

**KVANTOVÁ TEORIE
MOLEKUL**

Libomír Skála

Praha 1994

Obsah

1	Úvod	7
2	Atomové jednotky	17
3	Bornova-Oppenheimerova a adiabatická aproximace	19
4	Ion molekuly vodíku	23
5	Molekula vodíku	35
5.1	Heitlerova-Londonova metoda	35
5.2	Vylepšení výpočtu molekuly vodíku	39
5.2.1	Náboj jádra jako parametr	39
5.2.2	Zahrnutí iontových stavů	40
5.2.3	Vzájemná polarizace atomů vodíku	40
5.2.4	Hundova-Mullikenova metoda	41
5.2.5	Korelace pohybu elektronů	41
5.2.6	Korelace a Hundova-Mullikenova metoda	42
5.2.7	Výpočet Janese a Coolidge	43
5.3	Porovnání teorie a experimentu	44
6	Metody VB a LCAO	47
7	Klasifikace stavů dvounatomových molekul	51
8	Kmity a rotace molekul	55
8.1	Úvod	55

8.2	Kmity a rotace dvouatomových molekul	55
8.3	Morseho potenciál	59
8.4	Kmity a rotace víceatomových molekul	60
9	Báze atomových orbitalů	61
9.1	Reálné kulové funkce	62
9.2	Radiální části pro vodíknupodobný atom	63
9.3	Slaterovy funkce	64
9.4	Gaussovské funkce	65
9.5	Označení bází	67
10	Hybridizace vlnových funkcí	69
10.1	Hybridizace sp^3	70
10.2	Hybridizace sp^2	71
10.3	Hybridizace sp	71
11	Hückelova metoda	73
11.1	Zavedení Hückelovy metody	73
11.2	Výpočet ethylenu Hückelovou metodou	75
11.3	Cyklické uhlovodíky	76
11.4	Lineární polyny	80
11.5	Náboj na atomu a další charakteristiky	81
11.6	Vztah mezi energií a mírou vazby	82
11.7	Polarizovatelnost	85
12	Metoda FEMO	89
13	Hartreeho rovnice	93
14	Hartreeho-Fockovy rovnice v obecném tvaru	99
15	Uzavřené a otevřené slupky	107
16	Hartreeho-Fockovy rovnice pro uzavřené slupky	109

17	Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky	113
17.1	Odvození Roothaanových rovnic	113
17.2	Příklad na řešení Roothaanových rovnic	117
18	Hartreeho-Fockovy rovnice pro otevřené slupky	121
19	Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky	125
20	Slaterova-Condonova pravidla	127
21	Semiempirické metody	131
21.1	Úvod	131
21.2	Metoda CNDO	133
21.3	Metoda INDO	138
21.4	Metoda NDDO	139
21.5	Metoda RCNDO	140
21.6	Metoda MINDO	141
21.7	Metoda MNDO	142
21.8	Metoda PPP	144
21.9	Další semiempirické metody	145
22	Zobecněná Hückelova metoda	147
23	Celková energie molekul	151
23.1	Referenční stavy	151
23.2	Složky celkové energie	152
24	Korelační energie	157
24.1	Původ korelační energie	157
24.2	Přímé započtení korelace	159
24.3	Metoda konfigurační interakce	159
24.4	Metoda vázaných klastrů	163
24.5	Møllerova-Plessetova metoda	169
25	Metoda funkcionálu hustoty	173
25.1	Úvod	173
25.2	Hohenbergův-Kohnův teorem	174

25.3	Kohnovy-Shamovy rovnice	177
25.4	Aproximace lokální hustoty	180
26 Viriálový teorém		
26.1	Hypervirialový teorém	183
26.2	Viriálový teorém	184
26.3	Použití v Bornově-Oppenheimerově aproximaci	186
27 Hellmanův-Feynmanův teorém		
27.1	Odvození teorému	189
27.2	Příklad. Dvouatomové molekuly	190
28 Van der Waalsovy interakce		
28.1	Úvod	193
28.2	Interakce dvou oscilujících dipólů	194
28.3	Interakce dvou atomů vodíku	197
28.4	Výpočty mezimolekulových interakčních energií	201
29 Chemická reaktivita		
30 Analytický klastrový model		
30.1	Úvod	209
30.2	Kvantový analytický klastrový model	210
30.3	Topologický analytický klastrový model	211
30.4	Závislost interpolčních formulí na $1/N^{1/3}$	212
30.5	Nestacionární vlastnosti	214
31 Časový vývoj systémů		
31.1	Úvod	219
31.2	Zobecněná kinetická rovnice	220
31.3	Pauliho kinetická rovnice	223
32 Fyzikální konstanty		
		225

Kapitola 1

Úvod

Tato skriptta vznikla jako text pro posluchače přednášky Kvantová teorie molekul na matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy.

Tato přednáška je určena fyzikům, zabývajícím se různými vlastnostmi atomů a molekul (teoretikům i experimentátorům). Vzhledem k tomu je v tomto textu kladen důraz na pochopení fyzikální podstaty jednotlivých metod tak, aby je posluchač mohl bez problémů používat a případně i dále rozvíjet. Zde se navazuje na pokročilé učebnice kvantové mechaniky jako jsou např. [1,2]. Vzhledem k omezenému rozsahu skript je menší pozornost věnována chemickým aplikacím (kvantová chemie), kde jsou k dispozici četné příručky jak české tak anglické (např. [3-31]).

Předmětem kvantové teorie molekul jsou vlastnosti atomů a molekul a jejich interakce. Zajímají nás přitom vlastnosti těchto systémů jak ve stationárních tak nestacionárních stavech. V případě stationárních stavů může jít např. o optická spektra, rovnovážné vzdálenosti mezi atomy a vazebné úhly, ionizační potenciály, dipólové momenty apod. V případě nestacionárních vlastností může jít o chemické reakce, interakci s vnějším elektromagnetickým zářením, přenos excitace, energie, náboje aj. Vzhledem k rozměrům atomů a molekul je třeba důsledně používat kvantovou mechaniku, klasické nebo kvaziklasické přiblížení je až na řídké výjimky nepoužitelné.

Svou povahou jde při řešení odpovídající Schrödingerovy nebo jiné

pohybové rovnice o mnohačásticový problém, daný počtem elektronů a jader. Rozhodující pro strukturu molekuli jsou elektromagnetické interakce. Obtíže působí operátor coulombovské interakce v systému elektronů a jader, který vede k tomu, že proměnné jednotlivých částic nelze separovat. Je zřejmé, že přesné analytické řešení příslušné Schrödingerovy rovnice nelze obecně nalézt a musíme se prakticky ve všech zajímavých případech omezit na přibližná nebo numerická řešení. Kvantová teorie molekul a kvantová chemie se soustřeďují na hledání takových řešení.

V případě atomů, ve kterých se elektrony pohybují v centrálním poli jádra, je řešení vlnové rovnice poměrně jednoduché. Díky centrální symetrii lze úlohu nalézt stacionární stavy atomů převést na jednorozměrnou diferenciální rovnici v radiální proměnné r , kterou lze numericky bez obtíží řešit. Lze to provést bez obtíží jak pro nerelativistickou Schrödingerovu tak relativistickou Diracovu rovnici, případně lze relativistické opravy započítat teorií poruch. Poznamenejme, že relativistické korekce jsou zde důležité, neboť vnitřní elektrony se u atomů s větším atomovým číslem Z pohybují rychlostmi blízkými rychlosti světla c . Řešením relativistické vlnové rovnice pro atomy lze dosáhnout velmi dobré shody s experimentem. Jako zajímavost uvedeme, že shody bylo dosaženo i v takových extrémních případech, jako jsou elektronové hladiny iontu Fe^{25+} (jádro železa s jedním elektronem) vyskytující se v neutronových hvězdách. Druhým příkladem jsou tzv. Rydbergovy atomy, tj. atomy, v nichž jsou elektrony ve velmi vysokých kvantových stavech (oblast blízka klasické mechanice). Z těchto důvodů se zde kvantovou teorií atomů nebudeme zabývat.

U molekul je řešení vlnové rovnice obtížnější otázkou. Jednak jde o úlohu s nižší symetrií, jednak jde často o problémy s velkým počtem částic. V těch případech, kdy má molekula nějakou symetrii, snažíme se to pochopitelně využít. Jednak se tím urychlí a zjednoduší výpočet, jednak symetrie zaručuje existenci odpovídajících kvantových čísel, což má dále význam např. při elektronových přechodech. Využití symetrie je předmětem teorie grup a nebudeme se jím zde zabývat. Pro strukturu molekul a její chemické vlastnosti mají rozhodující

roli vnější, valenční elektrony. Vnitřní elektrony se ve vazbě atomů v molekule uplatňují jen poměrně málo (přispívají však podstatně k relativistickým korekcím). Obecně vzato, molekuly jsou stabilní proto, že jejich celková energie je nižší než součet energií odpovídajících izolovaných atomů. Podle hlavního příspěvku k tomuto energetickému rozdílu rozeznáváme několik typů vazeb.

- Kovalentní vazba je, zhruba řečeno, důsledkem delokalizace valenčních elektronů v molekule. Protože v molekulách se pro valenční elektrony zvětšuje $(\Delta x)^2$, může díky relacím neurčitosti

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq h^2/4$$

dojít ke snížení $(\Delta p)^2$ a tedy i kinetické energie. U kovalentní vazby dochází dále k tomu, že páry elektronů s opačným spinem (v souladu s Pauliho principem) jsou částečně lokalizovány v oblasti vazby mezi atomy. Přitahování elektronu dvěma sousedními jádry je energeticky výhodné a dochází ke snížení potenciální energie.

- Pokud jsou valenční slupky uzavřené a atom je elektricky neutrální, jako např. u vzácných plynů He, Ne, Ar, ... , kovalentní vazba se neuplatní a dochází k energeticky jemnějším efektům, zejména dipól-dipólové interakci těchto relativně slabě interagujících systémů (dipól může být i indukovaný). Kvantově-mechanický výpočet ukazuje, že interakce tohoto typu je možná i mezi atomy s nulovými dipólovými momenty, kde klasický výpočet dává nulovou dipól-dipólovou interakci.
- Pokud, na rozdíl od předchozího případu, není valenční slupka zcela uzavřená, dochází k přesunu valenčních elektronů (příkladem je NaCl) a k elektrostatické interakci takto vzniklých iontů. To odpovídá vazbě iontové.
- Vodíková vazba vzniká, zhruba řečeno, v důsledku malého poloměru atomu vodíku. Díky malému poloměru se může atom vodíku natolik přiblížit k sousedním vazebným atomům, že může

v důsledku interakcí dojit k významnému poklesu celkové energie.

Je třeba zdůraznit, že v reálných případech se nevyskytuje žádný výše uvedený typ vazby osamoceně. Skutečná vazba je vždy směsí několika příspěvků různých typů.

Vzhledem k mnohačásticovému charakteru Schrödingerovy rovnice se snažíme snížit počet částic, které bereme v úvahu. Jedním ze široce používaných přístupů je tzv. Bornova-Oppenheimerova nebo adiabatická aproximace, kdy místo jedné pohybové rovnice řešíme rovnice dvě. Nejdříve předpokládáme, že se elektrony pohybují v poli nehybných jader. To je dobře přiblížení díky řádovému rozdílu hmotností elektronů a jader (obrazně řečeno, elektrony se pohybují velmi rychle v poli málo pohybivých jader). Ve druhém kroku pak zkoumáme pohyb jader v efektivním poli vytvářeném rychle se pohybujícími elektrony. Dalším, často používaným omezením je nahrazení jader a vnitřních elektronů odpovídajícími ionty. Řešíme pak pohybovou rovnici, v níž vystupují pouze valenční elektrony. Obvykle pak také není třeba se zabývat relativistickými efekty. Další omezující předpoklad může být např. respektování pouze určitého typu valenčních elektronů resp. vazeb (tzv. σ - a π -vazby v organických molekulách).

Jak už bylo řečeno, hlavním zájmem kvantové teorie molekul je přibližné řešení Schrödingerovy rovnice

$$H\psi = E\psi. \quad (1.1)$$

Vzhledem k tomu se velmi často využívají variační a poruchové metody kvantové mechaniky. Co do úrovně aproximací lze tyto metody rozdělit do tří skupin:

- Ab initio metody, kdy se numericky bez dalších větších aproximací řeší Schrödingerova rovnice (1.1).
- Semiempirické metody, v nichž je původní Schrödingerova rovnice nahrazena zjednodušenou rovnicí, která však zachovává některé podstatné rysy původní úlohy.

- Empirické metody, kdy původní Schrödingerovu rovnici nahrazeneme podstatně zjednodušenou rovnicí, která obřází jen nejpodstatnější charakteristiky molekuly (např. její prostorovou strukturu).

V posledních dvou případech vystupují obvykle různé parametry, které místo počítání určujeme z experimentálních dat, většinou atomárních.

Hlavní metodou používanou při řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice je Hartreeho-Fockova metoda, což je svou podstatou jednočásticová aproximace, v níž je působení ostatních elektronů na daný elektron nahrazeno jistým efektivním polem. Svým charakterem jde o nelineární, nelokální integrodiferenciální systém rovnic, jejichž operátory závisí na vlnových funkcích, které se mají určit. Hartreeho-Fockovy rovnice lze řešit pouze numericky, obvykle se přitom používají iterační metody. V řadě případů je řešení Hartreeho-Fockových rovnic velmi dobrou aproximací. Na jednočásticové aproximaci je založena řada pojmů (jako jsou jednoelektronové hladiny, elektronové konfigurace, pásová struktura pevných látek aj.), které se jeví jako velmi užitečné jak v kvantové teorii molekul tak i jinde.

Pro numerické řešení těchto a dalších rovnic je k dispozici řada často velmi složitých programů (některé obsahují řádově sto tisíc příkazů). Samotné používání těchto programů bývá rovněž dosti komplikované. Někteří uživatelé používají tyto programy jako 'černou skříňku' bez větších znalostí fyzikální podstaty používaných metod. Jedním z cílů tohoto textu je umožnit posluchačům matematicko-fyzikální fakulty hlubší porozumění těmto metodám, které by jim mělo pomoci vyhnout se takovému přístupu.

Zvláštním problémem a jedním z cílů kvantové chemie je teorie chemických reakcí. Vzhledem k tomu, že je zde třeba v návaznosti na kvantové výpočty používat metod statistické fyziky, jde o problém značně složitý. V principu je třeba řešit kvantovou Liouvilleovu rovnici. Jestliže výpočty stacionárních stavů velkých molekul představují netriviální a značně náročný problém, v mnohonásobné míře to platí o teorii chemických reakcí. Vzhledem k tomu byl podrobně prostudován jen poměrně malý počet reakcí. Proto se často používají různé

aproximace, jako např. tzv. interakční trajektorie (popisovaná parametricky reakční koordinátou), kdy předpokládáme, že chemickou reakci lze popsat s pomocí určité jednorozměrné proměnné. Pohyb podél této jednorozměrné trajektorie lze počítat snadněji než pohyb v mnohorozměrném prostoru. Teorii chemických reakcí se budeme v těchto skriptech věnovat jen omezeně.

Okolnost, která se nepříznivě projevuje jak v teorii chemických reakcí tak i v jiných souvislostech (např. ve spektroskopii) je ta, že při vytváření molekul i při chemických reakcích, kde se uplatňují převážně vnější elektrony atomů, dochází jen k poměrně velmi malým změnám celkové energie systému. Při výpočtu např. ionizačních potenciálů nebo vazbových energií molekul porovnáváme jen málo se lišící celkové energie a z tohoto důvodu musíme výpočty provádět s přesností na osm i více desetinných míst. To samozřejmě vyžaduje poměrně velmi dokonalé řešení pohybových rovnic a zvyšuje výpočetní nároky.

Při interakci molekul s elektromagnetickým zářením vycházíme z hamiltoniánu, který zahrnuje elektronovou příhradně vibračně-rotační část hamiltoniánu molekuly, kvantované elektromagnetické pole a odpovídající interakční člen. Zde je třeba zavést fotony a používat formalismus druhého kvantování. Témto problému se v těchto skriptech zabývat nebudeme.

Spin elektronů resp. jader se, jak známo, objevuje v kvantové mechanice jako důsledek relativistické formulace kvantové mechaniky. V kvantové teorii molekul k jeho zahrnutí obvykle používáme teorie poruch.

Problém vibrací a rotací molekul je úloha, která se řeší na úrovni Bornovy-Oppenheimerovy aproximace (řeší se Schrödingerova rovnice pro jádra). V prvním přiblížení používáme obvykle harmonické přiblížení, v dalších krocích zahrnujeme anharmonické korekce. Stejně jako u elektronového problému lze s výhodou využít symetrie molekul.

Přenos excitační energie, náboje, částic apod. je úlohou, která vede na řešení časové závislé Liouvilleovy rovnice, případně na jednodušší přibližné kinetické rovnice či časovou Schrödingerovu rovnici.

Zde přibývá jeden parametr – čas, který zvyšuje výpočetní náročnost problému. Existují dvě krajní limity popisu přenosu. Jednak tzv. koherentní limita, kdy informace o fázi vlnové funkce zůstává v čase zachována jako u Schrödingerovy rovnice, jednak nekoherentní limita, kdy předpokládáme, že doba fázové koherence je díky interakci systému s okolím nulová (jako u Pauliho kinetické rovnice). Reálné případy jsou někde mezi těmito dvěma krajními aproximacemi.

Významné jsou aplikace kvantové teorie molekul v biologii. V principu máme veškerý teoretický aparát k dispozici, nicméně složitost biologických systémů je zde značně omezujícím faktorem.

Kolegům prof. RNDr. V. Čápkovi, DrSc., RNDr. O. Bílkovi, Mgr. M. Blažejovi, D. Phl. a RNDr. V. Kapsovi děkuji za kritické připomínky k rukopisu.

Literatura

1. Davydov A.S., Kvantová mechanika, Academia, Praha 1978.
2. Blochincev D.I., Základy kvantové mechaniky, Nakl. ČSAV, Praha 1956.
3. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.
4. Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983.
5. Čásky P., M. Urban, Ab initio výpočty v chemii, SNTL, Praha 1985.
6. Hobza P., R. Zahradník, Slabé mezimolekulové interakce v chemii a biologii, Academia, Praha 1980.
7. Čásky P., J. Pančí, R. Zahradník, Moekulové orbitaly v chemii, ČSAV, Praha 1974.
8. Čásky P., R. Zahradník, Řešené úlohy z kvantové chemie, SNTL, Praha 1978.

9. Havlas Z., R. Zahradník, Řešené úlohy z chemické reaktivity, Academia, Praha 1987.
10. Hobza P. R. Zahradník, Mezinukleové komplexy, Academia, Praha 1988.
11. Levine I.N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.
12. Fudzinaga S., Metod molekuljarnych orbitalej, Moskva, Mir 1983.
13. Pople J.A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
14. Gubanov V.A., V.P. Zukov, A.O. Litinskij, Poluempiriceskije metody molekuljarnych orbitalej v kvantovoj chemii, Nauka, Moskva 1976.
15. Matthews S.C., Quantum Chemistry of Atoms and Molecules, Cambridge University Press, Cambridge 1986.
16. Kauzmann W., Quantum Chemistry. An Introduction, Academic Press, New York 1957.
17. Nagakura S., T. Nakajima, Quantum Theory in Chemistry, Iwanami Shoten, Tokyo 1979.
18. Zogolev D.A., V.B. Volkov, Metody, algoritmy i programy dlja kvantovochimiceskych rascetov molekul, Naukova Dumka, Kiev 1976.
19. Murrel J.N., A.J. Harget, Semi-empirical Self-consistent-field Molecular-orbital Theory of Molecules, Wiley-Interscience, London 1972.
20. Flurry R.L., Quantum Chemistry. An Introduction, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1983.

21. Sadlej J., Semi-empirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.
22. Levine R.D., R.B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity, Oxford University Press, New York 1987.
23. Atkins P.W., Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford 1992.
24. Davtjan O.K., Kvantovaja Chimija, Vyssaja škola, Moskva 1962.
25. Gombas P., Problema mnogich častic v kvantovoj mechanike, Izd. Inn. Lit., Moskva 1953.
26. Ciszmadia I.G., Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam 1976.
27. Eyring H., J. Walter, G.E. Kimball, Quantum chemistry, John Wiley & Sons, Chapman & Hall, New York 1946.
28. Murrel J.N., S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, Valence Theory, John Wiley, London 1970.
29. Kaplan I.G., Vvedenije v teoriju mezmolekuljarnych vzaimodejstvij, Nauka, Moskva 1982.
30. Streitwieser A., Molecular Orbital Theory, John Wiley, London 1963.
31. Chalvet O., R. Daudel, S. Diner, J.P. Malrieu, eds., Localization and Delocalization in Quantum Chemistry, D. Reidel, Dordrecht 1975.

Kapitola 2

Atomové jednotky

Při řešení Schrödingerovy rovnice pro atomy a molekuly se obvykle používají tzv. *atomové jednotky* (angl. atomic units, a.u.).

Uvažujme Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2 Z_A}{r_{1A}} \psi = E \psi.$$

Zavedeme Bohrovův poloměr $a_B \equiv a_0 = \hbar^2 / m e^2$, celou rovnici dělíme e^2 a vynásobíme a_B

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi}{(\partial x/a_B)^2} + \frac{\partial^2 \psi}{(\partial y/a_B)^2} + \frac{\partial^2 \psi}{(\partial z/a_B)^2} \right] - \frac{Z_A}{r_{1A} a_B} \psi = \frac{E}{a_B} \psi.$$

Vidíme, že zvolíme-li za jednotku délky Bohrovův poloměr $a_B = 0,0529167$ nm a za jednotku energie $e^2/a_B = 1$ Hartree $= 2 \text{ Ry} = 27,21 \text{ eV}$, dostane Schrödingerova rovnice obzvlášť jednoduchý tvar

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi - \frac{Z_A}{r_{1a}} \psi = E \psi.$$

Tyto jednotky se doplňují ještě jednotkou náboje $|e|$ a jednotkou hmotnosti m_e . Dipólový moment je udáván v jednotkách Debye, což je dipólový moment tvořený dvěma elementárními náboji opačného znaménka ve vzdálenosti a_B . Tyto jednotky budeme v těchto skriptech často používat.

Kapitola 3

Bornova-Oppenheimerova a adiabatická aproximace

Nerelativistickou Schrödingerovu rovnici pro elektrony a jádra předpokládáme ve tvaru

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j + V \right) \psi = E\psi, \quad (3.1)$$

kde V je potenciál zahrnující interakci elektrony-elektrony, jádra-jádra, elektrony-jádra a interakci elektronů a jader s vnějšími poli. Malá písmena označují veličiny vztahující se k elektronům a velká písmena se vztahují k jádrům.

Vzhledem k rozdílu hmotností elektronů a jader, který je nejméně tři řády, můžeme předpokládat, že elektrony se pohybují podstatně rychleji než jádra. V prvním přiblížení proto předpokládáme, že elektrony se pohybují v poli pevných jader. Na druhé straně, rychle se pohybující elektrony vytvářejí nábojový oblak (efektivní pole), na jehož změny jádra jen pomalu reagují. Budeme proto předpokládat, že řešíme dvě Schrödingerovy rovnice, jednu pro pohyb elektronů v poli pevných jader a druhou pro pohyb jader v efektivním poli vytvářeném rychle se pohybujícími elektrony. To odpovídá separaci proměnných

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) v(\mathbf{R}_j), \quad (3.2)$$

kde \mathbf{r}_i jsou proměnné elektronů, \mathbf{R}_j jsou proměnné jader a u a v jsou vlnové funkce elektronů a jader. Předpokládáme, že elektronová část vlnové funkce $u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)$ splňuje Schrödingerovu rovnici s pevnými jádry

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V\right) u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) = U(\mathbf{R}_j) u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i). \quad (3.3)$$

Vlnová funkce u a vlastní energie U této rovnice závisí parametricky na polohách jader \mathbf{R}_j .

Abychom dostali Schrödingerovu rovnici pro vlnovou funkci jader v , dosadíme předpoklad o separaci (3.2) do rovnice (3.1). Po dosazení a použití (3.3) dostáváme

$$U(\mathbf{R}_j) u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) v(\mathbf{R}_j) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} [v(\mathbf{R}_j) \Delta_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) + 2(\nabla_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)) (\nabla_j v(\mathbf{R}_j))] + u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) \Delta_j v(\mathbf{R}_j) = E u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) v(\mathbf{R}_j). \quad (3.4)$$

Tato rovnice představuje tzv. *adiabatickou aproximaci*.

Budeme-li dále předpokládat, že se elektronová vlnová funkce $u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)$ se změnou polohy jader mění jen málo a že platí

$$\Delta_j u_{\mathbf{R}_j} = 0, \quad \nabla_j u_{\mathbf{R}_j} = 0,$$

dostaneme po vykrácení u jednodušší rovnici, v níž vystupuje pouze vlnová funkce jader v

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j v(\mathbf{R}_j) + U(\mathbf{R}_j) v(\mathbf{R}_j) = E v(\mathbf{R}_j). \quad (3.5)$$

Toto přiblížení je tzv. *Bornova-Oppenheimerova aproximace*.

Obecné řešení Schrödingerovy rovnice (3.1) lze hledat ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) = \sum_k a_k(\mathbf{R}_j) \psi_k(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j), \quad (3.6)$$

kde $\psi_k(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j)$ jsou funkce nalezené v adiabatické aproximaci (3.4) a a_k jsou koeficienty rozvoje. Dosazením tohoto rozvoje do původní Schrödingerovy rovnice (3.1) a využitím (3.4) dostaneme systém

rovnice pro koeficienty a_k a energii z rovnice (3.1). Adiabatická aproximace tedy odpovídá tomu, že bereme jenom jeden člen řady (3.6).

Přechod od Bornovy-Oppenheimerovy k adiabatické aproximaci lze provést s pomocí teorie poruch s poruchovým členem

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} [v(\mathbf{R}_j) \Delta_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) + 2(\nabla_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)) (\nabla_j v(\mathbf{R}_j))] \quad (3.7)$$

plynoucím z rovnice (3.4).

Adiabatická i Bornova-Oppenheimerova aproximace jsou v kvantové teorii molekul velmi dobré aproximace. Chyby způsobené jejich použitím jsou obvykle mnohem menší než chyby, kterých se dopouštíme při řešení Schrödingerových rovnic pro elektrony (3.3) a jádra (3.4) či (3.5). Například, pro molekulu vodíku v základním stavu je matricový element zanedbaných členů při přechodu od (3.4) k (3.5) roven $114,592 \text{ cm}^{-1}$. Zanedbáním tohoto členu vznikne chyba v disociační energii $4,940 \text{ cm}^{-1}$, přičemž experimentální hodnota disociační energie je rovna $36118,6 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ [3]. Pro systémy s velkým počtem částic, které mají blízké energetické hladiny (jako jsou např. pevné látky nebo velké molekuly) mohou Bornova-Oppenheimerova či adiabatická aproximace selhávat.

Literatura

1. Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983.
2. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.
3. Kolos W., Polish. J. Chem. 67(1993), 553.

Kapitola 4

Ion molekuly vodíku

Ion H_2^+ je nejjednodušší molekulou, na které lze demonstrovat některé postupy, používané i pro složitější molekuly. Z tohoto důvodu se budeme tímto iontem a rovněž následující molekulou vodíku zabývat dosti podrobně. Na druhé straně, ion H_2^+ není typickou molekulou, protože obsahuje pouze jeden elektron a chybí zde tudíž interakce mezi elektrony. Od atomu vodíku se vlastně liší pouze symetrií pole, ve kterém se tento elektron pohybuje (osová symetrie ve srovnání s kulovou symetrií u atomu vodíku).

Stabilitu iontu H_2^+ , stejně jako atomů a molekul vůbec, nelze klasicky (jako rovnováhu mechanických a elektrostatických sil) objasnit. V klasické fyzice neexistuje pojem stacionárních stavů a vzhledem k vyzařování elektromagnetického pole elektronem s nenulovým zrychlením by z hlediska klasické fyziky mělo v krátkých časech (řádově fs) dojít ke kolapsu molekuly. Teprve kvantová mechanika umožnila formulovat konzistentní teorii atomů a molekul.

V souladu s Bornovou-Oppenheimerovou aproximací budeme předpokládat, že jádra (protony¹) jsou pevná a že elektron se pohybuje v poli pevných jader. Dále předpokládáme, že vzdálenost jader a a b je R a že jádra leží na ose z v místech $z = \pm R/2$. Vzdálenost elektronu od jader označíme r_a a r_b . Odpovídající nerelativistický a bezspinový

¹ Mohou to být také deuterony. Tím se v rámci naší uvažovaného výpočtu ovlivní pouze redukovaná hmotnost elektronu m .

hamiltonián je roven

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R},$$

kde e je náboj elektronu (v soustavě CGS), respektive označuje náboj elektronu vynásobený $1/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ (v soustavě SI). Člen e^2/R popisuje elektrostatickou repulzi jader.

Přibližnou vlnovou funkcií základního stavu Schrödingerovy rovnice

$$H\psi = E\psi \quad (4.1)$$

budeme hledat ve tvaru

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b, \quad (4.2)$$

kde ψ_a a ψ_b jsou vhodné zvolené funkce atomárního charakteru (tzv. *atomové orbitály*, angl. atomic orbitals, AO) a c_a , c_b jsou koeficienty lineární kombinace. Za ψ_a a ψ_b zvolíme normalizované vlnové funkce základního stavu atomu vodíku lokalizované v místech jader a a b

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_a/a_B}, \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_b/a_B},$$

kde a_B označuje Bohrovův poloměr². Poznamenejme, že tvar vlnové funkce (4.2) je zárodkem metody *lineární kombinace atomových orbitalů* (angl. linear combination of atomic orbitals, LCAO) používané velmi často i pro složitější molekuly. Vlnová funkce (4.2) se pak označuje jako tzv. *molekulový orbital* (angl. molecular orbital, MO).

Vzhledem k předpokládanému velmi jednoduchému tvaru vlnové funkce (4.2) lze očekávat pouze kvalitativní soulad takového výpočtu s experimentem. Ve smyslu variační metody bude takto určená přibližná celková energie molekuly E ležet nad přesnou hodnotou energie.

$$^2 a_B = \hbar^2/m_e e^2 = 0,0529167 \text{ nm}$$

Řešení Schrödingerovy rovnice (4.1) najdeme obvyklým způsobem. Dosadíme vlnovou funkci (4.2) do (4.1)

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right) c_a\psi_a + \\ & + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right) c_b\psi_b = \\ & = E(c_a\psi_a + c_b\psi_b). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dále využijeme toho, že ψ_a a ψ_b jsou vlnové funkce základního stavu atomu vodíku, takže pro ně platí

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a = E_1\psi_a \\ & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_b} \right) \psi_b = E_1\psi_b, \end{aligned} \quad (4.4)$$

a

kde $E_1 = -e^2/2a_B$ je energie základního stavu atomu vodíku³. Po vynásobení rovnice (4.3) zleva ψ_a , integrací přes celý prostor a využitím vztahu (4.4) dostaneme

$$C c_a + A c_b = (E - E_1)(c_a + S c_b), \quad (4.5)$$

kde

$$\begin{aligned} C &= \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_a d\tau, \\ A &= \int \psi_a^* \left(-\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_b d\tau, \\ S &= \int \psi_a^* \psi_b d\tau. \end{aligned}$$

³ $E_1 = -e^2/2a_B = -1$ Rydberg = -0,5 Hartree = -13,65 eV

S je tzv. *překryvový integrál*, který je mírou překryvu vlnových funkcí ψ_a a ψ_b . Integrály se nezmění při záměně a a b . Analogickým způsobem s použitím ψ_b dostaneme druhou rovnici pro c_a a c_b

$$A c_a + C c_b = (E - E_1)(S c_a + c_b). \quad (4.6)$$

Vyřešením zobecněného maticového vlastního problému (4.5), (4.6) dostaneme jednak symetrické řešení

$$c_a = c_b$$

s energií

$$E_S = E_1 + \frac{C + A}{1 + S}, \quad (4.7)$$

jednak antisymetrické řešení

$$c_a = -c_b$$

s energií

$$E_A = E_1 + \frac{C - A}{1 - S}. \quad (4.8)$$

Po normalizaci mají výsledné vlnové funkce tvar

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_a + \psi_b) \quad (4.9)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_a - \psi_b). \quad (4.10)$$

Integrály C , A a S a tedy i celková energie závisí na vzdálenosti jader R . Tyto integrály lze spočítat následujícím způsobem.

Nejdříve zavedeme pomocné integrály K a L

$$K = \int \frac{|\psi_a|^2}{r_b} d\tau$$

$$L = \int \frac{\psi_a^* \psi_b}{r_b} d\tau.$$

S pomocí těchto integrálů můžeme psát

$$C = \frac{e^2}{R} - e^2 K$$

$$A = \frac{e^2}{R} S - e^2 L.$$

Integrály K , L a S lze vypočítat analyticky v eliptických souřadnicích

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad 1 \leq \mu < \infty,$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad -1 \leq \nu < 1,$$

$$0 \leq \varphi < 2\pi,$$

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi.$$

Výsledkem je

$$K = \frac{1}{R} [1 - (1 + \zeta)e^{-2\zeta}],$$

$$L = \frac{1}{a_B} (1 + \zeta)e^{-\zeta}$$

$$S = (1 + \zeta + \frac{1}{3}\zeta^2)e^{-\zeta},$$

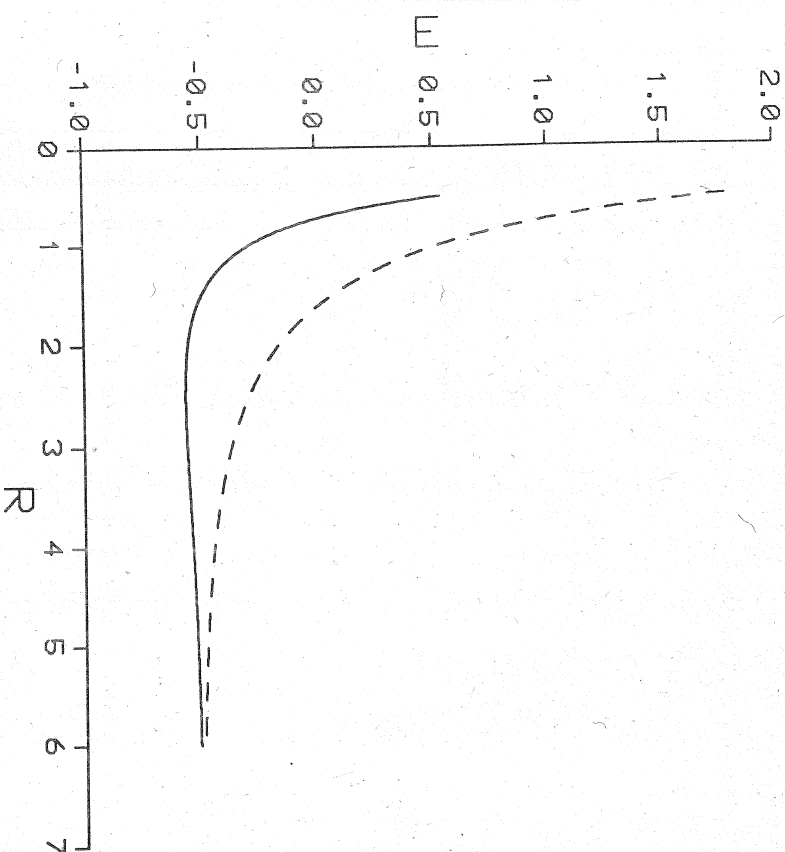
kde $\zeta = R/a_B$ je vzdálenost jader vyjádřená v atomových jednotkách. Celková energie jako funkce vzdálenosti jader je tedy rovna

$$E_S(\zeta) = E_1 + \frac{1}{\zeta} \frac{e^2}{a_B} - \frac{1}{\zeta} \frac{11 - (1 + \zeta)e^{-2\zeta} \pm (\zeta + \zeta^2)e^{-\zeta}}{1 \pm (1 + \zeta + \frac{1}{3}\zeta^2)e^{-\zeta}} \frac{e^2}{a_B}. \quad (4.11)$$

Celková energie E jako funkce vzdálenosti jader R je ukázána na

Obr. 4.1 jak pro symetrický tak antisymetrický stav.

Vidíme, že pro symetrický stav s energií E_S existuje minimum celkové energie, zatímco pro vyšší, excitovaný stav s energií E_A žádné minimum nedostáváme. Podle variačního principu obě křivky E_S leží nad křivkou přesné energie a tedy i nad experimentální závislostí.



Obr. 4.1: Celková energie $E_s(R)$ iontu H_2^+ . Plná čára odpovídá symetrickému stavu, čárkovaná antisymetrickému. Energie je v jednotkách $e^2/a_B = 1$ Hartree, vzdálenost mezi jádry je v jednotkách a_B .

Minimum energie E_s leží v bodě $R_0=2,5$ $a_B=0,132$ nm. V porovnání s experimentální hodnotou $R_{exp}=0,106$ nm je to poměrně značná chyba, nicméně se podařilo i s velmi jednoduchou vlnovou funkcí dosáhnout kvalitativně správného průběhu E_s .

Disociační energie $D = |E_s - E_1| = 0,0646 e^2/a_B = 1,76$ eV je v porovnání s odpovídající hodnotou z experimentu $D_{exp} = 2,791$ eV značně menší. Poznamenejme, že hodnota disociační energie měřená v experimentu je D_{exp} zmenšená o energii nulových kmitů jader.

Informaci o charakteru vazby nám poskytne hustota pravděpodobnosti. V symetrickém případě dostaneme pro reálné vlnové funkce

$$\rho_S = |\psi_S|^2 = \frac{1}{2(1+S)} (|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 + 2\psi_a\psi_b),$$

$$\rho_A = |\psi_A|^2 = \frac{1}{2(1-S)} (|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2 - 2\psi_a\psi_b).$$

Ve středu spojnice jader $z = 0$, kde $\psi_a = \psi_b$, dostáváme

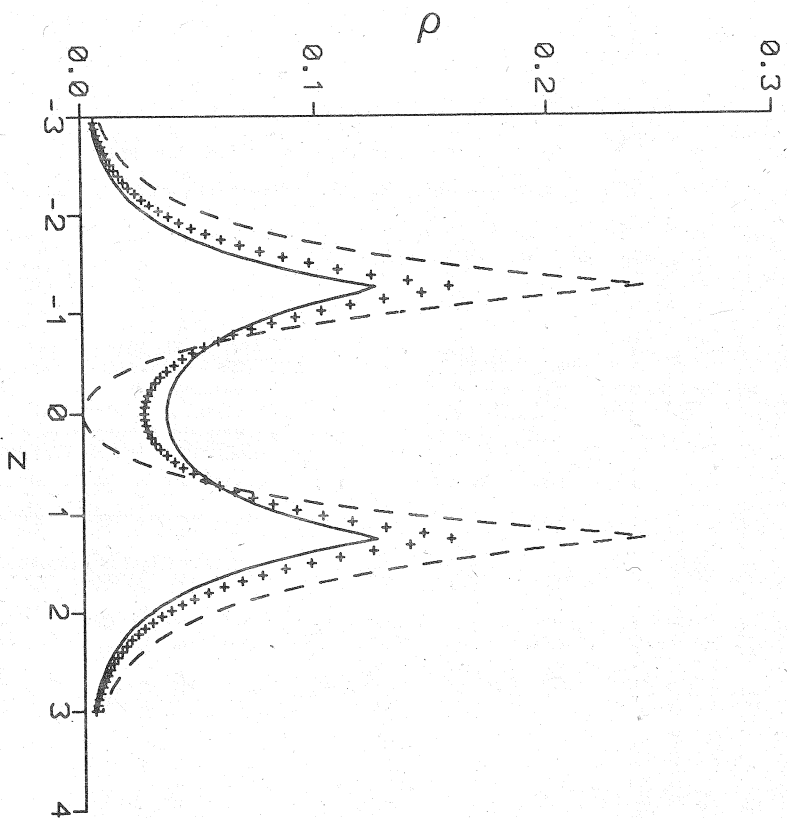
$$\rho_S(0) = \frac{2}{1+S} |\psi_a|^2,$$

$$\rho_A(0) = 0.$$

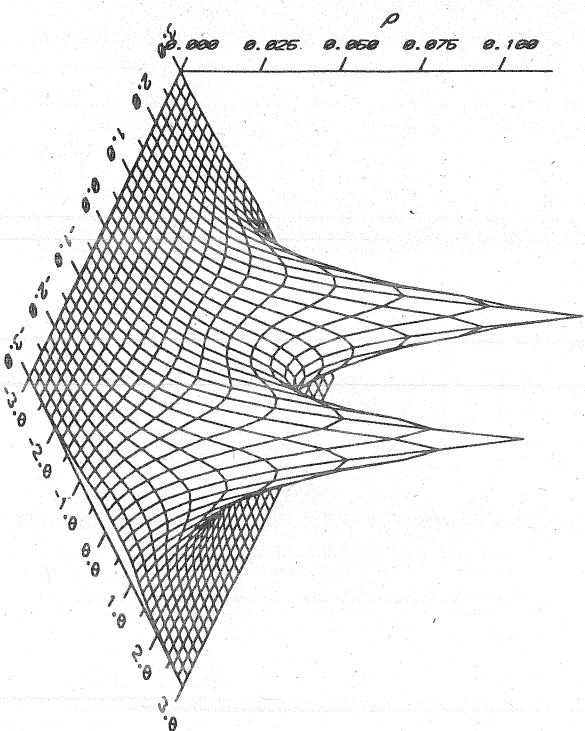
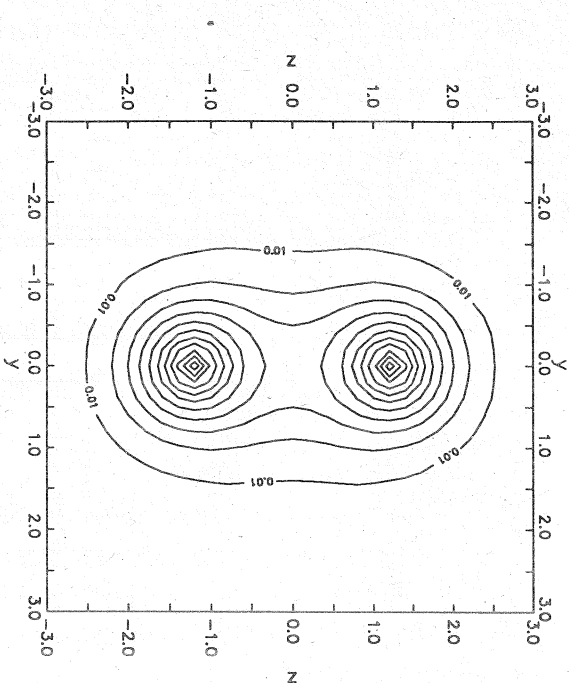
To ukazuje, že ve stavu S dochází k vytvoření vazby v oblasti mezi jádry, zatímco ve stavu A se vazba zřejmě nevytváří (viz Obr. 4.2, 4.3, 4.4). Dále je zřejmé, že platí

$$\rho_S(0) > [|\psi_a|^2(0) + |\psi_b|^2(0)]/2,$$

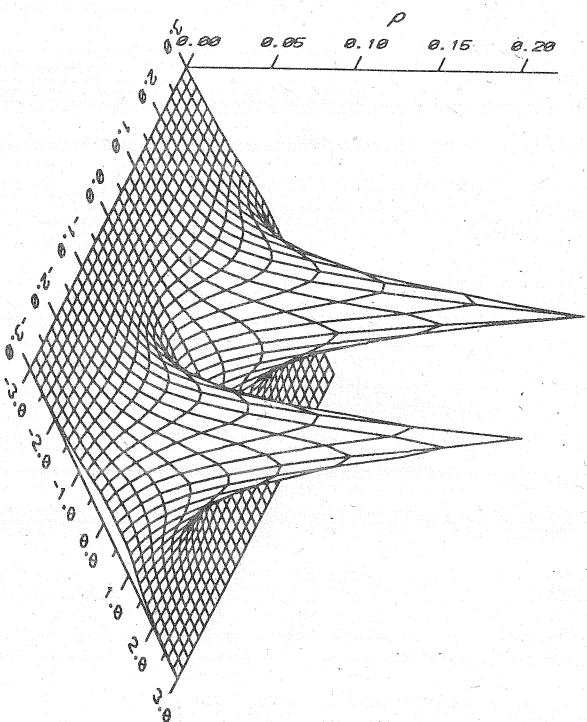
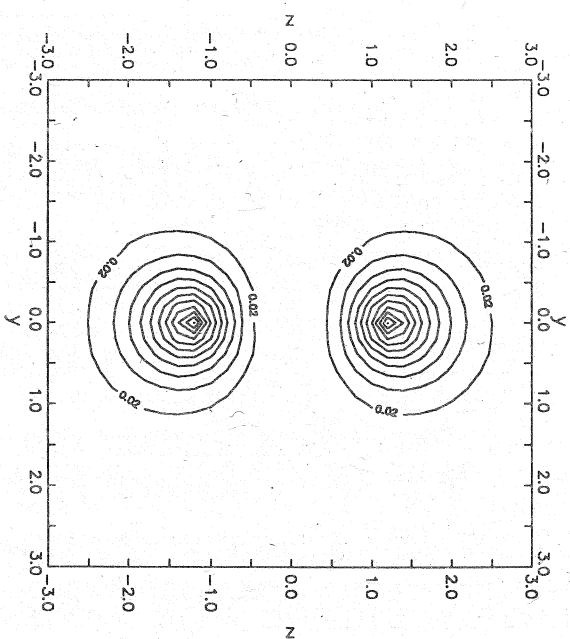
což znamená, že hustota pravděpodobnosti ve středu spojnice jader v H_2^+ je vyšší než součet hustot pravděpodobnosti pro dva neinteragující atomy vodíku ve stejné geometrické konfiguraci. Zde jsme hustotu pravděpodobnosti dvou neinteragujících atomů vodíku vydělili dvěma, abychom dostali hustotu pravděpodobnosti normovanou ve všech případech k jedné. Podstata vazby ve vazebném stavu S je tedy zřejmě v současném přitahování elektronu, který je částečně lokalizován do oblasti vazby, oběma jádry.



Obr. 4.2: Hustota pravděpodobnosti ρ iontu H_2^+ podél spojnice jader. Jádra jsou v místech $z = \pm R/2$. Plná čára odpovídá symetrickému stavu, čárkovaná antisymetrickému, křížky odpovídají dvěma neinteragujícím atomům vodíku.



Obr. 4.3: Hustota pravděpodobnosti ρ s iontu H_2^+ v rovině $x = 0$ ve vrstevnicovém a prostorovém zobrazení.



Obr. 4.4: Hustota pravděpodobnosti ρ_A iontu H_2^+ v rovině $x = 0$ ve vrstevnicovém a prostorovém zobrazení.

Celková vlnová funkce elektronu v základním stavu iontu H_2^+ je zřejmě rovna

$$\Psi = \psi_S \chi,$$

kde χ je spinová vlnová funkce elektronu $\chi = \alpha$ nebo $\chi = \beta$ a α a β jsou spinory

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Vidíme, že základní stav iontu H_2^+ je dubletním stavem.

Literatura

1. Burrau Ø. K., Danske Vidensk. Selsk. 7(1927), 1.
2. Gombas P., Problema mnogich častic v kvantovoj mechanike, Izd. Innostr. Lit., Moskva 1953.

Kapitola 5

Molekula vodíku

5.1 Heitlerova-Londonova metoda

První kvantově-mechanické výpočty molekuly vodíku byly provedeny v r. 1927, krátce po vzniku kvantové mechaniky [1]-[2]. Postupu z práce [2], který je analogický výše uvedenému výpočtu iontu H_2^+ , se přidržíme.

Stejně jako u iontu H_2^+ budeme předpokládat, že jádra jsou nepohyblivá. Nejdříve nalezneme prostoro-*u* část vlnové funkce, kterou pak vynásobíme příslušnou spinovou částí.

Příslušný hamiltonián budeme předpokládat ve tvaru (viz Obr. 5.1)

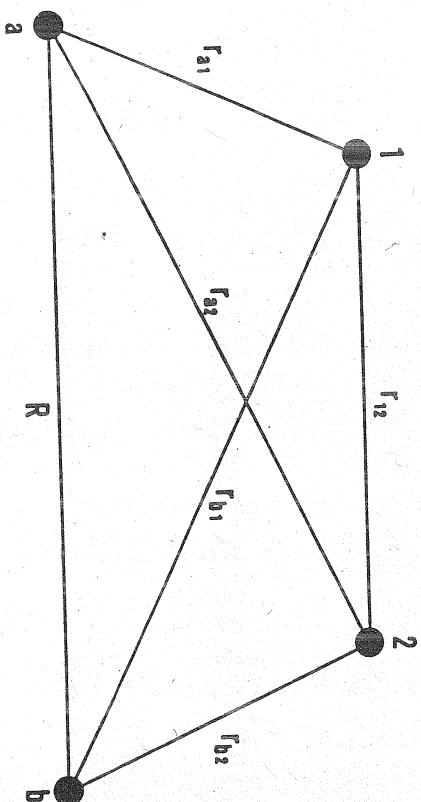
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}.$$

Další postup je analogický jako v případě iontu molekuly vodíku. Vyjdeme z vlnových funkcí, které popisují dva vzdálené neinteragující atomy vodíku

$$\psi_{ab} = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$$

a

$$\psi_{ba} = \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)$$



Obr. 5.1: Souřadnice jader a elektronů v molekule vodíku.

První funkce ψ_{ab} odpovídá prvnímu elektronu v základním stavu atomu vodíku s jádrem a a druhému elektronu v základním stavu atomu vodíku s jádrem b . V případě druhé funkce ψ_{ba} je role elektronů zaměněna. Obě tyto funkce odpovídají téže energii $E = 2E_1$ (kde E_1 je energie základního stavu atomu vodíku), jsou zřejmě lineárně nezávislé a jsou řešením Schrödingerovy rovnice pro $R \rightarrow \infty$. ψ_{ab} vyhovuje rovnici

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \psi_{ab} = 2E_1 \psi_{ab}.$$

Analogicky platí

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \psi_{ba} = 2E_1 \psi_{ba}.$$

Další postup je analogický výpočtu v případě iontu H_2^+ . Ve smyslu

variální metody hledáme řešení ve tvaru

$$\psi_S = c_S (\psi_{ab} + \psi_{ba}), \quad (5.1)$$

$$\psi_A = c_A (\psi_{ab} - \psi_{ba}). \quad (5.2)$$

Koeficienty u ψ_{ba} a ψ_{ba} jsou z důvodů symetrie, stejně jako u iontu H_2^+ , v absolutní hodnotě stejné. Výsledné vzorce pro H_2 dostaneme z výsledků pro H_2^+ záměnou

$$\psi_a \rightarrow \psi_{ab},$$

$$\psi_b \rightarrow \psi_{ba},$$

$$E_1 \rightarrow 2E_1.$$

Dostáváme

$$c_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}},$$

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}},$$

$$E_S = 2E_1 + \frac{C+A}{1+S},$$

$$E_A = 2E_1 + \frac{C-A}{1-S},$$

kde S je *překryvný integrál* (angl. overlap integral)

$$S = \int \psi_{ab}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_{ba}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

C je tzv. *coulombovský integrál* (angl. coulomb integral)

$$C = \int |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 =$$

a A je tzv. *výměnný integrál* (angl. exchange integral)

$$A = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Překryvový integrál pro molekulu vodíku je pro stejnou vzdálenost R roven kvadrátu překryvového integrálu pro ion molekuly vodíku. Coulombovský integrál je střední hodnota coulombovské interakce mezi dvěma spojitě rozprostřenými náboji s hustotou náboje $e|\psi_a|^2$ a $e|\psi_b|^2$. V tomto smyslu je to analogie klasického výrazu pro coulombovskou interakci. Výměnný člen, kde došlo k záměně vlnových funkcí, však žádnou klasickou analogii nemá. Je důsledkem konstrukce vlnové funkce podle pravidel kvantové mechaniky.

Celkovou energii molekuly vodíku lze napsat ve tvaru

$$E_s = 2E_1 + \frac{C}{1 \pm S} \pm \frac{A}{1 \pm S}.$$

Druhý člen na pravé straně se nazývá *coulombovskou energií*, třetí člen *výměnnou energií*. Poznamenejme, že výraz pro výměnnou energii je základem Heisenbergovy teorie magnetismu, kde se + nebo - objevuje v závislosti na paralelnosti nebo antiparalelnosti spinů.

Výpočet integrálů S , C a A s pomocí eliptických souřadnic lze nalézt např. v [5]. Ukazuje se, že $C > 0$, $A < 0$ a že platí

$$E_s < E_A.$$

Stejně jako u iontu H_2^+ je prostorová část vlnové funkce základního stavu symetrická. Za existence vazby v molekule vodíku vděčíme výměnnému integrálu, který je čistě kvantově-mechanického původu. Pokud položíme $A = 0$, nedojde ke vzniku stabilního stavu s minimem celkové energie při konečné vzdálenosti jader.

Závislost celkové energie E_s na mezijaderné vzdálenosti R i jednoelektronová hustota pravděpodobnosti jsou podobné jako u iontu H_2^+ . Vypočtená rovnovážná vzdálenost jader a disociační energie (bez započtení energie nulových kmitů) se rovnají $R_0 = 0,086$ nm a $D = 3,13$ eV. Odpovídající experimentální hodnoty jsou $R_{exp} = 0,07395$ nm a $D_{exp} = 4,73$ eV. Ani v tomto případě není souhlas vypočtených hodnot s experimentálními nijak vynikající. Díky jednoduchosti uvažované vlnové funkce to ovšem není příliš překvapivé.

Spinovou část vlnové funkce sestrojíme analogicky jako v případě iontu H_2^+ . Má-li být výsledná vlnová funkce antisymetrická, je třeba

ba vynásobit symetrickou prostorovou část antisymetrickou spinovou částí a naopak. Výsledkem je vlnová funkce základního stavu

$$\Psi = \psi_S \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha),$$

kteřá odpovídá singletnímu stavu. Podobně je tripletní excitovaný stav popsán vlnovými funkcemi

$$\Psi = \psi_{A\alpha\alpha},$$

$$\Psi = \psi_A \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha),$$

$$\Psi = \psi_{A\beta\beta}.$$

V následující části se budeme věnovat některým vylepšením výpočtu molekuly vodíku, které dají výsledky v lepším souhlasu s experimentem.

Literatura

1. Condon E.U., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 13(1927), 466.
2. Heitler W., F. London, Z. Physik 44(1927), 455.
3. Gombas P., Problema mnogich častic v kvantovoj mechanike, Izd. Innostr. Lit., Moskva 1953.
4. James H.M., A.S. Coolidge, J. Chem. Phys. 1(1933), 825.
5. Davtjan O.K., Kvantovaja chimija, Vyssšaja škola, Moskva 1962.

5.2 Vylepšení výpočtu molekuly vodíku

5.2.1 Náboj jádra jako parametr

V práci [2] je uvažována stejná vlnová funkce základního stavu (5.1) jako u Heitlerovy-Londonovy metody. Je zde však zaveden náboj jád-

ra Z' do atomových orbitalů, který je považován za variační parametr

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-Z' r_{a1}/a_B}, \quad (5.3)$$

$$\psi_b(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-Z' r_{b2}/a_B}. \quad (5.4)$$

Minimum energie základního stavu se pak hledá v prostoru proměnných Z' a R . Výsledkem je $R_0=0,076$ nm, $Z'=1,166$ a $D=3,76$ eV. Souhlas R_0 s experimentální hodnotou $R_{exp}=0,07395$ nm je už celkem dobrý. Chyba disociační energie ve srovnání s $D_{exp}=4,73$ eV je však stále velká. Hodnota Z' ukazuje, že hustota pravděpodobnosti nalézá elektron v molekule vodíku při vzdalování od jader klesá rychleji než u atomu vodíku.

5.2.2 Zahrnutí iontových stavů

Další zdokonalení výpočtu spočívá v tom, že do vlnové funkce základního stavu zahrneme rovněž iontové stavy, tj. pravděpodobnost nalézt oba elektrony u téhož jádra [3]

$$\psi_S = A\{\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) + \kappa[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)]\},$$

kde κ je variační parametr a A je normalizační faktor. Výsledkem je $R_0=0,077$ nm, $Z'=1,193$, $\kappa=0,256$ a $D=4,00$ eV. Došlo k významnějšímu zvětšení disociační energie, což ukazuje na nutnost zahrnutí iontových stavů do výpočtu. Chyba v určení disociační energie je však stále velká.

5.2.3 Vzájemná polarizace atomů vodíku

Dosud jsme uvažovali atomové orbitály (5.3), (5.4), které jsou sféricky symetrické vzhledem k jádrům atomů vodíku. Takový předpoklad však není v molekule vodíku oprávněný. Z tohoto důvodu byly v práci

[4] uvažovány místo atomových orbitalů ψ_{1s} , funkce tvaru $\psi_{1s} + \gamma\psi_{2p}$, kde p -funkce máí podél spojnice jader. Ve společném exponenciálním faktoru obou funkcí ψ_{1s} a ψ_{2p} vystupuje opět Z' . Minimalizační celkové energie základního stavu získáme $R_0=0,075$ nm, $D=4,02$ eV, $Z'=1,19$ a $\gamma=0,10$. Pokud jde o disociační energii, není ani zde dosaženo uspokojivého souhlasu s experimentem.

5.2.4 Hundova-Mullikenova metoda

V této metodě nejdříve konstruujeme molekulové orbitály jednotlivých elektronů a z nich teprve sestavíme dvouelektronovou vlnovou funkci [1]. Prostorová část vlnové funkce základního stavu je podle této metody rovna

$$\psi = A[\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)][\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)].$$

Polarizace se zde neuvažuje. Podle [5] dostaneme $R_0=0,073$ nm, $D=3,47$ eV a $Z'=1,193$. Pokud jde o disociační energii, je tento výsledek dokonce horší než pro původní Heitlerov-Londonovu metodu. To je celkem pochopitelné, protože po roznásobení součinů v uvažované vlnové funkci zjistíme, že tento předpoklad odpovídá $\kappa = 1$. V Hundově-Mullikenově metodě je tedy příspěvek iontových stavů nerealisticky přeceněn.

5.2.5 Korelace pohybu elektronů

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že k dosažení dobrého souhlasu s experimentem nelze žádný z výše uvedených efektů zanedbat. Žádá se z uvedených metod se však, pokud jde o disociační energii, nepřiblíží k experimentální hodnotě na více než asi 0,7 eV. Je tedy zřejmé, že zde zůstává nějaký dostatečně nerespektovaný efekt, který způsobuje uvedené nesouhlas. Tímto efektem je *korelace pohybu elektronů*. Rozenzáváme dva stupně korelace pohybu elektronů. Prvním je *statická korelace*, která znamená respektování antisymetrie úplné mnohaelektronové vlnové funkce. To však obecně nestačí. Díky coulombovské interakci elektronů e^2/r_{12} je vzájemný pohyb elektronů

korelován a vlnová funkce musí obecně záviset na r_{12} (*dynamická korelace*). Započtení této závislosti lze provést různým způsobem (viz kapitola Korelační energie). Pro ilustraci nyní ukážeme, že například u Hundovy-Mullikenovy metody není dynamická korelace vůbec uvažována.

5.2.6 Korelace a Hundova-Mullikenova metoda

Úplná vlnová funkce základiního stavu molekuly vodíku má v Hundově-Mullikenově metodě tvar Slaterova determinantu sestaveného z molekulových spinorbitálů

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} N(\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1))\alpha(1), & N(\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1))\beta(1) \\ N(\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2))\alpha(2), & N(\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2))\beta(2) \end{vmatrix},$$

kde $N = 1/\sqrt{2 + 2S}$ je normalizační faktor funkce $\psi_a + \psi_b$. Výpočtem tohoto Slaterova determinantu dostaneme

$$\Psi = N^2 [(\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1))(\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2))] \times \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Spinová část této vlnové funkce je normalizovaná. Dvouelektronová hustota¹

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^+ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$$

je rovna součinu jednoelektronových hustot $\rho(\mathbf{r}_1)$ a $\rho(\mathbf{r}_2)$, kde

$$\rho(\mathbf{r}) = N^2 |\psi_a(\mathbf{r}) + \psi_b(\mathbf{r})|^2.$$

To, že dvouelektronová hustota je rovna součinu jednoelektronových hustot svědčí o tom, že zde není ani částečně respektována dynamická korelace pohybu elektronů.

V ostatních výše uvažovaných vlnových funkcích molekuly vodíku je dynamická korelace respektována jen částečně.

¹ Křížkem označujeme hermitovské sdržení.

5.2.7 Výpočet Jamese a Coolidge

James a Coolidge [6] zavedli eliptické souřadnice

$$\mu_1 = \frac{r_{a1} + r_{b1}}{R}, \quad \mu_2 = \frac{r_{a2} + r_{b2}}{R},$$

$$\nu_1 = \frac{r_{a1} - r_{b1}}{R}, \quad \nu_2 = \frac{r_{a2} - r_{b2}}{R},$$

$$\Theta = \varphi_1 + \varphi_2$$

a parametr umožňující explicitně uvažovat elektronovou korelaci

$$\rho = 2 \frac{r_{12}}{R}.$$

Úhly φ_1 a φ_2 označují úhly pootočení podél spojnice jader. Část vlnové funkce nezávislá na Θ byla předpokládána ve tvaru rozvoje do uvedených proměnných

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{-\lambda(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{m,n,i,j,k,p} c_{mni jkp} (\mu_1^m \mu_2^n \nu_1^i \nu_2^j \rho^k + \mu_1^n \mu_2^m \nu_1^j \nu_2^i \rho^k).$$

Koeficienty $c_{mni jkp}$ a λ jsou variační parametry.

Výsledky pro disociační energii jsou shrnuty v tabulce (v eV).

pouze c_{00000}	2,56
mnoho členů, ale bez ρ	4,27
5 členů, včetně ρ	4,507
11 členů, včetně ρ	4,685
13 členů, včetně ρ	4,698
mnoho členů, včetně ρ	4,722 ± 0,013
experiment	4,73 ± 0,04

Tato tabulka ukazuje, že nezapočtení korelace způsobí chybu v disociační energii asi 0,5 eV. I po provedení výpočtu s mnoha členy v uvedeném rozvoji nedostáváme úplný souhlas s experimentem. Důvody tohoto rozdílu jsou stručně zmíněny v následující kapitole.

Literatura

1. Gombas P., *Problema mnogich častic v kvantovoj mehanike*, Izd. Inostr. Lit., Moskva 1953.
2. Wang S.C., *Phys. Rev.* 31(1928), 579.
3. Weinbaum S., *J. Chem. Phys.* 1(1933), 593.
4. Rosen N., *Phys. Rev.* 38(1931), 2099.
5. Pauling L., E.B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, New York 1935.
6. James H.M., A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* 1(1933), 825; 3(1935), 129.

5.3 Porovnání teorie a experimentu.

Přesný výpočet molekuly vodíku musí zahrnovat následující efekty [1].

- Korelaci elektronů.
- Relativistické efekty. Jde zejména o relativistickou závislost hmotnosti na rychlosti, retardaci coulombovské interakce, spin-orbitální vazbu, Darwinův člen a spin-spinovou interakci.
- Neadiabatické korekce.
- Korekci na konečný rozměr jádra.
- Radiační korekce související s nutností započítat kvantování elektromagnetického pole.

V následující tabulce uvádíme teoretické a experimentální hodnoty disociační energie molekuly vodíku v cm^{-1} (stav v roce 1992).

	H ₂	HD	D ₂
teorie [2]	36118,049	36405,763	36748,345
experiment	36118,11	36406,2	36748,3
rozdl	±0,08 [3]	±0,4 [4]	±0,1 [5]
rozdl	0,06±0,08	0,4±0,4	0,0±0,1

Souhlas teorie s experimentem je tedy velmi dobrý.

Podobné srovnání je provedeno i pro ionizační potenciál ve stejných jednotkách.

	H ₂	HD	D ₂
teorie [2]	124417,471	124568,465	124745,377
experiment [6]	124417,484		124745,353
rozdl	±0,017		±0,024
rozdl	0,013±0,017		-0,024±0,024
experiment [5]	124417,507	124568,481	
rozdl	±0,012	±0,012	
rozdl	0,036±0,012	0,016±0,012	

Pro ionizační potenciál je souhlas teorie s experimentem dobrý, nikoliv však ideální. To je dáno zřejmě tím, že relativistické a radiální korekce byly vypočteny s méně přesnými vlnovými funkcemi než ne-relativistická část energie. Zdá se však, že i u experimentálních hodnot je prostor ke zdokonalení.

Literatura

1. Kolos W., *Polish. J. Chem.* 67(1993), 553.
2. Kolos W., J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.*, v tisku.
3. Balakrishnan A., V. Smith, B.P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* 68(1992), 2149.
4. Herzberg H., *J. Mol. Spectr.* 33(1970), 147.
5. Eyrer E.E., soukromé sdělení citované v [1].
6. Jungen Ch., I. Dabrowski, G. Herzberg, M. Vervloet, J. Mol. Spectr. 153(1992), 11; [5].

Kapitola 6

Metody VB a LCAO

Mnohaelektronovou vlnovou funkcií lze vyjádřit jako lineární kombinaci Slaterových determinantů sestavených z jednoelektronových vlnových funkcí, tzv. *spinorbitálů*, které jsou součinem prostorových a spinových částí.

Vlnovou funkcií základního singletního stavu molekuly vodíku určenou Heitlerovou-Londonovou metodou (5.1) lze přepsat do tvaru

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}.$$

Tato ani následující vlnové funkce nejsou normalizované. Odpovídající vlnové funkce tripletního excitovaného stavu mají tvar

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

pro z-ovou komponentu celkového spinu $S_z = \hbar$,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = 0$ a

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_b(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \psi_a(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = -\hbar$.

Všechny tyto vlnové funkce jsou lineární kombinace Slaterových determinantů sestavených z *atomových* spinorbitálů. Takovýto přístup obecně charakterizuje tzv. *metoda valenčních vazeb* (angl. *valence bonds, VB*).

Naproti tomu vlnové funkce molekuly vodíku podle Mullikena jsou lineární kombinace Slaterových determinantů sestavených z *molekulových* spinorbitálů. Vlnová funkce základního singletního stavu má tvar

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Vlnové funkce tripletního stavu odpovídají tomu, že jeden elektron je na spodní jednoelektronové hladině $\psi_a + \psi_b$ zatímco druhý je na vyšší hladině $\psi_a - \psi_b$. Vlnové funkce lze zapsat ve tvaru

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = \hbar$,

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix} \\ + \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\alpha(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\alpha(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = 0$ a

$$\Psi = \begin{vmatrix} [\psi_a(\mathbf{r}_1) + \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1), & [\psi_a(\mathbf{r}_1) - \psi_b(\mathbf{r}_1)]\beta(1) \\ [\psi_a(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2), & [\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_2)]\beta(2) \end{vmatrix}$$

pro $S_z = -\hbar$.

Použití molekulových spinorbitálů ve Slaterových determinantech je obecně základem tzv. *metody LCAO* (angl. *linear combination of atomic orbitals*). V této metodě se prostorová část molekulových spinorbitálů předpokládá ve tvaru

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}),$$

kde ψ_i jsou molekulové orbitály (MO) a ϕ_{μ} jsou atomové orbitály (AO).

Počet Slaterových determinantů v rozvoji vlnové funkce Ψ podle metody VB velmi rychle stoupá s počtem elektronů. Z tohoto důvodu se prakticky ve všech kvantové chemických programech používá metoda LCAO. Vlnová funkce se v této metodě vyjadřuje jako lineární kombinace menšího počtu Slaterových determinantů, i když např. při dokonalejších výpočtech korelačních energií se ani zde nevyhne nutnosti používat velkého počtu determinantů.

Literatura

1. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.
2. Levine I.N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.

Kapitola 7

Klasifikace stavů dvouatomových molekul

Stacionární stavy molekul lze klasifikovat s pomocí vlastních čísel operátorů, které komutují s celkovým hamiltoniánem H . Vzhledem k tomu, že dvouatomová molekula je symetrická vůči rotaci o libovolný úhel okolo spojnice jader (osa z ve sférických souřadnicích), platí

$$[M_z, H] = 0,$$

kde M_z označuje z -ovou komponentu operátoru celkového momentu hybnosti elektronů. Pro stavy s určitou vlastní hodnotou M_z (v jed-
notkách \hbar) se používá označení podle následující tabulky:

stav	M_z
Σ	0
II	1
Δ	2
Φ	3
Γ	4
\vdots	\vdots

Pro homonukleární dvouatomové molekuly lze navíc klasifikovat stavy molekul podle symetrie vlnových funkcí vzhledem k inverzi I

vůči středu molekuly. Pokud jsou vlnové funkce při inverzi sudé, označují se písmenem g (něm. gerade), pokud mění při inverzi znaménko, označují se písmenem u (ungerade).

Symbol $+$ nebo $-$ je doplňující označení pro homonukleární molekuly, které udává, s jakým znaménkem se transformuje elektronová vlnová funkce při zrcadlení vzhledem k rovině σ_v procházející spojnici jader.

Pro heteronukleární dvouatomové molekuly označení g , u , $+$, $-$ odpadá.

Spinový stav molekuly se označuje multiplícitou $2S + 1$, kde S označuje celkový spin elektronů v molekule (opět v jednotkách \hbar).

Stav s nejnižší energií mívá obvykle nejvyšší symetrii.

Například, základním stavem iontu H_2^+ je $2\Sigma_g^+$. Excitovaný stav iontu H_2^+ , který jsme výše spočítali, má označení $2\Sigma_u^+$. Podobně, základní stav molekuly vodíku je $1\Sigma_g^+$. Excitovaný stav molekuly vodíku je $3\Sigma_u^+$. Oba uvedené excitované stavy jsou ne vazebné, křivka celkové energie nemá minimum při konečné vzdálenosti jader. Některé z dalších excitovaných stavů mají opět minimum celkové energie při vzdálenostech o něco větších než je rovnovážná vzdálenost jader v základním stavu.

Obecněji, pro složitější molekuly, se používá klasifikace stavů podle ireducibilních reprezentací příslušné grupy symetrie molekuly.

Literatura

1. Kauzmann W., Quantum Chemistry. An Introduction, Academic Press Inc., New York 1957.
2. Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983
3. Bishop D.M., Group Theory and Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1973.
4. Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, London 1960.
5. McWeeny R., Symmetry, Pergamon Press, Oxford 1963.

6. Jaffé H.H., M. Orchin, Symmetry in Chemistry, Wiley, New York 1965.

7. Orchin M., H.H. Jaffé, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York 1971.

Kapitola 8

Kmity a rotace molekul

8.1 Úvod

Schrödingerova rovnice pro pohyb jader má v Bornově-Oppenheimerově aproximaci tvar

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j + V(\mathbf{R}_j) + U(\mathbf{R}_j) \right] \psi(\mathbf{R}_j) = E \psi(\mathbf{R}_j), \quad (8.1)$$

kde M_j je hmotnost jader, V je potenciál elektrostatické interakce jader a případný vnější potenciál, U je efektivní potenciál vytvářený elektrony (vlastní číslo elektronové Schrödingerovy rovnice (3.3)) a E je celková energie molekuly, zahrnující energii translace molekuly jako celku, vibrační a rotační energii a energii elektronů v poli pevných jader.

8.2 Kmity a rotace dvouatomových molekul

Pro dvouatomovou molekulu předpokládáme hamiltonián pro pohyb jader ve tvaru

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|), \quad (8.2)$$

kde $V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$ je celkový potenciál zahrnující V i U z předcházející rovnice.

Do tohoto hamiltoniánu zavedeme relativní souřadnic jader a souřadnice těžiště

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \quad \mathbf{r}T = (M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2)/(M_1 + M_2).$$

Hamiltonián (8.2) má v těchto souřadnicích tvar

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_T - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r), \quad (8.3)$$

kde $M = M_1 + M_2$ je celková hmotnost jader a $m = M_1M_2/(M_1 + M_2)$ je redukovaná hmotnost jader.

První část kinetické energie v rovnici (8.3) odpovídající translačnímu pohybu volné částice s hmotností M vedoucí na vlnovou funkci ve tvaru rovinné vlny odseparujeme a zbude nám rovnice pro relativní pohyb s hamiltoniánem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r).$$

Vzhledem k tomu, že tato rovnice má tvar rovnice pro centrální pohyb, zavedeme sférické souřadnice

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r). \quad (8.4)$$

Dále provedeme obvyklou separaci proměnných

$$\psi = \Psi_v(r)\psi_r(\theta, \varphi),$$

kde v označuje vibrační část vlnové funkce a r rotační část. Ze vztahů (8.1) a (8.4) dostáváme po vydělení $\Psi_v(r)\psi_r(\theta, \varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr}) \Psi_v - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi_r +$$

$$+ V(r) = E_{vr}, \quad (8.5)$$

kde E_{vr} je vibrační a rotační energie molekuly. Má-li být tato rovnice splněna pro všechna θ, φ , musí platit

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_r(\theta, \varphi) = \lambda \psi_r(\theta, \varphi), \quad (8.6)$$

kde λ je separační konstanta. Rovnice pro Ψ_v plynoucí z (8.5) a (8.6) má tvar

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr}) + V(r) + \frac{\hbar^2 \lambda}{2m r^2} \right] \Psi_v(r) = E_{vr} \Psi_v(r). \quad (8.7)$$

Řešením rovnice pro rotační část vlnové funkce jsou známé kulové funkce

$$\psi_r(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) \exp^{im\varphi},$$

$$m = -l, \dots, l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad \lambda = l(l+1).$$

K transformaci rovnice (8.7) pro radiální část vlnové funkce $\Psi_v(r)$ použijeme substituce

$$\Psi_v(r) = \frac{\psi_v(r)}{r}.$$

Po použití této substituce dostaneme po jednoduchých úpravách rovnici pro vlnovou funkci $\psi_v(r)$, známou z řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right] \psi_v(r) = E_{vr} \psi_v(r). \quad (8.8)$$

V této rovnici pro vlnovou funkci $\psi_v(r)$ vystupují i rotační kvantová čísla l . Energie E_{vr} i vlnové funkce $\psi_v(r)$ závisejí na hodnotě $l = 0, 1, 2, \dots$

Nejprve budeme uvažovat případ $l = 0$, kdy je energie rotací nulová a l v rovnici (8.8) nevystupuje.

Potenciál $V(r)$ v rovnici (8.8) má obvykle tvar, který lze velmi dobře popsat např. s pomocí Morseho potenciálu (viz dále). Zde se

omezíme jen na základní diskusi. Předpokládáme, že rozvineme potenciál $V(r)$ do řady okolo minima $r = r_0$

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \dots,$$

kde k je silová konstanta. Označíme-li $r - r_0 = r'$, dostaneme rovnici pro harmonický oscilátor

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr'^2} + \frac{1}{2}kr'^2 \right] \psi_v(r') = [E_v - V(r_0)]\psi_v(r').$$

Zřejmě platí

$$E_v - V(r_0) = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

$$\psi_v(r') = C_n H_n(q) \exp(-q^2/2),$$

$$q = \sqrt{2\pi\omega m/\hbar}(r - r_0),$$

$$\omega = \sqrt{k/m}.$$

H_n jsou Hermiteovy polynomy a C_n je normalizační konstanta.

Nyní uvažujeme případ s nenulovou odstředivou energií $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$. Nejprve zanedbáme závislost odstředivé energie na r , což lze nej-
jednodušeji provést tak, že do odstředivé energie dosadíme $r = r_0$.
Výsledkem je součet energií vibračního a rotačního pohybu

$$E_{vr} = V(r_0) + E_v + E_r,$$

kde

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

$$E_r = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_0},$$

$$I_0 = mr_0^2$$

je moment setrvačnosti molekuly.

Odstředivý člen lze započítat také s pomocí teorie poruch následujícím způsobem

$$\begin{aligned} E_r &= \langle \psi_v^{l=0}(r) | \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2} | \psi_v^{l=0}(r) \rangle = \\ &= \langle \psi_v^{l=0}(r) | \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2} | \psi_v^{l=0}(r) \rangle + \\ &+ \langle \psi_v^{l=0}(r) | \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) | \psi_v^{l=0}(r) \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_0} + \langle \psi_v^{l=0}(r) | \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) | \psi_v^{l=0}(r) \rangle. \end{aligned}$$

Zde předpokládáme normalizaci vlnové funkce $\psi_v^{l=0}(r)$. Oprava k E_r plynoucí z posledního členu závisí na vibračním kvantovém čísle n (důsledek toho, že vibrační a rotační pohyby nejsou nezávislé).
Ještě obecněji lze s pomocí teorie poruch ukázat, že

$$E_{vr}(n, l) = \sum_{i,j} a_{ij}(n + 1/2)^i [l(l+1)]^j,$$

kde a_{ij} jsou rozvojové koeficienty. Takovému vyjádření odpovídá rozvoji vlnové funkce ψ_{vr} do separovaných řešení vibračního a rotačního problému, které jsme použili výše. Z poslední rovnice je vidět, že vibrační a rotační pohyby molekul nelze obecně separovat. To platí zejména pro vysoce excitované stavy.

Literatura

1. Nagakura S., T. Nakajima, Quantum Theory in Chemistry, Iwanami Shoten, Tokyo 1979.

8.3 Morseho potenciál

Potenciál $V(r)$ v rovnici (8.7) lze velmi dobře popsat s pomocí Morseho potenciálu [1]

$$V(r) = D \left[1 - e^{-(r-r_0)/a} \right]^2,$$

kde D , γ_0 a a jsou vhodné zvolené konstanty. Díky konečné hloubce potenciálové jámy má tento potenciál konečný počet vázaných stavů. Schrödingerovu rovnici s tímto potenciálem lze v případě nepřítomnosti odstředivého členu $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$, tj. pro $l = 0$ vyřešit analyticky [1]-[2].

Literatura

1. Morse P.M., Phys. Rev. (1929), 57.
2. Flügge S., Practical Quantum Mechanics, Vol. 1, 2, Springer, Berlin 1971.

8.4 Kmity a rotace víceatomových molekul

První krok při řešení úlohy (8.1) spočívá v přepisu operátoru kinetické energie jako kvadratické funkce v zobecněných operátorech hybnosti a momentu hybnosti. V dalším kroku se provede rozvoj koeficientů této funkce i potenciálu do řady v těchto zobecněných souřadnicích. Tím se dostane hamiltonián, který lze zapsat ve tvaru kvadratického hamiltoniánu diagonalizovatelného zavedením normálních souřadnic a dodatečného členu. Dodatečné členy lze započítat např. s pomocí teorie poruch. Přibližně lze tuto úlohu řešit také klasicky. V obou případech se využívá symetrie molekul. Podrobněji viz např. [1].

Literatura

1. Nagakura S., T. Nakajima, Quantum Theory in Chemistry, Iwanami Shoten, Tokyo 1979.

Kapitola 9

Báze atomových orbitalů

Jak už jsme se zmínili, nejpoužívanější metodou v kvantové teorii molekul je metoda LCAO (angl. linear combination of atomic orbitals), ve které molekulové orbitály (MO) vyjadřujeme jako lineární kombinaci atomových orbitalů (AO) lokalizovaných obvykle na jednotlivých jádrech

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (9.1)$$

Používání atomových orbitalů lokalizovaných na jednotlivých jádrech má tu výhodu, že vlnová funkce elektronů v blízkosti jader je s dobrou přesností popsána funkcemi atomárního charakteru ϕ_{μ} . V oblasti vazeb je vlnová funkce ψ_i dána lineární kombinací (9.1). Přesně vzato, báze by mohla být vytvořena libovolným úplným systémem funkcí lokalizovaných na jednom z jader. To by však bylo z výpočetního hlediska nevýhodné. V praktických případech tedy používáme bázi tvořenou určitým počtem AO na jednotlivých jádrech, s tím že výsledná báze není úplná a že se jedná vlastně o přibližný výpočet ve smyslu Ritzova variačního principu.

Atomové orbitály je vhodné vybrat tak, aby byly dobrým přiblížením ke skutečným atomárním vlnovým funkcím a aby přitom bylo možné alespoň část maticových elementů hamiltoniánu spočítat v bázi těchto funkcí analyticky.

9.1 Reálné kulové funkce

Schrödingerova rovnice řešená v kvantové teorii molekul má obvykle reálný hamiltonián. Odtud vyplývá, že reálná i imaginární část vlnové funkce splňují každá zvlášť Schrödingerovu rovnici. Můžeme se tedy omezit na hledání reálných vlnových funkcí ψ . Místo komplexních kulových funkcí se proto obvykle používají jejich reálné kombinace

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi),$$

kde $P_l^{|m|}$ v

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

jsou přidružené Legendrovy polynomy a funkce

$$\begin{aligned} \Phi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi, \quad m > 0, \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad m = 0, \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\varphi, \quad m < 0 \end{aligned}$$

jsou reálné kombinace obvyklých úhlových částí $e^{im\varphi}$. Funkce Φ_m nejsou vlastními funkcemi operátoru z-ové komponenty momentu hybnosti $L_z = -i\hbar\partial/\partial\varphi$, což však při počítání molekul není na závadu.

Explicitně uvedeme reálné kulové funkce pro $l = 0, 1, 2$ společně s jejich obvyklým označením. Po přechodu od sférických ke kartézským souřadnicím dostáváme funkce úměrné x/r apod., což je využito k označení funkcí.

s -funkce, $l=0$

$$s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

p -funkce, $l=1$

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \propto x/r$$

$$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \propto y/r$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \propto z/r$$

d -funkce, $l=2$

$$d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \propto xy/r^2$$

$$d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \propto xz/r^2$$

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \propto yz/r^2$$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \propto (x^2 - y^2)/r^2$$

$$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \propto (3z^2 - r^2)/r^2$$

Pro jednotlivé typy funkcí je charakteristický počet nulových (uzlových) rovin: s -funkce nemá žádnou nulovou rovinu, p -funkce jednu a d -funkce dvě nulové roviny.

9.2 Radiální části pro vodíkpodobný atom

Radiální část atomových orbitalů můžeme volit v různém tvaru. V principu je možné použít např. radiální část vlnových funkcí známých z řešení Schrödingerovy rovnice pro vodíkpodobný atom s nábojem jádra $Z|e|$. Tyto radiální části (přidružené Laguerrovy polynomy) mají tvar

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2\zeta^{3/2} \exp(-\zeta r)$
2	0	$2\zeta^{3/2}(1 - \zeta r) \exp(-\zeta r)$
2	1	$\sqrt{4/3} \zeta^{5/2} r \exp(-\zeta r)$
3	0	$2/3 \zeta^{3/2} (3 - 6\zeta r + 2\zeta^2 r^2) \exp(-\zeta r)$
3	1	$\sqrt{8/9} \zeta^{5/2} (2 - \zeta r) r \exp(-\zeta r)$
3	2	$\sqrt{8/45} \zeta^{7/2} r^2 \exp(-\zeta r)$

kde $\zeta = Z/n$. Nevýhodou těchto funkcí jsou poměrně komplikované vztahy pro stavy s vyšším n a l a nutnost provádět některé výpočty numericky.

9.3 Slaterovy funkce

Podstatně jednodušší jsou široce používané *Slaterovy funkce* (angl. Slater type orbitals, STO). Radiální části těchto funkcí navržených Slaterem mají jednoduchý tvar

$$R(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r),$$

kde ζ je orbitální *Slaterův exponent* udávající maximum elektronové hustoty směrem od jádra a vyjadřující vliv stínění jádra elektrony. Pro výpočet ζ navrhl Slater vztah

$$\zeta = \frac{Z - s}{n^*},$$

kde s je stínicí konstanta daná *Slaterovými pravidly* (viz níže) a n^* je efektivní kvantové číslo dané následující tabulkou.

n	n^*
1	1
2	2
3	3
4	3,7
5	4,0
6	4,2

Při výpočtu stínicího faktoru s postupujeme následujícím způsobem [1]. Elektrony rozdělíme do slupek (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d, 4f), (5s, 5p) a (5d), z nichž každá má svoji stínicí konstantu. Slupky uvažujeme seřazené od vnitřních počínaje a počítáme následující příspěvky k s od jednotlivých slupek:

- nulu od slupek ležících výše,

- 0,35 od každého elektronu (jiného než uvažovaného) v téže slupce s výjimkou (1s), kde bereme 0,30,
- je-li uvažovaná slupka typu (s,p), pak bereme 0,85 pro každý elektron s hlavním kvantovým číslem n o jednu menším a 1,00 pro každý elektron v dalších vnitřních slupkách,
- je-li uvažovaná slupka typu d nebo f, bereme 1,00 pro každý elektron v téže slupce a stejnou hodnotu 1,00 pro všechny elektrony v nižších slupkách.

Například, pro lithium ($Z = 3$) s elektronovou konfigurací (1s)²(2s)¹ dostáváme $\zeta_{1s} = (3 - 0,3)/1 = 2,7$, $\zeta_{2s,2p} = (3 - 2 \cdot 0,85)/2 = 0,65$. Pro atom vodíku se obvykle používá $\zeta_{1s} = 1,2$. Úhlová část se bere ve tvaru reálných kulových funkcí uvedených výše. Hodnoty Slaterových exponentů jsou tabelovány [1].

Určitou nevýhodou Slaterových funkcí je to, že jejich radiální části nemají nulové body (uzly), jako např. vodíkové funkce. Další nevýhodou je to, že ne všechny potřebné maticové elementy lze s nimi spočítat analyticky.

9.4 Gaussovské funkce

Dalšími široce používaným funkcemi, které nemají posledně uvedenou nevýhodu, jsou *gaussovské funkce* (angl. gaussian type orbitals, GTO). Gaussovské funkce s -typu mají tvar

$$R(r) = \mathcal{N} r^n \exp(-a(r - r_A)^2), \quad (9.2)$$

kde \mathcal{N} je normalizační faktor, a je kladný exponent a r_A je poloha jádra, na kterém je funkce lokalizována. Gaussovské funkce mají tu zajímavou vlastnost, že součin dvou takových funkcí lokalizovaných na místech r_A , r_B lze doplněním exponentu na úplný čtverec napsat jako jednu gaussovskou funkci lokalizovanou na místě r_C , které leží na spojnici r_A a r_B

$$\exp(-a(r - r_A)^2) \exp(-b(r - r_B)^2) = \quad (9.3)$$

$$= \exp\left(-\frac{ab}{a+b}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)^2\right) \exp\left(-(a+b)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_C)^2\right),$$

kde

$$\mathbf{r}_C = \frac{a\mathbf{r}_A + b\mathbf{r}_B}{a+b}.$$

Tímto způsobem lze transformovat tzv. vícecentrové integrály na jedno- a dvoucentrové. Například, překryvný integrál dvou gaussovských funkcí $\exp(-a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2)$ a $\exp(-b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)^2)$ lze s použitím (9.3) spočítat ve sférických souřadnicích jako trojnásobný Poissonův integrál

$$\int \exp(-a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2) \exp(-b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)^2) dV = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{ab}{a+b}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)^2\right].$$

Integrály s funkcemi p -, d - a t - typu lze velmi snadno získat derivací podle parametru integrálů s s -funkcemi. Platí například

$$(x - x_A) \exp(-a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2) = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial x_A} \exp(-a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2).$$

Faktor n v rovnici (9.2) se volí tak, aby se vykrátily s odpovídajícím faktorem v úhlové části reálných kulových funkcí.

Jak už bylo řečeno, základní výhodou gaussovských funkcí je to, že všechny nezbytné maticové elementy lze v bázi gaussovských funkcí spočítat analyticky [2]-[3]. To podstatně urychluje a zprěšňuje výpočet. Na druhé straně, gaussovské funkce mají nesprávné chování jak pro $r \rightarrow \infty$ tak pro $r \rightarrow 0$. Z tohoto důvodu se místo jednotlivých gaussovských funkcí používají obvykle jejich lineární kombinace (1-6 funkcí), u kterých lze tyto nedostatky do značné míry potlačit. Používají se rovněž rozvoje Slaterových funkcí do funkcí gaussovských [4]. Na použití gaussovských funkcí je založen např. program GAUSSIAN. Důsledkem jednoduchého tvaru radiálních částí Slaterových i gaussovských funkcí je to, že netvoří ortogonální báze, i když jsou lokalizovány na stejném jádru. Při výpočtech molekul to není obecně na závadu. V případě potřeby lze báze ortogonalizovat.

9.5 Označení báží

Bázi atomových orbitalů je dnes k dispozici celá řada a situace je v tomto směru poněkud nepřehledná. Na závěr uvedeme ještě několik poznámek, které mohou pomoci v orientaci v tomto směru.

Minimální bázi se nazývá báze, tvořená AO vnitřních a valenčních elektronů (H-1s, Li-1s, 2s, 2p). *Rozšířenou bázi* se nazývá minimální báze rozšířená o některé AO ze slupek nad valenčními slupkami (např. Li-1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d). *Valenční báze* zahrnuje pouze AO pro valenční elektrony (Li-2s, 2p).

Tzv. *single zeta* báze je báze tvořená jednotlivými Slaterovými funkcemi. *Double zeta* báze, jak naznačuje název, je tvořena lineárními kombinacemi vždy dvou Slaterových funkcí. Název *polarizační funkce* se používá pro funkce p -, d -, f -typu jdoucí nad minimální bázi (jsou důležité pro aniony a excitované stavy). Označení STO-NG znamená bázi, v níž je každá Slaterova funkce (STO) rozvinuta do N gaussovských funkcí (GTO) [4]. Podobně STO-4-31G znamená bázi Slaterových funkcí, v níž jsou použity 4 GTO pro vnitřní elektrony a valenční funkce jsou lineární kombinací dvou STO, z nichž jedna je rozvinuta do 3 GTO, druhá je tvořena 1 GTO.

Literatura

1. Pople J.A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
2. Clementi E., D.R. Davis, J. Comp. Phys. 1(1966), 223.
3. Boys S.F., Proc. Roy. Soc. (London) A200(1950), 542; A258(1960), 402.
4. Stewart R.F., J. Chem. Phys. 52(1970), 431.

Kapitola 10

Hybridizace vlnových funkcí

Dosud jsme uvažovali báze atomových orbitalů skládající se z s , p_x , p_y , p_z, \dots funkcí lokalizovaných na jednotlivých jádrech. Znamená to tedy, že v závislosti na zvolené orientaci souřadného systému na daném jádře máme např. tři p_x , p_y , p_z funkce orientované podél souřadných os. Taková orientace funkcí báze nemusí samozřejmě vůbec odpovídat chemickým vazbám. Například u metanu CH_4 jsou chemické vazby uhlíku s vodíky orientovány ve směru vrcholů tetraedru a nikoliv podél souřadných os. Je zřejmé, že při výpočtu molekuly metanu vzniknou z valenčních atomových orbitalů uhlíku $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ symetrizované molekulové orbitály mířící ve směru vrcholů tetraedru tak jak je třeba. To platí pro libovolný ab initio nebo semiempirický výpočet nenarušující symetrii molekuly. Pokud však používáme jednoduché empirické metody nebo pokud nepoužíváme celou valenční bázi, je užitečné přejít od původní báze k bázi nové, zvolené tak, aby orientace funkcí báze odpovídala orientaci chemických vazeb. Takovou transformaci lze provést tak, že nová báze je opět ortonormální. Z matematického hlediska je tedy taková nová hybridizovaná báze ekvivalentní. Z chemického či fyzikálního hlediska je však výhodnější.

10.1 Hybridizace sp^3

Začneme s příkladem hybridizace valenčních funkcí uhlíku v metanu. 2s-funkce uhlíku je kulově symetrická, $2p_x$ -funkce uhlíku míří v kladném směru osy x (hlavní kvantové číslo 2 budeme pro jednoduchoost v dalším textu vynechávat). Vezmeme-li lineární kombinaci $p_x + p_y + p_z$, dostaneme zřejmě funkci mířící ve směru jednoho vrcholu tetraedru (směr (111)). Změníme-li znaménka vždy u dvou funkcí z kombinace $p_x + p_y + p_z$, dostaneme i směry zbývajících vrcholů tetraedru. Zkusme tedy vzít nové (hybridizované) vlnové funkce ve tvaru

$$\begin{aligned}\psi_1 &= N(s + a(p_x + p_y + p_z)), \\ \psi_2 &= N(s + a(-p_x + p_y - p_z)), \\ \psi_3 &= N(s + a(-p_x - p_y + p_z)), \\ \psi_4 &= N(s + a(+p_x - p_y - p_z)).\end{aligned}\tag{10.1}$$

Směrové kosiny udávající orientaci jednotlivých funkcí jsou zřejmě ze znamének před p -funkcemi. Žádáme, aby tyto funkce byly ortogonální. Z požadavku na ortogonalitu první a druhé funkce dostáváme

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle =$$

$$= N^2 [\langle s | s \rangle + |a|^2 (\langle p_x | p_x \rangle + \langle p_y | p_y \rangle - \langle p_z | p_z \rangle)] = 0.$$

Všechny ostatní neuvedené překryvové integrály jsou rovny nule. Za předpokladu

$$\langle s | s \rangle = \langle p_x | p_x \rangle = \langle p_y | p_y \rangle = \langle p_z | p_z \rangle = 1$$

dostáváme $|a|^2 = 1$, takže můžeme položit

$$a = 1.$$

Protože máme v (10.1) lineární kombinaci vždy čtyř ortonormálních funkcí, je normalizační faktor zřejmě roven

$$N = 1/2.$$

Výsledkem jsou tedy čtyři hybridizované vlnové funkce mířící ve směru vrcholů tetraedru

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z).\end{aligned}\tag{10.2}$$

Hybridizace uvedená v (10.2) se nazývá sp^3 hybridizace.

10.2 Hybridizace sp^2

Hybridizace, kterou lze vytvořit lineární kombinací jedné s -funkce a dvou p -funkcí, se analogicky nazývá sp^2 hybridizace. Je zřejmé, že takové tři funkce leží v rovině, hodi se tedy k popisu vazeb např. u planárních uhlovodíků. Snadno lze ověřit, že ortonormální systémem tvoří tři hybridizované funkce

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x, \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y, \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y.\end{aligned}$$

Tyto funkce svírají úhel 120° v rovině x, y a hodi se k popisu valenčních vazeb např. u etylénu.

10.3 Hybridizace sp

Konečně, lineární kombinací s -funkce a jedné p -funkce lze utvořit dvě sp hybridní funkce.

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}(s + p_x),$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}(s - p_x).$$

Tyto dvě funkce svírají úhel 180° (první míří v kladném směru osy x , druhá ve směru opačném).

Tři možnosti odpovídající různým možnostem hybridizace a případ nehybridizovaných p -funkcí jsou shrnuty v následující tabulce

hybridizace	úhel vazby
sp	180°
sp^2	120°
sp^3	$109^\circ 28'$
p	90°

Tato tabulka naznačuje kvalitatívni důvod, proč je takové množství molekul s valenčními s - a p -elektrony (zejména prvky H, Li-F, Na-Cl). Využitím výše uvedených vazebných úhlů může v principu vzniknout velké množství prostorových struktur, u kterých jsou vazby výrazně orientovány a mezi různými směry existují dostatečně vysoké energetické bariéry, takže takové sloučeniny jsou stabilní. Jsou-li mezi valenčními funkcemi i a j , f - nebo g - funkce, jsou jednotlivé hybridizované funkce méně výrazně orientovány a bariéry mezi nimi jsou menší. To vede k tomu, že valenční elektrony u tranzitivních atomů jsou více delokalizovány a atomy se chovají spíše jako kuličky, které mohou být uspořádány různým způsobem do krystalových mříží.

Ze známých hybridizovaných vlnových funkcí lze přibližně odhadnout geometrii molekuly s pomocí tzv. *pravidla maximálního překryvu*. Podle tohoto empirického pravidla se geometrie molekuly nastává tak, že dochází k maximálnímu překryvu odpovídajících vlnových funkcí (např. u metanu s -funkcí vodíků a čtyř hybridních sp^3 funkcí uhlíku). Toto pravidlo je v souladu s tím, že pouze při velkém překryvu uvedených funkcí se vytváří dostatečně silná kovalentní vazba.

Kapitola 11

Hückelova metoda

11.1 Zavedení Hückelovy metody

Hückelova metoda, zkráceně HMO, je jedna z nejjednodušších empirických kvantově-chemických metod vyvinutá pro výpočet elektronové struktury molekul s π -elektrony [1]. Přestože se tato metoda i ostatní empirické metody používá dnes jen málo, lze na ní demonstrovat zavedení řady užitečných pojmů. Podstatu této metody si objasníme na příkladu etylénu.

U etylénu C_2H_4 budeme uvažovat valenční bázi, skládající se ze čtyř $1s$ funkcí na atomech vodíku, tří sp^2 hybridních ($2s + 2p$) funkcí ležících v xy rovině na každém z uhlíků a dvou uhlíkových $2p_z$ funkcí kolmých k rovině molekuly. Celkový počet funkcí báze je tedy dvánáct, stejný je i počet jednoelektronových hladin, na které je třeba umístit celkem dvanáct elektronů (po jednom od každého vodíku a po čtyřech od uhlíků). Podle Pauliho principu bude tedy v základním stavu obsazeno celkem šest nejnižších hladin. Při vytváření kovalentních vazeb H-C a C-C dojde k překryvu vlnových funkcí $1s(H)$ se čtyřmi uhlíkovými hybridními funkcemi mířícími směrem ven z molekuly. Překryv zbyvajících dvou hybridních uhlíkových funkcí mířících dovnitř molekuly zajistí vazbu uhlíků. Všechny tyto vazby jsou rotačně symetrické okolo osy vazby (nemají nulovou rovinu), neboli jde o tzv. σ -vazby. Celkový počet σ -vazeb je roven pěti. Lineární

kombinací dvou zbývajících uhlíkových $2p_z$ funkcí vznikne vazba s jednou nulovou rovinou (v rovině molekuly), tzv. π -vazba. Díky symetrii molekuly může vzniknout π -vazba typu $2p_z(C_1) + 2p_z(C_2)$ nebo $2p_z(C_1) - 2p_z(C_2)$, podobně jako tomu bylo u iontu molekuly vodíku. Vzhledem k tomu, že stavby s vyšší symetrií mají obvykle nižší energii, je zřejmé, že prvních pět spodních elektronových hladin bude obsazeno σ -elektrony, dále bude následovat jedna π -elektronová hladina s vlnovou funkcí typu $2p_z(C_1) + 2p_z(C_2)$ obsazená dvěma elektrony, další hladina bude neobsazená $2p_z(C_1) - 2p_z(C_2)$ π -elektronová hladina. Následující vyšší hladiny jsou z našeho hlediska nezájímavé. Vzhledem k tomu, že σ - a π -elektronové vlnové funkce jsou díky různé symetrii navzájem ortogonální, jsou odpovídající interakční elementy hamiltoniánu nulové a Schrödingerova rovnice v uvažované bázi má tvar matice, v níž σ - a π -elektronové bloky spolu navzájem neinteragují. Ukazuje se, že σ -elektrony vytvářející skelet molekuly nehrají roli při optických či UV přechodech a že za elektronové přechody v této oblasti spektra jsou zodpovědné π -elektrony. Konkrétně, absorpčnímu maximu odpovídá přechod mezi π -elektronovými hladinami $2p_z(C_1) + 2p_z(C_2)$ a $2p_z(C_1) - 2p_z(C_2)$. Pokud se tedy zajímáme pouze o optické či UV přechody, můžeme diagonalizovat pouze π -elektronový blok z celkové matice. Tento blok má řád daný počtem $2p_z$ uhlíkových funkcí, v daném případě má řád dvě.

Na základě výše uvedených úvah můžeme zkonstruovat přibližný π -elektronový blok s pomocí následující jednoduché konstrukce. Předpokládáme, že řešíme maticový vlastní problém

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \epsilon \delta_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0,$$

jehož řád je dán počtem $2p_z$ uhlíkových funkcí, tj. počtem π -elektronů. O hamiltoniánu H předpokládáme, že je dán následujícími pravidly

$$H_{\mu\mu} = \alpha,$$

$$H_{\mu\nu} = \beta,$$

jestliže je mezi uhlíkovými atomy π -vazba (obvykle to znamená, že jde o nejbližší sousedy),

$$H_{\mu\nu} = 0$$

jinak. Parametry α a β jsou záporné. O překryvu $2p_z$ funkcí báze se pro jednoduchost předpokládá, že je nulový. π -elektronová část celkové energie je rovna

$$E = \sum_i g_i \epsilon_i,$$

kde $g_i = 0, 1, 2$ je počet π -elektronů na i -té hladině. Uvedená formulace Hückelovy metody se vztahuje na uhlovodíky. V případě molekul s dalšími druhy atomů (B, C, N, O, S, F, Cl, Br, I) je třeba brát různé parametry α pro různé druhy atomů a různá β pro různé páry atomů [2].

Literatura

1. Hückel E., Z. Phys. 70(1931), 204; 76(1932), 628.
2. R. Zahradník, R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.

11.2 Výpočet ethylenu Hückelovou metodou

Jako příklad uvedeme výpočet ethylenu Hückelovou metodou. Je třeba řešit vlastní problém

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Odpovídající sekulární problém má tvar

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Obvykle se zavádí bezrozměrná veličina

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}.$$

Sekulární determinant je pak roven

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1.$$

Nulu sekulárního determinantu dostáváme pro

$$x = \pm 1,$$

tj. pro energie

$$\varepsilon = \alpha \mp \beta.$$

Odpovídající vlastní vektory mají tvar

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

pro energii $\varepsilon = \alpha + \beta$ a

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

pro energii $\varepsilon = \alpha - \beta$. Vzhledem k tomu, že $\beta < 0$, platí $\alpha + \beta < \alpha - \beta$. Hladina $\alpha + \beta$ je tudíž obsazena dvěma π -elektrony, hladina $\alpha - \beta$ je volná. Celková π -elektronová energie ethylenu je tudíž rovna

$$E = 2(\alpha + \beta).$$

11.3 Cyklické uhlovodíky

Hückelova metoda vede v případě benzenu na vlastní problém

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0.$$

Tomu odpovídá *diferenční rovnice*

$$c_{n-1} + xc_n + c_{n+1} = 0, \quad n = 2, \dots, N-1 \quad (11.1)$$

s okrajovými podmínkami

$$xc_1 + c_2 + c_N = 0$$

a

$$c_1 + c_{N-1} + xc_N = 0, \quad (11.2)$$

kde $N = 6$. Tuto úlohu budeme řešit pro obecný uhlovodík s obecným N . Benzen dostaneme jako speciální případ.

Rovnice (11.1) je obyčejná diferenční rovnice druhého řádu, s konstantními koeficienty, bez pravé strany. Její řešení lze nalézt analogicky jako v případě diferenční rovnice.

Pro diferenční rovnici

$$ay + b \frac{dy}{dx} + c \frac{d^2y}{dx^2} = 0 \quad (11.3)$$

hledáme řešení tak, že zkusíme řešení ve tvaru

$$y(x) = \exp(\lambda x).$$

Po dosazení tohoto předpokladu do (11.3) dostaneme podmínku, že λ musí splňovat charakteristickou rovnici

$$a + b\lambda + c\lambda^2 = 0.$$

Obecné řešení rovnice (11.3) je pak rovno lineární kombinaci takto nalezených partikulárních řešení.

V případě diferenční rovnice můžeme postupovat zcela analogicky [1]. Jediný rozdíl je v tom, že hledáme řešení ve tvaru

$$c_n = \lambda^n.$$

Charakteristický polynom příslušející rovnici (11.1) má tvar

$$1 + x\lambda + \lambda^2 = 0.$$

Řešení tohoto polynomu je rovno

$$\lambda_{1,2} = -\frac{x}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{x}{2}\right)^2 - 1}.$$

Kořeny charakteristického polynomu zapíšeme ve tvaru vhodném pro další výpočty. Zavedeme substituci

$$-\frac{x}{2} = \cos \theta,$$

kde úhel θ může nabývat jak reálných hodnot $\theta \in < 0, 2\pi >$ (pro $x \in < -2, 2 >$) tak imaginárních $\theta = ir, r \in (0, \infty)$ resp. $\theta = \pi + ir, r \in (0, \infty)$ (pro $x > 2$ resp. $x < -2$), kdy \cos přechází na $\pm \cosh$. Obecné řešení rovnice (11.1) je tedy rovno

$$c_n = A \exp(in\theta) + B \exp(-in\theta), \quad (11.4)$$

kde A a B jsou konstanty.¹ Pro dvě konstanty A, B máme dvě okrajové podmínky (11.2). Z podmínky existence netriviálního řešení rovnice (11.2) pak určíme možné hodnoty x , tj. i energie

$$\varepsilon = \alpha - x\beta.$$

Okrajové podmínky mají tvar

$$\begin{aligned} x(A \exp(i\theta) + B \exp(-i\theta)) + A \exp(i2\theta) + B \exp(-i2\theta) + \\ + A \exp(in\theta) + B \exp(-in\theta) = 0, \\ A \exp(i\theta) + B \exp(-i\theta) + A \exp(i(N-1)\theta) + B \exp(-i(N-1)\theta) + \\ + x(A \exp(in\theta) + B \exp(-in\theta)) = 0. \end{aligned}$$

Vypočteme-li determinant této soustavy rovnic pro A, B , dostaneme podmínku netriviálního řešení ve tvaru

$$(1 - \exp(in\theta))(1 - \exp(-in\theta))(\exp(i\theta) - \exp(-i\theta)) = 0.$$

¹Zde neuvažujeme dvojnásobný kořen charakteristického polynomu, kdy se postupuje podobně jako u diferenciálních rovnic.

Odtud vyplývá, že úhel θ může nabývat hodnot

$$\theta_k = \frac{2\pi k}{N}, \quad k = 1, \dots, N$$

a energie je rovna

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right), \quad k = 1, \dots, N. \quad (11.5)$$

Lze snadno ověřit, že příslušné vlastní vektory mají tvar

$$c_n^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(in\theta_k), \quad n = 1, \dots, N.$$

V případě benzenu je $N = 6$ a energie jsou rovny (od nejnižších k nejvyšším)

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta.$$

Tři spodní hladiny jsou obsazeny šesti π -elektrony.

Se strukturou energii (11.5) souvisí tzv. *pravidlo* $4n + 2$. Pro benzen jsme dostali plně obsazené energetické hladiny $\alpha + 2\beta, \alpha + \beta$. Benzen by tedy měl být tedy z hlediska π -elektronů stabilní. Graficky lze snadno ukázat, že k podobnému úplnému zaplnění nejvyšší obsazené hladiny dochází, pokud je $N = 4n + 2, n$ přirozené. Takové cyklické uhlovodíky by tedy měly být stabilní. Pro $n = 2$ nebyl cyklický uhlovodík dosud experimentálně připraven. Uhlovodíky $n = 3, C_{14}H_{14}$ a $n = 4, C_{18}H_{18}$ lze experimentálně připravit, jejich stabilita je však velmi malá. Zde zřejmě hraje roli repulze vodíkových atomů, z nichž některé se nacházejí uvnitř cyklu. Je zřejmé, že jednoduchá Hückelova metoda uvažující jen π -elektrony zde může poskytnout jen hrubý kvalitativní výsledek.

Literatura

1. Prágerová A., Diferenční rovnice, SNTL, Praha 1971.

11.4 Lineární polyny

Elektronovou strukturu lineárních polynů lze v rámci Hückelovy metody spočítat podobně jako v případě cyklických uhlovodíků. Jako speciální případ dostaneme výsledky pro etylén C_2H_4 ($N = 2$) a butadien C_4H_6 ($N = 4$).

Místo rovnice (11.1) řešíme nyní rovnice

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0, \\ c_{n-1} + xc_n + c_{n+1} &= 0, \\ c_{N-1} + xc_N &= 0. \end{aligned} \quad (11.6)$$

Diferenční rovnice (11.6) je stejná jako (11.1), liší se pouze okrajové podmínky. Po dosazení (11.4) do okrajových podmínek a nalezení netriviálního řešení takto vzniklé soustavy pro koeficienty A, B dostaneme energie a vlastní vektory

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1}, \quad k = 1, \dots, N, \\ c_n^{(k)} &= \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{nk\pi}{N+1}. \end{aligned}$$

Celkový počet π -elektronů je N . Předpokládáme-li že N je sudé, dostaneme pro celkovou energii

$$E = 2 \sum_{k=1}^{N/2} \left(\alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1} \right) = N\alpha + 4\beta \sum_{k=1}^{N/2} \cos \frac{k\pi}{N+1}.$$

Šířka prvního absorpčního pásu odpovídající elektronovému přechodu $k = N/2 \rightarrow k = N/2 + 1$ je dána vztahem

$$h\nu = 2\beta \left(\cos \frac{(N+2)\pi}{2(N+1)} - \cos \frac{N\pi}{2(N+1)} \right).$$

Tvar této závislosti ω na N souhlasí dobře s experimentem.

11.5 Náboj na atomu a další charakteristiky

K charakterizaci π -elektronových vlastností molekuly slouží v rámci Hückelovy metody tzv. náboj na atomu a další veličiny.

Celkový počet π -elektronů N můžeme vzhledem k normalizaci vlastních vektorů ($\sum_{\mu} |c_{\mu i}|^2 = 1$) Hückelovy matice napsat následujícím způsobem

$$N = \sum_i g_i = \sum_i g_i \sum_{\mu} |c_{\mu i}|^2 = \sum_{\mu} q_{\mu}, \quad (11.7)$$

kde

$$q_{\mu} = \sum_i g_i |c_{\mu i}|^2.$$

Vidíme tedy, že celkový počet π -elektronů N je roven sumě veličin q_{μ} . Vzhledem k tomuto rozkladu celkového π -elektronového náboje na jednotlivé $2p_z$ uhlíkové funkce lze q_{μ} interpretovat jako tzv. *náboje na atomech* (nebo též π -elektronová hustota). q_{μ} udává počet π -elektronů lokalizovaných na uhlíku μ .

K charakterizaci síly vazby mezi atomy μ a ν lze analogicky zavést tzv. *řády vazeb*

$$p_{\mu\nu} = \sum_i g_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}. \quad (11.8)$$

Z obecného hlediska jsou náboje na atomech a řády vazeb maticové elementy matice hustoty $P_{\mu\nu}$ zavedené při odvození Roothanových rovnic (viz níže).

Další užitečnou veličinou je tzv. *volná valence*

$$F_{\mu} = N_{max} - \sum_{\nu(\neq\mu)} p_{\mu\nu}.$$

N_{max} zde označuje maximální π -elektronovu vazebnou schopnost daného atomu² a sčítání přes ν je součet řádů vazeb realizovaných atomy μ . Volná valence F_{μ} je mírou reaktivivity atomu μ .

² Například, pro sp^2 hybridizaci lze ukázat, že maximální možná hodnota $\sum_{\nu(\neq\mu)} p_{\mu\nu}$ je rovna $N_{max} = \sqrt{3}$.

Náboje na atomech, řády vazeb a volné valence se zapisují do tzv. *molekulárních diagramů*. Náboj na atomu se zapisuje k příslušnému atomu, řád vazby k příslušné vazbě a volná valence k šipce mířící z atomu. Pokud je molekula symetrická, neuvádí se hodnoty vyplývající ze symetrie. Molekulární diagramy pro butadien a benzen jsou na Obr. 11.1. Za zmínku stojí, že v rámci Hückelovy metody nelze rozlišit cis- a trans- formu butadienu C_4H_6 . Na základě známých hodnot řádů vazeb u výše uvedených molekul lze porovnáním usuzovat na charakter vazeb u jiných molekul.

11.6 Vztah mezi energií a mírou vazby

V této části si ukážeme, že celkovou π -elektronovou energii lze v rámci Hückelovy metody vyjádřit jako funkci nábojů na atomech a řádů vazeb.

Předpokládáme jednoelektronové funkce ve tvaru

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

kde ϕ_{μ} jsou $2p_z$ funkce na jednotlivých atomech. Odpovídající jednoelektronovou energii lze pro reálné koeficienty $c_{\mu i}$ zapsat ve tvaru

$$\epsilon_i = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int \phi_{\mu}^* H \phi_{\nu} d\tau =$$

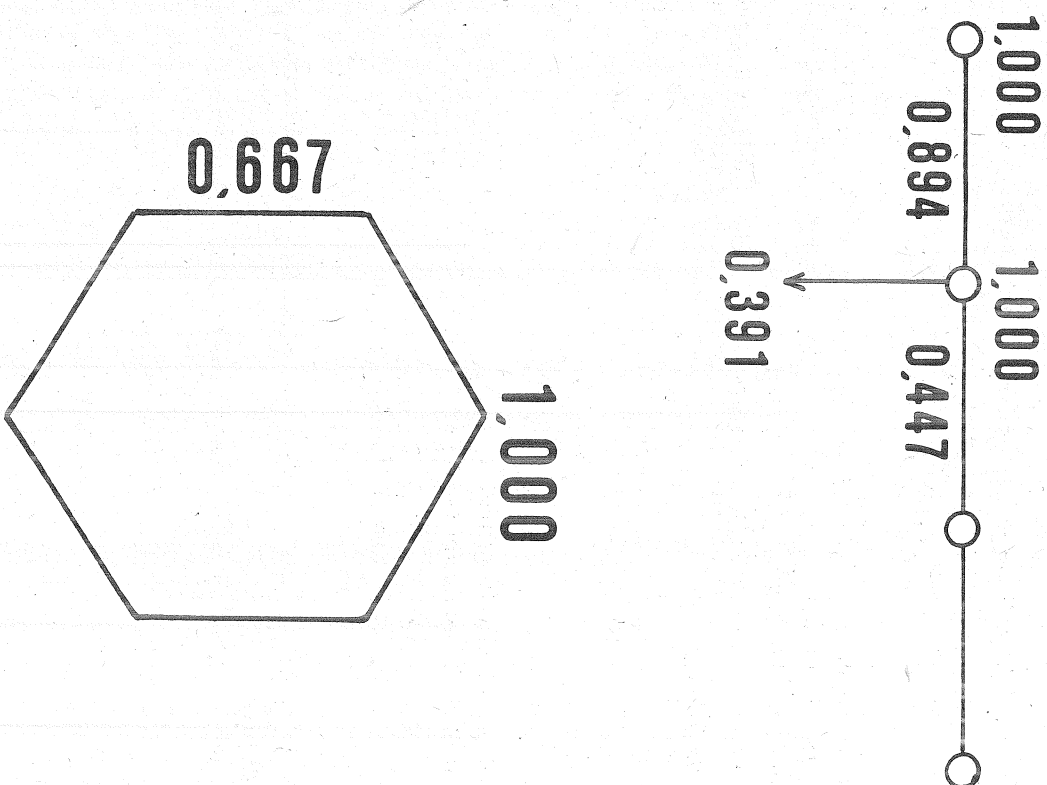
$$= \sum_{\mu} |c_{\mu i}|^2 \int \phi_{\mu}^* H \phi_{\mu} d\tau + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int \phi_{\mu}^* H \phi_{\nu} d\tau.$$

První integrál na pravé straně označíme α_{μ} , druhý $\beta_{\mu\nu}$.

$$\epsilon_i = \sum_{\mu} |c_{\mu i}|^2 \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \beta_{\mu\nu}.$$

Celková energie je tudíž rovna

$$E = \sum_i g_i \epsilon_i = \sum_{\mu} \left(\sum_i g_i |c_{\mu i}|^2 \right) \alpha_{\mu} +$$



Obr. 11.1: Molekulární diagramy pro butadien a benzen

$$+ 2 \sum_{\mu < \nu} \sum_i g_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \beta_{\mu\nu}.$$

Vzhledem k definici nábojů na atomech a řádů vazeb dostáváme

$$E = \sum_{\mu} q_{\mu} \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}.$$

Vidíme, že ve shodě s Hohenbergovým-Kohnovým teorémem (viz kapitola Metoda funkcionálu hustoty) je celková energie jednoznačným funkcionálem elektronové hustoty, tj. q_{μ} a $p_{\mu\nu}$.

Je-li známa závislost celkové energie na α_{μ} a $\beta_{\mu\nu}$, můžeme snadno určit i q_{μ} a $p_{\mu\nu}$

$$q_{\mu} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\mu}}, \quad (11.9)$$

$$p_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}}. \quad (11.10)$$

Předpokládejme častý případ $\alpha_{\mu} = \alpha$, $\beta_{\mu\nu} = \beta$ pro nejbližší sousedy, $\beta_{\mu\nu} = 0$ jinak. S použitím (11.7) dostáváme

$$E = N\alpha + 2 \left(\sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu} \right) \beta,$$

kde N je celkový počet π -elektronů. Sčítání v poslední rovnici se provádí přes vazby.

Například, pro benzen s jednoelektronovými hladinami

$$E_1 = \alpha + 2\beta,$$

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta,$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta,$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

platí pro celkovou energii

$$E = 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta.$$

Podle (11.9) a (11.10) dostáváme

$$q_1 = \frac{1}{6} \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 1,$$

$$p_{12} = \frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{2}{3}.$$

v souladu s dříve uvedeným molekulárním diagramem. Faktor $1/6$ je zde proto, že derivaci je třeba provádět podle α_1 resp. β_{12} .

11.7 Polarizovatelnost

Důležitou charakteristikou z hlediska vzájemné interakce molekul a jejich interakce s vnějším polem je odezva molekuly na lokální poruchu. K tomuto účelu se zavádí čtyři typy tzv. *polarizovatelnosti*.

Nejprve budeme uvažovat polarizovatelnost atom-atom. Předpokládáme, že lokální porucha působí na místě μ a že vlivem poruchy dojde ke změně maticového elementu

$$\alpha_{\mu} \rightarrow \alpha_{\mu} + \delta\alpha_{\mu}.$$

Tato porucha hamiltoniánu se projeví změnou náboje na atomu q_{ν}

$$q_{\nu} \rightarrow q_{\nu} + \delta q_{\nu}.$$

Zapišeme-li si změnu náboje ve tvaru

$$\delta q_{\nu} = \frac{\partial q_{\nu}}{\partial \alpha_{\mu}} \delta \alpha_{\mu}$$

můžeme zavést *polarizovatelnost atom-atom*

$$\Pi_{\nu,\mu} = \frac{\partial q_{\nu}}{\partial \alpha_{\mu}}.$$

Vzhledem k (11.9) platí

$$\Pi_{\nu,\mu} = \frac{\partial}{\partial \alpha_{\mu}} \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\nu}} = \Pi_{\mu,\nu}.$$

Lze uvažovat i vlastní polarizovatelnost

$$\Pi_{\mu,\mu} = \frac{\partial q_{\mu}}{\partial \alpha_{\mu}}.$$

Výpočet polarizovatelnosti atom-atom provedeme v rámci teorie poruch prvního řádu. Předpokládáme, že jsou splněny podmínky pro použití nedegenerované teorie poruch. Vlivem lokální poruchy dojde ke změně vlnových funkcí

$$\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta\psi_i,$$

kde

$$\delta\psi_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{\int \psi_i^* H' \psi_j d\tau}{\epsilon_i - \epsilon_j} \psi_j.$$

H' zde označuje hamiltonův operátor lokální poruchy. Integrál v této rovnici přepíšeme do tvaru

$$\int \psi_i^* H' \psi_j d\tau = \sum_{\rho,\sigma} \int \phi_{\rho}^* H' \phi_{\sigma} d\tau c_{\rho i}^* c_{\sigma j}.$$

Podle našich předpokladů o lokální poruše v místě μ platí

$$\int \phi_{\rho}^* H' \phi_{\sigma} d\tau = \delta_{\rho\mu} \delta_{\sigma\mu} \delta\alpha_{\mu}.$$

Dostáváme tedy

$$\delta\psi_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{\alpha_{\mu} c_{\mu i}^* c_{\mu j}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \sum_{\nu} \phi_{\nu} = \sum_{\nu} \delta\alpha_{\mu} \sum_{j(\neq i)} \frac{c_{\mu i}^* c_{\mu j} c_{\nu j}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \phi_{\nu}.$$

Vidíme, že

$$\delta c_{\nu i} = \delta\alpha_{\mu} \sum_{j(\neq i)} \frac{c_{\mu i}^* c_{\mu j} c_{\nu j}}{\epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (11.11)$$

Ze známé hodnoty $c_{\nu i}$ můžeme nyní určit δq_{ν} . S přesností do veličin prvního řádu dostáváme

$$\delta q_{\nu} = \sum_i g_i (|c_{\nu i}|^2 - |c_{\nu i}^*|^2) = \sum_i g_i (c_{\nu i} \delta c_{\nu i}^* + c_{\nu i}^* \delta c_{\nu i}).$$

Po dosazení tohoto vztahu do (11.11) dostáváme za předpokladu reálných vlastních vektorů $c_{\nu i}$

$$\delta q_{\nu} = \delta\alpha_{\mu} 2 \sum_{i \neq j} g_i \frac{c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\nu j}}{\epsilon_i - \epsilon_j}.$$

Odtud dostáváme hledaný vztah pro polarizovatelnost atom-atom

$$\Pi_{\nu,\mu} = 2 \sum_{i \neq j} g_i \frac{c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\nu j}}{\epsilon_i - \epsilon_j}.$$

V případě polarizovatelnosti vazba-atom nás zajímá, jak se v důsledku lokální poruchy

$$\alpha_{\lambda} \rightarrow \alpha_{\lambda} + \delta\alpha_{\lambda}$$

změní řád vazby

$$p_{\mu\nu} \rightarrow p_{\mu\nu} + \delta p_{\mu\nu}.$$

Polarizovatelnost vazba-atom definujeme vztahem

$$\Pi_{\mu\nu,\lambda} = \frac{\partial p_{\mu\nu}}{\partial \alpha_{\lambda}}.$$

Ze vztahu platném v prvním řádu malých veličin a pro reálné vlastní vektory dostáváme

$$\begin{aligned} \delta p_{\mu\nu} &= \sum_i g_i [(c_{\mu i} + \delta c_{\mu i})^* (c_{\nu i} + \delta c_{\nu i}) - c_{\mu i}^* c_{\nu i}] = \\ &= \sum_i g_i (c_{\mu i} \delta c_{\nu i} + \delta c_{\mu i} c_{\nu i}). \end{aligned}$$

Dosazením (11.11) pak dostaneme

$$\Pi_{\mu\nu,\lambda} = \sum_{i \neq j} g_i \frac{(c_{\mu i} c_{\nu j} + c_{\mu j} c_{\nu i}) c_{\lambda i} c_{\lambda j}}{\epsilon_i - \epsilon_j}.$$

Polarizovatelnost atom-vazba

$$\Pi_{\lambda,\mu\nu} = \frac{\partial q_{\lambda}}{\partial \beta_{\mu\nu}}$$

vyjadřuje změnu náboje na atomu

$$q_{\lambda} \rightarrow q_{\lambda} + \delta q_{\lambda}$$

v důsledku změny řádu vazby

$$\beta_{\mu\nu} \rightarrow \beta_{\mu\nu} + \delta\beta_{\mu\nu}.$$

Polarizovatelnost $\Pi_{\lambda,\mu\nu}$ lze při použití (11.9) a (11.10) vyjádřit s pomocí polarizovatelnosti $\Pi_{\mu\nu,\lambda}$

$$\Pi_{\lambda,\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial\beta_{\mu\nu}} \frac{\partial E}{\partial\alpha_{\lambda}} = \frac{\partial}{\partial\alpha_{\lambda}} \frac{\partial}{\partial\beta_{\mu\nu}} E = 2 \frac{\partial p_{\mu\nu}}{\partial\alpha_{\lambda}} = 2\Pi_{\mu\nu,\lambda}.$$

Konečně, *polarizovatelnost vazba-vazba*

$$\Pi_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \frac{\partial p_{\mu\nu}}{\partial\beta_{\lambda\sigma}}$$

charakterizuje odezvu řádu vazby

$$p_{\mu\nu} \rightarrow p_{\mu\nu} + \delta p_{\mu\nu}$$

na změnu maticového elementu hamiltoniánu β

$$\beta_{\lambda\sigma} \rightarrow \beta_{\lambda\sigma} + \delta\beta_{\lambda\sigma}.$$

Výpočet je analogický jako výše. Vyjde

$$\Pi_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \sum_{i \neq j} g_i \frac{(c_{\mu i} c_{\sigma j} + c_{\sigma i} c_{\mu j})(c_{\mu i} c_{\lambda j} + c_{\lambda i} c_{\mu j})}{\epsilon_i - \epsilon_j}.$$

Ze vztahu (11.7) vyplývají sumační pravidla

$$\sum_{\mu} \Pi_{\mu\nu} = \sum_{\mu} \frac{\partial q_{\mu}}{\partial\alpha_{\nu}} = \frac{\partial}{\partial\alpha_{\nu}} \sum_{\mu} q_{\mu} = 0$$

$$\sum_{\mu} \Pi_{\mu\nu,\lambda} = \sum_{\mu} \frac{\partial q_{\mu}}{\partial\beta_{\nu\lambda}} = \frac{\partial}{\partial\beta_{\nu\lambda}} \sum_{\mu} q_{\mu} = 0.$$

a

Kapitola 12

Metoda FEMO

Metoda FEMO (angl. free electron molecular orbitals) neboli metoda volných elektronů je svou fyzikální podstatou blízká Hückelově metodě, i když matematický přístup je odlišný. Stejně jako u Hückelovy metody se zajímáme o stávy π -elektronů. Základním předpokladem metody je to, že π -elektrony se pohybují v jakýchsi trubičkách podél linií π -elektronových vazeb, přičemž potenciál v těchto trubičkách je nulový. Mimo tuto oblast předpokládáme potenciál nekonečný. Vzhledem k tomu, že příčný rozměr trubiček je vzhledem k jejich délce malý, řešíme pohyb podél trubičky jako jednorozměrnou úlohu. Pohyb podél jedné trubičky je známou úlohou pro pohyb v konstantním potenciálu. Pohyb elektronu ve skeletu molekuly pak vede na "sešívání" řešení pro pohyb v jednotlivých trubičkách (liniích, větvích). Vlnovou funkci tedy předpokládáme ve tvaru

$$\psi = \sum_B \psi_B(x_B),$$

kde sčítáme přes jednotlivé větve B tvořící skelet molekuly a x_B jsou souřadnice udávající pohyb podél jednotlivých větví. Vzhledem k nenulovosti vlnové funkce v okolí atomu prodlužujeme obvykle trubičky o jednu délku vazby za koncové atomy skeletu. Na tuto vlnovou funkci klademe obvyklé podmínky:

- Spojitost vlnové funkce ψ v místech, kde se trubicky spojují (uzlech skeletu).
- Spojitost derivace ψ v uzlech skeletu, což zajišťuje spojitost hustoty toku pravděpodobnosti.

Po použití těchto podmínek dostaneme následující jednoduchá pravidla pro výpočet energií π -elektronů.

Je třeba sestavit matici F , jejíž řád je roven počtu uzlů. Označíme-li počet větví vycházejících z i -tého uzlu M_i , pak je matice F definována vztahy

$$F_{ij} = \frac{2}{\sqrt{M_i M_j}},$$

jestliže uzly i a j jsou nejbližší sousedé a

$$F_{ij} = 0$$

jinak. Vypočteme-li vlastní čísla f_n této matice, jsou energie elektronů dány vztahem

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2mD^2} k_n^2,$$

kde m je hmotnost elektronu, D je délka vazby (pro C-C můžeme vzít 0,14 nm) a vlnový vektor k_n je roven

$$k_n = \arccos\left(\frac{f_n}{2}\right).$$

Vztah pro vlnové funkce, které jsou dány vlastními vektory matice F , zde nebudeme uvádět.

Za zmínku stojí, že přes jinou matematickou formulaci se matice F od hamiltoniánu z Hückelovy metody liší pouze členy $2/\sqrt{M_i M_j}$, které zde stojí místo β . Rozdíl je ovšem ve výpočtu energií ϵ_n prostřednictvím k_n . Pro malé $f_n/2$ však lze psát s přesností do členů prvního řádu

$$k_n \approx \pi/2 - f_n/2$$

a

$$\epsilon_n \approx \frac{\hbar^2}{2mD^2} (\pi/2 - f_n/2)^2 \approx Af_n + B,$$

kde A a B jsou konstanty. Pro velké energie π -elektronů, kdy je detailní tvar potenciálu méně podstatný, dostáváme tedy lineární vztah mezi energiemi ϵ_n a vlastními čísly matice F podobně jako je tomu u Hückelovy metody.

Vzhledem k existenci dokonalejších metod diskutovaných v dalších kapitolách se dnes metody FEMO a HMO prakticky nepoužívají.

Literatura

1. Davtjan O.K., Kvantovaja chimija, Vyššaja škola, Moskva 1962.
2. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.

Kapitola 13

Hartreeho rovnice

Po separaci pohybu elektronů a jader (v rámci adiabatické nebo Bornovy-Oppenheimerovy aproximace) se úloha nalézt vlnovou funkci elektronů v molekule redukuje na řešení Schrödingerovy rovnice

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E\Psi. \quad (13.1)$$

V této rovnici neuvažujeme relativistické opravy, L.S vazbu, spin elektronů a jader a podobně. Tato mnohaelektronová rovnice, respektující pouze základní interakce – coulombovské interakce elektronů a jader – je základní rovnici kvantové chemie a, jak známo, nelze ji řešit přesně. V současné době je k dispozici značný počet přibližných metod jak tuto rovnici řešit. Tyto metody se liší způsobem konstrukce vlnové funkce Ψ a aproximacemi použitými při vlastním řešení rovnice (13.1).

Jednou z metod jak nalézt přibližné řešení Schrödingerovy rovnice (13.1) je Hartreeho metoda. V porovnání s dokonalejší Hartreeho-Fockovou metodou, kterou vykládáme v následující kapitole, dává podstatně horší výsledky a dnes se již prakticky nepoužívá. Přesto však z metodických důvodů začneme výklad právě s Hartreeho metodou.

V mnohaelektronovém systému všechny elektrony mezi sebou interagují a pohyb každého z nich závisí na pohybu ostatních. Hartree

navrhl nahradit vliv ostatních elektronů na pohyb zvoleného elektronu působením jistého efektivního pole. Elektron se pak pohybuje v poli vytvářeném jádry a efektivním polem ostatních elektronů. Tímto způsobem lze dosáhnout separace pohybu elektronů. Pro každý z elektronů lze zavést jednoelektronovou vlnovou funkci, která je řešením jednoelektronové Schrödingery rovnice, ve které je místo operátorů $1/r_{ij}$ jednoelektronový efektivní potenciál. Tento efektivní potenciál závisí na stavu ostatních elektronů. V rámci Hartreeho metody tedy můžeme předpokládat, že mnohaelektronová vlnová funkce je rovna součinu jednoelektronových funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (13.2)$$

Zde předpokládáme, že funkce ψ_i nezahrnají spin elektronů. Při použití jednoelektronových funkcí se spinem by všechny následující výsledky zůstaly v platnosti. Na rozdíl od následující Hartreeho-Fockovy metody předpoklad (13.2) nerespektuje antisymetrii elektronové vlnové funkce, což je závažný nedostatek.

Pro odvození rovnice, kterým vyhovují jednoelektronové funkce ψ_i , použijeme variační princip. Vyjdeme z výrazu pro celkovou energii

$$E = \int \Psi^* \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) \Psi d\tau + \frac{1}{2} \int \Psi^* \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau,$$

kde

$$H^{core}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

je jednočásticový operátor zahrnující operátor kinetické energie a coulombovskou interakci s jádrem (angl. core). Za předpokladu normalizace jednoelektronových vlnových funkcí ψ_i

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (13.3)$$

dostaneme

$$E = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \quad (13.4)$$

Podmínka pro extrém energie E se započtením vedlejších podmínek (13.3) metodou Lagrangeových multiplikátorů má tvar

$$\delta \left[E - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0.$$

ε_i zde označuje Lagrangeovy multiplikátory, které mají zřejmě rozměr energie. Rozepsáním variací dostaneme

$$\begin{aligned} & \sum_i \int \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \delta \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ & - \sum_i \varepsilon_i \int \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + c.c. = 0. \end{aligned}$$

Zkratka c.c. zde označuje komplexně sdružený výraz (angl. complex conjugate). Po úpravě dostáváme

$$\begin{aligned} & \sum_i \int d\mathbf{r}_1 \delta \psi_i^*(\mathbf{r}_1) [H^{core}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) + \\ & + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1)] + c.c. = 0. \end{aligned}$$

Vzhledem k libovolnosti variací $\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_1)$ a jejich komplexně sdružených variací musí být rovna nule hranatá závorka v této rovnici, tj. musí platit

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \quad (13.5)$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), i = 1, \dots, N.$$

Toto jsou tzv. *Hartreeho rovnice*. N označuje počet elektronů.

Je zřejmé, že Hartreeho rovnice jsou, na rozdíl od obvyklé Schrödingerovy rovnice, soustavou nelineárních a nelokálních integro-diferenciálních rovnic. Vzhledem k jejich charakteru je lze s výjimkou triviálních případů řešit pouze numericky. Obvykle se řeší iterací metodou: zvolíme vhodné vlnové funkce ψ_i v nutté aproximaci, dosadíme je do integrálu na pravé straně v (13.5) a najdeme vlnové funkce ψ_i v první aproximaci. Ty opět dosadíme do integrálu v (13.5) atd. Takto pokračujeme, až dosáhneme toho, že funkce ψ_i se v následujících iteracích liší zanedbatelně (tj. dosáhneme *selfkonzistence*).

Lagrangeovy multiplikátory

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

mají zřejmě význam jednoelektronových energií. Součet jednoelektronových energií ε_i je roven

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) H^{core}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Při porovnání s (13.4) vidíme, že v součtu jednoelektronových energií je párová coulombovská interakce elektronů započtena dvakrát. Abychom dostali celkovou energii, musíme od $\sum_i \varepsilon_i$ tuto coulombovskou energii odečíst

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Hartreeho metoda poskytuje ve smyslu variační metody nejlepší řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice (13.1) za předpokladu, že mnohaelektronová vlnová funkce je rovna součinnu jednoelektronových vlnových funkcí. Tento předpoklad je značně omezující a nerespektuje antisymetrii vlnové funkce. Nejsou tudíž respektovány ani výměnné efekty, které jsou při objasnění vazby v molekulách velmi důležité (viz molekula vodíku). Místo Hartreeho metody se proto používá obvyklé metoda Hartreeho-Fockova, která tento nedostatek nemá.

Literatura

1. Hartree D.R., Proc. Roy. Soc. 24(1928), 111.

Kapitola 14

Hartreeho-Fockovy rovnice v obecném tvaru

Na rozdíl od Hartreeho rovnic, u Hartreeho-Fockovy metody předpokládáme mnohaelektronovou vlnovou funkci Ψ ve tvaru jednoho Slaterova determinantu, tj. respektujeme nejjednodušším možným způsobem požadavek antisymetrie vlnové funkce

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\sigma_{z1}) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \chi_N(\sigma_{zN}) \}. \quad (14.1)$$

$\chi_i(\sigma_{zi})$ zde označuje spinovou část jednoelektronové funkce a σ_{zi} je odpovídající z-ová komponenta spinu ($\chi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ pro $\sigma_{zi} = \hbar/2$ a

$\chi = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ pro $\sigma_{zi} = -\hbar/2$). P označuje permutaci proměnných $(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1}) \dots (\mathbf{r}_N, \sigma_{zN})$, v sumě \sum_P se sčítá přes všechny permutace ($N!$ sčítanců). O funkcích ψ_i a χ_i předpokládáme, že jsou ortonormální.

Celková energie je po dosazení vlnové funkce (14.1) rovna

$$E = \int \Psi^+ H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \Psi^+ H \sum_Q \varepsilon_Q Q \{ \psi_1 \chi_1 \dots \psi_N \chi_N \} d\tau,$$

kde křížek označuje hermitovské sdružení. Po vytknutí Q dostáváme

$$E = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \sum_Q \epsilon_Q Q \{ (Q^{-1} \Psi^+) (Q^{-1} H) \psi_1 \chi_1 \cdots \psi_N \chi_N \} d\tau.$$

Vzhledem k tomu, že $Q^{-1} H = H$, $Q^{-1} \Psi^+ = \epsilon_{Q^{-1}} \Psi^+$ a $\epsilon_{Q^{-1}} = \epsilon_Q$ dostaneme

$$E = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \sum_Q Q \{ \Psi^+ H \psi_1 \chi_1 \cdots \psi_N \chi_N \} d\tau.$$

Hodnota integrálu se ale při permutaci proměnných v integrandu nemění, takže výsledkem je

$$E = \sqrt{N!} \int \Psi^+ H \psi_1 \chi_1 \cdots \psi_N \chi_N d\tau.$$

Po dosazení za Ψ^+ máme

$$E = \sqrt{N!} \int \sum_P \epsilon_P P \{ \psi_1^* \chi_1^+ \cdots \psi_N^* \chi_N^+ \} H \psi_1 \chi_1 \cdots \psi_N \chi_N d\tau. \quad (14.2)$$

Při výpočtu členů v této rovnici uvážíme, že hamiltonián je suma jednočásticových a dvoučásticových operátorů

$$H = \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Uvažujeme-li jednočásticový operátor

$$H^{core}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}},$$

můžeme provést integraci přes všechny proměnné kromě i -té. Je zřejmé, že díky ortonormalitě vlnových funkcí ψ_i se v (14.2) uplatní jen jednotková permutace $P = 1$ a odpovídající příspěvek k celkové energii E je roven

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = H_{ii}. \quad (14.3)$$

Pro dvoučásticový operátor postupujeme analogicky. Pro člen $1/r_{ij}$ můžeme provést integraci přes všechny proměnné kromě i -té a j -té. Díky ortonormalitě vlnových funkcí ψ_i mohou dát nenulové příspěvky pouze dvě permutace:

- Jednotková permutace $P = 1$, která vede na tzv. *coulombovský integrál* J_{ij}

$$\begin{aligned} & \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_i^+(\sigma_{zi}) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \chi_j^+(\sigma_{zj}) \frac{1}{r_{12}} \times \\ & \times \psi_i(\mathbf{r}_1) \chi_i(\sigma_{zi}) \psi_j(\mathbf{r}_2) \chi_j(\sigma_{zj}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ & = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{ij}. \end{aligned} \quad (14.4)$$

- Permutace lišící se od jednotkové permutace transpozicí v i a j , $P = T_{ij}$, $\epsilon_P = -1$, která vede na tzv. *výměnný integrál* K_{ij}

$$\begin{aligned} & - \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \chi_i^+(\sigma_{zj}) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \chi_j^+(\sigma_{zi}) \frac{1}{r_{12}} \times \\ & \times \psi_i(\mathbf{r}_1) \chi_i(\sigma_{zi}) \psi_j(\mathbf{r}_2) \chi_j(\sigma_{zj}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ & = -\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}, \end{aligned} \quad (14.5)$$

kde

$$K_{ij} = \int \int \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (14.6)$$

Záporné znaménko v rovnici (14.5) je důsledkem záporného znaménka ϵ_P permutace $P = T_{ij}$. Člen $\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz})$ dostáváme při násobení spinových funkcí.

Výsledná celková energie je rovna

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}). \quad (14.7)$$

V této rovnici lze sčítání rozšířit na sčítání přes i, j , protože členy $J_{ii} = K_{ii}$ se vyruší. Všimněme si, že výměnné členy se záporným znaménkem se objevují jen mezi elektrony s paralelními spiny.

Obecně bychom mohli hledat minimum celkové energie i vzhledem k z -ovým komponentám spinů σ_{zi} . Spinový stav molekuly však obvykle známe ze spektroskopických dat. Vzhledem k tomu budeme pokládat rozložení spinů elektronů za dané a omezíme se na hledání minima funkcionálu celkové energie E vzhledem k prostorovým částem jednoelektronových funkcí ψ_i .

Budeme předpokládat, že jednoelektronové vlnové funkce jsou ortonormální

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \chi_i^+(\sigma_{zi}) \psi_j(\mathbf{r}) \chi_j(\sigma_{zj}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (14.8)$$

Započteme-li normalizační podmínky (14.8) s pomocí Lagrangeových multiplikátorů ϵ_{ij} , dostaneme podmínku extrému celkové energie ve tvaru

$$\delta \left[E - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \chi_i^+(\sigma_{zi}) \psi_j(\mathbf{r}) \chi_j(\sigma_{zj}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right] = 0.$$

Rozepsáním variací dostaneme podobně jako u Hartreeho rovnice

$$\begin{aligned} & \sum_i \int d\mathbf{r}_1 \delta \psi_i^*(\mathbf{r}_1) [H^{core}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) + \\ & + \sum_{j(\neq i)} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (\psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_2 - \\ & - \sum_j \epsilon_{ij} \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \psi_j(\mathbf{r}_1)] + c.c. = 0. \end{aligned}$$

Vzhledem k libovolnosti variací $\delta \psi_i$ a jejich komplexně sdružených variací musí být hranatá závorka v této rovnici rovna nule. Podmínka extrému má tudíž tvar

$$-\frac{1}{2} \Delta_1 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) -$$

$$\begin{aligned} & -\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1)] = \\ & = \sum_j \epsilon_{ij} \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \psi_j(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned}$$

Tyto rovnice nemají vzhledem k ϵ_{ij} na pravé straně tvar obvyklého vlastního problému. Řešení těchto rovnic není navíc jednoznačné, neboť řádky resp. sloupce Slaterova determinantu lze libovolně kombinovat aniž se změní hodnota determinantu, tj. funkce Ψ . Lze tedy provést libovolnou unitární transformaci funkcí ψ_i , která bude lineárně kombinovat prostorové části příslušející stejné z -ové komponentě spinu. Při takové transformaci se obecně mění matice $\{\epsilon_{ij}\}$. Dosud libovolnou unitární transformaci báze zvolíme proto takovým způsobem, aby matice $\{\epsilon_{ij}\}$ přešla po transformaci na diagonální tvar s diagonálními prvky ϵ_i . Tímto požadavkem už jsou vlnové funkce ψ_i určeny jednoznačně. Vzhledem k tomu, že $\{\epsilon_{ij}\}$ je hermitovská matice, lze takovou transformaci vždy nalézt. V dalším proto předpokládáme podmínku extrému ve tvaru tzv. *Hartreeho-Fockových rovnic*

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \Delta_1 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \\ & -\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1)] \\ & = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (14.9)$$

Veličina ϵ_i má, podobně jako u Hartreeho rovnic, význam jednoelektronových energií. Označíme-li operátor na levé straně (14.9) jako F_i (tzv. *Fockův operátor*), můžeme Hartreeho-Fockovy rovnice zapsat ve tvaru

$$F_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i.$$

Stejně jako u Hartreeho rovnic, operátor F_i je nelineární nelokální integrrodiferenciální operátor, který navíc závisí na funkcích ψ_j . V porovnání s Hartreeho rovnicemi je zde navíc tzv. *výměnný člen* opatřený záporným znaménkem, který představuje korelaci pohybu

elektronů se stejným spinem. Je zde tedy započtena tzv. *statická korelace* pohybu elektronů se stejným spinem, vyplývající z antisymetrie vlnové funkce (jsou-li prostorové části dvou nebo více jednoelektronových vlnových funkcí odpovídající stejným spinům stejné, dostaneme $\Psi = 0$).

Hartreeho-Fockovy rovnice se řeší iteracním způsobem stejně jako Hartreeho rovnice.

Z Hartreeho-Fockových rovnic (14.9) vyplývá následující vztah pro jednoelektronové energie

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j(\neq i)} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}). \quad (14.10)$$

Podobně jako u Hartreeho rovnice je v součtu jednoelektronových energií započtena párová interakce elektronů dvakrát. Celková energie v rámci Hartreeho-Fockovy metody je tudíž rovna

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}). \quad (14.11)$$

Celkovou energii lze vyjádřit také následujícím způsobem

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_{ii}). \quad (14.12)$$

Zde je interakce elektronů započtená v $\sum_i \epsilon_i$ vzata s vahou $\frac{1}{2}$. H_{ii} je v ϵ_i zahrnuto jednou, takže výsledný faktor u H_{ii} je správně roven 1.

Ionizační potenciály (*IP*) lze v rámci Hartreeho-Fockovy metody počítat s pomocí tzv. *Koopmansova teoremu*

$$IP(i) = -\epsilon_i. \quad (14.13)$$

Podle tohoto teoremu je ionizační potenciál při ionizaci molekuly odejmutím elektronu z i -té hladiny roven záporně vzaté jednoelektronové energii ϵ_i . Toto tvrzení se dokazuje tak, že se vyjde ze vztahu

$$IP(i) = E' - E,$$

kde E' označuje celkovou energii molekuly po ionizaci elektronu z i -té hladiny. Napíšeme-li si energie E a E' podle (14.12), (14.10), použijeme-li definici H_{ii} , J_{ij} a K_{ij} (14.3), (14.4), (14.6) a předpokládáme-li přibližně, že vlnové funkce elektronů ψ_i se při ionizaci nemění (tzv. *zamrzlé orbitály*), dostaneme právě vztah (14.13).

Hartreeho-Fockovy rovnice poskytují ve smyslu variační metody nejlepší řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice (13.1) za předpokladu, že mnohaelektronová vlnová funkce má tvar jednoho Slaterova determinantu. V obecném případě je ovšem třeba vlnovou funkci Ψ vyjádřit jako lineární kombinaci Slaterových determinantů. Vzhledem k omezení na jeden Slaterův determinant je ve smyslu variační metody celková energie (14.12) vyšší než energie odpovídající přesnému řešení Schrödingerovy rovnice (13.1). Odpovídající rozdíl se nazývá *korelační energie*.

Zde bychom chtěli poznamenat, že přesně vzato, integrálem pohybu je u Hartreeho-Fockovy metody celková energie E (neboť $[H, H] = 0$), nikoliv jednoelektronové energie ϵ_i . Energie ϵ_i mají smysl jen jako vlastní čísla Fockova operátoru. Vzhledem k tomu má používání jednoelektronových energií jen pomocný význam. Přesto, používání těchto energií je pro molekuly a pevné látky (pásový model) široce rozšířeno. To souvisí jednak s tím, že je to velmi názorné a pro energie platí Koopmansův teorem, jednak Hartreeho-Fockova metoda poskytuje v řadě případů dobré přiblížení k přesnému řešení. Na druhé straně jsou případy, kdy je třeba korelační efekty jducí za Hartreeho-Fockovo přiblížení alespoň částečně započítat (viz kapitola Korelační energie).

Novější přehled o Hartreeho-Fockové metodě a jejím použití lze nalézt v [3].

Literatura

1. Hartree D.R., Proc. Roy. Soc. 24(1928), 111.
2. Fock V., Z. Phys. 61(1930), 126; 62(1930), 795.
3. Blinder S.M., Am. J. Phys. 33(1965), 431.

Kapitola 15

Uzavřené a otevřené slupky

Elektronový systém, který má celkový spin roven nule, má na každé obsazené jednoelektronové hladině dva elektrony s opačným spinem. Takové uspořádání elektronů (symetrické vzhledem ke spinu) se nazývá uzavřené slupky (angl. closed shells).

V případě, že je počet elektronů se spinem α a β různý, dochází k asymetrii ve spinech, jejímž důsledkem jsou obecně různé prostorové části jednoelektronových vlnových funkcí a jednoelektronové hladiny pro spiny α a β . To je obecný případ tzv. otevřených slupek (angl. open shells), který budeme označovat jako nerestringovaný (angl. unrestricted). Protože v takovém obecném případě je třeba hledat zhruba dvakrát větší počet prostorových částí vlnových funkcí než v symetrickém případě s přibližně stejným počtem elektronů, předpokládá se často, že odpovídající si prostorové části vlnových funkcí a jednoelektronové energie pro spin α a β se neliší. Výsledkem tohoto přiblížení (restringovaný model, angl. restricted open shell system) je jeden systém elektronových hladin, na kterých jsou umístěny elektrony v počtu dva, jeden nebo žádný.

Kapitola 16

Hartreeho-Fockovy rovnice pro uzavřené slupky

Hartreeho-Fockovy rovnice se obvykle řeší metodou LCAO. Tím se převede systém nelineárních integrodiferenciálních rovnic na soustavu obvyčejných nelineárních rovnic pro koeficienty $c_{\mu i}$ v rozvoji LCAO

$$\psi_1 = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}.$$

Výsledné rovnice se nazývají Roothaanovy rovnice (viz další kapitola). Předtím, než odvodíme Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky, přepíšeme příslušné Hartreeho-Fockovy rovnice pro případ uzavřených slupek. Pro uzavřené slupky, jak už jsme se zmínili v předchozí kapitole, jsou prostorové části jednoelektronových vlnových funkcí pro oba elektrony s opačným spinem na téže hladině stejné. To dovojuje snížit počet hledaných prostorových částí a tedy i koeficientů $c_{\mu i}$ na polovinu, což vede k podstatnému snížení potřebného výpočetního času.

Pro molekulu s dvěma elektrony s opačným spinem na každé jednoelektronové hladině je výhodné nečíslovat elektrony, nýbrž jednoelektronové hladiny. Předpokládáme tedy, že $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n$ jsou jednoe-

elektronové energie a ψ_1, \dots, ψ_n jsou jim odpovídající jednoelektronové funkce. Celkový počet elektronů je $2n$.

Vzhledem k tomuto novému číslování můžeme celkovou energii (14.7) přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{2n} H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{2n} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}) = & (16.1) \\ &= \sum_{i=1}^{2n} H_{ii} + \sum_{i < j}^{2n} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}) = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i < j}^n (4J_{ij} - 2K_{ij}) = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i \neq j}^n (2J_{ij} - K_{ij}). \end{aligned}$$

Ve třetím řádku jsme přešli od číslování elektronů na číslování hladin. Faktor 4 u coulombovského integrálu J_{ij} se v tomto řádku objevuje díky tomu, že stejná hodnota J_{ij} se dostane celkem čtyřikrát (dva elektrony na hladině i a dva elektrony na hladině j interagují každý s každým). V případě výměnných integrálů K_{ij} je třeba vzít v úvahu, že interagují pouze elektrony se stejnou z -ovou komponentou spinu. To vede na poloviční faktor u K_{ij} .

Hartreeho-Fockovy rovnice (14.9) přepíšeme analogickým způsobem do tvaru

$$\begin{aligned} H^{core}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) + \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) + \\ + \sum_{j \neq i}^n \left[2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] = \\ = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (16.2)$$

kde

$$H^{core}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}.$$

Pro jednoduchost zde používáme atomové jednotky.

Vzhledem k tomu, že platí $J_{ii} = K_{ii}$, můžeme celkovou energii zapsat též ve tvaru

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Podobně, výraz pro jednoelektronovou energii (14.10) lze přepsat následujícím způsobem

$$\epsilon_i = H_{ii} + J_{ii} + \sum_{j(\neq i)}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = H_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}).$$

S použitím posledního vztahu lze zapsat celkovou energii i ve tvaru

$$E = 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^n (\epsilon_i + H_{ii}).$$

Opět vidíme, že celková energie není rovna součtu jednoelektronových energií. V $\sum_i^n \epsilon_i$ je jednou započtena vzájemná párová interakce elektronů a interakce elektronů jednoho spinu s jádrem. Zbývající interakce elektronů s opačnými spiny s jádrem je v $\sum_i^n H_{ii}$.

Konečně, i zápis Hartreeho-Fockových rovnic pro uzavřené slupky (16.2) lze zjednodušit

$$\begin{aligned} H^{core}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) + \\ + \sum_j^n \left[2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] = \\ = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (16.3)$$

Kapitola 17

Roothanovy rovnice pro uzavřené slupky

17.1 Odvození Roothanových rovnic

Do Hartreeho-Fockových rovnic a dalších vztahů odvozených v předchozí kapitole nyní dosadíme LCAO rozvoj

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}. \quad (17.1)$$

Začneme s relacemi ortogonality

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}.$$

Po dosazení rozvoje (17.1) dostaneme

$$\sum_{\mu, \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij},$$

kde

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

je překrykový integrál.

Podobným způsobem můžeme přetransformovat i maticový element

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu},$$

kde

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Analogický je i postup u dvouelektronových integrálů. Dostáváme

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \sum_{\mu\nu, \lambda\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma),$$

kde jsme funkci ψ_i^* rozvíjeli do ϕ_{μ}^* , ψ_j^* do ϕ_{λ}^* , ψ_i do ϕ_{ν} a ψ_j do ϕ_{σ} . $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ je tzv. *dvouelektronový integrál*

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Podle jeho charakteru tento dvouelektronový integrál rozlišujeme jedno-, dvo-, tří- a čtyřcentrový. Analogickým způsobem dostaneme

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \sum_{\mu\nu, \lambda\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\sigma|\lambda\nu).$$

Pro celkovou energii dostáváme

$$E = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) = \\ = \sum_{\mu\nu} (2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}) H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu, \lambda\sigma} (2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}) (2 \sum_j c_{\lambda j}^* c_{\sigma j}) \times$$

$$\times [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu)].$$

Zavedeme-li matici hustoty vztahem

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i},$$

dostaneme výsledný výraz pro celkovou energii ve tvaru

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu, \lambda,\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu)].$$

V definici $P_{\mu\nu}$ se sčítá přes hladiny obsazené elektrony (stavý zastoupené ve východím Slaterově determinantu), což se někdy explicitně označuje sumací \sum_i^{occ} (od angl. occupied).

Obdobným způsobem přepíšeme do reprezentace LCAO i samotné Hartreeho-Fockovy rovnice. Vyjdeme z rovnic (16.2), ve kterých budeme rozvíjet ψ_i do ϕ_{ν} , ψ_j^* do ϕ_{λ}^* a ψ_j do ϕ_{σ} . Po vynásobení $\phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)$ zleva a provedením integrace $\int \dots d\mathbf{r}_1$ dostaneme

$$\sum_{\nu} \{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu)] \} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}.$$

Zavedeme-li tzv. *Fockovu matici*

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu)],$$

můžeme tyto *Roothanovy rovnice pro uzavřené slupky* [1] zapsat ve tvaru zobecněného vlastního problému

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0.$$

Matice F závisí na vlastních vektorech $c_{\nu i}$. Tento vlastní problém se proto řeší iterací metodou v analogii s řešením Hartreeho-Fockových rovnic.

Zobecněný vlastní problém typu

$$Fc = \epsilon Sc$$

se v každém iteracním kroku převádí na standardní problém například transformací

$$(S^{1/2}FS^{-1/2})(S^{1/2}c) = \epsilon(S^{1/2}c).$$

Jsou známy i z výpočetního hlediska rychlejší způsoby transformace zobecněného problému na standardní, např. Choleského rozklad [2].

Fyzikální význam $P_{\mu\nu}$ lze objasnit následujícím způsobem. Zavedeme operátor celkové jednoelektronové hustoty

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Pro střední hodnotu tohoto operátoru dostaneme

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau = 2 \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \\ &= \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Je-li celkový počet elektronů roven $2n$, dostáváme

$$2n = \int \rho(\mathbf{r}) d\tau = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}.$$

Pro funkce báze lokalizované na atomech diagonální členy $P_{\mu\mu}$ obsahují informaci o nábojích na atomech (q_μ u Hückelovy metody), zatímco nediagonální členy $P_{\mu\nu}$ poskytují informaci o vazbách mezi atomy ($p_{\mu\nu}$ u Hückelovy metody).

Literatura

1. Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys. 23(1951), 69; Rev. Mod. Phys. 32(1960), 179.
2. Wilkinson J.H., C. Reinsch, Handbook for Automatic Computation. Linear Algebra. Springer, Heidelberg 1976.

17.2 Příklad na řešení Roothaanových rovnic

Jako příklad na řešení Roothaanových rovnic pro uzavřené slupky uvedeme výpočet molekuly HF, který lze podrobněji nalézt v [1]. Použity jsou atomové jednotky.

Předpokládáme, že jádro fluoru je umístěno v počátku souřadnic a proton je v místě $(0, 0, R)$, kde $R=1,733$ a.u.=0,09171 nm. Zvolíme minimální bázi skládající se z $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ funkcí lokalizovaných v místě jádra fluoru a $1s$ funkce v místě protonu. Použity jsou následující Slaterovy funkce:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi}\right)^{1/3} \exp(-\zeta_1 r) \\ \phi_2 &= \left(\frac{\zeta_2^5}{3\pi}\right)^{1/3} r \exp(-\zeta_2 r) \\ \phi_3 &= \left(\frac{\zeta_2^5}{\pi}\right)^{1/3} z \exp(-\zeta_2 r) \\ \phi_4 &= \left(\frac{\zeta_2^5}{\pi}\right)^{1/3} x \exp(-\zeta_2 r) \\ \phi_5 &= \left(\frac{\zeta_2^5}{\pi}\right)^{1/3} y \exp(-\zeta_2 r) \\ \phi_6 &= \left(\frac{\zeta_3^3}{\pi}\right)^{1/3} \exp(-\zeta_3 r) \end{aligned}$$

Vodík

Hodnoty Slaterových exponentů jsou zvoleny podle Slaterových pravidel

$$\zeta_1 = 8,7, \zeta_2 = 2,6, \zeta_3 = 1,0.$$

S těmito funkcemi lze vypočítat překryvovou matici S , matici H a dvouelektronové integrály. Pro překryvovou matici dostaneme

$$S = \begin{pmatrix} 1,0000 & 0,2377 & 0 & 0 & 0 & 0,0548 \\ 0,2377 & 1,0000 & 0 & 0 & 0 & 0,4717 \\ 0 & 0 & 1,0000 & 0 & 0 & 0,2989 \\ 0 & 0 & 0 & 1,0000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1,0000 & 0 \\ 0,0548 & 0,4717 & 0,2989 & 0 & 0 & 1,0000 \end{pmatrix}$$

Operátor H^{core} v atomových jednotkách je roven

$$H^{core} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r_F} - \frac{1}{r_H},$$

kde r_F a r_H označují vzdálenost od jádra fluoru a vodíku. Pro maticové elementy tohoto operátoru, tj. matici H dostaneme

$$H = \begin{pmatrix} -41,0320 & -9,4019 & -0,0162 & 0 & 0 & -2,1798 \\ -9,4019 & -11,1462 & -0,1775 & 0 & 0 & -4,3051 \\ -0,0162 & -0,1775 & -8,9692 & 0 & 0 & -2,2822 \\ 0 & 0 & 0 & -8,8548 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -8,8548 & 0 \\ -2,1798 & -4,3051 & -2,2822 & 0 & 0 & -5,2499 \end{pmatrix}$$

Všimněme si řady nulových maticových elementů v těchto maticích, které jsou důsledkem symetrie problému. Rovnost některých maticových elementů souvisí rovněž s touto symetrií.

Symetrie úlohy se uplatní i při výpočtu dvouelektronových integrálů. Pro ilustraci uvádíme několik hodnot integrálů $(\mu\nu|\lambda\sigma)$:

$$\begin{aligned} (11|11) &= 5,43750 \\ (22|22) &= 0,94453 \\ (33|33) &= (44|44) = (55|55) = 1,01766 \\ (66|66) &= 0,62500 \\ (11|22) &= (11|33) = 1,29075 \\ (11|66) &= 0,52693 \end{aligned}$$

Při řešení vlastního problému $Fc = eSc$ se postupovalo tak, že v prvním kroku byla zanedbána elektron-elektronová interakce, tj. předpokládalo se $F^{(1)} = H$. Po vyřešení problému $Hc = eSc$ řádu 6 bylo 5 nejnižších hladin obsazeno 10 elektrony a vypočtena matice hustoty $P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^5 c_{\mu i} c_{\nu i}$. S touto maticí hustoty byla sestavena nová matice $F^{(2)}$ a v iteracním procesu bylo pokračováno až do dosažení selfkonzistence. Celková energie se měnila při iteracním procesu následujícím způsobem:

$$\begin{aligned} &-103,93973 \\ &-104,66070 \\ &-104,67176 \\ &-104,67184 \\ &-104,67184 \end{aligned}$$

Iterační proces v tomto případě konverguje velmi rychle. Byly získány následující jednoelektronové hladiny ϵ_i a koeficienty $c_{\mu i}$:

1σ	2σ	3σ	1π	1π	4σ
ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	ϵ_6
-26,139	-1,476	-0,566	-0,465	-0,465	0,477
$c_{\mu 1}$	$c_{\mu 2}$	$c_{\mu 3}$	$c_{\mu 4}$	$c_{\mu 5}$	$c_{\mu 6}$
0,9963	0,0163	0,0024	0	0	-0,0046
-0,2435	0,9322	0,0907	0	0	0,1606
0,0839	0,4715	0,6870	0	0	0,5761
0	0	0	1,000	0	0
0	0	0	0	1,0	0
0,0800	-0,5599	-0,8065	0	0	1,0502

Symbol nad energiemi označuje symetrii příslušné jednoelektronové vlnové funkce $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$. Výsledná elektronová konfigurace je tudíž

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4.$$

Všimněme si energie $\epsilon_6 = 0,477$ a.u. Díky malé bázi je tato energie větší než nula a zřejmě nemá fyzikální význam.

Literatura

1. Pople J. A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.

Kapitola 18

Hartreeho-Fockovy rovnice pro otevřené slupky

Nyní budeme předpokládat případ otevřených slupek, kdy jednoelektronové hladiny ϵ_i^α a vlnové funkce ψ_i^α pro spin α jsou obecně různé od jednoelektronových hladin ϵ_i^β a vlnových funkcí ψ_i^β pro spin β . Budeme předpokládat, že počet elektronů se spinem α , který označíme p , je větší než počet elektronů se spinem β , pro který budeme používat označení q .

Odpovídající jednodeterminantová vlnová funkce je rovna

$$\Psi^{p-q+1} = |\psi_1^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\psi_1^\beta(\mathbf{r}_2)\beta(2)\psi_2^\alpha(\mathbf{r}_3)\alpha(3)\cdots\psi_q^\beta(\mathbf{r}_{2q})\beta(2q)\psi_{q+1}^\alpha(\mathbf{r}_{2q+1})\alpha(2q+1)\psi_{q+2}^\alpha(\mathbf{r}_{2q+2})\alpha(2q+2)\cdots\psi_p^\alpha(\mathbf{r}_{p+q})\alpha(p+q)|. \quad (18.1)$$

Symbol $p-q+1$ u označení vlnové funkce označuje spinovou multipllicitu. S takovýmto obecným Slaterovým determinantem lze dosáhnout nižší celkové energie než v případě otevřené slupky s restringovanou vlnovou funkcí. Nevýhodou vlnové funkce (18.1) je to, že není vlastní funkcí operátoru kvadrátu celkového spinu S^2 . Je-li např. $p-q=2$, je z -ová komponenta celkového spinu rovna \hbar . Stav popisovaný vlnovou

funkcí (18.1) je v takovém případě směsí tripletního, kvintetního a dalších stavů, které mohou mít z -ovou komponentu spinu rovnou \hbar . Z tohoto důvodu se někdy na tuto vlnovou funkci aplikuje projekční operátor, který vybere příslušnou spinovou složku.

Podobně jako v případě uzavřených slupek nyní zavedeme číselvá- ní elektronů se spinem α od 1 do p a se spinem β od 1 do q . Původní výraz pro celkovou energii

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij})$$

přepíšeme do tvaru odpovídajícímu novému označení a použití ato- mových jednotek

$$E = \sum_{i=1}^{p+q} H_{ii} + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{p+q} \sum_{j=1}^{p+q} J_{ij} - \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q K_{ij}^\beta \right). \quad (18.2)$$

Zde se do coulombovského integrálu dosazují funkce ψ_i^α resp. ψ_i^β v závislosti na spinu elektronu

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

a výměnné integrály jsou rovny

$$K_{ij}^\alpha = \iint \psi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \psi_j^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$K_{ij}^\beta = \iint \psi_i^{\beta*}(\mathbf{r}_1) \psi_j^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\beta(\mathbf{r}_1) \psi_i^{\beta*}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Analogickým způsobem přepíšeme Hartreeho-Fockovy rovnice (14.9) do tvaru platném pro spin α

$$H^{\text{core}}(\mathbf{r}_1) \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_j^p \int \frac{|\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\ + \sum_j^q \int \frac{|\psi_j^\beta(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) -$$

$$- \sum_j^p \int \frac{\psi_j^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1). \quad (18.3)$$

Index p resp. q u sumací označuje sčítání přes elektrony s odpovídá- jícím spinem. Záměnou $\alpha \leftrightarrow \beta$ a $p \leftrightarrow q$ dostaneme i obdobné rovnice pro elektrony se spinem β .

Původní výraz pro jednoelektronovou energii**

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij})$$

přejde na vztahy

$$\epsilon_i^\alpha = H_{ii}^\alpha + \sum_j^p J_{ij} + \sum_j^q J_{ij} - \sum_j^p K_{ij}^\alpha,$$

$$\epsilon_i^\beta = H_{ii}^\beta + \sum_j^q J_{ij} + \sum_j^p J_{ij} - \sum_j^q K_{ij}^\beta.$$

Konečně, z výrazu pro celkovou energii

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_{ii})$$

dostaneme

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i^\alpha + H_{ii}^\alpha) + \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i^\beta + H_{ii}^\beta).$$

Smysl použitých označení je zřejmý.

Kapitola 19

Roothanovy rovnice pro otevřené slupky

Nyní vyjdeme z výsledků předchozí kapitoly, do kterých dosadíme LCAO rozvoje

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \phi_{\mu}$$

a

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \phi_{\mu}.$$

Nejdříve přepíšeme vztah pro celkovou energii (18.2). Použijeme-li rozvoje

$$J_{ij} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma),$$

$$K_{ij}^\alpha = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\lambda j}^{\alpha*} c_{\nu i}^\alpha c_{\sigma j}^\alpha (\mu\sigma|\lambda\nu),$$

$$K_{ij}^\beta = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i}^{\beta*} c_{\lambda j}^{\beta*} c_{\nu i}^\beta c_{\sigma j}^\beta (\mu\sigma|\lambda\nu),$$

a zavedeme-li matice hustoty pro spin α , spin β a celkový spin

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i^p c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^\alpha$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_i^q c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^{\beta},$$

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta},$$

dostaneme pro celkovou energii vztah

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma}^{\alpha} P_{\lambda\nu}^{\alpha} - P_{\mu\sigma}^{\beta} P_{\lambda\nu}^{\beta})(\mu\nu|\lambda\sigma).$$

Analogickým způsobem lze odvodit z Hartreeho-Fockových rovnic (18.3) Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \epsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\alpha} = 0,$$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \epsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\beta} = 0,$$

kde

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\lambda\nu)],$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\lambda\nu)].$$

Vidíme, že Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky mají tvar dvou navzájem spřážených zobecněných vlastních problémů pro spin α a β . Tyto rovnice se obvykle řeší iterací metodou podobně jako v případě uzavřených slupek. Je-li $p = q$, výše uvedené vztahy přecházejí na vztahy odvozené pro uzavřené slupky.

Literatura

1. Pople J.A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
2. Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys. 32(1960), 179.

Kapitola 20

Slaterova-Condonoa pravidla

Slaterova-Condonoa pravidla [1] (v anglické literatuře též Condonoa-Slaterova pravidla [2]) jsou vzorce, udávající maticové elementy jedno- a dvoučásticových operátorů mezi dvěma obecně různými Slaterovými determinanty. Odvození se stejným způsobem, jaký jsme použili při odvození maticových elementů hamiltoniánu v případě Hartreeho-Fockových rovnic. Jediný rozdíl je v tom, že místo stejných Slaterových determinantů se předpokládají dva různé determinanty (viz též [3]).

Předpokládáme dva různé Slaterovy determinanty

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_N(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(N) & u_2(N) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix}$$

$$D' = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u'_1(1) & u'_2(1) & \dots & u'_N(1) \\ u'_1(2) & u'_2(2) & \dots & u'_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u'_1(N) & u'_2(N) & \dots & u'_N(N) \end{vmatrix}$$

kde $u_i(j)$ a $u'_i(j)$ jsou spinorbitály, tj. součiny prostorových a spinových částí vlnových funkcí. Tyto spinorbitály se vztahují k j -tému elektronu. Předpokládáme ortonormalitu všech spinorbitálů

$$\langle u_i(1)|u_j(1) \rangle = \delta_{ij},$$

kde skalární součin zahrnuje jak integraci přes prostorové proměnné tak skalární součin spinových funkcí. Podobně, δ_{ij} je součin dvou Kroneckerových δ funkcí, z nichž jedna se vztahuje na prostorovou část a druhá na spinovou část vlnových funkcí.

Předpokládáme, že determinanty D a D' jsou uspořádány tak, že souhlasí tolik jejich sloupců (odleva), kolik je možné. Jinak provedeme potřebné záměny sloupců.

Jednoelektronový operátor předpokládáme ve tvaru

$$f = \sum_{i=1}^N f_i.$$

Podobně, dvouelektronový operátor bereme ve tvaru

$$g = \sum_{i < j}^N g_{ij}.$$

Maticové elementy těchto operátorů jsou rovny (Slaterova-Condronova pravidla)

D a D' se liší	$\langle D' f D \rangle$
žádný spinorbital	$\sum_{i=1}^N \langle u_i(1) f_1 u_i(1) \rangle$
jeden spinorbital	$\langle u'_N(1) f_1 u_N(1) \rangle$
$u'_N \neq u_N$	0
dva a více spinorbitálů	0

a

D a D' se liší	$\langle D' g D \rangle$
žádný spinorbital	$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j(>i)}^N [\langle u_i(1)u_j(2) g_{12} u_i(1)u_j(2) \rangle - \langle u_i(1)u_j(2) g_{12} u_j(1)u_i(2) \rangle]$
jeden spinorbital	$\sum_{j=1}^{N-1} [\langle u'_N(1)u_j(2) g_{12} u_N(1)u_j(2) \rangle - \langle u'_N(1)u_j(2) g_{12} u_j(1)u_N(2) \rangle]$
$u'_N \neq u_N$	$\langle u'_N(1)u'_N(2) g_{12} u_N(1)u_N(2) \rangle$
dva spinorbitály	$\langle u'_N(1)u'_N(2) g_{12} u_N(1)u_N(2) \rangle$
$u'_N \neq u_N$	$-\langle u'_N(1)u'_N(2) g_{12} u_N(1)u_N(2) \rangle$
$u'_{N-1} \neq u_{N-1}$	
tři nebo více spinorbitálů	0

Předpokládejme, že D je Slaterův determinant pro základní stav v Hartreeho-Fockové metodě. Dále předpokládejme, že D' odpovídá monoexcitované elektronové konfiguraci, kterou získáme tak, že původně obsazený spinorbital u_N v D nahradíme neobsazeným (virtuálním) spinorbitálem u'_N získaným z výpočtu základního stavu. Potom podle Slaterových pravidel pro $H = f + g$ dostaneme

$$\begin{aligned} \langle D'|H|D \rangle = & \langle u'_N(1)|f_1|u_N(1) \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{N-1} [\langle u'_N(1)u_j(2)|g_{12}|u_N(1)u_j(2) \rangle - \\ & - \langle u'_N(1)u_j(2)|g_{12}|u_j(1)u_N(2) \rangle]. \end{aligned}$$

Tento vztah však můžeme přepsat s pomocí Fockova operátoru F a vlastností Hartreeho-Fockových rovnic

$$\langle D'|H|D \rangle = \langle u'_N|F|u_N \rangle = \epsilon_i \langle u'_N|u_N \rangle = 0.$$

Vidíme tedy, že maticové elementy hamiltoniánu mezi základním stavem a všemi monoexcitovanými konfiguracemi jsou rovny nule (tzv. *Brillouinova věta*).

Literatura

1. Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983.
2. Levine I.N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.
3. Parr R.G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York 1963, s. 23-27.

Kapitola 21

Semiempirické metody

21.1 Úvod

Jak už jsme se zmínili v úvodu, rozeznáváme metody

- ab initio neboli z prvních principů,
- semiempirické a
- empirické.

Mezi ab initio metody řadíme metody, kdy řešíme Schrödingerovu rovnici přímo, bez větších přiblížení či využití experimentálních údajů. Řadíme sem zejména Hartreeho-Fockovy rovnice, Roothaanovy rovnice a metody dokonalejší, jako např. metodu konfigurační interakce.

Je zřejmé, že přes dosažený pokrok ve výpočetní technice je mnoho problémů, které nelze ab initio metodami řešit. Doba diagonalizace matricového vlastního problému roste přibližně s třetí mocninou řádu tohoto problému. Ještě horší je situace u dvouelektronových integrálů, jejichž počet roste se čtvrtou mocninou počtu funkcí báze N v LCAO rozvoji. Uvážíme-li symetrii těchto integrálů

$$(\mu\mu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda),$$

je jejich počet roven

$$\binom{\binom{N}{2}}{2},$$

tj. zhruba $N^4/8$. Pro $N > 1000$ je problémem tyto integrály vypočítat i uschovat. Přestože v tomto směru byly vyvinuty sofistikované algoritmy, doba výpočtu je pro velké molekuly nepřijatelná.

Pro velké molekuly proto nezbyvá, než se obrátit ke zjednodušeným verzím ab initio metod, tzv. *semiempirickým metodám*. Hlavní ideou při jejich zavádění je jednak snížit počet atomových orbitalů (např. tím, že uvažujeme pouze valenční bázi) a jednak zanedbat některé dvouelektronové integrály, které mají malou hodnotu. Zde se nabízí zanedbat např. třicentrové a čtyřicentrové integrály, které mají obvykle menší hodnoty než integrály jednocentrové a dvoucentrové.

Ještě jednodušší empirické metody, které s původními ab initio metodami souvisí jen vzdáleně (např. Hückelova metoda), se dnes používají jen málo.

Při zavádění semiempirických metod a při provádění přiblížení ve fyzice vůbec provedené aproximace nesmí narušit některé základní fyzikální požadavky. Například, provedené aproximace nesmí narušit symetrii úlohy, zejména prostorovou symetrii molekuly. Dále, fyzikální výsledky nesmí záviset na orientaci souřadného systému, jak by se mohlo snadno stát při mechanickém zanedbávání malých vícecentrových dvouelektronových integrálů. Tyto požadavky vedou k tomu, že prováděná přiblížení nemohou být zcela libovolná. Obecně je obtížné dosáhnout u semiempirických metod stejné úrovně invariance fyzikálních výsledků vzhledem k různým transformacím báze jako u ab initio metod. Proto se rozeznávají semiempirické metody invariantní vůči libovolným transformacím LCAO báze, metody invariantní vůči libovolným transformacím na jednotlivých atomech, metody invariantní vůči přechodu k hybridním bázím a konečně metody spojené s určitou konkrétní volbou báze.

21.2 Metoda CNDO

Název metody CNDO je zkratkou anglického názvu complete neglect of differential overlap neboli úplně zanedbání diferenciálního překryvu. V této metodě se všechny integrály obsahující součiny typu $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ (tzv. *diferenciální překryvy*) aproximují nebo zanedbávají. Používá se valenční báze tvořená Slaterovými funkcemi [1]-[2].

V této metodě předpokládáme jednotkovou překryvovou matici v Roothaanových rovnicích

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (21.1)$$

a zanedbatelnost většiny dvouelektronových integrálů

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda).$$

Pokud by však na pravé straně této rovnice zůstal maticový element $(\mu\mu|\lambda\lambda)$, narušila by se invariantnost výsledků vůči lokálním transformacím souřadnic na atomech. Proto zavedeme integrál γ_{AB} závisující jen na charakteru atomů A a B

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}, \mu \in A, \lambda \in B.$$

Fockova matice F pro uzavřené slupky tedy nabývá tvaru

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_B P_{BB}\gamma_{AB} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{AA}, \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B, A \neq B.$$

Symbol P_{BB} zde označuje veličinu, kterou lze interpretovat jako počet valenčních elektronů na atomu B

$$P_{BB} = \sum_{\lambda \in B} P_{\lambda\lambda}.$$

Nyní je třeba udělat analogické aproximace pro maticové elementy $H_{\mu\nu}$ operátoru

$$H^{\text{corr}} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B V_B,$$

kde

$$V_B = Z_B/r_B.$$

Zřejmě platí

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\mu), \mu \in A,$$

kde

$$U_{\mu\mu} = (\mu| -\frac{1}{2}\Delta - V_A|\mu)$$

je veličina charakteristická pro jednotlivé atomy. Pro nediagonální elementy platí podobné vztahy

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\nu), \mu, \nu \in A,$$

kde v $U_{\mu\nu}$ je opět použita lokální část H^{core} vztahující se k atomu A . Je-li báze typu s, p, d, \dots , platí díky symetrii $U_{\mu\nu} = 0$.

Maticové elementy $(\mu|V_B|\nu)$ budeme počítat přibližným způsobem konzistentním s výpočtem dvouelektronových integrálů. Díky předpokladu o nulovosti integrálů obsahujících diferenciální překryv $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ předpokládáme

$$(\mu|V_B|\nu) = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

Podmínka invariance vůči lokálním transformacím souřadnic pak vede k předpokladu

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB}, \mu \in A,$$

kde V_{AB} je střední interakce libovolného valenčního elektronu na atomu A s jádrem B . Výsledkem těchto aproximací je

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB}, \mu \in A,$$

$$H_{\mu\nu} = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

Zbývající maticové elementy $H_{\mu\nu}$, $\mu \in A, \nu \in B, A \neq B$ vypočítáme následujícím způsobem. $H_{\mu\nu}$ si zapíšeme ve tvaru

$$H_{\mu\nu} = (\mu| -\frac{1}{2}\Delta - V_A - V_B|\nu) - \sum_{C(\neq A,B)} (\mu|V_C|\nu).$$

Třicentrové integrály v sumaci přes třetí atomy C zanedbáme v analo-
gii se zanedbáváním třicentrových dvouelektronových integrálů. Maticový element $H_{\mu\nu}$ pak závisí jen na A, B . Tento tzv. *rezonanční integrál* se v metodě CNDO bere úměrný překryvu příslušných atomových orbitalů

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu},$$

kde β_{AB}^0 závisí pouze na charakteru atomů A a B .¹ Tento předpoklad splňuje podmínky invariance vůči lokálním transformacím souřadných systémů.

Výsledkem jsou následující rovnice pro výpočet matice F pro uza-
věné slupky

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}), \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B.$$

Poslední výraz platí i pro $A = B$. Odpovídající celková energie je rovna

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B / R_{AB}.$$

V rámci metody CNDO lze celkovou energii napsat jako součet jedno-
a dvouatomových příspěvků

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB},$$

kde jednotlivé členy E_A a E_{AB} nebudeme vypisovat. U metod složi-
tějších takový rozklad není možný.

¹ Zde se, na rozdíl od matice S v Roothanových rovnicích nepředpokládá plat-
nost rovnice (21.1).

Pro otevřené slupky dostáváme analogicky

$$\psi_i^\alpha = \sum_\mu c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu,$$

$$\psi_i^\beta = \sum_\mu c_{\mu i}^\beta \phi_\mu,$$

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^\alpha,$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^\beta.$$

Celková matice hustoty a spinová matice hustoty jsou rovny

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta,$$

$$\rho_{\mu\nu}^{\text{spin}} = P_{\mu\nu}^\alpha - P_{\mu\nu}^\beta.$$

Fockova matice pro spin α je rovna

$$F_{\mu\mu}^\alpha = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - P_{\mu\mu}^\alpha) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}),$$

$$F_{\mu\nu}^\alpha = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^\alpha \gamma_{AA}, \mu \neq \nu.$$

Výraz pro $F_{\mu\nu}^\beta$ je analogický. Celková energie je rovna

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu}^\alpha (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\alpha) + P_{\mu\nu}^\beta (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\beta)] + \sum_{A < B} Z_A Z_B / R_{AB}.$$

Také tento výraz lze napsat jako součet jedno- a dvouatomových příspěvků.

K provedení výpočtu metodou CNDO je třeba zadat hodnoty veličin $S_{\mu\nu}$, $U_{\mu\mu}$, γ_{AB} , V_{AB} a β_{AB}^0 . Podle toho, jak určíme tyto veličiny, rozeznáváme různé *parametrizace* této metody. Označení parametrizace se u semiempirických metod uvádí za názvem metody, např. CNDO/2. Parametrizaci semiempirických metod je celá řada, uvedeme zde stručně jen metodu CNDO/2. Ostatní verze jako např.

CNDO/BW (Boyd-Whitehead), CNDO/S (spektroskopická verze) aj. lze nalézt v literatuře [2-6].

Překryvové integrály $S_{\mu\nu}$ lze pro Slaterovy funkce vypočítat analyticky. Maticové elementy $U_{\mu\mu}$ se určují z experimentálních hodnot atomárních ionizačních potenciálů I_μ a afinit A_μ

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA}.$$

Integrály γ_{AB} se počítají numericky s pomocí s funkcí umístěných na atomech A a B

$$\gamma_{AB} = \int s_A^2(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} s_B^2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Veličiny V_{AB} se určují podle přibližného vztahu

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB},$$

ve kterém je původně bodový náboj jádra B nahrazen rozdělením náboje $s_B^2(\mathbf{r}_2)$. Konečně, β_{AB}^0 se počítají ze vztahu

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0),$$

kde atomární konstanty β_A^0 jsou dány tabulkou.

Díky zanedbání jednocentrových výměnných integrálů ($\mu\nu|\mu\nu$) metoda CNDO nepopisuje správně singlet-tripletní štěpení v elektronových spektrech. Z tétož důvodu nelze použít metodu CNDO ani k výpočtu spinové hustoty.

Přesnost metody CNDO/2 není velká. Chyby v určení délek vazeb se pohybují v 0,01 nm, chyby vazbových energií a ionizačních potenciálů jsou až 100 %. Jiné parametrizace dosahují lepších výsledků. Například, délky vazeb u metody CNDO/BW vycházejí s přesností cca 0,001 nm. Chyby vlnových délek při výpočtu optických přechodů metodou CNDO/S s následnou konfigurační interakcí jsou řádově jednotky nm.

Literatura

1. Pople J.A., G.A. Segal, J. Chem. Phys. 44(1966), 3289.
2. Pople J.A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
3. Sadlej J., Semiempirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.
4. Gubanov V.A., V.P. Zukov, A.O. Litinskij, Poluempirickáje metody molekularnyh orbitalej v kvantovoj chemii, Nauka, Moskva 1976.
5. Zogolev D.A., V.B. Volkov, Metody, algoritmy i programmy dlja kvantovo-chimických rascetov molekul, Naukova Dumka, Kiev 1976.
6. Levine I.N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.

21.3 Metoda INDO

Název INDO je odvozen z anglického intermediate neglect of differential overlap neboli střední zanedbání diferenciálního překryvu [1]-[4]. Tato metoda je přesnější než metoda CNDO. V metodě INDO se, na rozdíl od metody CNDO, berou přesně jednocentrové dvouelektronové integrály. Ostatní aproximace jsou podobné jako u metody CNDO [1]-[4].

Přesné uvažování jednocentrových dvouelektronových integrálů

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\lambda\sigma), \mu, \nu, \lambda, \sigma \in A,$$

vede na následující rovnice pro otevřené sloupky

$$F_{\mu,\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda,\sigma \in A} [P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma)] +$$

$$+ \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}, \mu \in A,$$

$$F_{\mu,\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma \in A} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)], \mu \neq \nu, \mu, \nu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}\gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B, A \neq B.$$

Pokud se používá báze $s, p, d \dots$, je díky symetrii mnoho jednocentrových dvouelektronových integrálů rovno nule. V těchto rovnicích pak zůstanou pouze integrály typu $(\mu\mu|\mu\mu)$, $(\mu\mu|\nu\nu)$ a $(\mu\nu|\mu\nu)$, $\mu \neq \nu$.

Metoda INDO a jí příbuzné metody poskytují lepší výsledky než metoda CNDO.

Literatura

1. Pople J.A., D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47 (1967), 2026.
2. Pople J. A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
3. Dixon R.N., Mol. Phys. 12(1967), 83.
4. Sadlej J., Semiempirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.

21.4 Metoda NDDO

Název NDDO je odvozen od anglického neglect of diatomic differential overlap, což znamená, že jsou zanedbávány všechny integrály, v nichž se vyskytují součiny typu $\phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})$, kde atomové orbitály ϕ_{μ} a ϕ_{ν} jsou lokalizovány na různých atomech. Ostatní dvouelektronové integrály se počítají přesně.

Výsledkem jsou podobné rovnice jako u metod předcházejících. Například, pro uzavřené sloupky dostaneme

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{B} \sum_{\lambda,\sigma \in B} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma \in A} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma|\nu\lambda), \mu, \nu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma \in A} \sum_{\lambda \in B} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma|\nu\lambda), \mu \in A, \nu \in B, A \neq B.$$

Metoda NDDO, díky přesnému započtení všech jedno- a části dvoucentrových integrálů, dává ve srovnání s předchozími semiempirickými metodami dosti spolehlivé výsledky.

Literatura

1. Pople J.A., D.P. Santry, G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43(1965), S129.
2. Pople J.A., D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
3. Sadlej J., Semiempirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.

21.5 Metoda RCNDO

Pro popis procesů, při nichž dochází k excitacím na vyšší elektro-nové hladiny, obzvláště pro tzv. *Rydbergovy přechody*, kdy dochází k excitacím na hladiny jejichž energie je blízká ionizační energii, je třeba rozšířit bázi používaných AO. Například, pro atom vodíku je třeba použít bázi $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Pro atomy z druhého řádku Mendělejevovy tabulky je třeba použít valenční funkce $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$ apod. Příslušně je třeba také modelkovat výpočet dalších veličin [1]. Například, γ integrály a V_{AB} musí záviset kromě na A, B také na hlavním kvantovém čísle odpovídajících orbitálů. Pokud se počítají excitované stavy, je po vyřešení Roothaanových rovnic třeba provést ještě výpočet metodou konfigurační interakce. Označení RCNDO pak znamená CNDO pro Rydbergovy přechody.

Analogický postup se používá i u jiných metod, např. metody RINDO [2].

Literatura

1. Salahub D.R., C. Sandorfy, Theor. Chim. Acta 20(1971), 227.
2. Haque W., J. Chem. Phys. 67(1977), 3629.
3. Sadlej J., Semi-empirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.

21.6 Metoda MINDO

Původní parametrizace metody INDO měla určité nedostatky. Dokonalejší modifikované parametrizace metody INDO (angl. modified INDO, MINDO), byly navrženy v pracích [1] (metoda MINDO/2) a [2]-[3] (metoda MINDO/3). První verze této metody MINDO/1 [4] selhává při výpočtu délek vazeb a silových konstant a má dnes jen historický význam.

Úspěch metod MINDO je spojen s tím, že empirické parametry byly nalezeny důslednou numerickou optimalizací [5]. Hlavní odchylky metod MINDO od INDO lze shrnout následujícím způsobem.

- Exponenty valenčních Slaterových funkcí byly v případě MINDO/3 metody považovány za parametry metody a vypočteny numericky. Exponenty u s - a p -funkcí jsou v případě MINDO/3 různé.
- Tři atomové parametry byly u MINDO/3 nahrazeny šesti jedno-centrovými dvouelektronovými integrály.
- Ve všech verzích metody MINDO se dvoucentrové integrály počítají podle přibližného vzorce (v atomových jednotkách)

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{[R_{AB}^2 + \frac{1}{4}(\gamma_{AA}^{-1} + \gamma_{BB}^{-1})^2]^{1/2}}$$

- Rezonanční integrály β_{AB} se počítají podle nové přibližné empirické formule.

- Je modifikován výpočet repulzní coulombovské energie jader. Místo $Z_A Z_B / R_{AB}$ je použit vztah

$$Z_A Z_B [\gamma_{AB} + (R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) \exp(-\alpha_{AB} R_{AB})],$$

kde α_{AB} je empirický parametr.

Přesnost metody MINDO/3 je poměrně dobrá. Vazbové energie jsou počítány s přesností asi 6 kcal/mol ve srovnání s chemickou přesností cca 1 kcal/mol. Délky vazeb dosahují přesnosti 0,001 nm.

Literatura

1. Dewar M.J.S., E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 82(1970), 590.
2. Bingham R.C., M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 97(1975), 1285.
3. Bingham R.C., M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 97(1975), 1302, 1307; Dewar M.J.S., D.H. Lo, C.A. Ramsden, J. Amer. Chem. Soc. 97(1975), 1311.
4. Baird N.C., M.J.S. Dewar, J. Chem. Phys. 50(1969), 1262, 1275.
5. Sadlej J., Semiempirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.

21.7 Metoda MNDO

Původní parametrizace metody NDDO [1]-[2], ve které nebyly všechny parametry zvoleny optimálně, byla v pracích [3]-[4] nahrazena novou parametrizací. Výsledná metoda je označována jako MNDO. Parametrizace metody MNDO je obtížnější než parametrizace metody MINDO/3 díky většímu počtu parametrů.

Parametrizace metody MNDO může být stručně popsána takto [5].

- Báze skládající se ze Slaterových atomových orbitalů je volena podobně jako u MINDO/3.
- Parametry $U_{\mu\mu}$ se počítají stejně jako u MINDO/3.
- Jednocentrové dvouelektronové integrály se počítají stejným způsobem jako $U_{\mu\mu}$.
- Dvoucentrové dvouelektronové integrály se určují s pomocí multipólových rozvoji, v nichž jsou obsaženy další parametry metody.

- Dvoucentrové rezonanční integrály se určují podle vzorce

$$\beta_{\mu A \nu B} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu}^A + \beta_{\nu}^B) S_{\mu\nu},$$

v němž je závislost jak na typu atomů, tak na typu orbitalů. β_{μ}^A jsou empirické parametry.

- Pro coulombovskou interakci jader se používá podobný vztah jako u metody MINDO/3.
- Modifikován je i vztah pro maticové elementy operátoru Z_B/r_B , který nyní rovněž závisí na typu orbitalů.

Přestože doba výpočtu metodou MNDO je jen asi o 20% delší než v případě metody MINDO/3, dává metoda MNDO výrazně lepší výsledky. Průměrná chyba vazebných energií je 9 kcal/mol, vazbových úhlů 3°, délek vazeb 0,0025 nm, dipólových momentů 0,35 D a ionizačních potenciálů 0,5 eV [6].

Literatura

1. Sustman R., J.E. Williams, M.J. Dewar, L.C. Allen, P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91(1969), 5350.
2. Davidson R.B., W.L. Jorgensen, L.C. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 92(1970), 749.

3. Dewar M.J.S., W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. 99(1977), 4899; Dewar M.J.S., W. Thiel, Theor. Chim. Acta 46(1977), 89.
4. Dewar M.J.S., W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. 99(1977), 4907.
5. Sadlej J., Semiempirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.
6. Nanda D.N., K. Jug, Theor. Chim. Acta 57(1980), 95.

21.8 Metoda PPP

Historicky nejstarší metoda PPP (podle autorů Pople-Parriser-Parr) [1] je podobně jako Hückelova metoda založena na π -elektronové aproximaci, což omezuje obor její použitelnosti. Nicméně, po řadu let to byla jediná praktická a účinná kvantově-chemická metoda. Použití metody PPP na výpočty elektronové struktury a spekter konjugovaných a aromatických systémů se ukázalo být velmi plodné a užitečné [1]. Dlouholeté zkušenosti s metodou PPP přispěly k rozvoji výše popsaných dokonalejších metod. Je pozoruhodné, že pokud jde o výpočet π -elektronových přechodů, tyto metody často nedosahují přesnosti metody PPP.

Předpoklady metody PPP jsou podobné jako v případě CNDO metody, jsou však aplikovány na bázi skládající se z $2p_z$ funkcí. Aniž bychom zacházeli do detailů, napíšeme výsledné rovnice pro maticové elementy matice F

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \sum_{\rho(\neq\mu)} (P_{\rho\rho} - Z_A) \gamma_{\mu\rho},$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}, \mu \neq \nu.$$

Po vyřešení Roothaanových rovnic se provádí metoda konfigurací interakce (CI). Výběr parametrů metody je popsán například v [2].

Literatura

1. Parr R.G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York 1963.
2. Murrell J.N., A.J. Harget, Semi-empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory, Wiley-Interscience, London 1972.

21.9 Další semiempirické metody

Kromě uvedených semiempirických metod existuje řada jejich variant a parametrizací. Zde stručně uvedeme některé z nich.

Metoda PRDDO (angl. partial retention of diatomic differential overlap) [1] je semiempirická metoda pracující s minimální bází. Tato metoda uvažuje všechny elektrony, ale zanedbává některé integrály a jiné aproximuje. Zanedbává se méně integrálů než v NDDO. Podobně jako v CNDO a INDO, některé integrály se berou jako parametry, které se určují tak, aby byly co nejlépe reprodukovány ab initio výsledky pro malé molekuly. Metoda PRDDO je mnohem přesnější než CNDO a INDO a dává výsledky velmi blízké ab initio STO-3G výpočtům [2].

Metoda AM1 (Austin model 1) [3] je vylepšená verze metody MNDO, parametrizovaná pro H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg a Zn. Metoda MNDO nepopisuje správně mezimolekulární vodíkové vazby. Metoda AM1 částečně napravuje tento nedostatek.

Metoda MNDO-PM3 (někdy též jen PM3) je třetí parametrizace metody MNDO (první je MNDO, druhá je AM1). Tato parametrizace podstatně redukuje chyby MNDO a AM1 při počítání vazbových energií [4]. Je parametrizována pro H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd a Hg.

Metody MINDO/3, MNDO, AM1 a PM3 jsou obsaženy v počítačovém programu MOPAC. Metody MINDO/3, MNDO a AM1 jsou v programu AMPAC [5].

Metoda SINDO/1 (angl. symmetry orthogonalized INDO) je metoda založená na INDO aproximaci [6]. Tato metoda využívá symetricky ortogonalizované atomové orbitály a používá pseudopotenciály

k vyloučení vnitřních elektronů. Přesnost této metody je analogická metodě MNDO.

Metoda PCILIO (angl. perturbative configuration interaction using localized orbitals) nehledá, na rozdíl od předcházejících metod, molekulové orbitály. Místo toho vybírá určitou množinu lokalizovaných orbitalů a s pomocí poruchové teorie počítá celkovou energii z metody konfigurační interakce (CI). Použité aproximace jsou na úrovni metody CNDO. Tato metoda, která je mnohem rychlejší než CNDO a má přitom srovnatelnou přesnost, byla používána ke studiu konformací biologických molekul [7].

Literatura

1. Halgren T.A., W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 58(1973), 1569; Marynick D.S., W.N. Lipscomb, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 79(1982), 1341.
2. Halgren T.A. et al., J. Am. Chem. Soc. 100(1978), 6595.
3. Dewar M.J.S., E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107(1985), 3902; Dewar M.J.S., E.G. Zoebisch, Theochem 49(1988), 1.
4. Stewart J.J.P., J. Comput. Chem. 10(1989), 209, 221; 11(1990), 543.
5. Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, Indiana 47401, USA.
6. Nanda D.N., K. Jug, Theor. Chim. Acta 57(1980), 95; 57(1980) 107, 131; Jug K., R. Iffert, J. Schulz, Int. J. Quant. Chem. 32(1987), 265.
7. Levine I.A., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1991.

Kapitola 22

Zobecněná Hückelova metoda

Zobecněná Hückelova metoda (angl. extended Hückel theory, EHT) svým charakterem připomíná spíše Hückelovu metodu než semiempirické metody. Radíme ji proto mezi metody empirické.

V metodě EHT se používá valenční báze ve tvaru Slaterových funkcí. Na rozdíl od Hückelovy metody a semiempirických metod se však nepředpokládá ortogonalita funkcí báze na různých atomech. Řeší se tedy vlastní problém typu

$$Hc = \epsilon Sc,$$

kde ϵ označuje jednoelektronovou energii a c je sloupcový vektor udávající koeficienty rozvoje jednoelektronové vlnové funkce v bázi valenčních funkcí. Maticové elementy $H_{\mu\nu}$ se počítají podle následujícího empirického návodu [1]

$$H_{\mu\mu} = -I_{\mu},$$

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}K(I_{\mu} + I_{\nu})S_{\mu\nu}, \mu \neq \nu.$$

Volba $H_{\mu\mu} = -I_{\mu}$ souhlasí pro izolované atomy s Koopmansovým teorémem. Konstanta K v poslední, tzv. Wolfsbergově-Helmholtzově

formuli se bere obvykle rovna 1,75. Ionizační potenciály v této formuli popisují přibližně zvětšování absolutní hodnoty $H_{\mu\nu}$ s rostoucími I_{μ} , I_{ν} . Vliv různých atomů je přitom popsán aritmetickým průměrem ionizačních potenciálů. Někdy se místo aritmetického průměru bere geometrický průměr ionizačních potenciálů (formule Ballhausena-Grayova). Přítomnost překryvového integrálu je v souladu s pravidlem maximálního překryvu a zajišťuje správné transformační vlastnosti $H_{\mu\nu}$ při unitárních transformačních báze atomových orbitalů. Výše uvedené rovnice lze rovněž odvodit z Roothaanových rovnic [2], ovšem za cenu celé řady postupných aproximací ukazujících, že souvislost s metodami ab initio nebo semiempirickými metodami je zde jen velmi malá. Díky zanedbávání dvouelektronových integrálů se celková energie počítá podle stejného vzorce jako v případě Hückelovy metody

$$E = \sum_i g_i \epsilon_i,$$

kde g_i je obsazovací číslo hladiny ϵ_i .

Existuje rovněž poněkud dokonalejší zobecněná verze metody EHT označovaná jako IEHT (angl. iterative EHT). V této metodě se předpokládá, že ionizační potenciály závisí na celkovém počtu elektronů na atomech, které tvoří uvažovanou molekulu. Polynom druhého stupně popisující tuto závislost se určuje z atomárních ionizačních potenciálů. Vzhledem k tomu, že tyto náboje se počítají z koeficientů $C_{\mu i}$, dostane se tímto způsobem selfkonsistentní úloha přibližující se semiempirickým metodám. Toto schéma je důležité zejména v případech tranzitivních kovů.

Na rozdíl od metody HMO se EHT dá použít k hledání geometrie molekuly odpovídající minimu celkové energie. Výsledky metody EHT jsou podstatně horší než při použití metody CNDO. Například, chyby v určení rovnovážných vzdáleností mohou být řádu 0,01 nm. Vazbové úhly určené metodou EHT jsou dosti spolehlivé s výjimkou vysoce polárních vazeb (H_2O , Li_2O , $LiOH$, FOH) [3]. Nicméně, je pozoruhodné, že i takto jednoduchá metoda je v převážné většině případů schopna dát kvalitativně správné informace. V dnešní době má metoda EHT spíše jen historický význam.

Literatura

1. Ballhausen C.J., H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York 1963; Dewar M.J.S., *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
2. Blyholder G., C.A. Coulson, *Theor. Chim. Acta* 10(1968), 316.
3. Allen L.C., J.D. Russell, *J. Chem. Phys.* 46(1967), 1029; Peyerimhoff S.D., R.J. Buenker, L.C. Allen, *J. Chem. Phys.* 45(1966), 734.
4. Gubanov V.A., V.P. Zukov, A.O. Litinskij, *Poluempiriceskije metody molekularnykh orbitalaj v kvantovoj chimii*, Nauka, Moskva 1976.
5. Zogolev D.A., V.B. Volkov, *Metody, algoritmy i programy dlja kvantovochimiceskich raschetov molekul*, Naukova dumka, Kiev 1976.

Kapitola 23

Celková energie molekul

23.1 Referenční stavy

Energii molekul a atomů lze vyjádřit vzhledem k různým referenčním stavům.

Historicky nejstarší způsob, používaný v termodynamice, je nejméně přesně definovaný. Referenčním stavem je stav vyskytující se v přírodě za určitých normálních podmínek, například při pokojové teplotě 20°C a atmosférickém tlaku 760 torrů. Energie se pak vyjadřuje vzhledem k tomuto stavu. Například, referenčním stavem je plyn molekul H_2 za uvedených podmínek.

V chemii se za referenční energii obvykle bere energie izolovaných atomů. Disociační energie molekuly se pak vyjadřuje vzhledem k tomuto stavu. Například, referenčním stavem s nulovou energií pro molekulu vodíku jsou dva neinteragující atomy vodíku.

V kvantové mechanice za referenční stav s nulovou energií bereme stav odpovídající neinteragujícím elementárním částicím, kdy je interakční potenciál v mnohačásticové Schrödingerově rovnici roven nule. To vede k tomu, že ve výrazu pro energii molekuly jsou zahrnuty i relativně velké interakční energie vnitřních elektronů atomů s jádry, jejichž příspěvek k chemické vazbě mezi atomy je zanedbatelný. Důsledkem tohoto postupu je to, že při porovnávání energie izolovaných atomů a molekuly odečítáme dvě velmi blízká velká čísla

a musíme proto počítat celkové energie s vysokou relativní přesností řádu 10^{-7} a vyšší. Referenčním stavem s nulovou energií pro molekuly jsou navzájem neinteragující protony a elektrony.

Literatura

1. Csizmadia I.G., Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam 1976.

23.2 Složky celkové energie

Celková energie atomu je z experimentálního hlediska dána součtem příslušných ionizačních potenciálů. Například, pro atom Li je celková energie atomu rovna (v jednotkách Hartree)

$$E = -\sum_{i=1}^3 I_i = -7,4788.$$

Celkovou elektronovou energii molekuly lze experimentálně určit ze vztahu

$$E = E_{at} - (E_{at} - E_{vib} - E) - E_{vib} = E_{at} - E_d - E_{vib},$$

kde E_{at} je součet celkových energií atomů, $E_d = E_{at} - E_{vib} - E$ je disociační energie molekuly a E_{vib} je energie nulových kmitů. E_d lze experimentálně určit z reakčních tepel a E_{vib} z frekvencí nulových kmitů ($E_{vib} = 1/2 \sum_i h\nu_i$, kde se sčítá přes stupně volnosti molekuly).

O velikosti jednotlivých složek celkové energie se můžeme přesvědčit na příkladu metanu CH_4 , kde $E = -40,524$, $E_{at} = -39,856$, $E_d = 0,625$ a $E_{vib} = 0,043$. Pro čpavek NH_3 platí analogicky $E = -56,578$, $E_{at} = -56,098$, $E_d = 0,447$, $E_{vib} = 0,033$. Pro molekuly obsahující atomy s vyššími atomovými čísly Z je E_d vzhledem k E relativně mnohem menší.

Chemicky zajímavé procesy se tedy odehrávají na poměrně velmi úzkém intervalu celkových energií získaných řešením příslušné Schrödingerovy rovnice.

Z teoretického hlediska lze celkovou elektronovou energii v Bornov-Oppenheimerově aproximaci rozložit na tři části podle vzorce

$$E \equiv E_{RL} =$$

$$= E_{HFL} - (E_{HFL} - E_{NRL}) - (E_{NRL} - E_{RL}) = E_{HFL} - E_{kor} - E_{rel},$$

kde E_{RL} označuje celkovou relativistickou energii¹, E_{NRL} je celková nerelativistická energie a E_{HFL} je energie v tzv. *Hartreeho-Fockové limitě*, odpovídající přesnému řešení Hartreeho-Fockových rovnic. $E_{kor} = E_{HFL} - E_{NRL}$ je tzv. *korelační energie* a $E_{rel} = E_{NRL} - E_{RL}$ je *relativistická korekce* k energii.

Velikost jednotlivých složek energie pro několik atomů [1] uvádíme v tabulce.

Z	atom	E_{HFL}	$-E_{kor}$	$-E_{rel}$	E
1	H	-0,5	0	-0,000007	-0,500007
2	He	-2,8616	-0,0421	-0,0001	-2,9039
3	Li	-7,4327	-0,0455	-0,0006	-7,4788
4	Be	-14,5730	-0,0943	-0,0022	-14,6695
5	B	-24,5290	-0,1248	-0,0061	-24,6599
6	C	-37,6885	-0,1581	-0,0138	-37,8605
7	N	-54,4009	-0,1883	-0,0274	-54,6166
8	O	-74,8093	-0,2575	-0,0494	-75,1162
9	F	-99,4092	-0,3236	-0,0829	-99,8158
10	Ne	-128,5469	-0,3927	-0,1313	-129,0710
11	Na	-161,8585	-0,4040	-0,2008	-162,4624

Relativistické korekce jsou důsledkem relativistických efektů, které ovlivňují stav elektronů při jejich pohybu okolo jader. Je zřejmé, že velikost relativistických korekcí stoupá rychle se Z . Relativistické korekce jsou velké zejména pro vnitřní elektrony, které se pohybují blízko jader rychlostmi, blízcími se u těžkých atomů rychlosti světla (pro základní 1s stav vodíku podobného atomu platí pro střední rychlost

¹ Do této energie, jak je to obvyklé v kvantové chemii, nezahrnujeme relativistickou křidlovou energii.

$\langle v^2 \rangle^{1/2} \approx Zc/h \approx Zc/137$). Valenční elektrony přispívají k relativistickým korekcím jen málo. Z tohoto důvodu lze s dosti dobrou přesností vypočítat E_{rel} molekuly jako součet relativistických korekcí pro atomy.

V případě korelačních energií je situace podstatně složitější a představuje jeden z hlavních problémů kvantové chemie. Jak už jsme viděli při odvození Hartreeho-Fockových rovnic, v těchto rovnicích se bere v úvahu pouze statická korelace. Opustíme-li jednodeterminantové přiblížení k vlnové funkci, respektujeme dynamickou korelaci mezi elektrony. Velikost korelační energie souvisí s počtem elektronových párů a jejich prostorovým uspořádáním. Korelační energie atomu vodíku je nulová, neboť jeden elektron nemá být s čím korelován. Z tabulky vidíme, že korelační energie roste s velikostí Z . Kromě závislosti na Z závisí korelační energie také na tom, jak jsou elektrony na hladinách uspořádány (tj. na elektronové konfiguraci). Například, vzrůst korelační energie při přechodu od He k Li nebo od Ne k Na je malý, neboť elektron, který přibude je nepárový a je na energeticky podstatně vyšší hladině. Vzrůst korelační energie od Li k Be (nebo od Na k Mg) je větší, protože se vytvářejí nové elektronové páry. Metody výpočtu korelačních energií jsou diskutovány v následujících kapitolách.

Hartreeho-Fockovy limity dosáhneme přesně vzato jen pro úplnou nekonečnou bázi AO. Při reálných výpočtech se této limitě podle variačního principu blížíme shora. Prakticky se odhad této limity provádí postupným zvětšováním báze a extrapolací. Přitom se báze zvětšuje na základě určitých fyzikálních představ, takže se lze limitní hodnotě přiblížit poměrně rychle.

Jako další příklad uvedeme molekulu CO, kde celkovou energii lze z experimentálního a teoretického hlediska získat následujícím způsobem.

E_{at}	-112,977
$-E_d$	-0,413
$-E_{rel}$	-0,010
E	-113,400

E_{HFL}	-112,786
$-E_{kor}$	-0,551
$-E_{rel}$	-0,063
E	-113,400

Vidíme, že velikost korelační energie je v tomto případě větší než disociační energie. Podobně, velikost relativistické korekce k energii je větší než energie nulových kmitů. Pokud nám jde o absolutní hodnotu energií, nelze se zřejmě spokojit s vyřešením Hartreeho-Fockových rovnic. Pokud nám však jde pouze o relativní změny celkové energie, lze se v případech, kdy se korelační energie příliš nemění, omezit na řešení Hartreeho-Fockových rovnic. To nastává v případech, kdy jsou splněny následující podmínky.

- Počet elektronových párů zůstává zachován.
 - Zůstává přibližně zachováno i prostorové uspořádání sousedních elektronových párů.
- V případech, kdy se mění korelace mezi elektrony (např. při excitaci, disociaci) je nutné korelační energii započítat a jít za Hartreeho-Fockovo přiblížení.
- Shrneme-li, existují čtyři hlavní zdroje chyb v ab initio výpočtech molekul.

- Zanedbání nebo neúplné započtení elektronové korelace.
- Neúplnost báze AO.
- Neúplnost započtení relativistických efektů.
- Odchylky od Bornovy-Oppenheimerovy aproximace.

Poslední bod je obvykle zanedbatelný pro základní stavy molekul. Způsob výpočtu relativistických korekcí jsme naznačili výše. Pro molekuly zahrnující atomy s nízkým atomovým číslem (řekněme do Cl) jsou hlavním zdrojem chyb první dva body.

Literatura

1. Csizmadia I.G., Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam 1976.

Kapitola 24

Korelační energie

24.1 Původ korelační energie

Po definici korelační energie v předchozí kapitole si nyní podrobněji všimneme původu korelací.

Jednoelektronová hustota (hustota pravděpodobnosti) nalézt libovolný z elektronů v místě \mathbf{r} ; obecněji vzato diagonální element matice hustoty 1. řádu) normovaná na počet částic N se dostane jako střední hodnota operátoru

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),$$

počítaná s pomocí mnohaelektronové vlnové funkce $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Podobně lze zavést i dvouelektronovou hustotu pravděpodobnosti (diagonální element matice hustoty 2. řádu) jako střední hodnotu operátoru

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j)$$

normovanou na počet párů částic $N(N-1)/2$.

V případě Hartreeho metody dostaneme pro střední hodnoty těchto operátorů

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

a

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2.$$

V souladu s předpokládaným tvarem mnohačásticové vlnové funkce není vzájemný pohyb dvou elektronů, navzdory jejich coulombovské repulzi, vůbec korelovan. Dvoučásticová hustota $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ je dána prostými součiny odpovídajících jednoelektronových hustot, jako by šlo o nezávislé částice. Pravděpodobnost nalezi dva elektrony v téměř místě je nenulová

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \neq 0.$$

Pro Hartreeho-Fockovu metodu s vlnovou funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\sigma_{z1}) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \chi_N(\sigma_{zN}) \}.$$

dostaneme analogicky

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (24.1)$$

a

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j} [|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r})].$$

Z posledního výrazu vidíme, že v Hartreeho-Fockově metodě je korelovaný pohyb elektronů s paralelním spinem a že pro paralelní spiny

$$|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) = 0.$$

To odpovídá existenci tzv. *Fermiho díry* pro elektrony s paralelním spinem. Tento výsledek je důsledkem antisymetrie vlnové funkce, tj. respektování statické korelace. Nejsou-li spiny elektronů paralelní, dostaneme stejný výsledek jako u Hartreeho metody, tzn. že v takovém případě není pohyb elektronů korelovan.

Zanedbání dynamické korelace pohybu elektronů je závažným nedostatkem, který je v rozporu s existencí coulombovské repulze elektronů, která jejich vzájemný pohyb koreluje bez ohledu na jejich spiny. Přiblížení elektronů není energeticky výhodné, což vede k existenci tzv. *coulombovské díry* okolo elektronů. Ta musí být v přesném výpočtu respektována.

24.2 Přímé započtení korelace

Přímý způsob jak zahrnout korelaci do vlnové funkce je zahrnout explicitně do vlnové funkce závislost na vzdálenosti elektronů r_{ij} . Například, pro dva elektrony můžeme vzít dvouelektronovou vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi = \psi_{HF} f(r_{12}),$$

kde ψ_{HF} je Hartreeho-Fockova vlnová funkce a funkce $f(r_{12})$ vyjadřuje závislost na r_{12} . Pro mnohaelektronové systémy je takový postup nepraktický a používají se jiné metody.

24.3 Metoda konfigurační interakce

Pokud tvoří jednočásticové vlnové funkce úplný systém, tvoří úplný systém (v mnohačásticovém prostoru) i Slaterovy determinanty z nich sestavené. Lze tedy obecnou mnohaelektronovou vlnovou funkci rozvíjet do báze Slaterových determinantů. Jeden Slaterův determinant vede na Hartreeho-Fockovu metodu, rozvoj do více Slaterových determinantů je podstatou metody *konfigurační interakce* (angl. configuration interaction, CI) [1]-[7]. Lze se přisvědčit, že pro takovou vlnovou funkci je započtena korelace pohybu elektronů jak pro paralelní tak pro antiparalelní spiny elektronů. Vlnová funkce se obvykle předpokládá ve tvaru [1]

$$\psi = c_0 \phi_0 + \sum_i c_i^a \phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (24.2)$$

kde ϕ_0 je Slaterův determinant pro základní stav systému. Slaterovy determinanty ϕ_i^a jsou monoexcitované konfigurace, kde indexy i a a označují, že jednočásticový stav i obsazený ve ϕ_0 je v monoexcitované konfiguraci nahrazen neobsazeným stavem a získaným z výpočtu základního stavu ϕ_0 . Analogické je i označení biexcitovaných konfigurací ϕ_{ij}^{ab} i dalších. Rozvojové koeficienty c_0 , c_i^a , c_{ij}^{ab} , ... se určují obvyklým Ritzovým variačním postupem vedoucím na vlastní problém typu

$$\sum_n H_{mn} c_n = E \sum_n S_{mn} c_n.$$

Z praktických důvodů používáme v rozvoji (24.2) jen omezený počet Slaterových determinantů a je tudíž třeba vybrat do rozvoje ty nejdůležitější. Jedním z vodítek může být energetický rozdíl mezi základním stavem a příslušnými konfiguracemi. Podle toho, jaké jsou v rozvoji (24.2) obsaženy konfigurace, používáme označení CI-SD, CI-SDT, CI-SDQ, CI-SDTQ apod., kde S označuje monoexcitované konfigurace, D biexcitované, T triexcitované a Q tetraxcitované. Kdybychom provedli výpočet se všemi možnými konfiguracemi, které daná báze AO poskytuje, provedli bychom tzv. *úplnou konfigurační interakci*. Při výběru jen určitých konfigurací provádíme tzv. *omezenou konfigurační interakci* (angl. limited CI, LCI). Vzhledem k její náročnosti lze úplnou konfigurační interakci provést jen pro malé molekuly.

Nyní se zabýváme otázkou důležitosti monoexcitací, biexcitací, triexcitací atd. Omezíme se přitom na základní stav systému s uvažovanými elektronovými slupkami. Předpokládáme obvyklý případ, kdy Slaterovy determinanty $\phi_i^a, \phi_j^b, \dots$ jsou sestaveny z Hartreeho-Fockových jednoelektronových funkcí získaných při řešení Hartreeho-Fockových rovnic s vlnovou funkcí ϕ_0 . V takovém případě je příspěvek monoexcitovaných konfigurací ke korelační energii malý, protože podle Brillouinovy věty jsou maticové elementy mezi ϕ_0 a monoexcitovanými konfiguracemi nulové. Biexcitované konfigurace však mají vzhledem k ϕ_0 nenulové maticové elementy a proto také dominantní příspěvek ke korelační energii, řekněme 90 %, pochází od biexcitovaných konfigurací. Velmi častým typem výpočtů je tudíž CI-SD. Monoexcitace jsou významné např. pro získání správného znaménka dipólového momentu molekuly CO [8]. U molekuly vody tvoří příspěvek triexcitací 0,8 %, tetraxcitací 4,3 % a všech vyšších excitací 0,2 % [9].

Metoda konfigurační interakce se používá ve spojitosti s řešením jak Roothaanových rovnic tak semiempirických metod, jako např. CNDO/S při výpočtu optických spekter. Zatímco v případě semiempirických metod je celkový počet konfigurací nepřilíš velký, pro ab initio metody dosahuje desítky či stovky tisíc i více. To samozřejmě vede k velkým technickým problémům, které se překonávají různými způsoby jako např. využitím symetrie molekuly, výběrem konfigurační

rochovou metodou, vhodnými diagonalizačními algoritmy, vhodnou organizací dat v počítači, použitím přímých metod bez konstrukce matice CI, efektivní transformací integrálů z báze AO do báze MO, zanedbáním korelací, které přispívají ke korelační energii vnitřních slupek, vynecháním excitací do určitých neobsazených (virtuálních) orbitalů, extrapolací energie, vynecháním excitací vnitřních elektronů, které sice změni hodnotu korelační energie ale tato změna zůstává prakticky stejná při změně okolí atomu a.j. Těmito opatřeními se však neodstraní obvykle pomalá konvergence celkové energie E k její limitní hodnotě při zvětšování počtu konfigurací. Tuto konvergenci lze výrazně zrychlit použitím tzv. přirozených orbitalů místo obvyklých orbitalů z Hartreeho-Fockových rovnic [1]. Výhodou metody CI je to, že v souladu s variačním principem poskytuje horní mez k limitní hodnotě energie.

Jak už jsme se zmínili, často se používá metoda CI-SD. Její nevýhodou je však závislost na počtu elektronů a nesprávná závislost na velikosti systému [1], [10]. Ukazuje se [10], že s rostoucím počtem elektronů dává CI-SD klesající podíl z celkové korelační energie (pro 100 elektronovou molekulu složenou z atomů H-F je to už jen asi 60 %). Nesprávnou závislost na velikosti systému lze vidět na příkladu dvou nekonečně vzdálených atomů helia He_a a He_b . Provedeme-li CI-SD výpočet zvlášť pro He_a a He_b , dostaneme výsledek ekvivalentní úplné CI s energiemi $E_a = E_b$. Pro složený systém nekonečně vzdálených atomů He_a a He_b však CI-SD není ekvivalentní úplné CI a dá tudíž vyšší energii než $E_a + E_b$. K dosažení téměř správné závislosti na velikosti systému je třeba zahrnout do rozvoje tetraxcitované stavy [1]. Pro nepřilíš velké molekuly obsahující atomy do CI jsou výsledky CI-SDTQ blízké úplné CI (99 % z celkové korelační energie pro 10 elektronů, 90-96 % pro 50 elektronů).

Vzhledem k pomalé konvergenci a k výše uvedeným problémům metoda CI ztratila svoje dřívější dominantní postavení a nyní se často používají některé z metod uvedených dále.

Literatura

1. Čársky P., M. Urban, Ab initio výpočty v chemii, SNTL, Praha 1985.
2. Shavitt I., v knize Modern Theoretical Chemistry, ed. Schaefer H.F., III, Vol. 3, Plenum Press, New York 1977.
3. Davidson E.R., v knize The World of Quantum Chemistry, Proceedings of the First International congress on Quantum Chemistry, eds. Daudel R., B. Pullman, D. Reidel, Dordrecht 1974.
4. Bagus P.S., B. Liu, A.D. McLean, M. Yoshimine, v knize Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, eds. Herman F., A.D. McLean, R.K. Nesbet, Plenum Press, New York 1973.
5. Bunker R.J., S.D. Peyrimhoff, Theor. Chim. Acta 35(1974), 33.
6. Roos B., v knize Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics, eds. Dierksen G.H.F., B.T. Sutcliffe, A. Veillard, D. Reidel, Dordrecht 1975.
7. Hurley A.C., Electron Correlation in Small Molecules, Academic Press, London 1976.
8. Grimaldi F., A. Lecourt, C. Moser, Int. J. Quantum. Chem., Symp. 1(1967), 153.
9. Saxe P., H.F. Schaefer III, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 79 (1981), 202.
10. Levine I. N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood cliffs 1991, s. 508.

24.4 Metoda vázaných klastřů

Metoda vázaných klastřů (angl. coupled clusters, CC) je metoda příbližného výpočtu korelačních energií molekul [1]. Název metody navržený Čížkem byl Coupled-Pair Many-Electron Theory (CPMET), v literatuře se však často dává přednost jednoduššímu označení CC, i když CC je přesně vzato obecnější metoda. Původní odvození diagramatickou technikou je značně složité. Zde uvedeme jen nástin metody [2]-[3]. Podrobnější informace lze nalézt v pracích [4]-[9]. Přehled metody CC je v práci [10].

Základní rovnici v metodě CC je vztah

$$\psi = e^T \phi_0, \quad (24.3)$$

kde ψ je přesná nerelativistická elektronová vlnová funkce základního stavu, ϕ_0 je normalizovaná Hartreeho-Fockova vlnová funkce a T je tzv. *klastrový operátor*

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N,$$

kde N je počet elektronů a operátory T_i jsou definovány níže. Důkaz vztahu (24.3) lze nalézt v [11]. Vlnová funkce ψ není normalizovaná.

Jednočásticový operátor T_1 a dvoučásticový operátor T_2 jsou definovány vztahy

$$T_1 \phi_0 = \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N t_i^a \phi_i^a, \quad (24.4)$$

a

$$T_2 \phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}, \quad (24.5)$$

kde ϕ_i^a je monoexcitovaný Slaterův determinant, v němž je původně obsazený jednoelektronový spinorbitál ψ_i nahrazen neobsazeným (virtuálním) spinorbitálem ψ_a a t_i^a je numerický koeficient odpovídající rozvoji z metody CI a jeho hodnota je dána vztahem (24.3). Operátor T_1 převádí vlnovou funkci základního stavu ϕ_0 na lineární kombinaci všech možných monoexcitovaných Slaterových determinantů. Analogické tvrzení platí i pro operátory T_2 , T_3 ,... Protože

nemůže být excitováno více než N elektroni, operátorem s nejvyšším indexem je T_N . Meze v (24.4) a (24.5) jsou zvoleny tak, že zahrnují všechny monoexcitace a biexcitace bez jejich opakování. Když T_1 a T_2 působí na Slaterův determinant, v němž jsou jak obsazené tak virtuální spinorbitaly, výsledkem je podle definice suma obsahující pouze determinanty, v nichž se excitace provádí ze spinorbitalů obsazených ve ϕ_0 . Je zřejmé, že $T_1^2 \phi_0$ obsahuje pouze dvakrát excitované Slaterovy determinanty a $T_2^2 \phi_0$ obsahuje pouze čtyřikrát excitované determinanty. Když T_1 působí na determinanty obsahující pouze virtuální spinorbitaly, výsledkem je podle definice nula.

Výsledkem působení operátoru e^T na ϕ_0 je lineární kombinace Slaterových determinantů, která zahrnuje ϕ_0 a všechny možné excitace elektronů z obsazených do virtuálních spinorbitalů. Úplná CI vyjadřuje vlnovou funkci ψ stejným způsobem. Víme, že úplná CI provedená v úplné bázi dává přesnou vlnovou funkci ψ . Obecná použitelnost rozvoje (24.3) je tedy zřejmá. Rozvoj do výše uvedených Slaterových determinantů umožňuje elektronům udržovat určitou vzájemnou vzdálenost a tak vzít v úvahu jejich korelaci.

Člmem metody CC je nalézt koeficienty t_{ij}^a , t_{ij}^b , ... (tzv. *amplitudy*) a tedy i vlnovou funkci ψ .

V metodě CC se dělají obvykle dvě aproximace. Za prvé, používáme konečnou bázi AO. Máme tedy k dispozici pouze konečný počet virtuálních orbitalů, z nichž tvoříme Slaterovy determinanty excitovaných konfigurací. Za druhé, místo abychom zahrnuli všechny operátory T_i , použijeme aproximaci

$$T \approx T_2,$$

která dává nejdůležitější příspěvky [12]. Dostáváme tedy aproximaci CCD odpovídající zahrnutí dubletů

$$\psi_{CCD} = e^{T_2} \phi_0, \quad (24.6)$$

která je známa též pod označením CPMET. Protože $e^{T_2} = 1 + T_2 + T_2^2/2 + \dots$, vlnová funkce ψ_{CCD} obsahuje kromě ϕ_0 rovněž determinanty s dvěma, čtyřmi, šesti atd. excitacemi. Jak už jsme uvedli

výše, čtyřnásobné excitace následují v důležitosti po dvojnásobných excitacích. Čtyřnásobné excitace jsou vzaty v úvahu pouze přibližným způsobem. Tyto excitace jsou v metodě CCD vytvářeny operátorem $T_2^2/2$, takže koeficienty u čtyřnásobné excitovaných determinantů jsou součiny koeficientů t_{ij}^{ab} na rozdíl od obecných koeficientů jako např. u metody CI-SDTQ. Ukazuje se však, že tato aproximace je velmi dobrá.

Nyní najdeme rovnice určující CCD amplitudy. Dosadíme-li předpoklad (24.3) do Schrödingerovy rovnice, dostaneme

$$H e^T \phi_0 = E e^T \phi_0.$$

Vynásobením zleva ϕ_0^* a provedením integrace dostaneme

$$\langle \phi_0 | H | e^T \phi_0 \rangle = E \langle \phi_0 | e^T \phi_0 \rangle.$$

Vzhledem k tomu, že $e^T \phi_0 = \phi_0 + T \phi_0 + T^2/2 \phi_0 + \dots$ a vzhledem ke vztahu $T = T_1 + T_2 + \dots$ funkce $T \phi_0$, $T^2/2 \phi_0$, ... obsahují pouze Slaterovy determinanty, ve kterých je alespoň jeden obsazený orbital nahrazen virtuálním orbitalem. Vzhledem k ortogonalitě spinorbitalů jsou všechny tyto determinanty ortogonální k ϕ_0 . Platí tedy

$$\langle \phi_0 | e^T \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = 1$$

a předcházející rovnice přejde na

$$\langle \phi_0 | H | e^T \phi_0 \rangle = E. \quad (24.7)$$

Nyní použijeme funkci ϕ_{ij}^{ab} místo ϕ_0 . Dostaneme

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | e^T \phi_0 \rangle = E \langle \phi_{ij}^{ab} | e^T \phi_0 \rangle.$$

Použitím rovnice (24.7) odtud dostaneme

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | e^T \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | H | e^T \phi_0 \rangle \langle \phi_{ij}^{ab} | e^T \phi_0 \rangle. \quad (24.8)$$

Dosavadní odvození bylo přesné. Nyní použijeme CCD aproximaci $T \approx T_2$ v rovnicích (24.7) a (24.8). Dostaneme

$$\langle \phi_0 | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle = E_{CCD} \quad (24.9)$$

a

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle < \phi_{ij}^{ab} | e^{T_2} \phi_0 \rangle. \quad (24.10)$$

Energie E_{CCD} je přibližná energie v metodě CCD. Koefficienty t_{ij}^{ab} ve funkci $e^{T_2} \phi_0$ jsou rovněž přibližné. První integrál na pravé straně rovnice (24.10) se rovná

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle &= \langle \phi_0 | H | (1 + T_2 + T_2^2/2 + \dots) \phi_0 \rangle = \\ &= \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | H | T_2 \phi_0 \rangle = E_{HF} + \langle \phi_0 | H | T_2 \phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (24.11)$$

kde E_{HF} je energie odpovídající Hartreeho-Fockové metodě. Integrál $\langle \phi_0 | H | (T_2^2/2) \phi_0 \rangle$ je roven nule, protože $(T_2^2/2) \phi_0$ obsahuje pouze čtyřikrát excitované Slaterovy determinanty. Liší se tedy od ϕ_0 ve čtyřech spinorbitalech a Slaterova-Condorova pravidla dávají v takovém případě nulu. Analogicky, použití těchto pravidel dává pro integrál na levé straně (24.10)

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle = \langle \phi_{ij}^{ab} | H | (1 + T_2 + T_2^2/2) \phi_0 \rangle. \quad (24.12)$$

Podobně, ortogonalita různých Slaterových determinantů dává

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | e^{T_2} \phi_0 \rangle = \langle \phi_{ij}^{ab} | T_2 \phi_0 \rangle. \quad (24.13)$$

Použitím rovnic (24.11)-(24.13) v (24.10) dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ij}^{ab} | H | (1 + T_2 + T_2^2/2) \phi_0 \rangle &= (E_{HF} + \langle \phi_0 | H | T_2 \phi_0 \rangle) \times \\ &\times \langle \phi_{ij}^{ab} | T_2 \phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (24.14)$$

kde $i = 1, \dots, N$, $j = i + 1, \dots, N$, $a = N + 1, \dots, b = a + 1, \dots$

Dále v této rovnici použijeme definici T_2 , (24.5). Funkce $T_2 \phi_0$ je suma obsahující $t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}$. Podobně, $T_2^2 \phi_0$ obsahuje členy $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \phi_{ijkl}^{abcd}$.

Pro každou neznámou amplitudu t_{ij}^{ab} je jedna rovnice v (24.14), takže počet rovnic se rovná počtu neznámých. Po zavedení t_{ij}^{ab} do rovnice (24.14) a použití Slaterových-Condorových pravidel pro maticové elementy obsahující Slaterovy determinanty dostaneme integrály obsahující spinorbitaly. Ty pak mohou být vyjádřeny s pomocí integrálů

mezi funkcemi báze AO. Konečným výsledkem je sada simultánních nelineárních rovnic pro neznámé amplitudy t_{ij}^{ab} ve tvaru [2]

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r, \quad r = 1, 2, \dots, m, \quad (24.15)$$

kde x_1, \dots, x_m jsou neznámé koeficienty t_{ij}^{ab} , veličiny a_{rs} , b_{rst} a c_r jsou konstanty obsahující jednoelektronové orbitální energie a maticové elementy $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ a m je počet neznámých koeficientů t_{ij}^{ab} . Tato sada rovnic se řeší iterativně podobně jako Roothaanovy rovnice. V prvním kroku se zanedbává řada členů v (24.15). Ze známých t_{ij}^{ab} se pak určí vlnová funkce (24.6) a energie (24.9).

Metoda CCD poskytuje správnou závislost na velikosti systému. Není to však variační metoda. Vyžaduje více výpočetního času než metoda CI-D. Dává však mnohem lepší výsledky, protože poskytuje zmiňenou správnou závislost na velikosti systému a dosti přesné zahrnuje čtyřnásobné excitace. Přitom nevyžaduje velké výpočetní časy jako metoda CI-SDTQ. V rámci metody CCD byly rovněž vyvinuty algoritmy pro analytický výpočet gradientů energie podle souřadnic jader [13]. Metoda CC je aplikována hlavně na základní stavy molekul. Metoda CC pro excitované stavy je diskutována v [14].

Dále byly vyvinuty různé aproximace metody CCD. Linearizovaná CCD (označovaná LCCD či L-CPMET) je založena na aproximaci $e^{T_2} \approx 1 + T_2$, kdy vymizí kvadratické členy z (24.15). Metoda CEPA (angl. coupled electron-pair approximation) zanedbává některé z nelineárních členů [2]-[3]. LCCD se někdy označuje jako CEPA-0. Tyto metody dávají dobré výsledky bez velkých nároků na počítačový čas. Metoda HEPA (angl. independent electron-pair approximation) [2] obsahuje více aproximací než CEPA a vede k podstatně horším výsledkům.

Krokem ke zlepšení metody CCD je předpoklad $T = T_1 + T_2$ ve výrazu e^T . Tato metoda se označuje CCSD (angl. CC singles and doubles). Podobně, $T = T_1 + T_2 + T_3$ vede na metodu CCSDT [3]. Tato metoda poskytuje velmi dobré výsledky, je však výpočetně velmi náročná. Metoda QCI (angl. quadratic configuration interaction) je

mezistupněm mezi CI a CC a je k dispozici v programu GAUSSIAN [15]-[17].

Podrobný nedávný přehled metody CC lze nalézt v [18].

Literatura

1. Čížek J., J. Chem. Phys. 45(1966), 4256; Advan. Chem. Phys. 14(1969), 35; Theor. Chim. Acta 80(1991), 91.
2. Čárský P., M. Urban, Ab initio výpočty v chemii, SNTL, Praha 1985.
3. Levine I.N., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991.
4. Hurley A.C., Electron Correlation in Small Molecules, Academic Press, London 1976.
5. Kutzelnigg W. v knize Modern Theoretical Chemistry, ed. H.F. Schaefer III, Vol. 3, Plenum Press, New York 1977.
6. Taylor P., G.B. Bacskay, N.S. Hush, A.C. Hurley, Chem. Phys. Lett. 41(1976), 444.
7. Pople J.A., R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. 14(1978), 545.
8. Bartlett R.J., G.D. Purvis, Int. J. Quantum Chem. 14(1978), 561.
9. Bartlett R.J., G.D. Purvis, Phys. Scripta 21(1980), 255.
10. Bartlett R.J., J. Phys. Chem. 93(1989), 1697.
11. Bishop R.F., H.G. Kummel, Physics Today, March 1987, s. 52.
12. Wilson S., Electron Correlation in Molecules, Oxford University Press, New York 1984.

13. Watts J.D., G.W. Trucks, R.J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 164(1989), 502.
14. Bartlett R.J., J. Phys. Chem. 93(1989), 1697.
15. Pople J.A., M. Head-Gordon, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 87(1987), 5968; 90(1989), 4635.
16. Raghavachari K., G.W. Trucks, J. Chem. Phys. 91(1989), 1062, 2457.
17. Paldus J. et al., J. Chem. Phys. 90(1989), 4356.
18. Paldus J., v knize Methods in Computational Molecular Physics, eds. S. Wilson, G.H.F. Dierksen, Plenum Press, New York 1992.

24.5 Møllerova-Plessetova metoda

Møllerova-Plessetova metoda je poruchová metoda k započtení korelační energie, přičemž vychází z aproximací řešení Hartreeho-Fockových rovnic [1-3].

Celkový elektronový hamiltonián si napíšeme ve tvaru

$$H = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}},$$

kde

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|}$$

je jednoelektronová část hamiltoniánu.

Podobně, hamiltonián odpovídající Hartreeho-Fockovým rovnicím zapíšeme ve tvaru

$$H_{HF} = \sum_i (h_i + v_i),$$

kde formální zápis

$$v_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|^2} d\mathbf{r}' - \sum_{j(\neq i)} \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \frac{\psi_j(\mathbf{r}_i)}{\psi_i(\mathbf{r}_i)} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

zahrnuje coulombovské a výměnné operátory.

Vlnovou funkci v nulém přiblížení položíme rovnu Hartreeho-Fockově vlnové funkci

$$\psi_0 = \psi_{HF}.$$

Hamiltonián v nulém přiblížení zvolíme v takovém tvaru, aby celková energie v nulém přiblížení byla rovna Hartreeho-Fockové energii

$$H_0 = \sum_i (h_i + v_i) - \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle. \quad (24.16)$$

Druhý člen, který představuje střední hodnotu coulombovské interakce elektronů, odečítáme z toho důvodu, že v součtu jednoelektronových energií, na který vede první člen rovnice (24.16), je tato interakce započtena dvakrát. Pro energii v nulém přiblížení tedy platí

$$E_0 = \langle \psi_0 | \sum_i (h_i + v_i) | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle = E_{HF}.$$

Pro korekci k energii v prvním přiblížení máme

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle,$$

kde

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_i + \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle,$$

$$H = H_0 + W.$$

Je zřejmé, že

$$\Delta E^{(1)} = 0,$$

neboť

$$E_0 + \Delta E^{(1)} = \langle \psi_0 | H_0 + W | \psi_0 \rangle = E_{HF} = E_0.$$

Pro korekci k energii v druhém přiblížení dostáváme

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n(\neq 0)} \frac{|\langle \psi_0 | W | \psi_n \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \quad (24.17)$$

kde E_n a ψ_n označuje energii a vlnovou funkci excitovaných Hartreeho-Fockových stavů. Je-li E_0 energie základního stavu, platí $E_0 - E_n < 0$ a tedy i $\Delta E^{(2)} < 0$. V druhém řádu teorie poruch Møllerovy-Plessetovy metody (označovaném jako MP2) tedy vždy dochází ke snížení celkové energie základního stavu. Vzhledem k tomu, že W je dvoučásticový operátor a předpokládáme ortonormalitu jednočásticových funkcí $\psi_i(\mathbf{r})$, mohou se ve vzorci (24.17) uplatnit jen monoexcitované a biexcitované konfigurace ψ_n . Monoexcitované konfigurace ψ_n ale dávají nulové příspěvky vzhledem k tomu, že

$$\langle \psi_0 | W | \psi_n \rangle = \langle \psi_0 | H | \psi_n \rangle - \langle \psi_0 | H_0 | \psi_n \rangle = 0.$$

První člen na pravé straně je roven nule díky Brillouinově větě a druhý člen je nulový díky ortonormalitě $\psi_i(\mathbf{r})$. Do druhého řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody tedy přispívají jen biexcitované konfigurace.

Vyšší řády Møllerovy-Plessetovy poruchové metody se označují jako MP3, MP4 atd. Modifikace metody pro otevřené slupky bývají označovány jako UMP2, UMP3, UMP4,...

Literatura

1. Møller C., M.S. Plesset, Phys. Rev. 46(1934), 618.
2. Čárský P., M. Urban, Ab initio výpočty v chemii, SNTL, Praha 1985.
3. Foresman J.B., E. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian, Inc., 1992.

Kapitola 25

Metoda funkcionálu hustoty

25.1 Úvod

Střední hodnotu elektronového operátoru, který lze napsat jako součet jednoelektronových bezspinových operátorů

$$f = \sum_i f_i$$

Lze vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} \int f \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^2 d\tau &= \\ &= \sum_i \int f_i d\mathbf{r}_i \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \prod_{j(\neq i)}^N d\mathbf{r}_j = \\ &= N \int f_1 d\mathbf{r}_1 \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \prod_{j=2}^N d\mathbf{r}_j = \\ &= \int f_1 \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \end{aligned}$$

kde $\rho(\mathbf{r})$ jsou diagonální elementy matice hustoty 1. řádu.¹ Podobně lze střední hodnotu bezspinového operátoru

$$\hat{g} = \sum_{i < j} g_{ij}$$

vyjádřit s pomocí diagonálních elementů matice hustoty 2. řádu

$$\begin{aligned} & \int \hat{g} |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r} = \\ & = \int g_{12} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned}$$

Protože hamiltonián lze napsat ve tvaru $\hat{f} + \hat{g}$, stačí k výpočtu celkové energie znalost diagonálních elementů matic hustoty 1. a 2. řádu. Dosaď však byly všechny pokusy nalézt $\rho(\mathbf{r})$ a $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ přímo, bez znalosti vlnové funkce $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, neúspěšně. Překvapivě se však ukázalo, že je v principu možné nalézt přímo jednoelektronovou hustotu $\rho(\mathbf{r})$, jejíž znalost, jak bylo ukázáno, postačuje k nalezení energie základního stavu. Příslušný teorém je obsahem následující části.

25.2 Hohenbergův-Kohnův teorém

Hohenbergův-Kohnův teorém [1], [3] je součástí tzv. *metody funkcionálu hustoty* (angl. density functional theory, DFT). Podle tohoto teorému je vlnová funkce nedegenerovaného základního stavu mnohaelektronového systému jednoznačným funkcionálem jednoelektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$.

¹ Matice hustoty N -tého řádu je rovna $\rho^{(N)} = \psi(x_1, \dots, x_N) \psi^*(x'_1, \dots, x'_N)$, kde x_i zahrnuje prostorové i spinové proměnné. Matice hustoty p -tého řádu se získá položením $x_i = x'_i$, $i = p + 1, \dots, N$ a integrací přes tyto proměnné $\rho^{(p)} = \int \rho^{(N)} dx_{p+1} \dots dx_N$. Integrace přes x_i zahrnuje prostorovou integraci i

sčítání přes spiny. Bezspinové matice hustoty zmíněné v textu se získají z $\rho^{(p)}$ sečtením přes spinové proměnné obsažené v $x_1, \dots, x_p, x'_1, \dots, x'_p$. Viz Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983.

Předpokládáme, že hamiltonián systému elektronů má tvar

$$H = T + U + V,$$

kde T je operátor kinetické energie, U je operátor coulombovské repulze elektronů a V je jednočásticový vnější potenciál, který lze napsat ve tvaru

$$V = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}).$$

Vlnovou funkci základního stavu označíme ψ . Celková energie základního stavu je dána vztahem

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

s vedlejší podmínkou

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

Rovnice pro určení E a ψ (Schrödingerova rovnice) je dána podmínkou

$$\frac{\delta E}{\delta \psi} = 0.$$

Tuto variaci můžeme napsat ve tvaru

$$\frac{\delta E}{\delta \psi} = \frac{\delta E}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \psi}.$$

Pokud je $\delta \rho / \delta \psi \neq 0$, můžeme hledat energii základního stavu rovněž z podmínky

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0. \quad (25.1)$$

Vzhledem k tomu, že jednoelektronová hustota ρ je mnohem jednodušší objekt než mnohačásticová vlnová funkce ψ , očekáváme, že takový postup bude výpočetně výhodný.

Otázkou nyní je nenulovost variace $\delta \rho / \delta \psi$. Tato variace je nenulová, pokud fyzikálně různým vlnovým funkcím ψ odpovídají fyzikálně různé jednoelektronové hustoty ρ . Libovolnost fázového faktoru vlnové funkce se zde neuvazuje (fázový faktor $e^{i\alpha}$ můžeme položit roven

jedné). O jednoelektronové hustotě předpokládáme, že je normovaná vztahem

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (25.2)$$

kde N je počet elektronů. Správnost našeho předpokladu $\delta\rho/\delta\psi \neq 0$ pro nedegenerovaný základní stav ověříme sporem. Předpokládejme, že ψ a ψ' odpovídající fyzikálně různým potenciálům V a V' jsou různé a současně platí, že $\rho = \rho'$. Dále označíme

$$H = T + U + V$$

$$H' = T + U + V'$$

s odpovídajícími energiemi nedegenerovaného základního stavu E a E' . Podle variačního principu platí

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \\ &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle = \\ &= E' + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

neboli

$$E < E' + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Nyní můžeme roli ψ a ψ' zaměnit a využít předpokladu $\rho = \rho'$. Výsledkem je

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Sečtením dvou posledních vztahů dostaneme

$$E + E' < E + E',$$

což je spor. Neexistují tedy dvě fyzikálně různé vlnové funkce ψ a ψ' nedegenerovaného základního stavu odpovídající fyzikálně různým potenciálům V a V' , které by vedly na tutéž jednoelektronovou hustotu ρ .

Je-li vlnová funkce ψ nedegenerovaného základního stavu jednoznačným funkcionálem jednoelektronové hustoty ρ ,

$$\psi = \psi[\rho],$$

je jednoznačným funkcionálem ρ i energie

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | H | \psi[\rho] \rangle.$$

Lze tedy použít variační princip (25.1) s vedlejší podmínkou (25.2) k určení E a ρ základního stavu.* Problémem je ovšem to, že explicitní tvar funkcionálu $E = E[\rho]$ není znám. Je proto třeba nalézt přibližný tvar tohoto funkcionálu.

Literatura

1. Hohenberg P., W. Kohn, Phys. Rev. 136(1964), B864.
2. Kohn W., L.J. Sham, Phys. Rev. 140(1965), A1133.
3. Hohenberg P.C., W. Kohn, L.J. Sham v Advances in Quantum Chemistry, Vol. 21, ed. S.B. Trickey, Academic Press, San Diego, 1990.
4. March N.H., Electron Density theory of Atoms and Molecules, Academic Press, London 1992.

25.3 Kohnovy-Shamovy rovnice

Kohnovy-Shamovy rovnice zavedeme v několika krocích.

Pro navzájem neinteragující elektrony ve vnějším poli máme Schrödingerovu rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (25.3)$$

kde $\psi_j(\mathbf{r})$ jsou prostorové části jednoelektronových vlnových funkcí. Vlnová funkce ve tvaru jednoho Slaterova determinantu je sestavena

z ψ_j vynásobených příslušnými spinovými částmi. Jednoelektronová hustota je dána vztahem (24.1)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (25.4)$$

a energie je rovna

$$E = \sum_j \langle \psi_j(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (25.5)$$

Tento výraz zapíšeme ve tvaru

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

kde T_s je funkcionál kinetické energie pro neinteragující elektrony bez vnějšího pole. Zde využijáme toho, že Hohenbergův-Kohnův teorém platí i pro navzájem neinteragující elektrony bez vnějšího pole. Provedeme-li variaci tohoto výrazu, dostaneme podmínku extrémní funkcionálu energie ve tvaru

$$0 = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}), \quad (25.6)$$

o které víme, že má řešení (25.4), kde vlnové funkce ψ_j splňují rovnici (25.3).

Nyní uvažujeme interagující elektrony. Funkcionál energie napíšeme ve tvaru

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})].$$

Zde jsme použili stejný funkcionál kinetické T_s jako pro neinteragující elektrony (který umíme vyčíslit na základě rovnice (25.5)), vnější potenciál s hustotou $v(\mathbf{r})$ a zavedli jsme coulombovskou interakci elektronů (třetí člen). Všechny ostatní efekty (výměnné, korelační) jsou zahrnuté v posledním členu $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, který na rozdíl od předchozích členů neznáme a ani ho neumíme vypočítat. Poslední rovnice

je vlastně definiční rovnicí tohoto členu. Podmínkou extrémní je nyní rovnice

$$0 = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Tato rovnice se od rovnice (25.6) liší pouze potenciálem, který stojí za variací funkcionálu kinetické energie T_s . Řešení lze tedy nalézt analogickým způsobem jako pro neinteragující elektrony. Předpokládáme přibližně, že funkcionál E_{xc} lze vyjádřit ve tvaru

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

kde $v_{xc}(\mathbf{r})$ je lokální potenciál zahrnující výměnné a korelační efekty (tzv. *approximace lokální hustoty*, angl. local density approximation, LDA). Podmínka extrémní pak nabývá tvar

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (25.7)$$

kde efektivní jednočásticový potenciál je roven

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (25.8)$$

Pro výpočet hustoty ρ zůstává v platnosti vztah (25.4). Otázkou určení v_{xc} se zabýváme v dalším textu. Uvedené *Kohnovy-Shamovy rovnice* (25.7)-(25.8) se řeší běžnou iterací metodou vedoucí k selfkonzistenci. Je třeba uvést, že jednoelektronové energie ϵ_j nemají přímý fyzikální význam. Nelze je použít k výpočtu ionizačních potenciálů (nepatří Koopmansův teorém). Ionizační potenciály je třeba počítat z rozdílů celkových energií.

Pro ilustraci nyní uvažujeme speciální případ Hartreeho rovnice. Položíme-li $v_{xc} = 0$, vztahy (25.7)-(25.8) a (25.4) přejdou na vztahy platné pro Hartreeho rovnice. Vidíme tedy, že definice efektivního potenciálu v_{ef} s coulombovským a výměnným-korelačním potenciálem byla provedena fyzikálně účelným postupem.

Literatura

1. Kohn W., L.J. Sham, Phys. Rev. A140(1965), 1133.
2. Hohenberg P. v Advances in Quantum Chemistry, Vol. 21.

25.4 Aproximace lokální hustoty

Potenciál $v_{xc}(\mathbf{r})$ lze aproximovat různými způsoby.

- Slater [1] zjednodušil výměnný člen v Hartreeho-Fockových rovnicích pro elektrony v pevných látkách tak, že v tomto členu předpokládal vlnové funkce ve tvaru rovinných vln a provedl středování přes obsazené stavy. Obdržel tzv. X_α aproximaci výměnného členu

$$v_{X_\alpha} = -3e^2 \alpha \left[\frac{3\rho(\mathbf{r})}{8\pi} \right]^{1/3},$$

kde $\alpha \in (2/3, 1)$. Takto získaný výměnný potenciál se svým tvarem blíží výměnným-korelačním potenciálům, které byly odvozeny později použitím teorie homogenního elektronového plynu. Ukázalo se rovněž, že koeficient α ve skutečnosti závisí na elektronové hustotě a popisuje korelaci elektronů.

- Pro homogenní elektronový plyn byl odvozen výměnný-korelační potenciál ve tvaru [2]

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \beta(r_s(\mathbf{r}))v_x(r_s(\mathbf{r})),$$

kde v_x je potenciál v_{X_α} a funkce

$$\beta(r_s) = 1 + Br_s/A \ln(1 + A/r_s)$$

popisuje korelační efekty. Zde $A = 21$, $B = 0,7734$ a poloměr r_s je dán vztahem

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3(\mathbf{r}) a_0^3 = 1/\rho(\mathbf{r}).$$

- Existují i dokonalejší verze, např. pro tzv. *spinovou polarizaci*, kdy se uvažují různé potenciály v_{xc} pro spin α a β (podobně jako v případě Roothaanových rovnic pro otevřené slupky) [3].

Metoda funkcionálu hustoty má i další možnosti. Jsou to zejména

[4]

- možnost formulace metody funkcionálu hustoty i pro excitované stavy,
- možnost zahrnutí nenulových teplot,
- možnost řešit časovou Schrödingerovu rovnici na základě variačního principu.

Literatura

1. Slater J.C., The Self-consistent Field for Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York 1974, s. 23.
2. Hedin L., B.I. Lundqvist, J. Phys. C4(1971), 2064.
3. von Barth U., L. Hedin, J. Phys. C5(1972), 1629.
4. viz Advances in Quantum Chemistry, Vol. 21, Academic Press, San Diego 1990.

Kapitola 26

Viriálový teorém

26.1 Hypervirialový teorém

Uvažujme najprve systém ve stacionárním stavu popsaném vlnovou funkcií $\psi(\mathbf{r}, t)$ splňující nečasovou Schrödingerovu rovnici $H\psi = E\psi$, kde H je časově nezávislý hamiltonián. Nechť A je časově nezávislý operátor. Pak platí

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \int \psi^* A \psi d\tau = \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} A \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial A}{\partial t} \psi d\tau + \int \psi^* A \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle, \end{aligned}$$

kde jsme využili časové Schrödingerovy rovnice $i\hbar\partial\psi/\partial t = H\psi$. Symbol $\langle \dots \rangle$ označuje kvantově-mechanickou střední hodnotu. Dostáváme tak tzv. *hypervirialový teorém*

$$\langle [H, A] \rangle = 0.$$

26.2 Viriálový teorem

Nyní budeme předpokládat, že

$$A = \sum_i q_i p_i, \quad (26.1)$$

kde q_i a p_i jsou zobecněné souřadnice a impulzy a

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V.$$

Z komutačních relací $[q_i, p_i] = i\hbar$ vyplývá

$$[p_i^2, q_i p_i] = -2i\hbar p_i^2.$$

Dále dostáváme

$$[V, q_i p_i] = i\hbar q_i \frac{\partial V}{\partial q_i}.$$

Z hyperviriálového teoremu pak vyplývá

$$\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \rangle = 2 \langle T \rangle, \quad (26.2)$$

kde

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}$$

je operátor celkové kinetické energie. Střední hodnota $\langle A \rangle$, kde operátor A je dán rovnicí (26.1), existuje v obecném případě pouze pro vázané stavy. Platnost rovnice (26.2) je tedy rovněž omezena na vázané stavy.

Nyní aplikujeme rovnici (26.2) na coulombovský potenciál. Předpokládejme obecně, že potenciál V je homogenní funkce n -tého stupně v souřadnicích q_i , tzn. že platí

$$V(ax_1, \dots, ax_N) = a^n f(x_1, \dots, x_N),$$

kde a je reálné číslo. Potom platí

$$\frac{dV}{da} = \frac{\partial V}{\partial(aq_1)} q_1 + \dots + \frac{\partial V}{\partial(aq_N)} q_N = na^{n-1} f.$$

Po vynásobení a a sečtení dostáváme

$$\sum_i \frac{\partial V}{\partial(aq_i)} (aq_i) = nV(aq_1, \dots, aq_N)$$

nebo v kompaktním zápisu (tzv. *Eulerův teorem*)

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV.$$

Z rovnice (26.2) tak vyplývá *virialový teorem*

$$n \langle V \rangle = 2 \langle T \rangle.$$

Pro coulombovský potenciál je $n = -1$, takže dostáváme

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle.$$

Vzhledem k tomu, že

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$$

platí rovněž

$$\langle T \rangle = -E$$

a

$$\langle V \rangle = 2E.$$

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice pro vázané stavy musí splňovat výše uvedené vztahy. Pro přibližná řešení není viriálový teorem splněn přesně a odchylky od rovnosti v posledních dvou vztazích lze použít k testu přesnosti řešení.

26.3 Použití v Bornově-Oppenheimerově aproximaci

Hamiltonián předpokládáme ve tvaru

$$H_{el} = T_{el} + V_{el+nuc1},$$

kde index el označuje elektrony a $nuc1$ jádra. Potenciál $V_{el+nuc1}$ zahrnuje i repulzní energii jader.

Ve smyslu Bornovy-Oppenheimerovy aproximace předpokládáme vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi = u_{R_j}(\mathbf{r}_i)w(\mathbf{R}_j),$$

kde u je elektronová část vlnové funkce a w je jaderná část vlnové funkce. Souřadnice elektronů jsou \mathbf{r}_i a souřadnice jader \mathbf{R}_j . Pro vlnovou funkci u platí

$$H_{el}u = E_{el}u. \quad (26.3)$$

Podle viriálového teoremu (26.2) dostáváme

$$\langle \sum_{el} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \rangle = 2 \langle T_{el} \rangle,$$

kde $\langle \dots \rangle$ označuje středování přes elektrony neboli

$$\int u^* \left(\sum_{el} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \right) u d\tau = 2 \int u^* T_{el} u d\tau.$$

Abychom nyní mohli použít Eulerovu větu pro potenciál $V_{el+nuc1}$, musíme rozšířit sumaci na levé straně poslední rovnice o sumaci přes jádra

$$\int u^* \left(\sum_{el+nuc1} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \right) u d\tau - \int u^* \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \right) u d\tau = 2 \langle T_{el} \rangle.$$

Odtud pak podle Eulerovy věty pro $n = -1$ plyne

$$- \langle V \rangle - \int u^* \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \right) u d\tau = 2 \langle T_{el} \rangle.$$

Dále dostáváme

$$\begin{aligned} \sum_{nuc1} q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \int u^* E_{el} u d\tau &= \sum_{nuc1} q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \int u^* H_{el} u d\tau = \\ &= \int \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial u^*}{\partial q_i} \right) H_{el} u d\tau + \int u^* H_{el} \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial u}{\partial q_i} \right) d\tau + \\ &+ \int u^* \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial V_{el+nuc1}}{\partial q_i} \right) u d\tau. \end{aligned}$$

Protože ale vzhledem k (26.3) platí

$$\begin{aligned} \int \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial u^*}{\partial q_i} \right) H_{el} u d\tau + \int u^* H_{el} \left(\sum_{nuc1} q_i \frac{\partial u}{\partial q_i} \right) d\tau &= \\ = E_{el} \sum_{nuc1} q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \int u^* u d\tau &= 0, \end{aligned}$$

dostáváme konečný výsledek

$$2 \langle T_{el} \rangle + \langle V_{el+nuc1} \rangle + \sum_{nuc1} q_i \frac{\partial E_{el}}{\partial q_i} = 0. \quad (26.4)$$

Vidíme tedy, že v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace je třeba viriálový teorem pro elektronovou část problému modifikovat. Poslední člen v rovnici (26.4) je roven nule pro geometrii molekuly odpovídající minimu celkové energie E_{el} .

Pro dvouatomovou molekulu dostáváme speciálně

$$2 \langle T_{el} \rangle + \langle V_{el+nuc1} \rangle + R \frac{dE_{el}}{dR} = 0,$$

kde R je vzdálenost jader.

Literatura

1. Nagakura S., T. Nakajima, Quantum Theory in Chemistry, Iwanami Shoten, Tokyo 1979.

Kapitola 27

Hellmanův-Feynmanův teorém

27.1 Odvození teorému

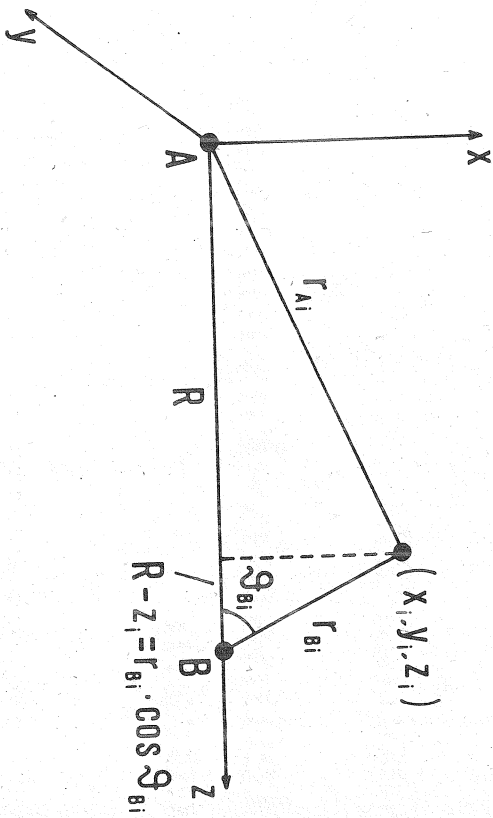
Uvažujme systém ve stacionárním stavu popsaném Schrödingerovou rovnicí

$$H\psi = E\psi. \quad (27.1)$$

Předpokládejme, že hamiltonián H závisí na nějakém parametru α , např. na souřadnicích jader při řešení Schrödingerovy rovnice pro elektrony v Bornově-Oppenheimerově aproximaci. Pro derivaci celkové energie podle parametru α pak vzhledem k (27.1) dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \int \psi^* H \psi d\tau = \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \alpha} H \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau + \int \psi^* H \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} d\tau = \\ &= \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau + E \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \psi^* \psi d\tau = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \psi d\tau. \end{aligned}$$

Výraz $\frac{\partial}{\partial \alpha} \int \psi^* \psi d\tau$ je zde z důvodu normování vlnové funkce roven nule. Vidíme tedy, že derivace energie podle parametru se přenáší za integrační znamení na hamiltonián. To je tzv. *Hellmanův-Feynmanův teorém*.

Obr. 27.1: Souřadnice i -tého elektronu v dvouatomové molekule.

27.2 Příklad. Dvouatomové molekuly

Nyní podle Hellmanova-Feynmanova teoremů vypočítáme dE/dR pro dvouatomové molekuly.

Uvažujeme molekulu s jádry A a B a se souřadnicemi i -tého elektronu (x_i, y_i, z_i) (viz Obr. 27.1). Jádro A je v počátku souřadnic a jeho poloha se při změně R nemění. Použijáme atomové jednotky.

Podle Hellmanova-Feynmanova teoremů postupně obdržíme

$$\frac{dE}{dR} = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{\partial H}{\partial R} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau =$$

$$= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{\partial}{\partial R} \left(-\sum_i Z_B/r_{Bi} + Z_A Z_B/R \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau =$$

$$= Z_B \sum_i \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{\partial}{\partial R} \left(-1/r_{Bi} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau - Z_A Z_B/R^2.$$

Dále s použitím vztahu

$$r_{Bi} = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + (R - z_i)^2}$$

dostáváme

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(-1/r_{Bi} \right) = \frac{1}{r_{Bi}^2} \frac{\partial r_{Bi}}{\partial R} = \frac{1}{r_{Bi}^2} \frac{R - z_i}{r_{Bi}} = \frac{\cos \theta_{Bi}}{r_{Bi}^2}.$$

Pro dE/dR tedy platí

$$\frac{dE}{dR} = Z_B \sum_i \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \frac{\cos \theta_{Bi}}{r_{Bi}^2} d\tau - \frac{Z_A Z_B}{R^2}.$$

V sumaci lze provést integraci podle proměnných všech elektronů s výjimkou i -tého. Po přeznačení proměnných a zavedení celkové jednoelektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$ dostaneme tzv. *elektrostatický vzorec*

$$\frac{dE}{dR} = Z_B \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\cos \theta_B}{r_B^2} d\mathbf{r} - \frac{Z_A Z_B}{R^2}. \quad (27.2)$$

Vidíme tedy, že znalost celkové jednoelektronové hustoty stačí k určení dE/dR a i k výpočtu

$$E(R) = E(R_0) + \int_{R_0}^R \frac{dE}{dR'} dR'.$$

Tento závěr je v souladu s Hohenbergovým-Kohnovým teoremem. Druhý člen v (27.2) je klasická odpudivá síla jader. První člen v této rovnici odpovídá klasické přitažlivé elektrostatické interakci jádra B s elektronovým oblakem, jehož hustota je $\rho(\mathbf{r})$. Faktor $\cos \theta_B$ udává komponentu této síly do směru spojnice jader. Vidíme tedy, že síla mezi atomy se počítá podle zákonů klasické fyziky, celková jednoelektronová hustota je však dána kvantovou mechanikou. Vztah (27.2) lze použít jak pro malé (iontová a kovalentní vazba) tak pro velké vzdálenosti (slabé mezimolekulové interakce), kdy může mezi atomy existovat přitažlivá síla.

Literatura

1. Fišer J., Úvod do kvantové chemie, Academia, Praha 1983.

Kapitola 28

Van der Waalsovy interakce

28.1 Úvod

Van der Waalsovy interakcemi nebo též slabými mezimolekulovými interakcemi nazýváme interakce mezi molekulami na velkých vzdálenostech, které jsou zodpovědny za člen a/V^2 odpovídající přitažlivé interakci ve van der Waalově rovnici

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Obecněji van der Waalsovy systémy nazýváme takové systémy, jejichž jednotlivé části (subsystémy) jsou vázány jinou než chemickou vazbou. Patří sem např. iontové komplexy (dominantní přitažlivou silou je elektrostatický příspěvek interakce ion-dipól či ion-kvadrupól), komplexy s vodíkovou vazbou, komplexy s přenosem náboje a prave van der Waalsovy molekuly, kde dominantním přitažlivým příspěvkem je tzv. disperzní energie. Tyto síly hrají podstatnou roli při objasnění interakce v kapalinách, molekulových krystalech, při objasnění konformace molekul, adsorpci, interakci molekul vzácných plynů apod. Významné jsou rovněž v biologických aplikacích.

Z hlediska formální klasifikace rozeznáváme síly

coulombické nebo též orientační, kdy jde o interakci permanentních dipólů nebo obecněji multipólů,

indukční nebo též Debyeovské, kdy jedna část systému má permanentní multipóly, druhá indukované,

disperzní nebo též Londonovské, kdy jde o interakci mezi systémy bez permanentních multipólů.

Z experimentu je známo, že zatímco odpudivé síly klesají se zhruba dvojnásobnou mocninou vzdálenosti, přitažlivé síly klesají s šestou mocninou vzdálenosti. Potenciální energii systémů bez permanentních dipólů lze přibližně popsat *Lennardovým-Jonesovým potenciálem*

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

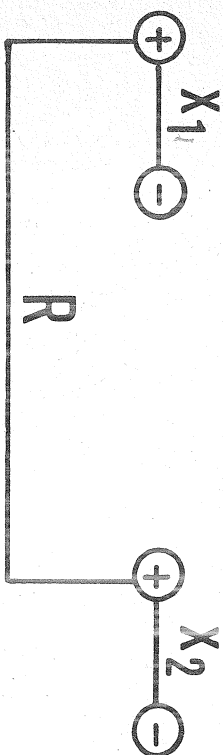
kde ϵ a σ jsou empirické konstanty. Přitažlivé síly se na rozdíl od odpudivých uplatňují i na vzdálenostech cca 0,4 nm a více. Jde tedy o síly dlouhého dosahu.

Síla interakce je v obecném případě dána Hellmanovým-Feynmanovým teoremem, s jehož pomocí lze vypočítat derivaci celkové energie podle vzdálenosti.

28.2 Interakce dvou oscilujících dipólů

Jednoduchý model van der Waalsových interakcí je založen na interakci dvou oscilujících dipólů (viz Obr. 28.1). Předpokládáme, že dvě jádra s nábojem $+|e|$ ve vzdálenosti R jsou pevná. Dva elektrony s nábojem $-|e|$ se pohybují okolo jader. Pro jednoduchost uvažujeme pouze pohyb elektronů podél spojnice jader. Vzdálenost elektronů vzhledem k jádřím je x_1 a x_2 . Pohyb elektronů kolmo vzhledem ke spojnici jader je energeticky méně významný a není zde uvažován. Za předpokladu, že elektrony jsou k jádřím vázány harmonickou silou $F = -kx$, dostáváme Schrödingerovu rovnici

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_2^2} + U \right) \psi = E\psi,$$



Obr. 28.1: Souřadnice v modelu dvou oscilujících dipólů.

kde m je redukovaná hmotnost každého z oscilátorů a U je celkový potenciál

$$U = \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 + e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_2-x_1} - \frac{1}{R-x_1} - \frac{1}{R+x_2} \right).$$

Je-li $|x_1|, |x_2| \ll R$, pak lze psát v nejnižším řádu x_1 a x_2

$$U = \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 - \frac{e^2 2x_1x_2}{R^3}.$$

Poslední člen odpovídá interakční energii dvou dipólů

$$\frac{1}{R^3} \left[d_1 \cdot d_2 - 3 \frac{(d_1 \cdot R)(d_2 \cdot R)}{R^2} \right],$$

kde v našem jednorozměrném případě $d_1 = -|e|x_1$, $d_2 = -|e|x_2$.

K vyřešení Schrödingerovy rovnice s potenciálem U zavedeme substituce

$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad z_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2).$$

Schrödingerova rovnice v nových proměnných má tvar

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz_2^2} + \frac{1}{2}k_1z_1^2 + \frac{1}{2}k_2z_2^2 \right) \psi = E\psi,$$

kde

$$k_1 = k - \frac{2e^2}{R^3}, \quad k_2 = k + \frac{2e^2}{R^3}.$$

Tato Schrödingerova rovnice odpovídá dvěma nezávislým oscilátorům v proměnných z_1 a z_2 . Celková energie je rovna

$$E = \hbar\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right),$$

kde

$$\omega_1 = \sqrt{k_1/m}, \quad \omega_2 = \sqrt{k_2/m}$$

a $n_1 = 0, 1, \dots$ a $n_2 = 0, 1, \dots$ jsou kvantová čísla. Energie základního stavu $n_1 = n_2 = 0$ je rovna

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(\sqrt{1 - 2e^2/(kR^3)} + \sqrt{1 + 2e^2/(kR^3)}\right),$$

kde

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}.$$

Po rozvinutí odmocniny do binomické řady dostaneme

$$\begin{aligned} E_0 &\approx \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{2e^2}{kR^3} - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{kR^3} \right)^2 + 1 + \frac{1}{2} \frac{2e^2}{kR^3} - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{kR^3} \right)^2 \right] = \\ &= \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{e^4}{k^2 R^6} \right). \end{aligned}$$

Rozdíl energií interagujících a neinteragujících oscilátorů je roven

$$\Delta E(R) = -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_0 e^4}{k^2 R^6}. \quad (28.1)$$

$\Delta E(R)$ je záporné, vzniká tedy mezi oscilátory přitažlivá síla. Tato síla klesá s šestou mocninou vzdálenosti jader R . Pro třízsměrné izotropní oscilátory se tento výsledek změní na [1]

$$\Delta E(R) = -\frac{3}{4} \frac{\hbar\omega_0 e^4}{k^2 R^6}.$$

Literatura

1. Lennard-Jones I.E., Proc. Phys. Soc. (London) 43(1931), 461.
2. Davtjan O.K., Kvantovaja chimija, Vyssšaja škola, Moskva 1962.
3. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.

28.3 Interakce dvou atomů vodíku

Při výpočtu molekuly vodíku Heitlerovou-Londonovou metodou jsme brali prostorovou část vlnové funkce základního stavu ve tvaru

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1).$$

Dva členy jsme brali z toho důvodu, že oba elektrony 1, 2 se mohou se stejnou pravděpodobností vyskytnout u obou jader a, b . Je-li však vzdálenost R mezi jádry velká, $R \gg a_B$, je výměna elektronů velice nepravděpodobná a vlnovou funkci lze brát ve tvaru

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2). \quad (28.2)$$

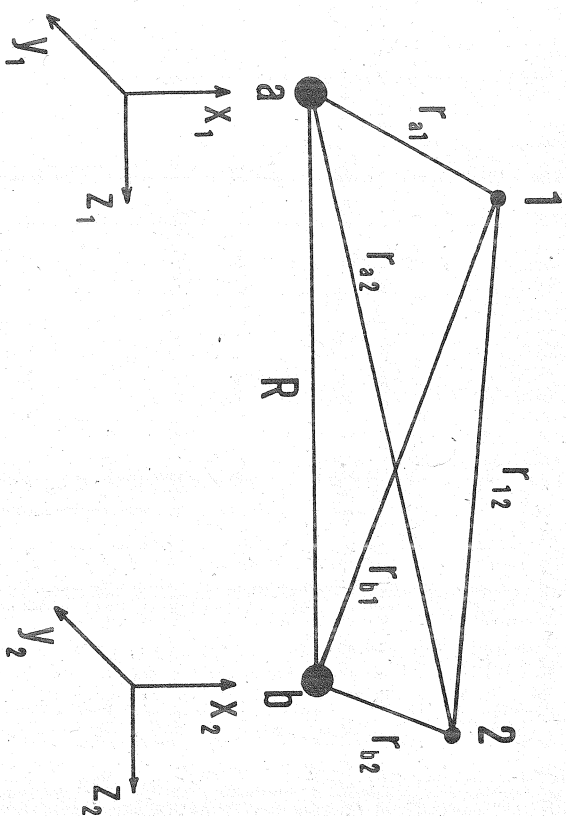
Tuto funkci vezmeme jako funkci nulého přiblížení v teorii poruch (viz Obr. 28.2.)

Poruchový potenciál je roven

$$U = e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right).$$

Veličiny $1/r_{12}$, $1/r_{a2}$, $1/r_{b1}$ vyjádříme v lokálních souřadnicích elektronů 1 a 2

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{\sqrt{(R+z_2-z_1)^2 + (x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2}}, \\ \frac{1}{r_{a2}} &= \frac{1}{\sqrt{(R+z_2)^2 + x_2^2 + y_2^2}}, \end{aligned}$$



Obr. 28.2: Souřadnice pro dva interagující atomy vodíku.

$$\frac{1}{n_{b1}} = \frac{1}{\sqrt{(R - z_1)^2 + x_1^2 + y_1^2}}$$

Nyní budeme předpokládat, že $R \gg x_i, y_i, z_i, i = 1, 2$. S použitím rozvoje $1/\sqrt{1+x} = 1 \mp \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$ dostaneme po úpravě

$$U = \frac{e^2}{R^3}(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2) + \dots$$

V prvním řádu teorie poruch pro korekci k energii základního stavu dostaneme

$$\Delta E^{(1)} = \frac{e^2}{R^3} [\langle 11 | x_1x_2 | 11 \rangle + \langle 11 | y_1y_2 | 11 \rangle - 2 \langle 11 | z_1z_2 | 11 \rangle],$$

kde $|11\rangle$ je stav popsaný vlnovou funkcí nulého přiblížení (28.2), pro niž předpokládáme, že oba atomy jsou v základním stavu $n_1 = n_2 = 1$. Vzhledem k tomu, že integrované funkce jsou vesměs liché, je korekce k energii v prvním řádu rovna nule.

V druhém řádu teorie poruch dostaneme

$$\Delta E^{(2)} = \frac{e^4}{R^6} \sum_{n_1, n_2 (\neq 1,1)} \frac{|\langle 11 | W | n_1 n_2 \rangle|^2}{E_{11} - E_{n_1 n_2}},$$

kde

$$W = x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2.$$

V této sumě jsou všechny členy menší než nula, neboť $E_{11} < E_{n_1 n_2}$. Jde tedy o přitažlivou interakci. Tento závěr by mohl být narušen vyššími řády teorie poruch. Je však zřejmé, že pro dostatečně velké R je vliv vyšších řádů zanedbatelný. Sumu v poslední rovnici neumíme analyticky přesně vypočítat. Omezíme se proto na přibližný výpočet této sumy.

Vzhledem k tomu, že

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{e^2}{2a_B} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right),$$

kde a_B je Bohrtův poloměr, je jmenovatel v sumě roven

$$E_{11} - E_{n_1 n_2} = -\frac{e^2}{2a_B} \left(2 - \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Tento jmenovatel se mění v mezích od $-\frac{3}{8}e^2/a_B$ (pro $n_1 = 1, n_2 = 2$) do $-e^2/a_B$ (pro $n_1, n_2 \rightarrow \infty$). Sumu přibližně vypočítáme tak, že za všechny jmenovatele dosadíme stejnou hodnotu $-e^2/a_B$. Potom

$$\Delta E^{(2)}(R) = -\frac{e^2 a_B}{R^6} \sum_{n_1, n_2 (\neq 1, 1)} | < 11 | W | n_1 n_2 > |^2.$$

Nyní využijeme relací úplnosti

$$\sum_{n_1, n_2} |n_1 n_2 \rangle \langle n_1 n_2| = 1$$

a $\Delta E^{(2)}$ přepíšeme do tvaru

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)}(R) &= -\frac{e^2 a_B}{R^6} < 11 | W | \sum_{n_1, n_2 (\neq 1, 1)} |n_1 n_2 \rangle \langle n_1 n_2 | W | 11 \rangle = \\ &= -\frac{e^2 a_B}{R^6} < 11 | W | (1 - |11 \rangle \langle 11|) | W | 11 \rangle = \\ &= -\frac{e^2 a_B}{R^6} [< 11 | W^2 | 11 \rangle - | < 11 | W | 11 \rangle |^2]. \end{aligned}$$

Poslední člen je však roven nule a dostáváme tedy

$$\Delta E^{(2)}(R) = -\frac{e^2 a_B}{R^6} < 11 | W^2 | 11 \rangle.$$

Po dosažení za W obdržíme

$$\Delta E^{(2)}(R) = -\frac{e^2 a_B}{R^6} < 11 | x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + \dots | 11 \rangle.$$

Nevypsané členy vedou na nulový příspěvek k $\Delta E^{(2)}(R)$. Pro základní stav atomu vodíku platí

$$< 1 | x^2 | 1 \rangle = < 1 | y^2 | 1 \rangle = < 1 | z^2 | 1 \rangle = \frac{1}{3} < 1 | r^2 | 1 \rangle = a_B^2.$$

Dostáváme tedy výsledek

$$\Delta E^{(2)}(R) = -\frac{6e^2 a_B^5}{R^6}. \quad (28.3)$$

Je zřejmé, že při použití vyšších řádů v rozvoji poruchového potenciálu U by došlo ke korekci tohoto vztahu dalšími členy závislejšími na $1/R^8, 1/R^{10}, \dots$

Při porovnání se vzorcem pro energii dvou oscilátorů (28.1) vidíme, že oba výsledky jsou analogické. V obou případech jde o přitažlivou interakci, která klesá se vzdáleností jako $1/R^6$.

Literatura

1. Eisenschitz R., F. London, Z. Physik 60(1930), 491.
2. Eyring H., J. Walter, G.E. Kimball, Quantum Chemistry, John Wiley&Sons and Chapman&Hall, London 1946.

28.4 Výpočty mezimolekulových interakčních energií

V zásadě jde o výpočet celkových energií izolovaných podsystemů a jejich porovnání s celkovou energií složeného systému. S takovým výpočtem jsou spojeny dva problémy. Jednak je rozdíl energií (cca 4-35 kJ/mol) malý a je dán rozdílem velmi velkých blízkých čísel, jednak je třeba k výpočtu disperzních energií použít metody zahrnující korelační energii. Ukazuje se, že samotná Hartreeho-Fockova metoda bez metody konfigurační interakce je v této souvislosti nepoužitelná.

Při použití variačního přístupu lze dosáhnout dobrého výsledku s pomocí ab initio metod zahrnujících úplnou konfigurační interakci. Při hrubším postupu se lze omezit na biexcitované konfigurace. I tak jde však i u jednoduchých molekul o velmi rozsáhlé výpočty.

Vzhledem k velkým vzdálenostem mezi podsystemy se nabízejí rovněž poruchové metody. V takovém případě se podobně jako u výše uvedených modelů zavede rozdělení hamiltoniánu na část odpovídající neinteragujícím podsystemům a na část poruchovou. Vlnová

funkce nulého přiblížení se bere ve tvaru součinnu, podobně jako jsme to učinili v případě výpočtu interakce dvou atomů vodíku. Výslednou energii z teorie poruch (obvykle ve druhém řádu) lze pak formálně rozdělit na části odpovídající klasické coulombické interakci E^C (může být přitažlivá i odpuzivá), indukční interakci E^I a disperzní interakci E^D (obě poslední energie jsou přitažlivé), eventuelně i další [2]-[3]

$$E = E^C + E^I + E^D + \dots$$

Zatím jsme hovořili o výpočtech odpovídajících nulovým teplotám. Pro reálné nennulové teploty je třeba provadět výpočty s pomocí statistické fyziky zahrnující výpočet statistické sumy a termodynamických potenciálů [3]. Při takovém výpočtu je třeba zahrnout i vibrační a rotační stupně volnosti. Obecně se ukazuje, že entropické členy hrají u van der Waalových systémů velmi důležitou roli. Velká náročnost takových výpočtů je zřejmá.

Literatura

1. Davtjan O.K., Kvantovaja chimija, Vyššaja škola, Moskva 1962.
2. Zahradník R., R. Polák, Základy kvantové chemie, SNTL, Praha 1976.
3. Hobza P., R. Zahradník, Mezimolekulové komplexy, Academia, Praha 1988.

Kapitola 29

Chemická reaktivita

Optimální způsob výpočtu rychlostních konstant chemických reakcí by spočíval v kvantově-mechanickém výpočtu pravděpodobnosti přechodu z počátečních stavů reaktantů (zahrnujících elektronovou, vibrační, rotační a translační energii) do konečných stavů s následným statistickým zpracováním, při kterém by se zavedla počáteční a konečná teplota a dalších charakteristiky statistického souboru. Takovýto postup je však proveditelný jenom pro nejjednodušší reakce jako např. $H+H_2 \rightarrow H_2+H$.

Zde se omezíme na jednodušší přibližný postup, tzv. *teorii absolutních reakčních rychlostí* [1]-[5]. Prvním krokem při použití této metody je výpočet tvaru plochy potenciální energie, která vystupuje po provedení Bornovy-Oppenheimerovy aproximace ve Schrödingerově rovnici pro pohyb jader. Tato energetická hyperplocha je obvykle mnohorozměrná. Výpočty nezahrnující korelační energii jsou zde obvykle bezcenné. Dále je třeba vyhledat tzv. *reakční koordinátu*, tj. jednorozměrnou souřadnici popisující nejpravděpodobnější (energeticky nejméně náročný) pohyb po této ploše z počátečního do konečného stavu chemické reakce. Například, označíme-li pro reakci lineárního systému $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ relativní vzdálenosti tří vodíků r_{12} a r_{23} , je počáteční stav dán souřadnicemi $r_{12} \rightarrow \infty$, $r_{23} = r_{H_2}$ a v konečném stavu je role r_{12} a r_{23} zaměněna. Reakční koordináta pak popisuje pohyb z počátečního do konečného stavu jakýmsi údolím na energie-

tické hyperploše. Při tomto pohybu je třeba překonat bod maxima, který udává relativní výšku bariéry vzhledem k počátečnímu stavu. Systém v tomto bodě je označován jako *aktivovaný komplex*.

Počáteční stav systému na energetické ploše lze přibližně popsat jako jednorozměrnou rovinnou vlnu s určitým impulzem p podél reakční koordináty. Vlna dopadá na potenciálovou bariéru a s určitou pravděpodobností projde nebo se odrazí nazpět. Přitom může dojít k přerozdělení energie v ostatních stupních volnosti nesouvisejících s reakční kordinátou (vibrační stav). Počet systémů v jednotce objemu připadajících na interval dx reakční koordináty v počátečním stavu s impulzem ležícím v intervalu $(p, p+dp)$ a s energií ϵ_i označíme $\delta c_i(p)$. Celkový počet těchto systémů v jednotce objemu pohybujících se podél reakční koordináty ve směru bariéry, které projdou daným bodem za jednotku času je roven

$$\frac{\delta c_i(p)}{dx} \frac{p}{m},$$

kde p/m je rychlost pohybu. Část těchto systémů, u kterých proběhne chemická reakce, je dána vztahem

$$\sum_j \kappa_{ij}(p) \frac{\delta c_i(p)}{dx} \frac{p}{m},$$

kde κ_{ij} je koeficient průchodu bariérou. Index j zde označuje konečné stavy. Celkový počet systémů v jednotce objemu, u kterých proběhne chemická reakce je roven

$$v = \int_0^\infty \sum_i \sum_j \kappa_{ij}(p) \frac{\delta c_i(p)}{dx} \frac{p}{m}. \quad (29.1)$$

Zde se integruje pouze přes $p > 0$. \sum_i označuje sčítání přes všechny počáteční stavy. Za předpokladu rovnovážného rozdělení počátečních stavů (počáteční konfiguraci lze zvolit takovou, že interakce reaktantů je libovolně malá) platí

$$\frac{\delta c_i(p)}{c_A c_B \dots} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)_A \left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)_B \dots}$$

neboli

$$\delta c_i(p) = \frac{c_A c_B \dots}{Q_A Q_B \dots} g_i e^{-\epsilon_i/kT},$$

kde c_A, c_B, \dots jsou koncentrace reaktantů, Q_A, Q_B, \dots označují jejich statistické sumy a g_i je váha stavů s energií ϵ_i . Dále můžeme napsat

$$g_i e^{-\epsilon_i/kT} = g_i' e^{-\epsilon_i'/kT} e^{-p^2/2mkT} \frac{dx dp}{h},$$

kde $p^2/2m$ je kinetická energie pohybu systému podél reakční koordináty, ϵ_i' je energie ostatních stupňů volnosti a g_i' příslušná váha. Dostáváme tedy

$$\delta c_i(p) = \frac{c_A c_B \dots}{Q_A Q_B \dots} g_i' e^{-\epsilon_i'/kT} e^{-p^2/2mkT} \frac{dx dp}{h}.$$

Dosažením do (29.1) dostaneme

$$v = \frac{c_A c_B \dots}{Q_A Q_B \dots} \int_0^\infty \sum_i \sum_j \kappa_{ij}(p) g_i' e^{-\epsilon_i'/kT} e^{-p^2/2mkT} \frac{p dp}{mh}.$$

Použijeme-li nyní definici rychlostní konstanty k chemické reakce

$$v = k c_A c_B \dots$$

dostaneme

$$k = \frac{1}{Q_A Q_B \dots} \int_0^\infty \sum_i \sum_j \kappa_{ij}(p) g_i' e^{-\epsilon_i'/kT} e^{-p^2/2mkT} \frac{p dp}{mh}.$$

Pro zjednodušení této rovnice zavedeme další předpoklady. Nejprve budeme předpokládat v souladu s klasikou představou, že koeficienty průchodu bariérou jsou rovny nule, pokud je kinetická energie pohybu podél reakční koordináty menší než výše bariéry, tj. $p^2/2m < \Delta E_{max}$. Dále předpokládáme, že pro $p^2/2m > \Delta E_{max}$ jsou všechny koeficienty průchodu rovny určité střední hodnotě κ . Potom dostaneme

$$k = \frac{1}{Q_A Q_B \dots} \kappa \sum_i g_i' e^{-\epsilon_i'/kT} \int_{\sqrt{2m\Delta E_{max}}}^\infty e^{-p^2/2mkT} \frac{p dp}{mh}.$$

Provedením integrace, označením statistické sumy systémů v počátečním stavu pohybujících se podél reakční koordináty ve směru potenciální bariéry

$$\sum_i g_i' e^{-\epsilon_i/kT} = Q^*$$

a zavedením *aktivační energie* $E^{\ddagger} = N_A \Delta E_{max}$ obdržíme konečný výsledek

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B \dots} e^{-E^{\ddagger}/RT}. \quad (29.2)$$

Při jiném způsobu odvození [1]-[4] dostaneme místo Q^* statistickou sumu Q^{\ddagger} vztahující se k aktivovanému komplexu. Aplikace teorie absolutních reakčních rychlostí jsou například v [3].

V poslední době se ke studiu velkých souborů molekul používají metody *Monte Carlo* [7] a *molekulová dynamika* [8]. Aplikace jsou především pro systémy v kondenzované fázi (kapaliny, roztoky, povrchy apod.) [9]. Nevýhodou těchto metod jsou vysoké nároky na výpočetní čas.

V případě metody *Monte Carlo* jde o numerické výpočty středních veličin statistických souborů podle vzorce

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_i X_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}},$$

kde X je určitá veličina. Podstatná při těchto výpočtech je kvalita potenciálu, s pomocí něhož se počítá celková energie E_i . Zde se obvykle používají přibližné analytické potenciály popisující interakci molekul zahrnující dvoučásticové i vícečásticové příspěvky. Celkový počet molekul ve statistickém souboru se bere alespoň 10^3 .

V případě molekulové dynamiky jde o řešení pohybových rovnic klasické fyziky pro zmíněné potenciály. Pohybové rovnice se řeší v krocích řádově 10^{-15} - 10^{-14} po dobu cca 10^{-12} s. Výchozí stav systému se volí tak, že rozdělení hybností částic odpovídá zadané teplotě statistického souboru. Adjustace na zadanou teplotu se provádí

periodicky i po určitém počtu časových kroků. Potenciály a celkovou energii lze určovat i s pomocí metod kvantové chemie. Nedávny příspěvek a přehled viz [10].

Literatura

1. Eyring H., J. Chem. Phys. 3(1935), 107.
2. Eyring H., J. Walter, G.E. Kimball, Quantum Chemistry, John Wiley&Sons a Chapman&Hall, London 1946.
3. Glasstone S., K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.
4. Davljan O.K., Kvantovaja chimija, Vyššaja škola, Moskva 1962.
5. Čársky P., M. Urban, Ab initio výpočty v chemii, SNTL, Praha 1985.
6. Levine R.D., R.B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity, Oxford University Press, New York 1987.
7. Metropolis N., A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21(1953), 1087.
8. Alder B.J., T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. 87(1983), 2608.
9. Hobza P., R. Zahradník, Mezimolekulové komplexy, Academia, Praha 1988.
10. Jungwirth P., Ab initio Molecular Dynamics - Dreams and Reality, CSC. práce, Praha 1993.

Kapitola 30

Analytický klastrový model

30.1 Úvod

Malé částice nebo klastry atomů (desítky, stovky a více atomů) patří svou velikostí mezi molekuly a pevné látky. Tato tzv. *mezoskopická oblast* je velmi zajímavá, jak z čistě vědeckého hlediska (jde o systémy, které nejsou ani mikroskopické ani makroskopické) tak z hlediska aplikací (katalýza, mikroelektronika aj.). Na takové systémy se nedají aplikovat ani metody teorie pevných látek, které předpokládají translační symetrii, ani ab initio či semiempirické metody kvantové chemie, které jsou z důvodu nároku na výpočetní čas obvykle nepoužitelné. Z těchto důvodů byl zaveden tzv. *analytický klastrový model* (ACM), který je založen na jednoduchých přiblíženích typu Hückelovy metody nebo metody těsné vazby a který umožňuje nalézt pro určité geometrie klastrů analytická řešení Schrödingerovy rovnice. Takový přístup, na rozdíl od numerických metod, umožňuje prozkoumat závislost fyzikálních vlastností klastrů na jejich velikosti v celém rozsahu od nejmenších klastrů až po nekonečně velké pevné látky.

Rozeznáváme následující druhy analytického klastrového modelu [1].

- Kvantový analytický klastrový model, založený na jednoduchých případech k řešení Schrödingerovy rovnice.
- Topologický analytický klastrový model, ve kterém se předpokládá parová interakce atomů případně jiných jednotek v jednoduchém analytickém tvaru. Pro vysoce symetrické klustry pak lze určit analyticky celkovou energii jako součet párových interakcí.
- Klasický analytický klastrový model. Zde zahrnujeme klasické fenomenologické modely, jako např. kapkový model. Těmito modely se zde zabývat nebudeme.

30.2 Kvantový analytický klastrový model

Nejprve uvedeme jednoduchý příklad. Uvažujme jednorozměrný model pevné látky s N atomy počítaný metodou volných elektronů (FEMO). Celková energie na jeden atom je rovna [2]

$$\Delta E(N) = 0.361 + \frac{1}{4}(N^3 + 47/12 N^2 + 29/6 N + 93/48) / (N^2 + 2N + 3/4)^2$$

Asymptotický rozvoj pro velká N má tvar

$$\Delta E(N) = 0.361 + 0.250/N - 0.0208/N^2 - 0.0834N^3 + \dots$$

Vezmeme-li pouze první dva členy z tohoto rozvoje, dává takováto aproximace počínaje $N = 3$ chybu menší než 1%. Obecně se ukazuje [3], že závislost nějaké fyzikální veličiny G na počtu atomů N lze popsat *interpolací formuli*

$$G(N) = c_0 + c_{-1}/N^{1/d} + c_{-2}/N^{2/d} + \dots, \quad (30.1)$$

kde d je počet dimenzí (1-3; pro systémny s fraktálovou strukturou může být také neceločíselný) a c_i jsou rozvojové koeficienty. Nejvíce analytických výsledků bylo dosaženo při použití metod analogických

Hückelově metodě. Za předpokladu rozvoje vlnové funkce do s -funkcí lokalizovaných na jednotlivých atomech bylo nalezeno analytické řešení Schrödingerovy rovnice pro jednoduchou kubickou, plošně centrovanou, prostorově centrovanou a diamantovou mříž [4-7]. Ve všech těchto případech měl klastar tvar kvádrů.

Jako první příklad uvedeme ionizační potenciál klastrů atomů draslíku, jehož závislost na velikosti klastru můžeme velice dobře popsat vztahem [1]

$$IPK(N) = 2.3 + 2.04/N^{1/3}$$

Vazbovou energii klastrů atomů lithia lze přibližně popsat vztahem

$$E_b^{Li}(N) = 2.01 - 1.87/N^{1/3}$$

V obou případech jsou použity jednotky eV. Takových příkladů bylo nalezeno velmi mnoho a to nejen pro elektronové vlastnosti, ale i další. Například, vztah (30.1) byl použit na mřížkovou konstantu částic aluminia nebo volnou energii, entropii a Einsteimovu teplotu kovových klastrů nebo na mřížkovou konstantu částic zlata, vesměs s dobrými výsledky [1].

30.3 Topologický analytický klastrový model

V tomto modelu se celková energie klastru počítá jako součet párových interakcí [1]

$$E = \sum_{i < j} V_{ij}(R_{ij}),$$

Pro atomy vzácných plynů se závislost interakčního potenciálu V na R bere jako lineární kombinace členů R^{-6} a R^{-12} . Pro molekuly se uvažuje obvykle

- orientační dipólová energie (úměrná R^{-3} pro malé R a nízké teploty; úměrná R^{-3} pro velká R a velké teploty),
- indukční energie permanentních dipólů úměrná R^{-6} a

- kvantově-mechanická disperzní energie úměrná R^{-6} .

Za předpokladu, že klustry mají určité vysoce symetrické tvary (krychle, dodekaedr aj.) a za předpokladu interakce do nejbližších sousedů lze nalézt analytický vztah pro celkovou energii [1]

$$E = V(R)(b_3 n^3 + b_2 n^2 + b_1 n + b_0).$$

V tomto vzorci R označuje vzdálenost mezi nejbližšími sousedy, b_i jsou parametry a $n = 1, 2, \dots$ je geometrický parametr. Tento vztah lze přepsat do tvaru interpolační formule

$$E(N) = E(\infty)(1 + c_1/N^{1/3} + c_2/N^{2/3} + c_3/N + \dots),$$

který souhlasí s (30.1).

Použitím tohoto vztahu byla objasněna existence tzv. *magických čísel*, tj. existence velké stability klusterů s určitým počtem atomů. Jako další aplikace uvedme stlačitelnost, povrchové napětí, tlak a chemický potenciál vysoce symetrických klusterů [1].

30.4 Závislost interpolačních formulí na $1/N^{1/3}$

Interpolační formule typu (30.1) se objevují v celé řadě oblastí fyziky. Důvod existence takových vztahů lze nalézt v tzv. *teoretické záporných vlastních hodnot* [8], jehož původní formulaci lze vystopovat až k Weierstrassovi.

Předpokládejme, že námi uvažovaná pohybová rovnice je přetřansformována na zobecněný vlastní problém typu

$$Ax = \lambda Bx, \quad (30.2)$$

kde A a B jsou hermitovské matice, B je pozitivně definitní, λ je vlastní číslo a x je vlastní vektor. Takovýto vlastní problém se dostává např. při použití báze LCAO.

Nyní předpokládejme, že některé elementy matic A a B se mění zanedbatelně při změně velikosti systému (množina a) zatímco jiné

jsou povrchové závislé (množina b). Předpokládáme, že lze zavést následující rozdělení na bloky

$$A = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} \\ A_{ba} & A_{bb} \end{pmatrix},$$

$$B = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} \\ B_{ba} & B_{bb} \end{pmatrix}$$

a

$$x = \begin{pmatrix} x_a \\ x_b \end{pmatrix}.$$

Označíme-li počet vlastních čísel problému (30.2) menších než reálné číslo μ (tzv. *integrovaná hustota stavů*) jako $I\{A, B; \mu\}$ a použijeme-li teorem záporných vlastních hodnot (viz [8]-[9]), dostaneme

$$I\{A, B; \mu\} = I\{A_{aa}, B_{bb}; \mu\} + I\{\tilde{A}_{bb} - \mu B_{bb}, 1; 0\}. \quad (30.3)$$

Zde jsme označili

$$\tilde{A}_{bb} = A_{bb} - (A_{ba} - \mu B_{ba})(A_{aa} - \mu B_{aa})^{-1}(A_{ab} - \mu B_{ab}).$$

Tato matice závislá na μ bývá nazývána efektivním hamiltoniánem. Aniž bychom diskutovali detaily [9], vidíme, že druhý příspěvek v (30.3) nemůže být větší než počet funkcí báze n_b v povrchové oblasti b

$$0 \leq I\{\tilde{A}_{bb} - \mu B_{bb}, 1; 0\} \leq n_b. \quad (30.4)$$

Se zvětšováním počtu funkcí báze vzrůstá počet funkcí v oblasti a úměrně objemu částice V

$$n_a \propto V$$

zatímco n_b závisí na velikosti povrchu S

$$n_b \propto S.$$

To znamená, že relativní příspěvek druhého členu v (30.3) nemůže být větší než konstanta krát S/V . Tvar povrchu zde není podstatný.

Tento výsledek je velmi obecný, neboť nezávisí na hodnotách maticových elementů matic A a B a platí pro libovolný problém typu (30.2). Rovnice (30.4) udává horní a dolní mez $k \in \{\hat{A}_{bb} - \mu B_{bb}, 1; 0\}$. Skutečný příspěvek tohoto členu $k \in \{A, B; \mu\}$ může být podstatně menší. Poznámenejme, že Ledermannův teoreém je speciálním důsledkem rovnice (30.3).

Podle tohoto výsledku je horní mez k relativnímu příspěvku povrchového členu k integrované hustotě stavů úměrná S/V . Skutečná závislost fyzikálních veličin odvozených ze spektra vlastních čísel na S/V závisí na jejich charakteru. To je důvod, proč některé vlastnosti klastřů závisí na $1/N^{1/3}$ (vazbová energie), zatímco jiné závisí na $1/N^{2/3}$ (šířka pásu, nejnižší obsazená hladina). Pro malé klastřry lze dosáhnout lepšího souhlasu s experimentem, když místo parametru S/V vezmeme $S/(V - S)$. Pro povrchy fraktálového charakteru je povrch atomů na povrchu úměrný fraktálové dimenzi d_f , $S \propto N^{d_f}$, což vede na $S/V \propto 1/N^{3-d_f}$. V takovém případě je exponent v interpolární formuli (30.1) různý od $1/3$ nebo $2/3$.

30.5 Nestacionární vlastnosti

V případě nestacionárních vlastností dostáváme další stupeň volnosti, čas. To komplikuje jak teoretickou analýzu tak provádění experimentů (nutnost časově rozlišených experimentů). Množství poznatků v tomto směru je ve srovnání se stacionárními vlastnostmi omezeno.

Nejprve uvažujeme řešení Schrödingerovy rovnice s časově nezávislým hamiltoniánem H

$$H\psi_n = E_n\psi_n.$$

Obecné řešení časové Schrödingerovy rovnice je rovno

$$\psi(t) = \sum_n c_n \exp[E_n t / (\hbar)] \psi_n$$

a střední hodnota časově nezávislého operátoru L je

$$\bar{L} = \sum_{m,n} c_n^* c_m \exp[(E_m - E_n)t / (\hbar)] L_{mn}, \quad (30.5)$$

kde

$$L_{mn} = \int \psi_m^* L \psi_n dr.$$

Objemová závislost \bar{L} se objevuje v časově závislé části (30.5) prostřednictvím $E_m - E_n$ a maticových elementů L_{mn} . Rovněž koeficienty c_n určené počátečními podmínkami se mění v závislosti na velikosti systému. Kombinace těchto závislostí komplikuje i diskuzi vlivu jednotlivých faktorů. V některých případech lze však dosáhnout podstatného zjednodušení.

Například, střední energie je rovna

$$E = \sum_m |c_m|^2 E_m.$$

Tento vzorec je podobný výrazu pro celkovou energii v analytickém klastrovém modelu nebo v Hückelově metodě. Proto lze, až na závislost na počátečních podmínkách, očekávat podobnou objemovou závislost E jako v případě vazbové energie.

Obzvláštní význam mají *propagátory*, tj. odezva systému na lokalizovanou excitaci v $t = 0$. Například, propagátor Schrödingerovy rovnice pro nekonečný lineární řetězec je roven [10]

$$\begin{aligned} \psi_{np}(t) &= 1/(2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} \exp(in\vartheta) \exp(-ip\vartheta) \exp(-i/\hbar 2V \cos \vartheta t) d\vartheta = \\ &= (-i)^{n-p} J_{n-p}(2V \cos \vartheta t), \end{aligned} \quad (30.6)$$

kde J je Besselova funkce prvního druhu, V je maticový element hamiltoniánu udávající interakci mezi nejbližšími sousedy a $|\psi_{np}(t)|^2$ udává pravděpodobnost nalezení excitace v čase t na místě n za předpokladu, že v $t = 0$ byla excitace lokalizována v místě p (tj. $|\psi_{np}(t = 0)|^2 = \delta_{np}$). Pro obecné počáteční podmínky má řešení tvar

$$\psi_n(t) = \sum_p \psi_p(0) \psi_{np}(t).$$

Pro konečný lineární řetězec s N atomy dostáváme s použitím výsledků pro lineární řetězec počítaný Hückelovou metodou

$$\psi_{np}(t) = \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \sin[nk\pi/(N+1)] \sin[pk\pi/(N+1)] \times \quad (30.7)$$

$$\times \exp[1/(i\hbar)2V \cos(k\pi/(N+1))t].$$

Porovnání (30.6) a (30.7) ukazuje, že objemová závislost propagátoru (30.7) je matematicky ekvivalentní nahrazení integrálu sumací.

Podobně závěry lze učinit také v případě nekoharentního nebo časově koherentního pohybu excitace. Například, pro Pauliho kinetickou rovnici

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_{n'} F_{nn'} P_{n'},$$

kde F je matice rychlostních konstant, je propagátor pro nekonečný lineární řetězec roven [10]

$$\begin{aligned} \psi_{np}(t) &= 1/(2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} \exp(in\vartheta) \exp(-ip\vartheta) \exp(2F(-1 + \cos \vartheta) t) d\vartheta = \\ &= \exp(-2Ft) I_{n-p}(2Ft), \end{aligned}$$

kde I označuje modifikovanou Besselovu funkci. Pro konečný lineární řetězec dostaneme [11]

$$P_{np}(t) = \sum_k h_n^{(k)} h_p^{(k)} \exp(\lambda_k t),$$

kde λ_k a $h_n^{(k)}$ označují vlastní číslo a n -tou komponentu odpovídajícího vlastního vektoru matice F . Vidíme, že tento výsledek je analogický (30.7) až na chybějící imaginární jednotku v exponenciále. Toto je charakteristické pro přechod od koherentního k nekoharentnímu pohybu. Analogické výsledky lze odvodit také pro Liouvilleovu rovnici.

Teorie časově rozlišené spektroskopie fotosyntetických systémů v analogii s výše uvedenými výsledky ukazuje, že důležitým parametrem je $1/N$, kde N je celkový počet aktivních molekul ve fotosyntetické jednotce. Více výsledků týkajících se intenzity fluorescence, odpovídajícího kvantového výtežku a dalších veličin lze nalézt v [12-14].

Literatura

1. Müller H., H.-G. Fritsche and L. Skála, v Clusters of Atoms and Molecules, Ed. H. Haberland, Springer, s. 114.
2. Müller H., Z. Chemie 12 (1972), 475.
3. Skála L., phys. stat. sol. (b) 127 (1985), 567.
4. Bílek O., L. Skála, Czech. j. Phys. B28(1978), 1003.
5. Künne L., L. Skála, O. Bílek, Czech. J. Phys. B29(1979), 1030.
6. Bílek O., L. Skála, L. Künne, phys. stat. sol. (b) 117(1983), 675.
7. Künne L., L. Skála, O. Bílek, phys. stat. sol. (b) 118(1983), 173.
8. Dean P., Rev. Mod. Phys. 44 (1972), 127.
9. Skála L., Czech. J. Phys. B27 (1978), 171.
10. Kenkre V.M., P. Reineker, Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates, Springer, Berlin 1983.
11. Skála L., nepublikované výsledky.
12. Skála L., V. Kapsa, Chem. Phys. 137(1989), 77.
13. Skála L., P. Jungwirth, Chem. Phys. 137(1989), 93.
14. Dvořák J., L. Skála, Chem. Phys., v tisku.

Kapitola 31

Časový vývoj systémů

31.1 Úvod

Časovou Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi$$

Lze pro popis vývoje systémů v čase použít jen omezené. Předně, hodí se jen v případech popsatelných jednou vlnovou funkcí, pro tzv. čisté stavy. Pro obecnější smíšené stavy je třeba používat Liouvilleovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \equiv L\rho, \quad (31.1)$$

kde ρ je matice hustoty [1]. Díky interakci s okolím a vnitřními vibračně-rotacími pohyby lze však i v případě čistých elektronových stavů molekul používat časovou Schrödingerovu rovnici jen po relativně krátké časy, zhruba srovnatelnými s periodou těchto pohybů (cca 0,1 ps). Dalším důvodem k opuštění časové Schrödingerovy nebo Liouvilleovy rovnice je to, že nás obvykle nezajímá veškerá informace nesená vlnovou funkcí nebo maticí hustoty, ale pouze částecná informace, kterou jsme případně schopni porovnat s experimentem.

Literatura

1. Davydov A.S., Kvantová mechanika, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1978.

31.2 Zobecněná kinetická rovnice

Jednou z rovnic popisujících časový vývoj této částečné informace je tzv. *zobecněná kinetická rovnice* (angl. generalized master equation, GME) ([1]-[4]).

Vycházíme z Liouvilleovy rovnice (31.1), ve které předpokládáme, že matice hustoty ρ je s pomocí projekčního operátoru P (platí pro něj $P^2 = P$) rozdělena na relevantní část $P\rho$ a irrelevantní část $(1 - P)\rho$

$$\rho = P\rho + (1 - P)\rho.$$

Projekční operátor může vybírat např. diagonální maticové elementy ρ v bázi atomárních funkcí. S pomocí těchto diagonálních elementů pak lze určit pravděpodobnosti nalézt excitaci na daném atomu nebo jedné z interagujících molekul. S hodnotou těchto pravděpodobností souvisí intenzita fluorescence a další experimentální veličiny (pro fotosyntézu viz např. [5]).

Zavedením operátoru P do Liouvilleovy rovnice (31.1) dostaneme dvě navzájem svázané rovnice pro $P\rho$ a $(1 - P)\rho$

$$\frac{\partial}{\partial t}(P\rho) = \frac{1}{i\hbar} PL[P\rho + (1 - P)\rho] \quad (31.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1 - P)\rho] = \frac{1}{i\hbar}(1 - P)L[P\rho + (1 - P)\rho]. \quad (31.3)$$

Nejdříve s pomocí Laplaceovy transformace

$$\mathcal{L}\{f\}(s) = \int_0^\infty f(t) \exp(-st) dt$$

najdeme řešení druhé rovnice (31.3) pro irrelevantní část matice hustoty. Po provedení Laplaceovy transformace dostaneme

$$s\mathcal{L}\{(1 - P)\rho\} - \frac{1}{i\hbar}(1 - P)L\mathcal{L}\{(1 - P)\rho\} = (1 - P)\rho(0) + \frac{1}{i\hbar}(1 - P)L\mathcal{L}\{P\rho\}, \quad (31.4)$$

ZOBECNĚNÁ KINETICKÁ ROVNICE

K rovnici bez pravé strany

$$s\mathcal{L}\{(1 - P)\rho\} - \frac{1}{i\hbar}(1 - P)L\mathcal{L}\{(1 - P)\rho\} = 0$$

přísluší Greenova funkce

$$\mathcal{L}\{G\}(s) = \frac{1}{s - (1 - P)L/(i\hbar)}.$$

Po provedení zpětné Laplaceovy transformace je funkce G rovna

$$G(t) = \exp((1 - P)Lt/(i\hbar)).$$

Řešení rovnice (31.4) můžeme tedy psát ve tvaru

$$s\mathcal{L}\{(1 - P)\rho\} = G(s)[(1 - P)\rho(0) + \frac{1}{i\hbar}(1 - P)L\mathcal{L}\{P\rho\}],$$

což vede na

$$(1 - P)\rho(t) = e^{(1 - P)Lt/(i\hbar)}(1 - P)\rho(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{(1 - P)L(t - \tau)/(i\hbar)}(1 - P)L P\rho(\tau) d\tau.$$

Dosažením tohoto výsledku do rovnice (31.2) obdržíme rovnici pro relevantní část ρ

$$\frac{\partial(P\rho)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} PL(P\rho) + \frac{1}{i\hbar} PL e^{(1 - P)Lt/(i\hbar)}(1 - P)\rho(0) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t PL e^{(1 - P)L(t - \tau)/(i\hbar)}(1 - P)L P\rho(\tau) d\tau.$$

Označíme-li tzv. *počáteční člen*

$$I(t) = \frac{1}{i\hbar} PL e^{(1 - P)Lt/(i\hbar)}(1 - P)\rho(0)$$

a *paměťovou funkci* (při vyjádření v konkrétní bázi je to matice paměťových funkcí)

$$K(t) = -\frac{1}{\hbar^2} PL e^{(1 - P)Lt/(i\hbar)}(1 - P)L P,$$

můžeme tuto rovnici přepsat ve tvaru

$$\frac{\partial(P\rho)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} PL(P\rho) + I(t) + \int_0^t K(t-\tau)(P\rho(\tau))d\tau.$$

Zde jsme za $K(t-\tau)$ vsunuli projekční operátor P , což lze provést vzhledem ke vztahu $P^2 = P$.

Snadno lze ukázat, že první člen na pravé straně je pro projektor vyběraující diagonální elementy matice hustoty roven nule. S použitím $L\rho = H\rho - \rho H$ neboli

$$(L\rho)_{mp} = \sum_n H_{mn}\rho_{np} - \sum_n \rho_{mn}H_{np}$$

dostaneme pro *superoperator* L se čtyřmi indexy

$$L_{mnpq} = H_{mp}\delta_{qn} - H_{qn}\delta_{mp}.$$

S použitím tohoto vztahu a definice projekčního operátoru na diagonálu

$$(P\rho)_{mn} = \rho_{mm}\delta_{mn},$$

pak dostaneme

$$(LP\rho)_{mn} = H_{mn}\rho_{nn} - \rho_{mm}H_{mn}$$

a nakonec

$$(PLP)_{mn} = 0.$$

Zobecněná kinetická rovnice má tedy tvar

$$\frac{\partial(P\rho)}{\partial t} = I(t) + \int_0^t K(t-\tau)(P\rho(\tau))d\tau$$

nebo v maticovém zápisu

$$\frac{dP_m}{dt} = I_m(t) + \int_0^t \sum_n K_{mn}(t-\tau)P_n(\tau)d\tau, \quad (31.5)$$

kde $P_m = \rho_{mm}$ má například význam náleží elektronovu excitaci na m -té molekule ze systému interagujících molekul. První člen $I(t)$ závisí na irelevantní části matice hustoty $(1-P)\rho(0)$, neboť $\rho(t)$ a tedy

$i P\rho(t)$ závisí na $\rho(0) = P\rho(0) + (1-P)\rho(0)$. Druhý člen popisuje s pomocí paměťových funkcí závislost $P\rho(t)$ na předchozí historii systému. Pro čisté stavy izolovaných systémů to jiným způsobem vyjadřuje kvantovou koherenci obsaženou ve fázi vlnové funkce. V obecném případě je zde zahrnut vliv okolí a lze očekávat, že paměťové funkce klesají s rostoucím časem k nule. To vyjadřuje konečnou fázovou paměť jako důsledek interakce kvantového systému s okolím. Dalším efektem zkracujícím tuto paměť je středování přes statistické soubory popisující možné geometrické uspořádání měřených systémů, různé počáteční podmínky pro různé měřené systémy, konečnou rozlišovací přesnost experimentů apod. Podle odhadů v [5] výsledné efektivní paměťové funkce popisující přenos excitace mezi molekulami chlorofylu ve fotosyntetických jednotkách vyhasínají v časech kratších než 1 ps.

Literatura

1. Zwanzig R., *Physica* 30(1964), 1109.
2. Kenkre V.M., P. Reineker, *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*, Springer, Berlin 1982.
3. Čápek V., *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* 34(1989), 84.
4. Silinsh E.A., V. Čápek, *Organic Molecular Crystals*, American Institute of Physics, New York 1994.
5. Skála L., V. Kapsa, *Chem. Phys.* 137(1989), 77.

31.3 Pauliho kinetická rovnice

Vyhasínají-li paměťové funkce rychle ve srovnání s časovou rozlišovací schopností experimentů, lze paměťové efekty zanedbat a vzít paměťové funkce v přibližném tvaru

$$K_{mn}(t-\tau) = F_{mn}\delta(t-\tau),$$

kde F_{mn} jsou rychlostní konstanty nezávislé na čase. Vzhledem k zanedbávání paměťových efektů (kvantové koherence) lze položit i

$$I_m(t) = 0.$$

Pak dostáváme z (31.5) tzv. Pauliho kinetickou rovnici (angl. Pauli master equation, PME) ve tvaru

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n F_{mn} P_n. \quad (31.6)$$

V případě, že se zachovává součet pravděpodobností v čase

$$\sum_m P_m = 0$$

platí sumační pravidlo plynoucí z (31.6)

$$\sum_m F_{mn} = 0.$$

Obvykle se předpokládá rovněž symetrie matice F

$$F_{mn} = F_{nm}.$$

Maticové elementy F_{mn} se často počítají podle Fermiho zlatého pravidla nebo Försterovy formule [1]-[2]. Formální řešení Pauliho kinetické rovnice má v maticovém zápisu tvar

$$P(t) = e^{Ft}.$$

Řešení PME je mnohem jednodušší než řešení GME a proto se PME velmi často používá k popisu kinetiky nejrůznějších procesů.

Pauliho kinetickou rovnici lze zavést i fenomenologicky.

Literatura

1. Kenkre V.M., P. Reineker, Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates, Springer, Berlin 1982.
2. Skála L., V. Kapsa, Chem. Phys. 137(1989), 77.

Kapitola 32

Fyzikální konstanty

Název	Ozn.	Hodnota v SI	Hodnota v CGS
rychlost světla ve vakuu	c	2,99792458 $\times 10^8$ m s ⁻¹	2,99792458 $\times 10^{10}$ cm s ⁻¹
náboj protonu	e	1,602177 $\times 10^{-19}$ C	1,602177 $\times 10^{-19}$ stat C
permitivita vakua	ϵ_0	8,8541878 $\times 10^{-12}$ C ² N ⁻¹ m ⁻²	1
Avogadrova konstanta	N_A	6,02214 $\times 10^{23}$ mol ⁻¹	6,02214 $\times 10^{23}$ mol ⁻¹
hmotnost elektronu	m_e	9,10939 $\times 10^{-31}$ kg	9,10939 $\times 10^{-28}$ g
hmotnost protonu	m_p	1,672623 $\times 10^{-27}$ kg	1,672623 $\times 10^{-24}$ g
hmotnost neutronu	m_n	1,674929 $\times 10^{-27}$ kg	1,674929 $\times 10^{-24}$ g
Planckova konstanta	h	6,62608 $\times 10^{-34}$ J s	6,62608 $\times 10^{-27}$ erg s
Faradayova konstanta	F	96485,3 C mol ⁻¹	

Název	Ozn.	Hodnota v SI	Hodnota v CGS
permeabilita vakua	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ N C}^{-2} \text{ s}^2$	1
Bohrův poloměr	a_0	$5,291772 \times 10^{-11} \text{ m}$	$5,291772 \times 10^{-9} \text{ cm}$
Bohrův magneton	β_e	$9,27402 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	
jaderný magneton	β_N	$5,05079 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$	
elektronová hodnota g	g_e	2,0023193044	2,0023193044
protonová hodnota g	g_p	5,585695	5,585695
plynová konstanta	R	8,3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹	8,3145 $\times 10^7$ erg mol ⁻¹ K ⁻¹
Boltzmannova konstanta	k	1,38066 $\times 10^{-23}$ J K ⁻¹	1,38066 $\times 10^{-16}$ erg K ⁻¹
gravitační konstanta	G	6,673 $\times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	6,673 $\times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Poznámka: $F = N_A e$, $e' = e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$, $a_0 \equiv a_B = \hbar^2/(m_e e^2)$,
 $\beta_e = eh/(2m_e)$, $\beta_N = eh/(2m_p)$, $\hbar = h/(2\pi)$, $k = R/N_A$.

Převodní jednotky energie:

1 erg = 10^{-7} J
 1 cal = 4,184 J
 1 eV = $1,602177 \times 10^{-19}$ J = $1,602177 \times 10^{-12}$ erg = 23,0605 kcal/mol =
 = $8,0660 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
 1 Hartree = $4,35975 \times 10^{-18}$ J = 27,2114 eV = 627,510 kcal/mol =
 = $2,1947 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

Literatura

1. Cohen E.R., B.N. Taylor, Rev. Mod. Phys. 59(1987), 1121.

Rejstřík

- A**
 a.u., 17
 ab initio, 131
 ACM, 209
 adiabatická aproximace, 20
 afnita, 137
 aktivací energie, 206
 aktivovaný komplex, 204
 AM1, 145
 AMPAC, 145
 amplitudy v metodě CC, 164
 analytický klastrový model, 209
 AO, 49, 61
 aproximace lokální hustoty, 179
 atomový orbital, 24
 atomové jednotky, 17, 24–25
- B**
 báze AO, 61
 Ballhausenova-Grayova formu-
 le, 148
 biexcitované konfigurace, 159,
 171
 Bohrův poloměr, 17
 Bornova-Oppenheimerova apro-
 ximace, 20, 55
 Brillouinova věta, 129, 160, 171
- C**
 celková energie atomu, 152
 centrální pohyb, 56
 CEPA, 167
 CEP-A0, 167
 CI, 144, 159
 CI-SD, 160
 CI-SDQ, 160
 CI-SDT, 160
 CI-SDTQ, 160, 165
 CNDO, 133
 Condonova-Slaterova pravidla,
 127
 coulombické síly, 194
 coulombovský integrál, 37, 101
 coulombovská díra, 158
 coulombovská energie, 38
 CPMET, 163
 cyklické uhlovodíky, 76
- Č**
 čistý stav, 219
 čtyřcentrový integrál, 114

- D**
 Debye, 17
 Debyeovské síly, 194
 DFT, 174
 diferenciální rovnice, 77
 diferenciální překryv, 133
 disociační energie, 40, 44, 152
 disperzní síly, 194
 dvoucentrový integrál, 114
 dvouelektronový integrál, 114
 dvouelektronová hustota, 157
 dynamická korelace, 42
- E**
 efektivní jednočásticový potenciál, 179
 efektivní kvantové číslo, 64
 efektivní pole, 19, 94
 EHT, 147
 elektronová energie molekuly, 152
 elektronová hustota, 42
 elektrostatický vzorec, 191
 eliptické souřadnice, 43
 empirické metody, 131
 energetická hyperplocha, 203
 energie nulových kmitů, 152
 Eulerův teorem, 185
- F**
 Försterova formule, 224
 FEMO, 89
 Fermiho dirta, 158
 Fockův operátor, 103
 funkcional energie, 177
 funkcional hustoty, 174
- G**
 GAUSSIAN, 66, 168
 gaussovské funkce, 65
 gerade, 52
 GME, 220
 GTO, 65
- H**
 H₂, 35
 Hückelova metoda, 73
 Hartree, 17
 Hartreeho metoda, 93
 Hartreeho rovnice, 96
 Hartreeho-Pockova limita, 153
 Hartreeho-Fockovy rovnice, 103, 129
 Hartreeho-Fockovy rovnice pro otevřené slupky, 122
 Hartreeho-Fockovy rovnice pro uzavřené slupky, 109
 Heitlerova-Londonova metoda, 35
 Hellmanův-Feynmanův teorem, 189
 Hermiteovy polynomy, 58
 heteronukleární molekula, 52
 HMO, 73
 Hohenbergův-Kohnův teorem, 174
 homogenní funkce, 184
 homonukleární molekula, 52
 Hundova-Mullikenova metoda, 41
 hustota pravděpodobnosti, 29
 hybridizace *sp*, 71
- H**
 hybridizace *sp*², 71
 hybridizace *sp*³, 71
 hybridizace vlnových funkcí, 69
 hyperviriálový teorem, 183
- Ch**
 chemická reaktivita, 203
 chemické reakce, 203
- I**
 IEHT, 148
 IEPA, 167
 INDO, 138
 indukční síly, 194
 integrovaná hustota stavů, 213
 interpolací formule, 210
 inverze vůči středu molekuly, 52
 ion H₂⁺, 23
 ionizační potenciál, 45, 104
 iontové stavy, 40
 ireducibilní reprezentace, 52
 iterační EHT, 148
- J**
 jednocentrový integrál, 114
 jednoelektronová hustota, 157, 174, 191
 jednoelektronové energie, 96, 103
 jednotky, 225
 jednotky energie, 226
- K**
 klasický analytický klastrový model, 210
 klasifikace stavů, 51
 klastrový operátor, 163
- K**
 Kohnovy-Shamovy rovnice, 177
 konečný rozměr jádra, 44
 konfigurační interakce, 159
 Koopmansův teorem, 104, 147
 korelační energie, 105, 153, 157
 korelace, 41, 43-44, 157
 korelace elektronů, 180
 kulové funkce, 57
 kvantový analytický klastrový model, 210
- L**
 L-CPMET, 167
 Lagrangeovy multiplikátory, 95, 102
 Laplaceova transformace, 220
 LCAO, 24, 48, 61
 LCCD, 167
 LCI, 160
 LDA, 179
 Ledermannův teorem, 214
 Lennardův-Jonesův potenciál, 194
 lineární polymery, 80
 Londonovské síly, 194
- M**
 Møllerova-Plessetova metoda, 169
 magická čísla, 212
 matice hustoty, 115, 136
 matice hustoty 1. řádu, 157, 174
 matice hustoty 2. řádu, 157, 174
 metoda vázaných klastřů, 163
 metoda valenčních vazeb, 48
 metoda volných elektronů, 89
 MINDO, 141
 minimální báze, 67

- MNDO, 142
 MNDO-PM3, 145
 MO, 49, 61
 molekulární diagram, 82
 molekulový orbital, 24
 molekulová dynamika, 206
 moment hybnosti, 51
 moment setrvačnosti molekuly, 58
 monoexcitované konfigurace, 159, 171
 Monte Carlo, 206
 MOPAC, 145
 Morseho potenciál, 59
 MP, 169
 MP2, MP3, MP4, 171
- N**
 náboj na atomu, 81
 NDDO, 139
 neadiabatické korekce, 44
 nerelativistická energie, 153
 nulové kmity, 152
- O**
 odstředivá energie, 58
 omezená konfigurační interakce, 160
 orientační síly, 194
 otevřené slupky, 107
- P**
 přímé započtení korelace, 159
 překryvný integrál, 26, 37, 113
 přidružené Laguerrovy polynomy, 63

- paměťová funkce, 221
 parametrizace metody CNDO, 136
 Pauliho kinetická rovnice, 216, 224
 PCILO, 146
 PM3, 145
 PME, 224
 polarizační funkce, 67
 polarizace, 40
 polarizovatelnost, 85
 polarizovatelnost atom-atom, 85
 polarizovatelnost atom-vazba, 87
 polarizovatelnost vazba-atom, 87
 polarizovatelnost vazba-vazba, 88
 potenciálová bariéra, 204
 PPP, 144
 pravidlo $4n + 2$, 79
 pravidlo maximálního překryvu, 72
 PRDDO, 145
 projekční operátor, 220
 propagátor, 215
- π
 π -elektron, 74
 π -elektronová aproximace, 144
 π -elektronová hustota, 81
 π -vazba, 73
- Q**
 QCI, 167
- R**
 radiální korekce, 44

- RCNDO, 140
 reálné kulové funkce, 62
 reakční koordináta, 203
 reakční teplo, 152
 redukovaná hmotnost, 56
 referenční stav, 151
 relativistická energie, 153
 relativistické efekty, 44
 relativistické korekce, 153
 relativní pohyb, 56
 rezonanční integrál, 135
 RINDO, 140
 Ritzův variační princip, 61
 Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky, 126
 Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky, 115
 rotační část vlnové funkce, 56
 rotační energie, 57
 rotační kvantové číslo, 57
 rozšířená báze, 67
 rychlostní konstanta, 205, 224
 Rydberg, 17
 Rydbergovy atomy, 8
 Rydbergovy přechody, 140
- R**
 řád vazby, 81
- S**
 selfkonzistence, 96
 semiempirické metody, 131
 separace pohybu elektronů, 94
 sférické souřadnice, 56
 SINDO/1, 145
 singletní stav, 47, 52
- slabé mezimolekulové interakce, 191, 193
 Slaterova pravidla, 64
 Slaterova-Condonova pravidla, 127
 Slaterovy funkce, 64
 Slaterův determinant, 42, 99, 159
 Slaterův exponent, 64
 smíšený stav, 219
 souřadnice těžiště, 56
 spinor, 33
 spinorbital, 47, 128
 spinový stav, 52
 spinová matice hustoty, 136
 spinová polarizace, 181
 stínící faktor, 64
 statická korelace, 41
 STO, 64
 STO-NG, 67
 sumační pravidla pro polarizovatelnosti, 88
- σ
 σ -elektron, 74
 σ -vazba, 73
- T**
 třicentrový integrál, 114
 theorem záporných vlastních hodnot, 212
 teorie absolutních reakčních rychlostí, 203
 tetraexcitované konfigurace, 160
 topologický analytický klasrovní model, 210

translační pohyb, 56
 triexcitované konfigurace, 160
 tripletní stav, 47, 52

Z

zobecněný vlastní problém, 115
 zobecněná Hückelova metoda,
 147
 zobecněná kinetická rovnice, 220
 zrcadlení, 52

U

ungerade, 52
 úplná konfigurační interakce, 160
 UPM2, UPM3, UMP4, 171
 uzavřené slupky, 107

V

výměnný člen, 103
 výměnný integrál, 37, 101
 výměnný-korelační potenciál, 179
 výměnná energie, 38
 valenční báze, 67
 van der Waalsovy interakce, 193
 VB, 48
 vibrační část vlnové funkce, 56
 vibrační energie, 57
 vibrační kvantové číslo, 59
 viriálový teorem, 185
 virtuální spinorbitál, 129, 163
 vlastní polarizovatelnost, 86
 volná valence, 81
 vztah mezi energií a mírou vaz-
 by, 82

W

Wolfsbergova-Helmholtzova for-
 mule, 147

X

X_α aproximace, 180

KVANTOVÁ TEORIE MOLEKUL

Doc. RNDr. Lubomír Skála, DrSc.

Lektorovali: Prof. RNDr. Vladislav Čápek, DrSc.

Mgr. Michal Blažej

Vydala Univerzita Karlova, vydavatelství Karolinum
 Praha 1995, jako skript pro posluchače matematicko-fyzikální
 fakulty Univerzity Karlovy

Dáno do tisku: leden 1995

Vytiskla tiskárna REGLETA, Praha

AA 9/66 - VA 10,15 - 1. vydání - Náklad 400 výtisků

382-59-95 17/31

Cena Kč 61,-