

Kvantová chemie

D. Hollas, O. Svoboda, V. Svoboda, P. Slavíček

15. ledna 2015

Obsah

1 Historický nástin kvantové mechaniky	7
1.1 Milý čtenář!	7
1.2 Co číst dále?	8
1.2.1 Základy kvantové teorie v chemii	8
1.2.2 Doplňující a rozšiřující literatura	8
2 Matematika kvantové mechaniky	10
2.1 Komplexní čísla	10
2.2 Operátory	14
2.2.1 Co je operátor	14
2.2.2 Operace s operátory	15
2.2.3 Prostory funkcí a Hilbertův prostor	18
2.2.4 Operátory specifických vlastností	19
2.2.5 Postuláty kvantové mechaniky a operátory	21
2.2.6 Maticová reprezentace operátorů	22
3 Základní úlohy kvantové mechaniky	24
3.1 Volná částice	24
3.2 Částice v nekonečně hluboké potenciálová jámě	25
3.3 Harmonický oscilátor	28
4 Moment hybnosti	30
4.1 Operátor momentu hybnosti	30
4.2 Vlastní čísla operátorů momentu hybnosti	31
4.3 Operátor momentu hybnosti v polárních souřadnicích	34
4.4 Pohyb částice po kouli	35
4.5 Energie pohybu po sféře	37
5 Elektronový spin	39
5.1 Pojem spinu	39
5.2 Sternův - Gerlachův experiment	40
5.3 Spin a rotace elektronu kolem své osy	41
5.4 Spin v kvantové mechanice	42
5.5 Spin v magnetickém poli	43
6 Problém dvou částic	45
6.1 Pohyb nezávislých částic: metoda separace proměnných	45
6.2 Dvě interagující částice	47
7 Atom vodíku	50
7.1 Úvod	50
7.2 Spektrum energií	50
7.3 Vlnová funkce pro atom vodíku	53
8 Přibližné metody	55
8.1 Variační princip	55
8.1.1 Variační princip v kvantové mechanice	55
8.1.2 Lineární variační funkcionál	56
8.2 Poruchová teorie	59

9 Více-elektronové atomy	63
9.1 Atom helia	63
9.1.1 Výpočet elektronové energie atomu helia poruchovým přístupem	64
9.1.2 Výpočet elektronové energie atomu helia variačním přístupem	65
9.2 Atomy o více než dvou elektronech	66
9.3 Antisimetrie vlnové funkce a Pauliho vylučovací princip	67
9.4 Hartreeho a Hartreeho-Fockova metoda pro atomy	69
9.5 Roothanovy rovnice	72
9.6 Báze atomových orbitalů	73
9.7 Periodicitu atomů pohledem kvantové teorie	73
9.8 Sčítání momentu hybnosti a atomové termy	75
9.8.1 Hundova pravidla	77
10 Kvantová teorie molekul	78
10.1 Molekulový hamiltonián	78
10.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace	79
10.2.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace: První pohled	79
10.2.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace: Odvození	81
10.2.3 Meze platnosti Bornovy-Oppenheimerovy aproximace	83
11 Vibrace a rotace molekul	84
12 Elektronová struktura molekul	87
12.1 Ion molekuly vodíku	87
12.2 Molekulové orbitaly excitovaných stavů	90
12.3 Více-elektronové molekuly	91
12.4 Klasifikace molekulových orbitalů a elektronové termy dvouatomových molekul .	94
12.5 Molekulové orbitaly víceatomových molekul	95
13 Ab initio metody	99
13.1 Hartreeho-Fockova metoda	100
13.2 Poruchový přístup: Møllerova-Plessetova metoda	101
13.3 Metoda konfigurační interakce	102
13.4 Metody spřažených klastrů	104
13.5 Multireferenční metody	105
14 Metody založené na teorii funkcionálu hustoty	108
14.1 Hohenbergovy-Kohnovy teorémy	110
14.2 Kohnovy-Shamovy rovnice	112
14.3 Teorie funkcionálu hustoty v kvantové chemii	113
14.3.1 Aproximace lokální hustoty	113
14.3.2 GGA funkcionály	114
14.4 Hybridní funkcionály	115
14.4.1 Moderní funkcionály	115
15 Semiempirické přístupy	117
15.1 Hückelova metoda	117
15.1.1 Excitační energie	119
15.1.2 Delokalizační energie	119
15.1.3 Cyklické systémy a aromaticita	120
15.2 Rozšířená Hückelova metoda	121

15.3 Moderní semiempirické metody	122
16 Molekulární vlastnosti	123
16.1 Elektrické vlastnosti molekul	123
16.2 Parciální náboje atomů	124
17 Výpočty elektronově excitovaných stavů	128
18 Mezimolekulové interakce	131
18.1 Klasické interakce	131
18.2 Kvantové interakce	132
18.3 <i>Ab initio</i> výpočty slabých mezimolekulových interakcí	133
18.3.1 Poruchový výpočet: Symetricky adaptovaná poruchová teorie	133
18.3.2 Supramolekulární přístup	134
19 Výpočty v kondenzované fázi	135
20 Relativistické efekty	139
20.1 Relativistické efekty v chemii	140
20.2 Kvantově-chemické výpočty relativistických efektů	141

Seznam obrázků

1	Komplexní rovina	10
2	Goniometrický tvar komplexního čísla	12
3	Vektorový model momentu hybnosti	34
4	Posuvné operátory ve vektorovém modelu	34
5	Štěpení čar v magnetickém poli.	40
6	Sternův - Gerlachův experiment	41
7	Radiální část vlnové funkce	54
8	SCF kolečko	71
9	Výstavbový princip	74
10	Periodicitu vlastností prvků	75
11	Atomové termy	76
12	Disociace	79
13	Křivky potenciální energie	80
14	Torzní bariéra ethanu	81
15	Potenciální energie reakce Br + HBr	81
16	NaCl disociace	83
17	Ion H ₂ ⁺	87
18	Orbitaly iontu vodíku	89
19	Potenciálové křivky iontu vodíku	90
20	Diatomické molekuly	92
21	Orbitaly NO	92
22	Orbitaly HF	93
23	Metoda MO-LCAO	93
24	Klasifikace MO	94
25	Molekulové orbitaly molekuly vody.	96
26	Excitované Slaterovy determinanty	103
27	Disociace molekuly vodíku	106
28	Elektronová hustota	109
29	Energetické hladiny butadienu	119
30	Energetické hladiny cyklických uhlovodíků	121
31	Absorpční spektrum molekul.	129
32	Interakce náboj-náboj.	131
33	Interakce dipól-dipól.	131
34	Interakce dipól-indukovaný dipól.	132
35	Geometrie atomu helia.	133
36	Mikrosolvatace.	135
37	Schéma strategie QM/MM.	136
38	Nástin algoritmu SCRF.	138

Literatura

Co číst dále?

Předložený text není ucelenou učebnicí kvantové teorie molekul, nýbrž pouhými sebranými poznámkami k přednáškám. Jednotlivé kapitoly a obsah docela dobře korespondují s látkou probíranou na přednáškách, jde ale pořád také o fragmenty žádající si rozšiřující informaci. I přes veškerou snahu může být navíc výklad veden způsobem pro čtenáře málo srozumitelným. Čtenář proto naléhavě doporučujeme souběžné studium y 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 psán čitvým, 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. Učebnice je zároveň pro začínající studenty a typicky je tak dobře srozumitelná.
- 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 naleze 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 funkcionálu hustoty.
- Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* Pearson/Prentice Hall, 2009. Poctivá učebnice kvantové chemie s řadou příkladů. Rozsahem velmi 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, koupříkladu s teoretickou spektroskopíí.
- 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 svížnému slohu.
- Jiří Fišer, *Úvod do kvantové teorie*. 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 skripta obsahuje detailní a srozumitelný popis základních kvantově-chemických přístupů.

1 Historický nástin kvantové mechaniky

1.1 Milý čtenář!

Předkládaný text je zamýšlen jako učební pomůcka pro předmět „Kvantová chemie“ přednášený studentům čtvrtého ročníku oborů Fyzikální chemie, Anorganická chemie a Molekulární analytická a fyzikální chemie. Předmětem kvantové chemie je aplikace kvantové teorie na problémy řešené v chemii, zejména pak otázky spojené s elektronovou strukturou atomů a molekul. U studentů proto musíme předpokládat alespoň rudimentární znalost kvantové mechaniky v rozsahu základních přednášek z Anorganické chemie I a II, případně Fyziky II či Teoretické chemie. Míra těchto základních znalostí je však u posluchačů značně odlišná a jeví se nám tak užitečným základním představy a pojmy kvantové mechaniky zopakovat i v rámci tohoto kurzu, riskujíce tím znuděné pohledy posluchačů pokročilejších. Vlastní oblast kvantové chemie je tak na přednáškách pouze nastíněna a posluchače s hlubším zájmem ideálně navnadí k dalšímu studiu. Nejsou tak pokryty formálnější partie kvantové chemie, pokročilejší techniky založené kupříkladu na formalismu druhého kvantování a nepříliš důkladně se zabýváme detailem 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.

Kvantová chemie může na první pohled působit poněkud odpudivým dojmem. Nevyhneme se v ní pokročilejším partiím matematiky a může vzbuzovat dojem abstraktnosti a odtrženosti od života. Takový pohled by ale byl mylný, kvantová chemie představuje život sám! Díky ní jsme schopni výhradně ze znalosti základních fyzikálních konstant vypočítat například energie a rozložení náboje v atomech a molekulách, termodynamické charakteristiky chemických reakcí, rychlosť elementárních chemických reakcí, strukturu molekul, kapalin, krystalů či povrchů pevných látek, adsorpční entalpie, molární absorpční koeficienty, NMR posuny...zkrátka vše, co lze v chemii vyjádřit číslem, dokáže kvantová chemie vypočítat. Tedy, v principu. Tato vize již stojí za trochu námahy spojené s pochopením této teorie.

Nadšení nad krásou chemie ukryté v jediném vzorci nebylo vždy sdíleno. V roce 1830 August 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) již přes 80 let. Věříme, že alespoň část posluchačů se na někdy trnitou cestu kvantové chemie s námi. Jsme si navíc skoro jisti, že totéž by dnes učinil i August Comte, pokud by se znovu narodil.

V textu se pravděpodobně nachází větší než obvyklé množství chyb nejrůznějšího druhu, překlepů, gramatických pochybení, typografických nešvarů či docela normálních nesmyslů. Tyto nepořádky padají na hlavu vedoucího autorského kolektivu (PS). Čtenářům budeme za upozornění na chyby vděčni.

1.2 Co číst dále?

Předložený text není ucelenou učebnicí kvantové teorie molekul, nýbrž pouhými sebranými poznámkami k přednáškám. Jednotlivé kapitoly a obsah docela dobře korespondují s látkou probíranou na přednáškách^a, jde ale pořád také o fragmenty žádající si rozšiřující informaci. I přes veškerou snahu může být navíc výklad veden způsobem pro čtenáře málo srozumitelným. Čtenáři proto naléhavě doporučujeme souběžné studium z dalších pramenů. Níže podáváme stručný komentovaný přehled dostupné literatury.

1.2.1 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 psán čitivým, 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. Učebnice je zároveň pro začínající studenty a typicky je tak dobře srozumitelná.
- 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.

1.2.2 Doplňující a rozšiřující literatura

Mnohé rozšiřující informace nalezně 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 funkcionálu hustoty.
- Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* Pearson/Prentice Hall, 2009. Poctivá učebnice kvantové chemie s řadou příkladů. Rozsahem velmi 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 spektroskopíí.
- 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.

^aPřičemž v některých částech látku probíranou na přednáškách pro zájemce poněkud rozšiřujeme.

- 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 teorie*. 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 skripta obsahuje detailní a srozumitelný popis základních kvantově-chemických přístupů.

2 Matematika kvantové mechaniky

V této kapitole se ve stručnosti podíváme na základní matematický aparát, se kterým se setkáme v kvantové mechanice. Klasická mechanika popisuje stav každé částice pomocí šestice proměnných – tří souřadnic a tří s ní spojených hybností. Tato šestice vytváří bod v tzv. fázovém prostoru. Naproti tomu kvantová mechanika popisuje stav systému (např. částice) pomocí vlnové funkce $\psi(x, y, z, t)$, která je funkcí souřadnic a času. Obecně jde o funkci komplexní, a proto si nejprve stručně připomeneme základní pravidla práce s komplexními čísly (viz kapitola 2.1).

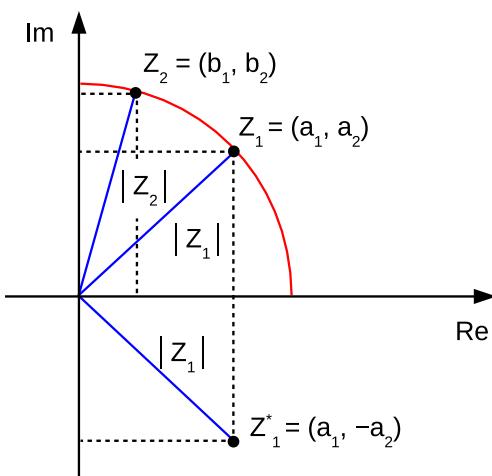
V kvantové mechanice každé měřitelné veličině přiřazujeme operátor. Hodnoty, jichž může měřená veličina nabývat, získáme jako vlastní čísla daného operátoru. Většina úloh v kvantové mechanice vede na řešení vlastního problému daného operátoru. Proto se seznámíme s potřebnými partiemi lineární algebry, jako jsou lineární prostor, operátor, vlastní funkce, vlastní číslo atd. (viz kapitola 2.2).

2.1 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 v tzv. algebraickém tvaru $Z = a_1 + ia_2$, kde i je imaginární jednotka, pro kterou platí $i^2 = -1$. Imaginární jednotku definujeme vztahem $i = \sqrt{-1}$. Číslo a_1 je reálná část komplexního čísla Z , kterou značíme $\text{Re } Z$. Číslo a_2 je imaginární část komplexního čísla Z , kterou značíme $\text{Im } Z$. Všechna komplexní čísla Z tvoří množinu komplexních čísel \mathbb{C} , proto můžeme psát $Z \in \mathbb{C}$.

Z algebraického tvaru komplexního čísla Z vidíme, že reálná čísla tvoří podmnožinu komplexních čísel a to takových, že pro ně platí $R \equiv Z = a_1 + 0i$, neboli reálné číslo je komplexní číslo ve tvaru $R = (a_1, 0)$. Z tohoto důvodu platí, že množina reálných čísel \mathbb{R} je podmnožinou komplexních čísel \mathbb{C} , což symbolicky zapíšeme jako $\mathbb{R} \subset \mathbb{C}$. Na druhou stranu komplexní číslo, jehož reálná část je rovna nule $J = (0, a_2)$, kde $a_2 \neq 0$ označujeme jako ryze imaginární číslo.

Komplexní čísla můžeme zobrazit jako body v komplexní rovině, kde kartézskou osu x označujeme jako osu reálných čísel Re a kartézskou osu y označujeme jako osu ryze imaginárních čísel Im (viz obrázek 1).



Obrázek 1: Znázornění komplexní roviny s vyznačením komplexních čísel. Dále jsou demonstrovány základní operace s komplexními čísly – komplexní sdružení a absolutní hodnota (modul) komplexního čísla.

Protože komplexní čísla tvoří komplexní rovinu, není možné je uspořádat podobně jako reálná čísla. Pro porovnávání komplexních čísel je možné zavést absolutní hodnotu komplexního čísla (modul) vztahem

$$|Z| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2}. \quad (2.1)$$

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 1 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 $Z_2 = b_1 + ib_2$ zapsaná pro jednoduchost v algebraickém tvaru.

1. Při sčítání (odčítání) sčítáme (odčítáme) zvlášť reálnou část a zvlášť imaginární část komplexních čísel.

$$Z_1 \pm Z_2 = (a_1 + ia_2) \pm (b_1 + ib_2) = (a_1 \pm b_1) + i(a_2 \pm b_2) \quad (2.2)$$

2. Komplexní čísla násobíme stejně jako dvojčleny. Nesmíme ale zapomenout, že platí vztah $i^2 = -1$.

$$Z_1 \cdot Z_2 = (a_1 + ia_2) \cdot (b_1 + ib_2) = (a_1 b_1 - a_2 b_2) + i(a_1 b_2 + a_2 b_1) \quad (2.3)$$

3. Dělíme tak, že podíl nejprve rozšíříme vhodnou jedničkou, abychom ve jmenovateli dostali reálné číslo. I v oboru komplexních čísel platí, že $b \neq 0$, jinak podíl není definován.

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{a_1 + ia_2}{b_1 + ib_2} = \frac{a_1 + ia_2}{b_1 + ib_2} \cdot \frac{b_1 - ib_2}{b_1 - ib_2} = \frac{(a_1 b_1 + a_2 b_2) + i(a_2 b_1 - a_1 b_2)}{b_1^2 + b_2^2} \quad (2.4)$$

Při počítání s komplexními čísly je výhodné definovat číslo komplexně sdružené ke komplexnímu číslu Z vztahem

$$Z^* = (a_1, a_2)^* = (a_1, -a_2), \quad (2.5)$$

nebo podobně v algebraickém tvaru

$$Z^* = (a_1 + ia_2)^* = a_1 - ia_2. \quad (2.6)$$

Geometrická interpretace komplexního sdružení je následující. Komplexně sdružené číslo Z^* je osově souměrné ke komplexnímu číslu Z podle osy reálných čísel **Re**. Na obrázku 1 je komplexně sdruženo číslo Z_1 . Vynásobíme-li komplexní číslo s číslem k němu komplexně sdruženým, dostaneme kvadrát absolutní hodnoty komplexního čísla, protože

$$Z \cdot Z^* = (a_1, a_2) \cdot (a_1, -a_2) = (a_1, a_2) \cdot (a_1, -a_2) = (a_1^2 + a_2^2, a_1 a_2 - a_1 a_2) = (a_1^2 + a_2^2, 0) = |Z|^2,$$

$$Z \cdot Z^* = |Z|^2. \quad (2.7)$$

Pro sčítání a násobení komplexních čísel platí asociativní, komutativní a distributivní zákon podobně jako u čísel reálných. Pro komplexně sdružená čísla je možné odvodit následující relace

$$(Z_1 + Z_2)^* = Z_1^* + Z_2^*, \quad (Z_1 Z_2)^* = Z_1^* \cdot Z_2^*, \quad \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^* = \frac{Z_1^*}{Z_2^*}. \quad (2.8)$$

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 , můžeme odvodit, že

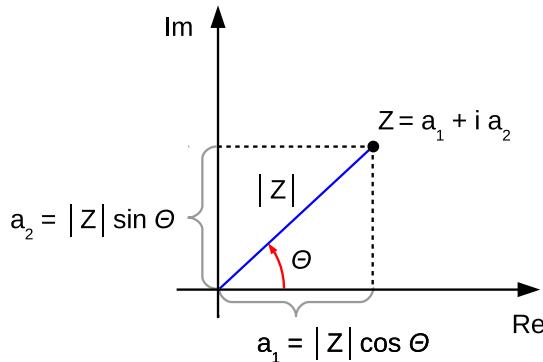
$$a_1 = |Z| \cos \theta, \quad a_2 = |Z| \sin \theta. \quad (2.9)$$

Dosadíme-li průměty a_1 a a_2 z rovnice (2.9) do algebraického tvaru komplexního čísla $Z = a_1 + ia_2$, pak po drobných úpravách odvodíme goniometrický tvar komplexního čísla

$$Z = a_1 + ia_2 = |Z| \cos \theta + i(|Z| \sin \theta)$$

$$Z = |Z|(\cos \theta + i \sin \theta). \quad (2.10)$$

Pro větší názornost je odvození goniometrického tvaru komplexního čísla daného vztahem (2.10) graficky znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2: K odvození zápisu komplexního čísla v goniometrickém tvaru.

V kvantové mechanice se nám bude často hodit tzv. Eulerova identita

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta, \quad (2.11)$$

která je základem komplexní analýzy, obooru matematiky studujícím funkce komplexní proměnné. Pro zájemce nyní dodáváme její odvození. Nejprve si připomeneme Taylorovu rozvoj funkce e^x okolo bodu $x_0 = 0$. Hledaná Taylorova řada je

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}. \quad (2.12)$$

Pro další použití v odvození si ještě připomeneme Taylorovy rozvoje funkcí $\sin x$ a $\cos x$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}, \quad \cos x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}. \quad (2.13)$$

Čistě formální zámennou $x \equiv i\theta$ ve vztahu (2.12) dostaneme po rozepsání Taylorovu řadu ve tvaru

$$e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!} - \dots \quad (2.14)$$

Přeuspořádáním řady (2.14) a využitím vztahů (2.13) dostaneme

$$e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!} - \dots = \underbrace{\left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \dots\right)}_{\cos \theta} + i\underbrace{\left(x - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \dots\right)}_{\sin \theta}$$

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta, \quad (2.15)$$

což je Eulerova identita, kterou jsme chtěli odvodit. Eulerova identita umožňuje komplexní číslo Z zapsat v tzv. exponenciálním tvaru.

Exponenciální tvar komplexního čísla Z odvodíme tak, že vyjdeme z goniometrického tvaru komplexního čísla (2.10), do kterého dosadíme Eulerovu identitu (2.11)

$$Z = |Z|e^{i\theta}. \quad (2.16)$$

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

$$Z_1 Z_2 = |Z_1| \cdot |Z_2| \cdot e^{i(\theta+\phi)}. \quad (2.17)$$

Podobně pro dělení komplexních čísel Z_1 a Z_2 dostaneme

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{|Z_1|}{|Z_2|} \cdot e^{i(\theta-\phi)}. \quad (2.18)$$

Zapíšeme-li komplexní číslo v exponenciálním tvaru, je intuitivní definovat mocninu komplexního čísla Z . Pro počítání s mocninami platí, že

$$Z^n = |Z|^n e^{in\theta}, \quad (2.19)$$

což je hledaná n -tá mocnina komplexního čísla Z . Dosazením Eulerovy identity (2.11) do rovnice (2.19) můžeme odvodit známou Moivreovu větu

$$(e^{i\theta})^n = e^{in\theta} \quad \text{tj.} \quad (\cos \theta + i \sin \theta)^n = \cos n\theta + i \sin n\theta. \quad (2.20)$$

Na závěr kapitoly o komplexních číslech si ukážeme jeden ilustrační příklad, který demonstriuje, jak odvozovat různé goniometrické identity pomocí Moivreovy věty.



Příklad 1

Zadání: Odvoďte známé vzorečky pro kosinus a sinus dvojnásobného argumentu

$$\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \quad \text{a} \quad \sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta.$$

Řešení: Použijeme Moivreovu větu (2.20) ve tvaru

$$(\cos \theta + i \sin \theta)^2 = \cos^2 \theta + 2i \cos \theta \sin \theta - \sin^2 \theta = \cos 2\theta + i \sin 2\theta$$

Odtud porovnáním členů s a bez komplexní jednotky dostaneme vzorečky pro kosinus a sinus dvojnásobného argumentu.

2.2 Operátory

2.2.1 Co je operátor

Čtenář je nepochybně intimně seznámen s pojmem funkce. Funkce představuje matematickou operaci, kdy působením na číslo (nezávisle proměnnou) získáme nové číslo (závisle proměnnou). Operátor naproti tomu představuje matematickou operaci, kdy působením na funkci získáme funkci novou. Působením operátoru \hat{O} na funkci f zapíšeme

$$\hat{O}f = g, \quad (2.21)$$

kde výsledkem působení operátoru \hat{O} je nová funkce g . Zapamatujme si, že z definiční rovnice působení operátoru na funkci (2.21) plyne, že pořadí operátoru a funkce, na kterou operátor působí, není libovolné, ale že operátor vždy působí na funkci stojící napravo od operátoru.

Abychom se blíže seznámili s operátory, představme si několik základních typů operátorů. Nejjednodušším operátorem může být operátor

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

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

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

Pakliže tento operátor bude působit na funkci $f = x^2$ dostaneme

$$\hat{O}f = x \cdot f = x \cdot x^2 = x^3 = g.$$

Další důležitou třídou operátorů jsou diferenciální operátory, například

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

Vidíme, že derivaci funkce podle proměnné x můžeme chápout jako působení operátoru derivace \hat{O} na funkci $f(x)$. Názorný příklad působení diferenciálního operátoru uvádí příklad 2.



Příklad 2

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

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

$$\hat{O}f(x) = \frac{d}{dx} \sin x = \cos x \equiv g(x)$$

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

V kvantové mechanice operátory reprezentují měřitelné veličiny, například pozici, hybnost, moment hybnosti nebo celkovou energii systému. V kapitole 1 o historickém vývoji kvantové mechaniky jsme se seznámili se Schrödingerovou rovnicí popisující pohyb částice v jedné dimenzi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x) = E\Psi(x), \quad (2.22)$$

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

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (2.23)$$

kde \hat{H} je operátor celkové energie systému, tzv. hamiltonián (Hamiltonův operátor). Porovnáním rovnice (2.22) s rovnicí (2.23) odvodíme předpis pro hamiltonián

$$\hat{H} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \quad (2.24)$$

V obecném případě pohybu částice v třírozměrném prostoru má Hamiltonův operátor tvar

$$\hat{H} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right), \quad (2.25)$$

kde symbol Δ představuje Laplaceův operátor, který je druhou mocninou operátoru nabla $\Delta = \nabla^2$ a v kartézských souřadnicích má tvar

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.26)$$

Konkrétní tvar hamiltoniánu (2.25) závisí na konkrétní formě potenciální energie $V(x)$. Například v případě vodíkového atomu, kdy se elektron pohybuje v Coulombově poli generovaném protonem bude mít hamiltonián pro elektron tvar

$$\hat{H} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right), \quad (2.27)$$

kde e je elementární náboj elektronu, m_e je hmotnost elektronu, ϵ_0 je permitivita vakua a r je vzdálenost protonu a elektronu.

Další hojně se vyskytující operátory jsou operátor hybnosti a operátor polohy

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla, \quad (2.28)$$

$$\hat{r} = \mathbf{r}, \quad (2.29)$$

kde $\mathbf{r} = (x, y, z)$ je polohový vektor v 3D eukleidovském prostoru. Operátory (2.28) a (2.29) jsou zapsané v tzv. souřadnicové reprezentaci, kdy operátor souřadnice je zvolen jako prosté násobení danou souřadnicí.

Vraťme se ještě jednou k rovnici (2.23), ta je totiž speciálním případem třídy rovnic označovaných jako vlastní problém. Mějme operátor \hat{O} a obecnou funkci f , pak rovnice

$$\boxed{\hat{O}f = \lambda f} \quad (2.30)$$

se označuje jako **vlastní problém operátoru** \hat{O} . Funkci f pak nazýváme **vlastní funkce** 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 funkce f vynásobená číslem λ . V případě rovnice (2.23) je vlastní funkci operátoru \hat{H} vlnová funkce $\Psi(x)$ s vlastním číslem E , 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.

2.2.2 Operace s operátory

Podobně jako funkce můžeme mezi sebou sčítat, násobit, dělit atd. definujeme tyto operace i pro počítání s operátory. Vyjdeme ze vztahu (2.21), který definuje působení operátoru na funkci f a ve stručnosti si představíme základní operace s operátory.

Součtem dvou operátorů budeme rozumět operátor

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \quad (2.31)$$

takový, že platí

$$\hat{C}f = (\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f, \quad (2.32)$$

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

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (2.33)$$

takový, že platí

$$\hat{C}f = \hat{A}(\hat{B}f). \quad (2.34)$$

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 $\hat{1}$

$$\hat{1}f = f. \quad (2.35)$$

Pomocí definice násobení operátorů (2.33) můžeme definovat druhá mocnina operátoru

$$\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}. \quad (2.36)$$

A dále matematickou indukcí můžeme definovat n -tou mocninu operátoru

$$\hat{A}^n f = \hat{A}(\hat{A}^{n-1} f). \quad (2.37)$$

Obecně platí, že násobení operátorů (2.33) není komutativní, to znamená, že neplatí

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}. \quad (2.38)$$

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

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.39)$$

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

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}, \quad (2.40)$$

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 (2.28) a souřadnice (2.29). Dostaneme

$$[\hat{r}, \hat{p}] = -i\hbar \mathbf{r} \nabla + i\hbar \nabla \mathbf{r} = i\hbar(\nabla \mathbf{r} - \mathbf{r} \nabla) = i\hbar,$$

kde jsme využili identity z vektorové analýzy $\nabla \mathbf{r} - \mathbf{r} \nabla = \hat{1}$. Abychom ukázali, že tato identita platí, představme si, že řešíme problém pouze v jedné dimenzi a současně si povšimněme, že levá strana identity má tvar komutátoru dvou operátorů. Dále víme, že komutátor je také operátor, který můžeme nechat působit na libovolnou funkci f . Dostaneme

$$\frac{\partial xf}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial x} = f + xf' - xf' = f,$$

kde první derivace je derivací součinu dvou funkcí. Odstraněním testovací funkce f dostaneme

$$\frac{\partial x}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial x} = \hat{1},$$

což je vektorová identita, kterou jsme chtěli dokázat.

Jak jsme ukázali v názorném příkladu, výsledkem komutátoru operátoru momentu hybnosti a souřadnice je operátor

$$[\hat{r}, \hat{p}] = i\hbar, \quad (2.41)$$

který se nerovná nulovému operátoru, proto můžeme shrnout, že operátor hybnosti nekomutuje s operátorem souřadnice.



Příklad 3

Zadání: Určete komutátor operátorů $\hat{A} = \partial/\partial x$ a $\hat{B} = \partial/\partial y$.

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

Dostaneme

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

kde poslední rovnost je splněna tehdy, když funkce f má spojité 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 (2.39) vyplývají tři důležité vlastnosti komutátorů. První vlastností je **antisimetrie**

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}], \quad (2.42)$$

která se týká toho, že záleží na pořadí operátorů v komutátoru. To souvisí s tím, že operátory obecně nekomutují. Například platí

$$[\hat{r}, \hat{p}] = i\hbar,$$

ale

$$[\hat{p}, \hat{r}] = -i\hbar.$$

Druhou vlastností je **linearita** v druhém argumentu

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]. \quad (2.43)$$

Ta souvisí s tím, že komutátor je lineární operátor (viz další kapitola 2.2.4). Třetí vlastnost

$$[\alpha \cdot \hat{A}, \hat{B}] = \alpha \cdot [\hat{A}, \hat{B}] \quad (2.44)$$

souvisí s tím, že číslo α můžeme z komutátoru vytknout.

Na závěr této kapitoly uvedeme jedno důležité tvrzení. **Komutují-li spolu dva operátory, tj. $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$, pak nutně mají společné vlastní funkce f .** Tvrzení si dokážeme. 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. Důkaz tvrzení je tak proveden. ■

2.2.3 Prostory funkcí a Hilbertův prostor

Matematické objekty jako funkce nebo operátory jsou definovány na určitém prostoru \mathcal{V} . Prostor je v matematice definován 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.

Omezme se nyní v našich úvahách na lineární vektorový prostor \mathbb{R}^3 , který můžeme chápout jako 3D eukleidovský prostor. Pak libovolný vektor $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ můžeme pravoúhle promítnout do tří souřadných os, neboli reprezentovat tento vektor pomocí souboru vektorů souřadných os $e_1 = (1, 0, 0)$, $e_2 = (0, 1, 0)$ a $e_3 = (0, 0, 1)$.

Abychom našli tuto reprezentaci, tj. byli schopni vektor \mathbf{v} zapsat pomocí vektorů souřadných os, nejprve určíme velikost průmětu vektoru \mathbf{v} do jednotlivých souřadných os. K tomu nám poslouží skalární součin vektoru \mathbf{v} s vektory souřadných os

$$\langle e_i | \mathbf{v} \rangle = v_i,$$

kde zvolená symbolika pro skalární součin má své opodstatnění, jak uvidíme později. Vektor \mathbf{v} tak můžeme v reprezentaci vektorů souřadných os zapsat jako

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \langle e_i | \mathbf{v} \rangle e_i. \quad (2.45)$$

Vztah (2.45) si zaslouží pár poznámek. Zaprvé si uvědomme, že výsledkem skalárního součinu $\langle e_i | \mathbf{v} \rangle$ je číslo. Za druhé vektor je prvek mající velikost i směr, ve vztahu (2.45) se o velikost „stará“ skalární součin a o směr jednotkové vektory souřadných os.

Vidíme, že abychom vektor \mathbf{v} „zrekonstruovali“ z vektorů reprezentující osy souřadného systému, musí být tento soubor vektorů $\{e_i\}$ úplný. Tak například, kdyby chyběl vektor e_2 , nikdy bychom nebyli schopni zreprodukovať složku v_2 vektoru \mathbf{v} . Došli jsme k závěru, že úplný soubor vektorů $\{e_i\}$ umožňuje reprezentovat libovolný prvek z daného prostoru.

Úplný soubor vektorů $\{e_i\}$ bývá zvykem označovat za bázi daného prostoru. Báze má několik základních vlastností:

1. počet prvků báze je roven dimenzi prostoru,
2. pro libovolné dva prvky báze platí $\langle e_i | e_j \rangle = 0$, tj. prvky jsou na sebe kolmé – ortogonální.

Obeznámení s lineárními vektorovými prostory můžeme přistoupit k definici prostoru funkcí. Prostor funkcí je prostor prvků, kterými jsou funkce mající jisté vlastnosti. V analogii s vektorovými prostory i zde existuje úplný soubor funkcí, do kterého můžeme rozložit libovolnou funkci prostoru

$$f = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (2.46)$$

kde funkce φ_i tvoří úplný soubor funkcí $\{\varphi_i\}$ a c_i jsou rozvojové koeficienty. Příkladem úplného souboru funkcí je například soubor x, x^2, x^3, \dots, x^n .

V kvantové mechanice je ústředním funkčním prostorem Hilbertův prostor, jehož prvky jsou kvadraticky integrovatelné komplexní funkce splňující

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty \quad (2.47)$$

a dále je na tomto prostoru definována další vlastnost, skalární součin dvou funkcí

$$\langle f|g \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x)dx, \quad (2.48)$$

kde $*$ značí komplexně sdruženou funkci. Zápis skalárního součinu ve tvaru $\langle f|g \rangle$, kde symbol $\langle f|$ označovaný jako bra-vektor znamená komplexně sdruženou funkci f^* , symbol $|g\rangle$ označovaný jako ket-vektor znamená funkci g a celý uzavřený symbol neboli braket chápeme jako integraci součinu funkcí f^*g , pochází od britského teoretického fyzika P. A. M. Diraca. Tato tzv. braketová notace se v kvantové mechanice hojně využívá pro svou eleganci a úsporné zkrácení zápisu, který by byl jinak velmi složitý. V našem textu se této notaci spíše vyhýbáme.

2.2.4 Operátory specifických vlastností

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. Pro lineární operátory platí

$$\hat{A}(\alpha f + \beta g) = \alpha \hat{A}f + \beta \hat{A}g, \quad (2.49)$$

kde α a β jsou obecně komplexní čísla.

Nejdůležitější operátory kvantové mechaniky jsou tzv. Hermitovy operátory \hat{H} definované tak, že působí stejně na obou stranách skalárního součinu (2.48)

$$\int f^* \hat{H}g dx = \int g \hat{H}^* f^* dx, \quad (2.50)$$

což můžeme v braketové notaci zapsat jako

$$\langle \hat{H}f|g \rangle = \langle f|\hat{H}g \rangle.$$

Z definiční rovnice (2.50) Hermitova operátoru vyplývá, že

$$\hat{H}^* = \hat{H}.$$

Skutečnost, že Hermitovy operátory působí stejně v levé i v pravé straně skalárního součinu, se často značí následovně

$$\langle f|\hat{H}|g \rangle.$$

Centrální pozice Hermitova operátoru \hat{H} říká, že je jen na nás, zda necháme operátor působit v levé nebo pravé straně skalárního součinu.

Nyní se podíváme na několik základních vlastností hermitovských operátorů. První vlastností je, že vlastní čísla hermitovského operátoru jsou reálná

$$h^* = h. \quad (2.51)$$

Tuto vlastnost si dokážeme. Uvažujme vlastní problém hermitovského operátoru

$$\hat{H}\psi = h\psi.$$

Postupujme tak, že nejprve vlastní problém komplexně sdružíme

$$\hat{H}^* \psi^* = h^* \psi^*.$$

Nyní vynásobme zleva komplexně sdružený vlastní problém funkcí ψ a vlastní problém funkcí ψ^* a integrujme, dostaneme

$$\int \psi \hat{H}^* \psi^* dx = h^* \int \psi \psi^* dx = h^*$$

a

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dx = h \int \psi^* \psi dx = h.$$

Protože je operátor \hat{H} hermitovský, platí

$$\int \psi \hat{H}^* \psi^* dx = \int \psi^* \hat{H} \psi dx$$

a po odečtení posledních rovnic dostaneme

$$\int \psi \hat{H}^* \psi^* dx - \int \psi^* \hat{H} \psi dx = 0 = h^* - h,$$

a tedy

$$h^* = h,$$

což jsme chtěli dokázat. ■

Dále ukážeme, že vlastní funkce hermitovského operátoru příslušející různým vlastním čís- lům jsou ortogonální, tj.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_j^* f_i dx = \delta_{ij},$$

(2.52)

kde symbol δ_{ij} značí Kroneckerovo delta, které nabývá hodnoty 1, když $i = j$ a hodnoty 0, když $i \neq j$. Pomocí braketové symboliky můžeme vztah (2.52) zapsat ve tvaru

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Opět si tvrzení dokážeme. Předpokládejme platnost vztahů

$$\hat{H} \psi_1 = h_1 \psi_1$$

a

$$\hat{H} \psi_2 = h_2 \psi_2,$$

kde $h_1 \neq h_2$. První rovnici vynásobíme zleva ψ_2^* a integrujeme, druhou rovnici vynásobíme zleva ψ_1^* a integrujeme, dostaneme

$$\int \psi_2^* \hat{H} \psi_1 dx = h_1 \int \psi_2^* \psi_1 dx$$

a

$$\int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 dx = h_2 \int \psi_1^* \psi_2 dx.$$

Dále komplexně sdružíme například první rovnici a rovnice odečteme

$$0 = (h_1 - h_2) \int \psi_1^* \psi_2 dx.$$

Při úpravách jsme využili toho, že operátor \hat{H} je hermitovský a že hermitovské operátory mají reálná vlastní čísla. Protože podle našeho počátečního předpokladu platí $h_1 \neq h_2$ je zřejmé, že musí platit

$$\int \psi_1^* \psi_2 \, dx = 0,$$

což jsme chtěli ukázat. Důkaz je tak proveden. ■

Na závěr si uveďme 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

$$\hat{H}f_i = h_i f_i \quad \text{pro každé } i,$$

pak libovolnou funkci ψ , můžeme zapsat jako lineární kombinaci

$$\psi = \sum_i c_i f_i,$$

kde c_i jsou rozvojové koeficienty.

2.2.5 Postuláty kvantové mechaniky a operátory

Kvantová mechanika, podobně jako klasická Newtonova mechanika, je založena na několika postulátech shrnutých v kapitole 1. Obsahem druhého postulátu je tvrzení, že **každé fyzikální veličině, kterou můžeme pro danou částici naměřit, je přiřazen operátor**, který působí na vlnovou funkci. Přitom se předpokládá, že operátor je lineární a hermitovský. Hermicity operátoru je nezbytná z hlediska měření fyzikálních veličin, protože podle třetího postulátu **jediné hodnoty, které může měřitelná fyzikální veličina A při jednotlivých měřeních nabývat, jsou vlastní čísla a_n odpovídajícího operátoru \hat{A}** .

Obsahem čtvrtého postulátu je střední hodnota měření veličiny A na kvantově mechanickém souboru. **Je-li systém popsán v okamžiku měření normovanou vlnovou funkcí ψ , pak výsledkem měření na odpovídajícím kvantově mechanickém souboru je střední hodnota veličiny A daná vztahem**

$$\bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx, \quad (2.53)$$

kde integrace se provádí přes celý dostupný prostor. V duchu braketové notace můžeme psát

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

Jestliže vlnová funkce ψ je vlastní funkci hermitovského operátoru \hat{A} s vlastním číslem a pak

$$\bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx = \int \psi^* a \psi \, dx = a \int \psi^* \psi \, dx. \quad (2.54)$$

Výsledek (2.54) můžeme interpretovat následovně. Připravíme-li systém tak, že je charakterizovaný vlnovou funkcí, která je vlastní funkci příslušného operátoru \hat{A} , poskytne opakované měření veličiny příslušné k operátoru \hat{A} vždy stejnou hodnotu fyzikální veličiny – vlastní číslo a .

V případě, že se nám nepodaří systém připravit tak, aby byl charakterizovaný vlastní funkcí příslušného operátoru, můžeme vlnovou funkci systému rozvinout do báze příslušného prostoru. Nechť ψ je obecná vlnová funkce popisující systém. Vlnovou funkci ψ můžeme rozvinout do vlastních funkcí daného hermitovského operátoru $\psi = \sum c_n \phi_n$, kde $\hat{A} \phi_n = a_n \phi_n$, které tvoří

úplný soubor na daném Hilbertově prostoru. Pak pro střední hodnotu platí

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m | \hat{A} | \sum_n c_n \phi_n \right\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | \hat{A} \phi_n \rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | a_n \phi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle.\end{aligned}\quad (2.55)$$

Protože vlastní funkce hermitovského operátoru jsou ortogonální (viz vztah (2.52)) je skalární součin ve výrazu (2.55) nenulový pouze když $m = n$. Proto se dvojitá suma zredukuje na jednoduchou a výraz (2.55) přejde na jednoduchý tvar

$$\bar{A} = \sum_n c_n^* c_n a_n = \sum_n |c_n|^2 a_n. \quad (2.56)$$

Všimněme si výsledku, který jsme obdrželi. Střední hodnota veličiny na souboru popsaném vlnovou funkcí $\psi = \sum c_n \phi_n$ se počítá jako vážená suma vlastních čísel daného operátoru. Váhami jsou v tomto případě kvadratové rozvojových koeficientů $|c_n|^2$, které mají význam pravděpodobnosti, že při měření na souboru naměříme právě hodnotu a_n .

Je to vztah (2.56), který z kvantové mechaniky dělá pravděpodobnostní teorii. Protože pouze tehdy, když systém připravíme ve stavu, který odpovídá vlastní funkci příslušného operátoru, dostaneme při opakovaném měření té samé veličiny stejný výsledek, přesně podle vztahu (2.54). Ve všech ostatních případech můžeme pouze určit pravděpodobnost toho, že změříme danou hodnotu veličiny, která je určena kvadrátem rozvojových koeficientů vlnové funkce popisující systém do báze vlastních funkcí hermitovského operátoru.

2.2.6 Maticová reprezentace operátorů

Zabývejme se ještě na chvíli rozvojem libovolné funkce do báze daného prostoru, který je dán vztahem (2.46). A pro jednoduchost zápisu adoptujme pro tuto chvíli braketovou notaci. Potom obecnou funkci $|\psi\rangle$ můžeme rozvinout do úplného souboru funkcí $|\varphi_i\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle.$$

Pak pro vlastní problém $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ můžeme psát

$$\sum_i c_i \hat{A} |\varphi_i\rangle = a \sum_i c_i |\varphi_i\rangle.$$

Rovnici vynásobme zleva jednou konkrétní funkcí z úplného souboru funkcí, například funkcí $\langle \varphi_m |$

$$\sum_i c_i \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_i \rangle = a \sum_i c_i \langle \varphi_m | \varphi_i \rangle = ac_m, \quad (2.57)$$

kde jsme využili toho, že úplný soubor funkcí jsou vlastní funkce hermitovského operátoru, které jsou ortogonální, tj. skalární součin $\langle s_m | s_i \rangle$ je nenulový jenom v případě, kdy $m = i$. Výsledkem je, že v sumaci na pravé straně výrazu (2.57) zůstane nenulový jen člen ac_m . Dále provedeme substituci

$$A_{mi} \equiv \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_i \rangle,$$

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

$$\sum_i A_{mi} c_i = ac_m. \quad (2.58)$$

Rovnici (2.58) můžeme zapsat pro $\forall m$ a výslednou soustavu m -rovníc zapíšeme jako maticovou rovnici

$$\boxed{\mathbb{A}\mathbf{c} = a\mathbf{c}}, \quad (2.59)$$

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

Došli jsme k důležitému závěru, který si zasluhuje bližší komentář. Pomocí postupu uvedeného výše jsme došli k tomu, že řešení vlastního problému operátoru \hat{A} se redukuje na počítání s maticemi. Vzhledem k tomu, že násobení matic je obecně nekomutativní, mají matice příhodné vlastnosti, aby byly vhodnou reprezentací operátorů. Toho si povšiml jako první německý fyzik Werner Heisenberg a formuloval svou interpretaci kvantové mechaniky, která vešla ve známost jako maticová mechanika.

3 Základní úlohy kvantové mechaniky

V této kapitole se podíváme na řešení Schrödingerovy rovnice pro některé jednoduché situace vedoucí k analyticky řešitelným úlohám. Takových situací, které by byly zároveň fyzikálně zajímavé není mnoho. Proto se při popisu složitějších problémů musíme uchýlit k jistým zjednodušením a approximacím, kterým se budeme blíže věnovat v kapitole 8.

Začneme s volnou částicí. Na tomto triviálním případě si vysvětlíme přístup k řešení úloh pomocí časově nezávislé Schrödingerovy rovnice. Na volnou částici plynule navážeme popisem částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě. Zde si vysvětlíme odkud se bere kvantování energie a hybnosti. Na závěr kapitoly se ve stručnosti podíváme na velmi důležitý problém řešení kvantového harmonického oscilátoru, který slouží jako modelový fyzikální systém například pro vibrační pohyby molekul.

3.1 Volná částice

Abychom názorně demonstrovali řešení časově nezávislé Schrödingerovy rovnice

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V)\psi = \hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

začneme s řešením nejjednoduššího možného problému, kterým je volná částice, tj. částice na kterou nepůsobí žádná síla, tj. $V = 0$. Protože volná částice se pohybuje volně, nejsou na řešení Schrödingerovy rovnice (3.1) kladený žádné okrajové podmínky. Uvidíme, že neexistence okrajových podmínek vede k tomu, že energie a hybnost částice nebudou kvantovány.

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že částice se může pohybovat pouze v jednom rozměru. Rovnici (3.1) pak přejde do tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x), \quad (3.2)$$

kde jsme využili předpoklad, že částice je volná, tj. $V = 0$. Rovnici (3.2) dále upravíme do tvaru

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = 0. \quad (3.3)$$

Protože celková energie volné částice je rovná kinetické energii částice $T = p^2/(2m)$ a protože kinetická energie může být kladná anebo nulová, můžeme pro celkovou energii volné částice psát $E \geq 0$. Vzhledem k této nerovnosti můžeme zavést substituci

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \quad (3.4)$$

kde $k \geq 0$ je reálné číslo, obvykle označované jako vlnový vektor. S využitím substituce (3.4) přejde rovnice (3.3) do tvaru

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2\right)\psi(x) = 0, \quad (3.5)$$

což je obyčejná diferenciální rovnice s konstantními koeficienty. Rovnice tohoto typu řešíme metodou charakteristického polynomu. V tomto případě je příslušný charakteristický polynom

$$\lambda^2 + k^2 = 0. \quad (3.6)$$

Řešením dostaneme kořeny

$$\lambda_{1,2} = \pm ik. \quad (3.7)$$

Podle předpokladu o řešení můžeme zapsat homogenní řešení rovnice (3.5) ve tvaru

$$\psi(x) = e^{\pm ikx}. \quad (3.8)$$

Působením operátoru hybnosti \hat{p} na vlnovou funkci (3.8) dostaneme

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} = \pm \hbar k\psi(x). \quad (3.9)$$

Z rovnosti (3.9) vyplývají vlastní hodnoty hybnosti volné částice ve tvaru

$$p = \pm \hbar k. \quad (3.10)$$

Vlnovou funkci volné částice proto můžeme zapsat jako

$$\boxed{\psi(x) = e^{-px/(i\hbar)}}. \quad (3.11)$$

Vyjádříme-li celkovou energii částice pomocí hybnosti p , dostaneme výraz pro energii ve tvaru

$$\boxed{E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}. \quad (3.12)$$

Vidíme, že ani hybnost ani energie volné částice nejsou kvantovány.

Na závěr si shrňme výsledky, ke kterým jsme při odvození došli. Vlnová funkce pro volnou částici je vlastní funkcí hamiltoniánu

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (3.13)$$

s vlastní hodnotou neboli energií $E = p^2/(2m)$. Dále víme, že vlnová funkce volné částice je i vlastní funkcí operátoru momentu hybnosti $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$ s vlastní hodnotou $p = \pm \hbar k$. Z toho vyplývá, že komutátor operátorů

$$[\hat{T}, \hat{p}] \quad (3.14)$$

musí být roven nule. Protože operátory spolu komutují (komutátor je nulový), mají společný soubor vlastních vlnových funkcí, a tak lze jednorozměrný pohyb volné částice charakterizovat pomocí dvou kvantových čísel – kinetické energie $E = p^2/(2m)$ a hybnosti p . Dále si všimněme, že de Broglieův vztah mezi vlnovým vektorem a hybností částice jsme zde nemuseli předpokládat, ale že nám vyšel z řešení Schrödingerovy rovnice (3.2) pro volnou částici.

3.2 Částice v nekonečně hluboké potenciálová jámě

Problém částice v nekonečně hluboké jámě nám poslouží jako vzorový příklad kvantově-mechanického problému, ve kterém se okrajové podmínky kladené na řešení projeví v kvantování energií a hybností. Uvažujme nejdříve pro jednoduchost jednorozměrný případ, který pak přirozeně rozšíříme na trojrozměrný případ.

Předpokládejme, že v intervalu $\langle 0, a \rangle$ je potenciální energie $V(x)$ rovna nule, tj. $V = 0$. Dále předpokládejme, že mimo tento interval je potenciální energie nekonečná, tj. $V \rightarrow \infty$. Tímto předpokladem jsme si vytvořili potenciální jámu, která je pro částici uvězněnou uvnitř jámy, tj. v intervalu $\langle 0, a \rangle$ neproniknutelná, protože částice nemůže mít nekonečnou hodnotu energie.

Pro vlnovou funkci částice mimo jámu platí

$$\psi(x) = 0 \quad (3.15)$$

pro x takové, že $x < 0$ a $x < a$. Výraz (3.15) je vyjádřením skutečnosti, že částice se mimo potenciálovou jámu nemůže vyskytovat. Když máme vyřešen problém mimo samotnou jámu, zbyvá nám vyřešit pohyb částice v jámě. Pro tento případ hledáme řešení Schrödingerovy rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (3.16)$$

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

Diferenciální rovnici (3.16) řešíme pomocí charakteristického polynomu ve tvaru

$$\lambda^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0. \quad (3.17)$$

Vzhledem k tomu, že celková energie částice v jámě odpovídá její kinetické energii (v jámě platí $V = 0$), musí pro celkovou energii platit $E \geq 0$. Proto můžeme zavést stejné označení jako v kapitole 3.1 rovnice (3.4). Řešením dostaneme pro λ stejný výsledek jako ve výrazu (3.7). Obecné řešení rovnice (3.16) můžeme tedy zapsat ve tvaru

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (3.18)$$

kde A a B jsou libovolné komplexní konstanty.

Jedním z postulátů, které kladou podmínky na akceptovatelnost vlnové funkce, je postulát o spojitosti vlnové funkce. Vzhledem k tomu, že mimo interval $\langle 0, a \rangle$ je vlnová funkce nulová (3.15), musí řešení (3.18) splňovat následující okrajové podmínky

$$\psi(0) = 0 \quad (3.19)$$

a

$$\psi(a) = 0. \quad (3.20)$$

První podmínu splníme tak, že položíme $A = -B$, tj. místo obecné vlnové funkce (3.18) vezmeme jen funkci ve tvaru

$$\psi(x) = N \sin(kx), \quad (3.21)$$

kde N je normovací konstanta. Využili jsme přitom Eulerovu identitu (2.11). Druhou podmínu (3.20) splníme tak, že položíme

$$ka = \pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.22)$$

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 $\langle 0, a \rangle$ vůbec nevyskytovala.

Jak jsme předeslali, v případě omezeného pohybu, zde neproniknutelnou potenciálovou bariérou, dospějeme k závěru, že energie i odpovídající vlnový vektor jsou kvantovány

$$k_n = \frac{\pi}{a} n \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.23)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(3.24)

a že kvantování vyplývá z okrajových podmínek (3.19) a (3.20). Vlnové funkce příslušející energiím daným vztahem (3.24) jsou

$$\psi_n(x) = N \sin \frac{\pi n x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(3.25)

V tento okamžik nám zbývá jediné, určit normovací konstantu N ze vztahu (3.25). Určíme ji tak, že požadujeme, aby se částice nacházela někde uvnitř jámy

$$\int_{x=0}^a |N|^2 \sin^2 \frac{\pi x n}{a} dx = 1, \quad (3.26)$$

který integrací vyřešíme a obdržíme

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{i\alpha}, \quad (3.27)$$

kde α je libovolné reálné číslo. Vidíme, že vlnová funkce $\psi(x)$ je určená až na fázový faktor $\exp(i\alpha)$, který se zpravidla volí roven jedné.

Diskutujme nyní dosažené výsledky. Energie E_n stacionárních stavů (získali jsme je řešením časově nezávislé – stacionární – Schrödingerovy rovnice (3.16)) jsou větší než nula. Stav s energií $E_n = 0$ není pro jámu o konečné šířce a možný. Energetické spektrum, neboli soubor všech energií, je diskrétní a nedegenerované, tj. vlastnímu číslu (energii) přísluší jen jedna vlnová funkce. A konečně, energie E_n jsou úměrné kvadrátu kvantového čísla n^2 .

Vlnové funkce $\psi_n(x)$ pro částici v nekonečné potenciální 1D jámě jsou ortonormální

$$\int_0^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}, \quad (3.28)$$

kde δ_{mn} je Kroneckerův symbol, který se rovná jedné, pakliže $m = n$, když $m \neq n$ je roven nule. Výraz (3.28) je jen jiným způsobem zápisu ortonormálnosti dvou funkcí. Vlnové funkce $\psi_n(x)$ dále tvoří úplnou bázi na příslušném Hilbertově prostoru. Počet uzlových bodů, tj. těch kde $\psi_n(x) = 0$ je roven $n - 1$.

Rozšíření na trojrozměrný problém je poměrně intuitivní. Uvažujme potenciální energii $V(x, y, z) = 0$ všude v oblasti $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$ a $0 \leq z \leq c$, kde a, b, c jsou rozměry uvažované jámy. Mimo tuhoto oblast je potenciální energie nekonečná, $V \rightarrow \infty$.

Schrödingerova rovnice pro tento problém je

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (3.29)$$

a její řešení je možné hledat ve tvaru (metoda separace proměnných)

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z). \quad (3.30)$$

Dále předpokládáme, že celkovou energii můžeme vyjádřit jako součet

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (3.31)$$

Obdobným postupem řešení popsaným pro 1D případ dospějeme k výsledku, že vlnová funkce částice v 3D jámě je

$$\psi_{lmn}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi xl}{a} \sin \frac{\pi ym}{b} \sin \frac{\pi zn}{c}, \quad l, m, n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.32)$$

a jí odpovídající energie

$$E_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right), \quad l, m, n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.33)$$

Na rozdíl od 1D případu jsou zde degenerované energetické hladiny. To znamená, že dané energii odpovídá několik lineárně nezávislých vlnových funkcí.

3.3 Harmonický oscilátor

Harmonický, nebo přesněji lineární harmonický oscilátor je jednou z fyzikálně důležitých úloh, pro kterou lze najít analytické řešení Schrödingerovy rovnice. Důležitost lineárního harmonického oscilátoru (LHO) plyne z toho, že jeho potenciální energie odpovídá prvním členům Taylorova rozvoje obecného potenciálu $V(x)$ v okolí minima $x = x_0$

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots \quad (3.34)$$

První derivace potenciálu je v minimu rovna nule, navíc omezíme-li se pouze na rozvoj do druhého řádu a zvolíme-li vhodnou referenční hladinu, například odečtením hodnoty $V(x_0)$, vztah (3.34) se zjednoduší do tvaru

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=x_0} (x - x_0)^2, \quad (3.35)$$

který odpovídá potenciálu LHO. Podobným způsobem můžeme postupovat i v případě více dimenzí nebo u vícečásticových systémů.

Například vhodnou volbou tzv. normálních souřadnic můžeme popisovat pomocí systému nezávislých LHO vibrace víceatomových molekul. Na druhou stranu si musíme být vědomi jistých omezení tohoto modelu. Zásadním omezením je skutečnost, že při zvětšování souřadnice $x \rightarrow \infty$ roste síla $F = -dV/dx$ nade všechny meze, což je nefyzikální závěr. U reálných systémů dojde při překročení jisté mezní výchylky z rovnovážné polohy k disociaci systému, což vede k požadavku, že při $x \rightarrow \infty$ musí potenciál nabývat konečné hodnoty.

Při řešení 1D LHO vyjmeme ze Schrödingerovy rovnice, kde za potenciální energii systému dosadíme potenciál LHO

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (3.36)$$

Schrödingerova rovnice (3.36) je diferenciální rovnicí s nelineárními koeficienty u nulté derivace. Tento typ rovnice se řeší tak, že nejprve rovnici upravíme do tvaru

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (3.37)$$

Rovnice ve tvaru (3.37) se dále řeší zavedením bezrozměrných proměnných

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (3.38)$$

a

$$\lambda \equiv \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (3.39)$$

Rovnici (3.37) tak přejde do bezrozměrného tvaru

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0. \quad (3.40)$$

Při řešení se dále postupuje tak, že nejprve hledáme asymptotické řešení vlnové funkce ψ pro $\xi \rightarrow \pm\infty$, kdy v rovnici (3.40) můžeme člen s λ zanedbat, protože ve srovnání s ostatními členy je malý. Výsledkem je asymptotické řešení ve tvaru

$$\psi(\xi) = Ae^{-\xi^2/2} + Be^{\xi^2/2}, \quad (3.41)$$

kde A a B jsou libovolné konstanty. Pro znaménko plus ve výrazu (3.41) vlnová funkce diverguje a nelze ji normovat, proto se vlnová funkce $\psi(\xi)$ asymptoticky chová jako funkce

$$\psi(\xi) = Ae^{-\xi^2/2}, \quad (3.42)$$

a tak můžeme řešení rovnice (3.40) hledat ve tvaru

$$\psi(\xi) = v(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad (3.43)$$

kde $v(\xi)$ je zatím neurčená funkce. Dosadíme-li předpokládané řešení (3.43) do rovnice (3.40) dostaneme po malé úpravě diferenciální rovnici

$$v'' - 2\xi v' + (\lambda - 1)v = 0, \quad (3.44)$$

kde čárka naznačuje derivaci podle ξ . Diferenciální rovnice (3.44) 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 podmínu

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.45)$$

S přihlédnutím ke vztahu (3.39) dostaneme pro energií stacionárních stavů

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.46)$$

Vidíme, že kvantování energií je opět dáný okrajovými podmínkami kladenými na uvažovaný systém. Z rovnice (3.46) také plyne, že když za n dosadíme $n = 0$, neboli počítáme **energií nulové hladiny LHO**, dostaneme

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (3.47)$$

Energie základního stavu je tak 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 (3.47) 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

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \frac{1}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/2}}} e^{-(x/x_0)^2/2} H_n(x/x_0), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.48)$$

kde funkce $H_n(\xi)$ je funkce $v(\xi)$ ze vztahu (3.43) a nazýváme je Hermitovy polynomy

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (3.49)$$



Příklad 4

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

Řešení: Zapišeme $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\sqrt{k/\mu}$ a vyjádříme k

$$k = 4\pi^2 \left(\frac{c}{\lambda} \right)^2 \mu = 516,3 \text{ N m}^{-1}.$$

4 Moment hybnosti

Momentem 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. V této kapitole se budeme zabývat výhradně orbitálním moment hybnosti \mathbf{L} , spin odsuneme do kapitoly 5.

Povídání o momentu hybnosti začneme jeho definicí z klasické mechaniky. Vybaveni aparátem základních kvantově mechanických operátorů – polohy a hybnosti, odvodíme operátory pro moment hybnosti a komutační relace mezi nimi. Ukážeme, že když operátory komutují, znamená to, že mají společné vlastní funkce. Toho dále využijeme při řešení vlastního problému operátorů momentu hybnosti.

Pro popis rotačního pohybu nejsou příliš vhodné kartézské souřadnice. Zavedeme si proto vhodnější souřadné systémy a ukážeme, jaké výhody při řešení problémů s momentem hybnosti poskytují.

4.1 Operátor momentu hybnosti

Z klasické fyziky víme, že pohybující se částice o hmotnosti m rychlostí v nese hybnost

$$p = mv. \quad (4.1)$$

Rotace částice je spojena s momentem hybnosti

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (4.2)$$

kde \mathbf{r} je pozice částice vůči zvolenému počátku. Znaménko \times znamená vektorový součin. Vektor momentu hybnosti pak můžeme zapsat ve formě

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}, \quad (4.3)$$

kde \mathbf{i} , \mathbf{j} a \mathbf{k} jsou jednotkové vektory ve směru os x, y a z.

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} , pro které známe příslušné operátory (viz vztahy (2.29) a (2.28) v kapitole 2)

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad \text{a} \quad \hat{r} = \mathbf{r}. \quad (4.4)$$

Dosazením operátorů (4.4) do definičního vztahu momentu hybnosti (4.2) získáme operátor hybnosti

$$\boxed{\hat{L} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla).} \quad (4.5)$$

Pro jeho složky plyne z (4.3)

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (4.6)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (4.7)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (4.8)$$

Při odvození komutačních relací mezi složkami momentu hybnosti vyjdeme ze základní komutační relace mezi pozicí a hybností

$$[q, p_q] = i\hbar \quad \text{a} \quad [q, p_n] = \hat{0}, \quad q \neq n, \quad (4.9)$$

kde q i n značí libovolnou složku kartézského prostoru. S využitím vztahů (4.9) odvodíme komutační relace mezi složkami momentu hybnosti

$$[L_x, L_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (4.10)$$

Protože je moment hybnosti vektor, můžeme definovat, jako u každého vektoru, jeho velikost. V kvantové mechanice je užitečné pracovat s kvadrátem velikosti. Definujme kvadrát operátoru momentu hybnosti

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (4.11)$$

a odvodíme komutační relace mezi kvadrátem momentu hybnosti a složkami momentu hybnosti. Protože platí

$$[\hat{A}^2, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}], \quad (4.12)$$

můžeme například pro z -ovou složku momentu hybnosti psát

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \stackrel{a}{=} [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \\ &\stackrel{b}{=} [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + \hat{0} = \\ &\stackrel{c}{=} -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x - i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x = \hat{0}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Úprava označená jako a plyne z toho, že komutátor je lineární v první argumentu. Úprava b vychází ze vztahu (4.12) 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 (4.10). Analogicky jako pro z -ovou složku můžeme komutační relace odvodit i pro ostatní složky

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \hat{0}. \quad (4.14)$$

Vztah (4.14) má zásadní důležitost, určuje maximální možnou informaci, kterou můžeme získat při měření momentu hybnosti kvantové částice, tedy současně můžeme změřit pouze kvadrát velikosti vektoru momentu hybnosti a jednu jeho složku, konvenčně se volí z -ová složka.

4.2 Vlastní čísla operátorů momentu hybnosti

V kapitole 2.2.5 jsme uvedli jeden z postulátů kvantové mechaniky, 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 (4.14) nám říká, že současně můžeme změřit kvadrát velikosti momentu hybnosti a jeho z -ovou složku. Protože vlastní čísla operátorů jsou určená 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 2.2.2 víme, že když dva operátory komutují, mají společný soubor vlastních funkcí, b a c jsou vlastní čísla příslušných operátorů. V odvození níže ukážeme, že vlastní čísla operátoru kvadrátu momentu hybnosti jsou

$$c = \hbar^2 l(l+1) \quad \text{kde} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.15)$$

a vlastní čísla operátoru z -ové složky momentu hybnosti jsou

$$b = \hbar m \quad \text{kde} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4.16)$$

Vidíme, že vlastní čísla, tj. měřitelné hodnoty, nemohou být libovolné, ale nabývají konkrétních diskrétních hodnot. Říkáme, že moment hybnosti je kvantován. Působení operátorů momentu hybnosti na vlnovou funkci můžeme zapsat jako

$$\boxed{\hat{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)} \quad \text{kde} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.17)$$

a

$$\boxed{\hat{L}_z = \hbar m} \quad \text{kde} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4.18)$$

Pro zájemce nyní odvodíme relace (4.17) a (4.18). Vraťme se zpět k rovnici (4.14) a zapišme si vlastní problémy příslušných operátorů

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \lambda_l Y_l^m \quad (\text{O-1})$$

a

$$\hat{L}_z Y_l^m = m Y_l^m, \quad (\text{O-2})$$

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 . Zavedeme nový operátor $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2$, který vznikne přepsáním operátoru kvadrátu momentu hybnosti (4.11). Pak s využitím vztahů (O-1) a (O-2) dostaneme

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_l^m = (\lambda_l - m^2) Y_l^m. \quad (\text{O-3})$$

Protože vlastní čísla hermitovského operátoru jsou reálná (viz kapitola 2) a protože kvadrát reálného čísla je číslo větší nebo rovno nule, můžeme ze vztahu (O-3) 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 definujme tzv. posuvné operátory

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{a} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (\text{O-4})$$

Aplikací rovnic (4.10) a (4.14) odvodíme příslušné komutační relace pro posuvné operátory ve tvaru

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = \hat{0}, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm \hat{L}_\pm. \quad (\text{O-5})$$

Necháme-li působit operátor \hat{L}_\pm na stav Y_l^m dostaneme

$$\hat{L}^2 \hat{L}_\pm Y_l^m \stackrel{a}{=} \hat{L}_\pm \hat{L}^2 Y_l^m = \lambda_l \hat{L}_\pm Y_l^m \quad (\text{O-6})$$

a

$$\hat{L}_z \hat{L}_\pm Y_l^m \stackrel{b}{=} (\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hat{L}_z \hat{L}_\pm) Y_l^m \stackrel{c}{=} (m \pm 1) \hat{L}_\pm Y_l^m. \quad (\text{O-7})$$

Úprava a vyplývá přímo z příslušného komutátoru (O-5). Úprava b vyplývá také z příslušného komutátoru (O-5), ale již není tak přímočará. Komutátor je potřeba si rozepsat

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \hat{L}_z \hat{L}_\pm - \hat{L}_\pm \hat{L}_z = \pm \hat{L}_\pm. \quad (\text{O-8})$$

Šikovným přeuspořádáním komutátoru (O-8) dostaneme úpravu b . Úpravu c pro přehlednost rozepíšeme

$$(\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hat{L}_z \hat{L}_\pm) Y_l^m = (\hat{L}_\pm \hat{L}_z) Y_l^m \pm \hat{L}_z \hat{L}_\pm Y_l^m = m \hat{L}_\pm Y_l^m \pm \hat{L}_\pm Y_l^m = (m \pm 1) \hat{L}_\pm Y_l^m. \quad (\text{O-9})$$

Z výrazu (O-6) plyne, že $\hat{L}_\pm Y_l^m$ je vlastní funkcí operátoru \hat{L}^2 s vlastním číslem λ_l . Ze vztahu (O-7) 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 logické, že

$$\hat{L}_+ Y_l^{m_{max}} = 0 \quad (\text{O-10})$$

a

$$\hat{L}_- Y_l^{m_{min}} = 0, \quad (\text{O-11})$$

protože ani v jednom případě není možné se posunout na vyšší/nižší hodnotu m než je maximální/minimální hodnota. Z rovnic (O-10) a (O-11) 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

$$\lambda_l - m_{max}(m_{max} + 1) = 0 \quad \text{a} \quad \lambda_l - m_{min}(m_{min} - 1) = 0. \quad (\text{O-12})$$

Jejich spojením dostaneme rovnici

$$m_{max}^2 - m_{min}^2 + m_{max} + m_{min} = 0. \quad (\text{O-13})$$

Rovnici řešme jako rovnici pro neznámou m_{max} . Výsledkem je $m_{max} = \{-m_{min}; -1 + m_{min}\}$. Protože $m_{max} \geq m_{min}$, je jediným řešením rovnice (O-13)

$$m_{max} = -m_{min}. \quad (\text{O-14})$$

Z rovnice (O-7) 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

$$m_{max} = l, \quad m_{min} = -l. \quad (\text{O-15})$$

Ze vztahů (O-15) dále plyne, že existuje $2l + 1$ možných hodnot m , $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$, pro každou hodnotu l . Když (O-15) dosadíme do rovnice (O-12), odvodíme, že

$$\lambda_l = l(l + 1). \quad (\text{O-16})$$

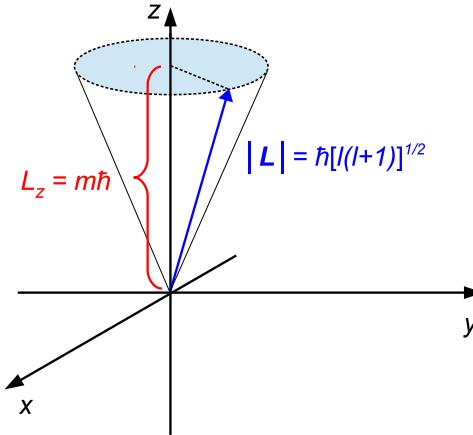
Když se vrátíme zpět ke klasické soustavě jednotek, tj. $\hbar \neq 1$, přejde výraz (O-16) do tvaru

$$\lambda_l = l(l + 1)\hbar^2, \quad (\text{O-17})$$

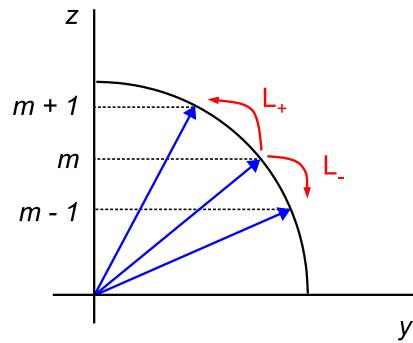
což je výraz (4.15), který jsme chtěli odvodit. ■

Na závěr této kapitoly se zastavme u toho, jak se komutační relace mezi operátory a z nich plynoucí současně měřitelné veličiny, projeví u měření momentu hybnosti. Z komutačních relací (4.10) vidíme, že operátor z -ové složky momentu hybnosti nekomutuje se zbylými dvěma operátory složek momentu hybnosti. To znamená, že současně nemůžeme změřit všechny tři složky vektoru momentu hybnosti. Ale protože operátor z -ové složky momentu hybnosti komutuje s operátorem kvadrátu momentu hybnosti (viz relace (4.14)), můžeme současně změřit jednu složku, typicky z -ovou, vektoru momentu hybnosti a kvadrát velikosti vektoru momentu hybnosti. Grafická reprezentace výše uvedeného se označuje jako vektorový model momentu hybnosti \mathbf{L} . Vektorový model (obrázek 3) je vhodnou reprezentací prostorového kvantování, tj. faktu, že velikost a prostorová orientace vektoru momentu hybnosti nemůže být libovolná, ale nabývá diskrétních hodnot daných vlastními čísly operátorů \hat{L}^2 a \hat{L}_z .

Na průmětu 3D vektorového modelu, například do roviny zy , si můžeme graficky vysvětlit význam posuvných operátorů (obrázek 4). Operátor \hat{L}_+ posouvá kvantový stav Y_l^m do nového stavu s hodnotou kvantového čísla m o jedničku větší, tj. stavu Y_l^{m+1} . Na druhou stranu operátor \hat{L}_- posouvá kvantový stav Y_l^m do nového stavu s hodnotou kvantového čísla m o jedničku menší, tj. do stavu $Y_l^{(m-1)}$.



Obrázek 3: 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 tudiž neurčené, což se znázorňuje pomocí rotačního kužeče. Velikost $|\mathbf{L}|$ vektoru momentu hybnosti komutuje se všemi složkami, proto 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. Prostorové kvantování momentu hybnosti je pak dán vlastními čísly operátorů \hat{L}^2 a \hat{L}_z .



Obrázek 4: Činnost posuvných operátorů si můžeme představit tak, že operátor \hat{L}_+ mění kvantový stav Y_l^m na kvantový stav Y_l^{m+1} a operátor \hat{L}_- mění kvantový stav Y_l^m na stav Y_l^{m-1} .

4.3 Operátor momentu hybnosti v polárních souřadnicích

Při popisu daného systému volíme takový souřadný systém, aby byl popis co možná nejjednodušší. V případě přímočáreho pohybu je nejvhodnější souřadný systém pravoúhlých kartézských souřadnic (x, y, z). Tento systém už ale není vhodný pro popis rotačních pohybů, protože popis křivosti je v něm komplikovaný. Proto byly zavedeny křivočaré souřadnice, které jednoduše popisují rotační pohyby.

Základní soustavou křivočarých souřadnic v 3D prostoru je sférická soustava (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

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad (4.19)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (4.20)$$

a

$$z = r \cos \theta. \quad (4.21)$$

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

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (4.22)$$

$$\cos \theta = z/r \quad (4.23)$$

a

$$\tan \phi = y/x. \quad (4.24)$$

Dále nás bude zajímat, jaký způsobem se změní operátory momentu hybnosti, když od kartézských souřadnic přejdeme k souřadnicím sférickým. Protože ve výrazech (4.6), (4.7) a (4.8) pro operátory složek momentu hybnosti vystupují parciální derivace, nejprve si tyto derivace vyjádříme

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta, \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (4.26)$$

a

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0. \quad (4.27)$$

Pomocí vztahů (4.25), (4.26) a (4.27) a pravidlu o derivaci složené funkce odvodíme výrazy pro operátory složek momentu hybnosti ve sférických souřadnicích

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (4.28)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.29)$$

a

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (4.30)$$

Z rovnice (4.30) vidíme, proč se konvenčně pracuje se z -ovou složkou momentu hybnosti, protože její vyjádření ve sférických souřadnicích je nejjednodušší.

Když máme vyjádřeny jednotlivé operátory složek momentu hybnosti ve sférických souřadnicích, není problém vyjádřit ve sférických souřadnicích i operátor kvadrátu momentu hybnosti

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (4.31)$$

4.4 Pohyb částice po kouli

V tento okamžik máme potřebný aparát k tomu, abychom mohli vyřešit problém pohybu částice s momentem hybnosti. Naším cílem bude nalézt vlastní funkce $\psi(r, \theta, \phi)$ operátorů \hat{L}^2 a \hat{L}_z . Tento jednoduchý problém nám poslouží v kapitole 7, kde budeme řešit vodíkový atom.

Zapišme si nejprve vlastní problémy operátorů \hat{L}^2 a \hat{L}_z

$$\hat{L}^2 \psi(r, \theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \phi) \quad (4.32)$$

a

$$\hat{L}_z \psi(r, \theta, \phi) = m\hbar \psi(r, \theta, \phi), \quad (4.33)$$

kde jsme za vlastní čísla dosadili ze vztahů (4.15) a (4.16). Protože operátor \hat{L}^2 ani operátor \hat{L}_z nepůsobí na souřadnici r , můžeme provést separaci proměnných

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi), \quad (4.34)$$

kde $R(r)$ je radiální část vlnové funkce a $Y(\theta, \phi)$ je angulární část vlnové funkce, kterou označujeme jako sférické harmoniky. Díky separaci proměnných se problém pohybu částice v 3D prostoru rozpadl na pohyb částice po kulové sféře, popsaný pomocí sférické harmoniky a na vyšetření pohybu částice po daném orbitu ve vzdálenosti r od zvoleného počátku, který je popsaný radiální částí vlnové funkce. Separace proměnných (4.34) umožňuje zvlášť vyšetřit pohyb po kulové sféře a zvlášť radiální pohyb. V tuto chvíli nás zajímá pouze pohyb po kulové sféře, proto budeme dále pracovat jen s vlnovou funkcí ve tvaru sférické harmoniky $Y(\theta, \phi)$.

Operátor \hat{L}_z působí pouze na souřadnici ϕ (viz vztah (4.30)), proto můžeme předpokládat, že i sférické harmoniky můžeme separovat

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (4.35)$$

Vyřešme nejprve vlastní problém (4.33), kde za operátor \hat{L}_z dosadíme ze vztahu (4.30) a dále využijeme separaci proměnných (4.35)

$$-i\hbar\Theta\frac{\partial\Phi}{\partial\phi} = m\hbar\Theta\Phi. \quad (4.36)$$

Rovnici dále upravme

$$-i\frac{d\Phi}{\Phi} = md\phi \quad (4.37)$$

a dostaneme obyčejnou diferenciální rovnici pro $\Phi(\phi)$. Integrací rovnice (4.37) získáme řešení ve tvaru

$$\Phi = Ae^{im\phi}, \quad (4.38)$$

kde A je integrační konstanta. Tu určíme z normovací podmínky

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*\Phi d\phi \stackrel{a}{=} A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2A^2\pi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (4.39)$$

Úprava a plyne z následujícího

$$\Phi^*\Phi = e^{-im\phi}e^{im\phi} = e^0 = 1. \quad (4.40)$$

Integrační meze ve vztahu (4.39) plynou z toho, že ve sférických souřadnicích platí $\phi \in \langle 0; 2\pi \rangle$. Sférickou harmoniku $Y(\theta, \phi)$ tak můžeme zapsat jako

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = \Theta(\theta)\frac{1}{2\pi}e^{im\phi}. \quad (4.41)$$

Dosazením sférické harmoniky (4.41) do vlastního problému (4.32) operátoru \hat{L}^2 a řešením vzniknuvší diferenciální rovnice bychom došli k závěru, že se jedná o typ diferenciální rovnice, která se řeší pomocí ortogonálních polynomů, konkrétně pomocí přidružených Lagendrových polynomů $S_l^{|m|}(\cos\theta)$. Pak se ukáže, že platí

$$\Theta(\cos\theta) \equiv S_l^{|m|}(\cos\theta). \quad (4.42)$$

Výslednou sférickou harmoniku Y_l^m tak můžeme zapsat ve tvaru

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

(4.43)

kde N_{lm} je normovací faktor

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!(2l + 1)}{4\pi(l + |m|)!}}. \quad (4.44)$$

Závěr našeho snažení je následující. Pohyb částice po kulové sféře můžeme popsat pomocí sférických harmonik, neboli angulární část vlnové funkce $\psi(r, \theta, \phi)$. Sférické harmoniky $Y_l^m(\theta, \phi)$ závisí pouze na úhlech θ a ϕ a jsou parametrizovány dvojicí kvantových číslic l a m . Obecně se jedná o komplexní funkce, na jejichž zobrazení bychom potřebovali 6-ti dimenzionální prostor (jedná se o 3D funkce v komplexní rovině). Proto nezobrazujeme přímo sférické harmoniky, ale jejich lineární kombinace.

4.5 Energie pohybu po sféře

Budeme-li chtít určit energii částice, která se pohybuje po kulové sféře, zapíšeme vlastní problém pro energii, tj. Schrödingerovu rovnici s hamiltoniánem ve tvaru

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \quad (4.45)$$

kde předpokládáme, že částice se nepohybuje v žádném potenciálu, tj. $V = 0$. Protože hamiltonián \hat{H} komutuje s operátory \hat{L}^2 a \hat{L}_z , mají tyto operátory společný soubor vlastních funkcí, kterými jsou sférické harmoniky Y_l^m .

Budeme postupovat tak, že si operátor ∇^2 vyjádříme ve sférických souřadnicích

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2, \quad (4.46)$$

kde operátor Λ^2 je legendrián, který představuje angulární část operátoru ∇^2

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (4.47)$$

Protože nás zajímá pouze pohyb po kulové sféře, kde se nemění souřadnice r zredukuje se operátor ∇^2 na Λ^2 . Uvědomíme-li si, že moment setrvačnosti je definován jako $I = mr^2$, můžeme Schrödingerovu rovnici pro pohyb na kulové ploše zapsat jako

$$\Lambda^2 Y_l^m = -\frac{2IE}{\hbar^2} Y_l^m. \quad (4.48)$$

Dále je možné ukázat, že platí

$$\Lambda^2 Y_l^m = -l(l+1) Y_l^m. \quad (4.49)$$

Porovnáním rovnic (4.48) a (4.49) dostaneme pro energii

$$E_{lm} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I},$$

(4.50)

kde každý energetický stav E_{lm} je $2l+1$ degenerovaný.



Příklad 5

Zadání: Délky vazeb jsou určovány ze spektroskopických měření, která jsou velice přesná. Z rotačního spektra HCl jsme odvodili, 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

$$B = \frac{h}{8\pi^2\mu c r_0^2},$$

kde μ je redukovaná hmotnost. Pak

$$r_0 = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu c B}} = 1,274553 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

5 Elektronový spin

Elektronový spin je veličina poněkud záhadná, veličina, která nemá obdobu v klasickém světě. Do kvantové mechaniky se spin dostal jako experimentální fakt: z řady experimentů totiž vyplývalo, že kromě orbitálního momentu má elektron ještě nějaký dodatečný moment hybnosti. V nerelativistické kvantové teorii jeho existenci prostě postulujeme. Elektronový spin ovšem přirozeným způsobem vyplynul ze snahy vytvořit relativistickou kvantovou teorii, viz kapitola 20. Toto téma jde však za rámec našeho stručného textu.

5.1 Pojem spinu

Spin je vlastní moment hybnosti částice, kupříkladu elektronu. V následujících oddílech se stručně seznámíme s tím, jak se vlastně na existenci spinu příšlo.

V kapitole 4 jsme se blíže seznámili s orbitálním momentem, který je v klasické fyzice definován vztahem

$$\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (5.1)$$

kde \mathbf{r} je kolmá vzdálenost od osy otáčení a $\mathbf{p} = mv$ je hybnost. Moment hybnosti \mathbf{L} označujeme jako orbitální z toho důvodu, že objekt, který obíhá okolo daného středu po tzv. orbitu, má nenulový orbitální moment. V případě atomu si můžeme představit elektron, který obíhá kolem atomového jádra. Protože elektron nese elementární náboj e , generuje při svém orbitálním pohybu proudovou smyčku, která vytváří magnetické pole. Sílu takto vzniklého pole měříme pomocí magnetického momentu spojeného s orbitálním momentem hybnosti

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L}. \quad (5.2)$$

Vztah (5.2) je uveden pro případ elektronu – hmotnost m_e a náboj e . Obecně by ve vztahu figurovala hmotnost částice m a náboj částice q .

Uvažujme nyní atom, ve kterém rotuje elektron. Takovýto atom může mít nenulový magnetický moment, který jsme schopni změřit například pomocí vychylování směru atomu v nehomogenním magnetickém poli. Potenciální energie interakce magnetického momentu s vnějším magnetickým polem je

$$U_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}|B \cos \theta,$$

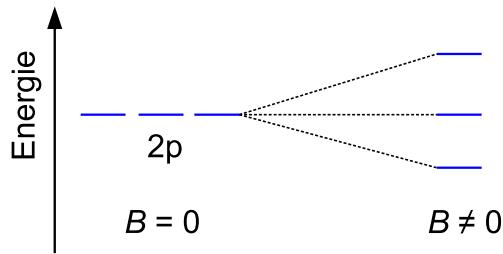
kde $\vec{\mu}$ je magnetický moment, B je magnetická indukce vnějšího pole a θ je úhel, který svírají tyto vektory. Bez újmy na obecnosti zvolme směr magnetického pole ve směru osy z , pak dostaneme

$$U_{int} = -\mu_z B = \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) m B \quad (5.3)$$

Výraz v závorce ve vztahu (5.3) se označuje jako Bohrův magneton a má hodnotu $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. Vidíme, že ve vnějším magnetickém poli závisí energie elektronu na magnetickém kvantovém čísle m .

Tak 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 $m = -1, 0, 1$. To vede k rozštěpení původní jediné spektrální čáry v atomovém spektru do tripletu, přičemž vzdálenost mezi čarami závisí na velikosti magnetického pole, tj. magnetické indukci \mathbf{B} (viz obrázek 5). Štěpení spektrálních čar v magnetickém poli se nazývá Zeemanův jev po svém objeviteli holandském fyzikovi Zeemanovi, který ho poprvé pozoroval v roce 1896. Zeemanův jev je tak přímým experimentálním potvrzením prostorového kvantování momentu hybnosti.^b

^bVe skutečnosti je štěpení čar v magnetickém poli komplikovanější díky spinu.



Obrázek 5: Štěpení čar v magnetickém poli.

Ve skutečnosti se ukázalo, že štěpení atomových hladin v magnetickém poli může být o dost složitější, než předpovídala kvantová mechanika. Toto anomální chování (anomální Zeemanův jev) bylo možno vysvětlit zavedením dodatečného momentu hybnosti elektronu, tedy spinu. Nejjasnější experimentální důkaz existence spinu podal experiment provedený v roce 1922 Otto Sternem a Walterem Gerlachem. Tento experiment si proto probereme důkladněji.

5.2 Sternův - Gerlachův experiment

Experimentální aparatura (viz obrázek 6) Sternova-Gerlachova experimentu sestávala z pícky, ve které se zahřívaly atomy stříbra. Páry stříbra opouštely pícku malým otvorem a vytvářely paprsek atomů. Paprsek procházel nehomogenním magnetickým polem a dopadal na vhodné stínítko, které sloužilo k vizualizaci výsledků. 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. Zvolme orientaci nehomogenního magnetického pole ve směru osy z . Pak pro sílu, která způsobuje vychýlení atomů z přímé dráhy platí

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad (5.4)$$

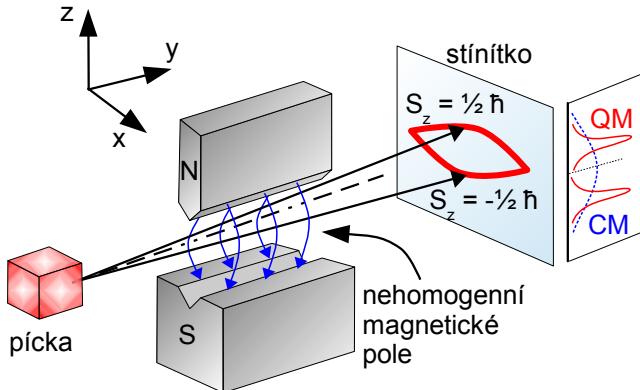
kde $U = -\mu \cdot B = -\mu_z B_z$ je potenciální energie atomů stříbra v magnetickém poli orientovaném ve směru z -ové osy. Proto

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (5.5)$$

Podle představ klasické fyziky bude magnetický moment stříbrných atomů orientován v prostoru zcela náhodně a jeho průměr do osy z tak bude také nabývat libovolných hodnot od $-\mu$ do μ . 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 dipólovému momentu

$$\mu_z = \pm \mu_B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (5.6)$$

kde μ_B je Bohrův magneton. Stern s Gerlachem byli nadšeni, neboť tento experiment potvrzoval kvantování momentu hybnosti ve směru osy z , jak předpovídala kvantová teorie. Jenže pozornější pohled už ukazuje, že zde něco nesouhlasí. Atomy stříbra mají 47 elektronů, z nichž 46 je spárovaných, a tudíž nepřispívají k orbitálnímu momentu hybnosti. Zbývající 1 nespárovaný elektron má také nulový orbitální moment hybnosti, protože obsahuje 5s orbital. Celkový orbitální moment hybnosti atomů stříbra je tedy $\mathbf{L} = 0$, a tak neexistuje žádný magnetický moment vyvolaný tímto momentem hybnosti. Můžeme připustit, že onen nespárovaný elektron se z nějakých důvodu 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 – spinem. Sternův - Gerlachův experiment tak představuje



Obrázek 6: 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 pícky s atomy stříbra, které ze zahřály a opouštěly pícku 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 dopadu atomů stříbra na stínítko podle klasické (CM) a kvantové (QM) mechaniky.

přímou experimentální metodu umožňující měřit jednu z komponent spinu, v našem případě z -ovou komponentu. Koncept spinu elektronu byl zaveden až v roce 1925 holandskými fyziky Georgem Uhlenbeckem a Samuelem Goudsmitem, kteří analyzovali atomová spektra. I přesto je Sternův - Gerlachův experiment považován za experimentální důkaz existence elektronového spinu.

5.3 Spin a rotace elektronu kolem své osy

Samotné 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. Takový výklad je ovšem pochybený. Budeme-li si představovat spin jako moment hybnosti spojený s rotujícím objektem (například pohyb planety Země otáčející se kolem své osy je spojen s momentem hybnosti, můžeme příslušný moment hybnosti určit pomocí vztahu

$$\mathbf{S} = I\boldsymbol{\omega}, \quad (5.7)$$

kde moment hybnosti S nazveme spinovým momentem hybnosti či krátce spinem, I je moment setrvačnosti související s distribucí hmoty objektu okolo osy rotace a $\boldsymbol{\omega}$ je úhlová rychlosť. Spin je vektorová veličina orientovaná v ose rotace a jeho směr je určen pomocí pravidla pravé ruky. Pakliže je rotující objekt nabité, jeho rotace opět způsobí vznik magnetického pole. I zde charakterizujeme magnetické pole magnetickým momentem, tentokráté spojeným se spinovým momentem hybnosti

$$\mu_S = \frac{q}{2m} \mathbf{S}, \quad (5.8)$$

kde q je náboj rotujícího tělesa.

Elementární částice jako je elektron jsou bodové částice a nedá se tak mluvit o jejich rotaci. To znamená, že moment setrvačnosti jde k nule, $I \rightarrow 0$, a proto i spin částic se bude blížit nule, $\mathbf{S} \rightarrow 0$. Kdyby tomu tak bylo, elementární částice by neměly žádný dipólový moment související se spinem, což je v rozporu s experimentem. Ve snaze zlepšit tuto neshodu můžeme připustit,

že elementární částice jsou velmi malé rotující kuličky. Z experimentů plyne, že poloměry částic jsou $< 10^{-17}$ m. Aby například elektron s tímto poloměrem měl příslušnou hodnotu svého spinu, musel by rotovat daleko větší rychlostí, než je rychlosť světla. Tento rozpor vede k tomu, že klasická mechanika při popisu elementárních částic selhává a musíme jí nahradit kvantovou teorií.

5.4 Spin v kvantové mechanice

Pojďme nyní zavést spin do formalismu kvantové mechaniky. Ze Sternova-Gerlachova experimentu jsme nahlédli, že spin má vlastnosti momentu hybnosti. Pro spin by tak měly platit ty samé vztahy jako pro moment hybnosti. V kapitole (4) jsme dospěli k závěru, že velikost orbitálního momentu hybnosti \mathbf{L} je kvantována

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.9)$$

kde l je vedlejší kvantové číslo. A dále, že jedna ze složek orbitálního momentu hybnosti, řekněme L_z , je také kvantována

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l, \quad (5.10)$$

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 logické předpokládat, že pro spin budou platit obdobné relace, jako pro orbitální moment hybnosti. Proto velikost spinového momentu hybnosti \mathbf{S} je kvantována jako

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2 \dots, \quad (5.11)$$

kde s je spinové kvantové číslo, které v případě elektronu má hodnotu $s = 1/2$, a tak velikost spinu elektronu je $S = \sqrt{3/4}\hbar$. Podobně i jedna z komponent spinu, konvenčně S_z , je kvantována

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, \dots, 0, \dots, +s, \quad (5.12)$$

kde m_s je magnetické spinové kvantové číslo, které v případě elektronu nabývá hodnot $m_s = \pm 1/2$. Elektron se tak může nacházet ve dvou stavech lišících se průmětem momentu hybnosti do osy z, plně v souladu se Sternovým-Gerlachovým experimentem. Vidíme, že vztahy (5.11) a (5.12) pro spin jsou obdobou vztahů (5.9) a (5.10) 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 (5.2) a (5.8)). Mezi spinovým momentem a magnetickým momentem platí vztah

$$\mu_S = g_e \frac{e}{2m_e} \mathbf{S}, \quad (5.13)$$

kde g_e je tzv. gyromagnetický poměr, který pro elektron má hodnotu $g_e \doteq 2$. Gyromagnetický poměr je v nerelativistické kvantové mechanice veličinou, která musí být změřena, v rámci relativistické kvantové teorie elektronu je ovšem možné jej vypočítat. Gyromagnetický poměr vyjadřuje podíl magnetického dipólového momentu a orbitálního momentu hybnosti.

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 . Jednotlivé rovnice jsou

$$\hat{S}^2 \alpha = \hbar^2 s(s+1) \alpha, \quad (5.14)$$

$$\hat{S}^2\beta = \hbar^2 s(s+1)\beta, \quad (5.15)$$

$$\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad (5.16)$$

$$\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta. \quad (5.17)$$

kde α a β jsou tzv. spinové vlnová funkce. Vlnová funkce α nám neříká nic jiného, než je elektron má spin mířící „nahoru“, tedy s $m_s = 1/2$, vlnová funkce β má zase spin orientovaný „dolů“, tedy je charakterizována spinovým magnetickým číslem $m_s = -1/2$. Formálně tuto skutečnost zapíšeme následujícími rovnicemi:

$$\alpha(m_s = 1/2) = 1, \quad \alpha(m_s = -1/2) = 0 \quad (5.18)$$

a

$$\beta(m_s = 1/2) = 0, \quad \beta(m_s = -1/2) = 1. \quad (5.19)$$

Spinové funkce tak nejsou funkcemi prostorových souřadnic, nýbrž magnetických kvantových čísel. Takto zavedené spinové vlnové funkce jsou normalizované. Například pro α platí

$$\int |\alpha|^2 d\tau \Rightarrow \sum_{-1/2}^{1/2} |\alpha|^2 = \alpha(1/2)\alpha(1/2) + \alpha(-1/2)\alpha(-1/2) = 1 + 0 = 1. \quad (5.20)$$

V rovnici (5.20) značí $d\tau$ integraci přes celý prostor. Protože spinové funkce jsou definovány na diskrétních hodnotách spinových magnetických čísel, přejde 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

$$\sum_{-1/2}^{1/2} \alpha(m_s)\beta(m_s) = \alpha(1/2)\beta(1/2) + \alpha(-1/2)\beta(-1/2) = 0 + 0 = 0, \quad (5.21)$$

kde máme na paměti, že nutná podmínka ortogonality 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 samoúčelně. Ukáže se však, že pro zápis vlnové funkce atomů s více elektronami tyto funkce budeme potřebovat.

5.5 Spin v magnetickém poli

V případě Sternova - Gerlachova experimentu jsme se setkali s tím, že spin elektronu interahuje s vnějším magnetickým polem. Pro potenciální energii této interakce je možné psát

$$U_{int} = -\mu_S \cdot \mathbf{B}, \quad (5.22)$$

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 dipólový moment dosadíme ze vztahu (5.13) dostaneme pro potenciální energii interakce

$$U_{int} = -\mu_z B_z = -g_e \frac{e}{2m_e} B_z S_z = -g_e \frac{e}{2m_e} B_z m_s \hbar = \gamma B_z \hbar m_s. \quad (5.23)$$

Za z -ovou komponentu spinu jsme dosadili její vlastní hodnotu $S_z = m_s \hbar$ a dále konstanty $(g_e e)/(2m_e)$ jsme zahrnuli do jednoho faktoru γ , který se nazývá g-faktor. Protože kvantové číslo m_s v případě elektronu může nabývat dvou hodnot $\pm 1/2$, dojde ve vnějším magnetickém poli k různě silné interakci elektronů v závislosti na prostorové orientaci jejich spinů. Rozdíl energií daný různou orientací spinu je roven

$$\Delta U_{int} = \gamma B_z \hbar. \quad (5.24)$$

Rovnice (5.24) je základem experimentálních technik EPR (elektronová paramagnetická rezonance) a NMR (nukleární magnetická rezonance) spektroskopie. V případě NMR je nutné uvažovat g-faktor pro sledované jádro

$$\gamma_N = g_N \frac{e}{2m_N}, \quad (5.25)$$

kde m_N a g_N jsou po řadě hmotnost daného jádra a jeho gyromagnetický poměr.



Příklad 6

Zadání: Spočítejte dvě možné energie nukleárního spinu pro jádro ^1H v magnetickém poli 5,50 T.

Řešení: Energie jsou dány vztahem

$$U_{int} = \gamma_N \hbar m_s B_z = \pm 7,76 \cdot 10^{-26} \text{ J}.$$

Zadání: Spočítejte energetický rozdíl těchto dvou stavů. Jakou vlnovou délku by muselo být elektromagnetické záření, aby došlo k absorpci z jednoho stavu do druhého?

Řešení: Energetický rozdíl bude

$$\Delta E = 2 \cdot U_{int} = 1,55 \cdot 10^{-25} \text{ J}.$$

Vlnová délka fotonu pak je

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\frac{\Delta E}{h}} = 1,282 \text{ m}.$$

6 Problém dvou částic

Do této chvíle jsme se zabývali pouze pohybem jedné částice v jednom rozměru. Tušíme přitom, že popis pohybu dvou a více částic (ve dvou a více rozměrech) bude o něco složitější. Pokud nás ale zajímají jen dvě částice, zůstane vše poměrně jednoduché. Řešení problému dvou částic je přitom v chemii velmi důležité. Budeme ho potřebovat při hledání energetických stavů rotující či vibrující molekuly nebo při popisu atomů vodíkového typu.

6.1 Pohyb nezávislých částic: metoda separace proměnných

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

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

Takovému zápisu říkáme separace proměnných. Nejvíce je zřejmé, proč hledáme řešení v tomto tvaru. Vlnová funkce je spojena s pravděpodobností výskytu elektronu. Čtverec vlnové funkce na levé straně rovnice (6.3) nám tak udává pravděpodobnost, že se částice 1 nachází v poloze x_1 a zároveň se částice 2 nachází v poloze x_2 . Pravou stranou rovnice (6.3) pak tvrdíme, 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 oba jevy jsou nezávislé. To je předpoklad rozumný, neboť obě částice na sobě silově nepůsobí. Znovu zdůrazněme, že vlnová funkce ψ_1 závisí pouze na souřadnicích částice 1 a vlnová funkce ψ_2 na souřadnicích částice 2. Nyní přepišme Schrödingerovu rovnici pomocí vlnové funkce v separovaném tvaru

$$\hat{H}_1\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \hat{H}_2\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) = E\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \quad (6.4)$$

Hamiltonián první částice působí pouze na první částici. Vlnovou funkci druhé částice tedy můžeme brát jako konstantu. Po vydělení $\psi_1\psi_2$ upravíme Schrödingerovu rovnici na následující tvar

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

První ze sčítanců na levé straně rovnice (6.5) je funkci 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 není možno splnit jinak než, že oba dva sčítance jsou rovny konstantám, které si označíme jako E_1 a E_2

$$\hat{H}_1\psi_1(x_1) = E_1\psi_1(x_1) \quad (6.6)$$

$$\hat{H}_2\psi_2(x_2) = E_2\psi_2(x_2) \quad (6.7)$$

$$E = E_1 + E_2. \quad (6.8)$$

Schrödingerova rovnice pro dvě proměnné se nám tak rozpadla na dvě Schrödingerovy rovnice 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 jedna částice pohybuje ve dvou rozměrech

$$\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y) \quad (6.9)$$

- dvě částice pohybují ve třech rozměrech

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi_1(x_1, y_1, z_1)\psi_2(x_2, y_2, z_2) \quad (6.10)$$

- N častic pohybuje ve třech rozměrech

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(x_i, y_i, z_i) \quad (6.11)$$

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



Příklad 7

Zadání: Nalezněte energie částice v nekonečné jámě o dvou rozměrech:

$$V = 0 \forall x \in (0, L_x) \wedge y \in (0, L_y).$$

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

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

a

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

známe ((3.24) a (3.25)). S využitím (6.3) a (6.8)

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

a

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

6.2 Dvě interagující částice

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. 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)

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

či ve vektorovém zápisu

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2.$$

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. Nyní se ale musíme vypořádat ještě s energií kinetickou. Kromě relativních souřadnic \mathbf{r} zavedeme ještě souřadnice těžiště \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (6.12)$$

Pohyb obou částic pak můžeme vyjádřit pomocí pohybu těžiště a relativního pohybu obou částic. Kartézské souřadnice \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_2 si nyní můžeme vyjádřit pomocí souřadnic těžiště \mathbf{R} a vektoru relativní polohy \mathbf{r}

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (6.13)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}. \quad (6.14)$$

Kinetická energie systému dvou částic je v klasické fyzice definována jako

$$T = \frac{1}{2} m_1 |\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\mathbf{r}}_2|^2. \quad (6.15)$$

Pomocí vztahů (6.13) a (6.14) si můžeme vztah pro kinetickou energii upravit na

$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\mathbf{r}}|^2, \quad (6.16)$$

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (6.17)$$

Vztah ((6.16)) pro kinetickou energii můžeme přepsat pomocí hybností

$$T = \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu}, \quad (6.18)$$

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

Uvažujme nyní, že potenciální energie je pouze funkcí vzdálenosti obou částic (mluvíme o tzv. centrálním potenciálu)

$$V_\mu = V(r). \quad (6.19)$$

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_M^2}{2M} + \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + \hat{V}_\mu. \quad (6.20)$$

První člen popisuje translační kinetickou energii, tzn. obě částice urazí stejnou dráhu a vzdálenosti mezi nimi se nemění. Naopak druhý a třetí člen závisejí pouze na vzdálenosti obou částic. Získali jsme Hamiltonián, který nám umožňuje provést separaci proměnných, tj. vlnovou funkci nyní můžeme rozdělit část popisující translaci a část popisující relativní pohyb

$$\psi = \psi_M \psi_\mu. \quad (6.21)$$

Schrödingerova rovnice se tak rozpadne na rovnice dvě

$$\boxed{\frac{\hat{p}_M^2}{2M} \psi_M = E_M \psi_M} \quad (6.22)$$

$$\boxed{\left(\frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + \hat{V}_\mu \right) \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu} \quad (6.23)$$

a stejně tak energii můžeme rozdělit na příspěvky energie translační a vnitřní (relativní) $E = E_M + E_\mu$. Translační pohyb prozatím ponechme stranou a podívejme se na Schrödingerovu rovnici popisující relativní pohyb dvou částic. Začněme zápisem Hamiltoniánu v kartézských souřadnicích

$$\hat{H}_\mu = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + \hat{V}_\mu = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \right) \nabla^2 + \hat{V}_\mu = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}_\mu. \quad (6.24)$$

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. V kapitole 4.5 jsme si odvodili vztah (4.46) pro lapacián ve sférických souřadnicích, který nyní využijeme.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (6.25)$$

K zápisu Hamiltoniánu ve sférických souřadnicích jsme tedy použili operátor momentu hybnosti. Z kapitoly 4.4 víme, že vlastní funkce \hat{L}^2 jsou sférické harmonické funkce. Hamiltonův operátor je zapsán ve tvaru, který umožňuje provést separaci proměnných.

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

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{H}, \hat{V}^2] = 0 \quad (6.26)$$

Člen s operátorem kinetické energie se po dosazení z rovnice (6.25) rozpadne na dva členy

$$\begin{aligned} [\hat{T}, \hat{L}^2] &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}, \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right], \end{aligned} \quad (6.27)$$

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

$$[\hat{H}, L_z] = 0. \quad (6.28)$$

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

Tvar Hamiltoniánu (6.24) nám umožňuje zapsat vlnovou funkci v polárních souřadnicích ve tvaru součinu sférické harmonické funkce a nějaké doposud neurčené radiální vlnové funkce

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \psi) \quad (6.29)$$

Takto definovanou vlnovou funkci nyní dosadíme do Schrödingerovy rovnice, kde je Hamiltonián vyjádřen podle rovnic (6.24) a (6.25).

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{2}{r} \right) R(r)Y_l^m(\theta, \psi) + \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 R(r)Y_l^m(\theta, \psi) + \hat{V}R(r)Y_l^m(\theta, \psi) = ER(r)Y_l^m(\theta, \psi). \end{aligned} \quad (6.30)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + \hat{V}R = ER. \quad (6.31)$$

7 Atom vodíku

Správné řešení atomu vodíku je jedním z velkých vítězství kvantové mechaniky. Podle klasické fyziky náboj, který se pohybuje se zrychlením (elektron obíhající vodíkové jádro – proton), by měl vyzařovat elektromagnetické záření. To ve svém důsledku vede ke ztrátě energie a elektron by nakonec spadl na atomové jádro. Atom vodíku by tak byl nestabilní, s dobou života řádově 1 ps. Ovšem to nepozorujeme. Proč jsou atomy, počínaje atomem vodíku stabilní, vysvětluje až kvantová mechanika.

7.1 Úvod

Řešit atom vodíku znamená nalézt řešení Schrödingerovy rovnice s příslušným hamiltoniánem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}, \quad (7.1)$$

kde předpokládáme, že elektron o hmotnosti m_e se pohybuje v coulombickém poli nehybného jádra – protonu. Kdybychom chtěli uvažovat i pohyb jádra, řešili bychom dvoučásticovou Schrödingerovu rovnici tak jako v kapitole 6. Příslušná Schrödingerova rovnici by šla separovat, zvlášt na relativní pohyb elektronu a protonu a zvlášt na pohyb celé soustavy. Rovnice, která by popisovala relativní pohyb, by měla tvar rovnice (7.1), kde hmotnost elektronu by byla nahrazena redukovanou hmotností μ soustavy jádro plus elektron. Při řešení také nebudeme uvažovat spin elektronu.

Vzhledem k tomu, že coulombický potenciál v rovnici (7.1) jde k nule pro $r \rightarrow \infty$, jsou nevázané stavы vodíku s energií $E \geq 0$ nekvantované a odpovídají spojitému spektru energií. Stavy s energií $E < 0$ jsou vázané a kvantované, protože pro ně platí podmínka $\psi(r) \rightarrow 0$ pro $r \rightarrow \infty$ vyplývající z coulombického potenciálu.

Problém řešení atomu vodíku má kulovou symetrii, proto je výhodné pracovat ve sférických souřadnicích (r, θ, ϕ) . Z hamiltoniánu (7.1) vidíme, že coulombický potenciál závisí pouze na radiální souřadnici r , jde o pohyb v centrálním poli. Proto kvadrát momentu hybnosti a z -ová složka momentu hybnosti komutují s hamiltoniánem (viz kapitola 6). Atom vodíku tak můžeme popsat vlnovou funkcí

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi), \quad (7.2)$$

kde vlnová funkce je charakterizována trojicí kvantových čísel n, l, m . Kvantová čísla l a m jsme poznali v kapitole 4. Kvantové číslo n odpovídá kvantování v radiálním směru a plyne z coulombického potenciálu v rovnici (7.1). Vzhledem k tomu, že potenciál závisí pouze na r , bude energie vázaných stavů atomu vodíku záviset pouze na kvantovém čísle n

$$E = E_n. \quad (7.3)$$

7.2 Spektrum energií

Začneme tím, že zapíšeme Schrödingerovu rovnici s hamiltoniánem (7.1) ve sférických souřadnicích

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E\psi. \quad (7.4)$$

Dále využijeme toho, že víme, že hamiltonián komutuje s kvadrátem momentu hybnosti a z -ovou komponentou momentu hybnosti (viz (6.27)). Protože dva posledně jmenované operátory nezávisí na proměnné r můžeme předpokládat separaci vlnové funkce (7.2) ve tvaru

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (7.5)$$

kde $R(r)$ je radiální část vlnové funkce a $Y_l^m(\theta, \phi)$ jsou sférické harmoniky, se kterými jsme se seznámili v kapitole 4. S využitím separace proměnných a po malé úpravě (viz kapitola 6) dostaneme radiální Schrödingerovu rovnici (viz vztah (6.31)) ve tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} R = ER. \quad (7.6)$$

Pro zájemce načrtneme způsob řešení této rovnice. Budeme postupovat tak, že nejprve zavedeme substituci $u = rR(r)$. Rovnice (7.6) 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 $E < 0$, protože řešíme vázané stavy. Rovnice (7.7) se dále zjednoduší na tvar

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

kde $u'' = d^2u/dr^2$.

Nejprve vyřešíme rovnici (7.9) pro případ, že $r \rightarrow \infty$, neboli asymptotické chování. Když je r velké, přejde rovnice (7.9) na tvar

$$u'' \simeq \lambda^2 u, \quad (7.10)$$

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

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

Aby u mohla vystupovat jako vlnová funkce, musí splňovat podmínu $u \rightarrow 0$ 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 polynomická funkce v r . Substitucí předpokladu (7.13) do rovnice (7.9) dostaneme (pozor, funkci u musíme derivovat podle pravidla o derivaci součinu funkcí)

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

Řešení této rovnice budeme hledat ve tvaru

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

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

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

Aby tato řada vedla 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 čitatel v (7.17) bude pro dané n roven nule

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

Dosazením výsledku (7.18) do substituce (7.8) dostaneme pro hodnoty energie

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.19)$$

Znaménko mínus plyne z toho, že řešíme vázané stavy, pro které platí $E < 0$, což je v souladu s tím, že na ionizaci atomu ve vázaných stavech je potřeba dodat energii, například formou elektromagnetického záření. Zavedeme-li Bohrův atomový poloměr, který je dán vztahem

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

a dosadíme-li ho do rovnice (7.19) dostaneme

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

Vidíme, že energie atomu vodíku závisí pouze na jediném kvantovém čísle n , které je spojeno s radiálním pohybem. Kvantové číslo n označujeme jako hlavní kvantové číslo. Máme-li zadанou hodnotu kvantového čísla n , nemůže být hodnota vedlejšího kvantového čísla l libovolná, ale je určená relací

$$l = 0, \dots, n-1. \quad (7.22)$$

Současně magnetické kvantové číslo m nabývá hodnot

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l. \quad (7.23)$$

Série 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 jámy v kapitole 3.

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

$$\text{Ry} = \frac{e^4 m_e}{32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2} \quad (7.24)$$

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

Vyšší energetické stavy atomu vodíku $E_n, n = 2, 3, 4, \dots$ jsou **degenerované**, protože jim přísluší více hodnot kvantových čísel l a m . Pro každé l máme celkem $2l + 1$ hodnot m . Proto pro degeneraci hladiny E_n dostaneme

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (7.25)$$

Dále si můžeme 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 k sobě blíží, když s energií jdeme k disociačnímu limitu, tj. $E_n = 0$.

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

$$\nu = \frac{|E_f - E_i|}{h}. \quad (7.26)$$

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.

7.3 Vlnová funkce pro atom vodíku

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

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7.27)$$

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

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

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl}e^{-\xi/2}\xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad (7.28)$$

kde

$$\xi = \frac{2r}{na_B} \quad (7.29)$$

a $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ jsou tzv. **přidružené Laguerrovy polynomy**. Normovací koeficient je roven

$$N_{nl} = \left[\left(\frac{2}{na_B} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2}. \quad (7.30)$$

Několik normovaných radiálních částí vlnových funkcí zde uvedeme

$$R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_B} \right)^{3/2} 2e^{-r/a_B}, \quad (7.31)$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_B} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-r/2a_B}, \quad (7.32)$$

a

$$R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_B} \right)^{3/2} \frac{r}{a_B \sqrt{3}} e^{-r/2a_B}. \quad (7.33)$$

Funkce jsou zobrazeny na obrázku 7.

Pravděpodobnost nalezení elektronu v objemovém elementu $(r, r+dr), (\theta, \theta+d\theta)$ a $(\phi, \phi+d\phi)$ je rovna

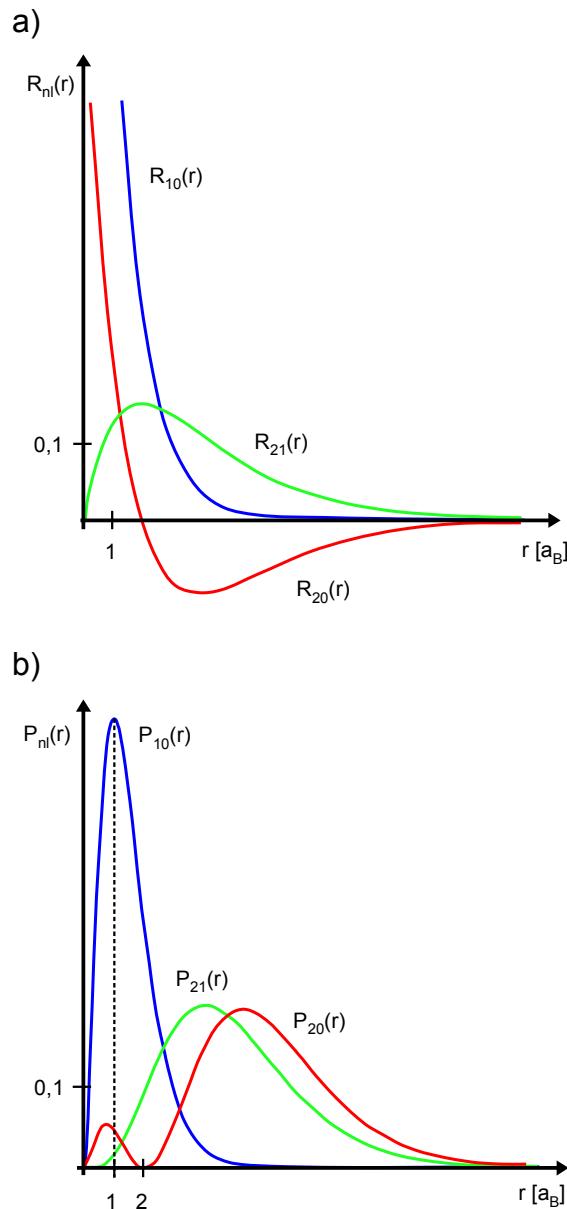
$$dp(r, \theta, \phi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi. \quad (7.34)$$

Integrací vztahu (7.34) přes celý prostorový úhel získáme pravděpodobnost nalezení elektronu v oblasti mezi $(r, r+dr)$

$$dp(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr, \quad (7.35)$$

kde faktor $r^2 \sin \theta$ je Jakobián transformace z kartézských do sférických souřadnic. Výraz $P_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$ označujeme jako radiální hustotu pravděpodobnosti. Obdobně pro pravděpodobnost nalezení elektronu v určitém prostorovém úhlu $(\theta, \theta + d\theta)$ a $(\phi, \phi + d\phi)$ získáme vztah

$$dp(\theta, \phi) = |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (7.36)$$



Obrázek 7: Na panelu a) jsou vyneseny 3 radiální části vlnové funkce R_{10} , R_{20} a R_{21} pro atom vodíku v závislosti na souřadnici r , která je udaná v jednotkách Bohrova poloměru a_B . Na panelu b) jsou vyneseny radiální hustoty pravděpodobnosti P_{10} , P_{20} a P_{21} . Povšimněme si, že základní stav atomu vodíku P_{10} má maximum hustoty ve vzdálenosti Bohrova poloměru a_B .

8 Přibližné metody

V minulých oddílech jsme si ukázali řešení Schrödingerovy rovnice pro některé jednoduché případy. Analyticky řešitelných úloh je ale velmi málo. Obecně nejsme schopni (ani v klasické mechanice) řešit úlohy s více než dvěma částicemi. Jsme pak odkázáni na řešení přibližná. V této kapitole si představíme nejdůležitější přibližné přístupy, se kterými se v kvantové chemii setkáváme.

8.1 Variační princip

Přírodní zákony mohou být často formulovány různými způsoby. Principy klasické mechaniky lze například formulovat pomocí soustavy diferenciálních rovnic (např. Newtonových), ale stejně platný je tzv. princip minimálního účinku. Podobně zákony klasické optiky můžeme 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.

8.1.1 Variační princip v kvantové mechanice

Dle variační teorému je vlastní hodnota Hamiltoniánu pro jakoukoli **přibližnou normovanou vlnovou funkci** větší nebo rovna energii základního stavu systému

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0, \quad (8.1)$$

kde ϕ je přibližná vlnová funkce a E_0 energie základního stavu. Toto tvrzení je nesmírně užitečné. Představme si, že jsme nějakým způsobem odhadli přibližné řešení Schrödingerovy rovnice. Variační princip nám umožní rozhodnout, zda toto naše řešení je lepší nebo horší než nějaké jiné přibližné řešení: správnější bude řešení s nižší energií. Jak uvidíme níže, variační princip nám navíc umožňuje přibližné řešení efektivně nalézt.

Ukažme si nyní, že variační princip je ekvivalentní se Schrödingerovou rovnicí. Neznámou vlnovou funkci můžeme zapsat ve tvaru lineární kombinace vlastních funkcí Hamiltonova operátoru

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k. \quad (8.2)$$

Připomeňme si zde, že vlastní funkce Hamiltonova operátoru vytváří úplný soubor funkcí, takže výše uvedený rozvoj můžeme určitě udělat. Rozvoj nyní dosadíme do levé strany rovnice 8.1

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \left(\sum_k c_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_l c_l \psi_l \right) d\tau = \sum_k \sum_l c_k^* c_l \int \psi_k^* \hat{H} \psi_l d\tau = \sum_k \sum_l c_k^* c_l E_k \delta_{kl}. \quad (8.3)$$

Rovnici si nyní můžeme přepsat do jednoduššího tvaru

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k. \quad (8.4)$$

Protože 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 8.4 bude určitě větší než E_0 , což není nic jiného než variační teorém.

Při praktickém použití uvažujeme většinou přibližnou vlnovou funkci závisející na několika parametrech. Minimalizace variačního integrálu

$$\epsilon = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (8.5)$$

vůči těmto parametrům pak umožní nalezení jejich optimálních hodnot. Jmenovatel ve výše uvedeném výrazu je samozřejmě pro normované funkce ϕ jednotkový.



Příklad 8

Platnost variačního principu si ukážeme na příkladu jednorozměrné potenciálové jámy. Analytické řešení této úlohy vede k hodnotám energie $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$. Přibližná vlnová funkce musí splňovat okrajové podmínky, tedy $\phi(0) = 0$ a $\phi(L) = 0$. Nejjednodušší takovou funkci bude nejspíš kvadratická funkce. Nechť má tedy přibližná funkce ϕ následující tvar

$$\phi = x(L - x).$$

Funkce ϕ není normovaná, proto nejprve určíme normu

$$N = \int_0^L \phi^* \phi dx = \int_0^L (x(L - x))^2 dx = \frac{L^5}{30}.$$

Normovaná přibližná funkce tedy vypadá následovně,

$$\sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L - x).$$

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 8.1

$$E_k = \int \phi^* \hat{H} \phi dx = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{30}{L^5} \int_0^L x(L - x) \left(\frac{d^2[x(L - x)]}{dx^2} \right) dx$$

Po vyčíslení dostaneme

$$E_k = \frac{5h^2}{4\pi^2 mL^2} \geq \frac{h^2}{8mL^2} = E_0.$$

Na konkrétním příkladu jsme si tak ukázali platnost variačního teorému.

8.1.2 Lineární variační funkcionál

V kvantové chemii je užitečné hledat řešení jako lineární kombinaci předem definovaných funkcí a optimalizovat pouze příspěvky jednotlivých bázových funkcí k celkové vlnové funkci, tj. optimalizovat tzv. rozvojové koeficienty. Tak v chemii jsme si kupříkladu navykli hledat molekulové orbitaly jako lineární kombinace atomových orbitalů. Zapišme tedy vlnovou funkci pomocí lineární kombinace bázových funkcí

$$\phi = \sum_k c_k f_k, \quad (8.6)$$

kde f_k je sada nám známých vhodných funkcí a c_k jsou rozvojové koeficienty. Ty budeme variačně optimalizovat. Takto definovanou vlnovou funkci nyní dosadíme do výrazu variačního integrálu, 8.5

$$\epsilon = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \sum_k c_k f_k \hat{H} \sum_l c_l f_l d\tau}{\int \sum_k c_k f_k \sum_l c_l f_l d\tau} = \frac{\sum_{k,l} c_k c_l \int f_k \hat{H} f_l d\tau}{\sum_{k,l} c_k c_l \int f_k f_l d\tau}. \quad (8.7)$$

Definujme si nyní matici překryvu \mathbf{S} pomocí jejich maticových elementů

$$S_{kl} = \int f_k f_l d\tau \quad (8.8)$$

a Hamiltonovu matici \mathbf{H} s elementy

$$H_{kl} = \int f_k \hat{H} f_l d\tau. \quad (8.9)$$

Variační integrál pak nabude tvaru

$$\epsilon = \frac{\sum_{k,l} c_k c_l H_{kl}}{\sum_{k,l} c_k c_l S_{kl}}. \quad (8.10)$$

Nejlepší řešení dostaneme pro funkci, pro který bude variační integrál minimální. To vede k podmínce

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = 0. \quad (8.11)$$

Derivaci čitatele si rozepíšeme následovně

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl} = \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial c_i} (c_k c_l H_{kl}) = \sum_{k,l} \left(\frac{\partial c_k}{\partial c_i} c_l H_{kl} + \frac{\partial c_l}{\partial c_i} c_k H_{kl} \right) \quad (8.12)$$

Derivace jednotlivých členů se dále zjednoduší, uvažujeme-li

$$\frac{\partial c_k}{\partial c_i} = \delta_{ki}. \quad (8.13)$$

Dostaneme tak konečný výraz pro derivaci čitatele z rovnice 8.11

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl} = \sum_k c_k H_{ki} + \sum_l c_l H_{li}. \quad (8.14)$$

Použitím posledního vztahu a uplatněním vztahu pro derivaci podílu nakonec dostaneme upravený tvar rovnice 8.11

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = \frac{\sum_k c_k H_{ki} + \sum_l c_l H_{li}}{\sum_{k,l} c_k c_l S_{kl}} - \frac{(\sum_k c_k S_{ki} + \sum_l c_l S_{li}) \sum_{k,l} c_k c_l H_{kl}}{\left(\sum_{k,l} c_k c_l \right)^2} \quad (8.15)$$

Protože hledáme minimum funkce, položíme variační integrál roven nule (použili jsme znovu definice variačního integrálu 8.7)

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = \frac{\sum_k c_k (H_{ik} - \epsilon S_{ik}) + \sum_l c_l (H_{li} - \epsilon S_{li})}{\sum_{k,l} c_k c_l} = 0 \quad (8.16)$$

Jelikož na označení sčítacího indexu v sumě nezáleží, změní se poslední výraz na

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = \frac{2 \sum_k c_k (H_{ik} - \epsilon S_{ik})}{\sum_{k,l} c_k c_l} = 0 \quad (8.17)$$

Derivace bude nulová, pokud je nulový čitatel. Tím dostáváme soustavu tzv. sekulárních rovnic

$$\sum_k c_k (H_{ik} - \epsilon S_{ik}) = 0 \quad (8.18)$$

Jde o soustavu lineárních rovnic, jejímž řešením jsou rozvojové koeficienty c_k . To ovšem za předpokladu, že známe 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 sekulární determinant) nulový

$$|H_{ik} - \epsilon S_{ik}| = 0. \quad (8.19)$$

Sekulární determinant představuje algebraickou rovnici pro neznámou hodnotu ϵ . Pro rozvoj vlnové funkce do dvou bázových funkcí půjde o rovnici kvadratickou, pro rozsáhlejší rozvoje půjde o rovnice vyšších řádů.



Příklad 9

Jednodimensionální potenciálovou jámu si nyní vyřešíme i pomocí bázového rozvoje 8.6. Vlnovou funkci definujeme ve tvaru $\phi = c_1 x^2(L-x) + c_2 x(L-x)^2$. Postup je následující:

- Spočítáme všechny integrály $H_{k,l}$ a $S_{k,l}$
- Položíme sekulární determinant roven nule a vypočítáme energie ϵ
- Pro každou hodnotu ϵ vypočítáme rozvojové koeficienty ze sekulárních rovnic

Příklad vyřešený v programu Mathematica je dostupný na webových stránkách předmětu.



Příklad 10

Použití variačního principu si ukážeme na zápisu molekulového orbitalu homodiatomika (např. H_2) jako lineární kombinace dvou atomových orbitalů (A a B) ležících na jednotlivých atomech

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B.$$

Nyní si můžeme vyčíslit maticové elementry H_{kl} a S_{kl}

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau \\ H_{AA} &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau = H_{BB} \\ S_{AB} &= \int \chi_A \chi_B d\tau \end{aligned}$$

Dalším krokem bude sestavení sekulárního determinantu

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \epsilon & H_{AB} - \epsilon S_{AB} \\ H_{AB} - \epsilon S_{AB} & H_{BB} - \epsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Sekulární determinant posléze s využitím $H_{AA} = H_{BB}$ vyřešíme a dostaneme vztah pro ϵ

$$\epsilon_{1,2} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}.$$

Dále vyřešíme **sekulární rovnice**

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - \epsilon S_{AA}) + c_B(H_{AB} - \epsilon S_{AB}) &= c_A(H_{AA} - \epsilon) + c_B(H_{AB} - \epsilon S_{AB}) = 0 \\ c_A(H_{BA} - \epsilon S_{BA}) + c_B(H_{BB} - \epsilon S_{BB}) &= c_A(H_{AB} - \epsilon S_{AB}) + c_B(H_{AA} - \epsilon) = 0. \end{aligned}$$

Do sekulárních rovnic si dosadíme vztahy za $\epsilon_{1,2}$ a po vyčíslení dostaneme pro $c_A = c_B$ (pro ϵ_1) a $c_A = -c_B$ (pro ϵ_2). Ze dvou atomových orbitalů tedy dostaneme vazebný molekulový orbital ϕ_1

$$\phi_1 = c_A(\chi_A + \chi_B)$$

a antivazebný molekulový orbital ϕ_2

$$\phi_2 = c_A(\chi_A - \chi_B).$$

8.2 Poruchová teorie

Předpokládejme, že řešíme Schrödingerovy rovnici pro nějaký složitý problém

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \tag{8.20}$$

Známe přitom řešení jednoduššího problému, který se od původního problému moc neliší

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{8.21}$$

Jinými slovy, od jednoduchého problému přejdeme k problému složitějšímu přidáním malé poruchy. K řešení problémů tohoto typu používáme poruchovou teorii.



Příklad 11

Chceme popsat vibraci molekuly v anharmonickém potenciálu s kubickým a kvartickým členem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4$$

Přičemž jsme schopni vyřešit problém pro harmonický potenciál

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2.$$

Hamiltonián harmonického systému tak reprezentuje neporušený systém a kubické a kvartické členy jsou malá porucha

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + cx^3 + dx^4. \quad (8.22)$$

Doufáme přitom, že se řešení pro systém s neporušeným systémem nebude dramaticky lišit od plného řešení, které získáme malou korekcí neporušeného řešení.

Obecně si tedy Hamiltonián definujeme pomocí přibližného Hamiltoniánu a poruchy

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}', \quad (8.23)$$

přičemž λ je parametr sloužící k postupnému zapnutí poruchy ($\lambda = 0$ znamená, že máme neporušený systém, $\lambda = 1$ je naopak plně zapnutá porucha).

Protože Hamiltonián závisí na poruchovém parametru λ , bude na poruše záviset také vlnová funkce a energie. Vlnovou funkci a energii si rozepíšeme ve formě Taylorova rozvoje okolo poruchového parametru

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (8.24)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8.25)$$

V dalším odvození budeme pracovat s tím, že vlnová funkce neporušeného systému $\psi_n^{(0)}$ je normalizovaná

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_N^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1. \quad (8.26)$$

Místo uvažování normalizované vlnové funkce se všemi poruchami budeme uvažovat následující normalizační relaci

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1. \quad (8.27)$$

Tímto způsobem nebude celková poruchová vlnová funkce normalizovaná. To ale nevadí, protože vynásobení vlnové funkce konstantou (normou) nemá vliv na hodnotu energie ze Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$. Nyní do normalizační podmínky (8.27) dosadíme poruchovou vlnovou funkci 8.24 (pro ušetření místa použijeme braketovou notaci)

$$1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots \quad (8.28)$$

První člen pravé strany poslední rovnice je jednotkový, protože vlnová funkce neporušeného systému je normalizovaná. Proto musí být další členy nulové

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad (8.29)$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = 0. \quad (8.30)$$

Nyní si Hamiltonián, energii i vlnovou funkci dosadíme do Schrödingerovy rovnice

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}') (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = \\ & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (8.31)$$

Rovnici si přepíšeme do následujícího tvaru

$$\begin{aligned} & \lambda^0 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}) + \lambda^1 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}) + \\ & + \lambda^2 (\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}) + \dots = 0. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Vzhledem k tomu, že rovnice musí platit pro libovolnou hodnotu parametru λ , musí se každá závorka zároveň rovnat nule. Schrödingerova rovnice se tedy rozpadá na následující rovnice

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (8.33)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (8.34)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(1)} \quad (8.35)$$

Nyní si odvodíme, jak bude vypadat korekce k energii z prvního řádu poruchové metody. Využijeme rovnice 8.34 Předpokládejme, že funkce $\psi_n^{(0)}$ tvoří úplný soubor funkcí. Rovnici 8.34 nyní vynásobíme komplexně sdruženou funkcí $\psi_m^{(0)*}$ a přepíšeme do braketové notace

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (8.36)$$

První člen v předchozí rovnici si můžeme upravit s využitím hermiticity operátoru $\hat{H}^{(0)}$

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} d\tau = \int \psi_n^{(1)} \hat{H}^{(0)} \psi_m^{(0)*} d\tau = E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (8.37)$$

Rovnice 8.36 pak přejde na tvar

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (8.38)$$

Nyní mohou nastavit dva případy:

- $m = n$: Pokud $m = n$, dostaneme okamžitě korekci k energii

$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle.$

(8.39)

Porucha energie v prvním stupni tedy odpovídá poruše zprůměrované přes neporušenou vlnovou funkci.

- $m \neq n$: rovnice 8.38 v tomto případě přejde na tvar

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = - \left\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \right\rangle. \quad (8.40)$$

Poruchu ve vlnové funkci prvního řádu si vyjádříme jako lineární kombinaci bázových funkcí

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i c_i \psi_i^{(0)}, \quad (8.41)$$

dále dostaneme

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_i c_i \left\langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \right\rangle = - \left\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (8.42)$$

a po úpravě

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m = - \left\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \right\rangle. \quad (8.43)$$

Korekci prvního řádu k vlnové funkci tedy dostaneme pomocí následujícího vztahu

$$\boxed{\psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}}. \quad (8.44)}$$

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 pak bude

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (8.45)$$

kde $H'_{mn} = \left\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \right\rangle$. 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 některý případech nahradit sumu ve jmenovateli rovnice 8.45 průměrnou excitační energii a dospět k tzv. uzavírací aproximaci, která dále zjednoduší tvar rovnice pro energii.

Poslední problém, jemuž jsme se zde nevěnovali jsou degenerované stavы. Pro degenerované stavы 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, kterou je možné najít v odborné literatuře.

9 Více-elektronové atomy

Atom vodíku je asi nejsložitější soustava, kterou jsme schopni analyticky přesně vyřešit. 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 naleznout řešení analytické a bohužel ani řešení numericky přesné. Nezbývá 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 více-elektronových atomů. Základní postupy si můžeme ukázat již na „nejjednoduším složitém atomu“, atomu helia.

9.1 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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_{e_1} + \Delta_{e_2}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (9.1)$$

kde hamiltonián zapisujeme v souřadnicové soustavě umístěné do jádra helia.

$$\Delta_{e_1} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_{e1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{e1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{e1}^2}$$

je Laplaceův operátor prvního elektronu popisující kinetickou energii prvního elektronu,

$$\Delta_{e_2} \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_{e2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{e2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{e2}^2}$$

je 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 rovnice 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 souřadnice se nám nepodaří hamiltonián separovat, nemůžeme jej napsat jakou součet členu závisejících na souřadnicích pouze jednoho elektronu a členu závisejícího pouze na souřadnicích elektronu druhého. Hamiltonián můžeme zapsat následujícím způsobem

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (9.2)$$

kde hamiltonián

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} \quad (9.3)$$

působí pouze na souřadnice prvního elektronu a hamiltonián

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} \quad (9.4)$$

pouze na souřadnice elektronu druhého. Problém působí člen popisující odpuzování mezi elektrony

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (9.5)$$

Pokud bychom mohli zanedbat tento člen, byla by situace růžová. Celkovou vlnovou funkci pak snadno zapíšeme jako součin dvou vlnových funkcí ϕ_1 a ϕ_2 (metoda separace proměnných, srov. rovnici (6.3)

$$\psi = \phi_1 \cdot \phi_2, \quad (9.6)$$

přičemž ϕ_1 závisí pouze na souřadnicích prvního elektronu a je dána řešením rovnice

$$\hat{H}_1 \phi_1 = E_1 \phi_1. \quad (9.7)$$

Tato rovnice ale není než Schrödingerova rovnice pro atom vodíkového typu! Její řešení tudíž známe

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}}, \quad (9.8)$$

kde Bohrův poloměr lze vyjádřit pomocí fundamentálních fyzikálních konstant

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (9.9)$$

Analogické vztahy platí pro vlnovou funkci ϕ_2 , takže celkovou vlnovou funkci můžeme napsat jako

$$\psi = \phi_1 \cdot \phi_2 = \frac{1}{\pi} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}}. \quad (9.10)$$

Energie atomu helia při zanedbání členu (9.5) (tedy při zanedbání odpuzování elektronů) je pak dána vztahem

$$E = E_1 + E_2 = -13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2} + \frac{Z^2}{n^2} \right) \text{ eV} = -13,6 \cdot 8 \text{ eV} = -108,8 \text{ eV}. \quad (9.11)$$

Tato hodnota je po čertech vzdálena od hodnoty změřené experimentálně ($-79,0$ 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 mezi-elektronové 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.

9.1.1 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

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (9.12)$$

ve kterém je zanedbána mezi-elektronové odpuzování. Řešení pro tento systém známe. Korekce prvního řádu pro energii (srov. oddíl 8.2, vztah (8.39)) je pak dána jako

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)} \hat{H}' \psi^{(0)} d\tau, \quad (9.13)$$

což v našem případě konkrétně znamená šesti-dimenzionální integraci přes (sférické) souřadnice obou elektronů

$$E^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin\theta_1 r_2^2 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2, \quad (9.14)$$

kde jsme za $\psi^{(0)}$ dosadili ze vztahu (9.10). 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. Po provedení získáme korekci prvního řádu. Celková energie v rámci poruchové metody prvního řádu je tak

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -108,8 + 34 = -74,8 \text{ eV}. \quad (9.15)$$

Souhlas s experimentem již tedy není úplně špatný! V poruchovém metodě bychom mohli pokračovat do vyšších řádů. Pro helium vychází korekce vyšších řádů

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= -4,3 \text{ eV} \\ E^{(3)} &= 0,1 \text{ eV} \end{aligned}$$

Postupně tak v rámci poruchové metody konvergujeme k experimentální hodnotě.

9.1.2 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

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z'r_1}{a_0}} e^{-\frac{Z'r_2}{a_0}}. \quad (9.16)$$

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 minimalizace energie vzhledem k parametrům zkuské funkce.

Musíme začít vyjádření funkcionál energie, tj. závislosti energie na konkrétní formě zkuské funkce. Začneme tím, že si hamiltonián (9.1) napíšeme v mazané formě

$$\hat{H} = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right]}_{\hat{H}'_0} + (Z' - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + (Z' - Z) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (9.17)$$

kdy přitom pro hamiltonián \hat{H}'_0 zjevně platí^c

$$\hat{H}'_0 \Phi = E' \Phi, \quad (9.18)$$

^cJde totiž o hamiltonián atomu vodíkového typu, pro nějž řešení známe.

kde

$$E' = -\frac{2(Z')^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}.$$

Pro funkcionál energie pak platí

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau = E' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[(Z' - Z) \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_1} d\tau + (Z' - Z) \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_2} d\tau + \int \frac{\Phi^* \Phi}{r_{12}} d\tau \right], \quad (9.19)$$

což po lehce otravném vyčíslení integrálů vede k výrazu

$$E = \left((Z')^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (9.20)$$

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

$$2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

z čehož po dosazení $Z = 2$

$$Z' = 1,6875.$$

Po dosazení optimální hodnoty Z' do funkcionálu energie dostaneme hodnotu

$$E = \left((1,6875)^2 - 2 \cdot 2 \cdot 1,6875 + \frac{5}{8} \cdot 1,6875 \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -77,48 \text{ eV}. \quad (9.21)$$

To je však již hodnota energie, která je ve velmi slušném souladu s experimentem. Mohli bychom tuto hodnotu ještě nějak vylepšit? Nepochybň mohli, ale potřebovali bychom již složitější tvar zkusné funkce Φ . Její současná forma předpokládá nezávislý pohyb obou elektronů, zanedbává korelace jejich pohybů. Pokročilejší metody elektronové struktury musí jít za rámec této aproximace. O tom se dozvím více v oddílu o metodách popisu elektronové struktury molekul.

9.2 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

$$\Phi = \phi_1 \phi_2 \phi_3, \quad (9.22)$$

přičemž ϕ_i bude podobně jako v případě helia dáno jako

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z'r_i}{a_0}}. \quad (9.23)$$

Výpočet vede k energii lithia -230 eV. Experimentální hodnota je ovšem pouze $-203,5$ 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

$$\psi = 1s(1)1s(2)1s(3) \quad (9.24)$$

neboli

$$1s^3.$$

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.

9.3 Antisimetrie 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 kdekoliv jinde) nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu. Wolfgang Pauli tento princip formuloval na základě studia atomových spekter jako experimentální skutečnost. Později se teprve objevila souvislost mezi Pauliho vylučovacím principem a obecnými vlastnostmi mnoha-částicové vlnové funkce.

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 vědět polohu částice v daném čase, ale také její rychlosť. 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

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2. \quad (9.25)$$

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. Tato identita může být realizovaná dvěma způsoby

$$\psi(1, 2) = \psi(2, 1) \quad (9.26)$$

a

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1). \quad (9.27)$$

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, k fermionům pak elektron. To, zda je daná částice fermion nebo boson, je dáno experimentálně. V kvantové mechanice tuto skutečnost zavádíme jako postulát.

Postulát číslo 6: Při záměně dvou elektronů musí vlnová funkce změnit znaménko. (Spinově-statistický postulát)

Ukažme si nyní souvislost mezi antisimetrií vlnové funkce vylučovacím principem. Představme si elektrony, které jsou charakterizovány polohou a průmětem spinu do osy z

$$q_i = (\vec{r}_1, m_{s,i}). \quad (9.28)$$

Jelikož jde o fermiony, musí platit

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_N). \quad (9.29)$$

Uvažme nyní situaci, kdy oba elektrony mají přesně stejnou polohu a také stejnou hodnotu projekce spinu, jinými slovy $q_1 = q_2$. Předchozí rovnice pak nabývá tvaru

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N) = -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N), \quad (9.30)$$

z čehož ale okamžitě plyne

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N) = 0 \quad (9.31)$$

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 antisimetrie vlnové funkce. Mluvíme o **Pauliho repulzi**.

V našem výkladu atomu helia jsme s výhodou hledali řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru součinu

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N), \quad (9.32)$$

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 ve tvaru součinu jednoelektronových funkcí bude mít následující tvar

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]. \quad (9.33)$$

kde faktor $1/\sqrt{2}$ přidáváme z důvodů normalizace.

Vlnová funkce dvou elektronů popsaných stejnou jednoelektronovou funkcí (tj. stejným orbitalem $\phi_1 = \phi_2$) ale nezbytně musí být identicky rovna nule

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_1(2) - \phi_1(2)\phi_1(1)] = 0. \quad (9.34)$$

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 antisimetrií vlnové funkce.

Zmiňme na tomto místě, že jednoelektronová vlnová funkce ϕ má svou prostorovou část χ a spinovou část α β

$$\phi = \chi \cdot \alpha \text{ nebo } \phi = \chi \cdot \beta. \quad (9.35)$$

Mluvíme pak o tzv. **spinorbitalu**. Vlnová funkce atomu helia v základním stavu by pak vypadala takto

$$\phi_1 = 1s \cdot \alpha \quad (9.36)$$

$$\phi_2 = 1s \cdot \beta$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Celková vlnová funkce je tak 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

$$\hat{H}1s(1)1s(2) = E1s(1)1s(2). \quad (9.37)$$

Na našich předchozích výpočtech se tak nic nezměnilo. V případě obecné mnoha-elektronové vlnové funkce spin ignorovat nemůžeme a díky tomu má třeba tripletní stav jinou energii než stav singuletní.

Nejjednodušší obecný tvar antisymetrické vlnové funkce pro N -elektronový systém získáme ve formě tzv. **Slaterova determinantu**

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (9.38)$$

Díky vlastnostem determinantu je antisimetrie vlnové funkce automaticky zajištěna. Tvar vlnové funkce (9.33) je speciálním případem Slaterova determinantu pro $N = 2$. Pro atom lithia bychom zapsali Slaterův determinant ve tvaru

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s1\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 1s1\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s1\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}. \quad (9.39)$$

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

$$\hat{H}' = \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}.$$

Variačním řešením pak získáme energii

$$E = -201,2 \text{ eV}.$$

Tedy hodnotu vyšší (ale zároveň relativně blízko) v porovnání s hodnotou experimentální, $-203,5$ eV.

9.4 Hartreeho a Hartreeho-Fockova metoda pro atomy

Zformulujeme nyní 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 více-elektronové atomy je ale přímočaré.

V předchozích oddílech jsme viděli, že je rozumné hledat vlnovou funkci atomu helia ve formě součinu

$$\psi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)g_2(r_2, \theta_2, \phi_2). \quad (9.40)$$

Z pohledu teorie pravděpodobnosti nám 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. Jelikož se v tomto oddíle zabýváme atomy, budeme pro jednoelektronové vlnové funkce g_1 a g_2 předpokládat tvar

$$g_1 = h_1(r_1)Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) \quad (9.41)$$

$$g_2 = h_2(r_2)Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2), \quad (9.42)$$

kde Y_l^m jsou sférické harmonické funkce. Předpokládejme nyní, že nám někdo prozradil tvar jedno-elektronové vlnové funkce g_2 a nám zbývá dopočítat vlnovou funkci g_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 g_2 známe. Můžeme tak předpokládat, že se bude pohybovat v efektivním potenciálu

$$\tilde{V}_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|g_2|^2}{r_{12}} d\tau - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}. \quad (9.43)$$

Udělejme ještě jedno další přiblížení, totiž to, že zprůměrujeme tento potenciál přes úhlové souřadnice a budeme předpokládat, že se elektron pohybuje v centrálním poli

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}. \quad (9.44)$$

Vlnovou funkci g_1 pak nalezneme řešením jedno-elektronové Schrödingerovy rovnice

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 + V_1(r_1) \right]}_{\hat{h}_1} g_1 = \varepsilon_1 g_1. \quad (9.45)$$

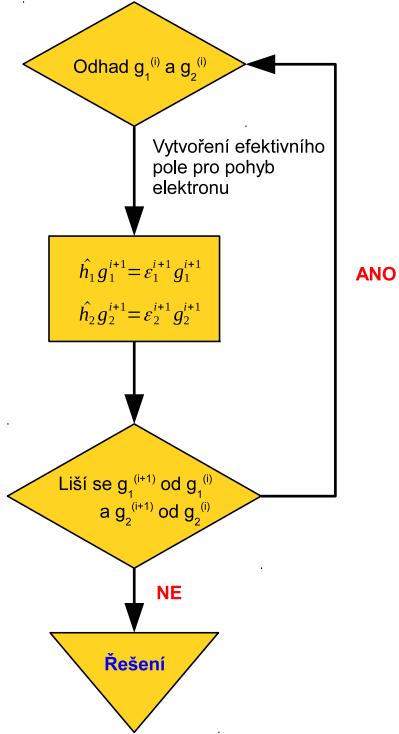
Takovou rovnici už jsme schopni řešit, byť by se tak dělo numerickými metodami. Navíc jde o rovnici s centrálně-symetrickým potenciálem, takže bude platit

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (9.46)$$

a velikost momentu hybnosti i projekce momentu hybnosti do jedné z os se budou zachovávat. Kvantová čísla l a m budou tudiž „dobrá kvantová čísla“. Jedno-elektronové vlnové funkce budou i tentokrát charakterizovány kvantovými čísly n , l a m , nicméně nebudou již platit degenerace mezi hladinami o stejném kvantovém čísle n .

Máme ale jednu potíž. Celou dobu předpokládáme, že známe vlnovou funkci g_2 . Jenže my ji ve skutečnosti neznáme! V rovnici (9.45) se nám 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 . Dostaneme tak soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé funkce, g_1 a g_2 . Jde o složitou soustavu integro-diferenciálních (a k tomu nelineárních) rovnic. Řešení pak hledáme iterativním způsobem, pomocí tzv. metody samo-souhlasného 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 jedno-elektronových hamiltoniánů v rovnici (9.45)). Vyřešením rovnice (9.45) získáme novou sadu funkcí g_1 a g_2 . Celé kolečko se může opakovat, do doby, než se funkce již dále nemění (viz obrázek 8).

Předvedený postup představuje tzv. Hartreeho metodu. Naše „odvození“ bylo heuristické, ke stejnemu výsledku bychom ale dosíli s použitím variačního počtu. Obecně v Hartreeho metodě předpokládáme zkusemou vlnovou funkci ve tvaru součinu N jedno-elektronových vlnových funkcí



Obrázek 8: Řešení Hartreeho a Hartreeho-Fockových rovnice se prakticky provádí iterativním způsobem.

$$\Phi = q_1 q_2 q_3 \dots q_N. \quad (9.47)$$

Každý z elektronů se pak pohybuje v efektivním potenciálu

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|q_j|^2}{r_{1j}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}. \quad (9.48)$$

Pro každý z orbitalů g_i pak řešíme jedno-elektronovou Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\hat{h}_i g_i = \epsilon_i g_i \quad (9.49)$$

Jak vypočítáme celkovou energii? Naivně bychom se mohli domnívat, že stačí sečít energie jednotlivých elektronů $E = \sum_i \epsilon_i$. 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 . Mezi-elektronovou repulzi bychom tak započítali dvakrát. Celková energie bude proto dána vztahem

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int \int \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\tau_i d\tau_j = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij}, \quad (9.50)$$

kde druhý člene představuje odpuzování mezi dvěma oblaky elektronů, který odečítáme, aby nebyl započítán dvakrát.

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

$$\Phi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} g_1(1)\alpha(1) & g_1(2)\alpha(2) & \cdots & g_1(N)\alpha(N) \\ g_2(1)\beta(1) & g_2(2)\beta(2) & \cdots & g_2(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ g_N(1)\beta(1) & g_N(2)\beta(2) & \cdots & g_N(N)\beta(N) \end{vmatrix}. \quad (9.51)$$

Tvar jedno-elektronových vlnových funkcí (orbitalů) určíme opět pomocí variační počtu, který nás znovu dovede k soustavě jedno-elektronových Schrödingerových rovnic, k tzv. Fockovým rovnicím

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (9.52)$$

kde se ovšem kromě coulombovských členů vyskytují i tzv. výměnné členy. Mluvíme o tzv. Hartreeho-Fockových rovnicích. Celkovou energii vypočítáme podobně jako v Hartreeho metodě

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta_{ms_i, ms_j} K_{ij}), \quad (9.53)$$

kde ke coulombovskému integrálu J_{ij} přidanému už v Hartreeho metodě se přidává ještě výměnný integrál

$$K_{ij} = \int \int g_j^*(\vec{r}_1) g_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} g_i(\vec{r}_1) g_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (9.54)$$

9.5 Roothanovy rovnice

Jednoelektronové funkce g_j (tedy atomové orbitaly více-elektronových atomů) většinou hledáme ve formě lineární kombinace nějakých známých funkcí χ_i

$$g_j = \sum_i c_{ij} \chi_i. \quad (9.55)$$

Výhoda je zřejmá, nemusíme hledat neznámé funkce g_j , ale pouze neznámá čísla c_{ji} . Místo soustavy nelineárních integro-diferenciálních rovnic (Fockových rovnic) řešíme pouze soustavu (nelineárních) algebraických rovnic. Jde o nám již dobrě známé sekulární rovnice

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (9.56)$$

resp. ve vektorovém zápisu

$$\mathbf{F}\vec{c} = \varepsilon \mathbf{S}\vec{c}. \quad (9.57)$$

Podmínkou netriviálního řešení je nulová hodnota sekulárního determinantu

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0, \quad (9.58)$$

z čehož dostaneme možné hodnoty energií.

Výše uvedené rovnice se nazývají rovnicemi Roothanovými.

9.6 Báze atomových orbitalů

Množinu funkcí χ_i nazýváme bází atomových orbitalů. Tyto funkce mohou být například:

- **Orbitaly atomů vodíkového typu.** Bohužel tyto funkce jsou pro vyšší hodnoty hlavních kvantových čísel dosti komplikované. Navíc je třeba řada integrálů provádět numericky.
- **Orbitaly tzv. Slaterova typu (STO, z angl. *Slater Type Orbitals*).** Jde o exponenciální funkce

$$\chi(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r}. \quad (9.59)$$

Na rozdíl od funkcí vodíkového typu nemají STO radiální uzly. Hlavně ale nejsou všechny typy integrálů s těmito funkcemi analyticky vypočítatelné.

- Gaussovské funkce. Tyto funkce mají tvar

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2}. \quad (9.60)$$

Nespornou 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.

Z praktického hlediska je užitečné seznámit se ještě s některými pojmy:

- **Minimální báze.** V minimální bázi jsou obsaženy pouze funkce popisující orbitaly obsazené pouze v základním stavu stavu příslušného atomu. Minimální báze pro atom helia tak obsahuje pouze funkce popisující 1s orbitaly.
- **Rozšířená báze.** Tato báze obsahuje funkce jdoucí za rámec minimální báze. Například tzv. polarizační funkce (funkce s vyšším kvantovým číslem) či funkce difúzní, tj. funkce s velmi malým exponentem. Tyto funkce jsou důležité kupříkladu pro popis aniontů nebo pro popis slabých mezimolekulárních interakcí.

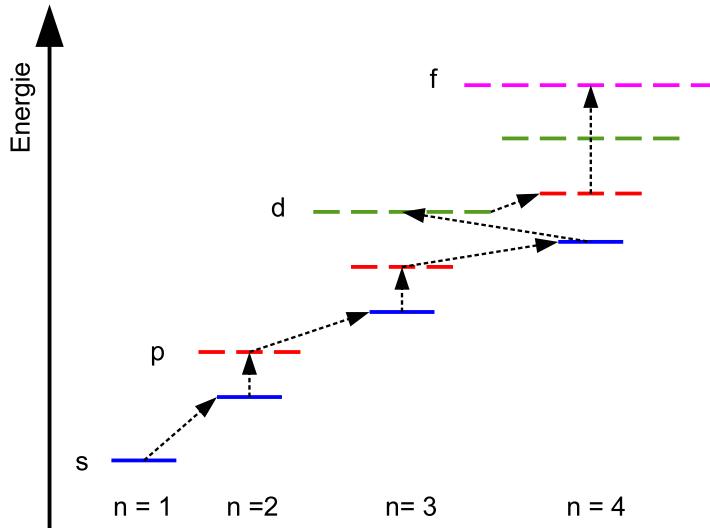
Značení bází atomových orbitalů není nikterak systematické a je zapleveleno historickým vývojem oboru. Z pohledu uživatele je užitečné mít přehled o často užívaných zkratkách, jako STO-3G, 6-31g* či aug-cc-pVDZ. Pro detailnější diskusi odkazujeme čtenáře například na Levinovu učebnici kvantové chemie.

9.7 Periodicitu atomů pohledem kvantové teorie

Periodický zákon říká, že vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jeho protonového čísla. Tento zákon byl formulován dlouho před vznikem kvantové mechaniky (a také dlouho před objevením atomového jádra). Kvantová mechanika dává periodickému zákonu novou interpretaci a na periodickou tabulkou nahlíží jako na kvantově-mechanickou strukturu. V tomto oddíle si kvantově-mechanický pohled na periodicitu vlastností prvků stručně shrneme.

Zopakujme si nejdříve, jakým způsobem jsou staveny z elektronů a jader atomy. Základním principům porozumíme v rámci Hartreeho-Fockovy teorie. Větsinou se jako se základními principy setkáme s následujícími pojmy

- **Výstavbový princip.** U atomů vodíkového typu je energie jedno-elektronového stavu dána výhradně hlavním kvantovým číslem n . V atomech je již degenerace různých stavů se stejným kvantovým číslem sejmota. Pořadí jednoelektronových stavů, které typicky nalézáme u neutrálních atomů, nazýváme výstavbovým principem. Podotkněme ovšem, že výstavbový princip není nenarušitelné dogma a pořadí orbitalů je obecně v různých atomech a iontech různé, viz obrázek 9.



Obrázek 9: Pořadí orbitalů, které typicky nacházíme v neutrálních atomech, se nazývá výstavbovým principem.

- **Pauliho vylučovací princip.** Zcela fundamentální princip, bez něj by periodická tabulka neexistovala, všechny prvky by v základním stavu byly jenom různě vypasené atomy vodíku.
- **Pravidlo maximální multiplicity.** O Hundových pravidlech bude řečeno více dále.

Z Fockových rovnic také vyplývá tzv. Koopmansův teorém, dle kterého ionizační energie i-tého elektronu IE_i rovna orbitální energii příslušného elektronu ϵ_i (až na znaménko)

$$IE_i = -\epsilon_i \quad (9.61)$$

a orbitální energie nejnižšího neobsazeného elektronu (LUMO elektronu, z angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) je zase rovna elektronové afinitě

$$EA = -\epsilon_{\text{LUMO}}. \quad (9.62)$$

Pojďme se nyní podívat, jak se vyvíjí s protonovým číslem kupříkladu ionizační energie nejvýše obsazeného elektronu (HOMO elektronu, z angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Pro atom vodíkového typu by platilo

$$IE \sim \frac{(Z')^2}{n^2}. \quad (9.63)$$

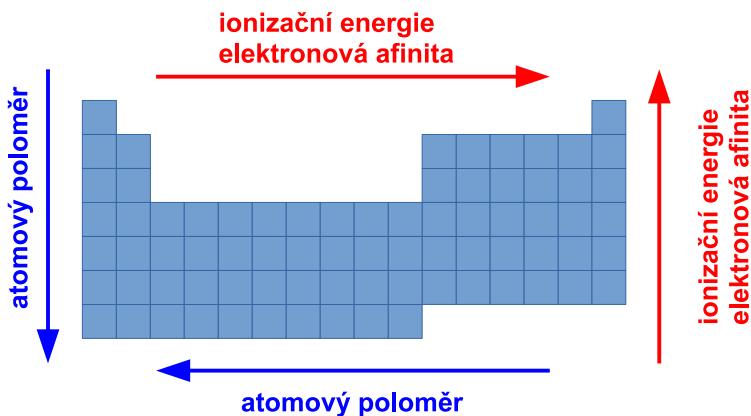
Vnitřní elektrony ale velmi efektivně stíní náboj jádra, takže HOMO elektron cítí náboj zmenšený o počet elektronů ve vnitřních slupkách. Jestliže se budeme pohybovat v periodě od lithia k neonu, očekávali bychom rostoucí ionizační energii: roste totiž protonové číslo a náboj jádra není ještě stíněn. Jestliže ale od neonu přejdeme k sodíku, vzroste najednou skokově hlavní

kvantové číslo n a navíc efektivní protonové číslo se zmenší díky stínění jádra vnitřními elektronami. Ionizační energie by se proto měla spíše blížit lithiu nežli neonu. To skutečně pozorujeme (pohled, čtenáři, na obrázek 10). Podobné úvahy vysvětlí i periodické změny poloměru atomů, který je pro jedno-elektronové atomy dán vztahem

$$R \sim \frac{n^2}{Z}, \quad (9.64)$$

či třeba periodicitu elektronegativity, kterou můžeme dle Mullikena definovat jako

$$\chi = 0,187(IE + EA) + 0,17. \quad (9.65)$$



Obrázek 10: Ionizační energie, elektronové afinity či poloměry atomů se s protonovým číslem periodicky mění. Tato periodicitu je důsledek základních kvantově-mechanických zákonů.

9.8 Sčítání momentu hybnosti a atomové termy

Jedno-elektronové atomy jsou charakterizovány nejen energií, ale také hodnotou velikosti momentu hybnosti (kvantové číslo l) a projekcí momentu hybnosti do určité osy (konvenčně do osy z , kvantové číslo m). Jestliže studujeme atomy s více elektryny, mohlo a mělo by nás zajímat, jakým způsobem se momenty hybností jednotlivých elektronů sčítají do celkového momentu hybnosti.

Celkový moment hybnosti \vec{L} by měl splňovat kvantově-mechanická pravidla jako jakýkoliv jiný moment hybnosti. Pro jeho velikost tak bude platit

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)} \quad (9.66)$$

a pro projekci do směru osy z pak

$$L_z = \hbar M. \quad (9.67)$$

Uvažme případ dvou elektronů, z nichž každý se nachází v p orbitalu a je tedy charakterizován kvantovým číslem $l = 1$.

$$\begin{aligned} l_1 &= 1 \\ l_2 &= 1 \end{aligned}$$

Hodnota momentu hybnosti ve směru osy z se pak může buďto sčítat a nebo odčítat. Udělejme si následující tabulkou

m_1	\ddots	m_2	-1	0	1
-1			-2	-1	0
0			-1	0	1
1			0	1	2

Vidíme, že bude existovat stav, pro který kvantové číslo M 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 $M = +1, 0, -1, -2$. V tabulce nám tedy zbývají hodnoty $M = -1, 0, 0, 1$. Je zjevné, že tedy musí existovat i stav s hodnotou $L = 1$. Tomu odpovídají hodnoty $M = -1, 0, 1$. Zbývá tedy ještě $M = 0$, čemuž odpovídá $L = 0$. Vidíme tedy, že ze dvou elektronů ve stavu $l = 1$ můžeme dostat $L = 2, 1, 0$.

Tuto naši úvahu můžeme zobecnit. Máme-li dva elektrony ve stavu l_1 a l_2 , pak celkový moment hybnosti může nabývat hodnot

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2. \quad (9.68)$$

Stejným způsobem můžeme sčítat také celkový orbitální moment \vec{L} a celkový spinový moment \vec{S} do celkového momentu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Pro kvantové číslo J bude platit

$$J = |L - S|, \dots, L + S. \quad (9.69)$$

Stav atomu potom zapisujeme pomocí tzv. atomového termu

2S+1
└──
J

Obrázek 11: Symbol používaný pro vyjádření stavu mnoho-elektronového atomu



Příklad 12

Zadání: Při plamenných zkouškách je nejsnadnější poznat přítomnost sodíku díky vyzařování intenzivního žlutého světla. Toto světlo odpovídá přechodu nepárového elektronu z 2p orbitalu sodíku do orbitalu 2s. 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. Jakým dvěma přechodům tyto emisní čáry odpovídají?

Řešení: Sodík s nepárovým elektronem v 2p orbitalu se může nacházet ve dvou stavech lišícím se kvantovým číslem J . Kvantové číslo $L = 1$, kvantové číslo $S = 1/2$, pak $J = |L - S|, L + S$ tedy dá $J = 1/2, 3/2$.

Půjde tedy o přechody ze stavů $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ do 2S_0 stavu, což je základní stav atomu sodíku. Dle Hundových pravidel bude energeticky níže stav $^2P_{1/2}$, tj. přechod u 589,6 nm odpovídá deexcitaci z tohoto stavu.

Musíme mít ovšem na paměti, že ne všechny součty jsou v atomech možné (díky Pauliho vylučovacímu principu).

9.8.1 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 .



Příklad 13

Zadání: S pomocí Hundových pravidel odvodte základní stav atomu uhlíku a zapište dovolené termy.

Řešení: Základní elektronový stav má plnou elektronovou konfiguraci

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

nebo ve zkrácené podobě

$${}^2\text{He} : 2s^2 2p^2.$$

Dále víme, že plně zaplněné slupky nemusíme uvažovat. Došli jsme tak k závěru, že základní stav atomu uhlíku odpovídá elektronové konfiguraci $2p^2$. Tomu odpovídají termy

$${}^1S_0, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2 \text{ a } {}^1D_2.$$

V nerelativistické kvantové mechanice by se energie stavů lišících se pouze hodnotou celkového momentu hybnosti J neměla lišit. Rozdíl energií je způsoben tzv. spin-orbitální 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

$$\hat{H}_{SO} = \xi \hat{L} \hat{S}. \quad (9.70)$$

Parametr ξ představuje pro lehká jádra jenom velmi malý člen, Ten však rychle roste a pro těžká jádra je třeba tento jev brát v potaz. Sčítání momentů hybnosti se dá provádět dvojím způsobem

- **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 mezi-elektronová repulze významnějším efektem v porovnání se spin-orbitální vazbou.
- **j-j vazba.** Zde nejdříve sčítáme orbitální a spinový moment pro jednotlivé elektrony a sčítáme teprve výsledný moment hybnosti.

10 Kvantová teorie molekul

Popis molekul v rámci kvantové teorie je ústředním tématem kvantové chemie. Na rozdíl od atomů nejsou molekuly centrálně symetrické, což výpočty jejich vlastností komplikuje. V důsledku nižší symetrie se tak například v molekulách při elektronovém pohybu nezachovává moment hybnosti. V případě molekul se musíme kromě pohybu elektronů vyrovnat také s pohybem 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 approximace vedoucí ke konceptu hyperplochy potenciální energie. Tento koncept je pro chemika důležitý natolik, že si možná ani neuvědomí jeho přibližnou povahu.

10.1 Molekulový hamiltonián

Nemělo by nám již být zatěžko zapsat pro molekulu hamiltonián. Ten musí obsáhnout všechny molekulové interakce mezi jádry a elektrony. Při zanedbání relativistických efektů nabývá následujícího tvaru

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{nr} + \hat{V}_{rr}, \quad (10.1)$$

kde \hat{T}_R je operátor kinetické energie jader

$$\hat{T}_R = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_{n,i}} \Delta_i, \quad (10.2)$$

\hat{T}_r operátor kinetické energie elektronů

$$\hat{T}_r = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j, \quad (10.3)$$

\hat{V}_{nn} popisuje coulombovské odpuzování mezi jádry

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i'>i} \frac{Z_i Z_{i'} e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|}, \quad (10.4)$$

\hat{V}_{nr} popisuje přitahování mezi jádry a elektrony

$$\hat{V}_{nr} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (10.5)$$

a \hat{V}_{rr} popisuje odpuzování mezi elektrony

$$\hat{V}_{rr} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j'>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|}. \quad (10.6)$$

Ve výše uvedených výrazech jsou \mathbf{R}_i a \mathbf{r}_j symboly pro polohové vektory pro jádro i a elektron j , Z_i pak značí nábojové číslo jádra i . Naším úkolem je vyřešit Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (10.7)$$

kde vlnová funkce ψ je funkci jak souřadnic elektronů, tak souřadnic atomových jader.

10.2 Bornova-Oppenheimerova approximace

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice s molekulovým hamiltoniánem je mimořádně komplikované. Situaci nám ale hodně zjednoduší oddělení pohybu elektronů a atomových jader v rámci **Bornovy-Oppenheimerovy approximace** (BOA). Nejprve se na BOA podíváme stručně s nadhledem, poté již budeme matematicky rigorózněji.

10.2.1 Bornova-Oppenheimerova approximace: 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

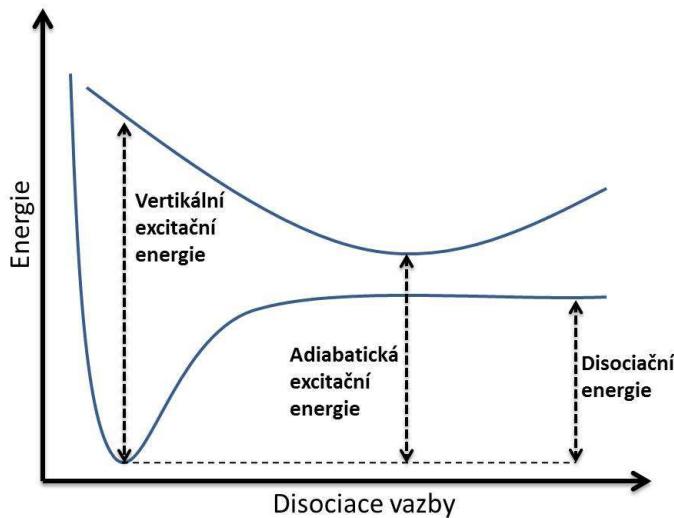
$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (10.8)$$

kde \hat{H}_{el} je elektronový hamiltonián

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_r + \hat{V}_{nr} + \hat{V}_{rr} + \hat{V}_{nn} \quad (10.9)$$

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. Pojmem „parametrická závislost“ máme na mysli, že elektronová vlnová funkce bude jiná pro každou geometrii \mathbf{R}_i a pro každou geometrii spočítáme také jinou elektronovou energii E_{el} .

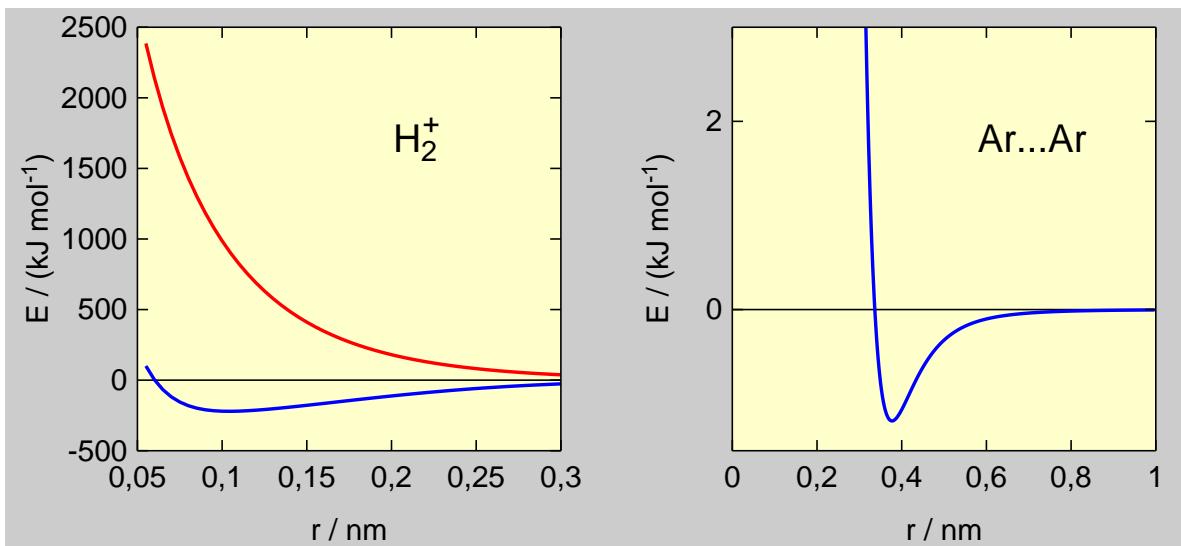
Závislost elektronové energie na souřadnicích atomových jader se pro dvouatomové molekuly nazývá křivkou potenciální energie, pro víceatomové molekuly potom hyperplochou potenciální energie. Hyperplocha potenciální energie je ústřední pojem teoretické chemie, který dává chemikovi jasnou představu o struktuře a reaktivitě molekul.



Obrázek 12: Co lze vyčíst z hyperplochy potenciální energie.

Obrázek 12 znázorňuje křivku potenciální energie pro obecný případ dvouatomové molekuly. Křivky jsou vykresleny pro dva elektronové stavy. Na těchto křivkách jsou vyznačeny rovnovážné geometrie v základním a v excitovaném stavu a některé významné energetické údaje.

Hyperplochu potenciální energie si nyní ukážeme na několika konkrétních příkladech. Obrázek 13 zobrazuje hyperplochy potenciálních energií pro H_2^+ a dvouatomový komplex argonu. Hyperplocha (nebo v tomto případě křivka) potenciální energie nám říká, jak na sebe působí atomy či molekuly. Podívejme se nejprve křivku potenciální energie H_2^+ . Modrá křivka zobrazující základní elektronový stav má minimum ve vzdálenosti kolem 0,1 nm. Tato vzdálenost odpovídá rovnovážné geometrii molekuly H_2^+ . Červená křivka znázorňující elektronově excitovaný stav naopak 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 excitovaném stavu rozpadne.



Obrázek 13: Křivky potenciální energie pro H_2^+ a dvouatomový komplex argonu. Energie v obou případech byly vypočítány řešením stacionární Schrödingerovy rovnice.

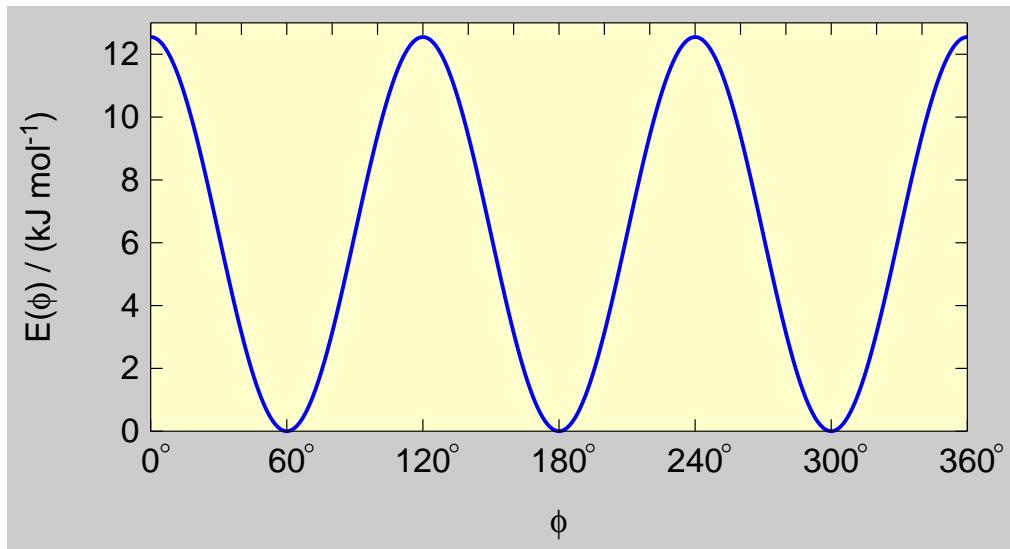
Druhý obrázek znázorňuje dva atomy argonu. Ze střední školy si všichni pamatujeme, že vzácné plyny netvoří dvouatomové molekuly. Křivka potenciální energie argonu nicméně vykazuje minimum. Nejde však o chemickou vazbu. Všimněme si, že energetické minimum pro argon je mnohem dál než minimum pro H_2^+ . Navíc, podíváme-li se na energetickou osu, všimneme si, že minimum u argonu není ani zdaleka tak hluboké jako bylo v případě H_2^+ . Argon vskutku netvoří chemické vazby, ale je stabilizován pouze slabými nekovalentními interakcemi, konkrétně tzv. disperzními silami.

Další příklad si vypůjčíme ze základního kurzu organické chemie. Molekula ethanu obsahuje dvě methylové skupiny. Pokud jednu methylovou skupinu otočíme, bude se měnit potenciální energie (tj. elektronová energie) této molekuly. Dva limitní příklady nazýváme zákrytová a nezákrytová konformace. Obrázek 14 ukazuje energetiku otáčení methylové skupiny, přičemž všechny energie byly opět vypočítány řešením stacionární Schrödingerovy rovnice.

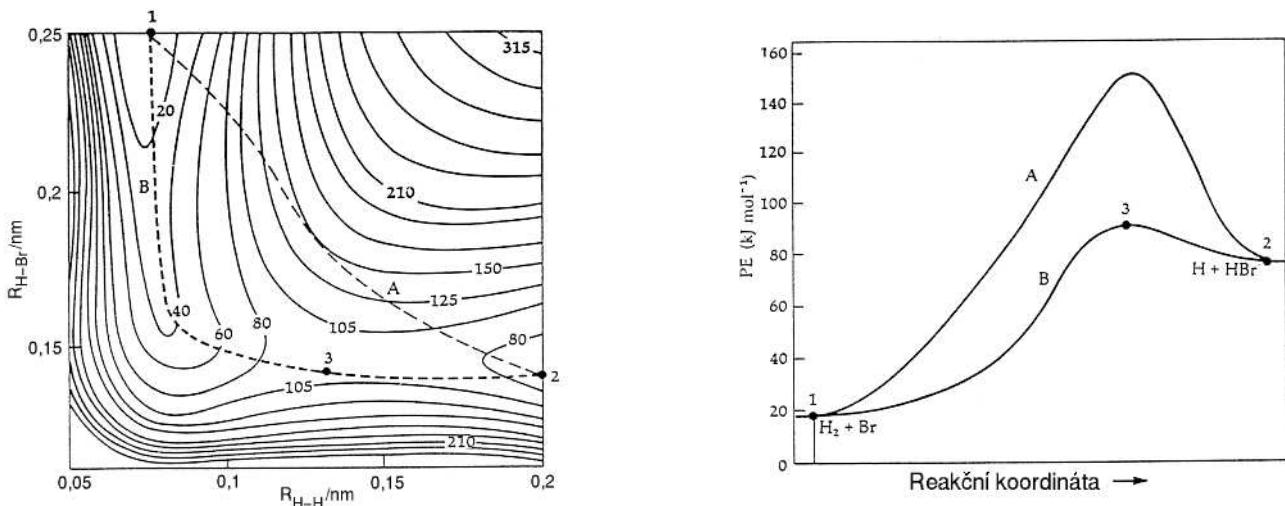
Poslední příklad nám ukáže, že pojem hyperplocha potenciální energie je důležitý také v chemické kinetice. Podívejme se na vznik bromovodíku podle následující reakce



kde se přenesete 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 15). Údaje ve vrstevnicovém diagramu odečítáme podobně jako v mapě. Analogicky také hledáme nejméně náročnou cestu od reak-



Obrázek 14: Závislost potenciální energie na vzájemném otáčení methylových skupin v molekule ethanu.



Obrázek 15: Vrstevnicový diagram potenciální energie pro reakci $\text{Br} + \text{HBr}$.

tantů k produktů, tj. údolím reaktantů přes sedlo k údolí 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 je nezávislý. Matematicky tuto nezávislost formulujeme tak, že celkovou vlnovou funkci zapíšeme jako součin vlnové funkce elektronů (ψ_{el}) a vlnové funkce jader (χ)

$$\psi = \chi(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (10.11)$$

10.2.2 Bornova-Oppenheimerova approximace: Odvození

Vyjdeme z elektronového hamiltoniánu, který popisuje elektrony pro stojící jádra v konkrétní geometrii \mathbf{R}_i

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_r + \hat{V}_{nr} + \hat{V}_{rr} + \hat{V}_{nn}.$$

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

$$\boxed{\hat{H}_{el}\psi_{el}^{(i)} = E_{el}^{(i)}\psi_{el}^{(i)}}. \quad (10.12)$$

Znovu připomeňme, že řešením je vlnová funkce souřadnic elektronů parametricky závislá na souřadnicích jader

$$\psi_{el}^{(i)} = \psi_{el}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (10.13)$$

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

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R}) \psi_{el}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (10.14)$$

kde $\chi_i(\mathbf{R})$ jsou rozvojové koeficienty, které závisí na poloze jader. Dospud 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

$$\hat{H}\psi = \sum_i (\hat{T}_R + \hat{H}_{el}) \chi_i \psi_{el}^{(i)} = \sum_i \left[\hat{T}_R(\chi_i \psi_{el}^{(i)}) + \chi_i E_{el}^{(i)} \psi_{el}^{(i)} \right]. \quad (10.15)$$

Nyní si upravíme první člen pravé strany poslední rovnice. Výklad zjednodušíme tím, že budeme uvažovat operátor kinetické energie pouze v jednom rozměru, tj.

$$\hat{T}_R = \frac{-\hbar^2}{2m_R} \frac{d^2}{dR^2}.$$

Nyní se zaměříme na působení operátoru kinetické energie jader

$$\hat{T}_R \chi_i \psi_{el}^{(i)} = \frac{\hbar^2}{2m_R} \left(\psi_{el}^{(i)} \frac{d^2 \chi_i}{dR^2} + 2 \frac{d\chi_i}{dR} \frac{d\psi_{el}^{(i)}}{dR} + \chi_i \frac{d^2 \psi_{el}^{(i)}}{dR^2} \right) \quad (10.16)$$

Na tomto místě se dopustíme aproximace: zanedbáme poslední dva členy z rovnice 10.16, tedy

$$\hat{T}_R \chi_i \psi_{el}^{(i)} \approx \frac{\hbar^2}{2m_R} \psi_{el}^{(i)} \frac{d^2 \chi_i}{dR^2}. \quad (10.17)$$

Z odvození Bornovy-Oppenheimerovy aproximace jasné vidíme, že obecně bude platit tím lépe, čím méně se bude elektronová vlnová funkce měnit s geometrií. Můžeme hned nabýt podezření, že pro rychle se pohybující jádra by Bornova-Oppenheimerova aproximace nemusela fungovat úplně dobře.

Vraťme se ještě k rovnici 10.15. Rovnici nejprve vynásobíme komplexně sdruženou elektronovou vlnovou funkcí ψ_{el}^j a následně prointegrujeme přes souřadnice elektronů r

$$\sum_i \left[\hat{T}_R(\chi_i \psi_{el}^{(i)}) + \chi_i E_{el}^{(i)} \psi_{el}^{(i)} \right] = E \sum_i \psi_{el}^{(i)} \chi_i \quad / \cdot \psi_{el}^{(j)*}, / \int d\tau \quad (10.18)$$

Schrödingerova rovnice (v jedné dimenzi) nabude tvaru

$$\sum_i \left[\hat{T}_R \chi_i \int \psi_{el}^{(j)*} \psi_{el}^{(i)} d\tau + \chi_i E_{el}^{(i)} \int \psi_{el}^{(j)*} \psi_{el}^{(i)} d\tau \right] = E \sum_i \int \psi_{el}^{(j)*} \psi_{el}^{(i)} \chi_i d\tau. \quad (10.19)$$

Vzhledem k tomu, že elektronové vlnové funkce jsou ortonormální, rovnice se zjednoduší na následující tvar

$$\sum_i \left[\hat{T}_R \chi_i \delta_{ij} + \chi_i E_{el}^{(i)} \delta_{ij} \right] = E \sum_i \int \delta_{ij} \chi_i. \quad (10.20)$$

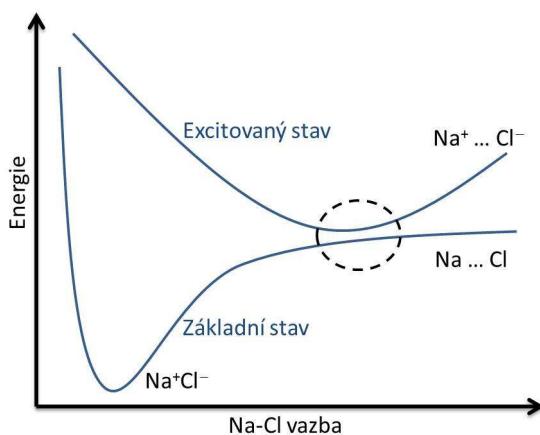
Kroneckerovo δ nám nakonec vybere pouze členy pro $i = j$

$$\boxed{(\hat{T}_R + E_{el}^{(j)}) \chi_j = E \chi_j.} \quad (10.21)$$

Rovnice 10.21 představuje Schrödingerovu rovnici pro jádra. Vidíme, že jádra se pohybují v potenciálu daného elektronovou energií pro jednotlivé geometrie.

10.2.3 Meze platnosti Bornovy-Oppenheimerovy approximace

Není těžké naleznout příklady, kdy Bornova-Oppenheimerova approximace selhává. Vezměme si molekulu chloridu sodného (viz obrázek 16). NaCl je v základním stavu vázáná iontovou vazbu, minimum základního stavu si tedy můžeme přibližně popsat jako $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. 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. Nyní 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 approximace měl odehrávat na jedné křivce potenciální energie a výsledkem by tak měly být ionty $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. 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 10.16 proto není možno zanedbat.



Obrázek 16: Ukázka selhání Bornovy-Oppenheimerovy approximace

11 Vibrace a rotace molekul

Obecná molekula může konat translační, vibrační nebo rotační pohyby. V této kapitole si ukážeme pouze nejjednodušší příklad, totiž popis vibrace a rotace dvouatomové molekuly. V minulé kapitole jsme si ukázali Schrödingerovu rovnici pro jádra (10.21)

$$\left(\hat{T}_R + E_{el}^{(j)} \right) \chi_j = E \chi_j,$$

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. Písmenem j indexujeme elektronový stav. Pro zjednodušení budeme v následujícím textu uvažovat platnost Bornovy-Oppenheimerovy approximace a dále pouze základní elektronový stav molekuly

$$\left(\hat{T}_R + E_{el} \right) \chi_j = E \chi_j.$$

Jelikož uvažujeme dvouatomovou molekulu, bude elektronová energie E_{el} pouze funkcí vzdálosti dvou jader (označme je jako α a β)

$$E_{el} = E_{el} |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta| - E_{el}(\mathbf{R}),$$

ne na jejich orientaci. Dalším krokem při řešení Schrödingerovy rovnice pro pohyb jader je vyjádření kinetické energie na kinetickou energii těžiště molekuly a kinetickou energii odpovídající relativnímu pohybu molekuly. Celý postup je popsán v kapitole o problému dvou částic. Zde si uvedeme pouze dvě konečné rovncice, ke kterým bychom se dostali

$$\hat{H}_{tr} \psi_{tr}(R) = E_{tr} \psi_{tr}(R) \quad (11.1)$$

$$\hat{H}_{int} \psi_{int}(r) = E_{int} \psi_{tr}(r) \quad (11.2)$$

$$E = E_{tr} + E_{int}, \quad (11.3)$$

přičemž platí první rovnice (11.1) popisuje translaci molekuly jako celku a druhá (11.2) její relativní pohyb, tedy vibraci nebo rotaci. Translaci jsme se věnovali v kapitole 3, nyní se v dalším výkladu budeme věnovat vibracím a rotacím. Rovnici 11.2 představující vnitřní problém si můžeme rozepsat následovně

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} + E_{el}(r) \right] \psi_{int} = E_{int} \psi_{int} \quad (11.4)$$

Tato rovnice představuje molekulu v centrálním potenciálu. Také centrálnímu potenciálu jsme se věnovali v kapitole s problémem dvou částic. Ukázali jsme si, že řešení hledáme ve tvaru součinu sférické harmonické funkce a radiální vlnové funkce

$$\psi_{int}(r, \theta, \psi) = R(r) Y_l^m(\theta, \psi). \quad (11.5)$$

Takovou vlnovou funkci můžeme dosadit do Schrödingerovy rovnice a posléze vydělit sférickými harmonickými funkciemi, abychom dostali radiální Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + \hat{V} R = E_{int} R, \quad (11.6)$$

kterou si dále zjednodušíme zavedením substituce

$$F(r) = r R(r)$$

na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F'' + \left[E_{el} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] F = E_{int}F. \quad (11.7)$$

Poslední rovnici je možné zjednodušit, zavedeme-li si dvě approximace.

- Nejprve použijeme Taylorův rozvoj do druhého řádu pro vyjádření elektronové energie

$$E_{el} \approx E_{el}(R_{eq}) + \left(\frac{dE_{el}}{dr} \right) (r - R_{eq}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_{el}}{dr^2} \right) (r - R_{eq})^2, \quad (11.8)$$

kde R_{eq} je rovnovážná mezijaderná vzdálenost molekuly. První člen určuje pouze relativní hladinu energie, a proto si můžeme zvolit $E_{el}(R_{eq}) = 0$. Druhý člen je nulový, protože se nacházíme v minimu (pro $R = R_{eq}$) a teprve třetí člen bude nenulový. Zavedeme-li si substituci

$$\begin{aligned} k &= \left(\frac{d^2E_{el}}{dr^2} \right) \\ x &= r - R_{eq}, \end{aligned}$$

můžeme Taylorův rozvoj energie přepsat do následujícího tvaru

$$E_{el} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E_{el}}{dr^2} \right) (r - R_{eq})^2 = \frac{1}{2} kx^2. \quad (11.9)$$

- Dále uděláme Taylorův rozvoj ještě pro druhý člen v závorce rovnice 11.7

$$\left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{1}{r^2} = \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \right) \left[\frac{1}{R_{eq}^2} - \frac{2}{R_{eq}^3} (r - R_{eq}) + \frac{3}{R_{eq}^4} (r - R_{eq})^2 + \dots \right], \quad (11.10)$$

ze kterého budeme v tomto případě uvažovat pouze nultý člen

$$\left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{1}{r^2} \approx \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{1}{R_{eq}^2} \quad (11.11)$$

Uvažujeme-li tyto dvě approximace, rovnice 11.7 přejde na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F'' + \left[\frac{1}{2}kx^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2} \right] F = E_{int}F \quad (11.12)$$

a po změně pořadí členů na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F'' + \frac{1}{2}kx^2F = \left(E_{int} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2} \right) F. \quad (11.13)$$

Poslední rovnice je rovnicí pro jednodimensionální harmonický oscilátor. Přepišme si ji ještě zavedením

$$E' = E_{int} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2}$$

na

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F'' + \frac{1}{2}kx^2F = E'F. \quad (11.14)$$

Energii harmonického oscilátoru známe a můžeme tedy dále psát

$$E' = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (11.15)$$

kde $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Při uvažování těchto vztahů dostaneme konečný vztah pro vnitřní energii, tedy

$$E_{int} \approx \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{eq}^2}. \quad (11.16)$$

Dva členy v poslední rovnici zastupují harmonický oscilátor (vibrace) a tuhý rotor (rotace). V průběhu odvození jsme použili **aproximaci harmonického oscilátoru a tuhého rotoru**. Obě approximace mají své limity. Harmonický oscilátor např. předpokládá, že vibrační hladiny jsou ekvidistantní a nedokáže také popsat disociaci vazby. Místo harmonického oscilátoru je možné použít oscilátoru Morseova

$$E_{el} = D_e [1 - e^{a(r-R_{eq})}], \quad (11.17)$$

který už uvažuje s disociací vazby (disociační energie je D_e a a parametr vztahující se 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.

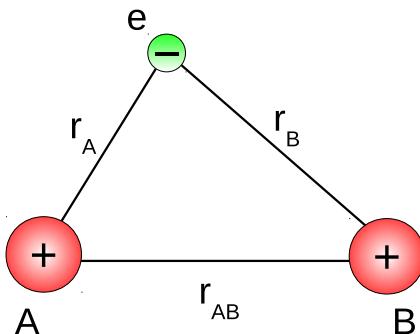
12 Elektronová struktura molekul

Ústředním úkolem kvantové chemie po zavedení Bornovy-Oppenheimerovy approximace je výpočet elektronové energie molekul

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (12.1)$$

kde elektronová energie závisí na konkrétní geometrii molekuly, tj. na souřadnicích atomových jader \vec{R} . V této kapitole probereme řešení rovnice (12.1) pro dvouatomové molekuly. Začneme přitom nejjednodušší molekulou, totiž ionem molekuly vodíku H_2^+ .

12.1 Ion molekuly vodíku



Obrázek 17: Geometrie 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 17. Pro takovýto útvar nám není zatěžko napsat elektronový hamiltonián

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right), \quad (12.2)$$

kde

$$\Delta_e \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}$$

je Laplaceův operátor v souřadnicích elektronu x_e, y_e, z_e . r_A je souřadnice elektronu k jádru A a r_B je souřadnice elektronu k jádru B.^d Nadále bude poněkud pohodlnější pracovat v soustavě atomových jednotek, ve kterých $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon = 0$. Hamiltonián pak nabude tvaru

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \Delta_e - \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right). \quad (12.3)$$

Elektronovou Schrödingerovu rovnici s tímto hamiltoniánem je možné řešit analyticky. Nás ale bude zajímat řešení přibližné, takové, které budeme moci využít i pro složitější molekuly. Můžeme se docela dobře odrazit z 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 exaktním řešením byl orbital $1s_B$. Připomeňme, že atomové orbitaly $1s_A$ a $1s_B$ jsou matematickými funkciemi souřadnic elektronů, konkrétně

^dV 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 totiž tento člen představuje konstantu. Zde mezi jádernou repulzí vynecháváme

$$1s_A \equiv k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_A}, \\ 1s_B \equiv k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_B}, \quad (12.4)$$

kde pro jádro vodíku o nábojovém čísle $Z = 1$ je $k = 1$ (pro elektron v poli jádra He^+ je pak $k = 2$ atd.). Pokud obě jádra hodně daleko od sebe, pak přesné řešení bude dáno jako

$$\varphi = c_A 1s_A + c_B 1s_B. \quad (12.5)$$

Uvažme situaci, kdy se elektron nachází v blízkosti jádra A. Hodnota vlnové funkce $1s_B$ pak pro velké vzdálenosti r_{AB} bude zanedbatelná a tento elektron je pak v zásadě popsán orbitalem $1s_A$, chová se tedy jako elektron atomu A. Nebo se elektron nachází v blízkosti jádra B a pak se chová jako elektron atomu B. My budeme předpokládat, že tuto formu vlnové funkce můžeme použít pro všechny mezi-jaderné vzdálenosti. Výraz (12.5) představuje zkuskou vlnovou funkci ve smyslu variačního principu: tato funkce je závislá na rozvojových koeficientech c_A a c_B , které musíme určit minimalizací funkcionálu energie.^e Tento tvar vlnové funkce je zárodkiem metody označované zkratkou MO-LCAO (z angl. *Molecular Orbitals - Linear Combination of Atomic Orbitals*). Hledáme totiž vlnovou funkci jednoho elektronu pohybujícího se v molekule (tedy 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 několikrát setkali

$$c_A(H_{AA} - ES_{AA} + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0, \\ c_A(H_{BA} - ES_{AB} + c_B(H_{BB} - ES_{BB}) = 0, \quad (12.6)$$

kde coulombovský integrál H_{AA} a H_{BB} , rezonanční integrál H_{AB} a překryvový integrál S_{AB} mají v našem případě tvar

$$H_{AA} = H_{BB} = \frac{1}{2}k^2 - k - \frac{1}{r_{AB}} - e^{2k r_{AB}} \left(k + \frac{1}{r_{AB}} \right), \\ H_{AB} = -\frac{1}{2}kS_{AB} - k(2-k)(1+k r_{AB})e^{-kr_{AB}}, \\ S_{AB} = e^{-kr_{AB}} \left(1 + k r_{AB} + \frac{1}{3}k^2 r_{AB}^2 \right). \quad (12.7)$$

Podmínkou netriviálního řešení sekulárních rovnic je nulovost sekulárního determinantu

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{AB} & H_{BB} - ES_{AB} \end{vmatrix} = 0, \quad (12.8)$$

což vede k dvěma možným hodnotám energie (uvažme přitom, že hodnota rezonančního integrálu H_{AB} je záporná)

$$E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \\ E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}. \quad (12.9)$$

^eJako 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 $k = 1$, budeme skutečně popisovat dva atomy vodíku. Pokud ale obě jádra přiblížíme na velmi malou vzdálenost, vlnová funkce se bude blížit orbitalu $1s$ iontu atomu helia a tedy $k = 2$

Jestliže dosadíme energii E_1 zpět do sekulárních rovnic (detailly viz příklad 10 v kapitole 8.1.2), získáme vztah

$$c_A = c_B. \quad (12.10)$$

Pokud do sekulárních rovnic dosadíme za energii hodnotu E_2 , získáme vztah

$$c_A = -c_B. \quad (12.11)$$

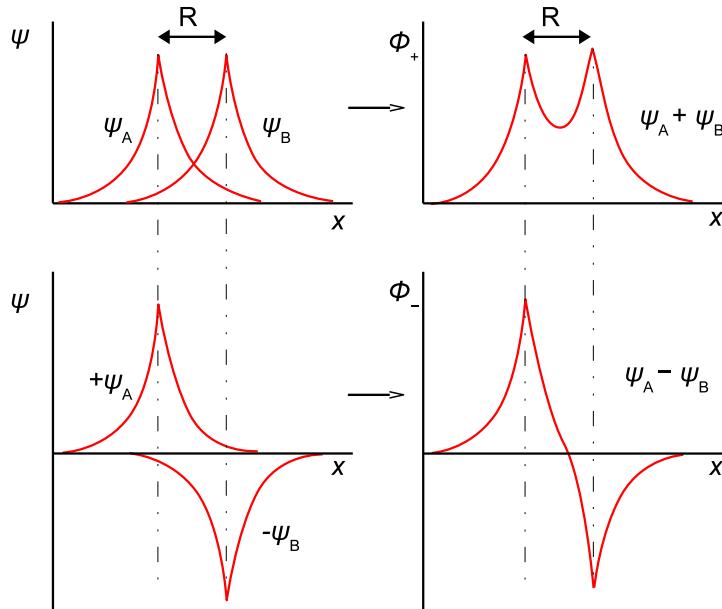
Hodnoty rozvojových koeficientů se tak v absolutní hodnotě musí rovnat, lišit se může pouze jejich znaménko. To jsme ani nemuseli počítat z variačního principu, neboť to plyně přímo ze symetrie problému. Máme tak dvojí řešení, pro základní stav s energií E_1 je řešením molekulový orbital jako součet atomových orbitalů

$$\varphi_1 = c_A(1s_A + 1s_B). \quad (12.12)$$

Mluvíme o tzv. vazebném orbitalu. Pro excitovaný stav s energií E_2 je řešením Schrödingerovy rovnice rozdíl těchto atomových orbitalů

$$\varphi_2 = c_A(1s_A - 1s_B). \quad (12.13)$$

zde mluvíme o antivazebném orbitalu. Obrázek 18 vysvětuje 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.^f

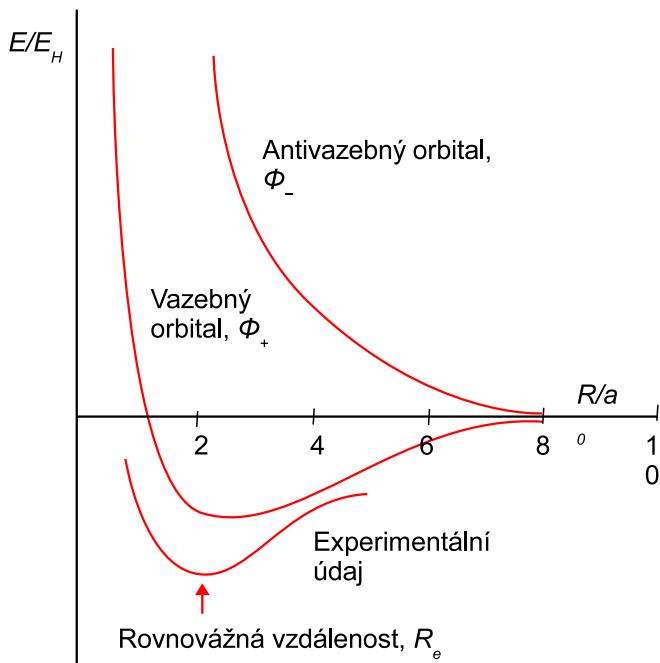


Obrázek 18: Vazebný a antivazebný orbital iontu molekuly vodíku.

Z rovnice (12.7) můžeme do grafu snadno vynést energie E_1 a E_2 v závislosti na mezijaderné vzdálenosti r_{AB} . Přidáme-li ještě mezijadernou repulzi $1/r_{AB}$, získáme křivky zobrazené na obrázek 18.

Pro úplnost zbývá ještě doplnit, že konkrétní hodnotu rozvojového koeficientu c_A získáme z normalizačních podmínek

^fObrázek by mohl vzbuzovat dojem, že primární hnací silou chemické vazby je elektrostatické stínění odpovídající interakce mezi jádry. To je ale přinejmenším nepřesné. Hlavním tahounem poklesu energie při vzniku vazby je pokles kinetické energie elektronů.



Obrázek 19: Potenciálové křivky dvou nejnižších stavů iontu molekuly vodíku.

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\varphi_1|^2 d\tau = c_A^2 \int (1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 \cdot 1s_A 1s_B) d\tau = c_A^2 (2 + 2S_{AB}), \\ 1 &= \int |\varphi_2|^2 d\tau = c_A^2 \int (1s_A^2 + 1s_B^2 - 2 \cdot 1s_A 1s_B) d\tau = c_A^2 (2 - 2S_{AB}) \end{aligned} \quad (12.14)$$

a vlnová funkce tak má tvar

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1s_A + 1s_B}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}}, \\ \phi_2 &= \frac{1s_A - 1s_B}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} \end{aligned} \quad (12.15)$$

12.2 Molekulové orbitaly excitovaných stavů

Výpočet elektronové energie iontu molekuly vodíku představený v minulé kapitole je pouze velmi přibližný. Jak bychom jej mohli vylepšit? Jedna z možností by byla považovat k v (12.4) za variační parametr. To je ale matematicky poněkud obtížnější úkol, neměli bychom pak již lineární funkcionál. Jinou, fyzikálně dobře motivovanou, možností je rozvinout molekulové orbitaly 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

$$\begin{aligned} \varphi &= c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + \\ &+ c_5 2(p_1)_A + c_6 2(p_1)_B + c_7 2(p_0)_A + c_8 2(p_0)_B + c_9 2(p_{-1})_A + c_{10} 2(p_{-1})_B. \end{aligned} \quad (12.16)$$

Takovýto rozvoj zvýší flexibilitu vlnové funkce. 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 orbitalu $2s_A$, $(2p_0)_A$, $2s_B$ či $(2p_0)_B$, v excitovaných stavech se začnou výrazněji uplatňovat i vyšší atomové orbitaly. Při kombinování atomových orbitalů do orbitalů molekulových bude platit

- V jednom molekulovém orbitalu se budou výrazněji uplatňovat pouze atomové orbitaly 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 totiž atomové orbitaly o stejně symetrii vůči prvkům symetrie dané molekuly. Nebude se tak kombinovat orbital $1s_A$ s orbitalem $(2p_1)_B$, neboť tyto orbitaly mají nulový překryv. Díky tomu můžeme řešit zvlášť sekulární problém pro σ a π elektrony

$$\begin{aligned}\varphi_\sigma &= c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2(p_0)_A + c_6 2(p_0)_B, \\ \varphi_\pi &= c_1 2(p_1)_A + c_2 2(p_1)_B + c_3 2(p_{-1})_A + c_4 2(p_{-1})_B.\end{aligned}\quad (12.17)$$

12.3 Více-elektronové molekuly

Není asi snadné nadchnout chemika pro otázky spojené s iontem molekuly vodíku. Skutečně, skoro vše, co chemika zajímá, má elektronů více. Mohou nám nějak výše uvedené úvahy pomoci při řešení otázek spojenými s více-elektronovými molekulami? Ano, může. V rámci Hartreeho-Fockovy approximace totiž N -elektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_e\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (12.18)$$

redukujeme na N jednoelektronových Fockových rovnic pro jednotlivé elektrony

$$\hat{F}_i\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_i). \quad (12.19)$$

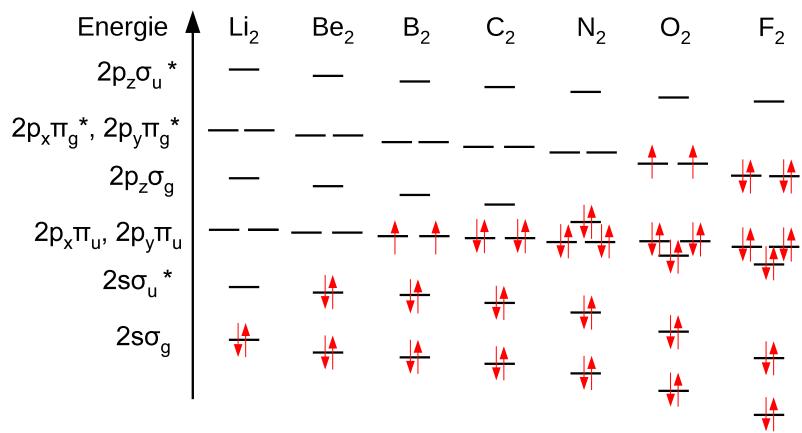
Fockovy rovnice obsahují složitější operátor než ten, se kterým jsme se setkali při řešení iontu molekuly vodíku, vše co bylo řečeno ale platí i pro molekulové orbitaly více-elektronových molekul. Stále tak hledáme molekulové orbitaly ϕ jako lineární kombinace atomových orbitalů χ_j

$$\varphi_i(\vec{r}_i) = \sum_i c_{ji} \chi_j(\vec{r}_i), \quad (12.20)$$

přičemž rozvojové koeficienty c_{ji} získáváme pomocí variačního principu. Výsledky takovýchto výpočtů jsou důvěrně známé každému pečlivějšímu čtenáři základních učebnic anorganické chemie. Uplatňují se přitom dvě výše zmíněná pravidla o kombinování orbitalů. Není cílem této přednášky dopodrobna opakovat celý tak důvěrně známý příběh. Pro připomenutí však čtenáře odkazujeme na obrázku 20 zobrazující elektronové hladiny v homonuklárních diatomických molekulách.

Připomeňme také, že s výše uvedenými orbitálními diagramy je spojen pojem řád vazby, definovaný jako

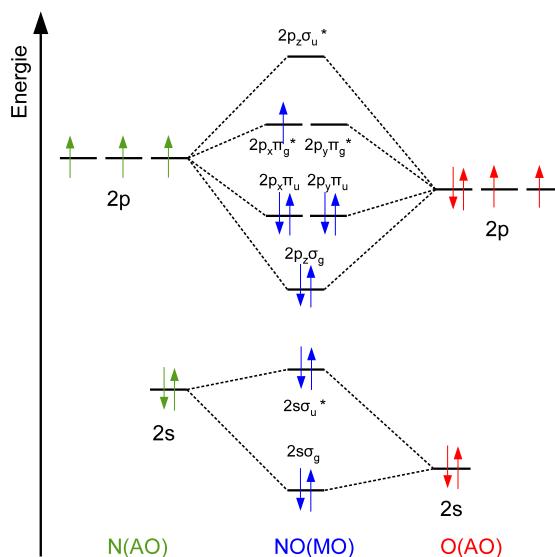
$$BO = \frac{n_r - n^*}{2} \quad (12.21)$$



Obrázek 20: Jednoelektronové stavy v homonukleárních diatomických molekulách.

který nám říká, „kolikatinásobná“ je příslušná vazba. Číslo n_r je počet elektronů ve vazebních orbitalech a n^* je počet elektronů v antivazebních orbitalách. Tak například vidíme, že molekula dusíku je vázána trojnásobnou vazbou. Taktéž by nám neměla uniknout překvapivá prediktivní síla kvalitativní teorie molekulových orbitalů. Z diagramu pro molekulu O₂ kupříkladu hned vidíme, že tato molekula by měla být paramagnetická, neboť představuje dle Hundova pravidla biradikál, má totiž dva nepárové elektrony.

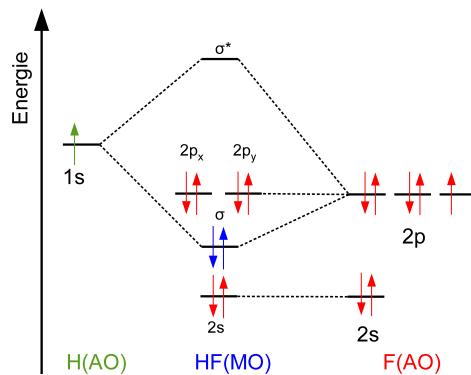
Zatím jsme se dívali pouze na diatomické molekuly tvořené dvěma stejnými atomy (homonukleární diatomika). Nic nám ale nebrání hledat molekulové orbitaly popisující pohyb elektronů v diatomických molekulách s nestejnými atomy. Podívejme se na případ molekuly NO. energie 2p orbitalu atomu dusíku je -15 eV, energie 2p orbitalu atomu kyslíku je -17 eV. Orbitální diagram pak vypadá takto



Obrázek 21: Orbitální diagram molekuly NO. Znázorněny jsou interakce pouze 2p a 2s orbitalů.

Jelikož je energie atomu dusíku nižší, budou MO vazebních orbitalů tvořeny z větší míry právě orbitaly atomu N 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 1s orbitalu atomu vodíku má energii -13,6 eV, elektron v 2p orbitalu atomu fluoru má hodnotu -17,4 eV. Orbitální diagram pak bude vypadat takto



Obrázek 22: Orbitální diagram molekuly HF.

S 1s orbitalem atomu vodíku se ze symetrických důvodů může kombinovat pouze jediný z 2p orbitalů atomu fluoru. Zbylé dva orbitaly se vazby neúčastní, nejsou vazebné, ani antivazebné, nýbrž nevazebné. Opět vidíme, že vazebný orbital bude mít větší příspěvek od atomu fluoru, konkrétně

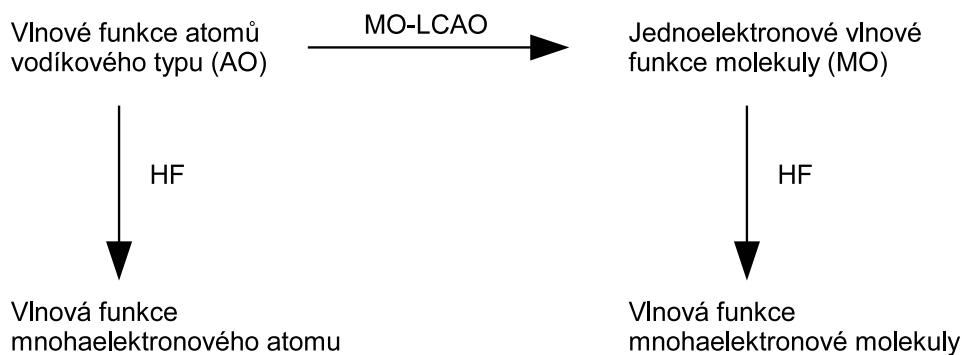
$$\varphi_1 = 0,34 \cdot 1s_H + 0,84 \cdot 2p_{zF} \quad (12.22)$$

naopak antivazebný orbital bude mít větší příspěvek od atomu vodíku

$$\varphi_2 = 0,44 \cdot 1s_H - 0,63 \cdot 2p_{zF}, \quad (12.23)$$

jelikož v základním stavu elektrony nevazebný orbital nezaplňují, 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 na přednášce bude řeč ještě později.

Na závěr tohoto oddílu si ještě zopakujme, jakým způsobem přistupujeme k řešení N -elektronovou Schrödingerovu rovnice v rámci přístupu MO-LCAO. Předpokládáme, že známe řešení pro orbitaly atomů vodíkového typu (tyto funkce přitom mohou obsahovat určité variacionní parametry). Jejich uspořádáním do Slaterova determinantu vytvoříme mnohaelektronovou vlnovou funkci a v rámci metody Hartreeho-Focka tak vypočítáme elektronovou energii atomů. Jednoelektronové vlnové funkce atomů vodíkového typu můžeme v rámci přístupu MO-LCAO zkombinovat do molekulových orbitalů, ze kterých pak vytvoříme opět mnohaelektronovou vlnovou funkci uspořádáním do Slaterova determinantu, viz. obrázek 23.



Obrázek 23: Metoda MO-LCAO

12.4 Klasifikace molekulových orbitalů a elektronové termy dvouatomových molekul

Jednoelektronové vlnové funkce molekul, tj. molekulové orbitaly, můžeme klasifikovat s ohledem na chování vlnové funkce vůči prvkům symetrie molekul. Všechny diatomické molekuly mají nekonečně četnou osu symetrie C_∞ . Homonukleární diatomika mají navíc střed symetrie.

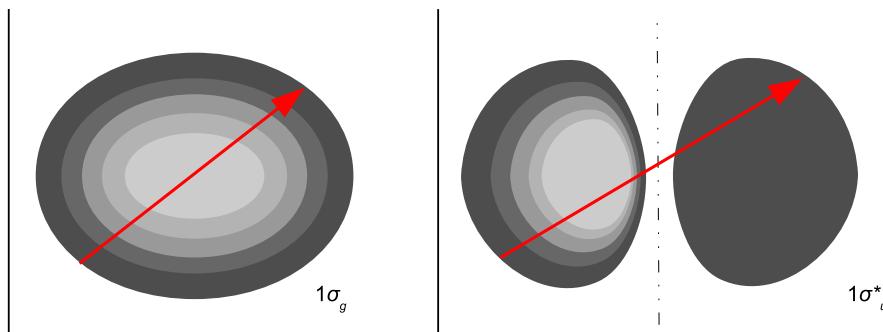
Z hlediska chování vlnové funkce vůči ose symetrie C_∞ mluvíme o

- 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 středu symetrie můžeme orbitaly klasifikovat jako

- g (údajně z něm. *gerade*), kdy operace zrcadlení dle středu symetrie nemění znaménko vlnové funkce
- u (údajně z něm. *ungerade*), kdy operace zrcadlení dle středu symetrie mění znaménko vlnové funkce

Na obrázku 24 je klasifikace orbitalů znázorněna na několika příkladech.



Obrázek 24: Příklad klasifikace molekulových orbitalů.

Pojďme se ještě zamyslet nad otázkou, zda klasifikace dle orbitalů dle symetrie nemá ještě nějaký 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. Molekuly mají pořád ještě válcovou symetrii a zachovává se tak průměr momentu hybnosti do osy z , L_z . Zavedeme-li si nyní kvantové číslo $\lambda = |m|$, kde $m = 0, + - 1, + - 2$ atd., můžeme udělat následující přiřazení

λ	0	1	2	3	4
označení	σ	π	δ	ϕ	γ

Ve vícelektronových molekulách se moment hybnosti ve směru osy z může sčítat. Celkové magnetické kvantové číslo M_L vícelektronové molekuly je pak dáno prostým součtem magnetických kvantových čísel m jednotlivých elektronů. Zavádíme pak kvantové číslo

$$\Lambda = |M_L| \quad (12.24)$$

a opět zavádíme značení



Příklad 14

Zadání A: Mějme konfiguraci $\sigma\sigma$. Určete možné stavy této molekuly.

Řešení A:

$$^1\Sigma, ^3\Sigma.$$

Zadání B: Mějme konfiguraci $\pi\pi$. Určete možné stavy této molekuly.

Řešení B:

$$^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Delta, ^3\Delta.$$

Můžeme pak ještě uvažovat celkový moment hybnosti $\vec{\Omega}$ daný součtem orbitálního a spinového momentu molekuly. Odpovídající kvantové číslo nabývá hodnot

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S. \quad (12.25)$$



Příklad 15

Zadání: V jakých stavech se může nacházet molekula ve stavu ${}^4\Pi$?

Řešení:

$${}^4\Pi_{5/2}, {}^4\Pi_{3/2}, {}^4\Pi_{1/2}, {}^4\Pi_{-1/2}.$$

Energetické rozštěpení těchto stavů je pro prvky o malém protonovém čísle velmi malé, je dáno pouze spin-orbitální interakcí, o které již byla řeč dříve.

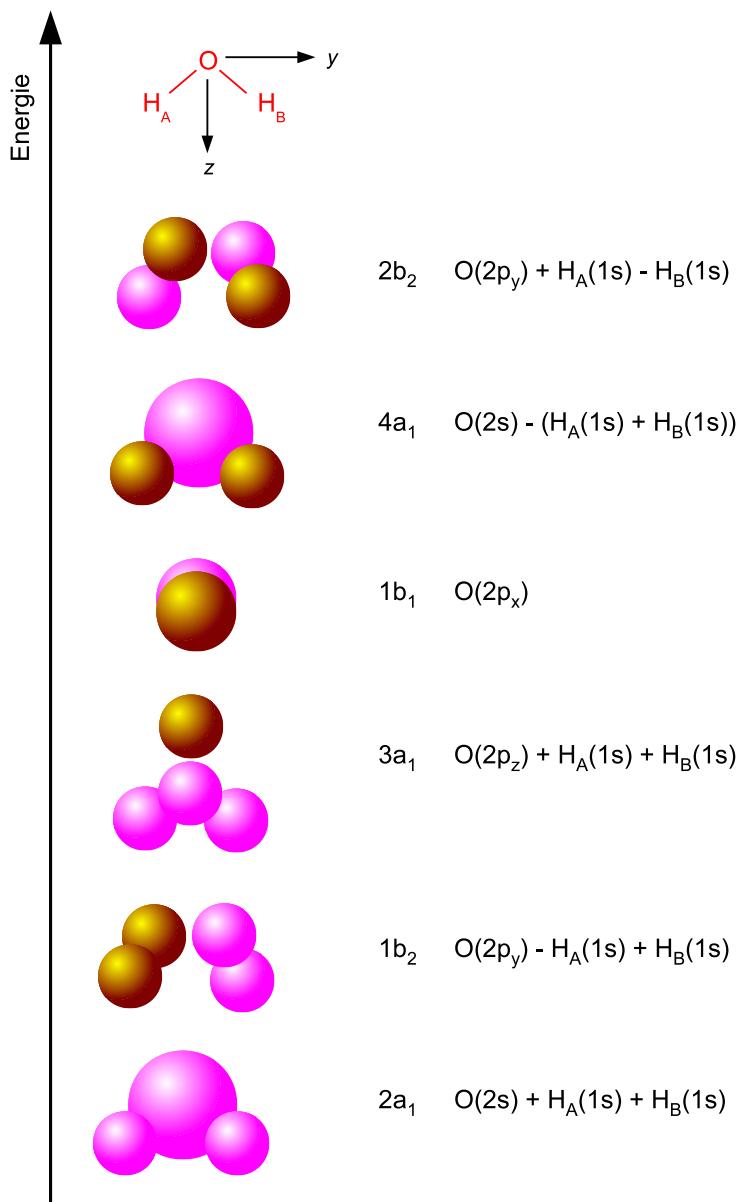
12.5 Molekulové orbitaly víceatomových molekul

Doposud jsme diskutovali pouze diatomické molekuly. Elektronovou energii můžeme ale prostřednictvím Hartreeho-Fockovy metody stejně dobře hledat i pro molekuly víceatomové. Opět budeme hledat molekulové orbitaly jako lineární kombinaci atomových orbitalů. Tyto molekulové orbitaly nemůžeme již klasifikovat s ohledem na chování vůči ose symetrie C_∞ , neboť obecně molekuly takovou symetrii nevykazují. I nižší symetrie ale mohou sloužit k označování molekulových orbitalů. Příklad molekulových orbitalů víceatomové molekuly lze najít na obrázku 25.

Všimněme si, že v případě molekuly vody není tak úplně snadné říci, zda je o orbital vazebný či antivazebný. Příslušné molekulové orbitaly jsou totiž 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 tou v případě diatomických molekul.

Tomuto pohledu v principu není obtížné vyjít vstřícně. Orbitaly 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 netknutou je proto možná. Jak taková povolená transformace má vypadat? Zavedme si tzv. unitární matici vztahem

$$\mathbf{U}^* \mathbf{U} = \mathbf{1}. \quad (12.26)$$



Obrázek 25: Molekulové orbitaly molekuly vody.

Potom bude nutně platit

$$\det|\mathbf{U}^*| \cdot \det|\mathbf{U}| = 1. \quad (12.27)$$

Z čehož ale vyplývá, že

$$\begin{aligned} \det|\mathbf{U}| &= e^{i\lambda}, \\ \det|\mathbf{U}^*| &= e^{-i\lambda}, \end{aligned} \quad (12.28)$$

kde λ je libovolné číslo. Nyní si definujme matici

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{pmatrix}. \quad (12.29)$$

Harteeho-Fockova vlnová funkce je pak dána jako

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \det \mathbf{A}. \quad (12.30)$$

Mějme nyní transformovanou sadu orbitalů

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \vdots \\ \phi'_N \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix}. \quad (12.31)$$

A v této sadě napišme Slaterův determinant

$$\psi'(1, 2, \dots, N) = \det(\mathbf{U} \cdot \mathbf{A}). \quad (12.32)$$

Z čehož

$$\psi'(1, 2, \dots, N) = e^{i\lambda} \psi(1, 2, \dots, N). \quad (12.33)$$

Pro reálné vlnové funkce faktor $e^{i\lambda}$ neznamená 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. Nikdo nám proto nemůže zabránit ve vytvoření sady atomových orbitalů, která v případě tetraedrického uspořádání vazeb jako v případě molekuly vody poveden ke čtyřem orbitalům mířícím do vrcholu tetraedru

$$\begin{aligned} \phi'_1 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) & \phi'_3 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z), \\ \phi'_2 &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) & \phi'_4 &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z). \end{aligned} \quad (12.34)$$

Tyto tzv. **hybridní orbitaly** je možné využít ke konstrukci molekulových orbitalů molekuly vody (či kupříkladu molekuly methanu). Získané orbitaly se budou nacházet v oblasti vazeb. Jde ale o změnu víceméně kosmetickou a není žádoucí pojem hybridizace přečeňovat. Poznamenejme, že původní, tzv. kanonické, orbitaly jsou v jistém smyslu „fyzikálnější“, neboť pouze pro ně (a nikoliv pro hybridní orbitaly) platí Koopmansův teorém.^g Pro případ orbitalů (12.34) má matice \mathbf{U} tvar

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (12.35)$$

Snadno se přesvědčíme, že matice je skutečně unitární.

^gK diskuzi o hybridních orbitalech odkazujeme na starší článek A. Sadleje a R. Zahradníka *Jsou chemické jevy podmíněny hybridizací?* Chem. Listy **1981**, 75, 561–562, stejně jako na nedávnou zajímavou výměnu názorů iniciovanou textem A. Grushowa „Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital?“ J. Chem. Educ. **2011**, 88, 860–862

Λ		0		1		2		3		4
označení		Σ		Π		Δ		Φ		Γ

13 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 approximací (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 Planckova konstanta.
- Semieempirické metody. Tyto metody jsou založeny na principech kvantové mechaniky, některé parametry (typu coulombický či rezonanční integrál) se ale 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 fundamentálně odlišný přístup od předchozích dvou. Není založen na hledání vlnové funkce, ale soustředí na mnohem jednodušší veličinu – elektronovou hustotu. DFT metoda je často řazena mezi *ab initio* metody, jelikož v principu vede k přesnému řešení a praktická přesnost je také na úrovni *ab initio* metod. Na druhou stranu ale většina DFT metod obsahuje několik empirických parametrů (mnohem méně než semieempirické metody), které se často fitují na experimentální data.

V této kapitole se zaměříme na *ab initio* metody, metody založené na funkcionálu hustoty a semieempirické metody probereme v následujících kapitolách. Nejjednodušší *ab initio* metodou je metoda Hartreeho–Fockova, která již byla stručně představena v kapitolách 9 a 12. V praxi se dnes 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 ujasnit si na začátku notaci užitou v této kapitole, 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_i . Abychom si ušetřili práci s psaním rovnic, budeme v této kapitole důsledně využívat atomové jednotky. Počet elektronů značíme N a počet jader K .

Tabulka 1: Základní symboly použité v následujících kapitolách.

Symbol	Význam	Vlastnosti
ψ	Celková el. vln. funkce	$\psi = \det \phi_1\phi_2 \cdots \phi_N $
φ	Molekulový orbital	$\varphi_i = \phi_i\alpha$
ϕ	Prostorová část MO	$\phi_i = \sum_{j=1}^N \chi_j$
α, β	Spin–orbitaly	
χ	atomové orbitaly	$\int \chi ^2 d\mathbf{r} = 1$

13.1 Hartreeho-Fockova metoda

Zopakujme si nejprve základní teze Hartreeho-Fockovy teorie. Začneme tím, že celkovou vlnovou funkci předpokládáme ve formě Slaterova determinantu (SD)

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (13.1)$$

Jelikož SD má $N!$ členů, kde N je počet elektronů, je třeba použít normalizační faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Vlnová funkce ve tvaru součinu nám říká, že předpokládáme nezávislý pohyb elektronů (v poli jader a ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů).

Optimální jednoelektronové vlnové funkce, tj. molekulové orbitaly, získáme pomocí variačního principu. Funkcionál energie v rámci metody HF má tvar

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(s_i, s_j) K_{ij}), \quad (13.2)$$

kde H_{ii} je maticový člen popisující jednoelektronové příspěvky k energii (tj. kinetickou energii elektronů a interakci elektronů s jádry), J_{ii} je coulombovský integrál a K_{ij} je výměnný integrál. Jako argument u Kroneckerovy delty $\delta(s_i, s_j)$ jsou uvedeny spinová čísla elektronů. Z toho vyplývá, že výměnná interakce se uplatňuje pouze mezi elektrony se stejným spinem. Tento vztah byl odvozen za předpokladu, že jsou molekulové orbitaly ortogonální. Tento požadavek je ryze praktického rázu, ke stejnemu výsledku bychom došli i bez něj, ale mnohem obtížněji. Také si můžeme všimnout, že jsme se již integrací zbavili spinové části spinorbitalu a dále pracujeme jen s prostorovou částí MO.

Aplikací variačního počtu na předchozí rovnici (více o funkcionálech a variacích si povíme v kapitole o DFT) dostaneme Fockovy rovnice^h

$$\hat{F}\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i, \quad (13.3)$$

kde Fockův operátor \hat{F} má tvar:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j(\neq i)} \hat{J}_j - \delta(s_i, s_j) \hat{K}_j. \quad (13.4)$$

První člen zahrnuje kinetickou energii i -tého elektronu a jeho přitažlivou interakci a atomovými jádry dle vztahu

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (13.5)$$

Zbylé dva členy popisují coulombickou a výměnnou interakci i -tého elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů:

$$\hat{J}_j = \int \frac{|\phi_j|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (13.6)$$

$$\hat{K}_{ij} = \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}_j)\phi_i(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j. \quad (13.7)$$

^hVe skutečnosti hledáme vázaný extrém, jelikož musíme zachovat podmínku ortonormality MO, z níž byl odvozen vztah 13.2.

Fockovy rovnice jsou složité integro-diferenciální rovnice pro neznámé funkce ϕ_i , což jsou naše hledané molekulové orbitaly. Tyto rovnice typicky řešíme rozvojem molekulových orbitalů do báze orbitalů atomových

$$\phi_i = \sum_{j=1}^K c_{ij} \chi_j, \quad (13.8)$$

kde K je počet AO v naší bázi. Tím se problém rapidně 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, což jsou následující algebraické rovnice

$$\mathbb{F}\mathbf{c} = \varepsilon \mathbb{S}\mathbf{c}. \quad (13.9)$$

Jelikož molekuly jsou složeny z atomů, vhodnou bází jsou atomové orbitaly. Dnes se již téměř výhradně používají Gaussovy funkce, o kterých již byla řeč v kapitole 9.6. Pokud bychom použili nekonečně velkou bázi, získali bychom tzv. **Hartreeho–Fockovu limitu** a naše MO by měli 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 které 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 HF metoda metodou variační, je energie HF limity vyšší než skutečná energie získaná přesným řešením nerelativistické Schrödingerovy rovnice. Rozdíl mezi těmito dvěma metodami se nazývá korelační energie

$$E_{kor} = E_{el} - E^{HF} \quad (13.10)$$

a je důsledkem toho, že jsme zanedbali okamžitou mezi-elektronovou repulzi.

Pro výpočet korelační energie je třeba použít pokročilejších metod, které popíšeme v následujících kapitolách.

13.2 Poruchový přístup: 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 zavedli dánští badatelé Møller a Plesset.

V poruchové metodě je třeba nejprve najít problém, který jsme schopni řešit a který je dostatečně blízko přesnému řešení. K tomuto zde využijeme HF teorie. Nyní je třeba vymyslet, jaký je vlastně hamiltonián HF metody, abychom poté podle rovnice (8.23) mohli skutečný hamiltonián rozdělit na poruchu a HF hamiltonián

$$\hat{H}'_{MP} = \hat{H}_{el} - \hat{H}_{HF}^{(0)}. \quad (13.11)$$

Jelikož Fockovy rovnice 13.3 jsou rovnicemi jednoelektronovými, bude se celkový hamiltonián skládat ze součtu jednoelektronových Fockových operátorů 13.4

$$\hat{H}_{HF}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (13.12)$$

Energie tohoto hamiltoniánu je potom rovna součtu orbitálních energií

$$E_{HF}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (13.13)$$

Pozor, toto není HF energie! V součtu orbitálních energií jsou mezelektronové interakce začteny dvakrát. Nyní můžeme přejít k definici naší poruchy odečtením rovnice (13.12) od elektronového hamiltoniánu. Jednoelektronové členy se vyruší a vyjde nám

$$\hat{H}'_{MP} = \hat{H}_{el} - \hat{H}_{HF}^{(0)} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} - \left(\sum_{j \neq i} \hat{J}_j - \delta(s_i, s_j) \hat{K}_j \right). \quad (13.14)$$

Vidíme, že porucha je dána rozdílem mezi coulombickým členem a efektivním polem elektronů v HF teorii.

Zkusme si nyní podle vzorce (8.39) vypočítat energii do prvního řádu. Platí, že

$$E_1 = E_{HF}^{(0)} + E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} - \delta(s_i, s_j) K_{ij} \right) \quad (13.15)$$

To jsme se daleko nedostali! Porucha v prvním řádu nám ve výsledku dá původní HF energii. Užitečná je tedy až porucha druhého řádu, pro kterou ze vzorce (8.45) platí:

$$E^{MP2} = E^{HF} + \sum_m \frac{\langle \psi_{HF}^{(0)} | \hat{H}'_{MP} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_{HF}^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (13.16)$$

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. Brillouinovuⁱ teorému a Slaterovým-Condonovým pravidlům), že většina z nich bude nulová a přispívat budou jen dvojitě-excitované determinanty, které zde zjednodušeně značíme ψ_{ij}^{rs} (excitujeme dva elektrony z orbitalů i a j do orbitalů r a s). Výsledný vzorec tudíž bude

$$E^{MP2} = E^{HF} + \sum_{ij} \sum_{rs} \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}'_{MP} | \psi_{ij}^{rs} \rangle}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (13.17)$$

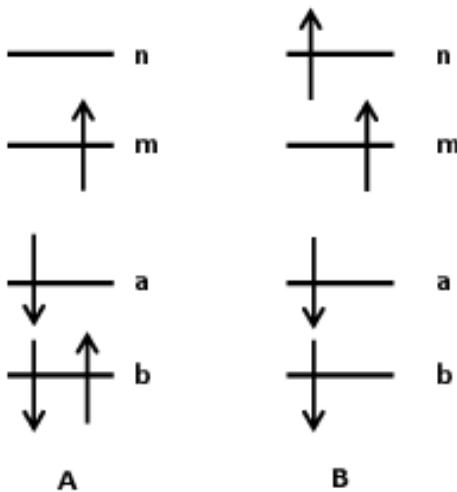
Metoda zahrnující příspěvky do druhého řádu teorie poruch má zkratku MP2 a je jednou s nejvíce užívaných metod na výpočet korelační energie. Mohli bychom pokračovat a odvodit vzorce pro vyšší řády a dostali bychom pak metody MP3, MP4 atd. Metoda MP3 neprináší výrazné zlepšení oproti MP2 a tudíž není 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.

13.3 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 tak do něj rozvinout přesnou vlnovou funkci

$$\psi^{CI} = C_0 \psi_0 + \sum_a \sum_m C_a^m \psi_a^m + \sum_m \sum_n \sum_a \sum_b C_{ab}^{mn} \psi_{ab}^{mn} + \dots \quad (13.18)$$

ⁱToto jméno vysloví opravdu jen zkušení frankofilové.



Obrázek 26: Ukázka monoexcitovaných (**A**) a biexcitovaných (**B**) Slaterových determinantů.

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 26). Druhý člen odpovídá jednonásobným excitacím (monoexcitacím, viz obr. 26A), třetí člen odpovídá dvojnásobným excitacím (biexcitacím, viz obr. 26B) atp. Jednotlivým Slaterovým determinantům můžeme také říkat konfigurace, odtud název metody konfigurační interakce (CI, z angl. **Configuration Interaction**).

Jak nyní určíme koeficienty C (pozor, neplést s koeficienty c v HF metodě)? Opět pomocí variačního principu. Jelikož vlnová funkce na této koeficientech závisí lineárně, aplikací variačního principu dostaneme již mnohokrát zmíněné sekulární rovnice

$$\mathbb{H}\mathbf{c} = E\mathbb{S}\mathbf{c}$$

kde maticové elementy H_{ij} představují integrály mezi Slaterovými determinanty

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H}_{el} | \psi_j \rangle \quad (13.19)$$

Výsledné matice \mathbb{H} mohou být často obrovské (rozměr milion x milion není vůbec šokující), ale existují efektivní metody výpočetní lineární algebry, které si s nimi dokáží poradit.

Pokud bychom použili nekonečnou bázi AO a zahrnuli všechny možné Slaterovy determinanty (kterých by bylo taktéž nekonečné 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 jednonásobné a dvojnásobné excitace, získáme metodu CISD (z angl. *Configuration Interaction Singles Doubles*), která byla v minulosti hojně využívána.

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 13.18 konverguje velmi pomalu. Pro dobrou přesnost bychom chtěli minimálně čtyřnásobné excitace.
- Pokud použijeme konečný rozvoj 13.18, tak výsledná metoda nemá správnou závislost na velikosti systému (v žargonu kvantových chemiků, metoda není „size konsistentní“). Co tento pojem znamená? Zjednodušeně řečeno, pokud metoda není „size konsistentní“, 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 konsistentní“ metodu by mělo platit, že energie dvou nekonečně vzdálených molekul by měl být přesně roven 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 determinnty tudíž nebudu v CISD metodě zahrnuty. Metoda MP2 či metoda spřažených klastrů „size konsistentní“ jsou, metoda CI naopak nikoliv.

13.4 Metody 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 později také Josef Paldus. Metoda konfigurační interakce je založena na mazaném přeskladání rozvoje typu CI. Klíčovým pojmem v této metodě jsou takzvané excitační operátory. Například operátor \hat{T}_1 působí na vlnovou funkci základního stavu jako

$$\hat{T}_1\psi_0 = \sum_{a=1}^N \sum_{m=n+1}^{\infty} t_a^m \psi_a^m, \quad (13.20)$$

tj. generuje lineární kombinaci mono-excitovaných konfigurací. Tento operátor obsahuje neurčené koeficienty t_a^m (tzv. **amplitudy**) popisujících zapojení jednotlivých excitovaných konfigurací do celkové vlnové funkce. Obdobně operátor \hat{T}_2

$$\hat{T}_2\psi_0 = \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a}^N \sum_{m=N+1}^{\infty} \sum_{n=N+1}^{\infty} t_{ab}^{mn} \psi_{ab}^{mn} \quad (13.21)$$

generuje lineární kombinaci bi-excitovaných konfigurací atp. Celkový excitační (klastrový) operátor píšeme jako

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N. \quad (13.22)$$

Vlnovou funkci v rámci metody spřažených klastrů zapisujeme v poněkud neobvyklém tvaru

$$\psi^{CC} = e^{\hat{T}}\psi_0, \quad (13.23)$$

$$(13.24)$$

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 Tayloroveho rozvoje

$$e^x = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!}. \quad (13.25)$$

Tu samou definici nyní můžeme snadno aplikovat i na operátory, musíme jen vědět, jak operátory umocňovat. To jsme si ale řekli již v kapitole 2.2.2. Operátor umocněný na n -tou prostě znamená, že jej aplikujeme n -krát za sebou na tu samou funkci. Exponenciála excitačního operátoru tedy vyjde jako

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots . \quad (13.26)$$

Díky vlastnostem excitačního operátoru je tato řada konečná, neboť molekula má pouze konečný počet elektronů, které lze excitovat.

Jaká je vlastně výhoda takto složitého zápisu? Pokud použijeme úplný excitační operátor, tak dojdeme k exaktnímu řešení stejně jako metoda FCI. Budeme ale 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 bi-excitace, 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 speciálním 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.

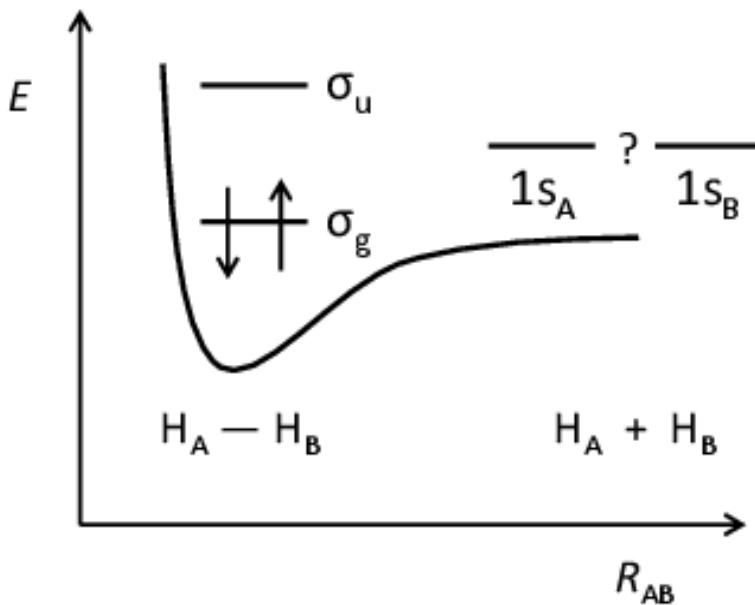
Jak jsme si již řekli v předchozí podkapitole, metody konfigurační interakce konvergují dosti pomalu k přesnému řešení. Tvar vlnové funkce v metodě spřažených klastrů tuto konvergenci značně urychluje. Už se zahrnutím trojitých excitací dostaváme výsledky s chemickou přesností (tzn. relativní energie s přesností 1 kcal/mol což je zhruba 4 kJ/mol). Metoda CCSD(T) je v současné době považována za „zlatý standard“ kvantové chemie. V metodě CCSD(T) jsou trojité excitace zahrnuty v rámci poruchového počtu. Výpočetní náročnost této metody dovoluje na současné úrovni popsání molekul s 10-50 atomy. Užitím speciálních technik lineárního škálování lze ale toto použití značně rozšířit, nedávno tak byla tato metoda aplikována na malou molekulu proteinu obsahující stovky atomů.

13.5 Multireferenční metody

Všechny metody, které jsme probrali výše, vychází z Hartreeho-Fockovy approximace. 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 se selháním Hartreeho-Fockovy metody můžeme setkat i v jednoduchých situacích Uvažme molekulu vodíku H_2 v základním stavu. Na Obr. 27 je ukázán diagram orbitálních energií pro rovnovážnou geometrii a pro disociovanou strukturu. Uvažme první případ. Zde bez potíží umístíme dva elektrony do nejnižšího orbitalu $\sigma_g = 1s_A + 1s_B$, což odpovídá Slaterovu determinantu

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(2)\beta(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1)\sigma_g(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)). \quad (13.27)$$

Jenomže pro disociovanou strukturu (což je v tomto případě triviálně řešitelný problém metodou separace proměnných s řešením $1s_A(1)1s_B(2)$ a $E = 2E_H = -27,2 \text{ eV}$) teď nevíme, jaký orbital vlastně dosadit do Slaterova determinantu 13.27. Vazebný nebo antivazebný? Vždyť mají oba stejnou energii. Pokud si vybereme stejně jako v předchozím případě symetrický σ_g ,



Obrázek 27: Ukázka monoexcitovaných (**A**) a biexcitovaných (**B**) Slaterových determinantů.

získáme vlnovou funkci (pro jednoduchost zde neuvádíme spinovou část)

$$1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2) + 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) \quad (13.28)$$

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 jako neutrálními atomu a z poloviny ionty. Správná vlnová funkce je ale dána rozvojem

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_g + \sigma_u), \quad (13.29)$$

je tedy vidět, že v případě rozštěpení chemické vazby za vzniku bi-radikálové 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. Tato metoda má zkratku CASSCF (z angl. *Complete Active Space-Slef Consistent Field*). Narozdíl od metody CI u CASSCF metody optimalizujeme obě sady koeficientů C a c_{ij} zároveň.

Metoda CASSCF pokrývá tu část korelační energie, která souvisí s principiální nedostatečností jednoho Slaterova determinantu pro popis molekuly, mluvíme o tzv. **statické korelacii**. I v metodě CASSCF s konečným aktivním prostorem je ale nesprávně popsána okamžitá interakce mezi elektrony, tj. tzv. dynamická korelace.^j Dynamickou korelací pak můžeme dodat kupříkladu pomocí poruchové teorie aplikované na referenční vlnovou funkci z metody CASSCF (v případě poruchové teorie druhého rádu pak dostaneme často užívanou metodu CASPT2) nebo pomocí metody konfigurační interakce (zde dostaneme metodu multireferenční konfigurační interakce, MRCI). Obecně mluvíme o multi-referenčních metodách.

^jDělení korelační energie na statickou a dynamickou je poněkud umělé a nelze jednoznačně definovat.

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 setkáme ve spektroskopii a fotochemii.

14 Metody založené na teorii funkcionálu hustoty

Pomocí metod založených na teorii funkcionálu hustoty (dále jen DFT metod) se v posledních zhruba dvaceti letech provádí většina výpočtů elektronové struktury. Popularita DFT metod je dána jejich přijatelnou výpočetní náročností, která o mnoho nepřevyšuje náročnost Hartree-Fockovy metody. Výpočty jsou ale typicky daleko přesnější, neboť DFT metody 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, což je funkce pouze tří prostorových souřadnic. V této kapitolce budeme používat stejnou notaci definovanou na začátku předchozí kapitoly.

Představme si základní pojmy. Začneme pojmem **funkcionál**. Pojďme si nejprve připomenout, jak funguje funkce. Do funkce vložíme nezávislé proměnnou, 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.

Takovým jednoduchým funkcionálem je například určitý integrál

$$F[f(x)] = \int_a^b f(x) dx,$$

Určitý integrál potřebuje dodat vstupní funkci a po jeho vyčíslení dostaneme 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

$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau.$$

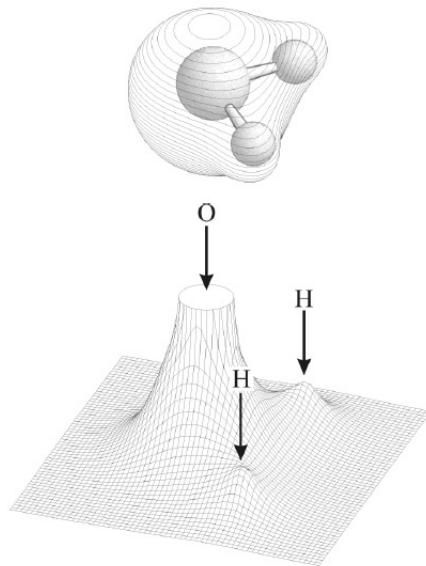
Mezi funkcemi a funkcionály existují i další podobnosti. Pojmy jako minimum a maximum funkcionálu mají prakticky stejný význam. Existuje i funkcionální analogie k dobře známé derivaci funkce – mluvíme o **variaci funkcionálu**. Když provádíme derivování funkce, tak se vlastně díváme, co se děje se závisle proměnnou při malé změně nezávisle proměnné. U variace 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 (14) jako

$$\delta E[\Psi] = 0. \quad (14.1)$$

Nyní 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 **nějaký elektron**. Je důležité si uvědomit rozdíl mezi elektronovou hustotou a čtvercem vlnové funkce, který taktéž udává hustotu pravděpodobnosti. 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

$$\rho = N \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n. \quad (14.2)$$



Obrázek 28: Tvar elektronové hustoty v molekule vody. (převzato z knihy *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, W. Koch a M. C. Holthausen, Wiley-VCH)

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 ně prointegrovat. První elektron ale není nijak odlišný od ostatních, stejně dobře bychom ale mohli udělat to samé pro druhý elektron. Jelikož je vlnová funkce antisymetrická, došli bychom ke stejnemu výsledku. Z toho vyplývá násobící faktor N před integrálem. Z této definice hned plyne několik důležitých vlastností.

- Elektronová hustota je nezáporná veličina, platí tedy

$$\rho(\mathbf{r}) > 0. \quad (14.3)$$

- Pokud zintegrujeme elektronovou hustotu přes celý prostor, dostaneme počet elektronů v systému jako

$$\int \rho d\mathbf{r} = N \quad (14.4)$$

- V poloze jader má elektronová hustota maxima. Elektrony se totiž budou chtít pohybovat co nejbliže kladně nabitém jádrům (viz obrázek 28).
- Pro tato maxima platí

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \left[\frac{\delta}{\delta r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(r) = 0, \quad (14.5)$$

kde $\bar{\rho}$ je angulárně zprůměrovaná hodnota elektronové hustoty a Z_A je náboj příslušného atomového jádra. Toto tvrzení není na první pohled zřejmé, ale nechť nám je čtenář pro teď věří.

Z těchto vlastností vidíme, že pokud známe elektronovou hustotu, tak zároveň také můžeme zjistit počet elektronů, polohu jader i jejich náboj. To jsou ale přesně ty informace, které jsou potřeba ke specifikaci molekulárního hamiltoniánu

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (14.6)$$

kde jsme vynechali pro jednoduchost člen popisující odpuzování jader, jenž je stejně v rámci Bornovy-Oppenheimerovy approximace roven konstantě (použité symboly jsou vysvětleny na počátku kapitoly 13). Pokud ale elektronová hustota jednoznačně určuje hamiltonián, tak poté z řešení Schrödingerovy rovnice získáme taky energii a vlnovou funkci, a tudíž všechny potřebné veličiny. Podobným způsobem se zřejmě ubíraly úvahy Hohenberga a Kohna, kteří postavili teorii DFT na pevné fyzikální základy.

14.1 Hohenbergovy-Kohnovy teorémy

V roce 1964 publikovali Hohenberg s Kohnem slavný článek, který odstartoval vývoj DFT metod. V tomto článku byly dokázány dva důležité teorémy. K jejich lepšímu pochopení si ještě musíme definovat pojem **externího potenciálu** ν_{ext} , který nám říká, v jakém vnějším poli se elektrony pohybují. Externí potenciál má v případě hamiltoniánu (14.6) tvar

$$\nu_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (14.7)$$

tj. jde o celkovou interakci elektronů s coulombickým potenciálem atomových jader. Jelikož se v DFT na vše díváme z pohledu elektronů, tak se tomu potenciálu říká externí, protože nepochází ze samotných elektronů. Je důležité si uvědomit, že externí potenciál vlastně definuje hamiltonián (14.6), neboť ostatní členy triviálně 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. Zní takto:

„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 funkcionálem elektronové hustoty** neboli v matematickém zápisu

$$E_{el} = E_{el}[\rho]. \quad (14.8)$$

Pokud bychom tedy tento funkcionál znali a znali také správnou hustotu, tak bychom mohli získat energii i bez řešení Schrödingerovy rovnice a hledání vlnových funkcí. Dokažme si nyní toto tvrzení.

Pomocné tvrzení Nejprve si musíme odvodit pomocný vztah pro střední hodnotu externího potenciálu. Rozepišme si nejprve externí potenciál na součet jednoelektronových příspěvků:

$$\nu_{ext} = \sum_{i=1}^N \nu_i = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (14.9)$$

Pojďme si nyní vyčíslit integrál

$$\int \nu_{ext} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^2 d\tau. \quad (14.10)$$

Dosazením vztahu (14.9) a vhodným přeuspořádáním mnohonásobného integrálu dostaneme

$$\sum_i^N \int \nu_i \left[\int \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \prod_{j \neq i} d\mathbf{r}_j \right] d\mathbf{r}_i. \quad (14.11)$$

Výraz v hranaté závorce není ale nic jiného než elektronová hustota ρ (až na násobný faktor N), dostaváme tedy finální vztah

$$\int \nu_{ext}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^2 d\tau = \sum_{i=1}^N \int \nu_i(\mathbf{r}_i) \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{N} = \int \nu_i(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dr, \quad (14.12)$$

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 ν_{ext1} a ν_{ext2} , kterým přísluší hamiltoniány \hat{H}_1 a \hat{H}_2 a vlnové funkce ψ_1 a ψ_2 . Pak díky variačnímu principu musí platit

$$E_1 = \int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 d\tau < \int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 d\tau, \quad (14.13)$$

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 mazaně přepříšeme pravou stranu nerovnosti jako

$$\int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 = \int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 d\tau + \int \psi_2^* [\hat{H}_1 - \hat{H}_2] \psi_2 d\tau = E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(\nu_1 - \nu_2) dr \quad (14.14)$$

V poslední rovnosti jsme využili toho, že oba hamiltoniány se liší pouze externím potenciálem, a použili jsme vztah (14.12).

Vyšlo nám tedy, že platí nerovnost

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(\nu_1 - \nu_2) dr \quad (14.15)$$

Tu samou argumentaci bychom ale mohli také aplikovat opačně a dostali bychom

$$E_2 < E_1 + \int \rho(\mathbf{r})(\nu_2 - \nu_1) dr. \quad (14.16)$$

Sečtením obou rovnic (14.15) a (14.16) tedy dostaváme

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1, \quad (14.17)$$

což nemůže platit, a tedy náš původní předpoklad o existenci dvou různých externích potenciálů je také chybný. ■

Formálně můžeme funkcionál energie napsat jako

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{T} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{V}_{el} \psi d\tau + \int \psi^* \nu_{ext} \psi d\tau = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{ne}[\rho]. \quad (14.18)$$

Vidíme, že funkcionál energie se stejně jako příslušný hamiltonián (14.6) skládá ze tří různých příspěvků: funkcionálu kinetické energie elektronů $\hat{T}[\rho]$, funkcionálu repulze elektronů $\hat{V}_{ee}[\rho]$ a funkcionálu interakce elektronů s jádry (obecně s externím potenciálem) $\hat{V}_{ne}[\rho]$. Explicitní tvar posledně jmenovaného funkcionálu jsme si již vlastně odvodili rovnicí (14.12) a platí tedy

$$\hat{V}_{ne}[\rho] = \int \nu_i(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dr. \quad (14.19)$$

Součet zbylých dvou funkcionálů nazýváme Hohenbergovým-Kohnovým funkcionálem a značíme $F_{HK}[\rho]$. Celkový funkcionál energie tedy můžeme zapsat jako

$$E[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \nu_i(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dr. \quad (14.20)$$

Přesný tvar Hohenbergova-Kohnova funkcionálu $F_{HK}[\rho]$ bohužel není dodnes znám. Ovšem i kdybychom jej znali, tak nám stále něco schází k jeho úspěšného 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 (14.2). 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 teorém od Hohenberga a Kohna, který zní takto:

Předpokládejme, že danému externímu potenciálu ν_{ext} přísluší elektronová hustota ρ_0 . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu^k ρ' bude platit:

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (14.21)$$

Nejedná se o nic jiného než variantu variačního principu, který taky využijeme k důkazu.

Důkaz: Z prvního HK teorému plyne, že jakákoli funkce ρ' patří k externí potenciálu ν'_{ext} , který je odlišný od ν_{ext} , a přísluší k němu vlnová funkci ψ' . Pokud ale pro tuto vlnovou funkci vyčíslíme energii, pak nám z již známého variačního principu plyne

$$\int \psi'^* \hat{H} \psi' d\tau = E[\rho'] > E[\rho_0], \quad (14.22)$$

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 $F_{HK}[\rho]$. Praktickou cestu k DFT výpočtům ukázali až o rok později Kohn s Shamem.

14.2 Kohnovy-Shamovy rovnice

Nyní stojíme před zásadním problémem nalezení alespoň přibližného funkcionálu $F_{HK}[\rho]$, ve kterém je zahrnuta kinetická energie elektronů, klasická coulombická 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

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i \Delta_i \varphi_i d\mathbf{r}_i. \quad (14.23)$$

Tj. spočítáme kinetickou energii pro každý elektron popsaný jednoelektronovou vlnovou funkcí (orbitalem) a energie sečteme. S takto postavenou teorií přišli v roce 1965 Kohn s Shamem.

Obecná strategie odvození Kohnovy-Shamovy procedury je následující. Definuje se 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 bylo rovna elektronové hustotě reálného systému. Funkcionál energie se rozepíše následujícím způsobem:

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{nekl}(\rho) + \{T[\rho] - T_n[\rho]\} + \int \nu \rho d\mathbf{r}, \quad (14.24)$$

^kPřesněji 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.

kde $T_n[\rho]$ kinetická energie neinteragujícího systému, druhý člen odpovídá klasické mezielektronové repulzi (násobí se jednou polovinou, aby se interakce nezapočítávaly dvakrát), V_{nekl} zahrnuje korelační a výměnnou energii elektronů, člen ve složené závorce je rozdíl kinetických energií reálného a neinteragujícího systému a poslední člen odpovídá interakci elektronů s jádry. Pokud všechny neznámé členy dáme dohromady, dostaneme tzv. korelačně-výměnný potenciál

$$E_{XC}[\rho] = [T[\rho] - T_n[\rho]] + V_{nekl}. \quad (14.25)$$

Pokud na funkcionál (14.24) nyní aplikujeme variační princip, tak dostaneme rovnice, které mají stejný tvar jako rovnice pro systém neinteragujících elektronů. Jenže pro tento systém známe řešení! Stačí vyřešit vyřešit příslušnou jednoelektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff} \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (14.26)$$

kde V_{eff} je efektivní potenciál, pro který platí

$$V_{eff} = \nu_{ext} + \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + u_{xc}, \quad (14.27)$$

kde u_{xc} je funkcionální derivace (variace) výměnně-korelačního funkcionálu 14.25.¹ Tvar tohoto funkcionálu byl odvozen tak, aby byly elektronové hustoty reálného i fiktivního systému stejné. Rovnice 14.26 se nazývají Kohnovy-Shamovy a řeší se podobně jako rovnice Hartreeho-Fockovy rozvojem do báze AO. Získáme tak sadu molekulových orbitalů, ze kterých pak dostaneme elektronovou hustotu dle vztahu (uvádíme bez důkazu)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (14.28)$$

Tuto hustotu pak můžeme dosadit do funkcionálu (14.24) a získáme tak požadovanou energii.

Kohnův-Shamův přístup je v principu přesný, pokud bychom znali přesný tvar výměnně-korelačního funkcionálu $E_{XC}[\rho]$. Ten sice neznáme, ale existuje spousta vztahů přibližných, o kterých pojednávají další kapitoly.

14.3 Teorie funkcionálu hustoty v kvantové chemii

Problém, který KS 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 jsem podrobněji rozebrány v následujících podkapitolách.

14.3.1 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 rovnoměrným pozitivním pozadím. Tento model je pro teorii DFT velmi užitečný, neboť pro něj existují přesné výpočty a simulace.

¹V našem odvození postupujeme dosti svižně. 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

Tento model byl ale kdysi 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 objem atomu/molekuly rozdělíme na malinké krychličky. Ve středu každé krychličky zjistíme elektronovou hustotu, kterou poté dosadíme do vztahů plynoucích z teorie HEG. Získáme tím elektronovou energii v této malé krychličce a celkovou energii získáme součtem přes všechny krychličky. Matematicky rigorózně to můžeme zapsat pomocí trojnáho integrálu přes celý prostor

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (14.29)$$

kde $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$ je výměnně-korelační energie HEG o hustotě ρ vztažená na jeden elektron. Tato rovnice definuje výše zmíněnou approximaci lokální hustoty.

Jaký je konkrétní tvar $\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))$? Nejprve jej rozdělíme na korelační a výměnnou část (takto to dělá většina DFT metod)

$$\varepsilon(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (14.30)$$

Pro výměnnou část se dá odvodit následující analytický vztah

$$V_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (14.31)$$

Tento vztah je spojen s jménem Slater^m, označuje se tedy zkratkou S.

Pro korelační energii HEG nelze získat analytický výraz. Příslušné výpočty lze ale provést numericky a výsledek poté nafigovat. Výsledný korelační funkcionál je znám jako VWN (dle páni 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 approximace lokální hustoty (angl. *Local Spin Density Approximation*, LSDA), které pracují zvlášť s elektronovou hustotou elektronů se spinem α a zvlášť se spinem β .

Metoda LDA byla prvním větším úspěchem DFT teorie. Její výsledky jsou typicky o něco lepší než metoda Hartreeho-Focka a můžeme ji s úspěchem použít pro stanovení geometrii, 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.

14.3.2 GGA funkcionály

Jednou z nevýhod DFT je absence jasné cesty k přesnějším výsledku, neboť neznáme tvar výměnně-korelačního členu. U *ab initio* metod naproti tomu jasně víme, jak alespoň v principu dospět k přesnému výsledku (např. metodou Full CI ve velké bázi).

Jednou z možností postupu, která se nám po předchozí kapitole nabízí, je zkoustit vyjít z approximace lokální hustoty a tu se snažit dále vylepšit. V LDA je 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

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}. \quad (14.32)$$

^mAno, je ten ten samý pan Slater, podle kterého jsou pojmenované naše oblíbené determinanty.

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** (od pánů Lee, Yang a Paara) nebo **P86** (autor Perdew). Jejich kombinací pak získáme známé často užívané metody **BP86** a **BLYP**. Dalším výměnně-korelačním funkcionálem je **PBE** (Perdew, Burke, Erzenhof) z roku 1996, který neobsahuje žádné parametry.

GGA funkcionály 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 nebo výměnně-korelační funkcionál TPSS.

14.4 Hybridní funkcionály

Pozorný čtenář by se mohl ptát, proč vlastně k výpočtu výměnné energie nevyužijeme Kohn-Shamovy orbitaly, když je konec konců používáme pro výpočet kinetické energie. Využili bychom vzoreček známý z HF teorie

$$E_X^{exact} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij}. \quad (14.33)$$

Bohužel se ukázalo, že přímé použití tohoto vzorce (spolu s nějakým korelačním funkcionálem) nevede k dobrým výsledkům, jelikož se tím naruší kompenzace chyb v současných funkcionálech.

Zlepšení ovšem dosáhneme, pokud oba přístupy zkombinujeme a část výměnné energie vyčítáme přesně ze vzorce 14.33 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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (14.34)$$

a nastavitelné parametry mají hodnotu $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ a $a_c = 0,81$. Parametr a_0 určuje procento přesné výměnné energie; B3LYP má tedy 20% podíl HF výměnné energie.

Z dalších mnoha hybridních funkcionálů uveďme alespoň (v závorkách úvádíme procento HF výměnné energie): PBE0 (25 %), BMK (50 %), BHandHLYP(50 %)

14.4.1 Moderní funkcionály

Oblast DFT metod patří díky její užitečnosti ke stále velmi aktivním oblastem výzkumu v kvantové chemii. V současnosti už existují stovky různých funkcionálů. V posledních letech se objevilo mnoho různých nových typů kromě výše zmíněných. Za zmínu stojí kupříkladu tzv. **dvojitě hybridní funkcionály**. Ty v sobě kombinují metodu DFT s poruchovou metodou. V prvním kroku vypočítáme Kohnovy-Shamovy orbitaly pomocí hybridního funkcionálu

$$E_{xc}^{hybrid} = a_1 E_x^{GGA} + (1 - a_1) E_x^{EXACT} + a_2 E_c^{GGA} \quad (14.35)$$

v roku druhém pak zformulujeme vylepšený funkcionál

$$E_{xc}^{DH} = E_{xc}^{hybrid} + (1 - a_2) E_c^{KS-MP2} \quad (14.36)$$

kde E_c^{KS-MP2} je vypočítáno jako MP2 korekce energie 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 přídavek výměnného členu toho typu, který nacházíme v HF metodě. V hybridních funkcionálech tento člen přidáváme pro všechny mezi-elektronové vzdálenosti. Jinou možnost je použít lokální funkcionály pro malé mezi-elektronové vzdálenosti a HF výměnný člen pro velké mezi-elektronové vzdálenosti. Mluvíme pak o tzv. **range-separated funkcionálech**. 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 18). Existují různě složité cesty k napravě. Vůbec nejjednodušší metodou je použít funkcionál, 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 funkcionál B3LYP díky jeho velké univerzalitě a přesnosti. Pro detailní přehled starsích i moderních funkcionálů lze nahlédnout do návodu k programu Gaussianⁿ.

ⁿhttp://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm

15 Semiempirické přístupy

V této kapitole se podíváme na skupinu semiempirických metod. Ačkoli semiempirické metody také vycházejí z řešení elektronové Schrödingerovy rovnice, jejich rovnice obsahují dodatečné parametry, jejichž hodnoty se typicky získávají z přesnějších *ab initio* výpočtů nebo se z experimentálních dat.

Semiempirické metody jsou přibližné na dvou úrovních. V první řadě, většina semiempirických metod nevychází z přesného molekulárního hamiltoniánu, ale určitého efektivního hamiltoniánu, ve kterém jsou zanedbány některé členy. Většina semiempirických metod se například soustředí pouze na valenční elektrony (příspěvek ostatních elektronů je brán jako konstanta), což celkový hamiltonián systému značně zjednoduší.

Po určení hamiltoniánu se při odvození typické semiempirické metody postupuje obdobně jako při odvození HF rovnic. Zvolíme si konkrétní tvar vlnové funkce a zvolíme bázi (metoda MO-LCAO) a aplikací variačního principu odvodíme pracovní rovnice. V tomto kroku ale u semiempirických metod dojde k výše zmíněnému dalšímu zjednodušení. Některé členy z rovnic můžeme úplně zanedbat a položit rovno nule, anebo je můžeme považovat za parametry, se kterými dosáhneme nejlepšího souladu s experimenty pro určitý vybraný soubor molekul. Experimentálním údajem, vůči kterému se srovnáváme, mohou být termodynamické parametry daných látek. 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.

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. Na jednu takovou metodu, která nám dala známé Hückelovo pravidlo „ $4n + 2$ “ pro určení aromaticity, se nyní podíváme.

15.1 Hückelova metoda

Hückelova metoda (dále jen HM) je historicky první a asi i 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 π vazebné elektrony v konjugovaných uhlovodících, tedy elektrony v molekulových orbitalech složených z atomových p orbitalů.

Hamiltonián HM metody má tvar

$$H_{HMO} = \sum h_{i,eff}^\pi, \quad (15.1)$$

kde $h_{i,eff}^\pi$ je jednoelektronový potenciál π elektronu, který v sobě obsahuje jak kinetickou energii, tak interakce s ostatními elektronami. Z tvaru hamiltoniánu coby součtu jednoelektronových členů je zřejmé, že elektrony jsou zde považovány za nezávislé (to je zásadní 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.

Dalším krokem je výběr báze. V případě metody HM to budou p_z orbitaly všech uhlíkových atomů

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i. \quad (15.2)$$

Matematický tvar těchto orbitalů nás ale opět nezajímá. Tím převedeme problém nalezení vlnové funkce na jednodušší problém najítí koeficientů c_i . Pokud tuto vlnovou funkci dosadíme do Schrödingerovy s hamiltoniánem (15.1) a aplikujeme variační princip, dostaneme soustavu sekulárních rovnic. Z podmínky pro netriviální řešení této soustavy pak platí

$$|\mathbb{H} - \epsilon \mathbb{S}| = 0. \quad (15.3)$$

Pro lepší ilustraci budeme nadále uvažovat výpočet pro molekulu butadienu. Elektronová báze se zde skládá ze čtyř p_z orbitalů. Sekulární determinant zde má tvar

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{31} - \epsilon S_{31} & H_{41} - \epsilon S_{41} \\ H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{22} - \epsilon S_{22} & H_{32} - \epsilon S_{32} & H_{42} - \epsilon S_{42} \\ H_{11} - \epsilon S_{13} & H_{23} - \epsilon S_{23} & H_{33} - \epsilon S_{33} & H_{43} - \epsilon S_{43} \\ H_{11} - \epsilon S_{14} & H_{24} - \epsilon S_{24} & H_{34} - \epsilon S_{34} & H_{44} - \epsilon S_{44} \end{vmatrix} = 0. \quad (15.4)$$

Nyní bychom měli spočítat integrály H_{ij} a S_{ij} , které v principu závisí na geometrii systému. V rámci Hückelovy approximace 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 rovno nule, pokud orbitaly nepatří sousedním atomům. Nenulové integrály položíme rovno 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 bude Hückelův sekulární determinant vypadat následovně

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (15.5)$$

Ve druhém kroku jsme determinant vydělili β a zavedli substituci $x = \frac{\alpha - \beta}{\epsilon}$. Nyní rozvojem determinantu podle prvního řádku dostaneme

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Tuto kvartickou rovnici můžeme naštěstí převést na kvadratickou pomocí substituce $y = x^2$

$$y^2 - 3y + 1 = 0; \quad y_1 = 2,62; \quad y_2 = 0,382$$

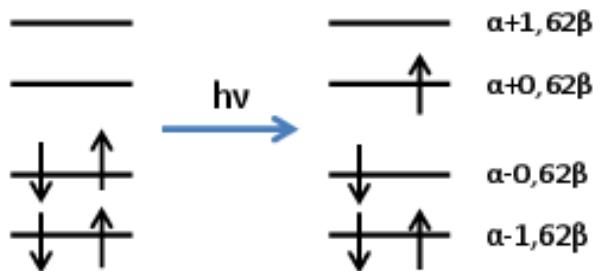
a tedy

$$x_{1,2} = 1,62; x_{3,4} = 0,62$$

Z toho vyplývají následující hodnoty energií

$$\epsilon_1 = \alpha + 1,62\beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha + 0,62\beta$$



Obrázek 29: Energetické hladiny butadienu dle Hückelovy metody a znázornění excitovaného stavu.

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,62\beta$$

$$\epsilon_4 = \alpha - 1,62\beta$$

Zpětným dosazením do sekulárních rovnic bychom poté dopočítali koeficienty c_i a tím získali molekulové orbitaly. Ty potom obsadíme elektrony v souladu s Pauliho vylučovacím principem a celkovou energii dostaneme jako součet orbitálních energií. Jak nyní získáme parametry α a β ? Vyjdeme 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 vzájemnou separaci molekulových orbitalů. Můžeme jej získat v zásadě dvěma způsoby:

- 1. Ze spektroskopických dat.** Parametr zvolíme tak, aby nám seděly zvolené elektronové přechody (podrobnosti viz níže). Například fitováním na molekulu naftalenu získáme hodnotu $\beta = -3,48eV$.
- 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 HM si ukážeme níže.

Pojďme se nyní podívat na výpočet některých vlastností butadienu pomocí HM.

15.1.1 Excitační energie

Jak můžeme pomocí HM spočítat excitační energii? Formálně excitujeme jeden elektron z obsazeného do neobsazeného orbitalu (viz obrázek 29) 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

$$\Delta E = \epsilon_3 - \epsilon_4 = 1,24\beta = \frac{hc}{\nu}$$

Vlnová délka excitujícího záření vyjde 287 nm, zatímco experimentální hodnota je kolem 200 nm. Soulad to není ideální, ale není ani tragický, na to že jsme jej získali tak jednoduše. HM také správně zachycuje experimentální fakt, že excitační energie se snižuje se zvyšující se délkou řetězce obsahující konjugované dvojné vazby.

15.1.2 Delokalizační energie

Z organické chemie si ještě možná vzpomeneme, že konjugované dvojné vazby mají jiné vlastnosti než vazby izolované. Tuto delokalizaci můžeme vyjádřit pomocí poněkud nefyzikální veličiny „delokalizační energie“.

Pokud by se dvojné vazby vzájemně neovlivňovaly, tak by mělo platit, že HM 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.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (15.6)$$

z čehož

$$(\alpha - \epsilon)^2 = \beta^2$$

$$\alpha - \epsilon = \pm \beta \epsilon_{1,2} = \alpha \pm \beta$$

Pro butadien poté vychází delokalizační energie $E_D = 0,472\beta = 35,4 \text{ kJ/mol}$.

Experimentálně můžeme míru delokalizace určit pomocí hydrogenačních tepel butadienu a ethenu. Hydrogenační teplo ethenu (tj. entalpie reakce ethen + H₂ = ethan) je -136,94 kJ/mol, zatímco hydrogenační teplo butadienu je -240 kJ/mol. Experimentální delokalizační energie je tedy:

$$E_D^{exp} = 2 \cdot 139,9 - 240 = 33,8 \text{ kJ/mol},$$

což je v dobrém souladu s námi vypočtenou hodnotou.

15.1.3 Cyklické systémy a aromaticita

Asi největším úspěchem HM bylo vysvětlení aromaticity cyklických molekul. Na obrázku 30 jsou znázorněny energetické hladiny cyklických systémů typu C_nH_n. Parametr α představuje energii elektronu v samostatném atomu uhlíku. Jestliže elektron má energii nižší než α , interakce s okolními atomu 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

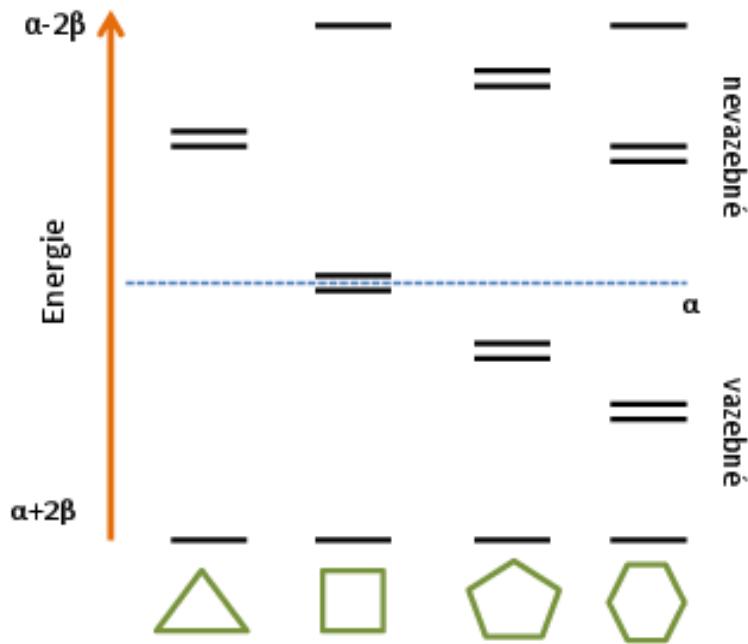
- molekuly s 4n+2 elektrony jsou stabilní,
- molekuly s 4n+1 elektrony představují radikály,
- molekuly s 4n elektrony představují biradikály.



Příklad 16

Zadání: Jak to bude s aromaticitou cyklopropenylového radikálu? A co cyklopentadienylový radikál?

Řešení: V cyklopropenylu máme tři elektrony v p_z orbitalech, stabilnější tedy bude cyklopropenylový kation. V cyklopentadienylu máme elektronů pět, stabilnější tedy bude cyklopentadienylový anion, který se opravdu často vyskytuje jako ligand v komplexech kovů.



Obrázek 30: Energetické hladiny cyklických uhlovodíků obecného vzorce C_nH_n dle Hückelovy metody. Degenerované hladiny jsou pro přehlednost znázorněny jako dvě hladiny těsně nad sebou.

15.2 Rozšířená Hückelova metoda

Hlavním vylepšením rozšířené Hückelovy metody (RHM) je zavrhnutí π -elektronové aproximace. Stále používáme jednoelektronový Hamiltonián a molekulové orbitaly rozvíjíme podobně jako v rovnici (15.2), ale zahrnujeme všechny valenční orbitaly. Atom uhlíku tedy do báze přispěje atomovými orbitaly $2s$, $2p_x, 2p_y$ a $2p_z$. Zde jsou další pravidla pro RHM:

- Hodnotu coulombických integrálů opět approximujeme ionizační energií daného orbitalu.

$$H_{ii} = -I_i$$

- Hodnoty překryvových integrálů se nezanedbávají, ale počítají se explicitně.
- Hodnoty rezonančních integrálů se získají dle vztahu:

$$H_{ij} = \frac{1}{2}K(I_i + I_j)S_{ij}, \quad (15.7)$$

kde K je empirická konstanta, která má obvykle hodnotu 1,75.

Opět řešíme sekulární rovnice (15.3), 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 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 třeba iterovat. Rozšířená Hückelova metoda se proto i nyní rutinně využívá v kvantově chemických programech k prvotnímu nástřelu vlnové funkce.

15.3 Moderní semiempirické metody

Modernější semiempirické metody již ve svém hamiltoniánu nezanedbávají mezielektronovou repulzi. Hamiltonián je potom téměř totožný s HF hamiltoniánem, akorát se soustředíme stále jen na valenční elektrony. Tyto metody poté iterativně řeší Roothanovy rovnice. Výpočetně nejnákladnější částí jsou stejně jako v Hartreeho-Fockově metodě dvouelektronové integrály,

$$\int \int \chi_i^* \chi_j \frac{1}{r_{12}} \chi_k^* \chi_l d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (15.8)$$

a proto se právě pro ně zavádí další approximace. Velká část metod vychází z approximace

$$\phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad i \neq j, \quad (15.9)$$

které se říká zanedbání diferenciálního překryvu. Jednotlivé semiempirické metody se liší mimo jiné tím, na které orbitaly tuto approximaci uplatňují. Pojdeme si některé přiblížit:

- Asi nejjednodušší metodou z této třídy je metoda **CNDO** (z angl. *Complete Neglect of Differential Overlap*), která zavádí ZDO approximaci důsledně pro všechny dvojice atomových orbitalů.
- Méně drastickou approximaci představuje metoda **INDO** (z angl. *Intermediate Neglect of Differential Overlap*), která výše uvedený vztah neaplikuje na dvouelektronové integrály, ve kterých jsou všechny čtyři orbitaly 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** (DFT Tight Binding), a řada dalších metod, občas využívaných ke speciálním případům.

16 Molekulární vlastnosti

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 axiomatiky kvantové teorie musí být přitom všechny vlastnosti molekul nějakým způsobem získatelné z vlnové funkce. V našich úvahách jsme se doted' soustředili na jednu konkrétní veličinu, na energii. Tu vypočítáme přímo ze Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi = E\psi$ snadno jako

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau. \quad (16.1)$$

Energie je veličina prvořadé důležitosti, představuje klíč ke struktuře molekul, termodynamice chemických reakcí či k celé spektroskopii. Mohou nás ale ale zajímat libovolné jiné veličiny, například obecně veličina A , které přísluší operátor \hat{A} . Střední naměřená hodnota této veličiny je pak dána jako

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau. \quad (16.2)$$

V této krátké kapitole se podíváme na některé molekulární vlastnosti.

16.1 Elektrické vlastnosti molekul

Na nabité částice silově působí elektrické pole. Uvažme nyní neutrální molekulu. V ní je nějakým způsobem rozložený náboj, toto rozložení náboje v prostoru je dáné elektronovou hustotou $\rho(\vec{r})$ a náboji jednotlivých jader $q_I = Z_I e$. 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. Tak 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

$$\delta + \dots \delta -$$

ve vzdálenosti r . Říkáme, že molekula HCl má nenulový **dipólový moment** daný v tomto případě vztahem

$$\vec{\mu} = q \cdot r, \quad (16.3)$$

kde q je náboj a r je vzdálenost mezi náboji.

Jak bychom mohli dipólový moment molekuly vypočítat? Uvažme jakoukoliv molekulu v určitém geometrii (tj. s určitými polohami atomových jader). V této molekule se pohybují elektrony, každý z nich má okamžitou polohu \vec{r} . Okamžitá hodnota vektoru dipólového momentu pro dané uspořádání elektronů je dána jako

$$\vec{\mu} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} e \cdot \vec{r}_i + \sum_{I=1}^{N_{jad}} e Z_I \vec{R}_I, \quad (16.4)$$

kde e je elementární náboj elektronu, \vec{r}_i je poloha i-tého elektronu, Z_I je nábojové číslo I -tého atomového jádra a \vec{R}_I je poloha I -tého atomového jádra. Chceme-li nyní získat dipólový moment molekuly, musíme hodnotu dipólového momentu pro danou konfiguraci váhovat pravděpodobností, že daná konfigurace nastane. Jinými slovy, musíme vypočítat střední hodnotu dipólového momentu

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \int |\psi_{el}|^2 \vec{\mu} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = -e \int \left(|\psi_{el}|^2 \sum_i \vec{r}_i \right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + e \sum_I Z_I \vec{R}_I. \quad (16.5)$$

Vidíme tak, že ze znalosti vlnové funkce přímo získáme i hodnotu dipólového momentu molekuly. Stejným způsobem bychom získali třeba také kvadrupolový moment molekuly, který vykazuje například molekula oxidu uhličitého, která má jinak nulový dipólový moment. Podívejme se ještě na jinou vlastnost molekuly, na polarizovatelnost α . Tato veličina nám říká, jak je molekula citlivá na vnější elektrické pole. V molekula se po vložení do elektrického pole o intenzitě \vec{E} indukuje dipólový moment

$$\vec{u}_{ind} = \alpha \vec{E}, \quad (16.6)$$

přičemž 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 poskytne hodnotu polarizovatelnosti. Sluší se dodat, že ve skutečnosti se polarizovatlenost počítá ještě jednodušeji a dvou výpočtů není potřeba. Tento detail jde však za rámec tohoto úvodního textu. 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.

Podobným způsobem jako jsme vypočítali z elektronové vlnové funkce dipólový moment či polarizovatelnost můžeme v principu vypočítat jakoukoliv vlastnost molekuly, od NMR či EPR parametrů, přes geometrie molekuly, jejich vodivosti či spektrální vlastnosti.

16.2 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 poněkud 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 příslušnou atomu chlóru a jakou část za přiléhající vodíku. Existují tudíž 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 metody Hartreeho-Focka. Ta je dána jako antisymetrický součin molekulových orbitalů

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \hat{A} \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N), \quad (16.7)$$

kde \hat{A} je antisymetrický operátor, který ze součinu molekulových orbitalů ϕ_j udělá Slaterův determinant. Molekulární orbital ϕ_j můžeme dále vyjádřit jako lineární kombinaci atomových orbitalů

$$\phi_j(\vec{r}_j) = \sum_r c_{jr} \chi_r(\vec{r}_j), \quad (16.8)$$

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 napišme ještě pomocí jiného indexu

$$\phi_j(\vec{r}_j) = \sum_s c_{js} \chi_s(\vec{r}_j). \quad (16.9)$$

Trik Mullikenova přístupu spočívá v tom, že u atomových orbitalů víme, jakému atomu přísluší. Můžeme proto sečítat 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

$$\begin{aligned} N &= \sum_{j=1}^n \int \phi_j(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j = \sum_{j=1}^n \sum_{r,s} c_{jr} c_{js} \int \chi_j(\vec{r}_j) \chi_s(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \\ &= \sum_{j=1}^n \left(\sum_r c_{jr}^2 + \sum_{r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right). \end{aligned} \quad (16.10)$$

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

$$N = \sum_k N_k \quad (16.11)$$

kde

$$N_k = \sum_{j=1}^n \left(\sum_{r \in k} c_{jr}^2 + \sum_{r,s \in k; r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r \in k, s \notin k} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right), \quad (16.12)$$

V posledním členu rovnice (16.12) 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

$$q_k = Z_k - N_k. \quad (16.13)$$



Příklad 17

Mullikenovu populační analýzu můžeme snadno provést v rámci Hückelovy metody. Zde je situace obzvláště jednoduchá, neboť překryvové integrály $S_{rs} = 0$. Vlnové funkce dvou nejvyšších obsazených stavů v molekule butadienu jsou dány jako

$$\begin{aligned}\phi_1 &= 0,37\chi_1 + 0,60\chi_2 + 0,60\chi_3 + 0,37\chi_4 \\ \phi_2 &= 0,60\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 - 0,60\chi_4\end{aligned}$$

kde χ_1, χ_2, χ_3 a χ_4 představuje $2p_Z$ orbitaly jednotlivých atomů uhlíku. Vztah (16.11) se zde mění na jednoduchou formuli

$$N_k = \sum_j n_j c_{jk}^2,$$

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

$$N_1 = 2 \cdot 0,37^2 + 2 \cdot 0,60^2 = 1$$

a podobně pro ostatní atomy

$$\begin{aligned}N_2 &= 2 \cdot 0,60^2 + 2 \cdot 0,37^2 = 1, \\ N_3 &= 2 \cdot 0,60^2 + 2 \cdot (-0,37)^2 = 1, \\ N_4 &= 2 \cdot 0,37^2 + 2 \cdot (-0,60)^2 = 1,\end{aligned}$$

Vidíme tedy, že všechny atomy mají π elektronovou populaci stejnou, čtyři π elektrony se rovnoměrně rozdělily mezi atomy. To není moc zajímavý výsledek, ale pojďme vlnovou funkci analyzovat dále. Definujme si řád vazby jako

$$P_{kl} = \sum_j n_j c_{jk} c_{jl}. \quad (16.14)$$

Pak vidíme, že π elektronový řád vazby mezi prvním a druhým atomem uhlíku je

$$P_{12} = 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 = 0,89 \quad (16.15)$$

a mezi druhým a třetím atomem pak

$$P_{23} = 2 \cdot 0,60 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,37 \cdot (-0,37) = 0,44$$

Celkový řád vazby (po přičtení 1 za sigma vazbu) je tak 1,89 pro vazby mezi prvním a druhým atomem a 1,44 za vazbu mezi druhým a třetím atomem. Charakter jednotlivých vazeb je tak značně odlišný.

Mullikenova populační analýza má samozřejmě 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 poněkud nespolehlivá. Náboje na atomech ale můžeme vypočítat i jiným způsobem. Můžeme třeba vyžít skutečnosti, že dipólový moment fyzikální veličinou je. Můžeme pak nastavit parciální náboje

takovým způsobem, abych dostali vypočítaný dipólový moment. Podobná technika založená na fitování elektrostatického potenciálu generovaného molekulou se nazývá CHELP (z angl. *Charges from Electrostatic Potential*). Tento přístup je dosti spolehlivý a v praktickém použití jej lze doporučit.

17 Výpočty elektronově excitovaných stavů

Většinu chemiků zajímá dění v základním elektronovém stavu: 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 nicméně chemik setká v souvislosti s různými spektroskopickými technikami: UV absorpční spektroskopie, rentgenová spektroskopie, spektroskopie založené na elektronovém cirkulárním dichroismu či v nejrůznějších fluorescenčních technikách. 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 přenášen zrakový vjem) až po technologie a materiálové inženýrství (Jak fungují solární články?).

Na první pohled se zdá, že není nutné pro excitované stavy vytvářet samostatný oddíl. Jestliže řešíme elektronovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (17.1)$$

získáváme tak kromě energie základního stavu E_0 a příslušné vlnové funkce ψ_0 i stavy excitované s energiami 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 jsou designovány pro výpočty v základním elektronovém stavu a jejich použití pro excitované stavy bez dalších úprav není možné. Příkladem mohou být metody založené na teorii funkcionálu 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 být také ostražití při volbě jednoelektronové báze. Zatímco v základním stavu se vlnová funkce typicky příliš nevzdaluje od atomových jader, ve stavech vzbuzených může být úplně jinak.

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 13). Často se tak setkáme s metodou CASSCF a jejich poruchovým vylepšením CASPT2 či s vylepšením pomocí metody konfigurační interakce, metodou MRCI.

Předpokládejme nyní, že jsme schopni vypočítat energie a vlnové funkce základního i excitovaného stavu. 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

$$h\nu = E_j - E_i, \quad (17.2)$$

která nám řekne, jaké fotony budou absorbovány nebo emitovány. Kromě toho by nás ale mělo také zajímat, jak intenzivní příslušná absorpce či emise světla bude. To se dozvím prostřednictvím veličiny nazvané **tranzitní dipólový moment**

$$\vec{\mu}_{ij} = \int \psi_i^* \vec{\mu} \psi_j d\tau, \quad (17.3)$$

kde $\vec{\mu}$ je dipólový moment pro dané okamžité uspořádání elektronů a atomových jader, ψ_i je vlnová funkce počátečního stavu, ψ_j je vlnová funkce konečného stavu. Z experimentálního hlediska je intenzita absorpce charakterizována molárním absorpčním koeficientem ϵ , který vystupuje v Lambertově-Beerově zákonu

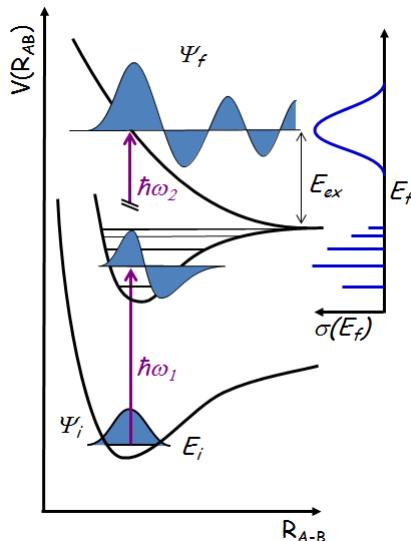
$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (17.4)$$

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

$$\epsilon \sim |\vec{\mu}_{ij}|^2. \quad (17.5)$$

Tranzitní dipólový moment tak představuje ústřední veličinu v teoretické spektroskopii. Na základě analýzy výrazu (17.5) se odvozují tzv. **výběrová pravidla**, která nám říkají, které z přechodů jsou povolené a které z přechodů jsou naopak zakázané.

Absorpční a emisní spektra atomů jsou nesmírně úzká, v podstatě čárová. stejně tak spektra odpovídající rotačním či vibračním přechodům nejsou příliš široká. To je dánou nutností splnit rezonanční podmínu (17.3). Naproti tomu absorpční a fluorescenční spektra molekul jsou často velmi široká, s šírkou o desítkách nanometrů. Toto rozšíření spektrálních čar je dánou vibracemi molekul v základním stavu (tedy pohyby nulových kmitů). Celý koncept je demonstrován na obrázku 31: molekula vibruje a my ji tak s různou pravděpodobností nacházíme v různých geometriích. Každé geometrii přitom odpovídá jiná rezonanční podmínu. Absorujeme proto fotony o různých vlnových délkách.



Obrázek 31: Absorpční spektrum molekul.

Existuje ještě jedna cesta umožňující vypočítat energie excitovaných stavů a intenzitu absorpce, aniž bychom přitom ale znali vlnovou funkci excitovaného stavu. V kapitole 16 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

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t). \quad (17.6)$$

Můžeme se nyní tázat, 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 podmínu (17.3). 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 nutnost 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 kupříkladu metoda EOM-CCSD (a angl. *Equation of Motion Coupled Clusters Single and Double excitations*), což je zase rozšířením metody spřažených klastrů do oblasti excitovaných stavů.

18 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 tvoren jen neposednými molekulami plynu. 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 Johannese Diderika van der Waalse a jeho studia kondenzace plynu. 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.

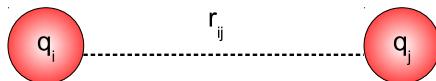
Před tím, než si stručně něco řekneme o *ab initio* výpočtech slabých mezimolekulových interakcí si provedeme jejich stručnou inventuru. Rozdělíme si je na „klasické“ interakce a na interakce „kvantové“

18.1 Klasické 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 na sebe dle Coulombova zákona působí silou

$$E_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (18.1)$$

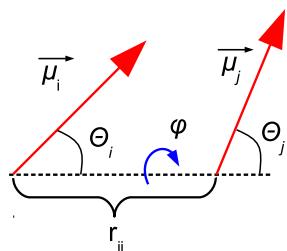


Obrázek 32: Interakce náboj-náboj.

- **Interakce dipól-dipól.** Dvě molekuly s nenulovým dipólovým momentem na sebe působí interakční energií

$$E_{int} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j [2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \theta_j \cos \varphi]}{r_{ij}^3}, \quad (18.2)$$

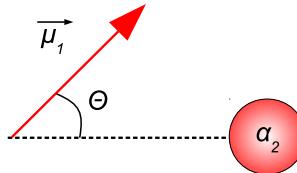
kde $\vec{\mu}_i$ a $\vec{\mu}_j$ jsou dipólové momenty jednotlivých molekul. Všimněme si, že tato interakce vyhasíná se vzdáleností podstatně rychleji než interakce ion-ion. I tento vzorec bychom při troše snahy odvodili z Coulombova zákona.



Obrázek 33: Interakce 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. 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

$$E_{int} = \frac{-1}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\vec{\mu}_1^2 \alpha_2 (1 + 3 \cos^2 \theta)}{r^6}, \quad (18.3)$$



Obrázek 34: Interakce dipól-indukovaný dipól.

kde α_2 je polarizovatelnost neutrální molekuly a μ_1 je dipólový moment elektricky aktivní molekuly.

Podobným způsobem bychom mohli naleznout 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 zde netřeba. Na druhou stranu ani jedna z těchto interakcí nevysvětluje, proč kondenuje do kapalného či pevného stavu kupř. argon, který je prost všech elektrických momentů. Nevíme také pořád, proč nejsme schopni projít zdí.

18.2 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 nabité. 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

$$E_{int} = Ae^{-\gamma r_{ij}}. \quad (18.4)$$

- **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

$$E_{int} \approx \frac{-3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r_{ij}^6}, \quad (18.5)$$

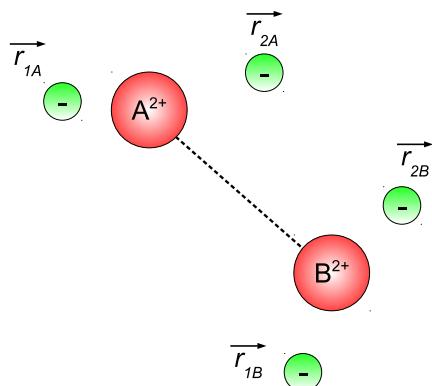
kde I_A a I_B jsou ionizační energie na sebe působících molekul A a B a analogicky α_A a α_B jsou polarizovatelnosti těchto molekul.

18.3 *Ab initio* výpočty slabých mezimolekulových interakcí

V minulých oddílech jsme si představily celou řadu vztahů, které popisují jednotlivé typy slabých mezimolekulových interakcí. Na první pohled tak vše vypadá růžově. Stačí nám vypočítat si metodami kvantové chemie vlastnosti jednotlivých molekul, tedy jejich náboj, dipólový případně vyšší momenty, polarizovatelnost či ionizační energii a poté s použitím vztahů (18.1) až (18.5) 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.

18.3.1 Poruchový výpočet: Symetricky adaptovaná poruchová teorie

Slabé mezimolekulové interakce v sobě obsahují ono návodné adjektivum „slabé“. Interakce mezi dvěma molekulami tedy může být nahlížena jako malá porucha při pohybu elektronů v jednotlivých atomech. Podívejme se na jednoduchý případ dvou atomů helia v určité vzdálosti.



Obrázek 35: Geometrie atomu helia.

Elektronový hamiltonián můžeme v atomových jednotkách zapsat jako

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} = & \underbrace{-\frac{1}{2}(\Delta_{1A} + \Delta_{2A}) + \left(\frac{1}{|\vec{r}_{1A} - \vec{r}_{2A}|} - \frac{2}{|\vec{r}_{1A} - \vec{R}_A|} - \frac{2}{|\vec{r}_{2A} - \vec{R}_A|} \right)}_{\hat{H}_A} \\ & - \underbrace{\frac{1}{2}(\Delta_{1B} + \Delta_{2B}) + \left(\frac{1}{|\vec{r}_{1B} - \vec{r}_{2B}|} - \frac{2}{|\vec{r}_{1B} - \vec{R}_B|} - \frac{2}{|\vec{r}_{2B} - \vec{R}_B|} \right)}_{\hat{H}_B} \\ & + \left(\frac{4}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \frac{1}{|\vec{r}_{1A} - \vec{r}_{1B}|} + \frac{1}{|\vec{r}_{1A} - \vec{r}_{2B}|} + \frac{1}{|\vec{r}_{2A} - \vec{r}_{1B}|} + \frac{1}{|\vec{r}_{2A} - \vec{r}_{2B}|} \right. \\ & \left. - \frac{2}{|\vec{r}_{1A} - \vec{R}_B|} - \frac{2}{|\vec{r}_{2A} - \vec{R}_B|} - \frac{2}{|\vec{r}_{1B} - \vec{R}_A|} - \frac{2}{|\vec{r}_{2B} - \vec{R}_A|} \right), \end{aligned} \quad (18.6)$$

což lze rozepsat jako

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{\hat{H}_A + \hat{H}_B}_{\hat{H}_A^{(0)}} + \hat{H}_{AB}. \quad (18.7)$$

Řešení rovnice

$$\hat{H}_A^{(0)} \psi_{el}^{(0)} = E_{el}^{(0)} \psi_{el}^{(0)}, \quad (18.8)$$

kde

$$\hat{H}_A^{(0)} = \hat{H}_A + \hat{H}_B \quad (18.9)$$

snadno získáme metodou separace proměnných

$$\psi_{el}^{(0)} = \psi_A(\vec{r}_{1A}, \vec{r}_{2A}) \psi_B(\vec{r}_{1B}, \vec{r}_{2B}), \quad (18.10)$$

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

$$E^{(1)} = \int \psi_{el}^{(0)} \hat{H}_{AB} \psi_{el}^{(0)} d\vec{r}_{1A} d\vec{r}_{2A} d\vec{r}_{1B} d\vec{r}_{2B}. \quad (18.11)$$

Vypadá to vše jednoduše, ale bohužel je tam zádrhel. Vlnová funkce (18.10) 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*).

18.3.2 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

$$E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (18.12)$$

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, „snažíme se 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...B, tak molekula A v komplexu může při výpočtu využít i bázových 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

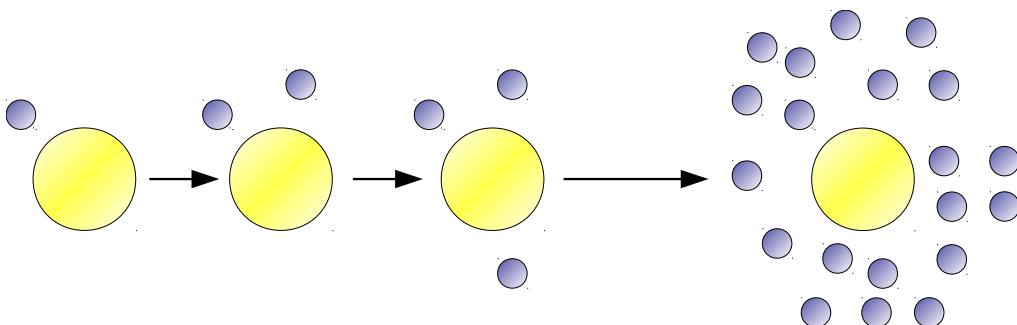
$$E_{int} = E_{AB} - E_{A,[B]} - E_{B,[A]}, \quad (18.13)$$

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 neférkovou výhodu, které se dostalo atomům A a B v komplexu A...B.

19 Výpočty v kondenzované fázi

Skoro všechna zajímavá chemie se odehrává v kondenzované fázi. Naproti tomu v našem výkladu jsem se doposud zabývali výhradně výpočty prováděnými v plynné fázi. V mnoha případech to nijak zvlášť nevadí. Reakce neutrálních molekul nejsou příliš ovlivněny prostředím a výpočet provedený v plynné fázi tak představuje dobré přiblížení pro situaci v roztoku. Děje, ve kterých vystupují ionty jsou ale solvataci ovlivněny zcela zásadně. Tak například molekula NaCl se v plynné fázi určitě neoddělí na ionty, zatímco ve vodě je disociace v ionty zcela tuctovou podívanou. Kvalitní popis solvatace je proto jedním z ústředních problémů současné výpočetní chemie. V tomto textu jenom velmi stručným způsobem načrtne možnosti, které se před námi otevírají, případného zájemce o hlubší výhled odkazujeme na kteroukoliv z velké řady publikací a kompendií věnovaných výpočetní chemii, kupříkladu na práci Cramerovu.^o Nyní tedy pouze stručný přehled:

- **Mikrosolvatace.** V rámci tohoto přístupu jednoduše obklopíme molekulu molekulami rozpouštědla a pro celý tento systém pak počítáme vlastnosti (například energii). Jde o přímočarou cestu k zahrnutí solvatačních efektů, nicméně nikoliv o cestu příliš praktickou. Malé agregáty mají totiž jen málo co společného s kondenzovanou fází a konvergence vlastností molekul s velikostí použitého klastru je velmi pomalá. Naproti tomu výpočetní náročnost kvantově-chemických metod velmi silně roste s velikostí systému. Ačkoliv dnes již je možné za určitých okolností provádět kvantové výpočty i pro stovky molekul, jde pořád o mimořádně nákladný podnik. Jinou potíží je skutečnost, že systém s větším počtem solvatuujících molekul vykazuje celou řadu energetických minim o přibližně stejné energii a výpočet s jediným z těchto minim není příliš smysluplný. Je proto třeba použít metod molekulových simulací, kupříkladu metodu molekulové dynamiky nebo metodu Monte Carlo, pomocí kterých můžeme simulovat statistické soubory molekul. Při výpočtech na *ab initio* úrovni je to ovšem výpočetně dosti náročné.



Obrázek 36: Mikrosolvatace.

- **QM/MM metody.** V rámci tohoto přístupu studujeme část systému metodami kvantové chemie a část jednoduššími přístupy, s použitím empirických potenciálů. Empirické potenciály popisují molekuly pomocí různých empirických vazebních příspěvků a interakce mezi molekulami je pak realizována elektrostatickými, repulzními a disperzními příspěvky.^p Na kvantové úrovni řešíme většinou pouze ty nejdůležitější části systému, například aktivní centrum enzymu, okolí či roztok pak popisujeme metodami empirickými. hamiltonián je pak dán jako

$$\hat{H} = \hat{H}_{QN} + \hat{H}_{MM} + \hat{H}_{QM/MM}, \quad (19.1)$$

^oC. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models, 2nd edition. Wiley, 2004.

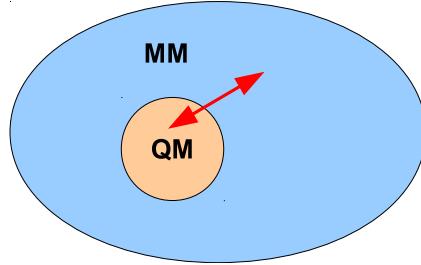
^pEmpirickým potenciálům se v tomto textu nevěnujeme, čtenáře zde odkazujeme kupř. na text Petra Bouře na <http://hanicka.uochb.cas.cz/bour/prednaska/prednaska.htm>

kde \hat{H}_{QM} je hamiltonián pro molekulu rozpuštěné látky počítaný na kvantově-chemické úrovni, \hat{H}_{MM} představuje empirický potenciál a $\hat{H}_{QM/MM}$ popisuje interakci mezi oběma částmi. V nejběžnějším případě můžeme psát

$$\hat{H}_{QM/MM} = - \sum_i \sum_M \frac{q_M}{r_{iM}} + \sum_\alpha \sum_M \frac{Z_\alpha q_M}{R_{\alpha M}} + \sum_\alpha \sum_M 4\epsilon_{\alpha M} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^6 \right], \quad (19.2)$$

kde q_M je náboj molekulárně-mechanického (MM) atomu M , Z_α je nábojové číslo kvantově-mechanického (QM) atomu α a $\epsilon_{\alpha M}$ 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 jdou 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.



Obrázek 37: Schéma strategie QM/MM.

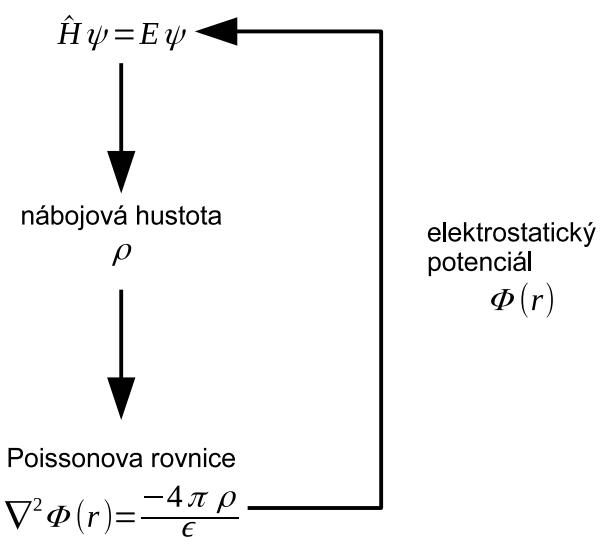
- **Implicitní modely.** Představme si, že chceme vypočítat energii určitého iontu v roztoku. Pro jednoduchost uvažujme ion kulovitého tvaru. Můžeme vypočítat energii iontu v plynné fázi a připočítat solvatační energii. Ta je v nejjednodušším případě dána Bornovou rovnicí, kdy solvatační energii vypočítáme z rovnic klasické elektrostatiky jako rozdíl práce nutné k nabití iontu ve vakuu a v prostředí o relativní permitivitě ϵ_r

$$\Delta G_{sol} = - \frac{Z_i e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right), \quad (19.3)$$

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 solvatujeme.

Kromě toho předpokládáme, že elektronová struktura není solvatací ovlivněna. To ale není nutně splněno. Ion totiž polarizuje rozpouštědlo, které ho obklopuje, které ale zpětně působí svým polem na solvatovaný ion. Vytváří se tzv. reakční pole, ve kterém je ion umístěn. Korektní postup tak spočívá v tom, že řešením Schrödingerovy rovnice vypočítáme elektrické pole generované naším iontem, v tomto poli řešíme elektrostatické rovnice pro okolní roztok, získáme ono reakční pole a znovu opakujeme celý výpočet, dokud

se již vlnová funkce ani reakční pole nemění (SCRF, z angl. *Self Consistent Reaction Field*). Tento přístup je pouze o málo náročnější než výpočet ve vakuu a bývá proto často používán. Na druhou stranu je třeba být obezřetný, neboť model má svá dobře známá omezení.



Obrázek 38: Nástin algoritmu SCRF.

20 Relativistické efekty

Dvacáté století přineslo ve fyzice dvě zásadní revoluce: 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 13 jsme se seznámili s různými metodami, kterými můžeme řešit Schrödingerovu rovnici. Mohli jsem tak nabýt dojmu, že kupříkladu metoda úplné konfigurační interakce představuje svatý grál kvantové chemie, který nás doveze 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 zanedbání relativistických efektů. Dle teorie relativity základní parametr každé hmotné částice, totiž její hmotnost m , závisí na rychlosti pohybu této částice

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (20.1)$$

kde m_0 je klidová hmotnost částice, v její rychlosť a c je rychlosť světla ve vakuu. Měli bychom se v chemii vůbec trápit relativistickými efekty? Odpověď nám naznačí následující příklad.



Příklad 18

Zadání: Odhadněte hmotnost m elektronu v atomu vodíku a v 1s orbitalu atomu rtuti.

Řešení: K odhadu použijeme výraz pro rychlosť z Bohrové teorie atomů vodíkového typu

$$v = \frac{Z}{n} \alpha c,$$

kde Z je nábojové číslo jádra, n je hlavní kvantové číslo, c je rychlosť světla ve vakuu a α je tzv. konstanta jemné struktury mající hodnotu mající hodnotu 1/137. V případě rtuti jde jen o hrubý odhad, jádro rtuti bude stíněno i zbylými ostatními elektronami. V případě 1s orbitalu půjde ale o stínění nevýznamné. Pro vodík tak dostáváme rychlosť

$$v = \frac{c}{137} \Rightarrow m \doteq m_0 \quad (1,000026 \cdot m_0)$$

a pro rtut' s $Z = 80$

$$v \doteq \frac{80}{137} c \Rightarrow m \doteq 1,23 \cdot m_0.$$

Takže zatímco u atomu vodíku se hmotnost téměř nezmění, u těžších atomů už musíme brát relativistické efekty nejspíše 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. V klasické, nerelativistické mechanice je energie volné částice dána jako

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (20.2)$$

čemuž odpovídá hamiltonián

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (20.3)$$

a časově-závislá Schrödingerova rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (20.4)$$

Mohli bychom být v pokušení vyjít nyní s relativistického výrazu pro energii

$$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4 \quad (20.5)$$

a s použitím stejných pravidel (E nahradíme $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ a p nahradíme $\vec{p}_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) bychom získali tzv. Kleinovu-Gordonovu rovnici

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \Delta \psi + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (20.6)$$

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 elektron formuloval Paul Dirac. Vyšel opět z rovnice (20.5) a svou geniální intuicí dospěl k závěru, že elektron je popsán nikoliv jednou vlnovou funkcí, ale rovnou usporádanou čtveřicí vlnových funkcí

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (20.7)$$

které se pak řídí **Diracovou rovnicí** formálně připomínající rovnici Schrödingerovu pro atom vodíku

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{h}\psi, \quad (20.8)$$

kde

$$\hat{h} = c \cdot \alpha \cdot \hat{p} + \beta \cdot c^2 + V_N, \quad (20.9)$$

kde α a β 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.

20.1 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.

Elektron má díky relativitě větší hmotnost. Můžeme tak očekávat, že se díky tomu elektron bude chovat klasičtěji, bude se pohybovat blíže k atomovému jádru. V případě s a p orbitalů tak bude docházet ke kontrakci orbitalů^q. Díky kontrakci s a p orbitalů je ale na druhou stranu jádro lépe stíněno. Elektrony v d a f orbitalech proto pocítují menší efektivní náboj a díky tomu dochází k jejich expanzi. Tyto jevy mají rozličné projevy v chemii. Například v případě zlata dochází ke stabilizaci elektronů v 6s orbitalu a k ionizaci dochází z 5d orbitalů. Vznikají tak trivalentní nebo pentavalentní ionty zlata. Díky

^qTento pojem nelze zaměňovat s relativistickou kontrakcí délek.

relativistickým efektům jsou také stabilnější vyšší oxidační stavy kovů, takže může existovat kupříkladu i ion IrO_4^+ , který obsahuje iridium v formálním oxidačním stavu +IX. Dochází také k určitému zkrácení vazebné délky, částečně relativistickým efektem je i lanthanoidová kontrakce. Jedině díky relativitě můžeme využívat v automobilech olověných akumulátorů. Olovo má elektronovou konfiguraci $6s^26p^2$. 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 akumulátořech



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. spin-orbitální interakci, o které již byla řeč v kapitole 9. Tento efekt se projeví korekcí k nerelativistickému hamiltoniánu

$$\hat{H}_{SO} = -\xi \cdot \hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}}, \quad (20.11)$$

kde $\hat{\vec{L}}$ je orbitální moment a $\hat{\vec{S}}$ je spinový moment elektronu. Spin-orbitální interakce se opět uplatňuje zejména pro těžší atomy. Způsobuje rozštěpení mezi energetickými hladinami, pro těžší prvky často značné.

20.2 Kvantově-chemické výpočty relativistických efektů

Při výpočtech zahrnujících efekty spojené s teorií relativity bychom mohli vyjít z Diracovy rovnice. Ta ovšem popisuje pohyb pouze jednoho elektronu. Je proto třeba přidat člen popisující interakci mezi elektrony. Mohli bychom k Diracovu členu přidat coulombické odpuzování mezi elektrony. Takovýto přístup ale není relativisticky plně konzistentní. Mimo jiné předpokládáme, že k interakci mezi elektrony dochází okamžitě, což při konečné rychlosti světla není pravda. Lepším přístupem je konstrukce tzv. Diracova-Coulombova-Breitova hamiltoniánu

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{h}_{ij}, \quad (20.12)$$

kde \hat{h}_i je jednočásticový Diracův hamiltonián (20.9) a dvou-částicový člen je dán jako součet coulombického a Breitova členu v atomových jednotkách

$$\hat{h}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\alpha_i \alpha_j + \frac{(\alpha_i \vec{r}_{ij})(\alpha_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (20.13)$$

Rovnici tohoto typu pro čtyř-komponentovou vlnovou funkci můžeme dále zjednodušovat. Je snadné se zbavit dvou komponent popisujících pozitrony. Často se také používají ryze rovnice popisující pouze skalární relativistické efekty, například v rámci přístupu ZORA (z angl. *Zero Order Relativistic Approximation*).

Pragmatickou cestou k zahrnutí relativistických efektů je použití tzv. efektivních relativistických pseudopotenciálů pro vnitřní elektrony (ECP, z angl. *Effective Core Pseudopotential*). 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 mnoho nezajímají, chemické reakce představují děje 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 výpočtu 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 přehledné články pod Pekky Pykköho.^r

^rP. Pykkö, *Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought*. Annu. Rev. Phys. Chem. 2012, 63, 45-64 a P. Pykkö, JP Desclaux, *Relativity and the Periodic Systems of Elements* Acc. Chem. Res. 1979, 51, 276-281.