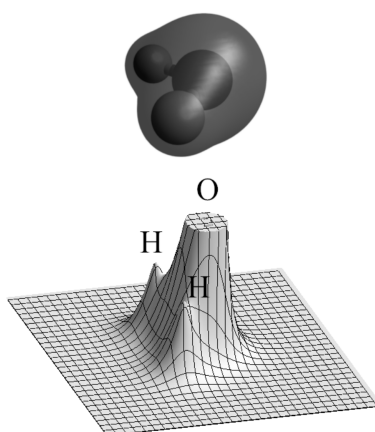
Mezi funkcemi a funkcionály existují i další podobnosti. Pojmy jako minimum a maximum funkcionálu mají prakticky stejný význam jako minimum a maximum funkce. Existuje i funkcionální analogie k dobře známé derivaci funkce – mluvíme o **variaci funkcionálu**. Když derivujeme funkci, tak se díváme, co se děje se závisle proměnnou při malé změně nezávisle proměnné. U variace funkcionálu je to podobné. Zajímá nás, jak se změní hodnota funkcionálu, když mírně změníme naši funkci. Přesná definice je složitější a neuvádíme ji zde. Bude ale pro nás důležité, že pro variace platí podobné vztahy jako pro derivace. Dá se například ukázat, že v minimu funkcionálu je jeho variace nulová. Již dobře známý variační princip (konečně víme, proč se mu tak říká!) pak můžeme napsat jednoduše pomocí variace funkcionálu energie jako

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (17.3)$$

Ted' se můžeme vrátit k definici ústřední veličiny této kapitoly – elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$. Elektronová hustota má na rozdíl od vlnové funkce přímý fyzikální význam. Jedná se o pravděpodobnost, že v nějakém bodě prostoru najdeme **libovolný elektron**. Je důležité si uvědomit rozdíl mezi elektronovou hustotou a čtvercem vlnové funkce. Čtverec vlnové funkce nám udává pravděpodobnost, že první elektron má spin m_{s1} a nachází se v bodě $\mathbf{r}_1$, druhý elektron má spin m_{s2} a nachází se v bodě $\mathbf{r}_2$ atd. Jedná se tedy o mnohem složitější veličinu, která závisí na celkem $4N$ proměnných (N je počet elektronů), zatímco elektronová hustota závisí jen na třech proměnných.

Elektronová hustota souvisí s vlnovou funkcí systému dle vztahu

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (17.4)$$



Obrázek 49: Elektronová hustota v molekule vody, v polohách jader má elektronová hustota maxima

Integrujeme tedy čtverec vlnové funkce přes všechny elektrony kromě prvního. Zopakujme, že nás zajímá pravděpodobnost nalezení jakéhokoli elektronu, poloha ostatních nás nezajímá, a musíme tedy přes jejich polohy integrovat. První elektron ale není nijak odlišný od ostatních, stejně dobře bychom mohli udělat to samé pro druhý elektron. Jeli-kož je vlnová funkce antisymetrická, došli bychom ke stejnému výsledku. Z toho vyplývá násobící faktor N před integrálem.

Z této definice elektronové hustoty hned plyne několik důležitých vlastností

- Elektronová hustota je nezáporná veličina, platí tedy

$$\rho(\mathbf{r}) > 0 \quad (17.5)$$

- Pokud zintegrujeme elektronovou hustotu přes celý prostor, dostaneme počet elektronů v systému jako

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (17.6)$$

Pro elektronovou hustotu dále platí

- V místě, kde se nachází jádra, má elektronová hustota maxima. Elektrony se totiž budou chtít pohybovat co nejbližně kladně nabitým jádrům (viz obrázek 49).
- V maximu pak pro coulombický potenciál platí následující tvrzení.

$$Z_A = -\frac{a_0}{2\rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_k} \quad (17.7)$$

kde Z_A je náboj příslušného atomového jádra a $\mathbf{R}_k$ je poloha daného jádra. Toto tvrzení není na první pohled zřejmé, ale nechte nám je čtenář pro teď věřit.

Z těchto vlastností vidíme, že pokud známe elektronovou hustotu, tak zároveň také můžeme zjistit počet elektronů N , polohu jader i jejich nábojové číslo Z_A . To jsou ale přesně ty informace, které jsou potřeba ke specifikaci elektronového hamiltoniánu (zde v atomových jednotkách)

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (17.8)$$

kde jsme vynechali pro jednoduchost člen popisující odpuzování jader, jenž je stejně v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace roven konstantě (použité symboly jsou vysvětleny na počátku kapitoly 16). Pokud ale elektronová hustota jednoznačně určuje hamiltonián, tak poté z řešení Schrödingerovy rovnice získáme taky energii a vlnovou funkci, a tudíž všechny potřebné veličiny. Celý sled úvah můžeme shrnout do tvrzení, že **energie je funkcí hustoty**. Podobným způsobem se zřejmě ubíraly úvahy Hohenberga a Kohna, kteří postavili teorii DFT na pevné fyzikální základy.

17.1 Hohenbergovy–Kohnovy teorémy

V roce 1964 publikovali Hohenberg s Kohnem práci, která odstartovala vývoj současných metod DFT. V tomto článku byly dokázány dva důležité teorémy. K jejich lepšímu pochopení si ještě musíme zavést pojem **externího potenciálu** ν_{ext} , který nám říká, v jakém vnějším poli se elektrony pohybují. Externí potenciál má v případě hamiltoniánu 17.8 tvar

$$\nu_{\text{ext}} = - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^K \frac{Z_J}{r_{iJ}} \quad (17.9)$$

tj. popisuje celkovou interakci elektronů s coulombovským potenciálem atomových jader. Jelikož se v DFT na vše díváme z pohledu elektronů, tak se tomuto potenciálu říká externí, protože nepochází ze samotných elektronů. Je důležité si uvědomit, že externí potenciál definuje hamiltonián 17.8, neboť ostatní členy závisí pouze na počtu elektronů v systému. Molekula od molekuly či geometrie od jiné geometrie se liší právě externím potenciálem. Nyní již můžeme přejít ke slíbeným teorémům.

První Hohenbergův–Kohnův teorém hovoří o významnosti elektronové hustoty.

Pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál ν_{ext} jednoznačně určen elektronovou hustotou (až na konstantu).

Důsledek tohoto tvrzení jsme si již naznačili dříve. Pokud máme jednoznačně daný externí potenciál, pak také známe hamiltonián a můžeme v principu spočítat vlnovou funkci i energii, které jsou tudíž jednoznačně určeny pouze elektronovou hustotou. **Elektronová energie je tedy jednoznačným funkcí hustoty** neboli v matematickém zápisu

$$E_{\text{el}} = E_{\text{el}}[\rho] \quad (17.10)$$

Pokud bychom tedy tento funkcional znali a znali také správnou hustotu, tak bychom mohli získat energii i bez řešení Schrödingerovy rovnice a hledání vlnových funkcí.

Důkaz prvního Hohenbergova–Kohnova teorému

Pomocné tvrzení: Nejprve si musíme odvodit pomocný vztah pro střední hodnotu externího potenciálu. Rozepišme si nejprve externí potenciál na součet jednoelektronových příspěvků

$$\nu_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N \nu_i = \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^K \frac{Z_J}{r_{iJ}} \quad (17.11)$$

Pojďme si nyní vyčíslit integrál

$$\int \nu_{\text{ext}} |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\tau \quad (17.12)$$

Dosazením vztahu 17.11 a vhodným přeuspořádáním mnohonásobného integrálu dostaneme

$$\sum_i^N \int \nu_i \left(\int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \prod_{j \neq i} d\mathbf{r}_j \right) d\mathbf{r}_i \quad (17.13)$$

Výraz v hranaté závorce není ale nic jiného než elektronová hustota ρ (až na násobný faktor N), dostáváme tedy finální vztah

$$\int \nu_{\text{ext}} |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\tau = \sum_{i=1}^N \int \nu_i(\mathbf{r}_i) \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{N} d\mathbf{r}_i = \int \nu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17.14)$$

neboť potenciál ν_i , ve kterém se pohybuje i -tý elektron, je pro každý elektron identický.

Důkaz HK1: Důkaz se provádí sporem. Předpokládejme, že jedné dané hustotě ρ přísluší dva různé externí potenciály $\nu_{\text{ext}1}$ a $\nu_{\text{ext}2}$, kterým přísluší hamiltoniány $\hat{H}_1$ a $\hat{H}_2$ a vlnové funkce ψ_1 a ψ_2 . Pak díky variačnímu principu musí platit

$$E_1 = \int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 d\tau < \int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 d\tau \quad (17.15)$$

protože když ve funkcionálu energie k hamiltoniánu $\hat{H}_1$ přiřadíme funkci ψ_2 , která není jeho vlastní funkcí základního stavu, tak musíme dostat větší energii než při použití skutečné vlastní funkce ψ_1 .

Nyní šikovně přepíšeme pravou stranu nerovnosti jako

$$\int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 d\tau = \int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 d\tau + \int \psi_2^* (\hat{H}_1 - \hat{H}_2) \psi_2 d\tau = E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) (\nu_1 - \nu_2) d\mathbf{r} \quad (17.16)$$

V poslední rovnosti jsme využili toho, že oba hamiltoniány se liší pouze externím potenciálem, a použili jsme vztah 17.14.

Vyšlo nám tedy, že platí nerovnost

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) (\nu_1 - \nu_2) d\mathbf{r} \quad (17.17)$$

Tu samou argumentaci bychom ale mohli také použít opačně

$$\int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 d\tau < \int \psi_1^* \hat{H}_2 \psi_1 d\tau \quad (17.18)$$

a dostali bychom

$$E_2 < E_1 + \int \rho(\mathbf{r})(\nu_2 - \nu_1) d\mathbf{r} \quad (17.19)$$

Sečtením obou rovnic 17.17 a 17.19 tedy dostáváme

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (17.20)$$

což nemůže platit, a tedy náš původní předpoklad o existenci dvou různých externích potenciálů je také chybný.

Formálně můžeme funkcionál energie napsat jako

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{T} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{V}_{ee} \psi d\tau + \int \psi^* \nu_{\text{ext}} \psi d\tau = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] \quad (17.21)$$

Vidíme, že funkcionál energie se stejně jako příslušný hamiltonián 17.8 skládá ze tří různých příspěvků – funkcionálu kinetické energie elektronů $T[\rho]$, funkcionálu interakce elektronů mezi sebou $V_{ee}[\rho]$ a funkcionálu interakce elektronů s jádry (obecně s externím potenciálem) $V_{\text{Ne}}[\rho]$. Explicitní tvar posledně jmenovaného funkcionálu jsme si již vlastně odvodili rovnicí 17.14 a platí tedy

$$V_{\text{Ne}}[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17.22)$$

Součet zbylých dvou funkcionálů nazýváme Hohenbergovým–Kohnovým funkcionálem a značíme $F_{\text{HK}}[\rho]$. Celkový funkcionál energie tedy můžeme zapsat jako

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17.23)$$

Přesný tvar Hohenbergova–Kohnova funkcionálu $F_{\text{HK}}[\rho]$ bohužel není znám. Ovšem i kdybychom jej znali, tak nám stále něco schází k jeho úspěšnému použití. Nevíme totiž, jak získat pro daný systém správnou elektronovou hustotu ρ , kterou bychom do něj mohli dosadit. Samozřejmě kdybychom znali vlnovou funkci, tak stačí dosadit do definičního vztahu 17.4. Tomu se ale právě chceme vyhnout! Smyslem celé teorie funkcionálu hustoty je vyhnout se přímému řešení elektronové Schrödingerovy rovnice. Cestu k elektronové hustotě nám dává **druhý Hohenbergův–Kohnův teorém**.

Předpokládejme, že danému externímu potenciálu ν_{ext} přísluší elektronová hustota ρ_0 . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu¹⁷ ρ' bude platit

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (17.24)$$

Nejedná se o nic jiného než variantu variačního principu, který taky využijeme k důkazu.

¹⁷Přesněji řečeno, daná elektronová hustota musí být takzvaně ν -reprezentovatelná, neboli musí k ní příslušet nějaký externí potenciál. Pro funkce, které toto nesplňují, 2. HK teorém neplatí.

Důkaz druhého Hohenbergova–Kohnova teorému

Zjednodušeně bychom si teorém mohli dokázat následovně. Z prvního HK teorému plyne, že jakákoli funkce ρ' patří k externímu potenciálu ν'_{ext} , který je odlišný od ν_{ext} , a přísluší k němu vlnová funkce ψ' . Pokud ale pro tuto vlnovou funkci vyčíslíme energii, pak nám z již známého variačního principu plyne

$$\int \psi'^* \hat{H} \psi' d\tau = E[\rho'] > E[\rho_0] \quad (17.25)$$

což jsme chtěli dokázat.

Druhý HK teorém nám tedy dává principiální návod, jak hledat elektronovou hustotu. Budeme hledat přes všechny možné hustoty a správná bude ta, která nám dá nejnižší energii.

Hohenbergovy–Kohnovy teorémy dávají DFT solidní fyzikální základ, moc nás ale neposunují k praktické aplikaci, jelikož neznáme přesný funkcionál $F_{\text{HK}}[\rho]$. Praktickou cestu k DFT výpočtům ukázali Kohn s Shamem v roce 1965.

17.2 Kohnovy–Shamovy rovnice

Nyní stojíme před zásadním problémem nalezení alespoň přibližného funkcionálu $F_{\text{HK}}[\rho]$, ve kterém je zahrnuta kinetická energie elektronů, klasická coulombovská interakce mezi elektrony a dále korelační a výměnné efekty. Ukázalo se, že největší potíže činí dostatečně přesné vyjádření funkcionálu pro kinetickou energii. Tento problém je tak zásadní, že budeme muset částečně obětovat náš původní cíl a vrátit se k molekulovým orbitalům popisujícím nezávislý pohyb elektronů. Pokud totiž máme N elektronů, kde i -tý elektron je umístěn v molekulovém orbitalu φ_i , můžeme vyčíslit kinetickou energii dle vztahu

$$E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i \Delta_i \varphi_i d\mathbf{r}_i \quad (17.26)$$

Spočítáme tedy kinetickou energii pro každý elektron popsaný jednoelektronovou vlnovou funkcí (orbitalem) a energie sečteme. S takto postavenou teorií přišli v roce 1965 Kohn se Shamem.

Začneme s tím, že si zopakujeme, co víme o systému **neinteragujících elektronů**. Jestliže elektrony na sebe vzájemně explicitně nepůsobí, bude se každý elektron pohybovat v potenciálu V_{eff} , kde příslušný potenciál může pocházet například od atomových jader nebo od (fixně dané) distribuce náboje. Můžeme pak použít metodu separace proměnných. Řešení pak budeme hledat ve formě Slaterova determinantu konstruovaného pomocí orbitalů φ_i , které budou řešením jednoelektronových rovnic

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{eff},i} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (17.27)$$

přičemž elektronová hustota bude dána prostým součtem elektronových hustot jednotlivých elektronů

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (17.28)$$

Funkcionál energie můžeme formálně zapsat jako součet funkcionálu kinetické energie a funkcionálu potenciální energie, přičemž oba členy jsme schopni pro soubor neinteragujících elektronů vyčíslit

$$E(\rho) = T_n(\rho) + V(\rho) = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) \varphi_i d\mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* V_{\text{eff},i} \varphi_i d\mathbf{r}_i \quad (17.29)$$

Druhý člen je ale možné vyjádřit pomocí hustoty ρ , takže můžeme psát

$$E(\rho) = T_n(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17.30)$$

Pro soubor neinteragujících elektronů tedy energii jako funkcionál hustoty známe, byť kinetickou energii musíme vypočítat s pomocí orbitalů.

Pojďme se teď s Kohnem a Shamem podívat, jak bychom výše uvedených výsledků mohli využít. Zkusíme funkcionál zapsat ve tvaru 17.30. Definujme si fiktivní systém neinteragujících elektronů (podobně jako v Hartreeho–Fockově teorii zde elektrony interagují pouze skrze efektivní potenciál), který je zvolen tak, aby jeho elektronová hustota byla rovna elektronové hustotě reálného interagujícího systému. Funkcionál energie se rozepíše následujícím způsobem

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{XC}} + \int \nu_{\text{ext}} \rho d\mathbf{r} \quad (17.31)$$

kde

$$E_{\text{XC}} = (T[\rho] - T_n[\rho]) + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (17.32)$$

V rovnici 17.31 je $T_n[\rho]$ kinetická energie fiktivního neinteragujícího systému, druhý člen odpovídá klasické mezelektronové repulzi (násobí se jednou polovinou, aby se interakce elektronových oblaků nezapočítávaly dvakrát), E_{XC} se označuje jako výměnně-korelační potenciál a zahrnuje vše, co souvisí s interakcí mezi dvěma elektrony a nepopsali jsme to předchozím klasickým členem, tj. výměnnou a korelační interakci (o tomto členu ale bohužel nic nevíme). E_{XC} zahrnuje i je rozdíl kinetických energií reálného a neinteragujícího systému (o tomto členu také nic nevíme). Poslední člen v rovnici 17.31, ν_{ext} , odpovídá interakci elektronů s jádrem (tento člen dokážeme s pomocí hustoty snadno spočítat).

Předpokládejme, že výměnně-korelační člen můžeme napsat ve formě

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17.33)$$

Vidíme teď, že funkcionál energie je možné zapsat ve tvaru 17.30, pokud položíme

$$\boxed{V_{\text{eff}} = \nu_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r})} \quad (17.34)$$

To je ale funkcionál pro systém nezávislých elektronů! Stačí teď vyřešit rovnice 17.27 s efektivním potenciálem 17.34 (mluvíme pak o **Kohnových–Shamových rovnicích**), získáme sadu **Kohnových–Shamových orbitalů** φ_i , ze kterých pak získáme energii pomocí rovnice 17.30. Kohnovy-Shamovy se řeší podobně jako rovnice Hartreeho–Fockovy rozvojem do báze AO.

Energie spočítaná pomocí Kohnových–Shamových rovnic formálně zahrnuje i korelační energii. V čem je tedy problém? Neznáme bohužel výměnně-korelační člen $E_{XC}[\rho]$. Víme nicméně, že tento člen nebude proti zbytku velký a existuje řada přibližných přístupů k jeho kvalifikovanému odhadu. O tom bude řeč v následující kapitole.

Při našem odvození jsme udělali předpoklad 17.33. Ten při přesném odvození Kohnových–Shamových rovnic není nutný. Museli bychom se ale seznámit aspoň se základní terminologií variačního počtu, kde bychom pak zjistili, že výměnně-korelační potenciál $V_{XC}(\mathbf{r})$ představuje funkcionální derivace (variace) výměnně-korelačního funkcionálu $E_{XC}[\rho]$. Pro účely tohoto úvodního kurzu není třeba do těchto detailů zacházet. Pro případného zájemce o podrobnější pohled na DFT doporučujeme klasickou publikaci R. G. Parr, W. Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.

Orbitální energie v Kohnových–Shamových rovnicích

V Kohnových–Shamových rovnicích vystupují, podobně jako v rovnicích Hartreeho–Fockových, orbitální energie ε_i . Fyzikální význam těchto energií je zřejmý v rámci HF teorie. Dle Koopmansova teorému je orbitální energie i -tého elektronu rovna ionizační energii příslušného elektronu (až na znaménko). Teorém platí přibližně, neboť HF metoda zanedbává korelační energii a také relaxaci ostatních elektronů po vyražení jednoho z elektronů.

U Kohnových–Shamových rovnic je vše trochu komplikovanější. Dá se ukázat, že s přesným funkcionálem Koopmansův teorém platí **přesně**, ale jenom pro HOMO elektron

$$IE = -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (17.35)$$

Pro běžně používané funkcionály tato podmínka často není splněna a chyba může být značná. Nicméně tuto exaktní podmínku můžeme využít k vytvoření kvalitnějších funkcionálů.

17.3 Teorie funkcionálu hustoty v kvantové chemii

Problém, který Kohnova–Shamova metoda přímo neřeší, je nalezení tvaru výměnně-korelačního potenciálu. V zásadě existují dva přístupy k tomuto problému. V prvním přístupu se snažíme odvodit vhodný funkcionál E_{XC} čistě pomocí teoretických argumentů z pokročilejších partií DFT. Druhý přístup je pragmatičtější. Konkrétní tvar funkcionálu může obsahovat parametry, které se určují z experimentálních dat. V praxi se oba tyto přístupy často kombinují.

Existuje několik různých rodin funkcionálů, které se liší mírou přesnosti, výpočetními nároky i svým zaměřením, a které jsou podrobněji rozebrány v následujících podkapitolách.

17.3.1 Aproximace lokální hustoty

Aproximace lokální hustoty (angl. *Local Density Approximation*, LDA) vychází z tzv. modelu **homogenního elektronového plynu** (HEG). Je to hypotetický fyzikální stav, kdy máme všude konstantní elektronovou hustotu, vyváženou rovnoměrně rozprostřeným pozitivním nábojem v pozadí. Tento model je pro teorii DFT velmi užitečný, neboť pro něj existují analytické výpočty a přesné simulace. Model HEG je občas užitečný i pro chemiky, dají se takto třeba popsat valenční elektrony v kovech (teorie elektronového plynu). Jak ale tento model použít na atomy nebo molekuly, které mají elektronovou hustotu značně nehomogenní (elektronová hustota je velká v oblasti jader a pak postupně pravděpodobnost nalezení elektronů klesá)?

Můžeme si představit, že prostor okolo atomu/molekuly rozdělíme na malinké krychličky. Ve středu každé krychličky zjistíme elektronovou hustotu, kterou poté dosadíme do vztahů platných pro HEG. Získáme tím elektronovou energii v této malé krychličce a celkovou energii získáme součtem přes všechny krychličky. Matematicky to můžeme zapsat pomocí integrálu přes celý prostor

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (17.36)$$

kde $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$ je výměnně-korelační energie HEG o hustotě ρ vztažená na jeden elektron. Tato rovnice definuje výše zmíněnou aproximaci lokální hustoty.¹⁸

Jaký je konkrétní tvar $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$? Nejprve jej rozdělíme na korelační a výměnnou část (takto to dělá většina DFT metod)

$$\varepsilon(\rho) = \varepsilon_{\text{X}}(\rho) + \varepsilon_{\text{C}}(\rho) \quad (17.37)$$

Pro výměnnou část se dá odvodit následující analytický vztah

$$\varepsilon_{\text{X}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (17.38)$$

Tento vztah je spojen s jménem Johna Slatera¹⁹, označuje se tedy zkratkou S.

Pro korelační energii HEG nelze získat analytický výraz. Příslušné výpočty lze ale provést numericky a výsledek poté nařítovat. Výsledný korelační funkcionál je znám jako **VWN** (dle pánů Voska, Wilka a Nusaira). V kombinaci se Slaterovým výrazem pro výměnnou část získáme metodu **SVWN** (výměnná část se ve zkratce uvádí vždy první).

Mírným vylepšením je metoda spinově závislé aproximace lokální hustoty (angl. *Local Spin Density Approximation*, LSDA), která pracuje zvlášť s elektronovou hustotou elektronů se spinem α a zvlášť se spinem β

$$\varepsilon(\rho) = \varepsilon(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) \quad (17.39)$$

Metoda LDA byla prvním větším úspěchem DFT. Její výsledky jsou typicky o něco lepší než poskytuje Hartreeho-Fockova metoda pro stanovení geometrií, vibračních frekvencí nebo dipólových momentů. Na druhou stranu funguje méně dobře pro energetiku chemických reakcí. Dnes se metoda LDA používá zřídka, nahradily ji pokročilejší metody. Funguje ale dobře v teorii pevných látek pro popis delokalizovaných elektronů.

¹⁸Výraz $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$ není identický s V_{XC} , první veličina závisí na hustotě, zatímco druhá na souřadnicích. Z vlastností funkcionální derivace plyne, že $V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho} = \varepsilon(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon(\rho)}{\delta \rho}$.

¹⁹Ano, je to ten samý pan Slater, podle kterého jsou pojmenované naše oblíbené determinanty.

17.3.2 GGA funkcionály

Jednou z možností postupu, která se nám po předchozí kapitole nabízí, je zkusit vyjít z aproximace lokální hustoty a tu se snažit dále vylepšit. V LDA jsme v daném bodě využívali pouze hodnotu elektronové hustoty. Taylorův rozvoj nám napovídá, že by mohlo být užitečné využít informaci o **gradientu hustoty** $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Tím se dostaneme k metodám **zobecněného gradientu** (z angl. *Generalized Gradient Approximation*, GGA), pro které má výměnně-korelační funkcionál obecný tvar

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int \rho(\mathbf{r}) f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (17.40)$$

Konkrétní tvar těchto funkcionálů již bývá značně složitý a často obsahuje nastavitelné parametry. Mezi nejznámější výměnné GGA funkcionály patří například Beckeho výměnný funkcionál (zkratka **B88**, nebo jen B), který obsahuje jeden parametr. Mezi známé korelační funkcionály patří například **LYP** (autoři Lee, Yang a Paar) nebo **P86** (autor Perdew publikoval práci v roce 1986). Jejich kombinací pak získáme často užívané metody **BP86** (B88+P86) a **BLYP** (B88+LYP). Dalším výměnně-korelačním funkcionálem je **PBE** (Perdew, Burke, Erzenhof) z roku 1996, který neobsahuje žádné nastavitelné parametry.

Funkcionály typu GGA jsou značně přesnější než LDA, a proto právě tyto funkcionály odstartovaly masové používání DFT v kvantové chemii.

Dalším logickým krokem ke zlepšení je využití dalších informací kromě gradientu, například druhé derivace. Mluvíme potom o **meta-GGA funkcionálech**, mezi které patří například korelační funkcionál **B95** (Beckeho funkcionál z roku 1995) nebo výměnně-korelační funkcionál **TPSS** (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria).

17.4 Hybridní funkcionály

Pozorný čtenář by se mohl ptát, proč vlastně k výpočtu výměnné energie nevyužijeme Kohnovy–Shamovy orbitály, když je konec konců používáme pro výpočet kinetické energie. Využili bychom vzoreček známý z HF teorie

$$E_{\text{X}}^{\text{exact}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij} \quad (17.41)$$

kde $K_{ij} = \iint \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ je výměnný integrál definovaný v rovnici. Bohužel se ukázalo, že přímé použití tohoto vzorce (spolu s některým korelačním funkcionálem na GGA úrovni) nevede k dobrým výsledkům, jelikož se tím naruší kompenzace chyb v současných funkcionálech.

Zlepšení ovšem dosáhneme, pokud oba přístupy zkombinujeme a část výměnné energie vypočítáme přesně ze vzorce 17.41 a zbylou část pomocí dříve zmíněných výměnných funkcionálů. Tím dostaneme takzvané hybridní funkcionály, které představují další výrazné zlepšení přesnosti. Mezi hybridní funkcionály patří i funkcionál **B3LYP**, který je v současnosti suverénně nejpoužívanější kvantově-chemickou metodou (přestože byl vyvinut už v roce 1993). Jeho přesný tvar je

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_{\text{X}}) E_{\text{X}}^{\text{LDA}} + a_0 E_{\text{X}}^{\text{exact}} + a_{\text{X}} E_{\text{X}}^{\text{B88}} + (1 - a_{\text{C}}) E_{\text{C}}^{\text{VWN}} + a_{\text{C}} E_{\text{C}}^{\text{LYP}} \quad (17.42)$$

a nastavitelné parametry mají hodnotu $a_0 = 0,2$, $a_{\text{X}} = 0,72$ a $a_{\text{C}} = 0,81$. Parametr a_0 určuje procento přesné výměnné energie; B3LYP má tedy 20% podíl HF výměnné energie.

Z dalších mnoha hybridních funkcionalů uveďme alespoň (v závorkách uvádíme procento HF výměnné energie): **PBE0** (25 %), **BMK** (42 %), **BHandHLYP**(50 %).

17.4.1 Moderní funkcionaly

Oblast DFT metod patří díky její užitečnosti ke stále velmi aktivním oblastem výzkumu v kvantové chemii. V současnosti už existují stovky různých funkcionalů. V posledních letech se objevilo mnoho různých nových typů kromě již výše zmíněných. Za zmínku stojí kupříkladu tzv. **dvojitě hybridní funkcionaly**. Ty v sobě kombinují metodu DFT s poruchovou metodou. V prvním kroku vypočítáme Kohnovy–Shamovy orbitály pomocí hybridního funkcionalu

$$E_{XC}^{\text{hybrid}} = a_1 E_X^{\text{GGA}} + (1 - a_1) E_X^{\text{exact}} + a_2 E_C^{\text{GGA}} \quad (17.43)$$

v kroku druhém pak zformulujeme vylepšený funkcional

$$E_{XC}^{\text{DH}} = E_{XC}^{\text{hybrid}} + (1 - a_2) E_C^{\text{KS-MP2}} \quad (17.44)$$

kde $E_C^{\text{KS-MP2}}$ je vypočítáno jako korekce energie typu MP2 s použitím Kohnových–Shamových orbitalů. S tímto výměnně-korelačním členem pak vypočítáme energii molekuly. Nastavitelné parametry jsou kupříkladu pro metodu B2LYP zvoleny takto: $a_1 = 0,47$, $a_2 = 0,73$. Výsledky získané touto metodou jsou poměrně kvalitní, ale na druhou stranu je tato metoda výpočetně také značně náročná.

Viděli jsme také, že s kvalitou výsledku dokáže hodně pohnout přidavek výměnného členu toho typu, který nacházíme v HF metodě. V hybridních funkcionalích tento člen přidáváme pro všechny mezielektronové vzdálenosti. Jinou možností je použít lokální funkcionaly pro malé mezielektronové vzdálenosti a HF výměnný člen pro velké mezielektronové vzdálenosti. Mluvíme pak o tzv. **range-separated funkcionalích**. Ty jsou užitečné například při výpočtech excitovaných stavů.

Jedním ze slabých míst DFT je omezená schopnost této teorie popsat tzv. **disperzní interakci** (více viz kapitola 20). Existují různě složité cesty k nápravě. Pomůže například použití dvojitě hybridních funkcionalů. Vůbec nejjednodušší metodou je ale použít funkcional, ve kterém disperzní příspěvek vůbec přítomen není, a tento příspěvek pak modelovat empiricky (*dispersion-corrected functional*).

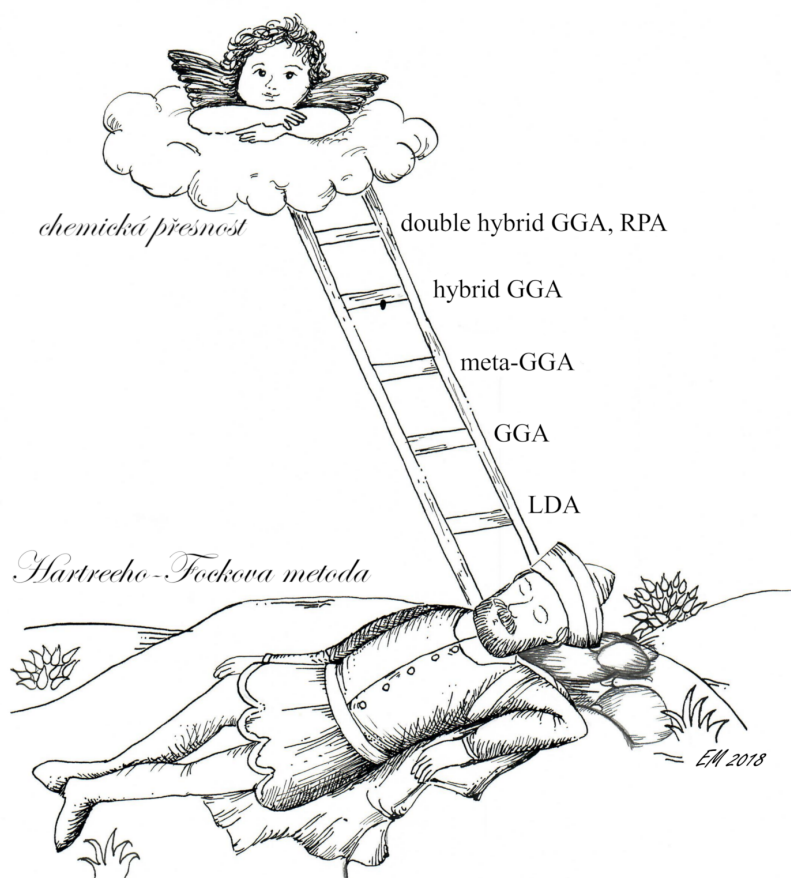
I přes své stáří však pro rutinní výpočty stále dominuje funkcional B3LYP díky jeho velké univerzalitě a přesnosti. Pro detailní přehled starších i modernějších funkcionalů lze nahlédnout např. do návodu k programu Gaussian²⁰.

Jákobův žebřík

V textech o DFT se často můžete setkat s odkazem na Genesis 28, 10–12: „Jáko**b** vyšel z Beer-šeby a šel do Cháranu. Dorazil na jedno místo a přenocoval tam, neboť slunce již zapadlo. Vzal jeden z kamenů, které na tom místě byly, postavil jej v hlavách a na tom místě ulehl. Měl sen: Hle, na zemi stojí žebřík, jehož vrchol

²⁰http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm

dosahuje k nebesům, a po něm vystupují a sestupují poslové Boží.“ Tento obraz evokoval v roce 2000 jednomu z guru DFT Johnu Perdewovi pohled na vývoj DFT jako na onen Jákobův žebřík, kde každá příčka odpovídá jedné úrovni metody DFT (viz obrázek, kresba E. Muchová).



18 Semiempirické přístupy

Motivací k vývoji semiempirických metod bylo zmenšení výpočetních nároků *ab initio* metod s pokud možno co nejmenším ovlivněním přesnosti. Dnes již mají vrchol své popularity za sebou. Nicméně i metody, které byly kvantitativně nepřesné, se ukázaly jako velmi užitečné, neboť dovolily kvalitativní pochopení zákonitostí chemických vazeb a jiných vlastností molekul.

Semiempirické metody vycházejí z elektronové Schrödingerovy rovnice, při jejímž řešení si ale vypomáháme různými empirickými parametry, které získáme z přesnějších *ab initio* výpočtů nebo z experimentálních dat. Můžeme odvozovat pracovní rovnice podobně jako v Hartreeho–Fockově metodě ve vybrané (obvykle minimální) bázi atomových orbitalů. Semiempirické metody nevychází z přesného elektronového hamiltoniánu, ale z určitého hamiltoniánu efektivního. Většina semiempirických metod se například soustředí pouze na valenční elektrony a vnitřní elektrony jsou zahrnuty v parametrech hamiltoniánu. V pracovních rovnicích se pak budou vyskytovat různé typy integrálů, které pak buď zanedbáváme nebo parametrizujeme tak, aby výsledky byly co nejbližší experimentu pro určitou sadu molekul. Při použití semiempirických metod je proto třeba být velmi obezřetný. Mohou fungovat skvěle pro látky, na které byla metoda parametrizována a látky jím podobné, ale pro odlišné struktury mohou hanebně selhávat.

18.1 Hückelova metoda

Hückelova metoda (dále jen HMO, z angl. *Hückel Molecular Orbitals*) je historicky první a nejjednodušší semiempirická metoda. Pro menší molekuly je pro použití této metody potřeba doslova jen tužka a papír. Soustředíme se pouze na určitou skupinu elektronů, energeticky dobře oddělenou od ostatních elektronů. Typickým příkladem jsou vazebné elektrony π v konjugovaných uhlovodících, tedy elektrony v molekulových orbitalech složených z atomových orbitalů p – tento případ budeme nadále uvažovat. HMO ale také dobře popisuje elektronovou strukturu ve valenčním pásu alkalických kovů.

Předpokládáme, že geometrii studované molekuly známe. Hamiltonián Hückelově metodě má tvar

$$\hat{H}_{\text{HMO}} = \sum \hat{h}_{i,\text{eff}}^{\pi} \quad (18.1)$$

kde $\hat{h}_{i,\text{eff}}^{\pi}$ je jednoelektronový operátor elektronu π , který v sobě obsahuje jak kinetickou energii, tak interakci s ostatními elektrony. Z tvaru hamiltoniánu coby součtu jednoelektronových členů je zřejmé, že elektrony jsou zde považovány za nezávislé (to je rozdíl oproti metodě HF, ve které je nezávislost elektronů vyjádřena pouze tvarem vlnové funkce). Konkrétní tvar těchto efektivních elektronových hamiltoniánů není specifikován, neboť, jak uvidíme dále, vlastně ani není potřeba – v teorii nakonec vystupují pouze integrály, kterým dáváme konkrétní číselnou hodnotu.

Dalším krokem je výběr báze. V případě metody HMO to budou orbitaly p_z všech uhlíkových atomů. Molekulový orbital pak hledáme v běžném rozvoji typu MO-LCAO

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (18.2)$$

Konkrétní matematický tvar těchto orbitalů nás ale opět nezajímá. Rozvojem do báze převedeme problém nalezení vlnové funkce na jednodušší problém nalezení rozvojových koeficientů c_i . Pokud rozvoj 18.2 dosadíme do Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem 18.1 a aplikujeme variační princip, dostaneme soustavu sekulárních rovnic, např. pro čtyři

elektrony π v butadienu.

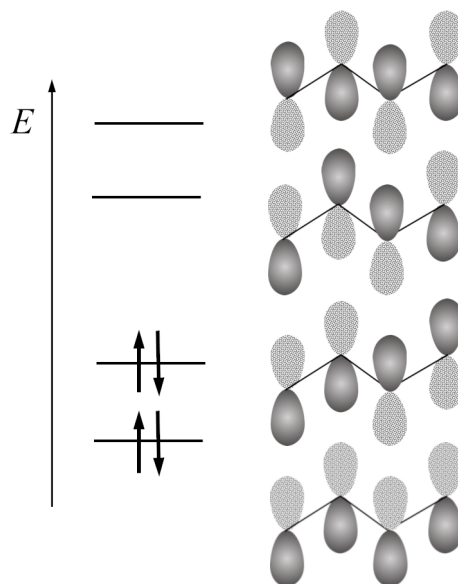
$$\begin{aligned}
 (H_{11} - \varepsilon S_{11}) c_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12}) c_2 + (H_{13} - \varepsilon S_{13}) c_3 + (H_{14} - \varepsilon S_{14}) c_4 &= 0 \\
 (H_{21} - \varepsilon S_{21}) c_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22}) c_2 + (H_{23} - \varepsilon S_{23}) c_3 + (H_{24} - \varepsilon S_{24}) c_4 &= 0 \\
 (H_{31} - \varepsilon S_{31}) c_1 + (H_{32} - \varepsilon S_{32}) c_2 + (H_{33} - \varepsilon S_{33}) c_3 + (H_{34} - \varepsilon S_{34}) c_4 &= 0 \\
 (H_{41} - \varepsilon S_{41}) c_1 + (H_{42} - \varepsilon S_{42}) c_2 + (H_{43} - \varepsilon S_{43}) c_3 + (H_{44} - \varepsilon S_{44}) c_4 &= 0
 \end{aligned} \tag{18.3}$$

Z podmínky pro netriviální řešení této soustavy pak platí

$$|\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0 \tag{18.4}$$

Pro molekulu butadienu se elektronová báze skládá ze čtyř orbitalů p_z (viz obrázek 50 možných kombinací orbitalů p na čtyřech atomech uhlíku) a sekulární determinant má tvar

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{13} - \varepsilon S_{13} & H_{14} - \varepsilon S_{14} \\
 H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & H_{23} - \varepsilon S_{23} & H_{24} - \varepsilon S_{24} \\
 H_{13} - \varepsilon S_{13} & H_{23} - \varepsilon S_{23} & H_{33} - \varepsilon S_{33} & H_{34} - \varepsilon S_{34} \\
 H_{14} - \varepsilon S_{14} & H_{24} - \varepsilon S_{24} & H_{34} - \varepsilon S_{34} & H_{44} - \varepsilon S_{44}
 \end{vmatrix} = 0 \tag{18.5}$$



Obrázek 50: Kombinace orbitalů p v molekule butadienu

Nyní bychom měli spočítat integrály H_{ij} a S_{ij} , které v principu závisí na geometrii systému. V rámci Hückelovy aproximace na ně ale pohlížíme jako na parametry metody a naložíme s nimi takto

- Zanedbáme překryvové integrály mezi AO na různých atomech, tj. $S_{ij} = \delta_{ij}$.
- Integrály H_{ii} položíme rovny parametru α , těmto integrálům říkáme coulombovské integrály.

- Integrály H_{ij} položíme rovny nule, pokud orbitály nepatří sousedním atomům. Nenulové integrály mezi sousedními atomy položíme rovny parametru β . Nazýváme je rezonančními integrály.

Takto zjednodušené rovnice poté vyřešíme. Nejprve najdeme vlastní čísla přes sekulární determinant a následně určíme koeficienty c_i . V případě butadienu vypadá Hückelův sekulární determinant takto

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad (18.6)$$

Determinant jsme vydělili β a zavedli substituci $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$. Nyní rozvojem determinantu podle prvního řádku dostaneme

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (18.7)$$

Tuto kvartickou rovnici můžeme naštěstí převést na kvadratickou pomocí substituce $y = x^2$

$$y^2 - 3y + 1 = 0, \quad y_1 = 2,62, \quad y_2 = 0,382 \quad (18.8)$$

a tedy

$$x_{1,2} = \pm 1,62 \quad x_{3,4} = \pm 0,62 \quad (18.9)$$

Z toho vyplývají následující hodnoty energií

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1,62\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,62\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0,62\beta \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1,62\beta \end{aligned} \quad (18.10)$$

Celkovou energii můžeme vypočítat jako součet orbitálních energií (na rozdíl od metody HF!). Jak ale získáme parametry α a β ? Vydeme z experimentálních dat. Parametr α má jednoduchou fyzikální interpretaci – jedná se o ionizační energii atomového orbitalu p_z , která je experimentálně známá. Důležitější je parametr β , který určuje energetické rozdíly mezi molekulovými orbitály. Můžeme jej získat v zásadě dvěma způsoby

1. **Ze spektroskopických dat.** Parametr zvolíme tak, aby nám seděly zvolené elektronové přechody (podrobnosti viz níže), $\beta = -3,48$ eV.
2. **Z termochemických dat.** K tomu se využívá konceptu delokalizační energie dvojných vazeb. Tuto energii můžeme experimentálně naměřit například pomocí hydrogenačního tepla. Její teoretický výpočet v rámci HMO si ukážeme níže. Pro tyto účely se typicky používá hodnota $\beta = -75$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$. Je to podstatně odlišné číslo, které ukazuje na omezení HMO.

18.1.1 Vlnové funkce v rámci HMO

Abychom získali vlnovou funkci orbitalu s nejnižší energií, musíme dosadit hodnoty energií ze vztahu 18.11 zpět do sekulárních rovnic. Pro butadien bychom řešili sadu čtyř rovnic

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta + 0 + 0 &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta + 0 &= 0 \\ 0 + c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ 0 + 0 + c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (18.11)$$

Všechny rovnice můžeme vydělit β a můžeme použít substituci $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$. Rovnice se zjednoduší na

$$\begin{aligned} c_1x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2x + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3x + c_4 &= 0 \\ c_3 + c_4x &= 0 \end{aligned} \quad (18.12)$$

Po několika matematických úpravách dostaneme následující vztahy mezi koeficienty

$$\begin{aligned} c_2 &= c_3 \\ c_1 &= c_4 \\ c_2 &= 1,62c_1 \end{aligned} \quad (18.13)$$

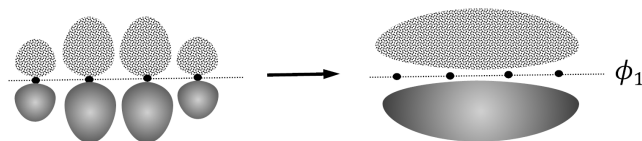
Abychom získali numerické hodnoty jednotlivých koeficientů, musíme použít normalizační podmínku

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = c_1^2 + (1,62c_1)^2 + (1,62c_1)^2 + c_1^2 = 1 \quad (18.14)$$

Řešením je $c_1 = 0,37$ a výsledná vlnová funkce má tvar

$$\phi_1 = 0,37\chi_1 + 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 + 0,37\chi_4 \quad (18.15)$$

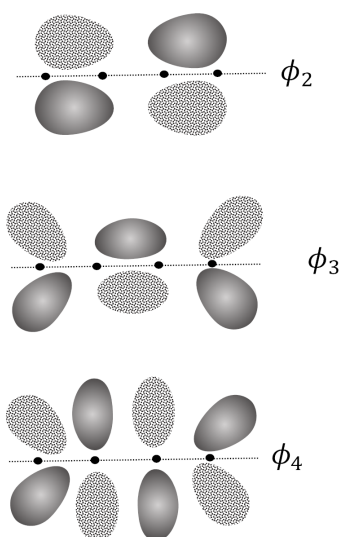
Vlnovou funkci orbitalu s nejnižší energií pak můžeme schematicky znázornit následujícím způsobem



Úplně analogicky bychom postupovali pro další orbitály. Jejich vlnové funkce můžeme napsat jako

$$\begin{aligned} \phi_2 &= 0,60\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 - 0,60\chi_4 \\ \phi_3 &= 0,60\chi_1 - 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,60\chi_4 \\ \phi_4 &= 0,37\chi_1 - 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 - 0,37\chi_4 \end{aligned} \quad (18.16)$$

Vlnové funkce orbitalů pak můžeme schematicky znázornit takto

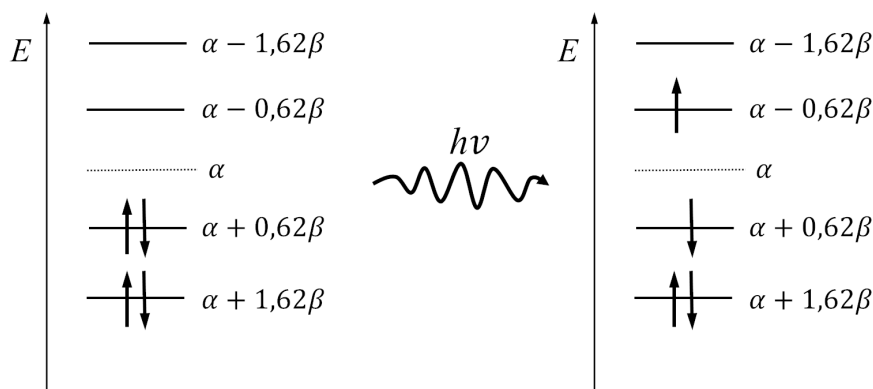


18.1.2 Aplikace HMO: Výpočet excitační energie

Jak můžeme pomocí HMO spočítat excitační energii? Excitujeme jeden elektron z obsazeného do neobsazeného orbitalu (viz obrázek 51) a potom spočítáme celkovou energii a od ní odečteme celkovou energii základního stavu. Pokud chceme spočítat nejnižší excitační energii butadienu, přesuneme jeden elektron z orbitalu 3 do orbitalu 2. Výsledná energie potom bude

$$\Delta E = \varepsilon_3 - \varepsilon_4 = 1,24\beta = h\nu \quad (18.17)$$

Vlnová délka excitujícího záření vyjde 287 nm ($\beta = 3,48$ eV), zatímco experimentální hodnota je kolem 200 nm. Soulad to není ideální, ale není ani tragický, na to že jsme jej získali tak jednoduše. HMO také správně zachycuje experimentální fakt, že excitační energie se snižuje se zvyšující se délkou řetězce obsahující konjugované dvojné vazby.



Obrázek 51: Energetické hladiny butadienu dle Hückelovy metody a znázornění excitovaného stavu

18.1.3 Aplikace HMO: Výpočet delokalizační energie

Z organické chemie si ještě možná vzpomeneme, že konjugované dvojně vazby mají jiné vlastnosti než vazby izolované. Tuto delokalizaci můžeme vyjádřit pomocí poněkud nefyzikální veličiny „delokalizační energie“.

Pokud by se dvojně vazby vzájemně neovlivňovaly, tak by mělo platit, že energie n -krát konjugovaného systému by se rovnala n -násobku energie ethenu, který má dvojnou vazbu jen jednu. Tato rovnost ale neplatí a rozdíl je právě delokalizační energie.

Pojďme si vše ukázat na příkladě butadienu, jehož energii již známe. Musíme tedy dopočítat energii molekuly ethenu. Pro ten vychází následující sekulární determinant

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (18.18)$$

z čehož

$$(\alpha - \varepsilon)^2 = \beta^2$$

$$\alpha - \varepsilon = \pm \beta$$

$$\varepsilon_{1,2} = \alpha \pm \beta$$

Pro butadien poté vychází delokalizační energie

$$E_D = E_{\text{butadien}} - 2E_{\text{ethylen}} = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) - 4(\alpha + \beta) = 0,48\beta = 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (18.19)$$

Experimentálně můžeme míru delokalizace určit pomocí hydrogenačních tepel butadienu a ethenu. Hydrogenační teplo ethenu (tj. entalpie reakce ethen + H₂ → ethan) je $-136,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, zatímco hydrogenační teplo butadienu je $-240,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Experimentální delokalizační energie je tedy

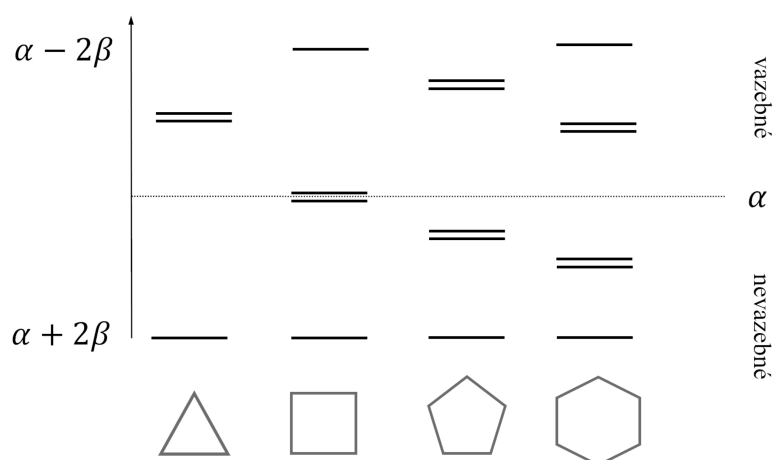
$$E_D^{\text{exp}} = 2 \cdot 136,94 - 240,0 = 33,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (18.20)$$

což je v dobrém souladu s námi vypočtenou hodnotou.

18.1.4 Stabilita konjugovaných cyklů a aromaticita

Asi největším úspěchem HMO bylo vysvětlení aromaticity cyklických molekul. Na obrázku 52 jsou znázorněny energetické hladiny cyklických systémů typu C_{*n*}H_{*n*}. Parametr α představuje energii elektronu v samostatném atomu uhlíku. Jestliže má elektron energii nižší než α , interakce s okolními atomy vede k poklesu energie. Jinými slovy, dochází ke vzniku chemické vazby. Energie větší než α indikuje destabilizaci. Pohled na diagram přitom pěkně ukazuje, odkud se vzalo známé Hückelovo pravidlo $4n + 2$. Je totiž hned patrné, že

- molekuly s $4n+2$ elektrony jsou stabilní,
- molekuly s $4n+1$ elektrony představují radikály,
- molekuly s $4n$ elektrony představují biradikály.



Obrázek 52: Energetické hladiny cyklických uhlovodíků obecného vzorce C_nH_n dle Hückelovy metody, degenerované hladiny jsou pro přehlednost znázorněny jako dvě hladiny těsně nad sebou

Příklad 23

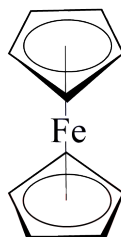
Zadání: Jak je to s aromaticitou cyklopropenylového radikálu?



Řešení: Cyklopropenyl má tři elektrony v orbitalech p_z . Jednoduché Hückelovo pravidlo $4n + 2$ by bylo splněno pouze pro $n = \frac{1}{4}$, není to tedy celé číslo, a proto molekula není aromatická. U cyklopropenylového kationtu je naopak pravidlo splněno, protože molekula má jen 2 elektrony π . V tomto případě je $n = 0$ a molekula je aromatická a stabilní. Naopak cyklopropenylový anion má počet π elektronů roven 4, proto aromatický ani stabilní není.

Příběh ferrocenu

Podle HMO by měl být stabilní pětičlenný cyklus se záporným nábojem, tj. měl by existovat cyklopentadienylový anion. Ve třicátých letech, kdy Erich Hückel (ponoukán svým bratrem Walterem, který byl organickým chemikem) vytvořil svou teorii, žádný takový anion znám nebyl. Teprve v padesátých letech se podařilo syntetizovat ferrocen, sandwichový komplex železnatých iontů a cyklopentadienylových aniontů.



Takže tento anion existuje a je dokonce velmi stabilní. Ferrocen má dnes svou roli mimo jiné v elektrochemii, kde se používá jako jedna z referenčních elektrod.

18.2 Rozšířená Hückelova metoda

Hlavním vylepšením rozšířené Hückelovy metody (EHT, z angl. *Extended Hückel Theory*) je zavrhnutí π -elektronové aproximace. Stále používáme jednoelektronový hamiltonián a molekulové orbitály rozvíjíme podobně jako v rovnici 18.2, ale zahrnujeme všechny valenční orbitály. Atom uhlíku tedy do báze přispěje atomovými orbitály $2s$, $2p_x$, $2p_y$ a $2p_z$. Zde jsou další pravidla pro EHT.

- Hodnotu coulombických integrálů opět aproximujeme ionizační energií daného orbitalu

$$H_{ii} = -I_i \quad (18.21)$$

- Hodnoty překryvových integrálů se nezanedbávají, ale počítají se explicitně.
- Hodnoty rezonančních integrálů se získají dle vztahu

$$H_{ij} = \frac{1}{2}K(I_i + I_j)S_{ij} \quad (18.22)$$

kde K je empirická konstanta, která má obvykle hodnotu 1,75.

Opět řešíme sekulární rovnice 18.4, ale tentokrát již matice $\mathbb{H}$ neobsahuje žádné nuly (pokud náhodou není $S_{ij} = 0$ ze symetrických důvodů). Jelikož počítáme explicitně překryvové integrály, tak řešení závisí na konkrétní geometrii molekuly. Tato metoda se tedy dá použít i k minimalizaci geometrie, ale výsledky často nejsou příliš kvalitní (například molekula vody vychází jako lineární).

Podobně jako v původní Hückelově metodě tvar sekulárních rovnic nezávisí na řešení, a tudíž není nutné iterovat. Rozšířená Hückelova metoda se tak i dnes rutinně využívá v kvantově chemických programech k prvotnímu nástřelu vlnové funkce.

18.3 Modernější semiempirické metody

Modernější semiempirické metody již ve svém hamiltoniánu nezanedbávají mezielektronovou repulzi. Hamiltonián je potom téměř totožný s HF hamiltoniánem, jen se soustředíme na valenční elektrony. Tyto metody iterativně řeší Roothanovy rovnice. Výpočetně nejnákladnější částí jsou stejně jako v Hartreeho–Fockově metodě dvouelektronové integrály

$$\iint \chi_i^* \chi_j^* \frac{1}{r_{12}} \chi_k \chi_l d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (18.23)$$

a proto se právě pro ně zavádí další aproximace. Velká část metod se zaměřuje na členy, kde vystupují součiny $\chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})$ s $i \neq j$ a v různé míře tyto integrály zanedbává či parametrizuje. Mluvíme o tzv. zanedbání diferenciálního překryvu (NDO, z angl. *Neglect of Differential Overlap*). Jednotlivé semiempirické metody se liší mimo jiné tím, na které orbitály tuto aproximaci uplatňují. Níže představujeme některé z nich.

- Asi nejjednodušší metodou z této třídy je metoda **CNDO** (z angl. *Complete Neglect of Differential Overlap*), která zavádí NDO aproximaci důsledně pro všechny dvojice atomových orbitalů.
- Méně drastickou aproximaci představuje metoda **INDO** (z angl. *Intermediate Neglect of Differential Overlap*), která výše uvedený vztah neaplikuje na dvoelektronové integrály, ve kterých jsou všechny čtyři orbitály na stejném atomu. Tato metoda byla Zernerem modifikována pro spektroskopické účely (metoda ZINDO).
- Metody CNDO a INDO byly vyvinuty ve skupině Johna Popla a byly parametrizovány tak, aby výsledky odpovídaly *ab initio* HF výpočtům pro minimální bázi. Jiný přístup zvolil M. Dewar, který semiempirické metody začal parametrizovat tak, aby odpovídaly experimentálním hodnotám, a tím dosáhl přesnosti často větší než samotná Hartreeho–Fockova metoda. Metody **AM1** (z angl. *Austin Model 1*), **PM3** (z angl. *Parametric Model 3*) a jejich novější verze PM6 a PM7 jsou využívány a rozvíjeny dodnes (jejich implementace je k nalezení například ve volně dostupném programu MOPAC).
- Kromě výše zmíněných metod existuje také hojně využívaná semiempirická metoda založená na DFT, takzvaná **DFTB** (z angl. *Density Functional based Tight Binding*), a řada dalších metod, občas využívaných ke speciálním případům.

Strojové učení v kvantové chemii

V posledních letech jsme svědky prudkého rozvoje aplikace technik strojového učení. Na nějaké sadě trénovacích dat se počítač „naučí“ nějakou souvislost mezi určitými jevy a je pak schopen předpovídat hledanou vlastnost i pro nová data. Semiempirické metody dělají vlastně něco podobného. Z kvantové chemie víme, že ze znalosti poloh atomových jader a jejich nábojového čísla můžeme přesně specifikovat elektronový hamiltonián. Z něj pak můžeme získat vyřešením Schrödingerovy rovnice všechny vlastnosti molekuly. Nabízí se otázka, zda vůbec tuto rovnici musíme řešit – možná by stačilo nechat počítač naučit najít hledanou vlastnost přímo ze struktury molekuly. Pro předmět zájmu tohoto textu by to byl smutný konec, ale možná nikoliv nemožný. Blíže se můžete seznámit se strojovým učením v chemii např. ve článku *Chem. Listy*, 112, 640647 (2018).

19 Vlastnosti molekul

Experimentálně molekuly charakterizujeme pomocí nejrůznějších vlastností – můžeme změřit třeba NMR posuny, elektrické či magnetické parametry či třeba jejich optickou otáčivost. Tyto molekulární vlastnosti musí být v principu možné vypočítat metodami kvantové chemie. V duchu kvantové teorie musí být přitom všechny vlastnosti molekul nějakým způsobem získatelné z vlnové funkce.

V našich úvahách jsme se doteď soustředili na jednu konkrétní veličinu, na energii. Tu vypočítáme přímo ze Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi = E\psi$ jako

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (19.1)$$

Energie je veličina prvořadě důležitosti, představuje klíč ke struktuře molekul, termodynamice chemických reakcí či k celé spektroskopii. Mohou nás ale zajímat i jiné veličiny, například obecně veličina A , které přísluší operátor $\hat{A}$. Střední naměřená hodnota této veličiny je pak dána jako

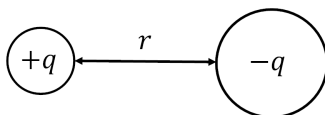
$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (19.2)$$

V této krátké kapitole se podíváme na některé molekulární vlastnosti a na způsoby jejich výpočtu.

19.1 Elektrické vlastnosti molekul

Na nabitě částice silově působí elektrické pole. Uvažme nyní neutrální molekulu. V ní je nějakým způsobem rozložený náboj, přičemž toto rozložení náboje v prostoru je dáno elektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$ a náboji jednotlivých jader $q_J = Z_J e$. Sečteme-li celkovou hustotu náboje přes celý prostor, dostaneme pro neutrální molekulu nulovou hodnotu. I na neutrální molekulu ale vnější elektrické pole působí, neboť náboj v ní není rozložen rovnoměrně. Tato nerovnoměrnost je popsána pomocí tzv. multipólových momentů, jako je dipólový nebo kvadrupólový moment.

Například v molekule HCl je o něco více elektronové hustoty soustředěno kolem atomu chlóru než kolem atomu vodíku a z elektrického hlediska pak na molekulu chlorovodíku můžeme pohlížet jako na soustavu dvou parciálních nábojů ve vzdálenosti r (viz obrázek 53).



Obrázek 53: Molekula HCl jako soustava dvou parciálních nábojů ve vzdálenosti r

Molekulu HCl bychom tak mohli nahradit dvojicí parciálních nábojů se stejným **dipólovým momentem**, který se při pohledu z větší vzdálenosti bude chovat stejně jako skutečná molekula. Tak například pro HCl umístíme na H a Cl tzv. parciální náboje $\pm q$ (viz obr. 55) takové, aby platilo

$$|\boldsymbol{\mu}| = q r \quad (19.3)$$

kde q je náboj a r je vzdálenost mezi náboji.

Dipólový moment je vektorová veličina, definovaná pro soustavu bodových nábojů q_i umístěných v $\mathbf{r}_i$ jako

$$\boldsymbol{\mu} = \sum q_i \mathbf{r}_i \quad (19.4)$$

Při spojitým rozložení náboje daného nábojovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$ bychom psali

$$\boldsymbol{\mu} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (19.5)$$

Jak se dipólový moment počítá? Uvažme jakoukoliv molekulu v určité geometrii (tj. s určitými polohami atomových jader). V této molekule se pohybují elektrony, každý z nich má okamžitou polohu $\mathbf{r}_i$. Okamžitá hodnota vektoru dipólového momentu pro dané uspořádání elektronů je dána jako

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} e \mathbf{r}_i + \sum_{J=1}^{N_{\text{jad}}} e Z_J \mathbf{R}_J \quad (19.6)$$

kde e je elementární náboj, $\mathbf{r}_i$ je poloha i -tého elektronu, Z_J je nábojové číslo J -tého atomového jádra a $\mathbf{R}_J$ je poloha J -tého atomového jádra. Chceme-li nyní získat dipólový moment molekuly, musíme hodnotu dipólového momentu pro danou okamžitou konfiguraci elektronů a jader vážit pravděpodobností, že daná konfigurace nastane. Jinými slovy, musíme vypočítat střední hodnotu dipólového momentu

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \int |\psi_{\text{el}}|^2 \boldsymbol{\mu} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = -e \int \left(|\psi_{\text{el}}|^2 \sum_i \mathbf{r}_i \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N + e \sum_J Z_J \mathbf{R}_J \quad (19.7)$$

Vidíme tak, že ze znalosti vlnové funkce přímo získáme i hodnotu dipólového momentu molekuly. Stejným způsobem bychom získali třeba také kvadrupólový moment molekuly. Ten vykazuje například molekula oxidu uhličitého, která má jinak nulový dipólový moment. Podívejme se ještě na jinou vlastnost molekuly, na polarizovatelnost α (obecně je to tenzorová veličina). Tato veličina nám říká, jak je molekula citlivá na vnější elektrické pole. V molekule se po vložení do elektrického pole o intenzitě $\mathbf{E}$ indukuje dipólový moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (19.8)$$

příčemž konstantou úměrnosti je právě polarizovatelnost α (tento vztah platí toliko pro malé intenzity pole). Vidíme nyní, jakým způsobem bychom polarizovatelnost mohli najít – vypočítali bychom dipólový moment molekuly v elektrickém poli a molekuly bez elektrického pole. Rozdíl těchto dipólových momentů by po vydělení intenzitou elektrického pole poskytl hodnotu polarizovatelnosti. Toto je tzv. elektronová polarizovatelnost. Dále existuje atomová (deformační) polarizovatelnost, kdy se mění dipólový moment změnou polohy jader; bývá obvykle menší a v dalším textu se jí nebudeme zabývat.

Výpočet polarizovatelnosti molekuly poruchovou metodou

Pod vlivem vnějšího elektrického pole se změní elektronový oblak molekuly a molekula získá dipólový moment. Pokud působící pole nebude příliš silné, můžeme využít poruchovou metodu, jak jsme ji nastínili v kapitole 9.2.

Mějme atom (pro jednoduchost s jediným elektronem) s nulovým dipólovým momentem, u něhož jsme schopni (alespoň přibližně) vyřešit elektronovou Schrodingerovu rovnici

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (19.9)$$

Nyní atom vložíme do vnějšího elektrického pole o intenzitě $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$. V hamiltoniánu tak přibude člen představující poruchu

$$\hat{H}' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = ezE_z \quad (19.10)$$

Nulovost dipólového momentu znamená, že například oprava k energii v prvním řádu poruchové teorie bude nulová, $E_0^{(1)} = 0$, neboť pro z -tovou komponentu dipólového momentu platí

$$\int \psi_1^{(0)*} z \psi_1^{(0)} d\tau = 0 \quad (19.11)$$

a tento člen je zároveň identický s $E_0^{(1)} = 0$. Musíme se tedy podívat do vyšších řádů poruchové teorie.

V prvním řádu dojde k „deformaci“ vlnové funkce podle vztahu

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \sum_{i \neq 1} c_i \psi_i^{(0)} \quad (19.12)$$

kde rozvojové koeficienty c_i jsou dány jako (srovnej rovnice 9.50)

$$c_i = \frac{\langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (19.13)$$

Dipólový moment molekuly v elektrickém poli pak vypočítáme jako střední hodnotu dipólového momentu ve stavu s „deformovanou“ vlnovou funkcí, mluvíme tak o indukovaném dipólovém momentu

$$|\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}| = e \int \psi_1^* z \psi_1 d\tau = e \langle \psi_1 | z | \psi_1 \rangle \quad (19.14)$$

Zde jsme z důvodu kompaktnosti zápisu přešli k braketové notaci. Součin ez je okamžitá hodnota dipólového momentu atomu v určité poloze elektronu. Výraz pro indukovaný dipólový moment můžeme dále rozepsat

$$|\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}| = e \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle + 2e \sum_{i \neq 1} \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_i^{(0)} \rangle + e \sum_{i \neq 1} \sum_{j \neq 1} c_i c_j^* \langle \psi_j^{(0)} | z | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (19.15)$$

První člen nám opět vypadne, zanedbáme také členy s c_i, c_j , kde se ve jmenovateli vyskytuje součin $(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)$, a získáme přibližný vztah

$$|\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}| \approx 2e \sum_{i \neq 1} \frac{\left| \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_i^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)})} = 2e^2 E_z \sum_{i \neq 1} \frac{\left| \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_i^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (19.16)$$

Jelikož polarizovatelnost je definována vztahem $|\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}| = \alpha \mathbf{E}$, dostáváme pro polarizovatelnost

$$\alpha = 2e^2 \sum_{i \neq 1} \frac{\left| \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_i^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (19.17)$$

K výpočtu polarizovatelnosti tak potřebujeme využít i vlnové funkce pro excitované stavy.

Za malý komentář stojí také fakt, že polarizovatelnost představuje obecně tenzor, tj. matici, a nikoliv pouhé číslo. Elektrické pole orientované například ve směru osy z může totiž indukovat i dipólový moment ve směru osy x či y . Jak je to možné? Představme si třeba elektron, jehož pohyb je omezen na pohyb po šroubovici. Elektrické pole ve směru osy šroubovice vyvolá částečně i pohyb elektronu ve směru na šroubovici kolmý.

19.2 Parciální náboje atomů

V předchozím oddíle jsme prohlásili, že v molekule HCl je na atomu chlóru parciální záporný náboj a na atomu vodíku naopak parciální kladný náboj. Dokáže kvantová chemie tyto náboje vypočítat? To je delikátnější otázka, než se zdá. Na rozdíl od dipólového momentu totiž parciální náboj na atomech nepředstavuje dobře definovanou, měřitelnou veličinu. Parciální náboj nám sděluje, kolik elektronů „patří“ atomu chlóru. Jenže to hodně záleží na tom, „kam až sahá Krakonošovo“, tedy jakou část prohlásíme za příslušející atomu chlóru a jakou část za příslušející vodíku. Existují proto různé způsoby, jak parciální náboje na molekulách vypočítat. Mluvíme o tzv. populační analýze, neboť se snažíme vypočítat populaci elektronů příslušející určitému atomu.

Nejrozšířenější metodou populační analýzy je tzv. **Mullikenova populační analýza**. Uvažme vlnovou funkci v rámci Hartreeho–Fockovy metody. Ta je dána ve formě Slatera determinantu

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \det|\phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)| \quad (19.18)$$

Molekulový orbital ϕ_j můžeme dále vyjádřit jako lineární kombinaci atomových orbitalů

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \sum_r c_{jr} \chi_r(\mathbf{r}_j) \quad (19.19)$$

kde χ_r představuje atomový orbital a c_{jr} představuje rozvojový koeficient, který nám říká, jak moc přispívá atomový orbital χ_r do molekulového orbitalu ϕ_j . Z „účetních“ důvodů si tento rozvoj napíšeme ještě pomocí jiného indexu s

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \sum_s c_{js} \chi_s(\mathbf{r}_j) \quad (19.20)$$

Trik Mullikenova přístupu spočívá v tom, že u atomových orbitalů víme, jakému atomu přísluší. Můžeme proto sečíst příspěvky jednotlivých atomových orbitalů do celkové vlnové funkce a tím zjistit, jak moc do vlnové funkce přispívá určitý atom. Celkový počet elektronů N můžeme napsat jako

$$\begin{aligned} N &= \sum_{j=1}^n \int \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \sum_{j=1}^n \sum_{r,s} c_{jr} c_{js} \int \chi_r(\mathbf{r}_j) \chi_s(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \\ &= \sum_{j=1}^n \left(\sum_r c_{jr}^2 + \sum_{r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right) \end{aligned} \quad (19.21)$$

kde S_{rs} je překryvový integrál mezi atomovými orbitaly χ_r a χ_s . Tuto rovnici můžeme rozepsat jako příspěvky členů pocházejících od jednotlivých atomů k

$$N = \sum_k N_k \quad (19.22)$$

kde

$$N_k = \sum_{j=1}^n \left(\sum_{r \in k} c_{jr}^2 + \sum_{r,s \in k; r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r \in k, s \notin k} c_{jr} c_{js} S_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r \notin k, s \in k} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right) \quad (19.23)$$

V posledním členu rovnice 19.23 se mísí příspěvky od atomu k a od některého jiného z atomů, tento příspěvek v Mullikenově přístupu rozdělíme rovnoměrně mezi oba atomy. Veličina N_k představuje elektronovou populaci na daném atomu. Parciální náboj q_k pak získáme jako rozdíl nábojového čísla atomového jádra Z_k a elektronové populace N_k

$$q_k = Z_k - N_k \quad (19.24)$$

Příklad 24

Mullikenovu populační analýzu můžeme provést v rámci Hückelovy metody. Zde je situace jednoduchá, neboť překryvové integrály $S_{rs} = 0$.

Vlnové funkce dvou nejvyšších obsazených stavů v molekule butadienu jsou

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 0,37\chi_1 + 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 + 0,37\chi_4 \\ \phi_2 &= 0,60\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 - 0,60\chi_4 \end{aligned} \quad (19.25)$$

kde χ_1, χ_2, χ_3 a χ_4 představuje $2p_z$ orbitaly jednotlivých atomů uhlíku. Vztah 19.22 se zde mění na jednoduchou formuli

$$N_k = \sum_j n_j c_{jk}^2 \quad (19.26)$$

kde n_j je obsazovací číslo j -tého molekulového orbitalu a c_{jk} je příslušný rozvojový koeficient. Elektronová populace na prvním atomu uhlíku je dána jako

$$N_1 = 2 \cdot 0,37^2 + 2 \cdot 0,60^2 = 1 \quad (19.27)$$

A na dalším atomech v butadienu jako

$$\begin{aligned} N_2 &= 2 \cdot 0,60^2 + 2 \cdot 0,37^2 = 1 \\ N_3 &= 2 \cdot 0,60^2 + 2 \cdot (-0,37)^2 = 1 \\ N_4 &= 2 \cdot 0,37^2 + 2 \cdot (-0,60)^2 = 1 \end{aligned} \quad (19.28)$$

Vidíme tedy, že všechny atomy mají elektronovou populaci π stejnou, čtyři elektrony π se rovnoměrně rozdělily mezi atomy. Můžeme analyzovat vlnou funkci dále, definujme si řád vazby jako

$$P_{kl} = \sum_j n_j c_{jk} c_{jl} \quad (19.29)$$

Pak vidíme, že elektronový řád vazby π mezi prvním a druhým atomem uhlíku je

$$P_{12} = 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 = 0,89 \quad (19.30)$$

a mezi druhým a třetím atomem pak

$$P_{23} = 2 \cdot 0,60 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,37 \cdot (-0,37) = 0,44 \quad (19.31)$$

Celkový řád vazby (po přičtení 1 za sigma vazbu) je tak 1,89 pro vazby mezi prvním a druhým atomem a 1,44 pro vazbu mezi druhým a třetím atomem.

Mullikenova populační analýza má své problémy. Výrazně závisí na volbě báze. Je snadné si představit bázi, která vůbec nebude lokalizovaná na atomech. Mullikenova analýza pak poskytne nulové populace elektronů na atomech, což zjevně nedává smysl. Mullikenova analýza proto dobře funguje pro menší báze, pro větší a difúznější báze je nespolehlivá. Náboje na atomech ale můžeme vypočítat i jiným způsobem. Můžeme třeba využít skutečnosti, že dipólový moment fyzikální veličinou je. Můžeme pak nastavit parciální náboje takovým způsobem, abychom dostali vypočítaný dipólový moment. Podobná technika založená na fitování elektrostatického potenciálu generovaného molekulou se nazývá **CHEIP** (z angl. *Charges from Electrostatic Potential*). Tento přístup je dosti spolehlivý a v praktickém použití jej lze doporučit.

20 Mezimolekulové interakce

Molekuly na sebe navzájem působí. Důkazů pro to máme více než dost. Pokud by se molekuly na větší vzdálenosti nepřitahovaly, byl by náš svět tvořen jen neposednými molekulami plynů a nedošlo by nikdy ke kondenzaci. Naproti tomu pokud by se molekuly na krátkou vzdálenost neodpuzovaly, tak bychom se okamžitě propadli skrze podlahu a nebylo by nám zatěžko procházet zdí.

O povaze odpudivých a přitažlivých sil začalo být poněkud více jasno od dob Johanne Diderika van der Waalse a jeho studia kondenzace plynů. Často proto nyní mluvíme o van der waalsovských interakcích jako synonymu slabých mezimolekulových interakcí. Proč se částice přitahují a proč se odpuzují? A jak silně na sebe částice působí? I tuto informaci nám poskytne kvantová chemie.

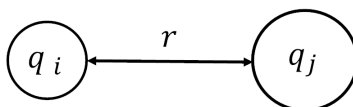
Před tím, než si stručně něco řekneme o *ab initio* výpočtech slabých mezimolekulových interakcí, si provedeme jejich stručnou inventuru. Rozdělíme si je na „klasické“ interakce a na interakce „kvantové“.

20.1 Klasické (elektrostatické) interakce

Pod pojmem „klasické“ interakce máme na mysli působení vysvětlitelné elektrostatickými silami. Patří sem například

- **Interakce náboj–náboj.** Dva ionty, jeden s nábojem q_i a druhý s nábojem q_j (viz obrázek 54) na sebe dle Coulombova zákona působí silou

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (20.1)$$

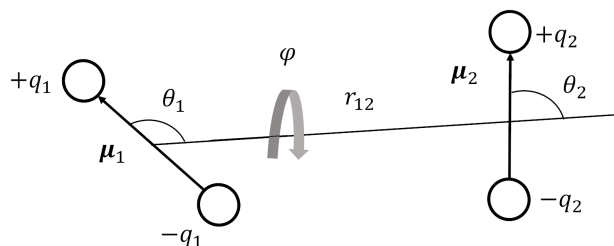


Obrázek 54: Interakce náboj–náboj

- **Interakce dipól–dipól.** Dvě molekuly s nenulovým dipólovým momentem na sebe působí interakční energií

$$E_{\text{int}} = -\frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos \varphi) \quad (20.2)$$

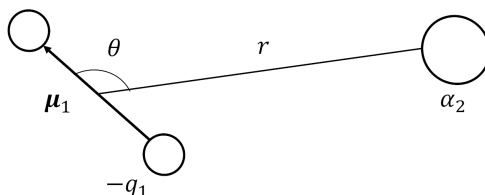
kde μ_i a μ_j jsou velikosti dipólového momentu jednotlivých molekul a úhly θ a φ jsou vyznačeny na obrázku 55. Všimněme si, že tato interakce vyhasíná se vzdáleností rychleji než interakce ion–ion. Tento vzorec bychom při troše snahy odvodili z Coulombova zákona.



Obrázek 55: Schematický náčrt pro interakci dipól–dipól

- **Interakce dipól–indukovaný dipól.** I zcela neutrální molekula bez jakýchkoliv elektrických momentů je přitahována k molekule, která má náboj nebo třeba dipólový moment (obrázek 56). V neutrální molekule se totiž indukuje dipólový moment, který zpětně působí na indukující dipólový moment interakcí typu dipól–dipól. Interakční energie je pak dána jako

$$E_{\text{int}} = -\frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \alpha_2 (1 + 3 \cos^2 \theta)}{r^6} \quad (20.3)$$



Obrázek 56: Schematický náčrt pro interakci dipól–indukovaný dipól

kde α_2 je polarizovatelnost neutrální molekuly a μ_1 je velikost dipólového momentu elektricky aktivní molekuly.

Podobným způsobem bychom mohli najít vztahy pro interakce ion–dipól, dipól–kvadrupól či třeba kvadrupól–indukovaný kvadrupól. Všechny tyto interakce lze snadno pochopit na základě fyziky 19. století, kvantové mechaniky není potřeba. Na druhou stranu ani jedna z těchto interakcí nevysvětluje, proč kondenzuje do kapalného či pevného stavu například argon, který nemá žádné elektrické momenty.

20.2 Kvantové interakce

Budeme uvažovat dva typy inherentně kvantových interakcí – (Pauliho) repulzi a disperzní interakci.

- **Repulzní interakce.** Dva atomy helia přiblížené na velmi krátkou vzdálenost se začnou odpuzovat. Proč tomu tak je? Na první pohled by se mohlo zdát, že hlavně proto, že se do velké blízkosti dostávají dvě jádra helia, každé z nich dvojnásobně nabitě. To ale není vše, ba není to vůbec to hlavní – na druhou stranu si totiž elektrony vychutnávají přítomnost kladného náboje od druhého atomu. Hlavní problém

je v Pauliho vylučovacím principu. V každém z atomů helia se oba elektrony nachází v 1s orbitalu. Pokud se ale snažíme ze dvou atomů udělat jenom jeden, tak čtyři elektrony se již ve stejném 1s orbitalu nacházet nemohou. Energie tak díky Pauliho repulzi roste. Tato repulze závisí na překryvu mezi příslušnými orbitaly a můžeme ji proto dobře reprezentovat exponenciální funkcí

$$E_{\text{int}} = Ae^{-\gamma r_{ij}} \quad (20.4)$$

což často aproximujeme funkcí $\frac{C_{12}}{r_{12}^2}$.

- **Disperzní interakce.** Jde o přitažlivou interakci, která působí mezi libovolnými dvěma atomy. Někdy se mluví také o Londonově interakci, dle v Německu narozeného amerického fyzika Fritze Londona. Jaká je podstata této síly? Díky energii nulového bodu v kvantové mechanice nikdy neutuchá pohyb. Elektron v atomu tak neustále kmitá a v každé chvíli má určitý okamžitý dipólový moment. Tento dipólový moment ale indukuje dipólový moment v sousedním atomu a oba atomy se tak přitahují interakcí okamžitý dipól–indukovaný dipól.

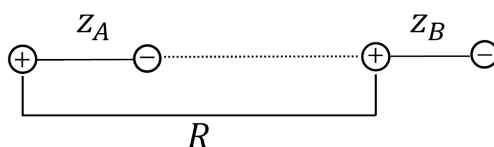
Fritz London odvodil pro tuto interakci přibližný vztah

$$E_{\text{int}} \approx -\frac{3}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r_{ij}^6} \quad (20.5)$$

kde I_A a I_B jsou ionizační energie na sebe působících molekul A a B a analogicky α_A a α_B jsou polarizovatelnosti těchto molekul.

Kde se vzal výraz pro disperzní interakci?

Mějme dva atomy vodíku, které se skládají z jádra a elektronu. Pro jednoduchost předpokládejme, že elektron se pohybuje pouze podél osy z (viz následující obrázek).



Elektron atomu A splňuje rovnici

$$\hat{H}_A^{(0)} \psi_A^{(0)} = E_A^{(0)} \psi_A^{(0)} \quad (20.6)$$

a elektron atomu B splňuje rovnici

$$\hat{H}_B^{(0)} \psi_B^{(0)} = E_B^{(0)} \psi_B^{(0)} \quad (20.7)$$

Pokud bychom zanedbali interakci mezi atomy A a B , byl by celý systém popsán vlnovou funkcí

$$\psi_{A+B}^{(0)} = \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)} \quad (20.8)$$

Skutečný hamiltonián má ale tvar

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_A + \hat{H}_B}_{\hat{H}^0} + \hat{H}' \quad (20.9)$$

a $\hat{H}'$ obsahuje coulombovské interakce mezi jednotlivými částicemi

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R - z_A + z_B} - \frac{1}{R - z_A} - \frac{1}{R + z_B} \right) \quad (20.10)$$

kde první člen popisuje odpuzování mezi jádry, druhý člen odpuzování mezi elektrony, třetí člen přitahování elektronu A k jádru B a čtvrtý člen přitahování elektronu B k jádru A .

Po úpravě dostaneme

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{1 - \frac{z_B - z_B}{R}} \right) - \frac{1}{R} \left(\frac{1}{1 - \frac{z_A}{R}} \right) - \frac{1}{R} \left(\frac{1}{1 - \frac{z_B}{R}} \right) \right] \quad (20.11)$$

Výraz v závorce můžeme upravit pomocí rozvoje

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad (20.12)$$

což je součet geometrické řady. Po troše algebraických úprav získáme

$$\hat{H}' = -\frac{2e^2 z_A z_B}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (20.13)$$

Porovnáním se vztahem 20.2 zjišťujeme, že interakční člen představuje energii působení dvou okamžitých dipólových momentů, jednoho na atomu A ($\mu_A = ez_A$), druhého na atomu B ($\mu_B = ez_B$). V prvním řádu poruchové teorie získáváme korekci energie

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi_{A+B}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{A+B}^{(0)} \rangle = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)} | z_A z_B | \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)} \rangle = \\ &= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_A^{(0)} | z_A | \psi_A^{(0)} \rangle \langle \psi_B^{(0)} | z_B | \psi_B^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (20.14)$$

Dva poslední členy mají ale nulovou hodnotu, jde o střední hodnotu souřadnice z , která je pro atomy nulová. Není to překvapivé, v prvním řádu poruchové teorie počítáme průměrnou hodnotu dipól-dipólové interakce mezi nekorelovanými dipóly. Tato interakce se v průměru vyruší.

V druhém řádu poruchové teorie dostaneme korekci (0 je základní stav, všechny excitované stavy komplexu AB m , pro molekulu A jsou excitované stavy označeny jako i , pro molekulu B jako j).

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= \sum_m \frac{\left| \langle \psi_{A+B,0}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{A+B,m}^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0 - E_m} = \sum_{i \neq 1} \sum_{j \neq 1} \frac{\left| \langle \psi_{A,0}^{(0)} \psi_{B,0}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_{A+B,i}^{(0)} \psi_{A+B,j}^{(0)} \rangle \right|^2}{E_{A,0} + E_{B,0} - E_{A,i} - E_{B,j}} = \\
&= \frac{4e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \sum_{i \neq 1} \sum_{j \neq 1} \frac{\left| \langle \psi_{A,0}^{(0)} | z_A | \psi_{A,i}^{(0)} \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_{B,0}^{(0)} | z_B | \psi_{B,j}^{(0)} \rangle \right|^2}{E_{A,0} + E_{B,0} - E_{A,i} - E_{B,j}} \quad (20.15)
\end{aligned}$$

Zjednodušíme teď tento výraz tím, že z obou sum vezmeme jenom největší člen, kde $i = j = 2$, tj.

$$E^{(2)} = \frac{4e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \frac{\left| \langle \psi_{A,0}^{(0)} | z_A | \psi_{A,2}^{(0)} \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_{B,0}^{(0)} | z_B | \psi_{B,2}^{(0)} \rangle \right|^2}{E_{A,0} + E_{B,0} - E_{A,2} - E_{B,2}} \quad (20.16)$$

Vraťme se nyní do podkapitoly 19.1, kde jsme si odvodili přibližný výraz pro polarizovatelnost, ze kterého vyplývá, že

$$\langle \psi_{A,0}^{(0)} | z_A | \psi_{A,2}^{(0)} \rangle = \frac{1}{2e^2} \alpha_A (E_{A,0} - E_{A,2}) \quad (20.17)$$

Dosazením získáme

$$E^{(2)} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \frac{\Delta E_A \Delta E_B}{\Delta E_A + \Delta E_B} \quad (20.18)$$

kde

$$\Delta E_A = E_{A,2} - E_{A,0} \quad (20.19)$$

a

$$\Delta E_B = E_{B,2} - E_{B,0} \quad (20.20)$$

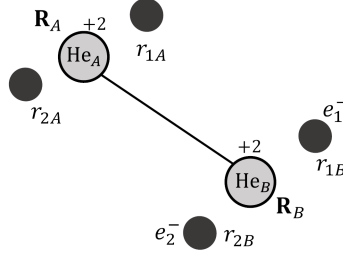
V druhém řádu poruchové teorie dochází k poklesu energie (to je pravda obecně). Rovnice je dosti podobná Londonovu výrazu 20.5, pokud si uvědomíme, že excitační a ionizační energie mají podobnou hodnotu. Zcela identické výrazy nejsou, neboť náš i Londonův výpočet byly zjednodušeny různým způsobem.

20.3 *Ab initio* výpočty slabých mezimolekulových interakcí

V kapitole 20.1 jsme si představili celou řadu vztahů, které popisují jednotlivé typy slabých mezimolekulových interakcí. Na první pohled tak vše vypadá různově. Stačí nám vypočítat metodami kvantové chemie vlastnosti jednotlivých molekul (jejich náboj, dipólový, případně vyšší momenty, polarizovatelnost či ionizační energii). Poté s použitím vztahů 20.1 až 20.5 snadno dopočítáme, jak na sebe molekuly působí. Bohužel pro složitější molekuly takto postupovat nelze a je třeba interakční energii pro vzájemné působení molekul vypočítat přímo. Popíšeme si nyní dvě možné strategie takového výpočtu.

20.3.1 Poruchový výpočet: Symetricky adaptovaná poruchová teorie

Slabé mezimolekulové interakce v sobě obsahují ono návodné adjektivum „slabé“. Na interakce mezi dvěma molekulami tedy můžeme nahlížet jako na malou poruchu při pohybu elektronů v jednotlivých atomech. Podívejme se na jednoduchý případ dvou atomů helia v určité vzdálenosti (viz obrázek 57).



Obrázek 57: Geometrie dvou atomů helia

Elektronový hamiltonián můžeme v atomových jednotkách zapsat jako

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{el}} = & \underbrace{-\frac{1}{2}(\Delta_{1A} + \Delta_{2A}) + \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{r}_{2A}|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{R}_A|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{2A} - \mathbf{R}_A|} \right)}_{\hat{H}_A} - \\
 & \underbrace{-\frac{1}{2}(\Delta_{1B} + \Delta_{2B}) + \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_{1B} - \mathbf{r}_{2B}|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{1B} - \mathbf{R}_B|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{2B} - \mathbf{R}_B|} \right)}_{\hat{H}_B} + \\
 & + \left(\frac{4}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{r}_{1B}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{r}_{2B}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{2A} - \mathbf{r}_{1B}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{2A} - \mathbf{r}_{2B}|} - \right. \\
 & \left. - \frac{2}{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{R}_B|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{2A} - \mathbf{R}_B|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{1B} - \mathbf{R}_A|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_{2B} - \mathbf{R}_A|} \right) \quad (20.21)
 \end{aligned}$$

což lze rozepsat jako

$$\hat{H}_{\text{el}} = \underbrace{\hat{H}_A + \hat{H}_B}_{\hat{H}_A^{(0)}} + \hat{H}_{AB} \quad (20.22)$$

Řešení rovnice

$$\hat{H}_A^{(0)} \psi_{\text{el}}^{(0)} = E_{\text{el}}^{(0)} \psi_{\text{el}}^{(0)} \quad (20.23)$$

kde

$$\hat{H}_A^{(0)} = \hat{H}_A + \hat{H}_B \quad (20.24)$$

snadno získáme metodou separace proměnných

$$\psi_{\text{el}}^{(0)} = \psi_A(\mathbf{r}_{1A}, \mathbf{r}_{2A}) \psi_B(\mathbf{r}_{1B}, \mathbf{r}_{2B}) \quad (20.25)$$

kde ψ_A je vlnová funkce prvního atomu helia a ψ_B je vlnová funkce druhého atomu helia. Interakční energii pak můžeme vypočítat v rámci poruchové teorie jako

$$E^{(1)} = \int \psi_{\text{el}}^{(0)*} \hat{H}_{AB} \psi_{\text{el}}^{(0)} d\mathbf{r}_{1A} d\mathbf{r}_{2A} d\mathbf{r}_{1B} d\mathbf{r}_{2B} \quad (20.26)$$

přičemž pro jemnější příspěvky bychom mohli využít vyšších řádů teorie poruch.

Postup vypadá jednoduše, ale bohužel je tam zádrhel. Vlnová funkce 20.25 není antisymetrická vůči záměně elektronů mezi oběma atomy helia. Je třeba celý postup upravit, mluvíme pak o symetricky adaptované poruchové teorii (SAPT, z angl. *Symmetry Adapted Perturbation Theory*).

20.3.2 Supramolekulární přístup

V rámci supramolekulárního výpočtu vyjádříme interakční energii jako rozdíl energie molekulárního komplexu E_{AB} a energií jednotlivých komponent E_A a E_B

$$E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (20.27)$$

Přístup je to velmi přímočarý a zdá se, že nemůže zklamat. Má ale své problémy. Energie molekul nikdy nepočítáme přesně, ale vždy v rámci nějaké přibližné metody. I ty nejnáročnější přístupy poskytují pro realistické systémy hodnoty energií, které se v absolutní hodnotě od skutečné hodnoty značně liší. Naštěstí větší část chyby se při výpočtu komplexu a komponent vzájemně vyruší, v chemii nám totiž většinou jde pouze o rozdíly energií. V případě slabých mezimolekulových sil nicméně počítáme velmi malou energii jako rozdíl velikých (a skoro stejných) čísel, často se v této souvislosti uvádí, že se snažíme zjistit hmotnost kapitána jako rozdíl hmotnosti kapitána s parníkem a samotného parníku. V takovém případě se začnou uplatňovat i jinak zanedbatelné efekty.

Jedním z problémů je tzv. **superpoziční chyba**. Jde o následující problém. Pokud provádíme variační výpočet, tak víme, že čím větší báze, tím nižší energie. Jestliže nyní provádíme výpočet molekulového komplexu $A \cdots B$, tak molekula A v komplexu může při výpočtu využít i bázevých funkcí poskytnutých molekulou B . Dojde ke snížení energie, které není dáno fyzikální interakcí, ale jde toliko o matematický artefakt. Komplex se pak jeví stabilnější než ve skutečnosti je. Tento defekt odstraňujeme tzv. *counterpoise* korekcí. Interakční energii komplexu vyjádříme jako

$$E_{\text{int}} = E_{AB} - E_{A,[B]} - E_{B,[A]} \quad (20.28)$$

kde $E_{A,[B]}$ je energie atomu A vypočítaná za přítomnosti báze atomu B a $E_{B,[A]}$ je energie atomu B vypočítaná za přítomnosti báze atomu A . Vyvážíme tak neférovou výhodu, které se dostalo atomům A a B v komplexu $A \cdots B$.

Jednotky energie v kvantové chemii

Je načase promluvit si o jednotkách energie, se kterými se setkáváme v kvantové chemii. Zrovna v oblasti mezimolekulových interakcí se setkáváme s rozmanitou škálou jednotek. Vezměme si například dimer argonu Ar_2 . V rovnovážné vzdálenosti (3,76 Å) je jeho vazebná energie 1,19 kJ · mol⁻¹. Může se ale stát, že v literatuře najdete údaj v zastaralých, ale často používaných jednotkách, kcal · mol⁻¹ (0,285 kcal · mol⁻¹). V kvantově-mechanických programech se pak používají tzv. atomové

jednotky, Hartree. V těchto jednotkách se dobře píší programy, neboť zmizí řada škaredě vypadajících konstant. Navíc první kódy byly psány v tzv. *floating point* přesnosti a výpočet s malými čísly byl problematický. Vazebná energie argonu v atomových jednotkách vychází 0,454 mHartree, což není pěkné číslo. Daleko častěji se setkáme s hodnotou vyjádřenou v cm^{-1} . To může vypadat podivně, vždyť reciproké centimetry nejsou vůbec jednotkou energie, ale vlnočtu $\tilde{\nu}$. Mezi vlnočtem a energií platí ale vztah $E = hc\tilde{\nu}$. Tato energie nám tedy říká, jaký musí být vlnčet fotonu, který je schopen komplex Ar_2 rozbít – konkrétně minimálně $99,6 \text{ cm}^{-1}$. Stejně tak bývá někdy energie uvedena v jednotkách frekvence (Hz).

Každý obor má své vlastní oblíbené jednotky, většinou volené tak, aby čísla energií měla setinové až tisícové hodnoty. Převodní faktory mezi jednotlivými jednotkami udává následující tabulka. Z tabulky vidíme, že například 1 Hartree je roven $27,2107 \text{ eV}$ nebo $2625,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	Hartree	eV	cm^{-1}	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
hartree	1	27,2107	219474,63	627,503	2625,5
eV	0,0367502	1	8065,73	23,0609	96,4869
cm^{-1}	$4,55633 \cdot 10^{-6}$	$1,23981 \cdot 10^{-4}$	1	0,00285911	0,0119627
$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,00159362	0,0433634	349,757	1	4,18400
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,00038088	0,01036410	83,593	0,239001	1

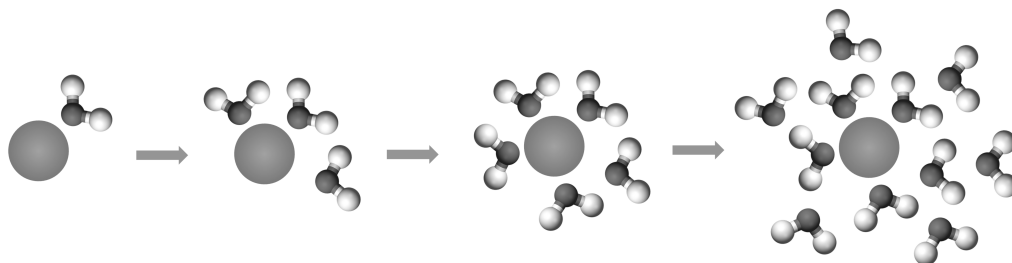
21 Modelování kapaln  fáze a roztoků

V mnoha p padech můžeme vliv roztoku na chemickou reakci zanedbat. Reakce neutrálních molekul často nejsou p il i ovlivněny prostředím a výpočet proveden y v plynné fázi představuje dobr  p ib l en  pro situaci v roztoku. Děje, ve kterých vystupují ionty, jsou ale solvatací ovlivněny z sadn . Tak například molekula NaCl se v plynné fázi jen vyj me n  rozpadne na ionty, zatímco ve vodě je disociace v ionty zcela tuctovou pod vanou.

Solvataci můžeme zahrnout na různých úrovních, zde pod v me pouze stru n  přehled. Případného zájemce o hlub i výhled odkazujeme na kteroukoliv z velké řady publikací a kompendií věnovaných v po etn  chemii, například na p aci Cramerovu²¹  i Jensenovu.²²

21.1 Atomární přístup k solvataci

V rámci tohoto přístupu jednoduše obklopují molekulu molekulami rozpouštědla (viz obrázek 58), strukturu optimalizujeme a pro celý tento systém pak počítáme vlastnosti (například energii). Jde o přímočarou cestu k zahrnut  solvatačních efektů, nicméně nikoliv o cestu v dy praktickou. Mal  agregáty mají totiž jen málo co společného s kondenzovanou f z  a konvergence vlastností molekul s velikostí použitého klastru je velmi pomal  – v po etn  náročnost kvantov -chemických metod přitom roste hr zn m způsobem s počtem elektronů zahrnutých do výpočtu (tak třeba náročnost Harteeho-Fokovy metody roste form ln  se čtvrtou mocninou počtu elektronů, byť v praxi je situace p  zniv j i).

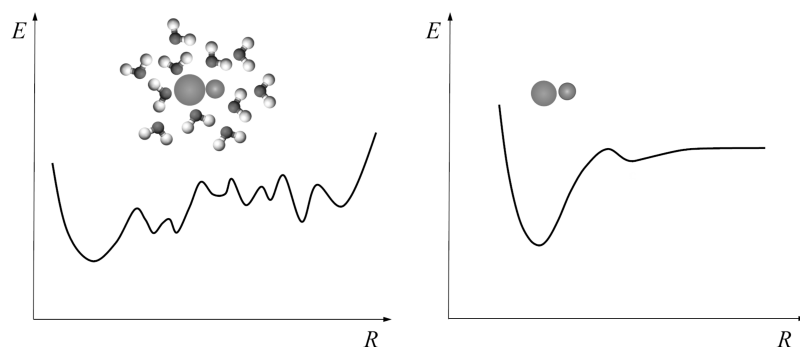


Obrázek 58: Schematick  nákres mikrosolvatace, molekula rozpuštěnce je postupn  obklopena mal m počtem molekul rozpouštědla (voda)

Oproti molekulám nebo krystalům máme s popisem kapalin ještě jeden p bl m. Molekuly mají typicky jedno či několik málo chemicky z j mav ch minim na hyperploše potenciální energie. V kapalinách se ale setkáváme s velkou řadou energeticky blízkých minim (viz obrázek 59). Výpočet pro jedinou strukturu tak nepod v  skoro žádnou informaci. K mapování slo it  hyperplochy potenciální energie používáme techniky molekulových simulací (viz následující box).

²¹C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, 2nd edition. Wiley, 2004.

²²F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.



Obrázek 59: Průřez hyperplochou potenciální energie. V kapalinách existuje řada lokálních minim (obrázek vlevo). Naproti tomu pro izolované molekuly v plynné fázi nacházíme typicky pouze několik málo minim (obrázek vpravo)

Metody Monte Carlo a molekulární dynamiky

Problém existence mnoha minim je řešen pomocí metod **molekulových simulací**. Jelikož jsme pozbyli naděje, že bychom kdy mohli prozkoumat všechny důležité struktury, vybereme pouze statisticky významný vzorek, který reprezentuje typické struktury populované v kapalině za dané teploty. Jak to provedeme? Běžně jsou používány dva přístupy.

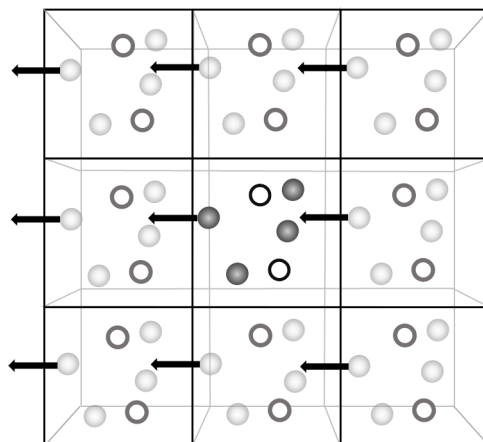
Předpokládejme, že jsme schopni pro každou geometrii $\mathbf{R}$ vypočítat elektronovou energii $E(\mathbf{R})$.

V rámci **metody Monte Carlo** vyjdeme z určité konfigurace kapaliny a provádíme náhodné pohyby s atomy. Navržený pohyb buď přijmeme, nebo zamítneme a to tak, aby rozložení konfigurací respektovalo Boltzmannovo rozdělení energií

$$N_i \propto e^{-\frac{E(\mathbf{R})}{k_B T}} \quad (21.1)$$

kde N_i je počet částic v i -tém kvantovém stavu, k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota.

Alternativně můžeme nechat molekuly vyvíjet na hyperploše potenciální energie $E(\mathbf{R})$ dle klasických (a nebo i kvantových) pohybových rovnic. Molekuly se tak neustále přeskupují, přičemž s mírnou modifikací pohybových rovnic můžeme dosáhnout opět toho, že výsledná trajektorie bude odpovídat rovnovážnému rozdělení při určité teplotě. V tomto případě mluvíme o **metodě molekulové dynamiky**. S nekonečností kapalin se můžeme vyrovnat výpočtem pro pouze určitý konečný výřez kapaliny. Takže namísto Avogadrova čísla molekul provedeme výpočet třeba jen pro 200 molekul. I to je pro kvantovou chemii obtížné. Klastř 200 molekul je nicméně strašlivě malá kapička, u které se budou výrazným způsobem uplatňovat povrchové jevy. Aby k tomu nedošlo, obklopíme buňku s našimi 200 molekul vody jejími replikami. Pro tyto repliky již nemusíme výpočet provádět. Když pak molekula opustí buňku třeba přes západní hranice, jiná molekula se vrátí ze sousední buňky z východního směru (viz obrázek 60).



Obrázek 60: Schematický náčrt periodických okrajových podmínek. Centrální buňka je obklopena svými replikami. Pokud molekula opustí centrální buňku, molekula ze sousední buňky přichází do centrální buňky.

Molekulové simulace představují svěbytnou a rozsáhlou vědní oblast. Čtenáře s hlubším zájmem odkazujeme na specializovanou literaturu, např. na skriptá Nezbedy, Kolafy a Kotrly nebo <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/molsim-tisk.pdf>.^a

^aI. Nezbeda, J. Kolafa, M. Kotrla, *Úvod do počítačových simulací*. Karolinum, 2003.

Ab initio modely

Kapaliny a další rozsáhlé neperiodické systémy můžeme v zásadě modelovat pomocí metod kvantové chemie, se kterými jsme se seznámili v předchozích kapitolách. Jak k metodě Monte Carlo, tak k metodě molekulové dynamiky potřebujeme elektronovou energii jako funkci souřadnic atomových jader, tj. potřebujeme získat hyperplochu potenciální energie $E(\mathbf{R})$, kterou v principu získáme řešením elektronové Schrödingerovy rovnice. Pro modelování rozsáhlých solvovaných systémů jsme typicky odkázáni na DFT techniky, které je potřeba co možná nejlépe optimalizovat.

Tak například v rámci metody MD začneme s určitou konfigurací molekul, ve které vypočítáme energii a také gradienty energie, tedy síly působící na jednotlivé atomy. To nám umožní posunout se do geometrie následující, kde opět řešíme elektronovou Schrödingerovu rovnici a tak to jde dál a dál. Takovéto výpočty jsou velmi náročné, elektronovou vlnovou funkci je totiž třeba mít dokonale zkonvergovanou, jinak dochází k velké kumulaci chyb.

Elegantní metodu výrazně zrychlující *ab initio* molekulovou dynamiku je tzv. **Carova-Parrinellova molekulární dynamika**. Začne se opět zkonvergovanou vlnovou funkcí, ale posléze se parametry vlnové funkce (orbitaly) propagují v čase podobně jako polohy nebo hybnosti. Podobně lze dynamické výpočty výrazně urychlit pomocí odhadů elektronové vlnové funkce získané extrapolací vlnové funkce z předchozích časových kroků. Podrobnější informace o *ab initio* MD simulacích lze najít např. v knize Marx a Huttera.²³

Empirická silová pole

Pro řadu aplikací našťestí není třeba provádět kvantově-chemické výpočty pro celý rozsáhlý systém, energie $E(\mathbf{R})$ se dá ukuchtit z vlastností jednotlivých molekul. Předně potřebujeme vědět, jaká je energie jednotlivých molekul v závislosti na geometrii. Většinou tuto závislost hledáme ve tvaru součtu vazebných a nevazebných interakcí, kde pro E_{vaz} platí

$$E_{\text{vaz}}(\mathbf{R}) = \sum_{\text{vazby}} \frac{1}{2} k_i^{\text{bond}} (r_i - r_0)^2 + \sum_{\text{úhly}} \frac{1}{2} k_i^{\text{ang}} (\Theta_i - \Theta_0)^2 + \sum_{\text{dih. úh.}} A_i^{\text{dih}} [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)] \quad (21.2)$$

První dva členy představují harmonický potenciál popisující změny energie při natahování vazeb a deformaci vazebných úhlů. Třetí člen popisuje změny energie s dihedrálním úhlem. Existují samozřejmě i sofistikovanější výrazy, pro nás je v tuto chvíli důležité si pouze uvědomit, že jde o explicitní závislost energie na geometrii, která vychází z chemické zkušenosti.

Dále je třeba přidat interakci mezi atomy, které jsou daleko od sebe (ať v rámci stejné molekuly či mezi různými molekulami). V nejjednodušším případě popíšeme molekulu pomocí parciálních nábojů na jednotlivých atomech (viz kapitola 19) a budeme uvažovat elektrostatickou interakci mezi těmito parciálními náboji. K tomu však musíme připočítat disperzní interakci mezi jednotlivými náboji a také repulzi mezi atomy v důsledku výměnné interakce, celkově pak působení mezi různými atomy můžeme aproximovat například vztahem

$$E_{\text{nevaz}} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + \sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (21.3)$$

kde poslední dva členy popisující disperzi a repulzi představují tzv. Lennard-Jonesův potenciál, můžeme se ale setkat i s jinými formami. Parametry silového pole (v našem případě k_i^{bond} , k_i^{ang} , A_i^{dih} , n_i , δ_i , r_0 , Θ_0 , α_0 , σ_{ij} , ϵ_{ij} a q_i) se mohou buď vypočítat pomocí kvantově-chemických metod, nebo se dají empiricky nastavit tak, aby systém měl vlastnosti shodné s experimentálními daty.

²³D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009.

Výpočty s těmito potenciály, v chemii obvykle nazývanými „silovými poli“, jsou velmi rychlé a je tak možno studovat vývoj systému i pro velmi dlouhou dobu. Na druhou stranu empirické potenciály nejsou typicky schopny popsat vznik a zánik chemické vazby, nedají se tedy přímo použít pro popis chemických reakcí.²⁴

21.1.1 QM/MM metody

O něco výše jsme se dozvěděli, že pomocí empirických potenciálů můžeme kapaliny popsat dosti levně. Bohužel však těmito přístupy nepopíšeme chemické reakce. Reakce se ale odehrávají v omezené části prostoru. Přístup QM/MM proto kvantové výpočty a výpočty pomocí metod kvantové chemie kombinuje, spojuje tak silné stránky obou popisů. V rámci metody QM/MM studujeme část systému metodami kvantové chemie a část jednoduššími přístupy, s použitím empirických potenciálů. Na kvantové úrovni řešíme většinou pouze ty nejdůležitější části systému, například aktivní centrum enzymu, méně důležitou část (proteinové okolí, rozpouštědlo atp.) pak popisujeme metodami empirickými. Hamiltonián je pak dán jako

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{QM}} + \hat{H}_{\text{MM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}} \quad (21.4)$$

kde $\hat{H}_{\text{QM}}$ je hamiltonián pro molekulu rozpuštěné látky počítaný na kvantově-chemické úrovni, $\hat{H}_{\text{MM}}$ představuje empirický potenciál a $\hat{H}_{\text{QM/MM}}$ popisuje interakci mezi oběma částmi. V nejběžnějším případě můžeme psát

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}} = - \sum_i \sum_M \frac{q_M}{r_{iM}} + \sum_\alpha \sum_M \frac{Z_\alpha q_M}{R_{\alpha M}} + \sum_\alpha \sum_M 4\varepsilon_{\alpha M} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^6 \right] \quad (21.5)$$

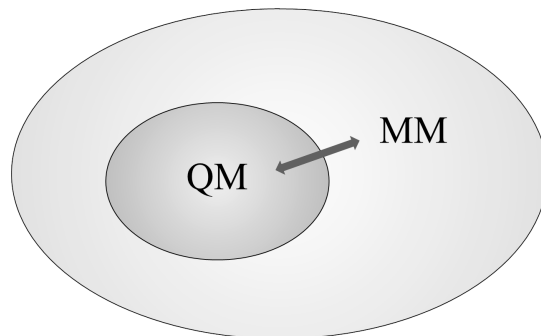
kde q_M je náboj molekulárně-mechanického (MM) atomu M , Z_α je nábojové číslo kvantově-mechanického (QM) atomu α a $\varepsilon_{\alpha M}$ a $R_{\alpha M}$ jsou parametry Lennard-Jonesova potenciálu popisující repulzní a disperzní síly mezi kvantově-mechanickým atomem α a molekulárně-mechanickými atomy M . Elektrony jsou označeny indexem i . Elektrony i jádra rozpuštěné látky popsané na QM úrovni tedy „cítí“ parciální náboje MM atomů a k tomu přidáváme repulzi a disperzní přitahování mezi QM a MM atomy.

Díky QM/MM přístupu je tak možné studovat i velmi rozsáhlé systémy. O důležitosti QM/MM metod svědčí i Nobelova cena za rok 2013 udělená právě za výzkumy v tomto směru.

21.2 Implicitní modely solvatace

Implicitní modely rezignují na snahu popsat pomocí technik kvantové chemie všechny molekuly rozpouštědla. Místo toho se soustředíme pouze na rozpouštěnce a rozpouštědlo modelujeme jako dielektrické kontinuum, popsané několika parametry.

²⁴ Empirickým potenciálům se v tomto textu nadále již nebudeme věnovat, čtenáře zde odkazujeme např. na text Petra Bouře na <http://hanicka.uochb.cas.cz/bour/prednaska/prednaska.htm> či na již zmíněná skripta o molekulových simulacích, I. Nezbeda, J. Kolafa, M. Kotrla, *Úvod do počítačových simulací*. Karolinum, 2003.



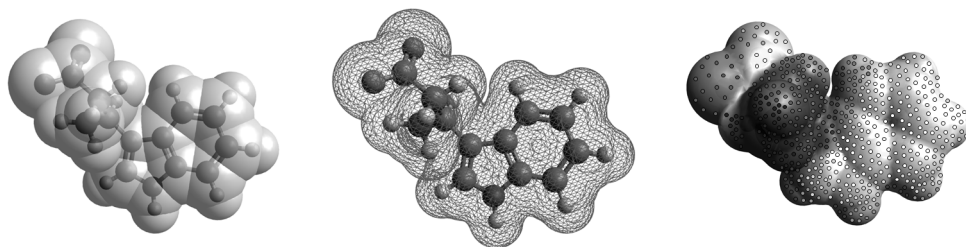
Obrázek 61: Schéma rozdělení systému na část popsanou pomocí kvantové mechaniky (QM) a molekulové mechaniky (MM)

Představme si, že chceme vypočítat energii určitého iontu v roztoku. Pro jednoduchost uvažujme ion kulovitého tvaru. Můžeme vypočítat energii iontu v plynné fázi a připočítat solvatační energii. Ta je v nejjednodušším případě dána **Bornovou rovnicí**, kdy solvatační energii vypočítáme z rovnic klasické elektrostatiky jako rozdíl práce nutné k nabití iontu ve vakuu a v prostředí o relativní permitivitě ε_r

$$\Delta G_{\text{sol}} = -\frac{Z_i e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \quad (21.6)$$

kde r_i je poloměr příslušného iontu, Z_i je nábojové číslo iontu a ϵ_0 je permitivita vakua. Jde o velmi přímočarou opravu na vliv solvatace, která ovšem nebere v potaz některé složky solvatační energie. Tak kupříkladu zanedbává tzv. **kavitační energii**, tj. energii nutnou na vytvoření kavity, do které příslušný ion umístíme. Tuto veličinu můžeme odhadnout například z hodnot povrchového napětí kapaliny, ve kterém molekulu solvatuje. Kromě toho předpokládáme, že elektronová struktura rozpuštěnce není solvatací ovlivněna.

Modernější metody již kontinuum obklopující rozpuštěnou molekulu zahrnují přímo do řešení Schrödingerovy rovnice, berouce v potaz vzájemné působení rozpuštěnce a rozpouštědla. Rozpuštěná molekula polarizuje rozpouštědlo, které ho obklopuje, které ale zpětně působí svým polem na solvatovaný ion. Vytváří se tzv. **reakční pole**, ve kterém je ion umístěn.



Obrázek 62: Schematický náčrt postupu při výpočtu reakčního pole. Kolem molekuly je vytvořena kavita (například z van der waalsovských koulí, viz obrázek vlevo), kavita je rozdělena na malé plošky tvořící mozaiku (obrázek uprostřed), na malé plošky je umístěna soustava povrchových nábojů (obrázek vpravo)

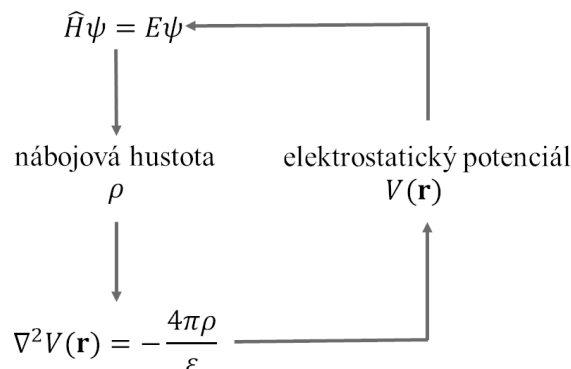
Technicky musíme propojit řešení Schrödingerovy rovnice s rovnicemi klasické elektrostatiky. Vychází se typicky z tzv. **Poissonovy rovnice**, která dává do souvislosti elektrostatický potenciál ($V(\mathbf{r})$) s rozložením nábojové hustoty (ρ). Začneme tedy tak, že se podíváme, jak molekula rozpuštěná s rozložením náboje (odpovídající rozložení náboje v plynné fázi) zpolarizuje své okolí (reakční potenciál V_R). Tuto polarizaci můžeme reprezentovat soustavou povrchových nábojů na rozhraní mezi molekulou a vnějším prostředím, označme si tyto náboje umístěné na malých ploškách tvořících „mozaiku“ na povrchu molekuly jako $\sigma(\mathbf{s})$, kde $\mathbf{s}$ označuje polohu dané plošky na povrchu (viz obrázek 62). Tyto náboje pak budou vyvolávat v určitém bodě $\mathbf{r}$ potenciál daný součtem elektrostatické interakce od jednotlivých plošek

$$V_R = \int_{\Omega} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d\mathbf{s} \quad (21.7)$$

Toto reakční pole pak přidáme do Schrödingerovy rovnice k běžnému elektronovému hamiltoniánu $\hat{H}_{\text{el}}$

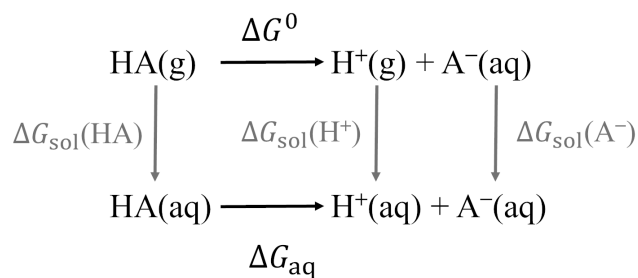
$$\left(\hat{H}_{\text{el}} + V_R \right) \psi = E\psi \quad (21.8)$$

Vyřešením Schrödingerovy rovnice získáme nové rozložení náboje v molekule, což ovšem vede k jiné polarizaci okolního rozpouštědla, takže cyklus opakujeme, dokud nedosáhneme konvergence. Celý cyklus označujeme zkratkou SCRF (z angl. *Self Consistent Reaction Field*), viz obrázek 63. Je třeba podotknout, že se nejedná o samostatný cyklus, z rovnice 21.8 vidíme, že interakce s rozpouštědlem je rovnou v hamiltoniánu a tak je součástí SCF cyklu. Tento přístup je i tak pouze o málo náročnější než výpočet ve vakuu a bývá proto často používán.



Obrázek 63: Nástin algoritmu SCRF

Pomocí implicitních metod můžeme spočítat řadu pro chemika zajímavých veličin, jako jsou redoxní potenciály nebo disociační konstanty kyselin. Bohužel nemůžeme vypočítat pK_a přímo, neboť pomocí implicitních modelů neodhadneme dostatečně přesně solvatační energii protonu. Jdeme tedy na věc oklikou přes termodynamický cyklus obrázku 64.



Obrázek 64: Termodynamický cyklus pro výpočet pK_a kyselin

ΔG^0 představuje změnu Gibbsovy energie v plynné fázi, $\Delta G_{\text{sol}}(X)$ změnu Gibbsovy energie spojenou s ponořením molekuly X do roztoku a ΔG_{aq} je naše hledaná veličina, tedy změna Gibbsovy energie při disociaci v roztoku. Z ní lze pak vypočítat disociační konstantu kyseliny jako

$$pK_a = \frac{\Delta G_{\text{aq}}}{RT \ln 10} \quad (21.9)$$

S použitím implicitních modelů třeba být obezřetný, neboť mají svá dobře známá omezení. Není například jasné, jak stanovit hranice mezi rozpuštěnou látkou a okolním dielektrikem, tj. jakým způsobem vytvořit kavitu, do které se umístí rozpuštěná molekula. Výsledek na volbě tohoto parametru dosti závisí. Je proto bezpečnější používat tzv. **hybridní modely**, ve kterých molekulu obalíme několika molekulami rozpouštědla, například první solvatační vrstvou, a celý tento objekt umístíme do dielektrického kontinua. Takovýto postup je velmi žádoucí zejména pokud popisujeme reakce, ve kterých vystupují ionty, jako právě v diskutovaném případě výpočtu disociační konstanty kyseliny.

22 Elektronově excitované stavy

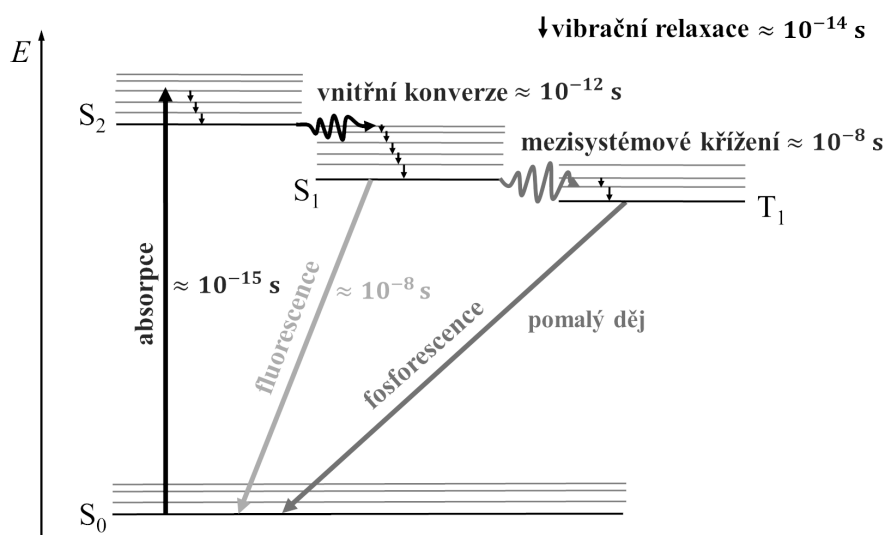
Většinu chemiků zajímá hlavně základní elektronový stav, otázky typu jaká je struktura molekul, kapalin, či krystalů, jaké jsou solvatační či mřížkové energie, jaké je rovnovážné složení reakční směsi atp. S elektronově excitovanými stavy se chemik setká v souvislosti s různými **spektroskopickými technikami**, jako je UV absorpční spektroskopie, rentgenová spektroskopie, spektroskopie založené na elektronovém cirkulárním dichroismu, fotoemisní spektroskopie či nejrůznější fluorescenční techniky. Nesmíme přitom zapomenout ani na samostatné odvětví chemie zaměřené na chemii světla, na **fotochemii**.

Porozumět vlastnostem elektronově excitovaných stavů je důležité v nejrůznějších aplikacích, od biofyzikálních problémů (Jak probíhá fotosyntéza? Jakým způsobem je přenášén zrakový vjem?) až po technologie a materiálové inženýrství (Jak fungují solární články?). Kvantová chemie excitovaných stavů je široká a rychle se rozvíjející oblast. Tato kapitola tak obsahuje jen několik málo poznámek.

Jabloňského diagram: Fluorescence, fosforescence a další děje

Interakce světla a molekul jsou obvykle znázorněny ve formě tzv. Jabloňského diagramu. Zářivé děje jsou v něm vyznačeny plnou čarou, děje nezářivé vlnkou.

Uvažujme například molekulu, která se nachází v základním singletním stavu (tak tomu většinou je, výjimka je ale třeba molekula kyslíku O_2 , jak jsme viděli třeba z diagramu molekulových orbitalů) a je excitována do druhého vzbuzeného stavu, označme jej S_2 , v nějaké jeho vibrační hladině. Nejrychleji dochází k tzv. vibrační relaxaci (VR), kdy se molekula nezářivě zchladí do svého základního vibračního stavu. Poté může dojít k nezářivému přechodu do vibračně vzbuzeného stavu, odpovídající elektronovému stavu S_1 , mluvíme o tzv. vnitřní konverzi (IC). Ze stavu S_1 může dojít k vyzáření světelného kvanta (fluorescenci) či k zakázanému přechodu do stavu tripletního (mezisystémové křížení, ISC). Z tripletního stavu pak molekula může vyzářit foton a vrátit se do základního stavu. Mluvíme pak o fosforescenci. Kvantová chemie nám umožňuje vypočítat rychlosti všech těchto dějů (typické hodnoty jsou v diagramu také vyznačeny).



22.1 Absorpce a emise světla: Dovolené a zakázané přechody

Předpokládejme nyní, že jsme schopni vypočítat energie a vlnové funkce základního E_i i excitovaného stavu E_f . Mohlo by nás zajímat, kdy pak bude světlo o frekvenci ν absorbováno či kdy naopak molekula ve vzbuzeném stavu přeskočí do stavu základního za vyzáření fotonu o energii $h\nu$.

Musí být především splněna rezonanční podmínka

$$h\nu = E_f - E_i \quad (22.1)$$

kteřá nám řekne, jaké fotony budou absorbovány nebo emitovány. Kromě toho chceme také vědět, jak intenzivní příslušná absorpce či emise světla bude. To se dozvíme prostřednictvím veličiny nazvané **tranzitní dipólový moment**

$$\mu_{if} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (22.2)$$

kde μ je vektor dipólového momentu pro dané okamžité uspořádání elektronů a atomových jader, ψ_i je vlnová funkce počátečního stavu, ψ_f je vlnová funkce konečného stavu.

Z experimentálního hlediska je intenzita absorpce charakterizována molárním absorpčním koeficientem ε , který vystupuje v Lambertově–Beerově zákonu

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad (22.3)$$

kdy I_0 je intenzita záření vstupujícího do kyvety, I je intenzita světla vystupujícího, l je délka kyvety a c je koncentrace absorbujících částic. S využitím časově-závislé Schrödingerovy rovnice se dá ukázat, že molární absorpční koeficient je přímo úměrný druhé mocnině tranzitního dipólového momentu

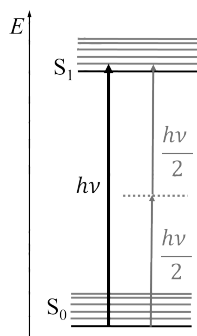
$$\varepsilon \sim |\mu_{if}|^2 \quad (22.4)$$

Tranzitní dipólový moment tak představuje ústřední veličinu v teoretické spektroskopii. Na základě analýzy výrazu 22.4 se odvozují tzv. **výběrová pravidla**, která nám říkají, které z přechodů jsou dovolené a které z přechodů jsou naopak zakázané – tento koncept jsme si představili již pro IR spektroskopii v oddíle 14.2.

Tranzitní dipólový moment rozhoduje nejen o intenzitě absorpce, ale také o intenzitě fluorescence. V tomto případě je počátečním stavem stav elektronově excitovaný a konečným stavem stav základní. Je třeba mít ale na paměti, že geometrie molekuly je při absorpci a při fluorescenci odlišná. V prvním případě vycházíme z minima základního stavu, v případě druhém z minima stavu excitovaného.

Vícefotonová absorpce

O několik řádků výše jsme si řekli, že k absorpci záření dojde, pokud bude energie fotonu $h\nu$ rovna rozdílu mezi hladinami ΔE . Molekulu ale můžeme excitovat i dvěma fotony o energii $\frac{h\nu}{2}$, pokud dojde k tzv. **dvoufotonové absorpci**, viz následující obrázek.



S dvoufotonovou absorpcí se setkáváme například v biologickém výzkumu. Používá se třeba v neurovědách k tzv. *uncagingu* (biologicky aktivní látka je světlem uvolněna z neaktivního prekursoru) nebo k fluorescenčnímu zobrazování (fluoreskující molekula je světlem aktivována). Dvoufotonová absorpce umožňuje uvolnění žádané látky v daném čase a v daném místě.

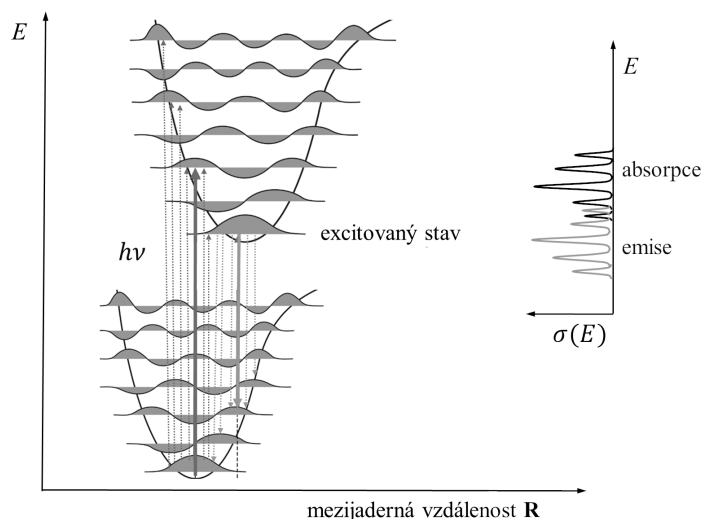
V čem je dvoufotonová absorpce výhodnější než obvyklá absorpce jednofotonová? Pravděpodobnost současného pohlcení dvou fotonů molekulou je úměrná druhé mocnině intenzity světla. Vyšleme-li světelný pulz na biologický objekt ze dvou různých směrů, dojde k absorpci téměř výhradně v oblasti křížení paprsků. Další výhodou dvoufotonové absorpce je skutečnost, že namísto fotonů z UV oblasti spektra pracujeme s viditelným nebo infračerveným zářením. To má v biologickém materiálu lepší prostupnost a také menší fototoxicitu.

Pro dvoufotonovu absorpci platí analogická rovnice jako je Lambertův–Beerův zákon

$$\frac{dI}{dt} = -\beta I^2 \quad (22.5)$$

kde I je intenzita světla a β se nazývá dvoufotonový absorpční koeficient, který je svázán dvoufotonovým absorpčním účinným průřezem $\sigma^{(2)}$ (udávaný v jednotkách GM k počtě Marie Goeppert-Meyerové, $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ s} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{foton}^{-1} \cdot \text{molekula}^{-1}$, platí vztah $\sigma^{(2)} = \frac{\beta E_{\text{ph}}}{N}$, kde E_{ph} je energie fotonu a N je hustota částic).

Absorpční a emisní spektra atomů jsou nesmírně úzká, v podstatě čárová. Stejně tak spektra odpovídající rotačním či vibračním přechodům v molekulách nejsou příliš široká. To je dáno nutností splnit rezonanční podmínku ze vztahu 22.2. Naproti tomu absorpční a fluorescenční spektra molekul jsou často velmi široká, se spektrální šířkou o desítkách nanometrů. Toto rozšíření spektrálních čar je dáno vibracemi molekul v základním stavu (tedy pohyby nulových kmitů) a excitacemi do různých vibračních stavů v excitovaném stavu elektronovém.



Obrázek 65: Absorpční a emisní spektrum molekul, spektrální čáry jsou oproti atomům rozšířené kvůli vibracím molekul v základním stavu

Tvar spektra je dán tzv. Franckovým–Condonovým principem. Mějme molekulu, jejíž vlnové funkce jsou v souladu s Bornovou–Oppenheimerovou aproximací dány jako

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_i(\mathbf{R})\psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (22.6)$$

kde $\psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ je elektronová a $\chi_i(\mathbf{R})$ vibrační vlnová funkce počátečního (základního) stavu, analogicky bychom vlnovou funkci zapsali pro stav excitovaný, který označujeme indexem f . Potřebujeme zjistit hodnotu tranzitního dipólového momentu

$$\mu_{if} = \int \psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu} \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \quad (22.7)$$

Dipólový moment (což je zároveň operátor dipólového momentu) můžeme rozdělit na složku danou souřadnicemi elektronů a složku danou souřadnicemi atomových jader

$$\boldsymbol{\mu} = -e \sum_{k=1}^{N_{el}} \mathbf{r}_k + e \sum_{l=1}^{N_{jad}} Z_l \mathbf{R}_l = \boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\mu}_{jad}(\mathbf{R}) \quad (22.8)$$

což nám umožní rozepsat tranzitní dipólový moment do tvaru

$$\begin{aligned} \mu_{if} = & \int \chi_f(\mathbf{R}) \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{R}) \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} + \\ & + \int \chi_f(\mathbf{R}) \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{jad}(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \end{aligned} \quad (22.9)$$

Druhý člen bude nulový díky ortogonalitě vlastních elektronových vlnových funkcí, neboť

$$\begin{aligned} & \int \chi_f(\mathbf{R}) \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{jad}(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = \\ & = \int \chi_f(\mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{jad}(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \int \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (22.10)$$

a my tak získáme konečný výraz pro tranzitní dipólový moment ve tvaru

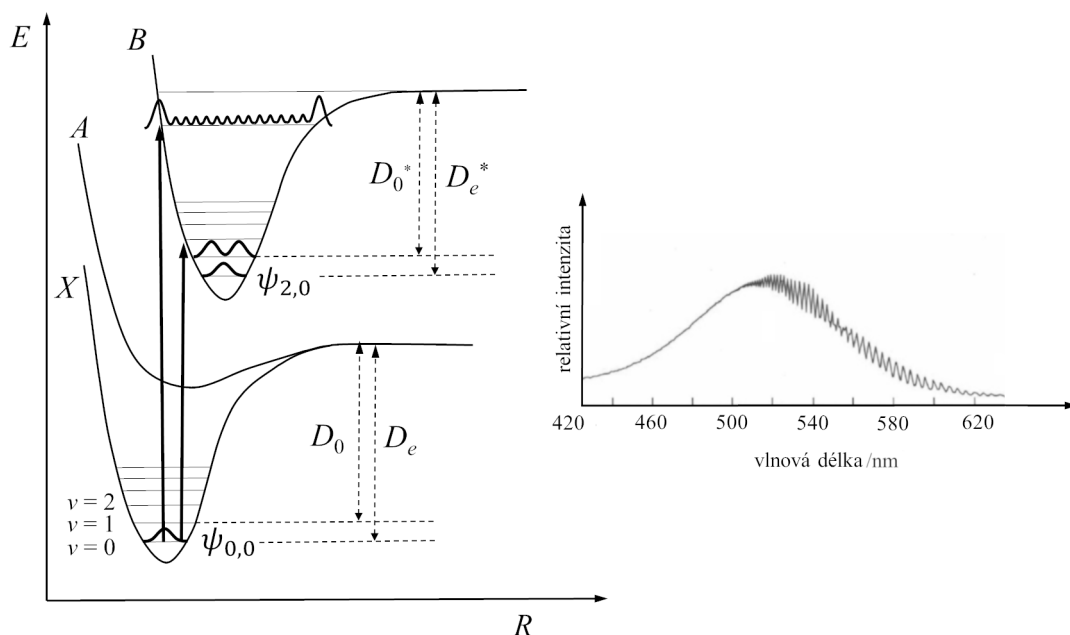
$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \int \chi_f(\mathbf{R})^* \underbrace{\left(\int \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}) \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right)}_{\boldsymbol{\mu}_{if,el}(\mathbf{R})} \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (22.11)$$

Výraz v závorce nazýváme elektronovým tranzitním dipólovým momentem, $\boldsymbol{\mu}_{el,if}$. Tato veličina je různá pro různé geometrie molekuly a my ji získáme z kvantově-chemických výpočtů. Když budeme předpokládat, že elektronový tranzitní dipólový moment je prakticky nezávislý na geometrii molekuly, můžeme získat ještě jednodušší výraz pro tranzitní dipólový moment

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \int \chi_f(\mathbf{R})^* \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \int \psi_{el,f}(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \boldsymbol{\mu}_{el}(\mathbf{r}) \psi_{el,i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = S_{if} \boldsymbol{\mu}_{el,if} \quad (22.12)$$

kde jsme si zavedli nový symbol, $S_{if} = \int \chi_f(\mathbf{R})^* \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$, označující překryv mezi vibrační vlnovou funkcí počátečního a konečného elektronového stavu. Mluvíme o tzv. **Franckově–Condonově faktoru**. Tento člen není nulový, neboť vibrační vlnové funkce základního a excitovaného stavu nejsou vlastními funkcemi téhož hamiltoniánu! Intenzita absorpce tak bude dána elektronovým tranzitním dipólovým momentem a překryvovým integrálem, který se nazývá Franckův–Condonův faktor.

Konkrétní příklad si můžeme ukázat na absorpčním spektru molekuly jódu. Fungování Franckova–Condonova principu vidíme na obrázku 66. Molekula se na počátku nachází ve stavu $\psi_{0,0}$ (základní elektronový stav označený na obrázku jako X a základní vibrační stav). Budeme uvažovat excitaci do tzv. B stavu, tj. do druhého elektronově excitovaného stavu. Přejchod s nejnižší energií odpovídá přechodu do stavu $\psi_{2,0}$ (druhý elektronově excitovaný stav ve svém základním vibračním stavu). Intenzita přechodu je ale malá, neboť překryv $S_{0,0}$ není velký. Maximum absorpce uvidíme při přechodu do druhého vibračního stavu. Jód začne absorbovat již u vlnové délky kolem 600 nm (proto jsou páry jódu fialové). Jenže překryvový integrál mezi vlnovou funkcí základního a excitovaného stavu je zanedbatelný. Překryv dosahuje maxima až blízko disociační limity jódu v excitovaném stavu. Ve spektru vidíme rozlišení vibračních hladin excitovaného stavu. Od určité energie fotonu již struktura spektra mizí, neboť jsme dosáhli disociační limity excitovaného stavu.



Obrázek 66: Zjednodušené křivky povrchu potenciální energie molekuly jodu I_2 (vlevo) a absorpční spektrum (vlevo). Křivka označena X popisuje základní elektronový stav, křivky A a B popisují elektronově excitované stavy. Na křivkách jsou naznačeny příslušné vibrační hladiny. Upraveno podle J. Mol. Spectroscopy 138, 162-180 (1989) a Moore, Collins, Davies, Chemistry McGraw-Hill Companies. 1978

22.2 *Ab initio* výpočty elektronově-excitovaných stavů

Na první pohled se zdá, že není nutné pro excitované stavy vytvářet samostatný oddíl. Jestliže řešíme elektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (22.13)$$

získáváme tak kromě energie základního stavu E_0 a příslušné vlnové funkce ψ_0 také stavy excitované s energiemi E_i , $i > 0$. Tak tomu v principu je, nicméně je třeba mít na paměti, že většina kvantově-chemických metod, které byly doposud v našem textu představeny, byly vytvářeny pro výpočty v základním elektronovém stavu a jejich použití pro excitované stavy bez dalších úprav není možné. Příkladem mohou být metody založené na teorii funkcionalu hustoty. Hohenbergovy–Kohnovy teorémy jsou odvozeny pro elektronovou hustotu základního stavu a rozšíření metody DFT do excitovaného stavu není vůbec samozřejmé.

Při výpočtech excitovaných stavů musíme také dávat pozor při volbě jednelektronové báze. Zatímco v základním stavu se vlnová funkce typicky příliš nevzdaluje od atomových jader, ve stavech vzbuzených může být úplně jinak.

Nejjednodušší situace nastane, pokud nás zajímá **excitovaný stav o jiné spinové multiplicitě** než stav základní. Můžeme chtít například vypočítat energii přechodu mezi základním tripletním stavem kyslíku a jeho singletní variantou. V tomto případě provádíme v obou případech výpočet v základním stavu dané multiplicity a můžeme tak použít libovolnou z metod popsaných v kapitolách 16, 17 a 18, včetně metod založených na funkcionálu hustoty.

Ze spektroskopického hlediska jsou ale zajímavější **přechody mezi stavy o stejné spinové multiplicitě**, neboť ty mají typicky větší intenzitu v elektronových spektrech. Příkladem metod, které je snadné rozšířit do excitovaného stavu, jsou přístupy založené na metodě konfigurační interakce. Zejména vhodné a často používané jsou multireferenční přístupy (viz kapitola 16). Často se tak setkáme s metodou CASSCF a jejím poruchovým vylepšením CASPT2 či s vylepšením pomocí metody konfigurační interakce, metodou MRCI.

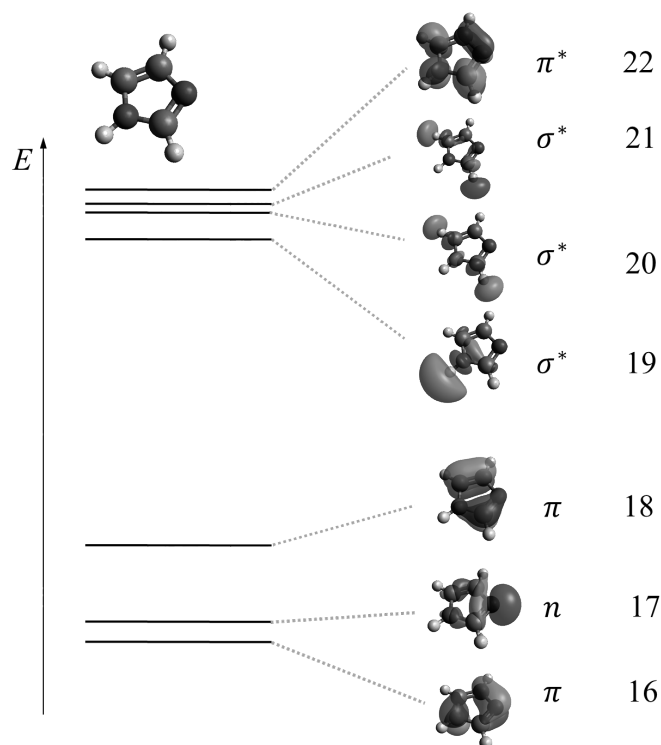
Existuje ještě jedna cesta umožňující vypočítat energie excitovaných stavů a intenzitu absorpce, aniž bychom přitom znali vlnovou funkci excitovaného stavu. V kapitole 19 jsme diskutovali veličinu nazvanou polarizovatelnost. Ta nám říká, jak moc je molekula citlivá na vnější elektrické pole. Vnější elektrické pole může být ale i časově proměnné, v případě světla o frekvenci ν se intenzita elektrického pole mění harmonicky dle vztahu

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (22.14)$$

Můžeme se nyní ptát, jak je molekula citlivá na elektrické pole o této frekvenci. Získáme tak frekvenčně závislou polarizovatelnost molekuly $\alpha(\nu)$. Tato veličina prudce vzrůstá v okamžiku, kdy je splněna rezonanční podmínka ze vztahu 22.2. V principu tedy potřebujeme simulovat zkoumanou molekulu umístěnou do časově proměnného pole, což vlastně odpovídá experimentu. K tomu je potřeba časově závislá Schrödingerova rovnice. V praxi je možné pro málo intenzivní pole použití časově závislé Schrödingerovy rovnice obejít. Na tomto principu jsou založeny metody jako je velmi efektivní **metoda časově závislé teorie funkcionálu hustoty** TD-DFT (z angl. *Time Dependent Density Functional Theory*), představující rozšíření DFT metod do oblasti excitovaných stavů, nebo například metoda EOM-CCSD (z angl. *Equation of Motion Coupled Clusters Single and Double Excitations*), což je zase rozšířením metody spřažených klastrů do oblasti excitovaných stavů.

Elektronové stavy imidazolu

Na následujícím obrázku je zobrazeno několik nejvýše obsazených orbitalů a několik neobsazených orbitalů molekuly imidazolu coby typického zástupce aromatických molekul.



Podívejme se nejdříve na hraniční orbitály. Nejvýše obsazený orbital je označen jako HOMO a energeticky nejnižší neobsazený orbital je označen jako LUMO. Můžeme si snadno všimnout orbitalů π a π^* . LUMO je představován σ^* orbitalem, který je antivazebný vůči vazbě N–H. V diagramu také vidíme orbital nevazebný (označovaný n), to je volný elektronový pár atomu dusíku. Mezi orbitály může docházet k nejruznějším typům elektronových přechodů, např. $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$. Ke všem těmto přechodům v imidazolu skutečně dochází (viz následující tabulka). Energeticky nejnižší přechod odpovídá přechodu z π orbitalu do σ^* orbitalu, po této excitaci tedy můžeme pozorovat disociaci vazby N–H. Tranzitní dipólový moment tohoto přechodu je orientován kolmo na rovinu molekuly a má velmi malou hodnotu, a proto do absorpčního spektra téměř nepřispívá. Tranzitní dipólový moment je malý kvůli téměř zanedbatelnému překryvu mezi HOMO a LUMO orbitály. K výrazné UV absorpci molekuly imidazolu kolem 190 nm dochází téměř výhradně díky přechodu typu $\pi \rightarrow \pi^*$. Tady je překryv orbitalů velký. Tranzitní dipólový moment je orientován v rovině molekuly. Ostatní přechody typu ($\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$) jsou jen velmi málo pravděpodobné.

Přechod	$\Delta E/\text{eV}$	λ/nm	$\mu_{\parallel}/\text{atom. jedn.}$	$\mu_{\perp}/\text{atom. jedn.}$
$18 \rightarrow 19 (\pi \rightarrow \sigma^*)$	5,78	214	0	0,0049
$18 \rightarrow 20 (\pi \rightarrow \sigma^*)$	6,46	192	0	0,16
$18 \rightarrow 22 (\pi \rightarrow \pi^*)$	6,56	189	1,12	0
$18 \rightarrow 21 (\pi \rightarrow \sigma^*)$	6,70	185	0	0,0010
$17 \rightarrow 22 (n \rightarrow \pi^*)$	6,78	183	0	0,023

23 Molekulová symetrie

S pojmem symetrie se často setkáváme v běžném životě, ať mluvíme o stavbě rostlin či živočichů nebo třeba o umění. Odkazy na symetrii se zhusta objevují i v chemii, např. v anorganické chemii, v krystalografii či v molekulové spektroskopii. Pojmům spojeným se symetrií se nevyhneme ani v kvantové chemii, už jsme se s nimi setkali třeba při označování molekulových orbitalů. S využitím symetrie můžeme navíc kvantově-chemické výpočty často urychlit a zjednodušit.

V této kapitole načrtneme velmi stručně jazyk používaný pro popis symetrie, založený na teorii grup. Náš postup bude přitom veden pragmatickou touhou co nejrychleji pochopit základní pojmy objevující se v kvantové chemii. Předpokládáme přitom, že čtenář se již někdy dříve seznámil s pojmy jako je operace symetrie či prvek symetrie. Zvědavého čtenáře snad naladíme k hlubšímu studiu, například s využitím povedené knihy Jiřího Fišera.²⁵

23.1 Prvky symetrie, operace symetrie a bodové grupy

Symetrie molekuly je určena souborem operací symetrie dané molekuly. **Operací symetrie** rozumíme takovou transformaci souřadnic atomů v molekule (nebo obecně objektu), po jejímž provedení zůstane molekula nerozlišitelná od původního stavu. Jinými slovy, operací symetrie převádíme molekulu na sebe samu a neměníme přitom žádné její vlastnosti.

Setkáváme se s pěti operacemi symetrie. C_n – otáčení (rotace) o úhel $\frac{2\pi}{n}$,²⁶ σ – zrcadlení (reflexe), i – inverze vůči středu symetrie, S_n – postupné otáčení kolem osy a zrcadlení v rovině kolmé k ose otáčení (tzv. rotačně-reflexní operace) a E – identitou. Každé této operaci přísluší **prvek symetrie**, vůči kterému provádíme operaci symetrie. Prvky symetrie jsou osa rotace, rovina symetrie, střed symetrie, rovina symetrie a rotačně-reflexní osa (viz tabulka 6). U rovin symetrie rozlišujeme vertikální roviny σ_v , které obsahují hlavní rotační osu, tj. osu s největší četností, a horizontální roviny σ_h , které jsou na hlavní rotační osu kolmé, viz obrázek 67).

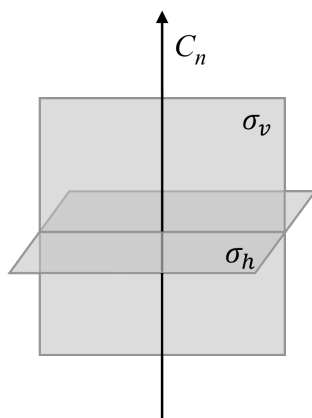
Tabulka 6: Operace symetrie a příslušející prvky symetrie

	Prvek symetrie		Operace symetrie
E	identita	E	operace identity
C_n	rotační osa	C_n	otáčení kolem této osy o úhel $\frac{2\pi}{n}$
σ	rovina symetrie	σ	zrcadlení v rovině
i	střed symetrie	i	inverze vůči středu symetrie
S_n	rotačně-reflexní osa	S_n	rotačně-reflexní operace

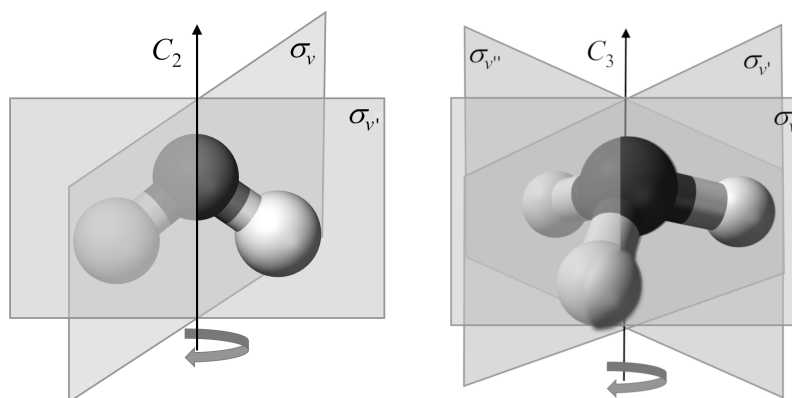
V molekule může být přítomna vždy jen určitá kombinace prvků symetrie, která určuje celkovou symetrii. Množina prvků symetrie tvoří tzv. **bodovou grupu symetrie**, kterou označujeme pomocí tzv. Schoenfliesovy notace. Některé často používané bodové grupy jsou shrnuty v tabulce 7.

²⁵J. Fišer, *Úvod do molekulové symetrie (Aplikace teorie grup v chemii)*. SNTL, 1980, Praha.

²⁶Číslo n se nazývá četnost osy.



Obrázek 67: Znáznornění vertikální a horizontální roviny symetrie. Vertikální rovina symetrie σ_v obsahuje hlavní rotační osu C_n , horizontální rovina je na tuto osu kolmá



Obrázek 68: Molekula vody a molekula amoniaku s vyznačenými prvky symetrie

V našem výkladu si vystačíme se dvěma příklady, molekulou vody H_2O a molekulou amoniaku NH_3 (viz obrázek 68). Nejprve se podívejme na prvky symetrie molekuly vody. Kromě identity E má molekula vody ještě dvoučetnou osu symetrie C_2 a dvě vertikální roviny symetrie σ_v a $\sigma_{v'}$. Rovina $\sigma_{v'}$ je totožná s rovinou molekuly, Rovina σ_v je na ní kolmá. Molekula vody přísluší k bodové grupě C_{2v} . Molekula amoniaku má trojčetnou osu symetrie a tři vertikální roviny a patří do bodové grupy C_{3v} . Ne ve všech případech je ale určení bodové grupy symetrie tak jednoduché jako u H_2O a NH_3 . V obecných případech se nejlépe přiřazuje bodová grupa podle logických diagramů. Příklad takového logického diagramu je možné najít v knize T. Engela.²⁷

²⁷T. Engel, *Quantum chemistry and Spectroscopy*. Pearson Education, Inc., 2006 Upper Saddle River.

Tabulka 7: Vybrané bodové grupy a příslušející prvky symetrie

Bodová grupa	Prvky symetrie	Příklad molekuly
C_1	E	CHClBrI
C_s	E, σ	BFCIBr
C_2	E, C_2	H ₂ O ₂
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_{v'}$	H ₂ O
C_{3v}	$E, C_3, C_3^2, 3\sigma$	NH ₃
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma$	HCl
D_{2h}	$E, C_2,$	C ₂ F ₄
D_{4h}	$E, C_4, C_4^2, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, S_4^3, \sigma, 2\sigma', 2\sigma''$	Xe ₂ F ₄
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, S_{\infty}, \infty C_2, \infty\sigma, \sigma', i$	C ₂ F ₄
T_d	$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^3, 6\sigma$	CH ₄

Prvky symetrie můžeme rozdělit do tzv. **tříd**. Prvky patří do stejné třídy, pokud mohou být jeden v druhý transformován jinou operací symetrie. Tak například prvky C_3 a C_3^{28} u molekuly amoniaku patří do stejné třídy. Stejně tak do stejné třídy patří tři roviny symetrie amoniaku, neboť jedna v druhou mohou být převedeny operací C_3 , ale dvě vertikální roviny molekuly vody do stejné třídy nenáleží. Grupa C_{2v} tak má 4 třídy, zatímco grupa C_{3v} třídy 3.

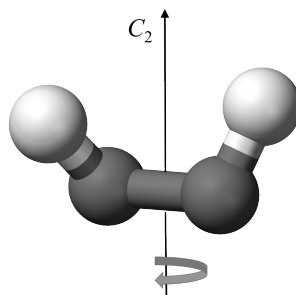
K čemu je chemikovi symetrie?

Chemik ze symetrie molekul okamžitě odhadne některé z vlastností molekul, aniž by je musel měřit.

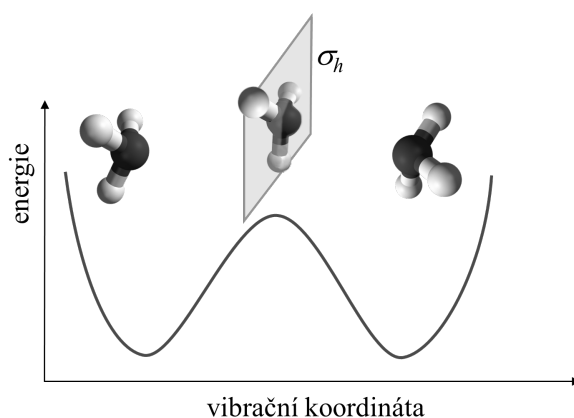
- **Dipólový moment.** Každá měřitelná fyzikální veličina musí být invariantní vůči operacím symetrie molekuly, což znamená, že při provedení dané transformace se tato vlastnost nesmí měnit. Můžeme z toho usuzovat, že vektorové veličiny musí „ležet“ v prvcích symetrie. Má-li molekula například rotační osu C_n s $n > 1$, nemůže mít dipólový moment se složkou kolmou na tuto osu. Takže pro molekulu vody musí vektor dipólového momentu koincidovat s dvoučetnou osou C_2 . Molekula se středem symetrie má dipólový moment nulový – vektor by totiž musel koincidovat s bodem, musí tedy jít o nulový vektor. Příkladem je lineární molekula CO₂. Jediné grupy symetrie kompatibilní s nenulovým dipólovým momentem jsou C_1 , C_n , C_{nv} a C_s .
- **Optická otáčivost.** Optickou otáčivost vykazují tzv. chirální molekuly, tj. takové molekuly, které nemohou být ztotožněny se svým zrcadlovým obrazem (zrcadlovým obrazům se říká enantiomery). Zrcadlení ale není nic jiného než rotačně-reflexní operace. Molekuly, které mají rotačně-reflexní osu, proto nemohou být chirální. Rotačně-reflexní osa velmi často vychází z jiných prvků

²⁸ Operace C_3^2 není nic jiného než dvakrát za sebou provedená operace C_3 .

symetrie, takže třeba grupa obsahující prvky symetrie C_n a σ_h bude mít zároveň i S_n . Podobně střed symetrie je identický s S_2 . V zásadě si můžeme zapamatovat, že molekula nebude chirální, pokud má rovinu nebo střed symetrie. Existují ale i případy, kdy molekula nemá ani jeden z těchto prvků symetrie, a přesto nejeví optickou aktivitu. Příkladem může být peroxidu vodíku, který má pouze osu C_2 . Přechod mezi oběma enantiomery je ale doprovázen jen malou energetickou bariérou, takže jednotlivé optické izomery neoddělíme.



- **Energetické extrémy.** Jestliže molekula při změně souřadnic prochází bodem, při kterém se mění její symetrie, musí v takovémto bodu mít její energie buď minimum nebo maximum – při malém vychýlení jedním nebo druhým směrem musíme totiž dospět do bodů o stejné energii, která je ale jiná než energie aktuální. To je definice extrému energie. Příkladem může být molekula amoniaku při „deštníkovém“ přechodu. Molekulu amoniaku „narovnááme“, tj. měníme dihedrální úhel, což je spojeno s růstem potenciální energie. Energie roste až do bodu, kdy amoniak získá navíc horizontální rovinu. Energie v tomto bodu představuje maximum. Poté se amoniak „překlápí“ zpět do bodu o symetrii C_{3v} a potenciální energie klesá.



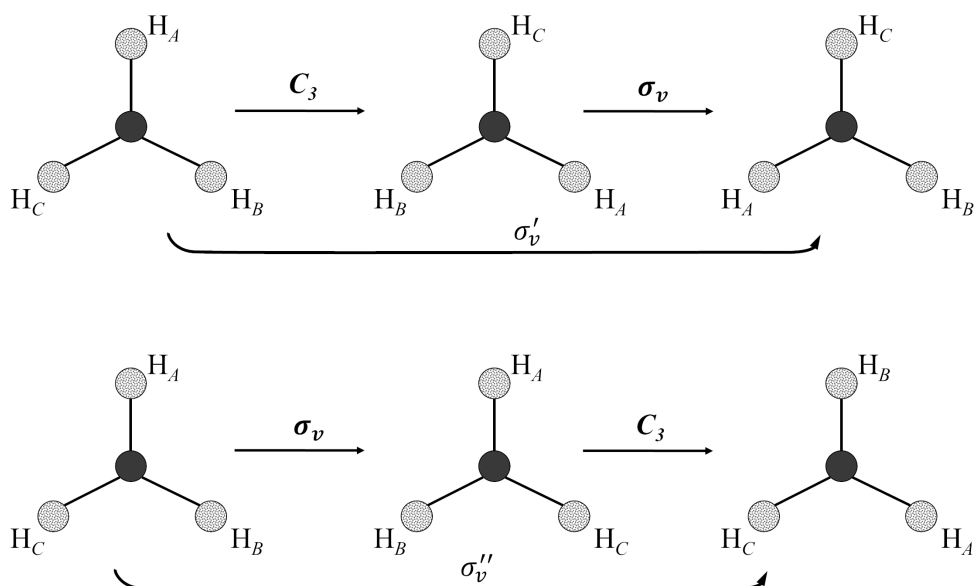
23.2 Symetrie a teorie grup

Operace symetrie můžeme i libovolně skládat, například nejdříve provedeme rotaci a pak zrcadlení podle roviny σ_v (viz obrázek 68), výsledek je stejný, jako kdybychom provedli zrcadlení podle roviny $\sigma_{v'}$. Formálně zapsáno

$$\sigma_v C_2 = \sigma_{v'} \quad (23.1)$$

Zároveň se snadno přesvědčíme, že v tomto případě nezáleží na pořadí provedení daných operací, takže

$$\sigma_v C_2 = C_2 \sigma_v \quad (23.2)$$



Obrázek 69: Skládání operací symetrie pro molekulu NH_3

Pro molekulu amoniaku nalézáme šest operací symetrie $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_{v'}, \sigma_{v''}$. Skládání libovolných dvou operací symetrie vede zase k některé z operací, ale na rozdíl od molekuly vody nyní již záleží na pořadí (viz obrázek 69). Přesvědčte se sami, že

$$C_3 \sigma_v = \sigma_{v'} \quad (23.3)$$

kdežto

$$\sigma_v C_3 = \sigma_{v''} \quad (23.4)$$

Výsledky postupného skládání operací můžeme přehledně zapsat ve formě tzv. multiplikačních tabulek, pro naše dvě molekuly jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9.

Pokud se čtenář někdy setkal s matematickým pojmem **grupa**, hned tuší, že množina operací symetrie (a nebo množina operátorů) takovou grupu vytváří. Podmínky, které z množiny prvků $A, B, C \dots$ činí grupu, jsou následující

Tabulka 8: Multiplikační tabulka pro operace symetrie vody

První operace	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
Druhá operace				
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{v'}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	E	C_2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	σ_v	C_2	E

Tabulka 9: Multiplikační tabulka pro operace symetrie amoniaku

První operace	E	C_3	C_3^2	σ_v	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$
Druhá operace						
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_{v''}$	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$	E	C_3	C_3^2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$	σ_v	C_3^2	E	C_3
$\sigma_{v''}$	$\sigma_{v''}$	σ_v	$\sigma_{v'}$	C_3	C_3^2	E

1. Musí být definována operace grupového násobení(*), která každému prvku množiny přiřadí prvek téže množiny, tj. musí platit

$$A * B = C \quad (23.5)$$

2. Existuje takový neutrální prvek E , že pro libovolný prvek grupy platí

$$A * E = E * A = A \quad (23.6)$$

3. Ke každému prvku grupy lze najít jeden inverzní prvek A^{-1} , pro který platí

$$A * A^{-1} = A^{-1} * A = I \quad (23.7)$$

4. Pro operaci násobení musí platit asociativní zákon, tj. pro libovolné prvky grupy platí

$$(A * B) * C = A * (B * C) \quad (23.8)$$

Grupové násobení obecně není komutativní, tj. $A * B \neq B * A$. Komutativní grupa (jako je třeba grupa symetrických operací molekuly vody) se nazývá **Abelova grupa**. Grupa operací symetrie molekuly amoniaku komutativní není.

Počet prvků grupy h nazýváme jejím **řádem**. Grupy mohou být konečné (jako jsou grupy operací symetrie vody nebo amoniaku) nebo nekonečné (jako je třeba množina celých čísel s operací sčítání jako grupovou operací). Matematici o grupách zjistili řadu zajímavých teorémů, které kupodivu není ani příliš obtížné dokázat. My některé z výsledků teorie grup využijeme bez důkazu, čtenáře s vnitřní potřebou se přesvědčit odkazujeme na již vychválenou Fišerovu knihu o teorii grup v chemii.

Každou operaci symetrie můžeme spojit s operátorem, který provede příslušnou transformaci souřadnic. U molekuly vody máme například čtyři operace symetrie $\mathbf{E}, \mathbf{C}_2, \sigma_v, \sigma_{v'}$ a s nimi spojené operátory $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_{v'}$. V našem kurzu jsme již viděli, že operátor se dá nahradit maticí (viz oddíl 2.4). Říkáme, že takovéto matice reprezentují příslušné operace symetrie, jde o jejich **maticovou reprezentaci**. Příslušná maticová reprezentace přitom musí splňovat stejnou multiplikační tabulku jako samotné operace symetrie, jako grupovou operaci pak bereme násobení matic. Úkol tedy zní najít třeba pro molekulu vody čtyři matice $\mathbb{D}(\mathbf{E}), \mathbb{D}(\mathbf{C}_2), \mathbb{D}(\sigma_v), \mathbb{D}(\sigma_{v'})$ tak, aby byla splněna multiplikační tabulka. Tedy například musí platit, že

$$\mathbb{D}(\sigma_v)\mathbb{D}(\mathbf{C}_2) = \mathbb{D}(\sigma_{v'}) \quad (23.9)$$

Takových matic může být pochopitelně celá řada. Nejjednodušší reprezentace je založena na maticích 1×1 , tedy na číslech. V nejjednodušším případě můžeme všem prvkům grupy přiřadit číslo 1. Tato reprezentace se jmenuje **totálně symetrická** nebo také identická reprezentace

$$A_1 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = \mathbb{D}(\mathbf{C}_2) = \mathbb{D}(\sigma_v) = \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = 1 \quad (23.10)$$

Ale stejně dobře multiplikační tabulku splňují také tři další reprezentace

$$A_2 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_2) = 1, \mathbb{D}(\sigma_v) = -1, \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = -1 \quad (23.11)$$

$$B_1 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_2) = -1, \mathbb{D}(\sigma_v) = 1, \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = -1 \quad (23.12)$$

$$B_2 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_2) = -1, \mathbb{D}(\sigma_v) = -1, \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = 1 \quad (23.13)$$

Můžeme si ale vymyslet i další reprezentace, například reprezentaci, kterou si označíme jako Γ^5

$$\begin{aligned} \Gamma^5 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\mathbf{C}_2) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbb{D}(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\sigma_{v'}) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Tato reprezentace už je trojrozměrná. Při násobení matic zde násobíme jenom diagonální členy a bližší pohled nám ukáže, že multiplikační tabulka je splněna díky vlastnostem reprezentací B_1, B_2 a A_1 . Takovouto reprezentaci tedy můžeme redukovat na „součet“ těchto reprezentací (jde o tzv. direktní součet, o kterém budeme mluvit více níže) a reprezentaci Γ^5 označujeme jako **reducibilní reprezentaci**. Pokud danou reprezentaci nelze redukovat, mluvíme o **ireducibilní reprezentaci**.

Teorie grup nás učí, že **počet ireducibilních reprezentací je roven počtu tříd prvků symetrie v dané grupě**. Pojem třídy jsme si definovali výše a ukázali jsme, že grupa C_{2v} má 4 třídy prvků symetrie, výše uvedené jednodimenzionální reprezentace tak jsou všechny.

U amoniaku je věc poněkud složitější. Potřebujeme najít tři nezávislé ireducibilní reprezentace. Máme co do činění s nekomutativní grupou a obecně tak nemůžeme reprezentovat příslušnou operaci symetrie jenom číslem. V případě symetrických reprezentací to jde

$$A_1 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_3) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_3^2) = 1, \mathbb{D}(\sigma_v) = 1, \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = 1, \mathbb{D}(\sigma_{v''}) = 1 \quad (23.14)$$

$$A_2 : \mathbb{D}(\mathbf{E}) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_3) = 1, \mathbb{D}(\mathbf{C}_3^2) = 1, \mathbb{D}(\sigma_v) = -1, \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = -1, \mathbb{D}(\sigma_{v''}) = -1 \quad (23.15)$$

Nicméně třetí reprezentace, nazvaná E , už vyžaduje matice 2×2 , je to důsledkem nekomutativnosti některých symetrických operací v grupě C_{3v} .

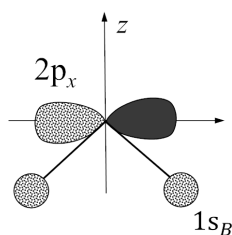
$$\begin{aligned} E : \mathbb{D}(\mathbf{E}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbb{D}(\mathbf{C}_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathbb{D}(\mathbf{C}_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \mathbb{D}(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbb{D}(\sigma_{v'}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \mathbb{D}(\sigma_{v''}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (23.16)$$

Označní ireducibilních reprezentací

Označení reprezentací grup se řídí následujícími pravidly

- Jednodimenzionální reprezentace se označují jako A a B podle toho, zda jsou symetrické (charakter 1, pojem charakter je zaveden níže) nebo antisymetrické (charakter -1) při rotaci kolem hlavní osy.
- Dvoudimenzionální reprezentace se označuje E , trojdimezionální T .
- V grupách s horizontální rovinou symetrie bez středu symetrie dáváme ireducibilním reprezentacím apostrof nebo dva podle toho, zda je příslušná reprezentace symetrická či antisymetrická vůči zrcadlení horizontální rovinou. Příkladem je grupa C_s .
- V grupách se středem symetrie se přidávají symboly g a u (*gerade* a *ungerade*), symboly opět značí symetrii a antisymetrii vůči středu symetrie.
- Dolní indexy 1 a 2 použijeme tehdy, pokud výše uvedená pravidla nestačí k rozlišení všech ireducibilních reprezentací.

Reprezentaci grupy operací symetrie molekuly vody můžeme generovat třeba zkoumáním, jak daná operace symetrie změní určité funkce. Podívejme se na orbitály p molekuly kyslíku (viz obrázek 70).



Obrázek 70: Atomové orbitály kyslíku a vodíku v molekule vody

Operace symetrie působí na funkci p_x dle následujících vztahů

$$\begin{aligned}
 \hat{E}p_x &= 1 \times p_x \\
 \hat{C}_2p_x &= -1 \times p_x \\
 \hat{\sigma}_vp_x &= 1 \times p_x \\
 \hat{\sigma}_{v'}p_x &= -1 \times p_x
 \end{aligned}
 \tag{23.17}$$

Vidíme, že funkce p_x se transformuje dle ireducibilní reprezentace B_1 . Každá operace symetrie nechává tuto funkci buď nezměněnou nebo mění pouze její znaménko. Říkáme, že funkce p_x je **bází ireducibilní reprezentace B_1** . Naproti tomu atomový orbital vodíku lokalizovaný na prvním atomu nevytváří bázi, například působením operace symetrie C_2 se orbital $1s_A$ mění na orbital $1s_B$. Lineární kombinace $1s_A + 1s_B$ a $1s_A - 1s_B$ už ovšem bázi příslušné reprezentace vytváří (srov. obrázek 70).

Pojem báze ireducibilní reprezentace můžeme formulovat také tak, že příslušná funkce tvoří bázi je vlastní funkcí příslušného operátoru symetrie $\hat{G}$

$$\hat{G}f = \lambda f \tag{23.18}$$

kde λ nabývá hodnot $+1$ nebo -1 . V některých případech ale tvoří bázi ireducibilní reprezentace vektor, tj.

$$\hat{G} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \\ f_n \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \dots \\ f_n \end{pmatrix} \tag{23.19}$$

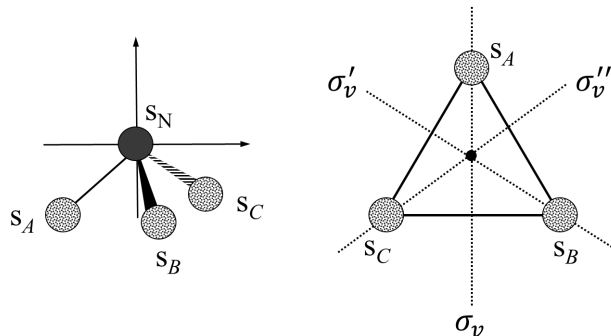
Např. ve dvoudimenzionální reprezentaci platí, že

$$\begin{aligned}
 \hat{G}f_1 &= \lambda_{11}f_1 + \lambda_{12}f_2 \\
 \hat{G}f_2 &= \lambda_{21}f_1 + \lambda_{22}f_2
 \end{aligned}
 \tag{23.20}$$

Sada čísel λ_{ij} je pak maticovou reprezentací dané operace symetrie

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{pmatrix} \tag{23.21}$$

Podívejme se teď na reprezentaci, kterou vygenerujeme pomocí sady funkcí lokalizovaných na třech atomech vodíku a jednom atomu dusíku u molekuly amoniaku, (s_N, s_A, s_B, s_C) , viz obrázek 71.



Obrázek 71: Atomové orbitály s pro molekulu amoniaku s vyznačenými rovinami symetrie

Tyto funkce nejsou bází reprezentace, například působením $\hat{\sigma}_v$ na funkci (s_B) vznikne funkce (s_C) . Ovšem celý vektor (s_N, s_A, s_B, s_C) už bází je, neboť

$$\hat{\sigma}_v(s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_C, s_B) = (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (23.22)$$

Máme tedy reprezentaci pro σ_v

$$\mathbb{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (23.23)$$

Podobně bychom získali maticovou reprezentaci ostatních operací symetrie.

$$\begin{aligned} \mathbb{D}(\mathbf{E}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\mathbf{C}_3) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\mathbf{C}_3^2) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbb{D}(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\sigma''_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (23.24)$$

Můžete se přesvědčit, že multiplikační tabulka je opět splněna. Udělejme teď znovu to samé cvičení, ale s využitím jiného bázevého vektoru (s_N, s_1, s_2, s_3), kde

$$\begin{aligned} s_N &= s_N \\ s_1 &= s_A + s_B + s_C \\ s_2 &= s_B - s_C \\ s_3 &= 2s_A - s_B - s_C \end{aligned} \quad (23.25)$$

Maticová reprezentace grupy $\mathcal{C}_{3v}$ v této bázi bude nyní

$$\begin{aligned} \mathbb{D}(\mathbf{E}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\mathbf{C}_3) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\mathbf{C}_3^2) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \mathbb{D}(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \mathbb{D}(\sigma''_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (23.26)$$

Reprezentaci grupy můžeme generovat pomocí různých bází a příslušné matice se obecně budou lišit (nebudou se lišit pro matici 1×1 , tam moc volnosti nemáme, ale pro větší matice již ano). Bez ohledu na zvolenou bázi získáme vždy stejnou hodnotu součtu diagonálních členů příslušné reprezentace. Tento součet nazýváme **charakterem reprezentace** χ

$$\chi = \sum_i D_{ii}(R) \quad (23.27)$$

V lineární algebře je takto definována stopa matice ($\text{Tr} \mathbb{D}$ nebo $\text{Sp} \mathbb{D}$, z angl. *trace* resp. něm. *Spur*). V našem případě platí $\chi(\mathbf{E}) = 4$, $\chi(\mathbf{C}_3) = 1$, $\chi(\mathbf{C}_3^2) = 1$, $\chi(\sigma_v) = 2$, $\chi(\sigma'_v) = 2$ a $\chi(\sigma''_v) = 2$. Jelikož charakter nezávisí na bázi, jsou právě charaktery tabelovány v tzv. **tabulkách charakterů**. V případě nede degenerovaných grup jsou charaktery přímo rovny maticím. Příklady tabulky charakterů pro grupy $\mathcal{C}_{2v}$ (jak jsme ji poznali pro vodu) a $\mathcal{C}_{3v}$ (jak jsme ji poznali pro amoniak) jsou v tabulkách 10 a 11.

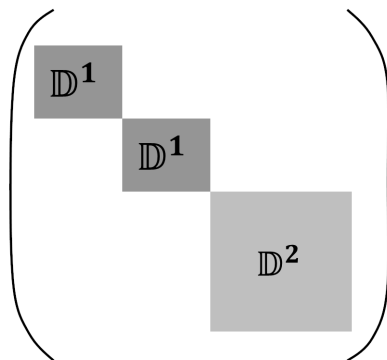
Tabulka 10: Tabulka charakterů pro bodovou grupu $\mathcal{C}_{2v}$. V posledním sloupci jsou uvedeny typické funkce, které se transformují podle příslušné ireducibilní reprezentace

$\mathcal{C}_{2v}$	$\mathbf{E}$	$\mathbf{C}_2$	σ_v	$\sigma_{v'}$	
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

Tabulka 11: Tabulka charakterů pro bodovou grupu C_{3v} . V posledním sloupci jsou uvedeny typické funkce, které se transformují podle příslušné ireducibilní reprezentace

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (xz, yz), (x^2 - y^2, xy)$

Všimněme si také, že maticová reprezentace generovaná bází (s_N, s_1, s_2, s_3) je „pěknější“ než reprezentace generovaná bází (s_N, s_A, s_B, s_C) . Kdyby byla reprezentace diagonální, znamenalo by to, že jednotlivé funkce jsou bází reprezentace určité reprezentace samy o sobě, působením operace symetrie na danou funkci bychom dostali zase jenom tu samou funkci. Naše matice jsou ale **blokově diagonální**, viz obrázek 72.



Obrázek 72: Ilustrace blokově diagonální matice

Matici 4×4 můžeme seskládat ze dvou matic 1×1 a jedné matice 2×2 (a doplnit nulami). Říkáme, že matice 4×4 $\mathbb{D}^4$ je možné vyjádřit jako **direktní součet** matic dvou matic $\mathbb{D}^1$ a jedné matice $\mathbb{D}^2$, symbolicky zapisujeme direktní součin pomocí symbolu $\oplus$

$$\mathbb{D}^4 = \mathbb{D}^1 \oplus \mathbb{D}^1 \oplus \mathbb{D}^2 \quad (23.28)$$

Reducibilní reprezentaci tedy můžeme rozložit na reprezentace ireducibilní, konkrétně na reprezentace A_1, A_2 a E , formálně zapsáno

$$\mathbb{F}^4 = \Gamma_{A_1} \oplus \Gamma_{A_2} \oplus \Gamma_E \quad (23.29)$$

Dvourozměrnou ireducibilní reprezentaci E již dále nerozložíme, kdybychom se na hlavu stavěli – nikdy nenajdeme kombinaci funkcí, kdy by všechny operace symetrie převáděly dané funkce pouze na sebe samotné. Je to důsledkem nekomutativnosti operátorů symetrie – jelikož čísla komutují, potřebujeme alespoň matici 2×2 , abychom tuto nekomutativnost vzali v potaz.

Vidíme tedy, že funkce s_N tvoří bázi reprezentace A_1 , s_1 tvoří bázi reprezentace A_2 a dvojice (s_2, s_3) tvoří bázi reprezentace E . Mohli bychom také říci, že s_1 má symetrii A_2 nebo že s_1 se transformuje dle reprezentace A_2 . Všechna tato tvrzení znamenají totéž.

Teorie grup dává k rozkladu reducibilních reprezentací na ireducibilní reprezentaci poměrně jednoduchý návod. Zajímá nás, kolikrát je daná ireducibilní reprezentace I zastoupena v reprezentaci reducibilní R . Označme si tuto hodnotu jako $n(I)$. Začneme zápisem tabulky charakterů pro reducibilní reprezentaci, pro náš případ s amoniakem, viz tabulka 12.

Tabulka 12: Charakter reducibilní reprezentace.

C_{3v}	E	$2C_3^2$	$3\sigma_v$
Γ	4	1	2

Tyto charaktery neodpovídají žádnému z ireducibilních reprezentací, můžeme ji tedy rozložit s použitím vztahu

$$n(I) = \frac{1}{h} \sum \chi_R \chi_I N \quad (23.30)$$

kde h je řád grupy (tedy počet operací symetrie v grupě), χ_R je charakter reducibilní reprezentace, χ_I je charakter ireducibilní reprezentace a N je počet operací symetrie ve třídě (například v grupě C_{3v} máme jednu identitu, dvě rotace kolem osy a tři zrcadlení podle rovin symetrie). Součet se odehrává přes všechny třídy. V našem případě

$$\begin{aligned} n(A_1) &= \frac{1}{6} \cdot (4 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 3) = 2 \\ n(A_2) &= \frac{1}{6} \cdot (4 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 3) = 0 \\ n(E) &= \frac{1}{6} \cdot (4 \times 2 \times 1 + 1 \times (-1) \times 1 \times 2 + 2 \times 0 \times 3) = 1 \end{aligned} \quad (23.31)$$

Dostáváme tak identický výsledek, jaký jsme vyspekulovali přes transformaci z báze (s_N, s_A, s_B, s_C) do báze (s_N, s_1, s_2, s_3) . K provedení rozkladu potřebujeme znát charakter reducibilní reprezentace. Nemusíme přitom nutně konstruovat celou maticovou reprezentaci, stačí si zapamatovat několik jednoduchých pravidel

- Přidej k charakteru číslo jedna, jestliže daná operace symetrie ponechává funkci nezměněnou.
- Přidej číslo -1 , pokud funkce změní pod vlivem operace symetrie své znaménko.
- Přidej číslo nula, pokud operace symetrie transformuje funkci na jinou funkci.

Vykoušejte si sami, že algoritmus funguje na bázi (s_N, s_A, s_B, s_C) .

Symetricky adaptované lineární kombinace

Viděli jsme, že funkce (s_N, s_1, s_2 a s_3) představují báze pro jednotlivé ireducibilní reprezentace, s_N pro reprezentaci A_1 , s_1 pro reprezentaci A_2 a dvojice (s_2, s_3) pro reprezentaci E . Tyto funkce jsme získali jako **symetricky adaptované lineární kombinace (SALC)** funkcí (s_N, s_A, s_B a s_C). Udělali jsme tak odhadem. Aparát teorie grup ale umožňuje tyto symetricky adaptované kombinace konstruovat systematicky s využitím tabulek charakterů. Využívá přitom tzv. projekčních operátorů – projekční operátor, který nám z nějaké funkce vykutá bázi k -té ireducibilní reprezentace je definován

$$\hat{P}_k = \sum_G \chi_k(G) \hat{G} \quad (23.32)$$

kde sumu provádíme přes všechny symetrické operace grupy $\mathcal{G}$, $\chi_k(G)$ je charakter příslušné ireducibilní reprezentace odpovídající operaci symetrie $\hat{G}$. Tento operátor pak transformuje libovolnou funkci f na báзовou funkci dané ireducibilní reprezentace

$$\hat{P}_k f = f_k = \sum_G \chi_k(G) \hat{G} f \quad (23.33)$$

Ukažme si postup na příkladu molekuly vody, kdy budeme projekčním operátorem působit na funkci $1s_1$, umístěné na jednom z atomů vodíku (viz obrázek 70)

$$\begin{aligned} f_{A_1} &= \hat{P}_{A_1} 1s_A = 1 \times \hat{E} 1s_A + 1 \times \hat{C}_2 1s_A + 1 \times \hat{\sigma}_v 1s_A + 1 \times \hat{\sigma}_{v'} 1s_A = \\ &= 1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A = 2(1s_A + 1s_B) \\ f_{A_2} &= \hat{P}_{A_2} 1s_A = 1 \times \hat{E} 1s_A + 1 \times \hat{C}_2 1s_A - 1 \times \hat{\sigma}_v 1s_A - 1 \times \hat{\sigma}_{v'} 1s_A = \\ &= 1s_A + 1s_B - 1s_B - 1s_A = 0 \\ f_{B_1} &= \hat{P}_{B_1} 1s_A = 1 \times \hat{E} 1s_A - 1 \times \hat{C}_2 1s_A + 1 \times \hat{\sigma}_v 1s_A - 1 \times \hat{\sigma}_{v'} 1s_A = \\ &= 1s_A - 1s_B + 1s_B - 1s_A = 0 \\ f_{B_2} &= \hat{P}_{B_2} 1s_A = 1 \times \hat{E} 1s_A - 1 \times \hat{C}_2 1s_A - 1 \times \hat{\sigma}_v 1s_A + 1 \times \hat{\sigma}_{v'} 1s_A = \\ &= 1s_A - 1s_B - 1s_B + 1s_A = 2(1s_A - 1s_B) \end{aligned} \quad (23.34)$$

Působením na funkci $1s_1$ jsme tak dostali bázi reprezentací A_1 a B_2 . Všimněme si, že původní atomové orbitaly $1s_A$ a $1s_B$ získáme jako lineární kombinaciází ireducibilních reprezentací

$$1s_A = \frac{1}{4}(f_{A_1} + f_{B_2}) \quad (23.35)$$

$$1s_B = \frac{1}{4}(f_{A_1} - f_{B_2}) \quad (23.36)$$

Funkce $1s_A$ tak v sobě obsahuje báзовé funkce těchto dvou reprezentací. Jinak řečeno, funkce $1s_A$ se transformuje podle reprezentace Γ , která je dána jako direktní součet reprezentací Γ_{A_1} a Γ_{B_2} .

23.3 Využití symetrie v kvantové chemii

23.3.1 Klasifikace molekulových orbitalů

V kvantové chemii se často setkáváme s označením různých stavů (například elektronových či vibračních) pomocí symbolů ireducibilních reprezentací. Není to náhoda. Vezměme si obecnou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (23.37)$$

na kterou budeme působit operátorem některé ze symetrických operací $\hat{G}$

$$\hat{G}\hat{H}\psi = E(\hat{G}\psi) \quad (23.38)$$

Operace symetrie z definice nemůže změnit energii systému. Působením $\hat{G}$ na ψ tak musí vzniknout stav, který má stejnou energii, tedy

$$\hat{H}(\hat{G}\psi) = E(\hat{G}\psi) \quad (23.39)$$

Porovnáním snadno zjistíme, že operátory $\hat{G}$ a $\hat{H}$ komutují. Musí mít tedy společnou sadu vlastních funkcí. Jelikož vlastní funkce hamiltoniánu známe (ψ), musí platit

$$\hat{G}\psi = \lambda\psi \quad (23.40)$$

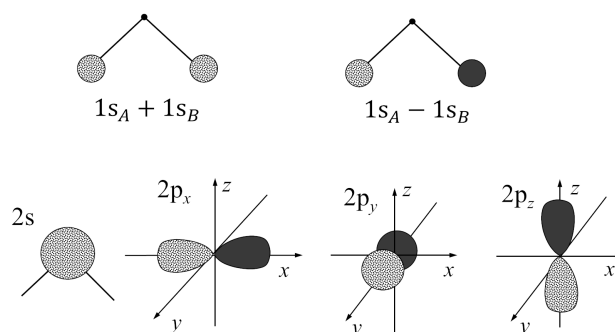
V našem nově vytvářeném jazyku to ale neznamena nic jiného než že řešení Schrödingerovy rovnice ψ představuje bázi určité ireducibilní reprezentace!

Můžeme se teď vrátit třeba k elektronovým stavům molekuly vody, viz podkapitola 15.3. V této podkapitole jsme si už ukázali, že lineární kombinace orbitalů $1s_A$ a $1s_B$ představují bázi ireducibilní reprezentace molekuly vody, konkrétně $1s_A + 1s_B$ je bázi reprezentace A_1 a $1s_A - 1s_B$ je bázi reprezentace B_2 . Tyto funkce na atomu vodíku pak můžeme kombinovat pouze s funkcemi stejné symetrie na tomu kyslíku. Atomové orbitály kyslíku $1s$, $2s$ a $2p_z$ náležejí reprezentaci A_1 , funkce $2p_y$ reprezentaci B_1 a funkce $2p_x$ reprezentaci B_2 . Lineární kombinace AO na obrázku 44 tak najednou začínají dávat smysl.

23.3.2 Korelační diagramy víceatomových molekul

V kapitole 15.3 jsme viděli korelační diagramy elektronových stavů, ukazující vytváření molekulových orbitalů z orbitalů atomových. Jednoduchá kvalitativní teorie v tomto případě dokáže vysvětlit strukturu elektronových stavů, což je experimentálně ověřitelný výsledek (například pomocí fotoelektronové spektroskopie). Pro molekuly s více než dvěma atomy takto přímočaře postupovat nemůžeme – pokud nám opět nepříspěchá na pomoc symetrie.

Podívejme se na molekulové orbitály molekuly vody. Vazba bude vytvářena kombinací orbitalů $1s$ atomu vodíku na atomech A a B a orbitály atomu kyslíku ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ a $2p_z$). Vytvořme si nyní dvě báze, jednu tvořenou na atomech vodíku ($1s_A$ a $1s_B$) a druhou tvořenou atomovými orbitály kyslíku (viz obrázek 73). Snadno nahlédneme, že orbitály atomu kyslíku vytváří bázi ireducibilní reprezentace C_{2v} . Konkrétně funkce $2s$ se transformuje podle reprezentace A_1 , orbital $2p_x$ se transformuje dle B_1 , $2p_y$ se transformuje dle B_2 a $2p_z$ se transformuje dle A_1 . Dva orbitály atomu vodíku generují reducibilní reprezentaci s charaktery zobrazenými v tabulce 13.



Obrázek 73: Orbitaly pro molekulu vody

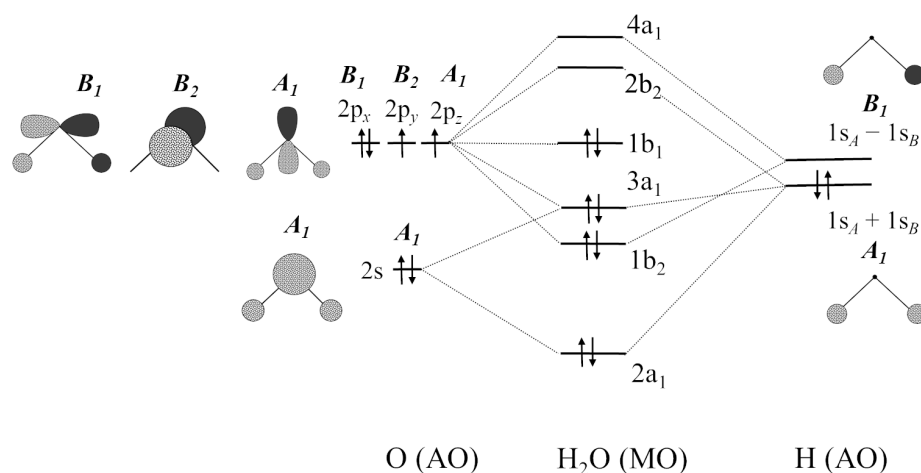
Tabulka 13: Reprezentace grupy C_{2v} v bázi (s_A, s_B)

C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ^2	2	0	2	0

Příslušnou reprezentaci s použitím vztahu 23.30 rozložíme na

$$\Gamma^2 = A_1 \oplus B_2 \quad (23.41)$$

Bázemi těchto reprezentací jsou funkce $1s_A + 1s_B$ a $1s_A - 1s_B$ (viz obrázek 73). Jestliže tak postupně přibližujeme atomy vodíku k atomu kyslíku, bude docházet ke kombinaci orbitalů na obou fragmentech. Nutně se ale budou kombinovat pouze funkce o stejné symetrii (vysvětlení níže). To nám okamžitě umožňuje načrtnout korelační diagram podobným způsobem, na jaký jsme zvyklí z dvouatomových molekul (viz obrázek 74).



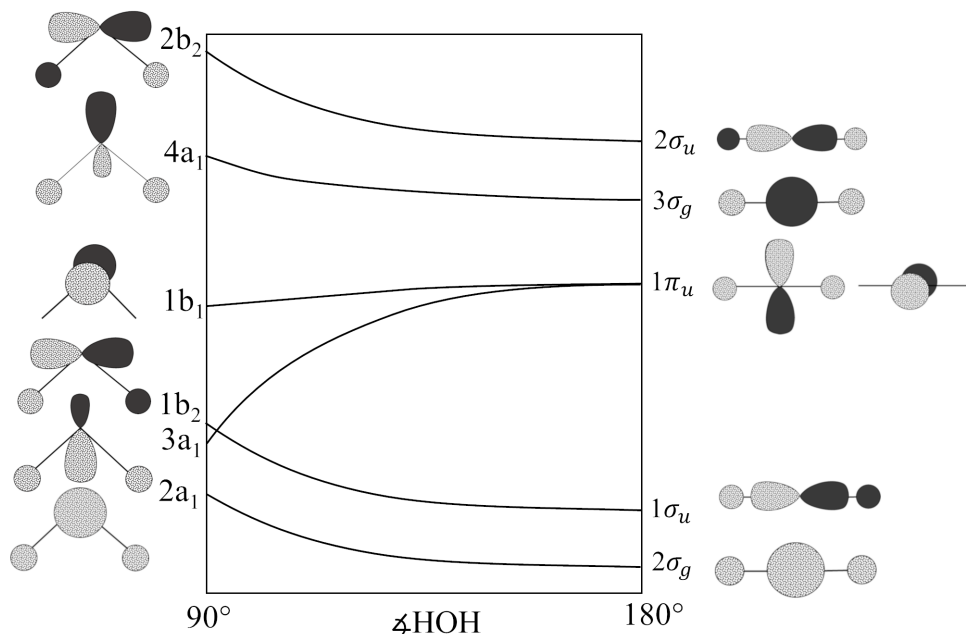
Obrázek 74: Korelační diagram pro molekulu vody, jednotlivé orbitaly mají označenou reprezentaci, podle které se transformují

23.3.3 Walshovy diagramy

Molekula vody má lomenou geometrii a náleží do bodové grupy C_{2v} . Pokud tuto molekulu narovnáme do lineárního tvaru, změní se grupa symetrie na $D_{\infty h}$. Symetricky adaptované orbitály molekuly vody, se kterými jsme se setkali v kapitole 15.3, můžeme v tomto případě překlasifikovat s použitím symbolů, které používáme pro dvouatomové molekuly

$$\begin{aligned}\sigma_g & \text{ O1s, O2s, H1s}_A + \text{H1s}_B \\ \sigma_u & \text{ O2p}_x, \text{H1s}_A - \text{H1s}_B \\ \pi_u & \text{ O2p}_y, \text{O2p}_z\end{aligned}$$

Korelace mezi jednoelektronovými hladinami v C_{2v} a $D_{\infty h}$ je znázorněna ve formě tzv. Walshových diagramů (viz obrázek 75). Vidíme, že orbitály 2s a 2p mají tendenci se přibližovat („hybridizovat“), jestliže molekulu ohýbáme. Nejnápadnější efekt z pohledu elektronové struktury je proměna orbitalu $2p_y$ z nevazebného orbitalu na orbital vazebný, účastníci se vazby se symetricky adaptovaným orbitalem $\text{H1s}_A + \text{H1s}_B$. Geometrie molekul pak závisí na počtu elektronů v molekule. Pátý elektron by měl způsobit ohnutí molekuly. Skutečně to tak vychází – molekula BeH_2 je lineární, zatímco BH_2 je již lomená, to samé platí pro všechny ostatní hydridy CH_2 , NH_2 a H_2O . Výsledky ale musíme brát s určitou rezervou – vazby O–H v molekule vody například nesvírají pravý úhel, jak by vyplývalo z diagramu na obrázku 75.



Obrázek 75: Walshův diagram pro molekulu vody

23.3.4 Které integrály budou nenulové?

V kvantové chemii se dosti často setkáváme s integrály nejruznějšího typu, například s překryvovým integrálem

$$\int f_1 f_2 d\tau \quad (23.42)$$

Výpočty těchto integrálů často nejsou snadné, může jít o integrály v mnohazměrném prostoru! Symetrické argumenty dokáží předpovědět, které z integrálů budou nulové, aniž bychom je museli počítat.

Pro integrály v jednom rozměru nejde o nic složitějšího, sami například odhadneme, že každá lichá funkce, jsouc integrována přes celý prostor, poskytne nulovou hodnotu integrálu. V termínech symetrie musíme pro nenulovou hodnotu integrálu požadovat, aby se hodnota integrálu působením libovolné symetrické operace neměnila, což formálně můžeme zapsat takto

$$\hat{G} \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (23.43)$$

kde $\hat{G}$ je operátor symetrie. Tato podmínka platí pro všechny operace symetrie. Pokud má být pak integrál nenulový, tak musíme požadovat, aby se integrand transformoval podle totálně symetrické reprezentace.

Podívejme se na integrál funkce $f(\mathbf{r}) = f_1(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r})$. Předpokládejme, že víme, dle jaké ireducibilní reprezentace se transformují obě funkce. Výsledná funkce se transformuje také podle nějaké reprezentace (reprezentaci, dle které se transformuje součin dvou funkcí, označujeme formálně jako tzv. **direktní součin** obou reprezentací, $\Gamma = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2$). Teorie grup nám říká, že součin dvou funkcí se transformuje dle reprezentace, jejíž charakter je dán vztahem

$$\chi_{DS}(G) = \chi_k(G)\chi_l(G) \quad (23.44)$$

Ukažme si vše na příkladu již probírané molekuly amoniaku. Uvažujme situaci, kdy $f_1 = s_N$ a $f_2 = s_A + s_B + s_C$. Funkce f_1 i f_2 se transformují podle ireducibilní reprezentace A_1 . Pro součin $f_1 f_2$ tak dostaneme s použitím tabulky 11 následující tabulku

f_1	1	1	1
f_2	1	1	1
$f_1 f_2$	1	1	1

Součin těchto dvou funkcí je tedy také bází totálně symetrické reprezentace a překryvový integrál bude nenulový, přesněji může být nenulový. Produkt součinu reprezentací funkcí f_1 a f_2 tak můžeme zapsat jako $A_1 \otimes A_1 = A_1$.

Vezměme si další případ, kdy $f_1 = s_N$ a $f_2 = s_B - s_C$. První funkce se transformuje dle reprezentace A_1 , druhá dle reprezentace E . Opět s použitím tabulky 11 dostaneme pro součin následující tabulku

$$\begin{array}{cccc}
f_1 & 1 & 1 & 1 \\
f_2 & 2 & -1 & 0 \\
f_1 f_2 & 2 & -1 & 0
\end{array}$$

kdy vidíme, že

$$A_1 \otimes E = E \quad (23.45)$$

Integrand představuje bázi ireducibilní reprezentace, která ale není totálně symetrická. Překryv mezi funkcemi f_1 a f_2 tak bude nulový.

Zatím jsme se dívali pouze na jednoduché případy, kdy součin dvou funkcí byl sám bázi ireducibilní reprezentace. Nemusí to tak být, součin dvou funkcí nemusí být bázi ireducibilní reprezentace, ale lze jej rozložit do lineární kombinace těchto bází. Stačí tedy, aby v direktním součtu výsledné reprezentace Γ byla zastoupena totálně symetrická reprezentace A_1 .

Ukažme si postup na příkladu funkcí $f_1 = 2s_A - s_B - s_C$ a $f_2 = s_B - s_C$. Obě tyto funkce se transformují dle reprezentace E . Dostaneme tak následující tabulku

$$\begin{array}{cccc}
f_1 & 2 & -1 & 0 \\
f_2 & 2 & -1 & 0 \\
f_1 f_2 & 4 & 1 & 0
\end{array}$$

ze které vidíme, že $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ (využívající přitom rozkladu reducibilní reprezentace dle vztahu 23.30). Produkt tak obsahuje totálně symetrickou reprezentaci A_1 a integrál tak má nenulovou hodnotu.

Podobně bychom se mohli zajímat o integrály typu

$$\int f_1 \hat{H} f_2 d\tau \quad (23.46)$$

Mohlo by nás to například zajímat v souvislosti s otázkou, zda se dva atomové orbitály (či jejich lineární kombinace) kombinují do molekulového orbitalu. Pokud bude integrál 23.46 mezi orbitály nulový, ke změně energie orbitalů jejich interakcí nedojde. Budeme postupovat podobně jako u překryvových integrálů. Musíme se teď navíc ptát, jak se při operaci symetrie transformuje hamiltonián. Ten ale mnoho komplikací nepřinese, neboť se působením operace symetrie nemůže změnit – transformuje se dle totálně symetrické reprezentace. Musíme teď opět požadovat, aby výsledná reprezentace Γ byla totálně symetrická nebo ve svém rozkladu totálně symetrickou reprezentaci obsahovala, přičemž reprezentaci Γ dostaneme jako

$$\Gamma = \Gamma^1 \otimes A_1 \otimes \Gamma^2 = \Gamma^1 \otimes \Gamma^2 \quad (23.47)$$

Orbitály tedy mezi sebou budou interagovat, pokud bude nenulový jejich překryvový integrál.

Poznamenejme ještě, že i když je daný integrál nenulový z pohledu symetrie, může být prakticky stále nulový nebo velmi malý. Překryv může být zanedbatelný například díky velké vzdálenosti mezi centry funkcí.

23.3.5 Výběrová pravidla

O intenzitě spektrálních čar rozhoduje veličina nazvaná tranzitní dipólový moment

$$\mu_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\mu} \psi_j d\tau \quad (23.48)$$

o které již byla řeč v kapitole 22. Zde ψ_i a ψ_j označují vlnovou funkci počátečního a konečného stavu, tedy stavu ze kterého molekulu vybuzujeme a stavu, do kterého molekula přechází. V případě vibrační spektroskopie jde o vlnové funkce souřadnic jader, v případě elektronových spekter jde o funkci souřadnice elektronů. Pro symetrické molekuly se tyto vlnové funkce musí transformovat dle některé z ireducibilních reprezentací. Mezi těmito funkcemi je v integrálu umístěn operátor dipólového momentu

$$\mu = \sum q_k \mathbf{r}_k \quad (23.49)$$

kde q_k je náboj částice s polohou $\mathbf{r}_k$. Dipólový moment je vektorová veličina, např. jeho x -ová složka pak je

$$\mu_x = \sum q_k x_k \quad (23.50)$$

Bude nás teď zajímat, zda symetrie umožní nenulovou hodnotu daného integrálu. Opět musí platit, že integrand v integrálu 23.48 se musí transformovat dle totálně symetrické reprezentace, resp. dle reprezentace která v sobě obsahuje totálně symetrickou reprezentaci. Vše potřebné jsme si již připravili v minulém oddílu. Potřebujeme pouze vědět, dle jaké reprezentace se transformují funkce x , y a z . Tuto informaci nalezneme v tabulkách charakterů.

Zůstaneme u molekuly vody a podíváme se, zda elektron z orbitalu a_1 může být excitován s nenulovou pravděpodobností do orbitalu b_1 . Zajímají nás složky tranzitního dipólového momentu ve směru os x , y a z . Z tabulky charakterů 10 zjistíme, že tyto souřadnice se transformují podle reprezentací B_1 , B_2 a A_1 . Výpočet charakterů reprezentace pro součin dvou vlnových funkcí je pak ukázán v tabulce 14.

Z tabulky vidíme, že jedině x -ová složka tranzitního dipólového momentu bude nenulová. Takže docházíme k závěru, že daný elektronový přechod je povolený a bude absorbovaná složka záření polarizovaná v ose x .

Tabulka 14: Optické přechody v molekule H_2O . Složky tranzitního dipólového momentu jsou označeny jako složka x , složka y a složka z . Orbital a_1 je označen jako funkce f_1 a transformuje se podle reprezentace B_1 , orbital b_1 je označen jako f_3 a transformuje se podle reprezentace A_1 . Tranzitní dipólový moment je označen jako f_2

	složka x				složka y				složka z			
	E	C_2	σ'_v	σ''_v	E	C_2	σ'_v	σ''_v	E	C_2	σ'_v	σ''_v
$f_1(B_1)$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
f_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1
$f_3(A_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1

24 Relativistické efekty

Dvacáté století přineslo ve fyzice dvě zásadní revoluce v pohledu na pohyb částic – speciální teorie relativity přinesla novou mechaniku pro rychle se pohybující částice a kvantová teorie pak novou mechaniku pro oblast mikrosvěta. Co ale dělat s rychle se pohybujícími objekty mikrosvěta? O tom nás zpravuje relativistická kvantová mechanika.

V kapitole 16 jsme se seznámili s různými metodami, kterými můžeme řešit Schrödingerovu rovnici. Mohli jsme tak nabýt dojmu, že například metoda úplné konfigurační interakce představuje svatý grál kvantové chemie, který nás dovede rovnou k „pravdě“. Ve skutečnosti ani energie a vlnová funkce vypočítaná metodou konfigurační interakce s nekonečnou jednoelektronovou bází neposkytne přesnou hodnotu energie. Základním problémem je kromě konečné báze zanedbání relativistických efektů.

Měli bychom se v chemii vůbec trápit relativistickými efekty? Dle teorie relativity základní parametr každé hmotné částice, totiž její hmotnost m , závisí na rychlosti pohybu této částice

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (24.1)$$

kde m_0 je klidová hmotnost částice, v její rychlost a c je rychlost světla ve vakuu. V následujícím příkladu uvidíme, že relativistická změna hmotnosti může hrát v chemii roli.

Příklad 25

Zadání: Odhadněte hmotnost m elektronu v atomu vodíku a v orbitalu 1s atomu rtuti.

Řešení: K odhadu použijeme výraz pro rychlost z Bohrovy teorie atomů vodíkového typu

$$v = \frac{Z}{n} \alpha c$$

kde Z je nábojové číslo jádra, n je hlavní kvantové číslo, c je rychlost světla ve vakuu a $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$ je tzv. konstanta jemné struktury mající hodnotu $\frac{1}{137}$. V případě rtuti jde jen o hrubý odhad, jádro rtuti bude stíněno i zbylými ostatními elektrony. V případě 1s orbitalu půjde ale o stínění nepříliš významné. Pro vodík tak dostáváme rychlost

$$v = \frac{c}{137} \Rightarrow m \doteq m_0 \quad (1,000026 \cdot m_0)$$

a pro rtuť se $Z = 80$

$$v \doteq \frac{80}{137} c \Rightarrow m \doteq 1,23 \cdot m_0$$

Takže zatímco u atomu vodíku se hmotnost téměř nezmění, u těžších atomů už musíme brát relativistické efekty vážně. Změna hmotnosti elektronu totiž jistě povede k odlišnému chování jednotlivých orbitalů.

Pro popis relativistických efektů je nutné vytvořit rovnici, která je v souladu jak s postuláty kvantové mechaniky, tak s teorií relativity. Stojí asi za pokus použít pravidla pro přechod od klasické ke kvantové mechaniky pro relativistický výraz pro energii. V klasické, nerelativistické mechanice je energie volné částice dána jako

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (24.2)$$

čemuž odpovídá hamiltonián

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \quad (24.3)$$

a časově závislá Schrödingerova rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (24.4)$$

Mohli bychom být v pokušení vyjít nyní z relativistického výrazu pro energii

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (24.5)$$

a s použitím stejných pravidel (E nahradíme $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ a hybnost p nahradíme příslušnými operátory, například pro složku x máme $\mathbf{p}_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) bychom získali tzv. **Kleinovu–Gordonovu rovnici**, která má ve třech dimenzích tvar

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \Delta \psi + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (24.6)$$

Bohužel se ukazuje, že v této rovnici se nezachovává počet částic. Není ji možné použít pro popis fermionů, hodí se však pro popis bosonů.

Správnou rovnici pro popis elektronů formuloval Paul Dirac. Vyšel opět z rovnice 24.5 a svou geniální intuicí dospěl k závěru, že elektron je popsán nikoliv jednou vlnovou funkcí, ale rovnou uspořádanou čtveřicí vlnových funkcí

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (24.7)$$

které se pak řídí **Diracovou rovnici** formálně připomínající rovnici Schrödingerovu pro atom vodíku

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{h}\psi} \quad (24.8)$$

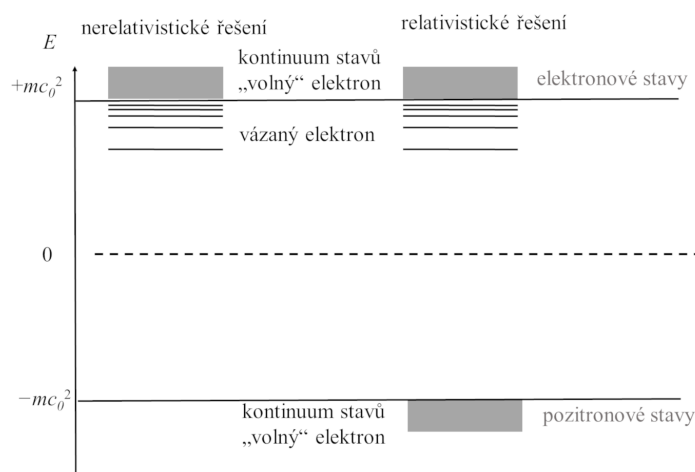
kde ale

$$\boxed{\hat{h} = c \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \boldsymbol{\beta} \cdot c^2 + V_N} \quad (24.9)$$

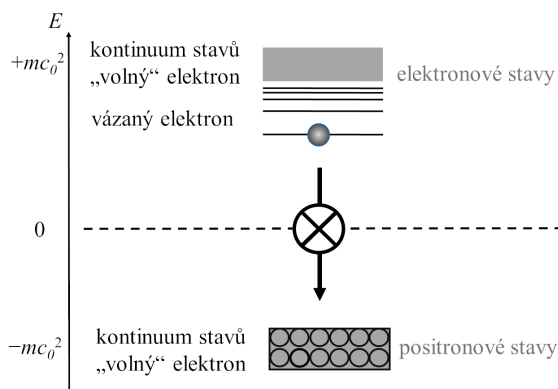
kde $\boldsymbol{\alpha}$ a $\boldsymbol{\beta}$ představují matice rozměru 4×4 . Jednotlivé komponenty vlnové funkce odpovídají elektronu se spinem α a β a pozitronu se spinem α a β . Dirac tak ukázal, že požadavek na kompatibilitu mezi kvantovou mechanikou a teorií relativity vede automaticky k elektronovému spinu a také k existenci antičástic.

Spektrum atomu vodíku v Diracově rovnici, pozitrony a anihilace

Vyřešením Diracovy rovnice dostaneme čtyři možné hodnoty energie, dvě energie odpovídají elektronu se spinem $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Částice s rozdílným spinem poznáme hned, hladiny se totiž začnou štěpit ve vnějším magnetickém poli – z Diracovy teorie plyne pro elektron g faktor o hodnotě 2, ve velmi dobrém souladu s experimentem. Kromě toho najdeme ještě další dvě hodnoty energií, které jsou záporné. Ty odpovídají pozitronovému řešení. Energetické spektrum z Diracovy rovnice je schematicky naznačeno na následujícím obrázku.



Představme si nyní elektron, který se nachází na jedné z diskretních hladin (v obrázku označeno jako vázaný elektron). Podle pravidel kvantové mechaniky by tento elektron měl spadnout do hladin se zápornou energií! Dirac navrhnul, že do těchto hladin nespadne, neboť mu v tom zabrání Pauliho vylučovací princip. Záporné hladiny jsou dle Diraca totiž plně obsazené, viz následující obrázek.



V moři elektronů se zápornou energií se však může vyskytnout díra. Ta se potom jeví jako elektron s kladným znaménkem! Tedy jako pozitron. Ocitne-li se blízko pozitronu elektron, může zaplnit zápornou hladinu a vyzářit foton (přesněji dva). Tomuto ději říkáme anihilace. Může také proběhnout obrácený děj – dodáním dostatečné energie vznikne elektron–pozitronový pár. Chemika ale tyto vysokoenergetické děje nechávají chladným.

Diracova teorie navíc není prosta problémů, například přiblížení moře elektronů se zápornou energií by mělo také nekonečnou hmotnost a nekonečný náboj. Také mlčky předpokládáme, že spolu tyto elektrony neinteragují. Uspokojivá teorie zastřešující kvantovou mechaniku a relativitu je až kvantová elektrodynamika, pro kterou jsou ale chemické systémy příliš složité.

24.1 Relativistické efekty v chemii

Relativistické efekty můžeme rozdělit do dvou základních skupin.

- **Skalární relativistické efekty.** Jde o efekty spojené s rozdílným relativistickým výrazem pro energii, a tedy s rozdílnou hmotností elektronu. Nejde tedy o jevy, které by souvisely s tím, že vlnová funkce má čtyři komponenty. Hlavní příspěvky můžeme zahrnout například pomocí poruchové teorie. S využitím relativistického výrazu pro energii 24.5 můžeme pro kinetickou energii částice psát

$$E_{kin} = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0^2 c^2 \approx \frac{p^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2} \quad (24.10)$$

kde jsme kinetickou energii získali jako rozdíl energie celkové a energie klidové. První člen na pravé straně odpovídá nerelativistické kinetické energii a odpovídající kvantový výraz získáme nahrazením hybnosti příslušným operátorem. Další člen je již relativistický. I zde můžeme hybnost nahradit příslušným operátorem hybnosti. Tento člen můžeme často považovat za malou poruchu. Pro atom vodíkového typu získáme pak s použitím poruchové teorie prvního řádu korekci k energii, která bude záviset na čtvrté mocnině protonového čísla, Z^4 . Význam skalárních relativistických efektů tak dramaticky roste s protonovým číslem.

Můžeme zkusit odhadnout vliv relativity aniž bychom nějaké výpočty prováděli. Elektron má díky vysoké rychlosti větší hmotnost. Můžeme tak očekávat, že se díky tomu elektron bude chovat klasičtěji, bude se pohybovat blíže k atomovému jádru. V případě orbitalů s a p tak bude docházet ke kontrakci orbitalů²⁹. Díky kontrakci orbitalů s a p je ale na druhou stranu jádro lépe stíněno. Elektrony v orbitalech d a f proto pociťují menší efektivní náboj a díky tomu dochází k jejich expanzi. Tyto jevy mají rozličné projevy v chemii.

Nápadným důsledkem je **stabilita vyšších oxidačních stupňů** u těžších prvků. Například v případě zlata s elektronovou konfigurací $5d^{10}6s^1$ dochází ke stabilizaci elektronů v orbitalu 6s a k ionizaci dochází z orbitalů 5d. Vznikají tak trivalentní nebo pentavalentní ionty zlata a nebo naopak tzv. auridy, kde zlato vystupuje ve stavu Au^- .

²⁹Tento pojem nelze zaměňovat s relativistickou kontrakcí délek.

Díky relativistickým efektům jsou také stabilnější vyšší oxidační stavy i dalších kovů, takže může existovat ion IrO_4^+ , který obsahuje iridium ve formálním oxidačním stavu +IX.

Jedině díky relativitě můžeme využívat v automobilech olověných akumulátorů. Olovo má elektronovou konfiguraci $6s^2 6p^2$. Elektrony v těchto orbitalech jsou relativisticky stabilizované, díky čemuž má olovo v oxidačním stupni +IV vyšší energii. To však v důsledku vede k větší změně Gibbsovy energie v elektrodové reakci odehrávající se v akumulátorech



Dochází také k určitému **zkrácení vazebné délky**, částečně relativistickým efektem je i lanthanoidová kontrakce.

Bez zahrnutí relativistických efektů by zlato nebylo žluté a rtuť by nebyla kapalná. S relativitou se zkrátka v chemii potkáváme docela často.

- **Relativistické efekty spojené se spinem.** Zde máme na mysli především tzv. spinorbitální interakci, o které již byla řeč v části 12.1.1. Tento efekt se projevuje korekcí k nerelativistickému hamiltoniánu

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \xi \hat{L} \hat{S} \quad (24.12)$$

kde $\hat{L}$ je operátor orbitálního momentu, $\hat{S}$ je operátor spinového momentu elektronu a ξ je tzv. konstanta spinorbitální vazby. Pro atom vodíkového typu se dá ukázat, že

$$\xi = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r^3} \quad (24.13)$$

což by mohlo vést k dojmu, že efekt poroste lineárně s protonovým číslem atomu Z . Ve jmenovateli se ale vyskytuje ještě vzdálenost elektronu do jádra r , elektron je přitom jádru blíže pro atomy s větším Z . Efekt spinorbitální interakce pro atomy proto roste s Z^4 . Způsobuje rozštěpení mezi energetickými hladinami, pro těžší prvky často značné.

Pro ilustraci významu relativistických efektů v chemii se podívejme na rovnovážné vzdálenosti, vazebné úhly a atomizační energie dihydridů prvků VIA skupiny. Z tabulky 15 je vidět, že zatímco geometrie těchto molekul se vlivem relativity mění spíše mírně, energetika atomizační reakce je ovlivněna velmi silně.

Tabulka 15: *Vliv relativistických efektů na geometrii a energetiku molekul*

Molekula	Nerelativistické řešení				Relativistická korekce			
	Energie a.u.	R_e Å	Θ_e °	ΔE_{atom} kJ · mol ⁻¹	Energie a.u.	R_e Å	Θ_e °	ΔE_{atom} kJ · mol ⁻¹
H ₂ O	-76,054	0,9391	107,75	643,8	-0,055	-0,00003	-0,07	-1,6
H ₂ S	-398,641	1,3429	94,23	514,1	-1,107	-0,00015	-0,09	-4,5
H ₂ Se	-2400,977	1,4530	93,14	459,4	-28,628	-0,00260	-0,27	-13,3
H ₂ Te	-6612,797	1,6557	92,57	393,5	-182,072	-0,00720	-0,58	-37,7
H ₂ Po	-20676,709	1,7539	92,21	350,2	-1555,822	-0,01060	-1,62	-126,8

24.2 Kvantově-chemické výpočty relativistických efektů

K zahrnutí relativistických efektů můžeme zvolit dvojí strategii. V rámci první provádíme výpočty se všemi elektrony, včetně vnitřních elektronů, které jsou nejsilněji „zasazeny“ relativitou. Vycházíme přitom z modifikací Diracovy rovnice. V rámci druhého přístupu „zameteme relativistickou špinu pod koberec“ pomocí tzv. elektronových pseudopotenciálů.

- **Výpočty se všemi elektrony** Diracova rovnice popisuje pohyb pouze jednoho elektronu. Je proto třeba přidat člen popisující interakci mezi elektrony. Mohli bychom k Diracovu členu přidat coulombovské odpuzování mezi elektrony, kde **Diracův–Coulombův hamiltonián** má tvar

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (24.14)$$

kde $\hat{h}_i$ je jednočásticový Diracův hamiltonián 24.9. Takovýto přístup ale není relativisticky plně konzistentní. Mimo jiné předpokládáme, že k interakci mezi elektrony dochází okamžitě, což při konečné rychlosti světla není pravda. Správným přístupem by tak bylo použít metod kvantové elektrodynamiky, což zase není příliš pohodlné. Relativistický hamiltonián je pak mimořádně komplikovaný a nedá se napsat v uzavřeném tvaru. Je ale možné udělat jeho rozvoj v mocninách $\frac{1}{c}$. Pro chemické aplikace obvykle stačí zastavit se u členu s $\frac{1}{c^2}$. Získáme tzv. **Diracův–Coulombův–Breitův hamiltonián**

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{h}_{ij} \quad (24.15)$$

kde dvoučásticový člen je dán jako součet coulombovského a Breitova členu v atomových jednotkách

$$\hat{h}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (24.16)$$

kde α představuje Diracovy matice. Rovnici tohoto typu pro čtyřkomponentní vlnovou funkci můžeme dále zjednodušovat. Je snadné se zbavit dvou komponent popisujících pozitrony. Existují různé přibližné metody, jak to provést, například **Douglasův–Krollův–Hessův hamiltonián** či přístup **ZORA** (z angl. *Zero Order Relativistic Approximation*). V těchto metodách je navíc možné zanedbat i spinově-orbitální efekty a my tak získáme rovnice popisující pouze skalární relativistické efekty.

- **Výpočty s pseudopotenciály** Pragmatickou cestou k zahrnutí (skalárních) relativistických efektů je použití tzv. **efektivních relativistických pseudopotenciálů** pro vnitřní elektrony (ECP, z angl. *Effective Core Potential*). Relativistické příspěvky jsou totiž významné zejména pro elektrony vnitřních slupek, valenční elektrony se pohybují daleko pomaleji, neboť jejich interakce s atomovými jádry je již hodně stíněna právě vnitřními elektrony. Chemika ale vnitřní elektrony obvykle moc nezajímají, chemické reakce se odehrávají ve valenční sféře. Můžeme proto vnitřní elektrony nahradit vhodně zvoleným potenciálem, který simuluje vnitřní elektrony. Tento potenciál si jednou pro vždy nastavíme pro daný atom s pomocí plně relativistického výpočtu a pak jej můžeme volně použít pro libovolné molekuly, jejíž je daný atom součástí. Získáme tak kvalitnější výsledek a navíc jako bonus je výpočet časově méně náročný, neboť vnitřní elektrony již do výpočtů nezahrnujeme.

Oblast relativistické kvantové chemie představuje intenzivní předmět současného výzkumu a není v možnostech tohoto textu se této otázce do detailu věnovat. Zájemce můžeme odkázat na dva výtečné přehledové články od Pekky Pyyköho.³⁰ Ucelený přehled relativistické kvantové teorie molekul lze pak získat například v učebnici Kennetha G. Dyalla a Knuta Faegriho³¹

Relativistická kvantová teorie a budoucnost periodické tabulky

Na konci roku 2015 byly organizací IUPAC uznány objevy prvků 113, 115, 117 a 118. Periodická tabulka tak dokončila sedmou periodou. Experimenty ke získání těžších prvků jsou nyní v běhu. Naskytá se otázka, zda pro takto těžké prvky ještě periodická tabulka funguje. Jsou vlastnosti prvků v jednotlivých skupinách stále podobné? Mají atomy ve skupinách analogickou elektronovou strukturu? Díky spinorbitální interakci je odpověď méně než zřejmá. Kvantově-chemické výpočty a sporé experimenty s několika doposud připravenými atomy těchto prvků naznačují, že prvky sedmé periody budou stále ctít periodický zákon. Tak prvek 108 (hassium) tvoří oxid hassičelý, jak bychom očekávali, a nepřekvapí nás ani, že kopernicium by nejspíše bylo kapalným kovem. Kvantově-chemické výpočty ale ukazují, že pro těžší prvky už může být vše komplikovanější. Predikovanou periodickou tabulku z práce Pekky Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 161, 2011 zde přetiskujeme.

³⁰P. Pyykö, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 63, 45–64 (2012) a P. Pyykkö, JP Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 51, 276–281 (1979).

³¹Kenneth G. Dyall, Knut Faegri, jr., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry* Oxford University Press, 2007.

Periodic Table 1-172																		18 Orbitals		
1	1 H	2											13	14	15	16	17	2 He	1s	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s2p	
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s3p	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s3d4p	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5s4d5p	
6	55 Cs	56 Ba	57- 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6s5d6p	
7	87 Fr	88 Ra	89- 103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118	7s6d7p	
8	119	120	121-	156	157	158	159	160	161	162	163	164	139	140	169	170	171	172	8s7d8p	
9	165	166											167	168						9s9p
6	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					4f
7	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					5f
8	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155					6f
8	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	5g	

Tabulka končí u protonového čísla 172, neboť současné teorie předpovídají pro protonové číslo 173 kolaps elektronu do kontinua pozitronových stavů.

25 Kvantová chemie pevné fáze

Solid state physics is far too interesting to be left to physicists.

M. H. B. Stiddard, The elementary language of solid state physics, Academic Press, 1975

Až do teď jsme se zabývali atomy, molekulami a nebo jejich konečně velkými agregáty. Za určitých okolností ale můžeme použít metod kvantové chemie i pro systémy nekonečně velké. Nepůjde přitom o nekonečně obtížnou úlohu, jak by se mohlo na první pohled zdát. Pokud totiž systém vykazuje **translační symetrii**, tj. v systému se opakují určité vzory, výpočty se dosti usnadní.

Kvantově-chemické výpočty pro krystaly jsou důležité z praktického hlediska. Tak jako v případě molekul nás může zajímat energetika, tj. která krystalická modifikace je nejstabilnější. Možná ještě zajímavější je ale elektronová struktura krystalů. Díky nekonečnosti krystalů se energetické hladiny slévají do energetických pásů a struktura těchto pásů rozhoduje mimo jiné o tom, zda daný krystal bude vodič, polovodič či nevodič.

Kvantová teorie pevných látek představuje široký a svěbytný obor, kterému se chemici obvykle vyhýbají. Zde jenom stručně načrtne, jakým způsobem můžeme k nekonečným periodickým systémům přistupovat.

25.1 Mřížková energie krystalů

Podobně jako u molekul, i u krystalů nás zajímá jejich energie. Pokud budeme vědět, jak energie krystalu závisí na geometrii krystalu, budeme také schopni odhalit jeho strukturu. Důležitou veličinou v teorii pevných látek je mřížková energie E_{lat} , což je energie spojená s tvorbou krystalu z jednotlivých složek (iontů či molekul), ze kterých jsou krystaly vytvořeny

$$nA \rightarrow A_n \quad (25.1)$$

Pokud známe mřížkovou energii, známe také celkovou energii krystalu

$$E = nE(A) + E_{\text{lat}} \quad (25.2)$$

kde $E(A)$ je energie volné molekuly. Mřížková energie E_{lat} tak není nic jiného než vazebná energie.

V některých případech můžeme mřížkovou energii vypočítat docela snadno. Podívejme se na situaci, kdy je krystal tvořen neutrálními atomy či molekulami, které mezi sebou nesdílí elektrony. Můžeme si představit například krystal tvořený argonem. Dva atomy argonu na sebe působí přibližně Lennard-Jonesovým potenciálem

$$E_{ij} = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (25.3)$$

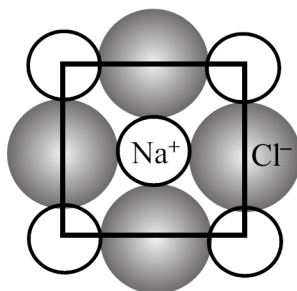
kde C_6 a C_{12} jsou parametry potenciálu. První člen zde reprezentuje repulzi v důsledku výměnné interakce, druhý člen pak disperzní interakci (viz kapitola 20). Parametry takového potenciálu celkem snadno vypočítáme pomocí kvantově-chemických metod. Oba členy klesají velmi rychle se vzdáleností, a tak můžeme v nejjednodušším případě předpokládat, že k mřížkové energii budou přispívat pouze nejbližší sousedé. Dále budeme předpokládat, že obě interakce jsou tzv. párově-aditivní, tj. působení mezi částicemi 1 a 2

nebude ovlivněno přítomností částice 3. Není to úplně realistický předpoklad, ale chyba v tomto případě nebude velká (řádově 10 %). Mřížkovou energii můžeme přibližně vypočítat jako

$$E_{\text{lat}} = N_{\text{A}} n_c E_{ij}(r_{\text{min}}) \quad (25.4)$$

kde n_c je koordinační číslo daného atomu. Pro argon je $n_c = 12$ a $E_{ij}(r_{\text{min}}) = 1,65 \cdot 10^{-21}$ J, z čehož vychází $E_{\text{lat}} = 12,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (experimentální hodnota je $7,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). To není úplně špatný soulad.

O něco komplikovanější bude výpočet mřížkové energie pro iontový krystal. Vezměme si příklad nějakého jednoduchého iontového krystalu jako je třeba chlorid sodný (NaCl). Ten krystalizuje v kubické mřížce, na obrázku 76 máme dvoudimenzionální řez touto mřížkou. Elektron z atomu sodíku v tomto případě přeskočil k atomu chlóru. Jakkoliv jsou

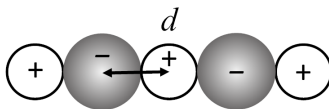


Obrázek 76: Dvourozměrný řez mřížkou krystalu NaCl. NaCl krystalizuje v tzv. plošně-centrované kubické mřížce. Každý ion má šest nejbližších sousedů s opačným nábojem

elektrony popsány pomocí elektronových distribucí, v případě silně iontových krystalů můžeme předpokládat, že chlór bude mít náboj $-1e$ a sodík náboj $1e$. Mezi dvěma ionty i a j pak můžeme předpokládat interakci

$$E_{ij} = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (25.5)$$

kde první dva členy představují již dobře známé repulzní a disperzní příspěvky a třetí člen představuje elektrostatickou interakci danou Coulombovým zákonem. Tento člen bude v případě iontových krystalů zdaleka nejdůležitější. Elektrostatická interakce navíc klesá poměrně pomalu s mezijadernou vzdáleností a my tak nemůžeme zanedbat ani vzdálenější sousedy. Je třeba provést součet přes celý krystal.



Obrázek 77: Jednorozměrný model iontového krystalu

Podívejme se na jednoduchý případ jednorozměrného krystalu (viz obrázek 77). Interakční energie jednoho vybraného iontu se všemi zbylými ionty je dána součtem

$$E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(2 - \frac{2}{2} + \frac{2}{4} - \dots \right) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{4} - \dots \right) \quad (25.6)$$

což je ovšem nekonečná řada. S využitím Taylorova rozvoje funkce $\ln(1+x)$ si přitom můžeme povšimnout, že celá suma je rovna $\ln 2$. Dostáváme tak

$$E_1 = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \ln 2 \quad (25.7)$$

a po vynásobení počtem částic N_A dostaneme celkovou mřížkovou energii vztaženou na 1 mol

$$E_{\text{lat}} = \frac{1}{2} N_A E_1 = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d} M \quad (25.8)$$

Celý vztah jsme dělili dvěma, abychom zabránili dvojnásobnému započítání interakcí částic i a j . Konstanta M označuje tzv. **Madelungovu konstantu**, která je charakteristická pro danou krystalovou mřížku. V případě jednodimenzionálního krystalu má hodnotu $\ln 2$.

Pro kubickou krystalovou mřížku NaCl má tato konstanta hodnotu $M = 1,747558$. Vypočítaná mřížková energie pro NaCl má pak hodnotu $-867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ oproti experimentální hodnotě $-775,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při výpočtu jsme ale zanedbali především repulzní interakci mezi ionty, která má pro NaCl hodnotu $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a další menší efekty jako disperzní interakce a energii nulového bodu.

Výpočet mřížkové energie pro krystaly, jejichž atomy tvoří mezi sebou kovalentní vazbu, je složitější. Zde se již neobejdeme bez kvantové teorie a bez popisu elektronové struktury pevných látek.

Madelungova konstanta pod mikroskopem

Madelungova konstanta pro jednodimenzionální krystal nabývá tvar

$$M = 2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \quad (25.9)$$

V tomto případě jde o řadu, kterou umíme sečíst. Když si napíšeme rozvoj funkce $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$ a položíme $x = 1$, vidíme, že je to náš vztah pro Madelungovu konstantu. M je tak rovna $2\ln 2 = 1,3863$.

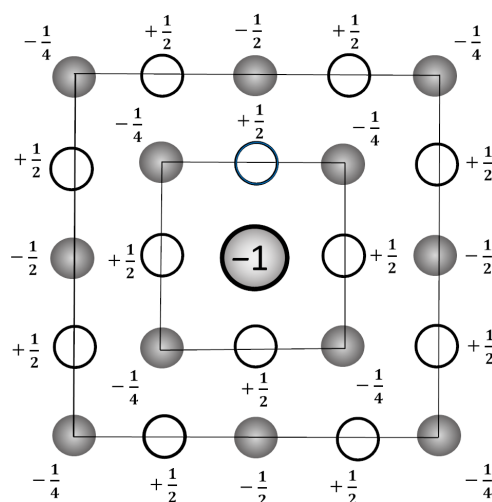
V třírozměrném krystalu už je vše poněkud složitější. Vezměme si příklad krystalové mřížky NaCl. Začneme třeba sodíkem. V jeho okolí najdeme 6 sousedů ve vzdálenosti 1, pak ale ve vzdálenosti $\sqrt{2}$ nalezneme 12 kladně nabitých částic, ve vzdálenosti $\sqrt{3}$ pak 8 záporných iontů atd. Výraz pro Madelungovu konstantu tak nabývá tvar

$$M = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 6,000 - 8,485 + 4,620 - 3,000 + 10,733 - \dots \quad (25.10)$$

Nevypadá to, že by tato řada konvergovala nějak zvlášť rychle! Skutečně ne, konvergenci řady vidíme v následující tabulce.

N	počet iontů v sumě	M
2	124	1,5166
3	342	1,9125
4	728	1,6193
5	1330	1,8525
6	2197	1,6587
7	3374	1,8245
8	4912	1,6796
9	6858	1,8083
10	9261	1,6926
11	12166	1,7978
12	15624	1,7014

Z tabulky je jasné vidět, jak je konvergence pomalá. Ani pro více než 15 tisíc iontů nemáme přesně ani dvě desetinná místa. Řada navíc není tzv. absolutně konvergentní, součet závisí na pořadí. Existují ale elegantní analytické přístupy, například přístup navržený Ewaldem, který využívá Fourierovu transformaci mřížky a sumaci umožňuje. Pro naše účely ale můžeme použít maličko méně elegantní, ale jednodušší postup, který je založen na rozdělení iontů do oblastí, jejichž celkový náboj je nulový. Můžeme si ho ukázat na jednoduchém dvoudimenzionálním systému viz následující obrázek.



Představme si centrální náboj obklopený ionty uspořádanými do čtverce (toto uspořádání má například průřez chloridem sodným). Okolním iontům přiřadíme částečné náboje, jak je ukázáno na obrázku. Ionty umístěné ve straně čtverce jsou sdílené dvěma buňkami a mají proto náboj $\frac{1}{2}$, ionty v rohu čtverce jsou sdílené čtyřmi buňkami a mají náboj $\frac{1}{4}$. Madelungova konstanta má nyní hodnotu

$$M = \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{1} - \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{\sqrt{2}} = 1,2929$$

V druhém kole můžeme přidat další čtverec s částečnými náboji. Ionty v prvním čtverci teď už ale nejsou sdíleny mezi sousedními buňkami, jsou v daném čtverci plně obsaženy a náboj jim tedy musíme přiřadit celý. Madelungova konstanta má hodnotu

$$M = \frac{4 \cdot 1}{1} - \frac{4 \cdot 1}{\sqrt{2}} - \frac{4 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{4}} + \frac{8 \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{5}} - \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{\sqrt{8}} = 1,6069$$

Při dalším zvětšování systému dostáváme hodnoty 1,6105, 1,6135 a 1,6145. Tato suma konverguje mnohem rychleji a hodnota Madelungovy konstanty, kterou tímto dostaneme už ve třetí nebo čtvrté aproximaci dobře souhlasí s limitní hodnotou 1,61554.

Podobně se dá samozřejmě postupovat i v reálné, třídimenzionální mřížce. U NaCl bychom dostali už v druhé aproximaci hodnotu 1,752, což je velmi blízko limitě 1,747558.

25.2 Elektrony v krystalech: Energetické pásy

25.2.1 Model volných elektronů

Čtenář nejspíše z přednášek z anorganické chemie tuší, že v pevných látkách se energetické hladiny atomů a molekul slévají do energetických pásů. Kde se tyto pásy berou? Nejjednodušší pohled nám dá metoda FEMO, představená v kapitole 4.

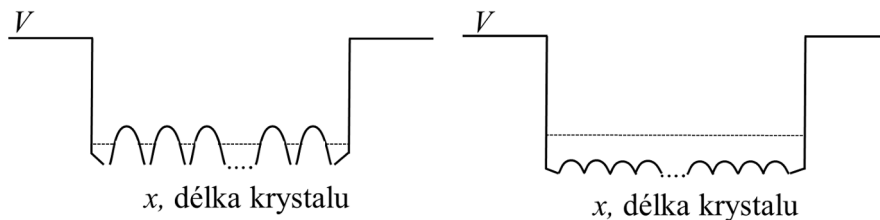
Uvažujme opět krystal v jednodimenzionálním světě, tedy řetízek atomů. Klidně si můžeme představit atomy sodíku, ale také třeba nekonečný polyen. Pokud budou atomy hodně daleko od sebe, elektrony budou lokalizované na jednotlivých atomech a k přeskoku mezi atomy bude potřeba jeden z atomů nejdříve ionizovat. Potenciální energie pro pohybující se elektron tak bude vypadat jako na obrázku 78 vlevo. Elektronová struktura krystalu bude podobná jako elektronová struktura jednotlivých atomů. Pokud naproti tomu budou atomy blízko u sebe, bude potenciální energie pro pohybující se elektron vypadat asi jako na obrázku 78 vpravo. Elektron se pak může víceméně volně pohybovat po celém krystalu a celý krystal si pak můžeme představit jako potenciálovou jámu.

Mějme nyní řetízek N atomů. V základním elektronovém stavu budeme mít obsazeno $\frac{N}{2}$ hladin. Jestliže každý atom zabírá vzdálenost L_0 , bude celková délka potenciálové jámy $L = NL_0$. Nejnížší hladina bude mít energii

$$E_{\min} = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8m(NL_0)^2} \quad (25.11)$$

což v limitě velkých N bude číslo blízke nule. Naproti tomu energie nejvyšší obsazené hladiny bude mít hodnotu

$$E_{\max} = \frac{h^2(\frac{N}{2})^2}{8m(NL_0)^2} = \frac{h^2}{8 \cdot 4mL_0^2} \quad (25.12)$$



Obrázek 78: Jednorozměrný model krystalu, kde jsou atomy daleko od sebe (obrázek vlevo), zde se elektrony pohybují v okolí atomu. A model, kde jsou atomy blízko u sebe (vpravo), zde se elektrony pohybují víceméně po celém krystalu

Tato nejvyšší obsazená hladina je nezávislá na počtu atomů N ! Jestliže počet atomů zvyšujeme, umísťujeme do stejného energetického okénka čím dál více elektronů. Energetické hladiny se slévají do **energetických pásů**.

Teď se podívejme, jaký je rozdíl energie hladiny $j + 1$ a hladiny j , tedy jak daleko jsou od sebe (v řeči kvantové chemie) LUMO orbital a HOMO orbital

$$E_{j+1} - E_j = \frac{h^2(\frac{N}{2} + 1)^2}{8m(NL_0)^2} - \frac{h^2(\frac{N}{2})^2}{8m(NL_0)^2} = \frac{h^2(N + \frac{1}{2})}{8m(NL_0)^2} \quad (25.13)$$

Vidíme, že v limitě velkých N tyto dvě hladiny k sobě nekonečně těsně přiléhají. Pás obsazený (v základním stavu) elektrony nazýváme **pásem valenčním**, pás elektrony neobsazený nazýváme **pásem vodivostním**. Krystal s vodivostním pásem těsně přimknutým k pásu valenčnímu by měl být elektricky vodivý.

Skutečné krystaly jsou struktury v trojrozměrném prostoru. Energie částic, jejichž pohyb je omezen na krychli o rozměrech $L_x = L_y = L_z = L$, je dána vztahem

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (25.14)$$

kde n_x , n_y a n_z jsou kvantová čísla nabývající hodnot 1, 2, 3, stejně jako jsme viděli pro částici v trojrozměrné jámě. V třírozměrném prostoru nám odhad nejvýše obsazené energetické hladiny, tzv. **Fermiho energie**, komplikuje degenerace stavů. Například stav s $n_x = 2$, $n_y = 1$ a $n_z = 1$ má stejnou energii jako $n_x = 1$, $n_y = 2$ a $n_z = 1$. Při troše počítání ale dostaneme opět energetické pásy s nejvyšší obsazenou hladinou danou vztahem

$$E_F = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{3N_A}{\pi V} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (25.15)$$

kde V je molární objem pevné látky.³²

³²Pro výpočet jsme použili poloměr v kartézském prostoru kvantových čísel. Ten je definován jako $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Detaily výpočtu lze nalézt např. v knize J. S. Winn, *Physical Chemistry* HarperCollins College, 2001.

Příklad 26

Zadání: Sodík krystaluje v kubické prostorově centrované mřížce (bcc) s mřížkovou konstantou $L = 4,2906 \text{ \AA}$. Jaká je koncentrace vodivostních elektronů v krystalu sodíku a jaká je Fermiho energie?

Řešení: Objem základní buňky je pro sodík

$$V = L^3 = 7,899 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Každé buňce náleží 2 atomy sodíku, každý z nich přispívá 1 vodivostním elektronem. Hustota vodivostních elektronů je

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{7,899 \cdot 10^{-29}} = 2,532 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

Fermiho energii můžeme vypočítat ze vztahu 25.15

$$E_F = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{3N_A}{\pi V} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{3 \cdot 2,532 \cdot 10^{28}}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} = 5,037 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,144 \text{ eV}$$

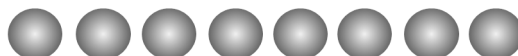
Pro sodík stejně jako pro ostatní kovy je typická hodnota Fermiho energie několik eV.

Právě jsme se seznámili s modelem **homogenního elektronového plynu**. Předpokládáme, že uvnitř krystalu se elektrony pohybují volně a jejich pohyb není přímo ovlivněn ostatními elektrony. S tímto předpokladem jsme získali hodnotu kinetické energie jako funkci elektronové hustoty. Dostali jsme tak funkcionál energie. Model homogenního elektronového plynu hraje velkou roli v teorii funkcionálu hustoty (viz kapitola 17).

25.2.2 Pokročilejší modely: Elektrony cítí ionty

V modelu volných elektronů předpokládáme, že elektrony se po celém krystalu pohybují zcela volně. Ve skutečnosti ale nacházejí v různých místech různé zalíbení – v blízkosti atomových jader se elektrony vyskytují raději než v dále od nich. Tato interakce elektronů s atomovými jádry stojí za rozdílným chováním různých materiálů (vodičů, polovodičů, nevodičů).

Mohli bychom začít s modelem volných elektronů a ten lehce upravit (model téměř volných elektronů). Pro chemika je ale přirozenější obrácený postup: začneme s elektrony vázanými v atomech k jádru, které se budou vlivem rezonanční interakce delokalizovat (model *Tight Binding*). Užitečný vhled pro tuto situaci můžeme získat z **teorie molekulových orbitalů**. Podívejme se na atomový řetízek vytvořený řekněme z atomů Li (viz obrázek 79).

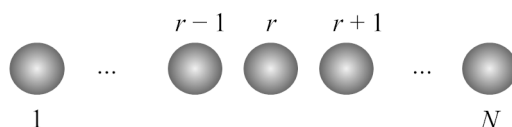


Obrázek 79: Atomový řetízek vytvořený z atomů Li

Pokud budeme mít dva atomy Li, vzniknou nám ze dvou atomových orbitalů 3s dva molekulové orbitály σ , v případě tří atomů pak budeme mít molekulové orbitály tři, až v případě N atomů získáme N molekulových orbitalů. Pokud bude hodnota rezonančního integrálu H_{AB} (viz kapitola 18.1) nenulová, budou mít molekulové orbitály rozdílnou energii od orbitalů atomových. Vznikne energetický pás, kde bude $\frac{N}{2}$ hladin v základním stavu obsazených a $\frac{N}{2}$ hladin zůstane neobsazených. Vznik takového pásu můžeme poměrně snadno vidět v rámci jednoduché Hückelovy metody, se kterou jsme se seznámili v kapitole o semiempirických metodách (viz kapitola 18).

Energetické pásy v rámci Hückelovy metody

Podívejme se v rámci Hückelovy metody na nekonečný řetízek atomů, z nichž každý atom přispívá jedním elektronem (viz následující obrázek).



S použitím Hückelových pravidel (viz podkapitola 18.1) je každý atom na pozici r spojen s atomy na pozici $r+1$ a $r-1$. Získáme tak soustavu sekulárních rovnic, kde jeden řádek má tvar

$$(\alpha - \varepsilon_n)c_r^n + \beta(c_{r+1}^n + c_{r-1}^n) = 0 \quad (25.16)$$

kde index n popisuje pořadové číslo molekulového orbitalu. Koeficienty molekulových orbitalů musí být voleny tak, aby byly nulové mimo hranice molekuly

$$c_0^n = c_{N+1}^n = 0 \quad (25.17)$$

Zkusme teď uhodnout řešení,^a a to ve formě

$$c_r^n = \sin\left(\frac{n\pi r}{N+1}\right) \quad (25.18)$$

které vyhovuje okrajovým podmínkám viz vztah 25.17. Pokud se nám po dosazení do sekulární rovnice 25.16 podaří tuto soustavu vyřešit, půjde o skutečné řešení. Dosazením získáme

$$(\alpha - \varepsilon_n) \sin\left(\frac{n\pi r}{N+1}\right) + \beta \left[\sin\left(\frac{n\pi(r+1)}{N+1}\right) + \sin\left(\frac{n\pi(r-1)}{N+1}\right) \right] = 0 \quad (25.19)$$

a s použitím goniometrických vztahů

$$\sin(a \pm b) = \sin(a) \cos(b) \pm \cos(a) \sin(b) \quad (25.20)$$

získáme

$$(\alpha - \varepsilon_n) \sin\left(\frac{n\pi r}{N+1}\right) + \beta \left[\sin\left(\frac{n\pi(r+1)}{N+1}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) + \sin\left(\frac{n\pi(r-1)}{N+1}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) \right] = 0 \quad (25.21)$$

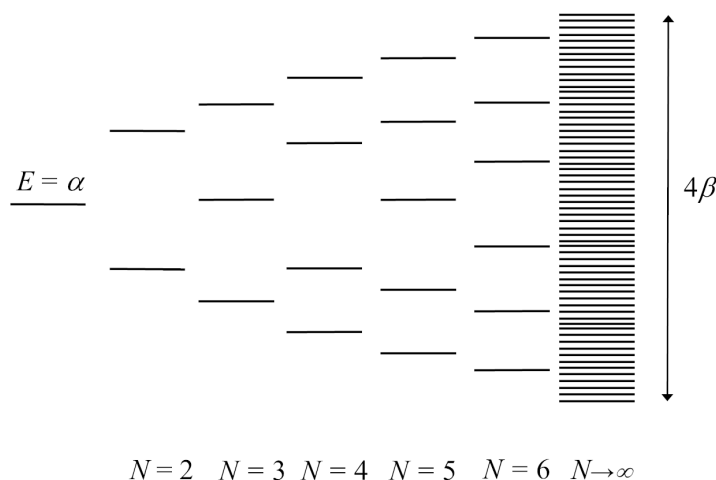
a tedy

$$(\alpha - \varepsilon_n) + 2\beta \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) = 0 \quad (25.22)$$

což odpovídá

$$\varepsilon_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) = 0 \quad (25.23)$$

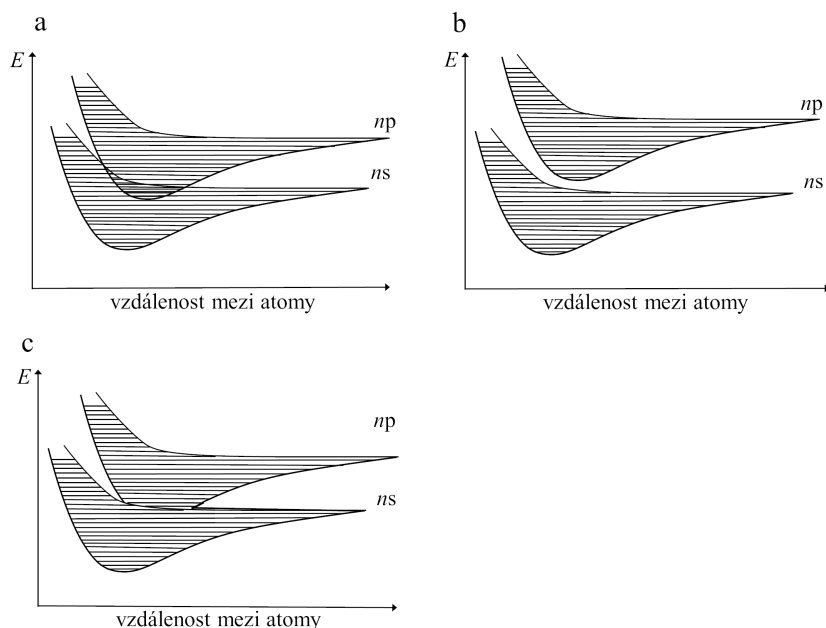
Získali jsme tak výraz pro energii n -tého molekulového orbitalu v nekonečném řetízku o N atomech. Čtenář si může vyzkoušet, že získaný výraz funguje třeba pro butadien ($N = 4$), který jsme vyřešili již dříve (viz podkapitola 18.1). Pro nás je ale teď zajímavější, že energie molekulových orbitalů jsou omezené na rozmezí $\pm 2\beta$. Do tohoto intervalu se musí vejít stále rostoucí počet hladin, vzniká tak (z poloviny obsazený) energetický pás (viz následující obrázek).



^aZpůsob, jakým se řeší tyto tzv. diferenční rovnice, je možné nalézt např. v knize L. Skály, *Kvantová teorie molekul*, UK Praha, 1994.

Vraťme se ještě ke krystalu lithia. Elektronová struktura bude záviset na hodnotě rezonančního integrálu H_{AB} (v Hückelově metodě mluvíme o parametru β), který je závislý na mezijaderné vzdálenosti mezi atomy lithia. Schématicky je závislost šířky elektronových pásů na mezijaderné vzdálenosti vidět na obrázku 80. Je zároveň vidět, že pásy odpovídající jednotlivým atomovým orbitalům se mohou překrývat. To vysvětluje například

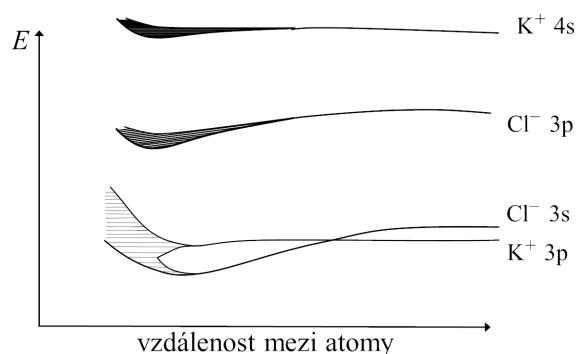
vodivost berylia či hořčíku. Tyto prvky mají valenční orbital zaplněný dvěma elektrony a pokud bychom tak uvažovali elektronový pás vzniklý pouze v rámci interakce orbitalů typu s, dostali bychom jej zcela zaplněný. V rovnovážné vzdálenosti r_0 do elektronových pásů přispívají i orbitály typu p a prvky IIA skupiny tak představují vodivé kovy.



Obrázek 80: Energetické pásy vodiče (a). Plně zaplněný valenční pás ns se překrývá s vodivostním pásem np . U nevodíče (b) jsou vodivostní a valenční pás odděleny. U polovodiče (c) lze elektrony z valenčního pásu tepelně vybudit do vodivostního pásu

Nevodiče mají valenční pás zcela zaplněný a od vodivostního pásu jsou odděleny tzv. **zakázaným pásem**. Tak tomu je například v diamantu, kde díky interakci orbitalů s a p dochází k oddělení pásů zakázaným pásem (viz obrázek 80), šířka zakázaného pásu je zde 5,33 eV. U polovodičů existuje rovněž zakázaný pás, ale elektrony z valenčního pásu můžeme tepelně vybudit do vodivostního pásu. Jinými slovy, vodivost budeme pozorovat až při zvýšené teplotě. V nevodíči je energetický rozdíl tak velký, že by látka dříve roztála než bychom elektrony vybudili do vodivostního pásu.

Podobně vzniká zakázaný pás u iontových krystalů. Vezměme si příklad krystalu KCl. Atomový orbital 4s draslíku má výrazně vyšší energii než atomový orbital 3p chloru. Při vzniku vazby v molekule KCl tak bude mít nejvyšší molekulový orbital σ obsazený dvěma elektrony téměř výhradně charakter 3p(Cl) a nejnižší neobsazený molekulový orbital σ^* bude mít téměř výhradně charakter 4s(K) (viz obrázek 81). Vzniknou dva oddělené pásy, mezi nimiž bude mezera – zakázaný pás. Šířka zakázaného pásu je příliš velká, než aby bylo možné termálně excitovat elektrony do vodivostního pásu.



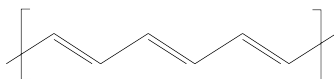
Obrázek 81: Energetické pásy iontového krystalu KCl

Metalizace nevodičů pod vysokým tlakem

Jestliže šířku pásu můžeme ovlivnit pomocí meziatomové vzdálenosti, nedal by se vhodnou změnou vnějších podmínek udělat z nevodiče vodič a naopak? V principu to možné je. Například xenon za vysokých tlaků okolo 150 GPa metalizuje (ale přitom překvapivě zůstává průhledný). Díky zvýšenému tlaku dojde k překrytí 5p a 5d pásu a xenon se tak stává vodivým. Podobně se předpokládá, že za extrémních tlaků (v řádu několika stovek gigapascalů) a nízkých teplot by mohl metalizovat i vodík. Kovový vodík by tak mohl být k nalezení v nitrech planet bohatých na vodík, jako je Saturn nebo Jupiter.

Vodivé polymery

V našich úvahách jsme několikrát použili model atomového řetízku. Takovýto systém tvořený kovovými atomy by nebyl stabilní, v třírozměrném prostoru by se atomy shlukly do kuličky. Přesto existují jednodimenzionální periodické systémy, kde se mohou elektrony takto pohybovat. Příkladem je nekonečný polyen, jinými slovy polyacetylen.



Každý uhlík zde přispívá jedním elektronem p do vazby π . Tyto elektrony π se mohou volně pohybovat v jednom rozměru. Můžeme předpokládat, že polyacetylen bude vodivý. Ve skutečnosti samotný polyacetylen vodivý není díky tzv. Peirlsově distorzi. Kationické a anionické polymery odvozené od polyacetyleny ale již vodivé jsou.

25.2.3 Kvantově-chemické výpočty pro krystaly

Pro periodické systémy můžeme provádět *ab initio* výpočty podobně jako pro molekuly, můžeme tedy v principu využít celý arzenál kvantově-chemických metod, jak jsme se s ním seznámili v tomto textu – počínaje Hartreeho-Fockovou metodou, přes metody teorie funkcionálu hustoty až třeba po metodu spřažených klastrů. Krystal je vlastně jen velká molekula, takže jeho hamiltonián můžeme zapsat jako

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{M_j} \Delta_j - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \Delta_e + V \quad (25.24)$$

Stejně jako u molekul můžeme přejít pomocí Hartreeho-Fockovy aproximace k rovnicím popisujícím pohyb jednoho elektronu v poli atomových jader a ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů

$$\hat{F}_i \phi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \right) \phi_i = E \phi_i \quad (25.25)$$

Efektivní potenciál $V(\mathbf{r})$, ve kterém se elektron pohybuje, musí přitom respektovat periodicitu krystalové mřížky

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n); \quad \mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (25.26)$$

kde $\mathbf{r}_n$ je libovolný vektor posunu ($\mathbf{r}_n$ je (n_1, n_2, n_3) násobkem mřížkových vektorů $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$). Tato podmínka posléze vede k podmínce, že vlnová funkce musí mít tvar

$$\phi_i = u_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (25.27)$$

kde $u_i(\mathbf{r})$ je tzv. modulační funkce, která má stejnou periodicitu jako mřížka, tj. platí, že

$$u_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \quad (25.28)$$

Výše uvedenému (a zde nedokázanému) tvrzení se říká **Blochův teorém** a funkcím se říká Blochovy vlny nebo Blochovy stavy elektronu. Všimněme si, že vlnová funkce nekonečného řetízku atomů v Hückelově aproximaci (viz box Energetické pásy v rámci Hückelovy metody) splňuje Blochův teorém.

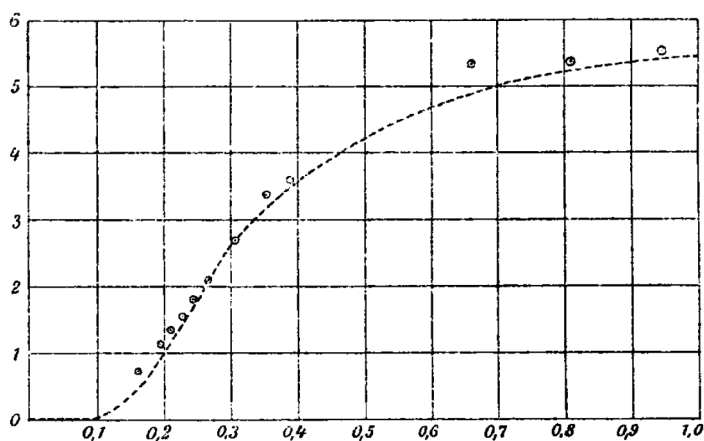
25.3 Vibrace atomů v krystalech

Krystal je vlastně jen hodně velká molekula. A podobně jako v molekulách, také v krystalu mohou atomy vibrovat. Atomy v krystalu dokonce vibrovat musí, neboť jinak by se dostávaly do rozporu s Heisenbergovými relacemi neurčitosti. Můžeme uvažovat, že vibrace atomů jsou malé (tedy harmonické) a nezávislé. Vibrací v krystalu pak je $3N$, každá v principu s různou frekvencí $\frac{1}{2}h\nu_i$ (pozornější čtenář si asi všimne, že těch vibrací by mělo být $3N - 6$, ale vůči počtu atomů N je číslo 6 zanedbatelné).

V základním stavu bude celková energie nulového bodu dána jako

$$E_0 = \sum_i \left(\frac{1}{2} + v \right) h\nu_i \quad (25.29)$$

Pokud krystal umístíme do kontaktu s tepelným rezervoárem o teplotě T , bude jeho energie větší. Některé oscilace totiž přejdou po absorpci energie z okolí ze základního stavu do stavu excitovaného. Míra přijaté energie určuje tepelnou kapacitu krystalu. V klasické mechanice by tepelná kapacita byla stále stejná, krystal by dokázal absorbovat libovolnou energii. V kvantové mechanice to ale pravda není. Při nízkých teplotách se nepodaří většinu molekul vibračně excitovat, neboť minimální kvantum energie je větší než tepelná energie, kterou máme k dispozici. Při nízkých teplotách tak bude tepelná kapacita klesat (viz obrázek 82). Toto pozorování a jeho vysvětlení Albertem Einsteinem a Paulem Debyem bylo jedním z impulzů ke vzniku kvantové mechaniky.



Obrázek 82: Závislost tepelné kapacity diamantu C_v na teplotě (na ose x je $T/\beta\nu$, kde β je rovna $\frac{1}{k_B T}$) v Einsteinově modelu krystalu. Tento model předpokládá, že vibrace atomů jsou nezávislé a harmonické a všechny atomy vibrují se stejnou frekvencí ν . Všimněte si, že při vysokých teplotách se tepelná kapacita blíží $3R$ jako v klasické termodynamice (Einstein používal v původním článku jednotek kalorie, proto $3R$ vychází 5,94). Převzato z *Annalen der Physik.*, 4, 22, 180–190 (1907)

26 Kvantová chemie v praxi

Čtenář po prostudování našeho textu může snadno propadnout trudomyslnosti. Kvantová chemie není úplně snadná disciplína a i když studiu věnujeme značnou pozornost, tak po semestru pilné práce jsme schopni vypočítat energetické hladiny v atomu vodíku či možná geometrii molekuly vodíku.

Kvantovou chemii je možné provozovat relativně komfortně bez nutnosti detailní znalosti kvantové teorie, funkcionální analýzy či programování. Podobně jako řidič či řidička nemusí být nutně zručným mechanikem, i kvantovou chemii je možné pěstovat na uživatelské úrovni. Často je důležitější porozumět chemii a správně si formulovat otázku.

Jak začít s vlastními výpočty? Nejsnazší cesta je vyhlédnout si některý z kvantově-chemických programů, který elektronovou Schrödingerovu rovnici vyřeší za nás. Takovýchto programů existuje několik desítek, základní přehled získáte třeba na stránkách

https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software

Volba je pak dána různými faktory: Je daný program volně použitelný či je nutné hradit licenční poplatky? Obsahuje algoritmy a metody, které potřebujeme? Je možné jej implementovat na mém oblíbeném operačním systému? Je program uživatelsky příjemný? Zmiňme níže aspoň některé programy, se kterými se má chemik šanci potkat.

- **Gaussian.** Asi nejznámější program pro výpočet vlastností molekulárních systémů. Svůj název si vzal od efektivních jednoelektronových funkcí, o kterých píšeme v kapitole 10. Je vyvíjen již od sedmdesátých let. Obsahuje širokou škálu metod a jeho hlavní cílovou skupinou jsou chemici aplikující metody kvantové chemie v jiných oblastech.
- **MOLPRO.** Programový balík oblíbený například u těch, kteří se věnují excitovaným stavům nebo vysoce korelovaným *ab initio* technikám. Podobná komunita bude vyhledávat například program MOLCAS, který je navíc možné využívat v rámci akademické komunity zdarma.
- **ORCA.** Programový balík se širokou škálou metod, který se v poslední době silně rozvíjí. Je možné s ním pracovat bez poplatků.
- **VASP.** Pro chemika pracujícího v oblasti chemie pevné fáze může být tento program často synonymem kvantové chemie.
- **Quantum Espresso.** Tento program umožňuje také výpočty periodických systémů, tentokrát bez poplatků.
- **Terachem.** *Ab initio* je program optimalizovaný pro práci s grafickými procesorovými jednotkami.

26.1 Můj první výpočet

Ať už si vybereme jakýkoliv program z opravdu široké nabídky, postup je vždy podobný. Řekněme, že si vybereme program ORCA – bude to asi rozumná volba, protože je zadarmo.

Program musíme především nainstalovat. Typicky si na svůj počítač budeme muset nainstalovat operační systém Linux. Instalace kvantově-chemických programů může zabrat nějaký čas, ale v zásadě se nijak neliší od instalací jakýchkoliv jiných programů.

Výpočet samotný je pak již dosti jednoduchý. Musíme vytvořit vstupní soubor, ve kterém programu „řekneme“, pro jakou molekulu chceme výpočet provádět a jakým způsobem. Níže je ukázka vstupního souboru pro optimalizaci molekuly vody – v jiných programech než je ORCA vypadá vstup velmi podobně.

Vstupní souboru obsahuje minimálně dvě základní informace – molekulu, kterou má program počítat (tj. její geometrii, náboj a spin) a metodu, kterou má program použít pro řešení Schrödingerovy rovnice (u *ab initio*). U metody je potřeba také definovat bázi atomových orbitalů (např. 6-31g*).

Specifikace geometrie začíná hvězdičkou a následovanou klíčovým slovem *int*, které říká, že pro specifikaci geometrie používáme tzv. vnitřní souřadnice neboli *z*-matici. Abychom mohli napsat *z*-matici dané molekuly, stačí nám jen $3N - 6$ souřadnic (na rozdíl od $3N$ kartézských souřadnic). V *z*-matici totiž figurují jen vzdálenosti, úhly a tzv. dihedrální úhly mezi atomovými jádry. Pro molekulu vody tedy umístíme atom H do počátku soustavy souřadné (první řádek), atom O umístíme od prvního atomu H do vzdálenosti 1,08 Å (druhý řádek) a druhý atom H do vzdálenosti 1,08 Å od atomu O (třetí řádek). Atomy H–O–H svírají úhel 107,5° (třetí řádek).

Na prvním řádku je kromě specifikace typu souřadnic i specifikace náboje (0) a spinového stavu molekuly. Ten se zadává pomocí tzv. spinové multiplicity, definované jako $2S + 1$, kde S je celkový spin molekuly. Většina slušně vychovaných molekul má všechny elektrony spárované, a tedy nulový spin a multiplicitu rovnu jedné. Říkáme, že molekula je v singletním stavu. Stav s jedním nepárovým elektronem nazýváme dubletním, se dvěma tripletním atd.

```
# Komentare zacinaji znakem "hash"
# klicova slova zacinaji vykricnikem
! B3LYP 6-31g* OPT
*int 0 1
H 0 0 0 0.0000 0.000 0.000
O 1 0 0 1.0800 0.000 0.000
H 2 1 0 1.0800 107.5 0.000
*
```

Ve výstupním souboru můžeme vidět informace o programu a vstupní parametry načtené ze vstupního souboru. První zajímavější informace se týká počtu atomových bázevých funkcí

BASIS SET STATISTICS AND STARTUP INFO		
# of primitive gaussian shells	...	23
# of primitive gaussian functions	...	35
# of contracted shells	...	10
# of contracted basis functions	...	18
Highest angular momentum	...	2

Potom začíná procedura SCF (poslední dva sloupce byly pro přehlednost vynechány)

SCF ITERATIONS

ITER	Energy	Delta-E	Max-DP	RMS-DP
*** Starting incremental Fock matrix formation ***				
0	-76.25642316	0.0000000000	0.092042	0.012530
1	-76.30449906	-0.0480758981	0.053466	0.007279
2	-76.31927891	-0.0147798500	0.058413	0.008306
3	-76.34570695	-0.0264280435	0.031411	0.004611
4	-76.35110227	-0.0053953151	0.005479	0.001026
5	-76.35126152	-0.0001592477	0.001178	0.001178
6	-76.35127151	-0.0000099883	0.000510	0.001318
7	-76.35127234	-0.0000008294	0.000392	0.000280
8	-76.35127273	-0.0000003861	0.000185	0.000216
9	-76.35127285	-0.0000001193	0.000015	0.000031
10	-76.35127285	-0.0000000014	0.000004	0.000002
**** Energy Check signals convergence ****				

* SUCCESS *				
* SCF CONVERGED AFTER 11 CYCLES *				

V druhém sloupci vidíme, jak se v jednotlivých SCF iteracích mění elektronová energie a jak postupně konverguje k přesné hodnotě (pro danou metodu a bázi). Když už se vlnová funkce a energie mění méně než je daná prahová hodnota (*threshold*), program přestane iterovat a prohlásí energii za zkonvergovanou.

Dále následuje optimalizace geometrie molekuly, tj. úprava vazebných délek a úhlů tak, aby celková energie byla minimální. Během výpočtu se mění geometrie molekuly ve směru nejbližšího minima na hyperploše potenciální energie. Program tak musí nejdříve vypočítat gradient energie

CARTESIAN GRADIENT

1	H	:	-0.073825908	-0.010636718	0.000000000
2	O	:	0.041366201	-0.056679008	-0.000000000
3	H	:	0.032459707	0.067315726	0.000000000

Potom provede malou změnu souřadnic a vypočítá novou energii. Pokud jsou změny v energii malé oproti předchozí hodnotě, tj. byla splněna konvergenční kritéria, program ukončí optimalizaci souřadnic.

----- Geometry convergence -----			
Item	value	Tolerance	Converged
Energy change	-0.0000001424	0.0000050000	YES
RMS gradient	0.0000501219	0.0001000000	YES

MAX gradient	0.0000773499	0.0003000000	YES
RMS step	0.0002749024	0.0020000000	YES
MAX step	0.0004628489	0.0040000000	YES

Výsledkem je pak optimalizovaná geometrie

```

-----
INTERNAL COORDINATES (ANGSTROM)
-----
H  0  0  0  0.000000000000  0.000000000  0.000000000
O  1  0  0  0.969074673991  0.000000000  0.000000000
H  2  1  0  0.968889198999  103.86899653  0.000000000

```

s nejnižší energií, kterou najdeme na řádce

```

-----
FINAL SINGLE POINT ENERGY      -76.369873826735
-----

```

Po dokončení SCF procedury program ještě spočítá dipólový moment a provede Mullikenovu analýzu, tj. vypočítá parciální náboje na atomech.

```

-----
MULLIKEN ATOMIC CHARGES
-----
  0 H :    0.395715
  1 O :   -0.791606
  2 H :    0.395891
Sum of atomic charges:   -0.0000000

```

Program provedl také tzv. Mayerovu a Löwdinovu populační analýzu, které jsou podobné Mullikenově populační analýze. Mayerova populační analýza nám navíc poskytne odhad řádu vazby

```

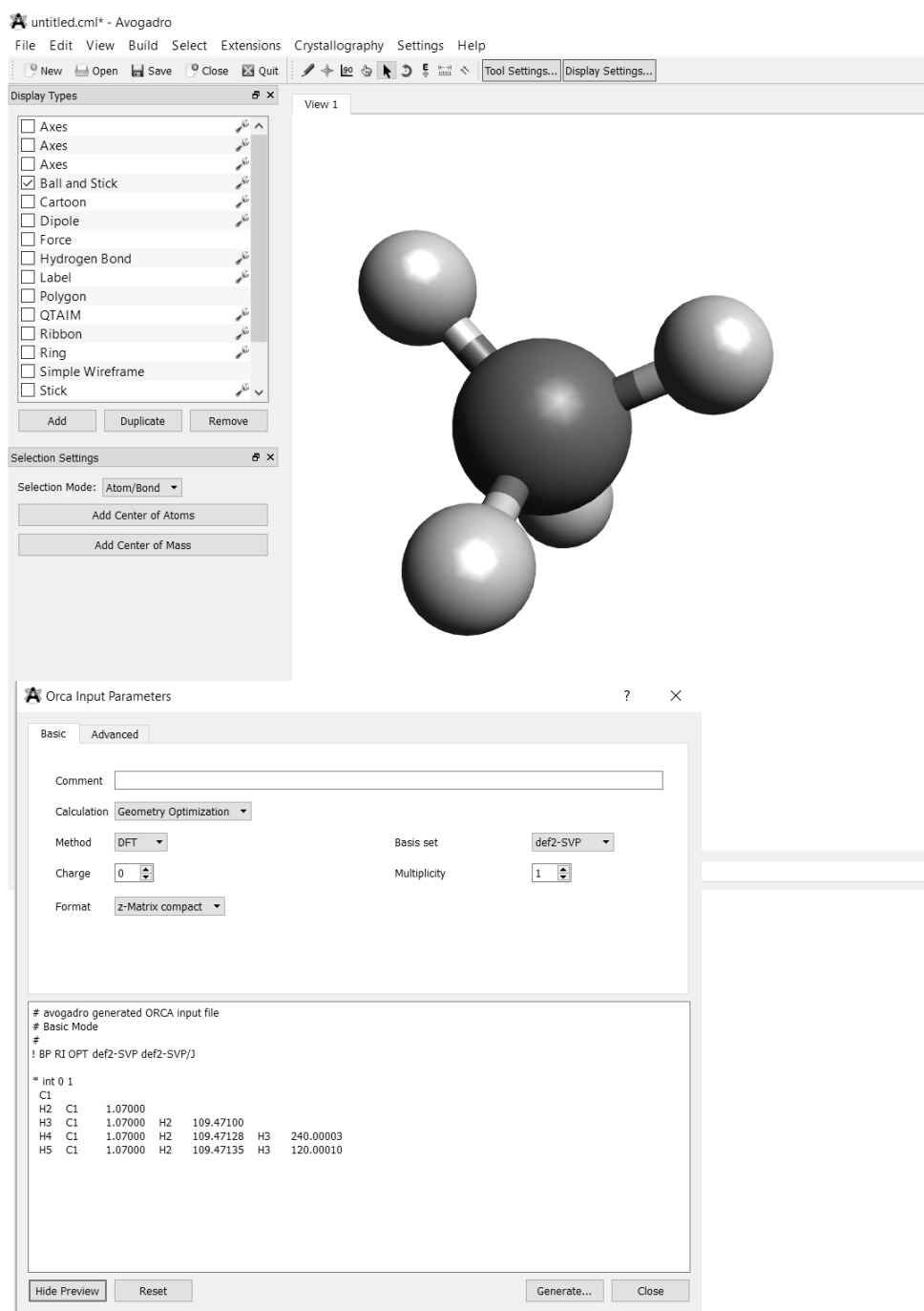
Mayer bond orders larger than 0.1
B(  0-H ,  1-O ) :    0.8092 B(  1-O ,  2-H ) :    0.8087

```

Z těchto řádků vidíme, že molekula vody má dvě vazby s řádem vazby, který stojí za řeč. Obě vazby jsou přibližně prvního řádu, což nás u vody nepřekvapuje.

Abychom se přesvědčili, že jsme opravdu našli minimum a ne sedlový bod, je třeba provést výpočet frekvencí, k čemuž se používá klíčové slovo ANFREQ.

Stavba molekul pomocí kartézských souřadnic, případně pomocí vnitřních souřadnic (jako je z-matice) je poněkud únavná. Většinou proto používáme některý z nástrojů pro stavbu a vizualizaci molekul, například Molden nebo Avogadro. Oba programy se ovládají velmi intuitivně, program Avogadro umí navíc přímo vytvořit vstup pro program ORCA.



Obrázek 83: Molekula methanu nakreslená v programu Avogadro. V programu lze v záložce *Extensions* přímo vytvořit vstup pro program ORCA

Pro rychlé uvedení do základů kvantové chemie z praktického hlediska odkazujeme na naše elektronická skripta

<https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0024844/Sy7LTE7Ny9TNTtXNLkvMK8kvS9UtT00CAA.pdf>

26.2 Co můžeme kvantově-chemickými programy vypočítat?

Chemik se musí v rámci svého výpočtu rozhodnout, jakým způsobem bude elektronovou Schrödingerovu rovnici řešit (tedy jakou použije metodu) a jakou si zvolí bázi. Snaží se přitom proplout mezi Skyllou představující kvalitu výpočtu a Charybdou představující výpočetní náročnost. Zajímavé molekuly většinou nejsou úplně malé, takže si musíme pokorně a pragmaticky zvolit některou z dosažitelných metod. Chemik typicky skončí u některé z metod založené na teorii funkcionálu hustoty a často tím neudělá chybu.

Níže se podívejme na některá data, která jsme schopni z kvantově-chemických programů vyzískat.

- **Geometrie molekul.** Najít rovnovážnou geometrii molekul patří k základním úkolům kvantové chemie. Výsledky jsou většinou přesvědčivé. Pro „normální“ molekuly, to jest pro molekuly s uzavřenými elektronovými slupkami jako jsou například uhlovodíky, bývá chyba ve vazebných vzdálenostech většinou menší než 0.02 Å. Situace ale může být méně příznivá pro molekuly s komplikovanou elektronovou strukturou, například různé meziprodukty či struktury s přechodnými kovy.
- **Ionizační energie a elektronová afinita.** Tyto veličiny se dají odhadnout z Koopmansova teorému (viz kapitola 11) v rámci Hartreeho-Fockovy metody, ale chyba je poměrně velká. Tyto veličiny můžeme ale vypočítat také přímo, jako rozdíl energií ionizované a původní molekuly. Chyba pro B3LYP funkcionál s menší bází typu 6-31+g* je typicky pro obě veličiny asi 0,3 eV (více třeba v K. E. Riley, B. T. Op't Holt, K. M. Merz, Jr., *J. Chem. Theory Comput.*, 3, 407 (2007)).
- **Disociační energie vazeb.** Disociační entalpie vazeb patří k dalším základním energetickým charakteristikám molekuly. Běžně užívané DFT metody jsou schopny vypočítat tyto veličiny s přesností lepší než 20 kJ · mol⁻¹, kompozitní metody, kombinující několik přístupů, poskytnou výsledky přesnější než 10 kJ · mol⁻¹ (Y. Feng, L. Liu, J.-T. Wang, H. Huang, Q.-X. Guo, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 43, 2005 (2003)).
- **Termochemie chemických reakcí.** V celém dosavadním textu jsme se omezovali na výpočty energií molekul pro určité geometrie. Reálné experimenty nicméně probíhají při konečné teplotě a reaktanty a produkty se tak neustále pohybují. Pro chemickou reakci nás typicky nezajímá rozdíl energií v minimech energie (to by odpovídalo experimentům při nulové teplotě), ale chceme znát změny vnitřní energie, entalpie či třeba Gibbsovy energie. Tyto údaje získáme z kvantově-chemických dat prostřednictvím metod statistické termodynamiky. Příslušné rovnice jsou ve většině kvantově-chemických programů zabudovány. Touhou teoretických chemiků je dosáhnout „chemické přesnosti“, tj. přesnosti vůči experimentu menší než 1 kcal · mol⁻¹. Běžně používané DFT metody mají přesnost o něco horší, například pro pericyklické reakce byla zjištěna chyba metody B3LYP/6-31g* asi 2,4 kcal · mol⁻¹ (D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A*, 109, 9452 (2005)).
- **Aktivační energie.** Kvantová chemie prostřednictvím teorie tranzitního stavu promlouvá nejen k termodynamice, ale také ke kinetice. Výpočet aktivačních energií je často zatížen značnou chybou, neboť tranzitní stavy představují struktury, ve kterých se stará vazba trhá a nová vzniká. Přesnost například pro výše zmíněné

pericyklické reakce byla u metody B3LYP/6-31g* asi $1,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A*, 109, 9452 (2005)). To nevypadá jako špatná hodnota, nicméně reakční rychlost na aktivační energii závisí exponenciálně a relativně malá chyba ve vypočítané aktivační energii se silně projeví.

- **Elektrické vlastnosti molekul.** Kvalita vypočítané vlnové funkce, resp. elektronové hustoty, je dobře patrná při výpočtu dipólového momentu molekuly. Typická přesnost hybridních funkcionalů pro tuto veličinu je asi 10 % (D. Hait, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.*, 14, 1969 (2018)). Podobná přesnost je zaznamenána také například u polarizovatelnosti molekul (D. Hait, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 19800 (2018)).
- **Vibrační vlnočty, IR a Ramanova spektra.** Frekvence vibračních přechodů, resp. vibrační vlnočty získáváme v kvantové chemii většinou v rámci aproximace harmonického oscilátoru – zahrnutí anharmonických efektů je sice možné, ale výpočetně je to dosti náročné. Typicky přitom získáváme frekvence, které jsou o něco vyšší nežli frekvence experimentálně změřené. Ukazuje se, že relativní chyba závisí na použité kvantové chemické metodě. Tak například pro kombinaci funkcionalu B3LYP s bází 6-31g* se doporučuje použít korekční faktor 0,960 (korekční faktory pro různé metody naleznete třeba na <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>). Jestliže tak třeba pro formaldehyd vypočítáme vibrační vlnočty C=O vazby 1849 cm^{-1} , získáme po korekci odhad jako 1775 cm^{-1} , což je blízko experimentální hodnotě okolo 1750 cm^{-1} .
- **Excitační energie a elektronová spektra.** Výpočet excitačních energií patří k náročnějším úkolům kvantové teorie molekul – je totiž třeba vypočítat energie nejen základního, ale i excitovaných stavů. Praktikující chemik se většinou uchyluje k metodám založeným na časově-závislé teorii funkcionalu hustoty (TDDFT). Přesnost výpočtů pak silně závisí na použitém funkcionalu, pro organické molekuly se například ukazuje, že je vhodné použít hybridní funkcionaly s větším podílem HF výměnné energie či tzv. *long-range corrected* funkcionaly. Typická chyba pro „rozumné“ molekuly a dobře vybraný funkcional je 0,2–0,3 eV, viz třeba rozsáhlá studie D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 5, 2420 (2009).
- **NMR posuny.** Nukleární magnetická rezonance představuje dnes asi základní techniku strukturní analýzy a chemik může být postaven před úkol predikovat posun v NMR spektru pro určitou strukturu. Ve výpočtech je třeba jisté obezřetnosti, neboť hodnota posunu závisí na hodnotě vlnové funkce na atomových jádrech – většina bází je ale konstruována tak, aby kvalitně popisovala spíše oblast vazby.
- **Solvatační energie iontů, disociační konstanty kyselin, redoxní potenciály.** Tato oblast by se dala nazvat výpočetní elektrochemií. Schopnost předpovídat elektrochemické parametry je lákavá, často jde o obtížně měřitelné veličiny. Kvalita výpočtu zde ale silně závisí na schopnosti správně popsat solvataci. Většinou se využívá některého z vhodně zvolených termodynamických cyklů a pomáháme si

některými empirickými daty, například solvatační energií protonu. Vypočtená data mají typicky chybu kolem 0,2 V, pK_a vypočítáme s přesností asi tak na 2 jednotky. Více lze naléznou např. v A. V. Marenich, J. Ho, M. L. Coote, Ch. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15068 (2014).

- **Šířka zakázaného pásu.** Šířka zakázaného pásu patří k základním informacím charakterizující pevné látky. Při využití DFT technik se často setkáváme s mohutným podceněním šířky zakázaného pásu a při výpočtech je třeba jistá opatrnost.

Mohli bychom ale pokračovat stále dále, jakákoliv měřitelná veličina u molekuly je dosažitelná v principu i pro výpočet. Je tedy možné simulovat prakticky libovolnou spektroskopii a získat nejružnější strukturní i energetické charakteristiky molekuly. Neváhejte a začněte to zkoušet!

27 Co číst dále?

Předložený text není ucelenou učebnicí kvantové teorie molekul, nýbrž spíše sebranými poznámkami k přednáškám. Jednotlivé kapitoly a obsah docela dobře odpovídají látce na přednáškách probírané, jde ale pořád pouze o fragmenty. I přes veškerou snahu může být navíc výklad veden způsobem málo srozumitelným. Čtenáři proto naléhavě doporučujeme souběžné studium z dalších pramenů. Níže podáváme stručný komentovaný přehled dostupné literatury.

Základy kvantové teorie v chemii

Studium kvantové chemie, tedy aplikace kvantové teorie na chemické otázky, vyžaduje alespoň rámcovou znalost kvantové teorie jako takové. V této části proto zmíníme některé z publikací, které čtenáři pomohou se v základních principech kvantové teorie zorientovat.

- David O. Hayward, *Quantum Mechanics for Chemists* RSC, 2002. Tento rozsahem nevelký text lze doporučit jako první text ke studiu kvantové teorie. Je psát čtivým, srozumitelným jazykem a studentovi-začátečníkovi bude výtečným pomocníkem.
- Peter Atkins, Julio de Paula, *Fyzikální chemie* VŠCHT Praha, 2013. Kvantová chemie je běžnou součástí základních (tj. bakalářských) kurzů fyzikální chemie. Proto nás nepřekvapí, že asi třetina této nejznámější učebnice fyzikální chemie je věnována právě kvantové chemii. Významná část našeho kurzu je právě v Atkinsově učebnici pokryta.
- Thomas Engel, *Quantum Chemistry and Spectroscopy* Prentice Hall, 2010. Engelův text je součástí učebnice fyzikální chemie, vyšel ovšem i v samostatném svazku. Jde opět o úvodní kurz. Část věnovaná kvantové teorii se autorovi mimořádně povedla, kniha je velmi pěkně zpracována i po grafické stránce.

Doplňující a rozšiřující literatura

Mnohé rozšiřující informace nalezne čtenář v učebnicích Atkinse a Engela, o kterých byla řeč výše. V této části okomentujeme pokročilejší texty zaměřené na kvantovou chemii.

- Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* Dover, 1996. Dnes již klasické dílo, které v sevřené podobě popisuje pokročilé metody kvantové chemie. Kniha se dobře čte a doverská edice je také finančně dosažitelná. Z dnešního pohledu možná zarazí nepřítomnost teorie funkcionalu hustoty.
- Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* Pearson/Prentice Hall, 2014. Poctivá učebnice kvantové chemie s řadou příkladů. Rozsahem dosti dobře odpovídá přednáškám z kvantové chemie.
- Peter W. Atkins, Ronald S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* Oxford University Press, 2010. Tato učebnice navazuje na Atkinsův základní kurz fyzikální chemie. Kromě kvantové chemie se čtenář seznámí i s jinými aspekty molekulární kvantové teorie, kupříkladu s teoretickou spektroskopií.

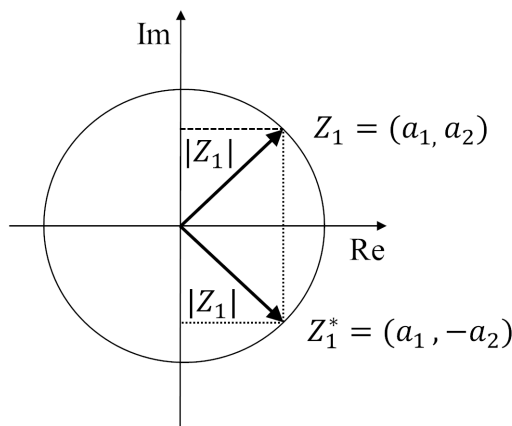
- John P. Lowe, Kirk A. Peterson, *Quantum Chemistry* Elsevier, 2006. Zajímavá učebnice, vhodná zejména pro ty ze čtenářů, kteří si rádi probírané koncepty sami vyzkouší. Autor se hojně věnuje Hückelově teorii, se kterou dokáže překvapivě mnoho.
- Jean-Pierre Launay, Michel Verdaguer, *Electrons in Molecules. From Basic Principle to Molecular Electronics* Oxford University Press, 2014. Kvantová chemie v moderním kontextu vědy o materiálech.
- Rudolf Polák a Rudolf Zahradník, *Kvantová chemie. Základy teorie a aplikace* SNTL, 1985. Klasické česky psané dílo, které se i po letech dobře čte, mimo jiné i díky svižnému slohu.
- Jiří Fišer, *Úvod do kvantové chemie*. Academia, 1983. Kniha vhodná zejména pro ty ze čtenářů, kteří by se rádi seznámili s metodami lineární algebry v kvantové chemii.
- Lubomír Skála, *Kvantová teorie molekul* Univerzita Karlova, 1995. Rozsahem nevelká skriptá obsahují detailní a srozumitelný popis základních kvantově-chemických přístupů.
- Andrew Cooksy, *Physical Chemistry: Quantum Chemistry and Molecular Interactions* Pearson, 2014. Učebnice pro základní kurz fyzikální chemie, napsaná čtivým, moderním způsobem.

28 Dodatky

28.1 Komplexní čísla

Jako komplexní číslo Z označujeme uspořádanou dvojici reálných čísel a_1 a a_2 . Komplexní číslo $Z = (a_1, a_2)$ nejčastěji zapisujeme ve tvaru $Z = a_1 + ia_2$, kde i je imaginární jednotka, pro kterou platí $i^2 = -1$. Číslo a_1 je reálná část komplexního čísla Z , kterou značíme $\mathbf{Re} Z$. Číslo a_2 je imaginární část komplexního čísla Z , kterou značíme $\mathbf{Im} Z$. Z definice si můžeme všimnout, že když je imaginární část nulová, získáme reálné číslo. Naopak když je reálná část nulová, hovoříme o čísle ryze imaginárním.

Komplexní čísla můžeme zobrazit jako body v rovině, kde kartézskou osu x označujeme jako osu reálných čísel $\mathbf{Re}$ a kartézskou osu y označujeme jako osu ryze imaginárních čísel $\mathbf{Im}$ (viz obrázek 84).



Obrázek 84: Znáznornění komplexní roviny s vyznačením komplexních čísel. V obrázku jsou ukázány pojmy komplexní sdružení a absolutní hodnota (modul) komplexního čísla

Když chceme zjistit, zda je nějaké reálné číslo větší než jiné, podíváme se, kde leží na číselné ose. U komplexních čísel je toto porovnávání o něco složitější. Pro porovnávání komplexních čísel je možné zavést absolutní hodnotu komplexního čísla (modul) vztahem

$$|Z| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2} \quad (28.1)$$

Absolutní hodnota komplexního čísla je reálné nezáporné číslo a platí, že $|Z| = 0$ právě tehdy, když $Z = 0$. Komplexní čísla, která mají stejnou absolutní hodnotu, leží na kružnici o poloměru $r = |Z|$ s počátkem ve středu souřadného systému (v obrázku 84 vyznačena červeně).

Pro komplexní čísla definujeme stejně jako pro čísla reálná tyto operace – sčítání, odčítání, násobení a dělení. Všechny operace zde pro úplnost shrneme. Mějme dvě komplexní čísla $Z_1 = a_1 + ia_2$ a $Z_2 = b_1 + ib_2$,

- Při sčítání (odčítání) sčítáme (odčítáme) zvlášť reálnou část a zvlášť imaginární část komplexních čísel

$$Z_1 \pm Z_2 = (a_1 + ia_2) \pm (b_1 + ib_2) = (a_1 \pm b_1) + i(a_2 \pm b_2) \quad (28.2)$$

- Komplexní čísla násobíme stejně jako dvojčleny. Nesmíme ale zapomenout, že platí vztah $i^2 = -1$,

$$Z_1 \cdot Z_2 = (a_1 + ia_2) \cdot (b_1 + ib_2) = (a_1b_1 - a_2b_2) + i(a_1b_2 + a_2b_1) \quad (28.3)$$

- Dělíme tak, že podíl nejprve rozšíříme vhodnou jedničkou (konkrétně číslem komplexně sdruženým k číslu Z_2 , viz dále), abychom ve jmenovateli dostali reálné číslo. I v oboru komplexních čísel platí, že $b_1 \neq 0$ nebo $b_2 \neq 0$, jinak podíl není definován,

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{a_1 + ia_2}{b_1 + ib_2} = \frac{a_1 + ia_2}{b_1 + ib_2} \cdot \frac{b_1 - ib_2}{b_1 - ib_2} = \frac{(a_1b_1 + a_2b_2) + i(a_2b_1 - a_1b_2)}{b_1^2 + b_2^2} \quad (28.4)$$

Příklad 27

Zadání: Najděte podíl čísel $Z_1 = 5 + 4i$ a $Z_2 = 1 + 3i$.

Řešení:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{5 + 4i}{1 + 3i} = \frac{5 + 4i}{1 + 3i} \cdot \frac{1 - 3i}{1 - 3i} = \frac{(5 + 4 \cdot 3) + i(-5 \cdot 3 + 4 \cdot 1)}{1 + 3^2} = \frac{17 - 11i}{10} = \frac{17}{10} - \frac{11}{10}i$$

Při počítání s komplexními čísly se často setkáme s číslem komplexně sdruženým ke komplexnímu číslu Z

$$Z^* = (a_1 + ia_2)^* = a_1 - ia_2 \quad (28.5)$$

Komplexně sdružené číslo Z^* je osově souměrné ke komplexnímu číslu Z podle osy reálných čísel. Na obrázku 84 je komplexně sdruženo číslo Z_1 . Vynásobíme-li komplexní číslo s číslem k němu komplexně sdruženým, dostaneme kvadrát absolutní hodnoty komplexního čísla, protože

$$Z \cdot Z^* = (a_1, a_2) \cdot (a_1, a_2)^* = (a_1, a_2) \cdot (a_1, -a_2) = (a_1^2 + a_2^2, a_1a_2 - a_1a_2) = (a_1^2 + a_2^2, 0) = |Z|^2$$

$$\boxed{Z^* \cdot Z = |Z|^2} \quad (28.6)$$

Pro sčítání a násobení komplexních čísel platí asociativní, komutativní a distributivní zákon podobně jako u čísel reálných. Pro komplexně sdružená čísla byste si snadno odvodili následující vztahy

$$(Z_1 + Z_2)^* = Z_1^* + Z_2^*, \quad (Z_1 Z_2)^* = Z_1^* \cdot Z_2^*, \quad \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^* = \frac{Z_1^*}{Z_2^*} \quad (28.7)$$

Pro řadu výpočetních aplikací je výhodné komplexní číslo Z zapsat v tzv. goniometrickém tvaru. Ten odvodíme tak, že v komplexní rovině zobrazíme komplexní číslo Z a uděláme pravoúhlé průměty absolutní hodnoty komplexního čísla $|Z|$ do reálné **Re** a imaginární **Im** osy. Označíme-li orientovaný úhel, který svírá průvodič absolutní hodnoty s osou reálných čísel, jako θ (viz obrázek 85), vidíme, že

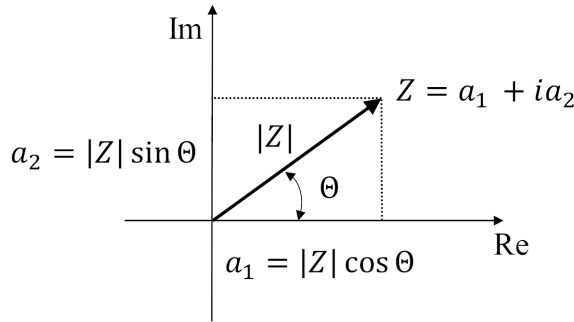
$$a_1 = |Z| \cos \theta, \quad a_2 = |Z| \sin \theta \quad (28.8)$$

Dosadíme-li průměty a_1 a a_2 z rovnice 28.8 do algebraického tvaru komplexního čísla $Z = a_1 + ia_2$, pak po drobných úpravách odvodíme goniometrický tvar komplexního čísla

$$\begin{aligned} Z &= a_1 + ia_2 = |Z| \cos \theta + i(|Z| \sin \theta) \\ Z &= |Z|(\cos \theta + i \sin \theta) \end{aligned} \quad (28.9)$$

Pro úhel θ poté platí (připomeňte si funkce tangens a arkus tangens)

$$\theta = \arctan \left(\frac{a_2}{a_1} \right) \quad (28.10)$$



Obrázek 85: K odvození zápisu komplexního čísla v goniometrickém tvaru

V kvantové mechanice se nám bude často hodit tzv. Eulerův vzorec

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (28.11)$$

jejíž odvození ukazujeme v následujícím boxu. Eulerova identita umožňuje komplexní číslo Z zapsat v tzv. exponenciálním tvaru, který odvodíme tak, že vyjdeme z goniometrického tvaru komplexního čísla 28.9, do kterého dosadíme Eulerovu identitu 28.11

$$Z = |Z|e^{i\theta} \quad (28.12)$$

Exponenciální tvar komplexního čísla je obzvlášť šikovný při násobení a dělení komplexních čísel. Pro násobení komplexních čísel $Z_1 = |Z_1|e^{i\theta}$ a $Z_2 = |Z_2|e^{i\phi}$ v exponenciálním tvaru dostaneme

$$Z_1 Z_2 = |Z_1| \cdot |Z_2| e^{i(\theta+\phi)} \quad (28.13)$$

Povšimněte si, že z tohoto vztahu je možné jednoduše odvodit rovnici 28.7 pro násobení komplexně sdružených čísel $(Z_1 \cdot Z_2)^*$. Podobně pro dělení komplexních čísel Z_1 a Z_2 dostaneme

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{|Z_1|}{|Z_2|} e^{i(\theta-\phi)} \quad (28.14)$$

Zapíšeme-li komplexní číslo v exponenciálním tvaru, je intuitivní definovat mocninu komplexního čísla Z . Pro počítání s mocninami platí, že

$$Z^n = |Z|^n e^{in\theta} \quad (28.15)$$

což je hledaná n -tá mocnina komplexního čísla Z . Dosazením Eulerova vzorce 28.11 do rovnice 28.15 můžeme odvodit známou Moivreovu větu

$$(e^{i\theta})^n = e^{in\theta}, \quad \text{tj.} \quad (\cos \theta + i \sin \theta)^n = \cos(n\theta) + i \sin(n\theta) \quad (28.16)$$

s jejíž pomocí si čtenář může odvodit třeba výraz pro sinus či kosinus dvojnásobku úhlu.

28.1.1 Odvození Eulerova vzorce

Nejprve si připomeňme Taylorův rozvoj funkce e^x okolo bodu $x_0 = 0$. Hledaná Taylorova řada je

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (28.17)$$

Pro další použití v odvození si ještě připomeneme Taylorovy rozvoje funkcí $\sin x$ a $\cos x$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}, \quad \cos x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad (28.18)$$

Čistě formální záměnou $x = i\theta$ ve vztahu 28.17 dostaneme po rozepsání Taylorovu řadu ve tvaru

$$e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!} - \dots \quad (28.19)$$

Přeuspořádáním řady 28.19 a využitím vztahů 28.18 dostaneme

$$e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!} - \dots = \underbrace{\left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \dots\right)}_{\cos \theta} + i \underbrace{\left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \dots\right)}_{\sin \theta}$$

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (28.20)$$

což je Eulerův vzorec, kterou jsme chtěli odvodit.

28.2 Prostory funkcí

Matematické objekty jako funkce nebo operátory jsou definovány na určitém prostoru $\mathcal{V}$. Prostor je v matematice pojímán jako množina prvků, s kterými je možné provádět jisté operace. Ze základního kurzu matematiky znáte lineární vektorový prostor $\mathcal{V}$ s dvěma operacemi, sčítáním $+$ a násobením číslem $\cdot$, kde prvky prostoru jsou vektory, neboli uspořádané N -tice čísel. Prostory funkcí analogicky představují množinu funkcí s určitými vlastnostmi.

Začneme tím, že si zopakujeme některé pojmy používané u vektorového prostoru $\mathcal{R}^3$. Důležitým pojmem je tzv. báze prostoru $\mathbf{e}_i$ (vektory v těchto skriptech značíme tučným písmem), která má tu vlastnost, že jakýkoliv prvek prostoru $\mathbf{u}$ můžeme vyjádřit pomocí lineární kombinace prvků báze

$$\mathbf{u} = \sum_i u_i \mathbf{e}_i \quad (28.21)$$

V prostoru $\mathcal{R}^3$ můžeme mít např. bázi kartézských os, tedy $\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)$, $\mathbf{e}_2 = (0, 1, 0)$ a $\mathbf{e}_3 = (0, 0, 1)$. Vektor polohy pak můžeme vyjádřit jako

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3 \quad (28.22)$$

Dalším důležitým pojmem je skalární součin mezi dvěma prvky prostoru $\mathbf{u}$ a $\mathbf{v}$, pro který v našem případě platí

$$\langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle = \sum_i u_i^* v_i \quad (28.23)$$

kde zvolená symbolika pro skalární součin má své opodstatnění, jak uvidíme později. Všimněte si, že skalární součin nám ze dvou vektorů udělá reálné (obecně komplexní) číslo.

Pomocí skalárního součinu pak můžeme definovat některé další vlastnosti. Například pro velikost (normu) vektoru platí

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\langle \mathbf{a} | \mathbf{a} \rangle} \quad (28.24)$$

Pomocí skalárního součinu také určujeme kolmost dvou vektorů. Dva vektory jsou kolmé neboli **ortogonální**, pokud je jejich skalární součin nulový. Pokud jsou všechny prvky báze prostoru vzájemně ortogonální, mluvíme o ortogonální bázi. Pokud je navíc velikost každého vektoru báze rovna jedné, hovoříme o **ortonormální bázi**. Vyzkoušejte si, že výše uvedená báze kartézských souřadnic je ortonormální!

Na tomto místě je vhodné si zavést užitečný symbol δ_{ij} , což je tzv. Kroneckerovo delta, pro kterou platí, že je rovna 1, pokud $i = j$ a naopak je rovna 0 když $i \neq j$. Podmínku ortonormality báze pak můžeme zapsat jako

$$\langle \mathbf{e}_i | \mathbf{e}_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \forall i, j \quad (28.25)$$

V případě ortonormální báze je velmi snadné určit koeficienty rozvoje daného vektoru do báze 28.21, neboť platí

$$\langle \mathbf{e}_i | \mathbf{u} \rangle = \sum_j \langle \mathbf{e}_i | \mathbf{u}_j \mathbf{e}_j \rangle = \sum_j u_j \langle \mathbf{e}_i | \mathbf{e}_j \rangle = u_j \quad (28.26)$$

Vidíme tedy, že rozvojový koeficient u_i získáme skalárním součinem s $\mathbf{e}_i$. Opět si zkuste, že daný vztah funguje pro kartézskou bázi.

Pojďme nyní naše předchozí úvahy zobecnit pro prostor funkcí. Prostor funkcí je prostor prvků, kterými jsou funkce mající jisté vlastnosti. V analogii s vektorovými prostory i zde existuje úplný soubor funkcí (báze), do kterého můžeme rozložit libovolnou funkci prostoru

$$f = \sum_i c_i \varphi_i \quad (28.27)$$

kde funkce φ_i jsou bazové funkce a c_i jsou rozvojové koeficienty. Příkladem úplného souboru funkcí je například soubor polynomů $x, x^2, x^3, \dots, x^n$, pomocí něhož můžeme vyjádřit libovolnou (diferencovatelnou) funkci ve formě známého McLaurinova rozvoje.

V kvantové mechanice nás zajímá především prostor kvadraticky integrovatelných funkcí L_2 (většinou na intervalu $\langle -\infty, \infty \rangle$), pro jehož prvky platí

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty \quad (28.28)$$

a dále je na tomto prostoru definován skalární součin dvou funkcí

$$\langle f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) g(x) dx \quad (28.29)$$

Pro tento skalární součin platí všechny vlastnosti běžného skalárního součinu. Pro ortonormální báze navíc v analogii s rovnicí 28.26 platí

$$c_i = \langle \varphi_i | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) f(x) dx \quad (28.30)$$

28.3 Schrödingerova rovnice pro volnou částici

Nejjednodušší případ časově-nezávislé Schrödingerovy rovnice

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\psi = \hat{H}\psi = E\psi \quad (28.31)$$

představuje volná částice, tj. částice, na kterou nepůsobí žádná vnější síla ($V = 0$). Na řešení Schrödingerovy rovnice pro volnou částici 28.31 nejsou kladeny žádné okrajové podmínky. Absence okrajových podmínek vede k tomu, že energie a hybnost částice nejsou kvantovány.

Proč by takový systém měl chemika zajímat? Volná částice je představována například elektronem, který vytvoříme při ionizaci v rámci fotoelektronové spektroskopie. Pokud chceme spočítat intenzitu tohoto přechodu, musíme něco vědět o stavu dané částice.

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že částice se může pohybovat pouze v jednom rozměru. Rovnice 28.31 pak přejde do tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (28.32)$$

kde jsme využili předpoklad, že částice je volná, tj. $V = 0$. Rovnici 28.32 dále upravíme do tvaru

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = 0 \quad (28.33)$$

Protože celková energie volné částice je rovná kinetické energii částice $T = \frac{p^2}{2m}$, můžeme pro celkovou energii volné částice psát $E \geq 0$. Vzhledem k této nerovnosti můžeme zavést substituci

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \quad (28.34)$$

kde $k \geq 0$ je reálné číslo, obvykle označované jako vlnové číslo. S využitím substituce 28.34 přejde rovnice 28.33 na tvar

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2\right)\psi(x) = 0 \quad (28.35)$$

což je obyčejná diferenciální rovnice s konstantními koeficienty.

Rovnice tohoto typu řešíme metodou charakteristického polynomu. V tomto případě je příslušný charakteristický polynom

$$\lambda^2 + k^2 = 0 \quad (28.36)$$

Řešením dostaneme kořeny

$$\lambda_{1,2} = \pm ik \quad (28.37)$$

Podle předpokladu o řešení můžeme zapsat homogenní řešení rovnice 28.35 ve tvaru

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} \quad (28.38)$$

Působením operátoru hybnosti $\hat{p}$ na vlnovou funkci 28.38 dostaneme

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\frac{d\psi(x)}{dx} = \pm\hbar k\psi(x) \quad (28.39)$$

Z rovnosti 28.39 vyplývají vlastní hodnoty hybnosti volné částice ve tvaru

$$p = \pm \hbar k \quad (28.40)$$

Vlnovou funkci volné částice proto můžeme zapsat jako

$$\psi(x) = e^{-\frac{px}{i\hbar}} \quad (28.41)$$

Vyjádříme-li celkovou energii částice pomocí hybnosti p , dostaneme výraz pro energii ve tvaru

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (28.42)$$

Vidíme, že ani hybnost ani energie volné částice nejsou kvantovány.

28.4 Vlastní čísla momentu hybnosti pomocí operátorové techniky

Zapišme si vlastní problémy operátorů čtverce velikosti momentu hybnosti a projekce momentu hybnosti do osy z

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \lambda_l Y_l^m \quad (28.43)$$

a

$$\hat{L}_z Y_l^m = m Y_l^m \quad (28.44)$$

kde Y_l^m je vlastní funkce operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$. Abychom si při odvození usnadnili zápis vztahů, předpokládáme, že pracujeme v takové soustavě jednotek, kde můžeme položit $\hbar = 1$.

Naším cílem je odvodit výrazy pro vlastní čísla λ_l a m . Zavedme nový operátor $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2$, který vznikne přepsáním operátoru kvadrátu momentu hybnosti 5.39. Pak s využitím vztahů 28.43 a 28.44 dostaneme

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_l^m = (\lambda_l - m^2) Y_l^m \quad (28.45)$$

Protože vlastní čísla hermitovského operátoru jsou reálná (viz kapitola 2) a protože druhá mocnina reálného čísla je číslo větší nebo rovno nule, můžeme ze vztahu 28.45 vyvodit, že možné hodnoty m jsou shora i zdola omezené, protože m^2 nemůže být větší než λ_l . Proto existuje minimální a maximální hodnota m , které po řadě označíme jako $m_{\min}$ a $m_{\max}$.

Dále si definujeme tzv. posuvné operátory

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{a} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (28.46)$$

S pomocí rovnic 5.42 a 5.45 odvodíme komutační vztahy pro posuvné operátory

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm \hat{L}_\pm \quad (28.47)$$

Necháme-li působit operátor $\hat{L}_\pm$ na stav Y_l^m , dostaneme

$$\hat{L}^2 \hat{L}_\pm Y_l^m \stackrel{a}{=} \hat{L}_\pm \hat{L}^2 Y_l^m = \lambda_l \hat{L}_\pm Y_l^m \quad (28.48)$$

a

$$\hat{L}_z \hat{L}_\pm Y_l^m \stackrel{b}{=} (\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hat{L}_\pm) Y_l^m \stackrel{c}{=} (m \pm 1) \hat{L}_\pm Y_l^m \quad (28.49)$$

Úprava a vyplývá přímo z komutátoru 28.47. Úprava b vyplývá také z komutátoru 28.47, ale již není tak přímočará. Komutátor je potřeba si rozepsat

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \hat{L}_z \hat{L}_\pm - \hat{L}_\pm \hat{L}_z = \pm \hat{L}_\pm \quad (28.50)$$

Šikovným přeuspořádáním komutátoru 28.50 dostaneme úpravu b . Úpravu c pro přehlednost rozepíšeme

$$(\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hat{L}_\pm) Y_l^m = (\hat{L}_\pm \hat{L}_z) Y_l^m \pm \hat{L}_\pm Y_l^m = m \hat{L}_\pm Y_l^m \pm \hat{L}_\pm Y_l^m = (m \pm 1) \hat{L}_\pm Y_l^m \quad (28.51)$$

Z výrazu 28.48 plyne, že $\hat{L}_\pm Y_l^m$ je vlastní funkcí operátoru $\hat{L}^2$ s vlastním číslem λ_l . Ze vztahu 28.49 obdobně dostaneme, že $\hat{L}_\pm Y_l^m$ je vlastní funkcí operátoru $\hat{L}_z$ s vlastním číslem $m \pm 1$. Schopnost operátorů $\hat{L}_\pm$ měnit hodnotu m o ± 1 jim dala jejich jméno – posuvné.

Protože hodnota m je ohraničená mezi $m_{\min}$ a $m_{\max}$ je rozumné předpokládat, že

$$\hat{L}_+ Y_l^{m_{\max}} = 0 \quad (28.52)$$

a

$$\hat{L}_- Y_l^{m_{\min}} = 0 \quad (28.53)$$

protože ani v jednom případě není možné se posunout na vyšší/nížší hodnotu m než je maximální/minimální hodnota. Z rovnic 28.52 a 28.53 se můžeme vhodnou úpravou (rovnice vždy zleva vynásobíme druhým posuvným operátorem a využijeme identity $\hat{L}_\mp \hat{L}_\pm = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z \pm 1)$) dostat k rovnicím

$$\lambda_l - m_{\max}(m_{\max} + 1) = 0 \quad \text{a} \quad \lambda_l - m_{\min}(m_{\min} - 1) = 0 \quad (28.54)$$

Jejich spojením dostaneme rovnici

$$m_{\max}^2 - m_{\min}^2 + m_{\max} + m_{\min} = 0 \quad (28.55)$$

Rovnici řešíme jako kvadratickou rovnici pro neznámou $m_{\max}$.

Výsledkem je $m_{\max} = \{-m_{\min}; -1 + m_{\min}\}$. Protože $m_{\max} \geq m_{\min}$, je jediným řešením rovnice 28.55

$$m_{\max} = -m_{\min} \quad (28.56)$$

Z rovnice 28.49 víme, že hodnoty m se mění po jedničce. Proto $m_{\max} - m_{\min}$ musí být celé kladné číslo, což můžeme zapsat jako $2l$. Pak platí $m_{\max} - m_{\min} = 2l$ a $m_{\max} + m_{\min} = 0$. Spojením těchto podmínek dostaneme

$$m_{\max} = l, \quad m_{\min} = -l \quad (28.57)$$

Ze vztahů 28.57 dále plyne, že existuje $2l + 1$ možných hodnot m , $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$, pro každou hodnotu l . Když 28.57 dosadíme do rovnice 28.54, odvodíme, že

$$\lambda_l = l(l + 1) \quad (28.58)$$

Když se vrátíme zpět ke klasické soustavě jednotek, tj. $\hbar \neq 1$, přejde výraz 28.58 do tvaru

$$\lambda_l = l(l + 1)\hbar^2 \quad (28.59)$$

což je výraz 5.46.

28.5 Variační formulace kvantové mechaniky

V kapitole 9 jsme se setkali s variačním principem. Zde se na něj podíváme s využitím terminologie variačního počtu. Variační počet je oblast matematické analýzy zabývající se maximalizací nebo minimalizací tzv. funkcionalů. Funkcional je zobrazení z množiny funkcí na množinu (reálných) čísel. Příkladem funkcionalu je výraz pro energii v kvantové mechanice

$$E[\Phi] = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (28.60)$$

Zde je každé funkci Φ přiřazena určitá energie E .

Ptejme se nyní, pro jakou funkci Φ bude tento funkcional nabývat extrém. Extrém funkcionalu poznáme tak, že při malé změně funkce Φ se energie nezmění. Uvažujme-li funkci

$$\Phi + \delta\Phi \quad (28.61)$$

kde $\delta\Phi$ je infinitezimálně malá funkce, potom

$$E[\Phi + \delta\Phi] - E[\Phi] = \delta E \quad (28.62)$$

přičemž o symbolu δ mluvíme jako o variaci funkce (funkcionalu). Funkcional bude nabývat extrém, jestliže $\delta E = 0$ (podobně jako funkce nabývá extrému, je-li její derivace rovna nule).

Pokud chceme najít extrém funkcionalu energie, musíme splnit ještě vaznou podmínku

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (28.63)$$

resp.

$$\int \Phi^* \Phi d\tau - 1 = 0 \quad (28.64)$$

Optimalizace s vaznými podmínkami se provádí technikou Lagrangeových multiplikátorů. Definujme si nový funkcional, který bude závislý na čísle λ

$$\mathcal{L}[\Phi, \lambda] = E[\Phi] - \lambda \left(\int \Phi^* \Phi d\tau - 1 \right) \quad (28.65)$$

kde druhý člen je díky podmínce 28.64 nulový. Optimalizací funkcionalu $\mathcal{L}$ vůči Φ a λ získáme minimum funkcionalu se splněnou vaznou podmínkou. Dosaďme nyní $\Phi \rightarrow \Phi + \delta\Phi$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\Phi + \delta\Phi, \lambda] &= \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau - \\ &\quad - \lambda \left(\int \Phi^* \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau - 1 \right) \end{aligned} \quad (28.66)$$

kde jsem zanedbali členy vyšších řádů. Po úpravě dostáváme

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}[\Phi + \delta\Phi, \lambda] = & \underbrace{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau - \lambda \left(\int \Phi^* \Phi d\tau - 1 \right)}_{\mathcal{L}[\Phi, \lambda]} + \\
& + \underbrace{\int \delta\Phi^* (\hat{H} \Phi - \lambda \Phi) d\tau + \int \delta\Phi (\hat{H} \Phi^* - \lambda \Phi^*) d\tau}_{\delta\mathcal{L}}
\end{aligned} \tag{28.67}$$

V minimu funkcionálu musí platit

$$\delta\mathcal{L} = 0 \tag{28.68}$$

což ovšem bude obecně pro libovolnou malou funkci $\delta\Phi$ platit pouze tehdy, jestliže

$$\hat{H}\Phi - \lambda\Phi = 0 \tag{28.69}$$

a

$$\hat{H}\Phi^* - \lambda\Phi^* = 0 \tag{28.70}$$

Obě rovnice ale představují Schrödingerovu rovnici! Minimalizace funkcionálu energie s normovací vaznou podmínkou je tak ekvivalentní vyřešení Schrödingerovy rovnice, přičemž Lagrangeův multiplikátor λ má fyzikální význam energie.

28.6 Fockovy rovnice: Odvození

Fockovy rovnice odvodíme s využitím techniky variačního počtu, viz kapitola 28.5. Postup spočívá v minimalizaci energie vůči všem orbitalům, s podmínkou normalizace každého z orbitalů.

Odvodíme si Fockovy rovnice z variačního principu pro tříelektronový atom (například atom lithia). Budeme zde mít dva elektrony se stejným spinem (řekněme první a třetí) a jeden elektron s opačným spinem (elektron 2). Energii pak můžeme dle 16.3 zapsat jako

$$\begin{aligned}
e^{\text{HF}} = & h_{11} + h_{22} + h_{33} + J_{12} + J_{13} + J_{22} - K_{13} = \\
= & \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_1 \phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_2^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_2 \phi_2(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_3^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}_3 \phi_3(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\
& + \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_3^*(\mathbf{r}_2) \phi_3(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\
& + \int \frac{\phi_2^*(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_3^*(\mathbf{r}_2) \phi_3(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\phi_3^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \phi_3(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{28.71}$$

Tuto energii chceme minimalizovat za podmínky, že orbitály ϕ_i jsou normované a vzájemně ortogonální, tj.

$$\begin{aligned}
\int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 - 1 &= 0 \\
\int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 - 1 &= 0 \\
\int \phi_3^*(\mathbf{r}_1)\phi_3(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 - 1 &= 0 \\
\int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 &= 0 \\
\int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_3(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 &= 0 \\
\int \phi_2^*(\mathbf{r}_1)\phi_3(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 &= 0
\end{aligned} \tag{28.72}$$

Každé této rovnici přísluší jeden Lagrangeův multiplikátor, například pro první rovnici jej budeme označovat λ_{11} a u poslední λ_{23} .

Zopakujeme nyní variační optimalizaci představenou výše a soustředíme se na členy u $\delta\phi_1^*(\mathbf{r}_1)$, tj. bude nás zajímat M ve výrazu typu

$$\int \delta\phi_1^*(\mathbf{r}_1)M d\mathbf{r}_1 \tag{28.73}$$

kdy o M víme, že musí být pro minimum funkcionálu energie nulové. Snadno nahlédneme, že

$$\begin{aligned}
M = \hat{h}_1\phi_1(\mathbf{r}_1) + \underbrace{\int \frac{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2}_{\hat{J}_2\phi_1(\mathbf{r}_1)} + \underbrace{\int \frac{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_3^*(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2}_{\hat{J}_3\phi_1(\mathbf{r}_1)} - \\
- \underbrace{\int \frac{\phi_3^*(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_1)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2}_{\hat{K}_3\phi_1(\mathbf{r}_1)} - \lambda_{11}\phi_1 - \lambda_{12}\phi_2 - \lambda_{13}\phi_3 = 0
\end{aligned} \tag{28.74}$$

kde jsme v posledním integrálu prohodili značení souřadnic $\mathbf{r}_1$ a $\mathbf{r}_2$ (v integrálu na označení integračních proměnných pochopitelně nezáleží). Dostali jsme tak rovnici, která skoro vypadá jako rovnice Fockova

$$(\hat{h}_1 + \hat{J}_2 + \hat{J}_3 - \hat{K}_2)\phi_1(\mathbf{r}_1) = \lambda_{11}\phi_1 + \lambda_{12}\phi_2 + \lambda_{13}\phi_3 \tag{28.75}$$

Zarazit nás může jenom výraz na pravé straně, tato rovnice nepřipomíná úplně vlastní problém, na který jsme zvyklí. Působením operátoru v hranatých závorkách dostaneme lineární kombinaci všech tří orbitalů. Lagrangeovy multiplikátory λ_{ij} mají pak význam maticových elementů Fockova operátoru v bázi spinorbitalů. Nicméně z kapitoly 15.3 již víme, že volba orbitalů je do jisté míry libovolná – každá unitární transformace sady orbitalů ponechává vlnovou funkci nezměněnou až na znaménko, resp. na fázi. Nic nám tedy nebrání zvolit si takovou sadu orbitalů, kde matice Lagrangeových multiplikátorů

bude diagonální

$$\begin{aligned}\lambda_{11} &= \varepsilon_1 \\ \lambda_{22} &= \varepsilon_2 \\ \lambda_{33} &= \varepsilon_3 \\ \lambda_{ij} &= 0\end{aligned}\tag{28.76}$$

což vede již k Fockově rovnici v známém nám tvaru

$$\left(\hat{h}_1 + \hat{J}_2 + \hat{J}_3 - \hat{K}_2\right) \phi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \phi_1\tag{28.77}$$

Analogicky bychom získali rovnice pro spinorbitaly ϕ_2 a ϕ_3 (záměnu souřadnic bychom jen museli dělat častěji). Postup můžeme snadno zobecnit pro N -elektronový systém. Požadujeme nulovou změnu energie vůči variaci všech orbitalů, přičemž musíme započítat vazné podmínky

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}\tag{28.78}$$

což vede k lagrangiánu

$$\mathcal{L}[\Phi, \{\lambda_{ij}\}] = e^{\text{HF}} - \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N \lambda_{ij} \left(\int \phi_i^* \phi_j d\tau - \delta_{ij} \right)\tag{28.79}$$

a my se dostaneme k rovnicím

$$\left[\hat{h}_i + \sum_j^N \left(\hat{J}_j - \delta_{m_{si}, m_{sj}} \hat{K}_j \right) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j\tag{28.80}$$

což vhodnou unitární transformací vede na kanonické Fockovy rovnice.

28.7 Slaterova–Condonova pravidla

V kvantové chemii dosti často potřebujeme vypočítat integrály typu

$$\int D' \hat{A} D d\tau = \langle D' | \hat{A} | D \rangle\tag{28.81}$$

kde D označuje Slaterův determinant

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}\tag{28.82}$$

a D' je také Slaterův determinant, pouze s jinou sadou spinorbitalů φ'_i . Integrace probíhá přes prostorové souřadnice všech částic $\mathbf{r}_i$ a přes všechny spinové souřadnice m_{si} (zde tedy spíš suma). Pro zjednodušení zápisu zde budeme používat braketovou notaci. V kapitole 11 jsme se setkali s tímto typem integrálu například při výpočtu HF energie.

Uvažujme, že operátor $\hat{A}$ má tvar

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{g}_{ij} \quad (28.83)$$

kde $\hat{f}_i$ je tzv. jednoelektronový operátor, například operátor popisující elektron v atomu vodíkového typu

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \quad (28.84)$$

a $\hat{g}_{ij}$ je dvouelektronový operátor, ve kterém se objevují souřadnice dvou elektronů, například operátor repulze mezi dvěma elektrony

$$\hat{H}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (28.85)$$

V kapitole 11 jsme integrál typu 28.81 vyčíslovali pro atom se třemi elektrony člen po členu. Je to postup přímočarý, ale poněkud namáhavý a pro atomy a molekuly s více elektrony nepraktický. S trochou námahy se dají ale odvodit obecná pravidla, která nám řeknou, který z členů ve výrazu 28.81 „přežije“ ortogonalitu různých orbitalů. Tato tzv. **Slaterova–Condonova pravidla** jsou shrnuta v tabulce 16.

Tabulka 16: Slaterova–Condonova pravidla

D a D' se liší	$\left\langle D' \left \sum_{i=1}^N \hat{f}_i \right D \right\rangle$	$\left\langle D' \left \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{g}_{ij} \right D \right\rangle$
v žádném ze spinorbitalů	$\sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i(1) \left \hat{f}_1 \right \varphi_i(1) \right\rangle$	$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N [\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \hat{g}_{12} \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle] - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \hat{g}_{12} \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle$
v jednom ze spinorbitalů tj. $\varphi'_N \neq \varphi_N$	$\left\langle \varphi_N(1)' \left \hat{f}_1 \right \varphi_N(1) \right\rangle$	$\sum_{i=1}^{N-1} [\langle \varphi_N(1)' \varphi_j(2) \hat{g}_{12} \varphi_N(1) \varphi_j(2) \rangle] - \langle \varphi_N(1)' \varphi_j(2) \hat{g}_{12} \varphi_j(1) \varphi_N(2) \rangle$
ve dvou spinorbitalech, tj. $\varphi'_N \neq \varphi_N, \varphi'_{N-1} \neq \varphi_{N-1}$	0	$\langle \varphi_N(1)' \varphi'_{N-1}(2) \hat{g}_{12} \varphi_N(1) \varphi_{N-1}(2) \rangle - \langle \varphi_N(1)' \varphi'_{N-1}(2) \hat{g}_{12} \varphi_{N-1}(1) \varphi_N(2) \rangle$
ve třech a více spinorbitalech	0	0

Slaterova–Condonova pravidla můžeme dále zjednodušit, pokud operátory $\hat{f}_i$ a $\hat{g}_{ij}$ neobsahují spin. Jestliže má tedy každý orbital tvar $\varphi_i = \phi_i \sigma_i$, kde φ_i je spinorbital a ϕ_i je prostorová část orbitalu a σ je α nebo β , můžeme zapsat Slaterova–Condonova pravidla pomocí prostorové části orbitalu, takže například pro případ, kdy $D = D'$ a pro dvoučásticové operátory máme díky ortogonalitě spinových funkcí

$$\begin{aligned}
\left\langle D \left| \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{g}_{ij} \right| D \right\rangle &= \\
&= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle - \delta_{m_{si}, m_{sj}} \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \right]
\end{aligned}$$

Detailní odvození těchto pravidel je možné najít například v Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, 1996, v českém jazyku pak v Jiří Fišer, *Úvod do kvantové chemie*. Academia, 1983.