

Základy kvantových výpočtů vlastností molekul

Poznámky k přednášce

Petr Bouř

VŠCHT, Praha

Úvod

Tento text by měl poskytnout stručný úvod k výpočtům vlastností zejména organických molekul. Jako doplněk přednášky si nedělá nárok na kompletní postih celé problematiky, ostatně v dnešní době neuvěřitelně rozsáhlé. Spíše by měl sloužit jako podklad pro diskuzi pro studenty. Přesto by se nemělo jednat o žádnou rychlo-učebnici, fyzikální a matematické základy by neměly být příliš ošizeny. Po krátké zmínce o metodách založených na klasické mechanice jsou uvedeny principy kvantové mechaniky. Závěr je věnován užitečným vlastnostem molekul (např. vibračním a elektronovým spektrům, nukleární magnetické rezonanci) které jsou obvykle zájmem chemiků.

Klíčová slova: *ab initio* výpočty, kvantová chemie, kvantová mechanika, teorie elektronové hustoty, infračervená a NMR spektroskopie

OBSAH

A. KLASICKÁ MECHANIKA

A I. Klasická mechanika a molekuly

A II. Molekulová mechanika a dynamika

A III. Jiné formulace Newtonových zákonů, Lagrangeovy rovnice, Hamiltonián

B. VLNOVÁ MECHANIKA

B I. Počátky kvantové mechaniky

B II. Postuláty kvantové teorie

B III. Heisenbergova relace neurčitosti

B IV. Kvantově-chemický výpočet

B V. Spin elektronu a moment hybnosti

B VI. Kvantová mechanika více částic

B VII. Slaterův determinant

B VIII. Born-Oppenheimerova aproximace

C. KVANTOVÁ CHEMIE

C I. Hartree-Fockova aproximace

C II. Báze atomových orbitalů

C III. Základní pojmy o molekulových orbitalech

C IV. Atomové orbitaly

C V. Výkon počítačů a semiempirické metody

C VI. Poruchový počet

C VII. Od HF metody zpět ke Schrödingerově rovnici

1. Konfigurační interakce, vázané klastry

2. HF a poruchové metody
3. Speciální metody

D. TEORIE ELEKTRONOVÉ HUSTOTY PRO ORGANICKÉ MOLEKULY

- D I. Počátky DFT
- D II. Hellman-Feynmanův teorém
- D III. Thomas-Fermiho model
- D IV. Thomas-Fermi-Diracův model
- D V. Hohenbergův teorém
- D VI. Kohn-Shamovy rovnice
- D VII. DFT potenciály pro praktické výpočty
- D VIII. Integrální formulace DFT

E. AB INITIO VÝPOČTY VLASTNOSTÍ MOLEKUL

- E I. Strategické schéma *ab initio* metod
- E II. Plochy potenciální energie
- E III. Elektromagnetické pole a Maxwellovy rovnice
- E IV. Multipólový rozvoj
- E VI. Elektrodynamika a Schrödingerova rovnice
- E V. Příklad: molekula ve statickém elektrickém poli
- E VII. Příklad: molekula ve statickém magnetickém poli
- E VIII. Vibrační stavy molekul
 1. Harmonická aproximace
 2. Vibrační energie
 3. Vibrační přechody
 4. Anharmonické frekvence
- E IX. Absorpční spektra

Příklad: typický výpočet infračerveného spektra programem Gaussian

E X. Použití Hessiánu

E XI. Ramanova spektra

E XII. Vibrační cirkulární dichroismus (VCD)

E XIII. Ramanovská optická aktivita (ROA)

E XIV. Interpretace NMR spekter, výpočty chemického stínění

E XV. Dipolární magnetická interakce

E XVI. Spektroskopie ve viditelné oblasti

E XVII. Modelování rozpouštědla

F. KOTROLNÍ OTÁZKY

Apendix: Základy vektorového počtu

G. LITERATURA

A: KLASICKÁ MECHANIKA

A I. Klasická mechanika a molekuly

Pokud jste si stavěli mechanické modely molekul, ať už ze sirek a kaštanů, nebo z pokročilejších stavebnic, používali jste metod klasické molekulové mechaniky. Obvykle se jimi samozřejmě myslí popis molekul založený na pohybových rovnicích Isaaca Newtona (1642-1727), tedy na předpokladu že zrychlení tělesa (a) je přímo úměrné síle (F)

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (1)$$

Konstanta m je hmotnost. Tlustým písmem budeme značit veličiny které je potřeba popsat více než jedním číslem, tj. vektory a matice. Např. pro sílu potřebujeme znát její 3 složky v prostoru, F_x , F_y a F_z .

Rovnice (1) by měla platit univerzálně, pro tramvaj i pro elektron. Vychází ze zdánlivě samozřejmých předpokladů, že pro každé hmotné těleso můžeme zavést jeho polohu a rychlost nebo zrychlení v každém čase. U mikroskopických objektů to obecně neplatí, v této kapitole se s tím však spokojíme.

Abychom mohli profitovat z klasické mechaniky, musíme věrně popsat energii molekul. Jistě není třeba připomínat obecnou roli energie ve fyzikálně-chemických procesech. Snad jen uvedme, že většinu vlastností molekul zajímavých pro chemika (dipólový moment, polarizovatelnost, konstanty nukleární magnetická rezonance apod.) je možné také získat jako derivace energie. Se silou působící na částici pojí energii jednoduchý vztah

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \quad (2)$$

kde V je potenciální část energie (potenciál).

Jaké síly/energie tedy působí mezi atomy v molekule? Konceptně nejjednodušší je interakce mezi neutrálními atomy, mezi kterými není chemická vazba. Zdálo by se, že v tomto případě musí být síla nulová, pomineme-li gravitaci, která skutečně v chemii hraje

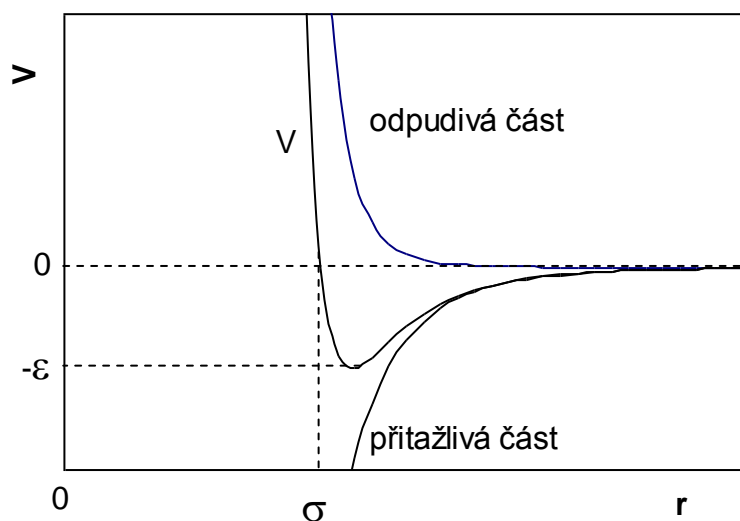
zanedbatelnou roli. Nicméně i vzácné plyny lze zkapalnit (mimo helia docela snadno) a je evidentní, že mezi atomy musí působit nějaká soudržná síla. Obecně se označuje jako **van der Waalsova** (po objeviteli proslulé stavové rovnice z roku 1873), její teoretický popis však dosud není zcela bez problémů. To, že se dva neutrální atomy mohou přitahovat se klasicky vysvětluje vzájemnou polarizací. Např. fluktuační elektrony v jednom atomu změňjí jeho kulovou symetrii a to generuje elektrické pole. To indukujje odchylku od kulového uspořádaní elektronového obalu v druhém atomu, a již mezi nimi může vzniknou elektrostatičká síla. Z hlediska kvantové mechaniky se jedná o korelaci pohybu elektronů, která se dá započíst v prvním přiblížení poměrně jednoduše. Nicméně pro hloubavé čtenáře uvedme, že mezi molekulami působí síly, jejichž popis je velmi složitý a vyžaduje kvantovou elektrodynamiku.

Podobný oříšek pro "zdravý rozum" představuje fakt, že elektronové obaly atomů se na krátké vzdálenosti velice silně odpuzují, více než by odpovídalo Coulombově síle. To souvisí s Pauliho vylučovacím principem, ovšem v této chvíli to vezměme jako experimentální fakt. V každém případě jsou tyto dva druhy sil docela dobře pro účely molekulové mechaniky popsány např. tzv. **Lennard-Jonesovým potenciálem** (po anglickém fyzikovi který ho použil pro teorii plynů):

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Potenciálu se také familiárně přezdívá "12-6". Člen, ve kterém vzdálenost mezi atomy r vystupuje ve 6. mocnině se dá klasicky odvodit z dipól-dipólových interakcí, a odpovídá přitažlivé síle. První člen ve výrazu zas popisuje ohromnou energii která brání proniknutí elektronových oblaků, tedy odpudivou sílu. Na konkrétním tvaru této rychle rostoucí funkce příliš nezáleží, dvanáctá mocnina byla vybrána z praktických důvodů, neboť se snadno získá umocněním druhého členu. To pro velké systémy šetří výpočetní čas.

Lennard-Jonesův potenciál



Obr. 1. Průběh Lennard-Jonesova potenciálu.

Konstanty σ a ε jsou vlastnostmi samotných prvků, a v molekulové mechanice vystupují jako parametry pro každou dvojici atomů. Van der Waalovy síly (často označované i jako disperzní) se často spojují s vzácnými plyny. Působí i v složitějších systémech, například stabilizují molekulu i tak složitou a důležitou jako je nukleová kyselina. Bez nich by se nám naše genetická informace „rozpletla“.

U nabitých (nebo částečně nabitých) atomů je situace jasná, musíme započítat i **Coulombovskou interakci:**

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

kde R_{AB} je vzdálenost dvou atomů s náboji Q_A a Q_B . Zdůrazněme zde jeden praktický a důležitý rozdíl mezi Lennard-Jonesovým (3) Coulombovým (4) potenciálem. Přestože oba obsahují přitažlivou složku, Coulombův potenciál působí na mnohem větší vzdálenost (funkce r^{-1} ve srovnání se závislostí r^{-6} klesá velmi pomalu) a nemůžeme ji zanedbat ani pro poměrně velké molekuly. To přináší velké problémy při výpočtech velkých systémů, např. energie souboru molekul není aditivní. Přísně vzato měla by v rovnici (4) vystupovat elektrická permitivita vakua

($\varepsilon = \varepsilon_0$, samozřejmě se nejedná o parametr v rovnici 3, jenom nám začínají docházet písmena). Často se však i permitivita považuje za parametr, odpovídající okolí molekuly, nebo se dokonce pokládá roven vzdálenosti R_{AB} v Ångstromech ($\text{Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

„Opravdová“ chemie ovšem začíná se vznikem **vazby**. Podívejme se na její energii. V nejjednodušším případě ji popíšeme harmonickým potenciálem, jakoby byly dva atomy spojeny pružinou.

$$V = k(d - d_0)^2 \quad (5)$$

Tuhost vazby udává konstanta k , rovnovážnou vzdálenost d_0 ; pro praktické výpočty je jejich hodnotu opět nutné tabelovat pro každou dvojici atomů. Pokud délku vazby, d , změňme ($d \neq d_0$), síla (viz rovnice 2) bude úměrná výchylce a při absenci jiných vlivů bude tento systém konat harmonické ("sinusové") kmity. Rovnice (5) odpovídá prvnímu rozumnému členu Taylorova rozvoje obecné funkce energie závislé na souřadnici, neboť nultý člen odpovídá jen energetické stupnici která může být libovolná, a druhý úměrný první mocnině pro rovnovážnou polohu (minimum) musí být nulový. Přesto tato primitivní představa dovoluje např. dobře předpovídat i jevy tak složité jako vibrační spektra dvouatomových molekul.

Pro trojatomové molekuly, např. vodu, potřebujeme nějakým způsobem zahrnout **závislost energie na úhlu** mezi dvěma vazbami. Pokud předpokládáme, že existuje nějaký preferovaný úhel, můžeme napsat analogickou rovnici jako pro vazby:

$$V = k_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2 \quad (6)$$

tj. energie je úměrná druhé mocnině odchylky úhlu α od jeho rovnovážné hodnoty α_0 . I tady praxe ukazuje, že se jedná o docela rozumný předpoklad. Nezapomeňme, že při výpočtech je potřeba parametrizovat všechny trojice atomů, mezi kterými takový úhel existuje.

Pro čtyřatomovou molekulu, jako např. peroxid vodíku H_2O_2 , musíme k popisu geometrie přibrat **torzní úhel** (torsion, dihedral angle) τ mezi čtyřmi atomy 1, 2, 3 a 4, což je úhel rovin tvořených atomy 123 a 234. Je známo, že jeho změna, v podstatě rotace kolem vazby mezi atomy 2 a 3, je v mnoha molekulách velmi snadná ("volná otáčivost" řetězců alkanů

apod.). S harmonickou aproximací zde proto nevystačíme. Pro speciální případy se sice dá také zavést, ale daleko výhodnější je model zahrnující libovolnou roatci úhlu τ a odpovídající potenciál bude

$$V = A_1 \cos(\tau) + A_2 \cos(2\tau) + A_3 \cos(3\tau) \quad (7)$$

Rotační bariéry A_1 - A_3 souvisí s geometrií molekuly. První člen by byl vhodný např. pro molekulu H-N=N-H (nelineární), u které by se vyskytovalo právě jedno minimum, pro $A_1 > 0$ to bude pro $\tau = 180^\circ$. Druhý člen by byl šitý na míru např. molekule ethylenu CH₂=CH₂ s dvěma minimy ($A_2 > 0$) pro torzní úhly τ (HCCH), $\tau = 90^\circ$ a $\tau = 270^\circ$. Pro ethan CH₃-CH₃ by zas stačil třetí člen, s minimy $\tau=60^\circ$, 180° a 300° . Necháme na čtenáři jak zvolit konstanty v rovnici 6 aby odpovídaly onomu peroxidu vodíku.

S dosud uvedenými tzv. vnitřními souřadnicemi (internal, intrinsic molecular coordinates), tj. vazbami, vazebnými a torzními úhly bychom mohli vystačit. V praxi se ale ukazuje výhodné pro speciální případ kdy čtyři atomy leží přibližně v rovině (např. v karbonylové skupině C-CO-C) zavést odchylku s zpravidla prostředního atomu od roviny ostatních tří (**out-of-plane wagging**) a jí odpovídající harmonický potenciál.

$$V = k_{oop}s^2 \quad (8)$$

Náš mechanický model molekuly je tedy hotov, napíšme si její celkovou energii pokud obsahuje N atomů, nezapomeňme na kinetickou část (T):

$$E = T + V = \sum_{i=1,N} \frac{m_i v_i^2}{2} + \sum_{i,j=1,N,i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j=1,N,i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \\ + \sum_{\text{vazby},i} k_i (d_i - d_{0i})^2 + \sum_{\text{úhly},i} k_{\alpha_i} (\alpha_i - \alpha_{0i})^2 + \sum_{\text{torzní}_\text{úhly},i} [A_{1i} \cos(\tau_i) + A_{2i} \cos(2\tau_i) + A_{3i} \cos(3\tau_i)] + \sum_{\text{oop},i} k_{oop} s_i^2 \quad (9)$$

Taková energie je hojně používána v simulačních programech jako jsou Gromos, MM2, MM3, produkty firmy Biosym apod. Přes zdánlivou složitost představuje rovnice (9) jen nutné minimum interakcí, abychom při výpočtech dostali rozumný výsledek. Její vylepšování je možné např. vyhledáváním, vymyšlením lepších hodnot parametrů (všimněme si, že je jich skutečně velké množství), stejně tak jako zahrnutím dalších členů. Např. pro velkou deformaci vazebného úhlu v molekule vody se nedá předpokládat, že to na tuhost vazeb nebude mít žádný vliv. Stejně tak u dvouatomové molekuly nemůže platit rovnice (5) pro velké vzdálenosti. To by energie stoupala rychle do nekonečna. Ve skutečnosti se ale každá molekula „roztrhne“ a síla pak bude prakticky nulová. Z těchto důvodů se do výrazu (9) zavádějí **anharmonické a interakční členy**, např.

$$V_{AH} = k_3(d - d_0)^3 \quad (10)$$

$$V_{INT} = k_{d\alpha}(d - d_0)(\alpha - \alpha_0) \quad (11)$$

apod. Snahou je samozřejmě vyvinout co nejdokonalejší a univerzální sada parametrů (**silového pole**), občas se pro ně objevují názvy jako second/third generation force field. Jiný přístup spočívá zase v optimalizování parametrů pro úzkou, ale důležitou skupinu molekul, např. pro proteiny nebo nukleové kyseliny. Zohlednění vzniku a zániku vazeb ve výrazu pro energii je možné (tzv. reaction force fields), ale také patřičně složité.

A II. Molekulová mechanika a dynamika

Historicky se za molekulově mechanické (MM, molecular mechanics) začaly označovat statické výpočty rovnovážných geometrií molekul. To dosáhneme minimalizací energie E jako funkcí více souřadnic \mathbf{x} . Všimněme si jejího rozvoje blízko minima:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{x}) &= E(\mathbf{x}_0) + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{x}^2} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \\ &= E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{G} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \end{aligned} \quad (12)$$

(Pro více dimenzí jsme kvůli stručnosti užili zkratk maticové algebry, např. $\mathbf{H} \cdot \mathbf{xx} = \sum_i \sum_j H_{ij} x_i x_j$. Můžeme také použít tzv. Einsteinovy sumační konvence, tj. sčítat přes index, který se v součinu vyskytuje právě dvakrát. Uvedený výraz by se pak rovnal $H_{ij} x_i x_j$. Matematici by ho možná také zapsali jako $\mathbf{x}^t \mathbf{H} \mathbf{x}$, kde \mathbf{x}^t je transponovaná matice-vektor. Kartézské souřadnice číslujeme pořadě, x_1 je x -ová souřadnice 1. atomu, x_2 je jeho y -ová souřadnice, x_6 je z -ová souřadnice 2. atomu, apod.).

\mathbf{G} je gradient, tj. derivace energie podle souřadnic, a v minimu musí být roven nule.

Matice druhých derivací \mathbf{H} má prvky $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$ se označuje jako silové pole (force field,

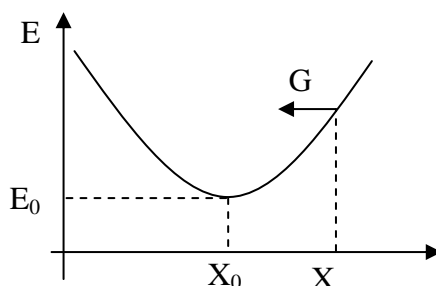
jedná se ovšem o něco jiného než soubor parametrů v rovnici 9, který se označuje stejným termínem), nebo také Hessián a ve skutečném minimu musí být pozitivně definitní, tj. všechny jeho vlastní hodnoty musí být kladné. Je tedy evidentní, že jak gradient i Hessián mají pro optimalizaci molekul velký význam a pokud je lze spočítat stejně jako energii analyticky, výpočet to neobyčejně usnadní. Všimněme si i rozvoje gradientu v okolí minima:

$$\mathbf{G}(\mathbf{x}) = \mathbf{G}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{H} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (13)$$

V minimu $\mathbf{G}(\mathbf{x}_0)=0$, a tedy

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{x} - \mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{x}) \quad (14)$$

tj. pokud by platil harmonický rozvoj přesně, našli bychom minimum \mathbf{x}_0 v jediném kroku jen ze znalosti Hessiánu a gradientu. Skutečný tvar potenciálu je samozřejmě daleko složitější, ale i tak postupná aplikace rovnice (14) výpočet může značně urychlit. Výpočet Hessianu je však poněkud obtížný a jeho uložení v paměti počítače může dělat potíže, proto se zpravidla aproximuje Hessianem přibližným, který se v průběhu výpočtu aktualizuje.



Obr. 2 Základní úloha molekulové mechaniky - najít rovnovážnou geometrii sledováním gradientu molekulární energie.

Molekulově mechanické výpočty mají řadu omezení. Jsou závislé na v podstatě umělém potenciálu (silovém poli) a minimalizací energie je možné najít jenom minimum nejbližší počátečnímu stavu. Přitom s velikostí molekul počet možných rovnovážných geometrií (lokálních minim, konformací) velice rychle roste. Kompletní prozkoumání celého konformačního prostoru umožňuje, alespoň teoreticky, až **molekulová dynamika**, zabývající se časovým vývojem systému. Ta vlastně teprve využije potenciál Newtonových rovnic (1).

Např. pokud známe rychlost ($\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{x}}(t)$) a polohu atomu ($\mathbf{x}(t)$) v čase t , můžeme ze síly vypočítat kde se bude nacházet a s jakou rychlostí za časový okamžik Δt :

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) \approx \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t \quad (15)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) \approx \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t = \mathbf{v}(t) - \frac{1}{m} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} \Delta t \quad (16)$$

Tak také tyto výpočty prakticky probíhají, tj. rychlosti a souřadnice se vždy obnovují, např. po kroku $\Delta t \approx 1\text{ps}$. Pokud výpočet probíhá dostatečně dlouho, můžeme středováním veličin určit např. jakou část doby se molekula nachází v určité konformaci apod.

V molekulové dynamice existuje množství triků jak získat žádané vlastnosti molekul. Zmiňme se alespoň o jedné metodě vhodné k nalezení globálního minima energie. Je to „**simulated annealing**“, kdy se systém "zahřeje" (zvýší se jeho kinetická energie) na vysokou teplotu a "nekonečně" pomalu ochlazuje. Při rozvolnění může molekula překonat vysoké bariéry

v potenciálu, v praktických výpočtech, které nemůžeme provádět „nekonečně“ pomalu, musíme ovšem výsledek vždy ověřit, např. opakováním výpočtu za jiných podmínek.

Co se týče fyzikální podstaty, metodám molekulové dynamiky jsou ekvivalentní metody **Monte Carlo**, u kterých se středování fyzikálních veličin provádí na základě statistických zákonů.

Všechny tyto metody prokazují cenné služby v modelování např. biologicky důležitých systémů, interakcí enzymů se substráty, v odhadování možné struktury a fungování léčiv (rational drug design) apod.

V dalších kapitolách však budeme tvrdit, že klasická mechanika neplatí, proto si znovu shrňme jejich nevýhody: výsledek je na základě empirického potenciálu, tj. neexistuje možnost jak odhadnout chybu výpočtu předem, ani jak přesnost systematicky zlepšovat. Nelze je použít pro chemické reakce (kde vznikají a zanikají vazby) a na popis kvantových jevů (např. tunelování protonů).

A III. Jiné formulace Newtonových zákonů, Lagrangeovy rovnice, Hamiltonián.

V úvodu jsme si slíbili, že nebudeme fyzikální základy odbývat. Zmiňme proto cestu, kterou věda musela urazit od klasické po kvantovou mechaniku. Během téměř čtyř století kdy bezkonkurenčně kralovaly Newtonovy rovnice, vědci přece jen nezahláli a snažili se vylepšovat jejich formální podobu. Od těchto zdánlivě nedůležitých hrátek byl už jen malý krok ke kvalitativně nové teorii - kvantové mechanice, která paradoxně platnost celé Newtonovské fyziky popřela. Přesněji řečeno, Newtonovy rovnice platí jen pro určité případy, mezi které chemické děje zpravidla nepatří.

Důležitá je např. Lagrangeova formulaci mechaniky (Joseph Louis Lagrange, 1736 - 1813), kdy zavádíme tzv. **Lagrangián** jako rozdíl kinetické a potenciální energie, vyjádřený jako funkce všech souřadnic (q), rychlostí (\dot{q}) a času

$$L(q, \dot{q}, t) = T - V. \quad (17)$$

Když zavedeme funkcionál **akce** (S) jako časový integrál z L ,

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt, \quad (18)$$

zjistíme že veškerý pohyb v přírodě se děje tak, aby tato akce byla minimální. Minimalizace tohoto *funkcionálu* (tj. „funkce funkce“) je v matematice poměrně dobře propracovaný problém, a v tomto případě vede k tzv. **Lagrangeovým pohybovým rovnicím**

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad (19)$$

které, jak je možné si snadno vyzkoušet např. pro jednu částici, jsou ekvivalentní rovnici (1).

Stejně osvětlená je i Hamiltonova formulace klasické mechaniky (William Rowan Hamilton, 1805-1865), jejímž centrálním pojmem je tzv. Hamiltonián, tj. celková energie systému, vyjádřená jako funkce souřadnic a hybností (p_k)

$$H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, t) = T + V = \sum_{k=1..N} \dot{q}_k p_k - L(q_1, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, t) \quad (20)$$

Zde jsme zavedli novou proměnnou, hybnost,

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}, \quad (21)$$

ovšem výhoda je, že z **Hamiltonových pohybových rovnic** (22, 23) zmizí druhá časová derivace:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (22)$$

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (23)$$

Hamiltonovy rovnice poskytují stejné pohybové dráhy jako vztahy Newtona (1) nebo Lagrange (19), což si můžeme opět lehce ověřit. Formálně jsou ovšem Lagrangeovy a Hamiltonovy formulace univerzálnější a nadneseně můžeme říct že v tomto případě nás zdokonalování normy přineslo blíže novému obsahu.

Příklad: Vyřešte pohybové rovnice (1), (19) a (22, 23) pro harmonický oscilátor, kde potenciál je dán vztahem $V = \frac{1}{2}kx^2$. Jaká je pravděpodobnost, že se oscilující částice vyskytuje v intervalu $(x, x+dx)$?

B. VLNOVÁ MECHANIKA

B I. Počátky kvantové mechaniky

Newtonův model světa se zdál téměř dokonalý a univerzálně aplikovatelný, samozřejmě až na několik oblastí, ke kterým patřila i chemie. Ta si zachovávala svoji tajemnost v rukou mágů a alchymistů.

Na konci 19. století se ale i v klasické fyzice objevily první trhliny. Např. po vynálezu žárovky poměrně jednoduchý experiment, měření záření černého tělesa (díla O. Lummera and E. Pringsheima, H. Rubensa F. Kurlbauma a H. Beckmanna), poskytoval výsledky, které se nedaly na základě dosavadních fyzikálních zákonů vysvětlit. Např. intenzita záření pro krátké vlnové délky „znenadání“ prudce klesala. Pro tento problém se mezi fyziky vžil název „ultrafialová katastrofa“. Model, který reprodukoval experimentální tvar křivky našel až v roce 1900 Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), postulováním tzv. kvanta záření. Energie oscilátorů které září se podle něj nemění spojitě, ale po elementárních nedělitelných kvantech

$$\varepsilon_{osc} = h\nu \quad (24)$$

kde h je Planckova konstanta $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ a ν vlnčet. Ve fyzice je výhodné zavést i tzv. „přeškrtnutou“, „redukovanou“ Planckovu konstantu, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Podobným oříškem byl fotoelektrický jev (náhodně objevený v roce 1887 Heinrichem Hertzem a znovu popsáný v roce 1902), kdy emise elektronů nastávala až od určité "prahové" frekvence záření. Popsáním kvantové podstaty záření pak v roce 1905 Albert Einstein zobecnil Planckovu teorii.

Také pozorování Josepha von Fraunhofera (1787-1826) z roku 1814, kdy pozoroval černé čáry ve slunečním spektru, se nedala vysvětlit, stejně jako pozorování podobných čar u atomárního vodíku, které v roce 1885 popsal detailně Johann Jacob Balmer (1825-1898). Pozorování doplnil v roce 1914 Theodore Lyman pro ultrafialovou část spektra.

K podstatným objevům žádajícím si novou teorii patří také difrakce paprsků X (viz Nobelova cena z roku 1901 pro Wilhelm Konrada Roentgena), elektronová difrakce (C.

Davisson, L.H. Germer, G. P. Thomson, A. Reid), nebo Maxwellových elektromagnetických rovnic (James Clerk Maxwell, 1831-1879), podle kterých vlastně žádné atomy nemohly existovat, neboť elektrony musely okamžitě svou energii vyzářit a zhroudit se na jádra. Všechny tyto skutečnosti si vynutily budování fyziky na zcela novém základě.

Tak např. Niels Henrik David Bohr (1885-1962) musel pro model atomu postulovat, že i moment hybnosti elektronu je kvantován, tj. může mít jen hodnoty

$$p = n\hbar \quad (25)$$

kde n je celé číslo. Tak bylo možné spočítat tzv. Bohrov poloměr pro vodíkový atom

$$a_0 = \varepsilon_0 \hbar^2 n^2 / (\pi m e^2 Z) = 0.0529 \text{ nm},$$

kde m je hmotnost elektronu, e jeho náboj. Dnes víme, že tato veličina dobře popisuje jeho rozměry, tj. zhruba odpovídá vzdálenosti od jádra ve které se elektron nejvíce zdržuje. Z kvantování hybnosti plyne kvantování energie, pro vodík

$$E = -m e^4 Z^2 / (8 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2).$$

Teprve nyní se dala vysvětlit spektrální pozorování Balmera a Limana, tj. ony čáry ve slunečním spektru patřily přechodům v atomu vodíku.

Louis de Broglie (1892-1987) zkoumal možnost zavést vlnovou délku pro *každý hmotný objekt* pomocí Planckovy konstanty a hybnosti,

$$\lambda = h/p,$$

a její vztah k Einsteinově teorii relativity.

B II. Postuláty kvantové teorie

Přes ukazatele zmíněné výše se rovnice kvantové mechaniky nedají zcela logicky "odvodit". Naštěstí se je podařilo "uhádnout" v roce 1926, objevem legendární Schrödingerovy rovnice (Erwin Schrödinger, 1887-1961). O něco později přišel s poněkud jiným formalismem Werner Heisenberg (1901-1976). Samozřejmě ani uhádnutí není ve světle náznaků zmíněných v předchozí kapitole zcela správný termín. V každém případě tato rovnice patří k základním postulátům teorie:

$$\hat{H}\psi = i\hbar\dot{\psi} \quad (26)$$

Její extenze pro relativistické případy spatřila světlo světa v roce 1931 jako Diracova rovnice, tou se však zatím zabývat nebudeme. Relativistické korekce jsou ovšem důležité pro těžké atomy. Tam jádro silně přitahuje elektrony které se v jeho blízkosti pohybují rychlostí blízkou světlu.

Jak jsme si řekli, kvantová teorie se nedá odvodit, dá se však vybudovat na několika málo **postulátech**:

1) Vlastnosti každého systému úplně popisuje vlnová funkce, obecně závislá na souřadnicích a na čase, $\psi(r,t)$.

2) Vlnová funkce, i její první a druhá derivace, je spojitá, konečná, jednoznačná, a obecně komplexní.

3) Každá fyzikálně pozorovatelná (měřitelná) veličina (A) se dá získat jako střední hodnota odpovídajícího operátoru:

$$A = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi dr. \quad (27)$$

Pro reálné veličiny operátor \hat{A} musí být *hermitovský*, tj. platit $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi \hat{A} \psi dr = \int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{A}^* \varphi dr$. Operátor tak může působit na funkci "doleva" pokud ho změním na komplexně sdružený. V maticové symbolice bychom museli transponovat příslušnou matici. Hermitovský operátor se tedy nezmění když ho "transponujeme" a komplexně sdružíme:

$$A = A^{t*} \equiv A^+$$

Integrace (27) probíhá přes všechny souřadnice, pro integraci v prostoru si můžeme představit elementární objem $dr \sim dV$, pro více částic ovšem s patřičnou dimenzí. Do rovnice (27) jsme už vpašovali zkrácenou notaci integrálů pomocí tzv. bra- a ket- vektorů, $|\psi\rangle$ a $\langle\psi|$, hojně v kvantové chemii používanou.

Pro polohu částice je operátor roven klasické souřadnici

$$\hat{x} = x, \quad (28)$$

ale pro hybnost platí

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (29)$$

Operátor energie, Hamiltonián, je pak v nejjednodušším případě roven klasickému Hamiltoniánu (20), kde za souřadnice a hybnosti dosadíme operátory. Tj. v jednom rozměru

$$H(klas.) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \text{ a } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x).$$

4) Druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce $|\psi(r,t)|^2$ je rovna pravděpodobnosti výskytu částice (částic) v daném čase a v daném místě (místech).

5) Pohyb probíhá podle Schrödingerovy rovnice (SR). Tu si pro naše účely můžeme značně zjednodušit a odvodit tzv. bezčasovou Schrödingerovu rovnici. V mnoha případech totiž Hamiltonián není explicitně závislý na čase a časovou složku můžeme separovat, použijeme-li pro vlnovou funkci tvar

$$\psi(r,t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(r) \quad (30)$$

Dosadíme (30) do (26), tj. $\hat{H}e^{-iEt/\hbar}\psi(r) = Ee^{-iEt/\hbar}\psi(r)$, a pro část nezávislou na čase dostaneme

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r), \quad (31)$$

tj. ψ je vlastní funkcí operátoru \hat{H} a E je energie.

B III. Heisenbergova relace neurčitosti

O jak radikálně jinou mechaniku se jedná ve srovnání s Newtonovými zákony si můžeme ukázat na Heisenbergově principu neurčitosti, původně odvozeném pro souřadnice a hybnosti. Odvodme ho pro dva obecné hermitovské operátory, \hat{F} a \hat{G} , odpovídající nějakým fyzikálním veličinám. Jak jsme si řekli, měřitelné jsou střední hodnoty operátorů, tj.

$$\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle \text{ a } \langle G \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle.$$

Můžeme tedy definovat obyčejné ($\Delta F = F - \langle F \rangle$, $\Delta G = G - \langle G \rangle$) i střední kvadratické ($\langle (\Delta F)^2 \rangle = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle$ a $\langle (\Delta G)^2 \rangle = \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle$), odchylky od průměru. Ty si můžeme představit jako "chyby" s jakými jsou veličiny v kvantové mechanice určeny. Dále budeme pro stručnost vynechávat stříšky nad operátory.

Pro odvození principu neurčitosti budeme upravovat integrál závislý na reálném parametru α :

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int |(\alpha\Delta F + i\Delta G)\psi|^2 dV = \int [(\alpha\Delta F^* - i\Delta G^*)\psi^*](\alpha\Delta F + i\Delta G)\psi dV \\ &= \int \psi^* (\alpha\Delta F^{*t} - i\Delta G^{*t})(\alpha\Delta F + i\Delta G)\psi dV \end{aligned}$$

Index t značí, že operátor působí doleva. Pro hermitovské operátory ale $O^{*t} = O^+ = O$, a tak dostáváme

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int \psi^* (\alpha\Delta F - i\Delta G)(\alpha\Delta F + i\Delta G)\psi dV \\ &= \langle \psi | \alpha^2 (\Delta F)^2 + (\Delta G)^2 + i\alpha(\Delta F\Delta G - \Delta G\Delta F) | \psi \rangle \end{aligned}$$

Když zavedeme tzv. **komutátor**, pro operátory A a B definovaný jako $[A, B] = AB - BA$, náš integrál pak bude

$$I(\alpha) = \alpha^2 \langle (\Delta F)^2 \rangle + \langle (\Delta G)^2 \rangle + \alpha i \langle [\Delta F, \Delta G] \rangle$$

Označíme $M = i[\Delta F, \Delta G]$. Protože $\langle F \rangle$ a $\langle G \rangle$ jsou obyčejná čísla která spolu komutují (tj. $[\langle F \rangle, \langle G \rangle] = 0$), platí i $M = i[F, G]$.

Z původní definice integrálu plyne, že bude vždy nezáporný,

$$I(\alpha) = \alpha^2 \langle (\Delta F)^2 \rangle + \alpha \langle M \rangle + \langle (\Delta G)^2 \rangle \geq 0.$$

To musí platit pro všechna α , a jediná možnost je, aby determinant výsledné kvadratické rovnice pro α byl záporný nebo nula, tj.

$$D = \langle M \rangle^2 - 4 \langle (\Delta F)^2 \rangle \langle (\Delta G)^2 \rangle \leq 0.$$

Jedině tak nebude mít kvadratická rovnice žádný reálný kořen, tj. parabola $I(\alpha)$ bude vždy kladná. Tím jsme odvodili **obecný princip neurčitosti**:

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle \langle (\Delta G)^2 \rangle \geq \frac{\langle M \rangle^2}{4} \quad (32)$$

Zjistili jsme tak, že pokud pro dvě fyzikální veličiny příslušné operátory nekomutují ($M \neq 0$), budeme je znát vždy s nepřesností danou vztahem (32).

Například pro hybnost a polohu zjistíme hodnotu komutátoru můžeme z působení na nějakou testovací funkci f :

$$Mf = i[p, x]f = ipxf - ixpf = i(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})(xf) - ix(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})f = \hbar f,$$

tedy

$$M = i[p, x] = \hbar$$

a

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle \langle (\Delta x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (33).$$

Tato **Heisenbergova relace neurčitosti** říká, že nikdy nemůžeme znát současně polohu ani rychlost částice. Čím přesněji známe polohu, toho méně toho víme o hybnosti, apod.

Není divu, že mnoho lidí mělo s interpretací kvantové mechaniky problémy. Einstein namítal, že "Bůh nehází kostkami" (v dopise příteli Maxu Bornovi: *Die Theorie liefert viel, aber dem Geheimnis des Alten bringt sie uns nicht näher. Jedenfalls bin ich überzeugt, dass der nicht*

würfelt.), objevila se "teorie skrytých parametrů" která měla být dokonalejší než Schrödingerova rovnice a neurčitost vyloučit. Marxistickým materialisticky-založeným intelektuálům, zejména komunistickým soudruhům v Sovětském Svazu a spřátelených zemích včetně Československa byla dokonce kvantová mechanika proti srsti natolik, že její vyučování na čas zakázali a zastánce pronásledovali. Paradoxně to byly právě důkladné „materiální“ experimenty, které ji dodnes beze zbytku potvrzují.

B IV. Kvantově-chemický výpočet

I když se kvantová mechanika může přičít „zdravému rozumu“, její používání je přímočará záležitost. Typický, chcete-li chemický výpočet sestává ze standardních částí:

1) Sestavení klasického Hamiltoniánu H pro celkovou energii systému

2) Zavedení operátorů pro veličiny, které se tam vyskytují, zpravidla hybnost a souřadnice. Je užitečné si pamatovat, že operátor kinetické energie má pro jednu částici v prostoru tvar

$$T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta,$$

kde Laplaceův operátor Δ je možné napsat i jako $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

3) Řešení Schrödingerovy rovnice.

4) Normalizace vlnové funkce ψ . Všimněme si, že pokud ψ násobíme libovolným faktorem, Schrödingerova rovnice stále platí. My ale chceme, aby $|\psi|^2$ bylo možno interpretovat jako pravděpodobnost, tj. zavádíme normalizační podmínku

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dr = 1$$

5) Získání libovolné vlastnosti z ψ jako střední hodnotu.

Pozn. Je velice užitečné ztratit hodně času na řešení exemplárních primitivních případů, jako částice v jámě a harmonický oscilátor. Principy, které jsou z řešení zřejmé je možné aplikovat na daleko složitější problémy v kvantové chemii; navíc se ukazuje že samotné řešení zase tak primitivní není.

Příklad: Vyřešte SR pro částici v krabici (Pro $x \in (0, a)$ je $V = 0$, jinak $V = \infty$).

Příklad: Zkuste vyřešit SR pro harmonický oscilátor, srovnejte klasické a kvantové řešení.

Pozn. Jednodimenzionální harmonický oscilátor popíšeme Hamiltoniánem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} kx^2$$

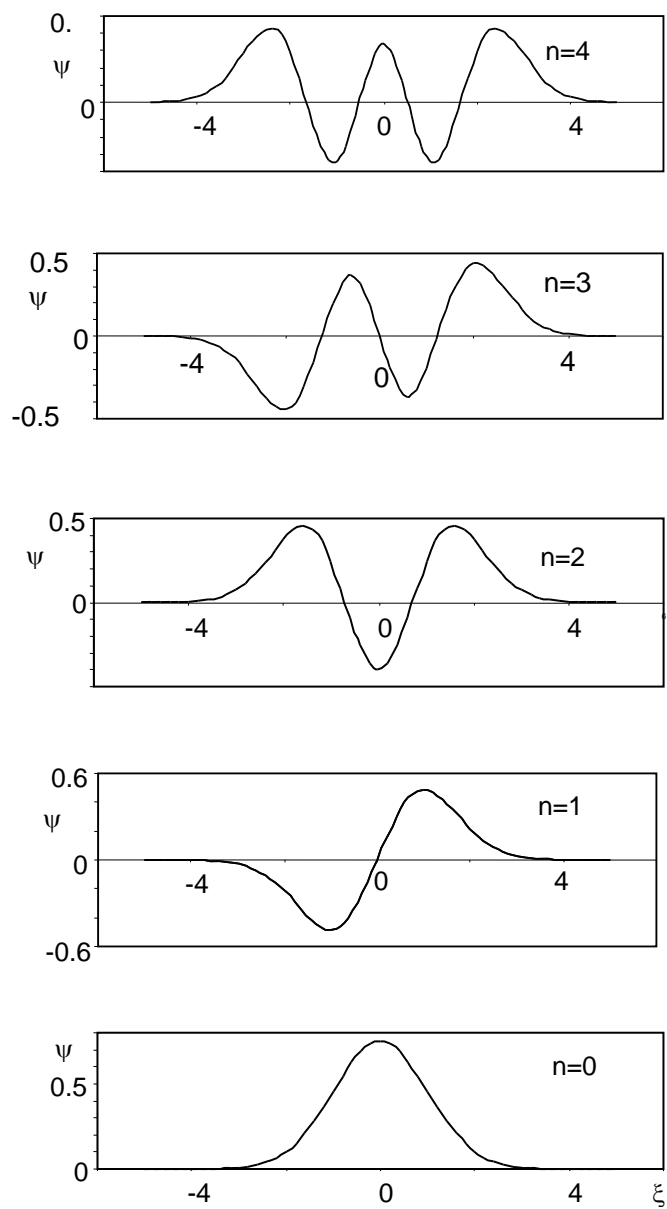
a řešení SR $H\Psi = E\Psi$ dáno tvarem

$\psi_n(\xi) = A_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, kde kvantové číslo $n=0, 1, 2, \dots$; $\xi = \beta^{1/2}x$, $\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ a H_n (neplést s

Hamiltoniánem) jsou tzv. Hermitovy polynomy ($H_0 = 1$, $H_1 = 2\xi$, $H_2 = 4\xi^2 - 1$, atd.),

$A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}$ je normovací konstanta. Pro $k = m\omega^2$ je energie daná vztahem

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$



Obr. 3 Vlnové funkce harmonického oscilátoru.

Příklad: Zopakujte si vlastnosti řešení SR pro kulově-symetrické pole, např. atom vodíku.

$$\text{Pozn. } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Psi = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)R(r)$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = A_{lm} P_l^m(\cos(\vartheta)) e^{im\varphi}$$

B V. Spin elektronu a moment hybnosti

Protože ze všech sil spěcháme k praktickým výpočtům, odbudeme spin pouze poukazy na nezbytná fakta. Spin elektronu si mnohý představuje jako jeho moment hybnosti, tj. moment kuličky která se točí kolem vlastní osy. S touto představou je spojeno několik problémů. Především vezmeme-li v úvahu že elektron má klasický poloměr daný jeho nábojem a hmotou (což je ovšem zas jen hypotéza), kraje u "rovničku" elektronu by při otáčení musely mít rychlost větší než světlo. Za druhé moment hybnosti **I** má v kvantové mechanice specifické vlastnosti. Je obecně definován pomocí polohy a hybnosti pohybující se částice

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (33)$$

(ve složkách se tento vektorový součin napíše jako

$$l_x = yp_z - zp_y, l_y = zp_x - xp_z \text{ a } l_z = xp_y - yp_x).$$

Jak se můžeme přesvědčit sami, jednotlivé složky pokud je nahradíme operátory spolu nekomutují,

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z, [l_y, l_z] = i\hbar l_x, [l_z, l_x] = i\hbar l_y, \quad (34)$$

a z principu neurčitosti je tak nemůžeme znát všechny současně. Na druhé straně komutují s kvadrátem momentu

$$[l_x, l^2] = [l_y, l^2] = [l_z, l^2] = 0 \quad (35)$$

Kvadrát momentu také komutuje s Hamiltoniánem, což odpovídá současné platnosti zákona zachování energie a momentu hybnosti, tedy klasické mechanice. V kvantové teorii u hybnosti však můžeme znát mimo kvadrátu (absolutní hodnoty) jen jednu konkrétní souřadnici, konvenčně se volí $l_z = m$. Proto vlnová funkce každého systému může být charakterizována jen absolutní hodnotou hybností l a jejím průmětem $l_z(m)$,

$$\psi(l, m) = |l m\rangle.$$

Standardně se uvádí spin v jednotkách \hbar , potom l a m jsou bezrozměrná čísla. Hodnotu l ovšem nemůžeme získat z Pythagorovy věty jako odmocninu součtu kvadrátů složek, protože známe jen jednu. Spolu s l_z se jedná o kvantová čísla, pro která platí

$$\hat{\mathbf{I}}^2 |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle \quad (36)$$

$$l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

$$\hat{\mathbf{I}}_z |lm\rangle = m |lm\rangle = l_z |lm\rangle. \quad (37)$$

$$m = -l \dots l$$

Raději jsme zde explicitně vyjádřili znamení operátorů, neboť celé problematika momentů hybnosti, ačkoliv zajímavá, je samozřejmě pro začátečníka obtížná.

Vzhledem k tomu, že moment hybnosti elektronu, stejně jako dalších experimentálních částic, byl zjištěn experimentálně a nemůžeme ho dost dobře klasicky vysvětlit, musíme ho zavést jako postulát. Přirozeně se vyskytuje v Diracově relativistické kvantové rovnici, je to tedy čistě relativistický jev, který je pozorovatelný i v nerelativistických situacích (kdy rychlost je o hodně menší než světelná). Pro spin elektronu platí

$$l_{el} = s = \frac{1}{2}$$

$$m_{el} = s_z = \pm \frac{1}{2}.$$

V rovnicích se projevuje tak, jakoby měl elektron další souřadnici, tj. další stupeň volnosti, podle toho kam se průmět momentu překlopí, v kvantové hantýrce rozeznáváme stavy "nahoru a dolu" (up and down) nebo α a β . Vlnovou funkci musíme pak uvažovat i jako funkci závislou na spinu

$$\psi(x, y, z, s_z).$$

B VI. Kvantová mechanika více částic

V teorii molekul bychom s jedním elektronem daleko nedošli. Proto musíme pracovat s vícečásticovou vlnovou funkcí, tj. funkcí prostorových a spinových souřadnic všech částic v molekule

$$\psi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, \dots, z_N, s_N; t).$$

Všechny dosavadní postuláty (zejména Schrödingerova rovnice) zůstávají v platnosti; ostatně jsme ani argumenty vlnové funkce většinou nespecifikovali. Vlastnosti funkce se ale budou lišit podle toho jaké částice v ní vystupují.

Elementární částice můžeme klasifikovat podle jejich spinu:

Částice s celočíselným spinem ($l = 0, 1, 2 \dots$) jsou **bosony** (podle indického fyzika Satyendranath Bose, 1894-1974). Jejich chování se řídí Einstein-Boseho statistikou. Patří sem např. jádro helia, vodíku (proton), foton, pion, kaon, atd. Zjednodušeně můžeme říct, že *v jednom stavu se může nacházet nekonečné množství těchto částic*. Nás bude zajímat jejich vlnová funkce, která je **symetrická**. Např. pro dvě takové částice při jejich záměně (záměně souřadnic ve vlnové funkci) platí

$$\psi(1,2) = \psi(2,1).$$

Částice s poločíselným spinem ($l = 1/2, 3/2, \dots$) jsou **fermiony** (viz Enrico Fermi, 1901-1954). Jejich chování se řídí Fermi-Diracovou statistikou, k jemuž stěžejnímu principu patří, že *v jednom stavu se nachází vždy maximálně jedna částice*, což je slavný Pauliho vylučovací princip. Jsou to např. elektron, pozitron, neutron, částice μ , nebo He^3 . Vlnová funkce je **antisymetrická**, a pro dvojic částic platí

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

B VII. Slaterův determinant

Pokud bychom měli dvojici úplně stejných fermionů, nemohli bychom je rozlišit a vlnová funkce by musela mít tvar $\psi(1,1)$. To je však pro antisymetrickou funkci možné jen když je rovna nule ($\psi(1,1) = -\psi(1,1) = 0$). Jaký tvar bude tedy mít např. vlnová funkce pro N elektronů v nějaké molekule? Nejjednodušší možná forma, kterou matematika nabízí, je tzv. Slaterův determinant, tj.

$$\psi(1,2,\dots,N) = \Delta = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (38)$$

kde $\varphi_j(i)$ je nějaká jednočásticová funkce. Skutečně, Slaterova funkce ψ potom splňuje antisymetrickou podmínku pro záměnu libovolných dvou částic.

Příklad: Pro $N=2$

$$\psi = \Delta = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \text{ a } \psi(1,2) = -\psi(2,1) \text{ pro všechny funkce } \varphi_1, \varphi_2.$$

B VIII. Born-Oppenheimerova aproximace

V molekule se musíme také nějak vypořádat s jádry, neboť jinak bychom museli pracovat se „smíšenou“ jaderně-elektronovou funkcí, tj. závislou na souřadnicích všech částic v molekule. Víme, že poměr hmotnosti jader a elektronů je poměrně velké číslo, nejmenší je pro vodík, a i zde

$$\frac{m_{\text{proton}}}{m_{\text{elektron}}} \approx 1700.$$

Zdá se proto rozumné v prvním přiblížení pohyb jader zanedbat, podobně jako pohyb Země pravděpodobně příliš neovlivní pohyb Slunce. To je podstatou Born-Oppenheimerovy aproximace. Matematicky to vyjádříme tak, že vlnovou funkci molekuly, obecně závislou na souřadnicích jader (R) a elektronů (r), rozepíšeme jako produkt jaderné a elektronové části.

$$\psi(R, r) = f(R)\varphi(r)$$

Nemůžeme se tvářit, že elektronová část vůbec nezávisí na polohách jader, ty zde ale vystupují jen jako parametry. Pokud i Hamiltonián je možné napsat ve tvaru

$$H(R, r) = H(R) + H(r)$$

můžeme provést celkovou separaci Schrödingerovy rovnice

$$H(R, r)\psi(R, r) = \varphi(r)H(R)f(R) + f(R)H(r)\varphi(r) = E\psi(R, r)$$

na jadernou a elektronovou část

$$H(R)f(R) = E_R f(R)$$

$$H(r)\varphi(r) = E_r \varphi(r).$$

Vidíme tedy, že energie molekuly bude rovna součtu jaderné a elektronové energie, $E = E_R + E_r$. Samozřejmě, poctivé odvození by bylo trochu složitější, zejména je třeba něco udělat s komutátorem $[H(R), \varphi(r)]$.

Příklad: Napište explicitně molekulový Hamiltonián (s kinetickou a potenciální energií jader i elektronů) a pokuste se provést krok po kroku separaci naznačenou výše. Jaká zjednodušení při

tom musíme udělat při působení operátoru jaderné kinetické energie na elektronovou vlnovou funkci?

C. KVANTOVÁ CHEMIE

C I. Hartree-Fockova aproximace

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice, čímž se zpravidla myslí i vyjádření vlnové funkce pomocí běžných matematických funkcí, je i pro jednodimenzionální problém možné jen v několika málo případech. Pro vlnovou funkci více elektronů závislou často na stovkách proměnných je stěží představitelné. Hartree-Fockova (HF) aproximace v tomto smyslu představuje radikální posun, neboť umožňuje rozumné (chemicky použitelné) výpočty pro systémy s několika desítkami tisíc atomů (v roce 2017). Samozřejmě, cenou za ní je přece jen omezená přesnost výsledků. Avšak i pokročilejší výpočetní metody z ní vycházejí a proto bychom jí měli věnovat velkou pozornost.

Napišme si ještě, jaký Hamiltonián budeme pro molekuly s M jádry a N elektrony uvažovat. V duchu téměř veškeré světové kvantově-chemické literatury použijme polooficiální **atomovou soustavu jednotek** (atomic units). V ní je hmotnost a náboj elektronu, Planckova konstanta a faktor před Coulombovským potenciálem (v SI jednotkách je to ono $1/(4\pi\epsilon)$) roven jedné: $m_e = e = \hbar = 1$. Hamiltonián pro elektrony v molekule tedy bude

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{R_{iJ}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{J=1, J \neq I}^M \frac{Z_J Z_I}{R_{IJ}} \quad (39),$$

R_{iJ} , r_{ij} a R_{IJ} je vzdálenost mezi elektronem a jádrem, mezi dvěma elektrony a dvěma jádry. Ve vzorci (39) postupně poznáváme kinetickou energii všech elektronů, člen odpovídající přitahování jader a elektronů, Coulombovské odpuzování mezi elektrony a mezi jádry. Poslední člen, jaderné odpuzování (nuclear repulsion energy) na souřadnicích elektronů vůbec. Poslední dva členy jsou násobeny jednou polovinou abychom vyloučili započítání interakce mezi částicemi dvakrát.

Hartree-Fockova aproximace je založena na jediném předpokladu: elektronová vlnová funkce je rovna Slaterovu determinantu (rovnice 38), tedy "nejjednodušší možné" funkci pro N fermionů. Oprávnění je jednoduché: v praxi to skutečně většinou funguje. A čem je tedy to

zjednodušení? Dosadíme-li determinant (38) do SR (31) s Hamiltoniánem (39), můžeme odvodit **Hartree-Fockovy rovnice**, které lze zapsat jako

$$\widehat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, i = 1..N \quad (40).$$

Formálně se tedy jedna SR (31) rozpadla na N rovnic (40). Ty jsou ovšem *jednočásticové*, tj., funkce φ_i jsou závislé na souřadnici jednoho elektronu, $\varphi_i = f(x,y,z,s_z)$. Budeme jim říkat **spinorbitaly**. Operátor F , **Fockián**, je tedy jakýsi jednočásticový Hamiltonián. Rovnice ale nejsou nezávislé, F obsahuje funkce (spinorbitaly) na které působí. Např. pro funkci φ platí

$$\begin{aligned} F\varphi(r) = & -\frac{\Delta}{2}\varphi(r) - \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{|R_J - r|}\varphi(r) + \int \sum_{k=1,N} \varphi_k^*(r')\varphi_k(r') \frac{1}{|r'-r|}\varphi(r)dr' \\ & - \int \sum_{k=1,N} \varphi_k^*(r')\varphi_k(r) \frac{1}{|r'-r|}\varphi(r')dr' \end{aligned} \quad (41).$$

To poněkud ztěžuje řešení HF rovnic, neboť systém přestává být lineární (tj. obecně neplatí že pro parametr λ , $\widehat{F}\lambda\varphi = \lambda\widehat{F}\varphi$). Elektrony se pohybují v potenciálu který samy vytvořily, mluvíme proto o self-konzistentním poli (**self-consistent field, SCF**). V literatuře se občas HF a SCF metoda ztotožňuje, neboť jiné než HF SCF výpočty se dlouhou dobu prakticky nevyskytovaly. Později uvidíme, že teorie elektronové hustoty také vede k self-konzistentnímu poli.

Celková HF energie molekuly není střední hodnota operátoru F , neboť se musí vyloučit vzájemné působení elektronu "sám na sebe", ale bude rovna

$$E_{HF} = \sum_{k=1}^N \langle k | -\frac{\Delta}{2} | k \rangle + \sum_{k=1}^N \langle k | v_c | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N (kk | jj) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N (kj | kj) \quad (42)$$

kde jsme označili potenciál jader v_c (core potential)

$v_c = -\sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{|R_J - r|}$, a opět používáme zkrácenou symboliku $\varphi_k = |\varphi_k\rangle = |k\rangle$, $\varphi_k^* = \langle\varphi_k|$ atd. Dvojitě

(dvoučásticové, šestidimenzionální) integrály jsou definovány jako

$$(kk | jj) = \int_V \int_{V'} \varphi_k^*(r') \varphi_k(r) \frac{1}{|r'-r|} \varphi_j^*(r) \varphi_j(r) dr' dr \quad (\text{"Coulombický"}) \quad (43)$$

$$(kj | kj) = \int_V \int_{V'} \varphi_k^*(r') \varphi_j(r') \frac{1}{|r'-r|} \varphi_j^*(r) \varphi_k(r) dr' dr \quad (\text{"výměnný"}) \quad (44).$$

Podívejme se blíže na rovnice (41) a (42). Rovnice (41) odpovídá pohybu jednoho elektronu kterému je přiřazena vlnová funkce φ . V (42) zleva doprava poznáváme kinetickou energii, v_c zahrnuje elektrostatické přitahování elektronů a jader, a třetí člen odpovídá odpuzování elektronů. Skutečně, klasickou elektronovou hustotu z vlnové funkce vypočítáme jako její kvadrát (v atomových jednotkách $e=1$), pro N elektronů to bude součet

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(r)|^2 = \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(r) \varphi_k(r) \quad (45)$$

a ten se právě vyskytuje ve třetím členu rovnic (41) a (42) napravo, a také v integrálu (43).

Poslední člen v (42) obsahující výměnné integrály (44) ovšem neodpovídá žádné fyzikální klasické síle, kterou bychom si mohli vysvětlit "selským rozumem", ale tzv. **výměnné energii**. Někdy se také mluví o **korelační energii**, v literatuře (exchange and correlation energy) tyto pojmy nejsou často dost dobře definované, pravděpodobně nejsprávnější je mluvit o výměnné energii která se vyskytuje v HF rovnicích (HF exchange energy). Tato část energie je čistě kvantový jev, který se vysvětluje jako vzájemná korelace, ovlivňování pohybu elektronů. Plyne z fyzikálních vlastností elektronů, tj. z asymetrie vlnové funkce a Pauliho vylučovacího principu. V učebnicích se také dočteme, že HF výměnná energie působí mezi elektrony, které mají stejný spin, což není úplně přesné vzhledem k nerozlišitelnosti částic, nicméně usnadňuje to její pochopení. Výměnná energie tvoří poměrně malou část celkové energie (~10%), je ovšem zcela nezbytný pro správný popis molekul. Atomy by totiž bez něj žádné molekuly netvořily, jinými slovy klasická fyzika nedokáže popsat chemickou vazbu.

CII. Báze atomových orbitalů

Ačkoliv jsme si Schrödingerovu rovnici výrazně zjednodušili, stále nemáme předpis jak nějaké vlastnosti molekul přímo spočítat. Spinorbitaly v HF rovnicích jsou sice jednočásticové funkce, ale dosud libovolné a zcela neznámé. Poslední krok, který tedy zbývá udělat k praktickým výpočtům, je zavedení **báze atomových orbitalů**. Striktně vzato, rozklad neznámé funkce do báze (souboru) známých funkcí je běžná matematická rutina a nemusíme je nijak pojmenovávat; my se ovšem z pochopitelných důvodů budeme držet chemického názvosloví. V prvním přiblížení můžeme separovat spinovou a prostorovou část orbitalů

$$\varphi(\mathbf{r}, s_z) = \varphi(\mathbf{r})\chi(s_z) \quad (46)$$

kde, jak jsme uvedli výše, spinová část může nabývat jenom dvě hodnoty "nahoru" a "dolů", tj. $\chi(s_z) = \alpha$ nebo $\chi(s_z) = \beta$. Pro pořádek uveďme, že toto přiblížení neplatí pokud bychom chtěli relativistické efekty zahrnout přesněji. To bychom museli zohlednit tzv. spin-orbitální interakci kdy spin a orbitální moment takto oddělit nejdou. Jen totální moment hybnosti molekuly (jaderný + elektronový spin + elektronový orbitální moment + rotace molekuly) se zachovává a může mít své kvantové číslo, hodnotu.

Na základě analytických výpočtů atomu vodíku a podrobných výpočtů samostatných atomů se domníváme, že víme kde se v molekule mohou elektrony vyskytovat. Prostorovou část spinorbitalu = molekulový orbital proto vyjádříme jako **součet atomových orbitalů** $\{f_\mu\}$ (**linear combination of atomic orbitals, LCAO**):

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M c_\mu^k f_\mu(\mathbf{r}) \quad (47).$$

Funkce f_μ tak ztotožníme s atomovými orbitaly $s, p, d, f \dots$ které známe z řešení SR pro vodíkový atom, respektive s jejich reálnými kombinacemi. Jak bylo řečeno, transformace (47) je zcela obecná a báze může být libovolná. Jiný přístup než metoda LCAO např. používá rozklad

molekulových orbitalů do rovinných vln. Nicméně atomové orbitály se zdají nejvýhodnější pro mnoho praktických výpočtů a my u nich také zůstaneme.

Pokud tedy dosadíme molekulové orbitály ve tvaru (47) do HF rovnic, získáme tak rovnice pro koeficienty c_μ^k , tj. tzv. **Roothanovy rovnice**. V maticové podobě je napíšeme jako

$$\mathbf{F}\mathbf{c}^k = \varepsilon_k \mathbf{c}^k \quad (48).$$

Vektor koeficientů \mathbf{c} je tedy **vlastní vektor (eigenvector)** matice \mathbf{F} , což je Fockův operátor vyjádřen v bázi atomových orbitalů. Prvky matice spočteme jako

$$F_{\lambda\mu} = \langle f_\lambda | F | f_\mu \rangle$$

a její **vlastní hodnoty (eigenvalues)** ε_k ztotožníme s energiemi molekulových orbitalů. Diagonalizace matice je matematicky dobře popsáný problém. Úloha je ale složitější o to, že matice \mathbf{F} je závislá na vlastních vektorech \mathbf{c}^k , tj. stejně jako v obecných HF rovnicích je problém nelineární. Proto se rovnice (48) prakticky nejčastěji řeší **iterací**, tj. z počátečního odhadu (initial guess) koeficientů $\mathbf{c}^{(0)}$ se vytvoří matice $\mathbf{F}^{(0)}(\mathbf{c}^{(0)})$, její diagonalizací se dostanou nové vlastní hodnoty $\varepsilon_k^{(1)}$ a vlastní vektory $\mathbf{c}^{(1)}$, ty se použijí na konstrukci zpřesněného Fockiánu $\mathbf{F}^{(1)}(\mathbf{c}^{(1)})$ atd., dokud se řešení neustálí. Na zrychlování konvergence je možné použít mnoho triků, např. metodu DIIS (direct inversion of the iterative subspace) nebo kvadratickou aproximaci („kvadratic konvergence“). Bez nich je zpravidla konvergence neúnosně pomalá.

C III. Základní pojmy o molekulových orbitalech

Co dostaneme řešením Roothanových rovnic? Především je evidentní, že počet atomových orbitalů M musí být alespoň roven počtu molekulových orbitalů N , tj. $M \geq N$. Pro většinu případů dokonce stačí, když $M \geq N/2$. V mnoha molekulách je totiž obvykle elektronů sudý počet (ovšen např. reaktivní radikály mají liché N) a dva elektrony mohou sdílet stejný prostorový orbital. Jejich spinové stavy musí být samozřejmě různé kvůli Pauliho vylučovacímu principu. Z jednoho molekulového orbitalu $\varphi(\mathbf{r})$ tak vyrobíme 2 spinorbitály, $\varphi(\mathbf{r})\alpha$ a $\varphi(\mathbf{r})\beta$,

někdy se také značí $\varphi^\uparrow(\mathbf{r})$ a $\varphi^\downarrow(\mathbf{r})$. Elektronový systém v takových molekulách označujeme jako **uzavřenou slupku (closed shell)**, zatímco systémy s lichým počtem elektronů se nazývají otevřené (**open shell**). Například pro dvouelektronový případ (např. molekuly vodíku) bude mít Slaterův determinant následující tvar

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi(1)\alpha(1) & \varphi(1)\beta(1) \\ \varphi(2)\alpha(2) & \varphi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(1)\varphi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Všimněte si, že výsledná vlnová funkce je, jak je pro fermiony nutné, antisymetrická díky své spinové části. Prostorová část ($\varphi(1)\varphi(2)$) je symetrická. Výsledný spin je tak u uzavřených systémů nulový. Občas může nastat případ kdy je spinová část symetrická a prostorová antisymetrická, např. v molekule kyslíku. Tam je pak výsledný spin roven jedné, molekula je **paramagnetická**. Spin může ovšem obecně nabývat i jiné hodnoty. Místo **celkového spinu** S se často pro charakteristiku molekul používá ze spektroskopie převzatý pojem **multiplicity** M , která je definována jako

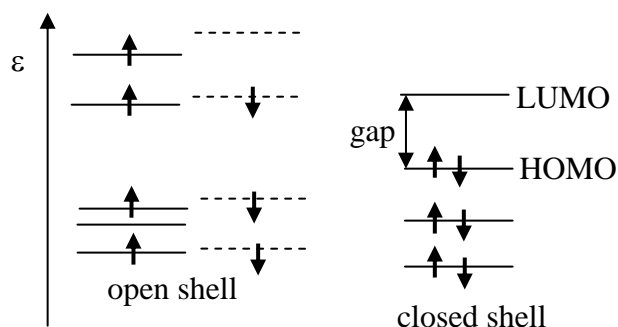
$$M = 2S + 1 \quad (49).$$

V magnetickém poli mají totiž stavy s různým průmětem spinu (S_z) různou energii, což se ve spektru projeví rozštěpením příslušného signálu na $2S+1$ čar. Vlnové funkce systémů s vysokou multiplicitou jsou značně složité, mimo anti-symetrické podmínky musí totiž být také vlastními funkcemi S^2 a S_z (viz rovnice 36 a 37):

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \psi &= S(S+1)\psi \\ \hat{S}_z \psi &= S_z \psi \end{aligned} .$$

V molekule tedy můžeme pracovní ztotožnit elektron s jeho molekulovým orbitalem. U uzavřených slupek pak sedí dva elektrony na jednom "bidýlku", s opačným spinem. Na této představě elektronů v chlívčkách není nic závadného, jen je třeba mít na paměti, že orbitaly *nemají žádný fyzikální význam*. Je to čistě matematický objekt, nedá se vidět ani změřit. Navíc nejsou definovány jednoznačně, mimo *kánonického tvaru* Roothanových rovnic uvedených jako

vztah (48) existuje nekonečné množství transformací, tj. množin molekulových orbitalů, které poskytují úplně stejné měřitelné veličiny, tj. energii a elektronovou hustotu. Můžeme také odvodit analogické rovnice kde počet elektronů v jednom orbitalu ani není přirozené číslo. Na druhé straně pojem orbitalů umožňuje pochopit mnohé vlastnosti molekul. Přikloňme se tedy ke kompromisní variantě, že elektrony v molekulách se občas chovají *jakoby* se nacházely např. v kanonických Hartree-Fockových orbitalech.



Obr. 4. Molekulové orbitály a distribuce elektronů pro uzavřené a otevřené elektronové systémy. Pro otevřený případ mají elektrony se spinem „nahoru“ a „dolu“ vlastní orbitály, v uzavřené slupce vždy dva sdílí jeden molekulový orbital.

Pokud pracujeme jen s nezbytným počtem atomových orbitalů (např. $M = N/2$ pro uzavřenou slupku), mluvíme o **minimální bázi**. Např. pro molekulu C=O se 14 elektrony by to bylo 7 orbitalů; z praktických důvodů se za ní obvykle ale považuje soubor 10 funkcí. V standardním značení to jsou atomové orbitály 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z pro každý z obou atomů. Vlastní hodnoty (ϵ_k), tj. orbitalové energie **vnitřních elektronů** se příliš neliší od jejich hodnot ve volných atomech a jsou podstatně nižší než pro **vnější (valenční) elektrony**. Valenční elektrony jsou převážně odpovědné za vznik chemické vazby.

Minimální báze poskytuje obvykle nepřesné výsledky a obecně je výhodné aby počet atomových orbitalů minimální bázi co nejvíce převyšoval. Potom po vyřešení Roothanových rovnic dostaneme některé molekulové orbitály "zbytečné", neobsazené (**unoccupied, virtual**). K energii molekuly přispívají pouze obsazené (**occupied**) orbitály. Nutně tak získáme obsazený orbital který má nejvyšší energii (**highest occupied molecular orbital, HOMO**) a neobsazený

jehož energie je těsně nad ním (**lowest unoccupied molecular orbital, LUMO**). Experimentálně se ukazuje, že např rozdíl energií těchto dvou orbitalů (**HOMO-LUMO gap**) přibližně koreluje s mnoha vlastnostmi molekul, jako je elektrická vodivost nebo absorpční spektra. Navíc často je možné z prostorového tvaru těchto orbitalů odhadnout reaktivitu molekul. Např. u elektrofilních molekul bude atakující elektron pravděpodobně preferovat místa kde se rozprostírá LUMO, kde se "nejnáze" může usadit. Naopak, nukleofilní molekuly se možná budou chtít zbavit přebytečného elektronu nejvíce v místech kde "trčí" v orbitalu s nejvyšší energií, HOMO. Obecně se však takovýchto předpovědí v chemii užívá dosud poměrně zřídka.

C IV. Atomové orbitály

V době svého vzniku (60. léta) se ani Roothanovy rovnice nezdály příliš praktické pro počítání vlastností molekul. Pochopíme to, když si rozepíšeme Coulombické a výměnné integrály (43) a (44) do báze atomových orbitalů:

$$(kk | jj) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\alpha'=1}^M \sum_{\beta=1}^M \sum_{\beta'=1}^M c_{\alpha}^{k*} c_{\alpha'}^k c_{\beta}^{j*} c_{\beta'}^j (\alpha\alpha' | \beta\beta')$$

$$(kj | kj) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\alpha'=1}^M \sum_{\beta=1}^M \sum_{\beta'=1}^M c_{\alpha}^{k*} c_{\alpha'}^j c_{\beta}^{k*} c_{\beta'}^j (\alpha\alpha' | \beta\beta')$$

kde

$$(\alpha\alpha' | \beta\beta') = \iint_{V V'} f_{\alpha}^*(r') f_{\alpha'}(r') \frac{1}{|r'-r|} f_{\beta}^*(r) f_{\beta'}(r) dr' dr. \quad (50)$$

Samotný výpočet dvouelektronového integrálu v bázi atomových orbitalů $(\alpha\alpha' | \beta\beta')$ nebývá jednoduchou záležitostí. Navíc jak ukazují výše uvedené vztahy, potřebujeme jich M^4 , kde M je počet atomových orbitalů. Asi $8\times$ můžeme jejich počet zmenšit využitím jejich symetrie vzhledem k permutaci reálných orbitalů $((\alpha\alpha' | \beta\beta') = (\alpha'\alpha | \beta\beta') = (\beta\beta' | \alpha'\alpha))$. To ovšem hlavní obtíž, úměrnost M^4 neodstraní. Protože M je úměrné počtu elektronů (N) a ten zase počtu atomů, složitost (délka výpočtu a nároky na paměť) tak rostla jako čtvrtá mocnina velikosti systému a možnosti teoretické chemie končily u molekul o několika málo atomech. V 60.-70. letech 20.

století se dokonce mluvilo se o "**N⁴ katastrofě**", zdálo se, že kvantová chemie nebude nikdy užitečná pro „opravdu velké“ molekuly.

Přesto se výpočetní metody povedlo uvést v život, jednak díky zdokonalování výpočetní techniky, jednak díky vývoji výpočetního aparátu. Mezi stěžejní kroky v teorii patří vhodná volba atomových orbitalů. Orbitaly vodíkového typu, obecně označované jako **Slaterovy orbitaly (Slater type orbitals, STO)** exponenciálně ubývají se vzdáleností od jádra. Obecně je to součin polynomu souřadnic (P) a exponenciály:

$$f_{STO} = P(x, y, z)e^{-\alpha r}, \alpha \in \mathbb{R}, r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (51).$$

Právě u nich je však výpočet dvouelektronových integrálů neobyčejně pracný. Proto se nesrovnatelně více rozšířil jiný tvar, **Gaussovské orbitaly (Gaussian type orbitals, GTO)**. Zpravidla se Slaterův orbital který přece jen lépe popisuje fyzikální reality aproximuje několika Gaussovskými funkcemi, které se nazývají **primitivní Gaussovské funkce (primitive Gaussians, p)**:

$$f_{GTO} = \sum_{i=1}^K p^i \quad (52).$$

$$p^i = P^i(x, y, z)e^{-\alpha_i r^2}$$

Rozvoj GTO do primitivních funkcí se také označuje jako **kontrakce**. Tato jakoby práce navíc se mnohonásobně vyplatí, neboť dvouelektronové integrály pro Gaussovy funkce lišící se od STO zdánlivě nevýznamnou druhou mocninou vzdálenosti v exponentu se dají spočítat za daleko menších nároků na počítačový čas. Navíc GTO klesají rychleji s rostoucí vzdáleností od jádra než STO. To se dá využít u velkých molekul a výpočet většiny integrálů ani neprovádět, neboť jsou zanedbatelně malé. "**N⁴ katastrofa**" se tak začíná odvracet, neboť v praxi je pak doba výpočtu úměrná např. $\sim N^{2.5}$. Dokonce se vyvíjejí metody které směřují k lineární závislosti na N (linear scaling). Zpravidla se toho dosáhne za cenu menší nepřesnosti v konečné energii. V současnosti tyto metody ovšem trpí mnohými neduhy; typickými problémy jsou výhodnost až pro obří systémy a složitost zabraňující spočítat jiné vlastnosti molekul než energii.

Při „LCAO“ výpočtu zpravidla máme možnost vybrat si z téměř nepřehledného množství optimalizovaných souborů atomových orbitalů. Uvedme jednu z mnoha řad atomových bází typu GTO, od nejjednodušší k nejkvalitnější:

STO-3G: Slaterův orbital je aproximován 3 primitivními Gaussiány (odpovídá **minimální bázi**, např. orbitalu 1s na vodíku a 1s, 2s, 2p na uhlíku). Pro přesné výpočty nepoužitelná, pro rychlé odhady může báze STO-3G ušetřit mnoho výpočetního času.

3-21G: tato a všechny další báze se označují jako "**split valence basis sets**". Vnitřní elektrony u těžkých atomů se pohybují v blízkosti jader a nesou sebou velkou energii, proto je snaha jejich orbitály popsat co nejuvěrněji, v tomto případě rozkladem do 3 primitivních Gaussiánů. Valenční orbitály se rozdělí (split) do dvou funkcí, pro jednu 2 primitivní Gaussiány a přihodí se navíc jednoduchý Gaussián. Schematicky můžeme pro vodík napsat tuto bázi jako 1s(2×),1s'(1×), pro uhlík 1s(3×),2s(2×),2p(2×),2s'(1×),2p'(1×). Takováto a složitější báze již dávají v HF aproximaci např. rozumné molekulární geometrie. Aby se urychlil výpočet, pro p a s orbitály se používá stejný exponent, primitivní funkce se tak ještě sdružují do skupin (shells).

4-31G a **6-31G** jsou analogické báze jako 3-21G; u 6-311G se ještě přihodí jeden jednoduchý Gaussián pro valenční orbitály.

3-21G*, **4-31G***, **6-31G*** jsou báze kde je navíc soubor **polarizačních** funkcí označených hvězdičkou (1 primitivní Gaussián, p orbitály u vodíku a d u těžších atomů). Atomové orbitály tak dostanou možnost lépe se deformovat podle okolí v molekule (polarizovat se). Např. báze 6-31G* pro vodík obsahuje schematicky orbitály 1s(3×),1s'(1×),2p(1×), pro uhlík 1s(6×),2s(3×),2p(3×),2s'(1×),2p'(1×),d(1×). Standardně se ovšem označuje 6-31G* jako báze pro celou molekulu kde jsou tyto polarizační funkce jen na těžkých atomech; pokud se mají zahrnout i pro vodík, vžilo se označení se dvěma hvězdičkami, **6-31G****.

6-31+G* je báze kde jsou přidány **difúzní** funkce, pro vodík 2s(1×), pro těžké atomy 3p(1×). Chceme-li v molekule bázi 6-31+G* mít i na vodíkách, standardně pro to analogicky jako pro polarizační funkce použijeme označení **6-31++G****. Difúzními funkcemi, jak název napovídá, dovolíme elektronům lépe vyplnit prostor dále od atomových jader, a také např. ještě lépe sledovat vnější elektrické pole než pro funkce polarizační. Přidání difúzních a polarizačních funkcí je proto důležité při výpočtech mnoha elektromagnetických vlastností molekul, např. Ramanových spekter.

Báze 6-311++G** je tak poměrně dobrá báze (pro běžné HF výpočty možná až zbytečně luxusní) umožňující přesné výpočty např. energií, gradientů, geometrií, vibračních stavů a elektromagnetických vlastností molekul. Pro mnoho účelů však potřebujeme daleko objemnější báze, které např. mimo funkcí s, p a d pro lehčí atomy zahrnují orbitály odvozené od vodíkových funkcí s vysokým momentem hybnosti (f, h, i ...). Teprve v nekonečné bázi kde popíšeme každý bod prostoru dostaneme přesně energie odpovídající HF rovnicím. Zpravidla však u HF metody je její vnitřní chyba větší než aby stálo za to se tímto způsobem pokoušet tohoto limitu dosáhnout, samozřejmě vyjma testovacích výpočtů ("*benchmark calculations*").

Nicméně uvěďme další čtyři „opravdu velké“ báze:

aug-cc-pVTZ (s *f* - funkcemi na uhlíku, apod.)

aug-cc-pVQZ (s *h* - funkcemi na uhlíku, apod.)

aug-cc-pV5Z (s *i* - funkcemi na uhlíku, apod.)

aug-cc-pV6Z.

Obecně je při výpočtech žádoucí zvětšovat počet atomových orbitalů až do okamžiku kdy se výsledky již příliš nemění. Je třeba mít na paměti, že taková limita je různá podle vlastnosti kterou sledujeme i podle metody kterou k výpočtu používáme.

C V. Výkon počítačů a semiempirické metody

Výkon počítačů je často definován velmi mlhavě. Pro rychlost výpočtu bývá rozhodující, za jak dlouho počítač umí vynásobit dvě reálná (floating point) čísla. Takových násobení (dělení je zpravidla ekvivalentní násobení) se při výpočtu vyskytuje nejvíce, sčítání a odčítání bývají o něco rychlejší. Zavádíme proto počet operací násobení které proběhnou za sekundu (**floating point operations per second, FLOPS**). Velmi volně je toto číslo úměrné taktovací frekvenci centrálního procesoru (**central processor unit, CPU**), ovšem záleží na tom, jak rychle dokáží pomocné obvody data procesoru dodávat, a také na vnitřní architektuře procesoru. Čas po který např. pro kvantový výpočet poběží procesor na 100% výkon (**CPU time**) může být značně rozdílný od reálného času (**wall time** - který ukazují hodiny na zdi). Při mnoha výpočtech je rozhodující rychlost s jakou se data načítají z disku. Ekonomicky výhodnější je vybavit počítač více procesory než zrychlit výkon jednoho. **Paralelní** výpočty na více procesorech, mají-li být co nejefektivnější, vyžadují speciální úpravy programů.

Jak jsme uvedli, výpočet pomocí HF-Roothanových rovnic komplikuje zejména velké množství dvouelektronových integrálů. Uveďme si pro ilustraci molekulu acetylenu C_2H_2 kde minimální báze obsahuje 12 atomových orbitalů ($1s \times 4 + 2s \times 2 + (2p_x + 2p_y + 2p_z) \times 2$) a pro výpočet energie je tedy třeba $12^4 = 20736$ integrálů. Pokud by takový výpočet trval 5 minut strojového (CPU) času, zdánlivě nevinné zdvojnásobení počtu atomů v molekule C_4H_4 by už vyžadovalo 10 hodin. Proto se zhruba od 60. let vyvíjely tzv. **semiempirické metody** které umožňovaly výpočet často až o několik řádů zrychlit, a to buď zanedbáním některých integrálů úplně nebo jejich nahrazením parametry. Patří sem např. metoda CNDO (complete neglect of differential overlap), INDO, MNDO (incomplete/ medium neglection ...), PM3, AM1 apod. Tyto metody se dodnes vyvíjí a používají zejména pro orientační méně přesné zato řádově rychlejší výpočty. V některých případech mohou dokonce poskytovat přesnější výsledky než HF výpočet; tradičně např. v simulacích elektronových (UV) spekter. Je to proto, že sama HF aproximace s sebou nese značnou nepřesnost o které ještě bude řeč, a vhodně zvolený soubor parametrů poskytuje možnost přesnost výpočtu doladit, eventuálně "ušít na míru" konkrétní aplikaci.

Zmiňme v této souvislosti pojem *ab initio* nebo také *a priory*, který se v literatuře hodně vyskytuje a naznačuje, že se jedná o výpočet z **prvotních principů**, v podstatě tedy bez jakýchkoliv umělých parametrů mimo konstant vyskytujících se v Schrödingerově (eventuálně Diracově) rovnici. Význam tohoto označení je ovšem historicky podmíněný, často jím označovaly i semiempirické metody, dnes se mnoho autorů zdráhá zařazovat sem HF metodu. Spíše se tedy jedná o *hledání* (chcete-li cestu nebo způsob myšlení) univerzální metody umožňující předpovídat vlastnosti hmoty s minimálním množstvím dodatečných předpokladů. Právě v této všeobecnosti je nepochybně hlavní přednost výpočetní chemie, byť pro konkrétní výpočet je třeba "sklouznout" často k velice hrubému zjednodušení.

Cvičení: Srovnejte dobu výpočtu energie C_2H_2 pomocí metod CNDO a HF, srovnejte dobu výpočtu energie C_2H_6 a C_4H_{10} metodou HF, apod.

C VI. Poruchový počet

Opusťme na chvíli konkrétní výpočetní techniky a vysvětleme si základy univerzálního přístupu v kvantové chemii, označovaného jako poruchový počet. Často můžeme totiž výhodně využít toho, že některé energie nebo síly v přírodě jsou daleko menší než jiné. Jaká intenzita elektrického pole např. panuje ve vodíkovém atomu? Elektron je zhruba $a_0=0.529177 \cdot 10^{-10}$ m daleko od jádra a tedy, v jednotkách SI,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} = \frac{1}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \frac{1.602 \cdot 10^{-19}}{(0.529177 \cdot 10^{-10})^2} \approx 10^{12} \text{V/m}.$$

Taková intenzita je laboratorně většinou nedosažitelná a zdaleka převyšuje síly pozorované v makroskopické přírodě. Pokud budeme zkoumat vlastnosti vodíkového atomu ve vnějším elektrickém poli, např. mezi dvěma elektrodami, můžeme matematicky nesouměřitelnost těchto příspěvků výhodně využít, prakticky bez ztráty přesnosti výsledku. To byl ovšem extrémní příklad, poruchového počtu se využívá v mnoha rozdílných situacích; nakonec matematicky se často jedná o triviální rozvoj funkcí do mocninné (Taylorovy) řady.

Pro odvození použitelných výrazů se používá trik se zavedením pomocného parametru $\lambda \in \mathbb{R}$ do výrazu pro celkovou energii, tedy Hamiltoniánu:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (53),$$

kde H_0 je „neporušený“ Hamiltonián pro který známe řešení, tj. vlastní funkce a vlastní hodnoty = energie

$$H_1 \phi_l^{(0)} = \epsilon_l^{(0)} \phi_l^{(0)},$$

a λV odpovídá poruše, která systém příliš nenaruší; bude nás tedy zajímat limita $\lambda V \rightarrow 0$. Místo přímého řešení SR pro Hamiltonián s poruchou $H\phi = \epsilon\phi$ provedeme Taylorův rozvoj vlnových funkcí a energií podle mocnin parametru λ . Pro libovolný stav l dostaneme

$$\epsilon_l = \epsilon_l^{(0)} + \lambda \epsilon_l^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_l^{(2)} + \dots$$

$$\phi_l = \phi_l^{(0)} + \lambda \phi_l^{(1)} + \lambda^2 \phi_l^{(2)} + \dots$$

Dosadíme do SR a po řadě hledáme členy odpovídající nulté, první, druhé atd. aproximaci podle toho u jak vysoké mocniny λ skončíme (na konci položíme $\lambda = 1$).

Pro první a druhou opravu v energii způsobené poruchou dostaneme

$$\varepsilon_l^{(1)} = \langle \phi_l | V | \phi_l \rangle \quad (54)$$

$$\varepsilon_l^{(2)} = \sum_{m \neq l} \frac{\langle \phi_l | V | \phi_m \rangle \langle \phi_m | V | \phi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \quad (55)$$

a pro první opravu ve vlnové funkci

$$\phi_l^{(1)} = \sum_{m \neq l} \frac{\langle \phi_m | V | \phi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \phi_m. \quad (56)$$

Všimněme si, že energie musí být různé ($\varepsilon_l \neq \varepsilon_m$), jinak výrazy nemají smysl. Jinými slovy, výše popsaný postup nelze použít pro systémy s *degenerovanými stavy*.

Příklad: Odvoďte vztahy 54-56.

Příklad: Aplikujte poruchový počet na harmonický oscilátor, s $V = a x^3$, $a \in \mathbb{R}$.

C VII. Od HF metody zpět ke Schrödingerově rovnici

Přes nesporný úspěch HF rovnic v mnoha případech požadujeme výsledky přesnější. Ty nám HF metoda poskytnout nemůže, neboť, jak jsme naznačili, ani při nekonečné bázi se nepřiblížíme k Schrödingerově limitu, ale nanejvýš k HF limitní hodnotě energie. Uveďme alespoň čtyři cesty vedoucí k větší přesnosti než poskytuje HF metoda:

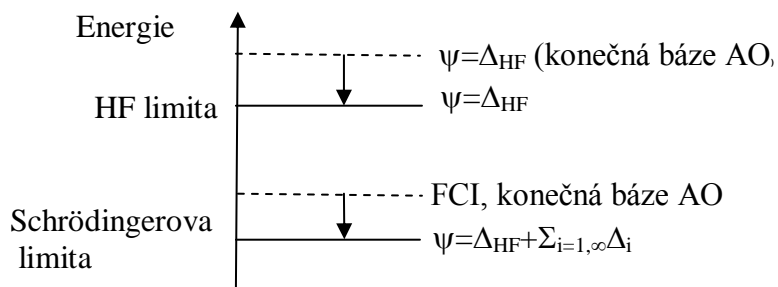
1. Konfigurační interakce (CI, CIS) a metody vázaných klastrů (CC)
2. Poruchové metody (MP2, MP3, MP4 ...)
3. Speciální metody (MC)
4. Teorie elektronové hustoty (DFT)

1. Konfigurační interakce, vázané klastry

Přestože se chceme od HF aproximace odpoutat, použijeme Slaterovy determinanty sestavené z okupovaných a virtuálních molekulových orbitalů ke konstrukci obecného řešení. Přesnou vlnovou funkci si totiž můžeme představit jako nekonečný rozvoj

$$\begin{aligned} \Psi = & c_0 \Delta_{HF} + \sum_{a,a'} c_{a,b} \Delta_{a \rightarrow a'} + \sum_{a,a',b,b'} c_{a,a',b,b'} \Delta_{a \rightarrow a', b \rightarrow b'} \\ & + \sum_{a,a',b,b',c,c'} c_{a,a',b,b',c,c'} \Delta_{a \rightarrow a', b \rightarrow b', c \rightarrow c'} + \dots \end{aligned} \quad (57)$$

Symbole $a \rightarrow a'$ naznačujeme, že elektron z obsazeného orbitalu a v Δ_{HF} přemístíme do nějakého neobsazeného a' apod. Můžeme tak vyrobit mnoho **konfigurací** elektronů a, jak je naznačeno v rovnici (57), rozlišit je na jednou-, dvakrát-, třikrát- apod. excitované (single-, double-, triple -). V rámci HF teorie totiž odpovídají excitovaným elektronovým stavům. V případě nekonečné báze atomových orbitalů a nekonečného rozvoje (57) skutečně dospějeme k přesnému řešení SR. Velkou výhodou mimo své jednoduchosti má také tento přístup v tom, že můžeme postupovat **variační metodou**. Při vylepšování, *variaci* vlnové funkce totiž energie má klesat a Schrödingerův limit dosáhneme když energie bude nejmenší.



Je ovšem evidentní, že takových konfigurací můžeme vyrobit velké množství i při poměrně malé bázi, obecně jejich počet roste exponenciálně s velikostí systému (e^N), tj. jak víme z matematiky daleko rychleji než jakákoliv polynomická funkce. Např. zmíněná " N^4 katastrofa" u HF a Roothanových rovnic v případě CI nestojí téměř za řeč. V případě, že se skutečně

odhodláme vzít plný rozvoj ve tvaru (57) a získat koeficienty c_i jednotlivých konfigurací (také se jim říká amplitudy, *amplitudes*), mluvíme o plné konfigurační interakci (**full configuration interaction, FCI**). Amplitudy získáme z řešení SR, $H\Psi = E\Psi$, kterou můžeme napsat v maticovém tvaru pro koeficienty c_i z rovnice (57):

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c},$$

tj energie je vlastní číslo matice \mathbf{H} , amplitudy jsou vlastní vektory které ji převádějí na diagonální tvar. Mimo vysokého počtu konfigurací narážíme i na zdlouhavou diagonalizaci velké matice. Úplná diagonalizace matice vyžaduje počítačový čas úměrný třetí mocnině její dimenze ($t \sim N^3$), v současnosti se tak prakticky dají diagonalizovat matice řádu $N \sim 10^4$. Počet konfigurací jde ovšem snadno do milionů a výše. V tomto případě se pak lze spokojit s částečnou diagonalizací, tj. nalezení jediného nebo několika vlastních čísel (energie) a příslušných vlastních vektorů (vlnové funkce), kterou lze provést pomocí speciálních iteračních algoritmů.

Pokud do rozvoje (57) zahrneme mimo základního (referenčního) HF stavu ještě jen mono-(single-) excitované, získáme metodu **CIS**. Tím se ovšem základní HF stav nezmění (přesně to popisuje tzv. Brillouinův teorém), ale můžeme tak dosáhnout lepšího odhadu pro energie a funkce elektronově excitovaných stavů, užitečné např. pro absorpční spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti. Praxe ale ukazuje, že i takovýto odhad je velmi nepřesný a nelze ho použít ke kvantitativním předpovědím.

Při zahrnutí mono- a di-excitovaných konfigurací (metoda **CISD**) již získáme rozumnou korekci i k HF základnímu stavu. Podobně bychom mohli zahrnout tři- (triple-) a čtyři- (quadruple-) excitované stavy a získat metody CISDT, CISDTQ apod., to se však provádí velmi zřídka.

Takováto omezená konfigurační interakce (**limited CI, LCI**) má totiž mnohé nepříjemné vlastnosti, zejména že celková energie dvou oddělených molekul není rovna součtu jejich energií (**size-inconsistency**). Také se ukazuje že mnohé konfigurace přispívají k výsledné energii zanedbatelným způsobem a většina času výpočtu se spotřebuje na operace se zanedbatelně malými čísly. Tyto nevýhody odstranila metoda vázaných klastrů, **coupled clusters (CC)**. Odvodil ji český chemik Jiří Čížek. CC umožňuje kontrolovatelný výběr významných konfigurací a energie nezávislých systémů je vždy rovna součtu jejich energií. Podle toho, jaké excitace do výpočtu zahrneme, získáme, analogicky jako pro CI, metody

CCSD, CCSDT, CCSDT(Q), apod. Písmenem Q v závorce u poslední metody se naznačuje, že jen některé čtyřikrát-excitované konfigurace jsou zahrnuty. Metody CC jsou v současnosti nepoužívanějším nástrojem výpočetní chemie pro přesné výpočty, jejich nárok na výkon počítačů je však stále pro mnoho problémů příliš vysoký.

Je nezbytné si také uvědomit, že všechny CI a CC metody vyžadují velice kvalitní báze AO; výpočet v malé bázi je zcela nesmyslný neboť chyba způsobená bází zdaleka převyšuje opravu k HF energii získanou započtením různých konfigurací. V praxi postupujeme obvykle tak, že velikost báze AO postupně zvětšujeme až výsledky začnou konvergovat, tj. při dalším zvětšování báze se již prakticky nemění.

2. HF a poruchové metody

Poruchové metody vycházejí z HF Hamiltoniánu a vlnových funkcí a aplikováním postupů popsaných výše v poruchových metodách hledají opravy pro HF energie. Schematicky můžeme rozdělit Hamiltonián jako $H = H_{HF} + V$, kde H_{HF} je HF operátor a porucha $V = H - H_{HF}$ a uplatnit např. rovnice (53)-(55). Člen odpovídající poruše 1. řádu je nulový, pro 2. řád dostáváme tzv. **MP2** (Møller-Plesset) opravu pro energii

$$\Delta E_{MP2} = \sum_j \sum_{j' < j} \sum_k \sum_{k' < k} \frac{(jk || j'k')^2}{\varepsilon_k + \varepsilon_{k'} - \varepsilon_j - \varepsilon_{j'}} \quad (58).$$

Písmena $\{j,k\}$ označují obsazené, $\{j',k'\}$ virtuální orbitaly, ε_i jsou jejich příslušné HF energie. Čas výpočtu je teoreticky úměrný páté mocnině počtu elektronů ($\sim N^5$), ovšem z podobných důvodů jako pro HF výpočet se dá prakticky podstatně zmenšit a metodu MP2 tak aplikovat na poměrně velké systémy. Přesnost výpočtu pro mnoho molekulárních vlastností, např. pro vibrační energie, se tak podstatně zlepší. Abychom využili potenciál MP2 metody, musíme používat kvalitní báze AO (odpovídající zhruba 6-31G** a větší). Metoda není variační a běžně ji nemůžeme použít pro získání excitovaných stavů molekul.

Pokračujeme-li v poruchovém rozvoji, dostáváme metody **MP3**, **MP4**, atd. Ty zpravidla vedou k dalšímu (a podstatnému) zvýšení přesnosti, ovšem při odpovídajícím zvýšení nároků na výpočetní čas. V praxi se používají daleko méně než metoda MP2 a jsou nahrazovány

univerzálnějšími metodami, např. na bázi vázaných klastrů (CC). Také se může stát, že pro některé systémy poruchový rozvoj „MPX“ nekonverguje, např. pro $X \rightarrow \infty$ energie začíná oscilovat mezi $+\infty$ a $-\infty$.

3. Speciální metody

Jak název napovídá, lze speciální metody těžko jednoduše klasifikovat. Nicméně nesmíme zamlčet, že Schrödingerovu rovnici lze řešit mnohými jinými způsoby než cestou LCAO popsanou výše. V současnosti je např. poměrně rozšířená metoda Monte Carlo (MC), a je možné že tato nebo úplně jiná metoda bude shledána výhodnější pro počítání na molekulách více než všechny dosavadní přístupy. Dosud ovšem výpočetní chemii dominují metody založené na orbitalových bázích, zejména na Gaussiánech.

D. TEORIE ELEKTRONOVÉ HUSTOTY PRO ORGANICKÉ MOLEKULY.

D I. Počátky DFT

Už od počátku kvantové mechaniky byly konány pokusy nahradit vlnovou funkcí (složitou, komplexní, závislou na všech souřadnicích a spinech) matematicky jednodušším objektem. To se rigorózně podařilo až v 60. letech. Ostatně v roce 1997, stejně jako John Pople za příspěvek k výpočetní chemii v oblasti LCAO/GTO, dostal i Walter Kohn Nobelovu cenu za příspěvek k teorii elektronové hustoty (**density functional theory, DFT**). Jedná se o to, že vlnová funkce je nahrazena jinou základní proměnou, hustotou elektronů = hustotou elektrostatického náboje

$$\psi(x^1, y^1, z^1, s^1, x^2, \dots, z^N, s^N) \rightarrow \rho(x, y, z).$$

Nejen že tato funkce je závislá jen na 3 prostorových souřadnicích, ale je i reálná a odpovídá měřitelné veličině. Energie je potom funkce funkce (funkcionál, functional) hustoty, $E = E(\rho(\mathbf{r}))$. Známe-li vlnovou funkci, hustotu (stejně jako všechny ostatní vlastnosti molekuly) můžeme lehce vypočítat. Např. pro uzavřený systém (closed shell) v HF teorii sečteme všechny jednoelektronové příspěvky ze všech obsazených molekulových orbitalů

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1..N/2} |\phi_i|^2.$$

Obecně ji z N -částicové vlnové funkce spočteme tak, že ji vyintegrujeme přes všechny souřadnice až na jednu

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int ds_1 \int d\mathbf{r}_2 ds_2 \int d\mathbf{r}_3 ds_3 \int d\mathbf{r}_4 ds_4 \dots \int d\mathbf{r}_N ds_N |\psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2 \dots \mathbf{r}_N, s_N)|^2 \quad (59)$$

Platí pro ni normovací podmínka

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (60),$$

tj. integrací přes celý objem molekuly dostaneme počet elektronů.

Problém je ovšem najít hustotu aniž bychom znali vlnovou funkci, tj. jakousi Schrödingerovu rovnici pro $\rho(\mathbf{r})$, úkol tak obtížný že si zaslouží podrobnější úvod.

D II. Hellmann - Feynmanův teorém

Že elektronová hustota může být užitečná při výpočtu molekulárních vlastností naznačil už roku 1939 Feynmanův elektrostatický teorém, později zevšeobecněný jako **Hellmann - Feynmanův teorém**. Budeme se mu věnovat podrobněji, protože se s jeho analogiemi můžeme v kvantové mechanice často setkat; navíc si pocvičíme operace s vlnovou funkcí. Jde o to, jak spočítat gradient, tj. změnu energie podle změny polohy jader (atom λ , souřadnice α):

$$\frac{\partial E}{\partial R_\alpha^\lambda}$$

Všeobecně si ovšem můžeme za R_α^λ dosadit jakýkoliv parametr. Energie je střední hodnota Hamiltoniánu, takže můžeme rovnou pokračovat (můžeme derivovat v závorkách $\langle \rangle$ stejně jako v integrálu)

$$\frac{\partial E}{\partial R_\alpha^\lambda} = \frac{\partial \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\partial R_\alpha^\lambda} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \middle| H | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| H \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha^\lambda} \middle| \Psi \right\rangle. \quad (61)$$

Z SR rovnice a Hermiticity operátoru H dostáváme

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \middle| H | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| H \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \right\rangle &= \\ E \left[\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial R_\alpha^\lambda} \right\rangle \right] &= E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial R_\alpha^\lambda} = 0 \end{aligned} \quad (62)$$

Platí totiž normovací podmínka $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, a derivace konstanty, jedničky, je rovna nule. Ve zbývajícím členu v rovnici (61) zbývá derivace Hamiltoniánu, což je jednoduchá funkce souřadnic

$$\frac{\partial H}{\partial R_\alpha^\lambda} = -\frac{\partial}{\partial R_\alpha^\lambda} \left(\sum_{i=1}^{Nel} \frac{Z_\lambda}{|R^\lambda - r^i|} \right) = \sum_{i=1}^{Nel} \frac{Z_\lambda}{|R^\lambda - r^i|^3} (R_\alpha^\lambda - r_\alpha^i)$$

a tedy

$$\frac{\partial E}{\partial R_\alpha^\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha^\lambda} \right| \Psi \right\rangle = \int \frac{\partial H}{\partial R_\alpha^\lambda} |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots d\mathbf{r}_N ds_N = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) Z_\lambda}{|R_\alpha^\lambda - r_\alpha|^3} d\mathbf{r} \quad (63)$$

Gradient energie tedy můžeme spočítat bez znalosti vlnové funkce, jenom z hustoty rozložení elektronů, což odpovídá klasické představě kdy atomová jádra jsou umístěna v elektronovém oblaku.

To ovšem platí jen pro *přesné* vlnové funkce, ty řešením např. HF rovnic v konečné bázi AO rozhodně nezískáme. V praxi se proto gradienty počítají explicitně z výrazu pro energii, např. výrazu (42).

D III. Thomas-Fermiho model

Tento model přibližně z roku 1928 se pokouší nahradit vlnovou funkcí hustotou ve výrazu pro kinetickou energii. Elektronovou hustotu v atomech a molekulách nahrazuje pro výpočet kinetické energie v každém místě hustotou *nezávislých (volných, neinteragujících)* elektronů. To zdánlivě vypadá jako nesmysl, zvláště když si uvědomíme jak ohromně roste Coulombovská síla mezi nimi na krátké vzdálenosti. Kinetická energie však musí růst úměrně (jinak by se elektrony zhroutily na jádra) a praxe ukazuje, že model nezávislých elektronů je docela rozumné první přiblížení. Uveďme si jeho odvození, neboť tím získáme velice dobrou představu o tom, na jakých principech je teorie elektronové hustoty založena.

Model volných elektronů je vybrán pro to, že pro něj známe analytické řešení. Představme si krychli o straně a . Pokud do ní umístíme elektron, jeho vlnové funkce vyhovující SR jsou

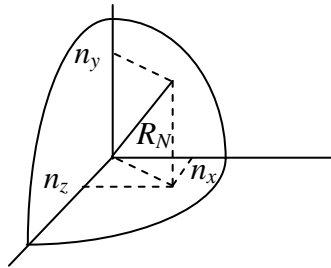
$$\Psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right), \quad (64)$$

kde $\{n_x, n_y, n_z\}$ jsou přirozená čísla. Kinetická (= v tomto případě celková) energie takového stavu je rovna

$$T = E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \Psi \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| \Psi \right\rangle \quad (65)$$

$$= \frac{\pi^2}{2a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Součet $R_N^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2a^2}{\pi^2} E$ si můžeme představit jako poloměr v prostoru kvantových čísel:



Pokud budou čísla velká, bude se objem 1/8 koule naznačené na obraze měnit téměř kontinuálně. Tento objem ovšem odpovídá počtu stavů a elektronů, které je tam možné umístit. Dva elektrony mohou sdílet jeden stav neboť mají navíc spinový stupeň volnosti, a celkový počet bude

$$N_{el} = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi R_N^3 = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2a^2}{\pi^2} E \right)^{\frac{3}{2}}$$

Můžeme si také představit, že elektrony postupně "naléváme" do objemu resp. do prostoru kvantových čísel. Podle Fermiho statistiky elektrony vyplní všechny energetické hladiny až po limit zvaný Fermiho energie ε_F (přesně to platí při nulové teplotě - pro elektrony v molekulách však můžeme i pokojovou teplotu většinou považovat za nulovou). Můžeme pak definovat další důležitou veličinu, *energetickou hustotu stavů*, tj. kolik elektronů můžeme umístit do daného intervalu energie:

$$h(E) = \frac{dN_{el}}{dE} = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2a^2}{\pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} E^{\frac{1}{2}}$$

Celková energie v naší krychli bude rovna integrálu:

$$E = \int_0^{\epsilon_F} h(E) E dE = \int_0^{\epsilon_F} \pi^{-2} 2^{\frac{1}{2}} a^3 E^{\frac{3}{2}} dE = \pi^{-2} 2^{\frac{1}{2}} a^3 \frac{2}{5} \epsilon_F^{\frac{5}{2}}$$

A celkový počet částic

$$N = \int_0^{\epsilon_F} h(E) dE = \int_0^{\epsilon_F} \pi^{-2} 2^{\frac{1}{2}} a^3 E^{\frac{1}{2}} dE = \pi^{-2} 2^{\frac{1}{2}} a^3 \frac{2}{3} \epsilon_F^{\frac{3}{2}}$$

Nyní z předchozích výrazů eliminujeme Fermiho energii dostaneme vztah mezi celkovou energií a celkovým počtem elektronů

$$E = a^3 \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{a^3} \right)^{\frac{5}{3}}$$

Objem molekuly můžeme rozdělit na nekonečné množství takových elementárních objemů

$dV = a^3$, poměr $\frac{N}{a^3} = \frac{dN}{dV} = \rho$ je roven hustotě elektronů v každém místě. Celkovou energii

molekuly dostaneme jako součet elementárních objemů:

$$E_{KIN} = c_F \int \rho^{\frac{5}{3}} dV, \text{ kde } c_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871... \quad (66)$$

Tento výraz pro kinetickou energii je stěžejní v Thomas-Fermiho modelu pro energie atomů a molekul vyjádřených jako funkce elektronové hustoty. Jeho nepřesnost je pro molekuly zpravidla neúnosně vysoká, avšak dodnes se objevují další a poměrně úspěšné pokusy tento funkcionál kinetické energie zpřesnit.

D IV. Thomas-Fermi-Diracův model

Podobně jako pro kinetickou energii, můžeme pro uniformní elektronový plyn najít analytický výraz pro HF výměnnou energii. Uvedeme ho bez odvození:

$$E_{HF,X} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N (kj | kj) = -c_X \int \rho^{\frac{4}{3}} dV, \text{ kde } c_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.7386... \quad (67)$$

Tento Diracův výraz z roku 1930 spolu s Thomas-Fermiho aproximací pro kinetickou energii (TDF model) tedy umožňuje vyjádřit energii molekul pouze jako funkce elektronové hustoty. Uvedme si, jaké energie poskytuje pro neutrální atomy:

Atomové energie (v at. jednotkách) pro HF a TFD model

	HF	TFD
He	0.5678	0.4397
Ar	0.6204	0.6110
Rn	0.6698	0.6745

Hodnoty získané TFD modelem tedy zhruba sledují přesnější HF energie. Je zajímavé, že přesnost se zvětšuje s rostoucím počtem elektronů v atomu (He→Rn) – pak se skutečně elektrony začínají chovat jako „kapalina“, můžeme si představit že ztrácejí svoji individualitu.

Korekce k TDF modelu. Pokud máme vyjádřenu energii molekuly jako funkci hustoty, mluvíme o lokálním modelu (**local density approximation, LDA**). Později se objevily různé korekční členy závislé na gradientu i vyšších derivacích hustoty, které se označují jako nelokální (**non-local**) aproximace. Energie je však stále funkcí jediné hustoty a jejích derivací

$$E=E(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots).$$

Takovéto výrazy našly aplikace zejména v teorii kovů a tuhého stavu; pro molekuly nejsou zpravidla dostatečně přesné.

D V. Hohenberg-Kohnův teorém

Velké povzbuzení pro teorii DFT byl **Hohenberg-Kohnův teorém** (1964), který zjednodušeně říká, že *vnější potenciál* (tj. *potenciál jader, $v(r)$) je určen elektronovou hustotou $\rho(r)$. V čem je význam takového tvrzení? V tom, že opravňuje použití hustoty místo vlnové funkce jako základní proměnné. Jestliže totiž z hustoty známe polohy a náboje jader, je tím určena i vlnová funkce a tedy všechny vlastnosti molekuly. Důkaz tohoto teorému spočívá v následující logice:*

- 1) Elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$ má extrém, singulární body v okolí jader.
- 2) Tím určuje jejich polohu a druh.
- 3) Potenciál jader určuje Hamiltonián a z SR i vlnovou funkci a všechny vlastnosti.
- 4) Takže $\rho(\mathbf{r})$ musí také popisovat všechny vlastnosti molekuly.

Stejně tak jako pro vlnovou funkci, můžeme tedy i pro energii vyjádřenou jako funkci hustoty použít variační metodu, tj. hledat hustotu tak, aby energie byla minimální.

$$E = E(\rho(\mathbf{r})) \rightarrow \min.$$

Všimněme si ovšem, že Hohenberg-Kohnův teorém přes svou jednoduchost vůbec není samozřejmý. Pro mnoho (nemolekulárních) systémů totiž znalost elektronové hustoty neříká vůbec nic o jejich vlastnostech. Např. pro volně letící elektron hybností \mathbf{p} je vlnová funkce $\psi \sim e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}$ a hustota $\rho(\mathbf{r}) = |\psi|^2$ je konstanta nezávislá na jeho rychlosti a tedy ani na energii.

S teorií elektronové hustoty je spojeno mnoho dalších pojmů, zmiňme jen to, že existuje **chemický potenciál** jako prostorová funkce souřadnic, definovaný jako

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial \rho},$$

a že je možné teorii zobecnit i pro konečnou teplotu a najít pojítka s obecnou termodynamikou.

D VI. Kohn-Shamovy rovnice

Přes postupný vývoj se dlouhou dobu zdálo, že teorie DFT je pro přesné výpočty poněkud neohrabaná. Skutečně, pouze s elektronovou hustotou nebylo možné najít dostatečně přesný výraz pro energii, který by mohl konkurovat např. HF metodě. To se dramaticky změnilo formulací **Kohn-Shamových rovnic** (1965). Odstranil se tak hlavní zdroj nepřesnosti dosavadních formulací DFT, *funkcionál kinetické energie*. Cena za to byla ta, že elektronům se opět přisoudily molekulové orbitály (**KS molecular orbitals**). V nich se totiž kinetická energie nechala napsat přesně pomocí Laplaceova operátoru. Celková hustota je součtem orbitálních hustot, podobně jako v HF teorii

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(r)|^2.$$

Celková energie je rovna

$$E_{KS} = \sum_{k=1}^N \langle k | -\frac{\Delta}{2} | k \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) \quad (68)$$

V prvních třech členech poznáváme kinetickou energii, přitahování elektronů a jader a elektrostatické odpuzování elektronů, analogické HF rovnicím a známé z klasické fyziky. Jádro pudla je v potenciálu E_{XC} : Z **adiabatického teorému** (který zde blíže nevysvětlujeme) plyne, že v principu existuje funkcionál $E_{XC}(\rho)$ tak, že KS energie může být rovna Schrödingerovu limitu. Zdálo by se, že jsme u cíle. Ovšem funkce $E_{XC}(\rho)$ není známá a neexistuje jednoduchý postup jak ji systematicky zlepšovat - to je stále úloha moderní DFT teorie. Energie E_{XC} (**exchange-correlation energy**) je v nejjednodušším případě rovna HF výměnné energii. Proto můžeme HF rovnice považovat za zvláštní případ KS teorie; ostatně jejich praktická řešení jsou si podobná. Mimo výměnné energie („X“, exchange) ovšem KS energie zahrnuje i zbývající část korelační energie („C“, correlation) která zbývá do SR limitu, a která je v Kohn-Shamově teorii interpretována jako oprava k jednočásticové kinetické energii.

Minimalizujeme-li energii (68) jako funkci orbitalů, dostáváme **Kohn-Shamovy rovnice**

$$H_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, i = 1..N, \quad (69)$$

kde efektivní jednoelektronový KS Hamiltonián, podobně jako Fockián, je závislý na orbitalech (hustotě) od všech ostatních elektronů. Působí na funkci jako

$$H_{KS}\varphi(r) = -\frac{\Delta}{2}\varphi(r) + v(r)\varphi(r) + \int \rho(r') \frac{1}{|r'-r|}\varphi(r)dr' + v_{xc}(r)\varphi(r); \quad (70)$$

$v_{xc}(r) = \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho}$ se anglicky nazývá exchange-correlation potential. Zpravidla se KS rovnice

formulují pro uzavřené slupky, nicméně lze je snadno zobecnit i pro systémy s nespárovanými elektrony, kde se zavádějí hustoty pro každý spinový stav (**spin-polarized DFT, spin density approximation**): $\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)$.

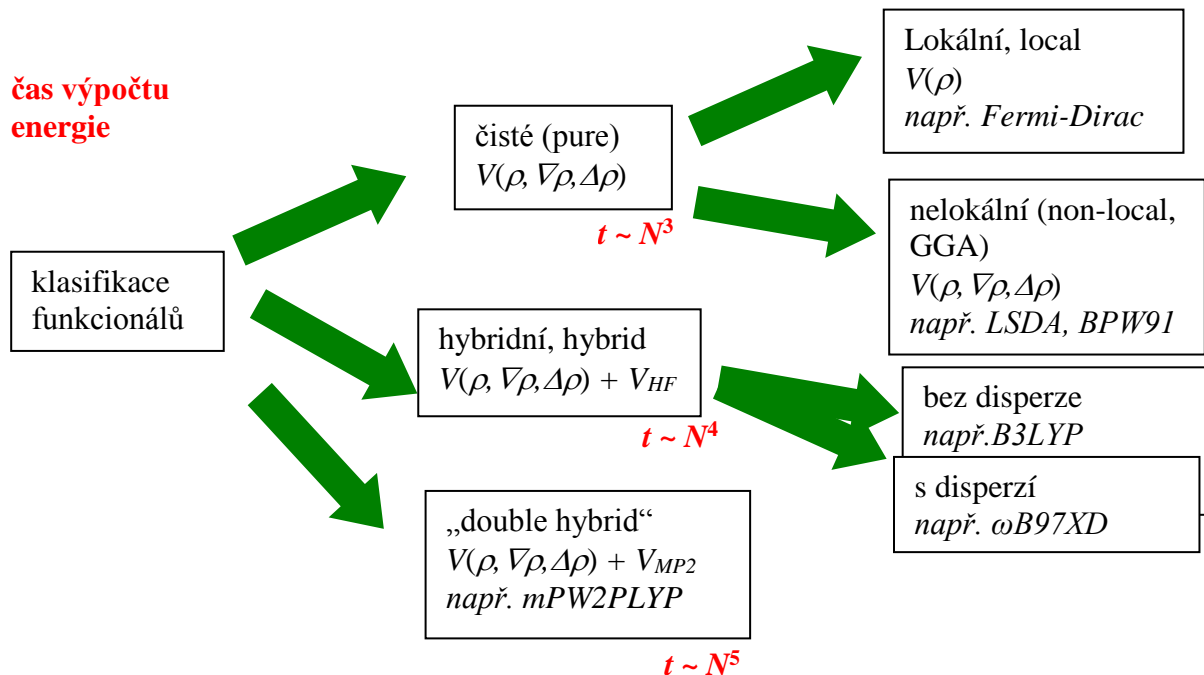
Podobně jako u HF teorie, KS orbitaly se také nejčastěji vyjadřují jako kombinace atomových orbitalů, tj. KS metodu lze implementovat v rámci již vyvinuté LCAO metodologie. Tato formulace DFT se ukázala neobyčejně životaschopná a bylo vyvinuto pravděpodobně několik stovek, ne-li tisíců různých potenciálů v_{xc} s cílem přiblížit se realitě. Z praktického hlediska dávají moderní funkcionály výsledky lepší než HF rovnice, zhruba na MP2 úrovni. Často je DFT výpočet dokonce rychlejší než u HF. Není ovšem systematické cesty jak přesnost zlepšovat.

D VII. DFT potenciály pro praktické výpočty

V rámci "čistě" (**pure**) DFT by měl být potenciál jenom funkcí hustoty, nebo jejich derivací, $v_{xc} = v_{xc}(\rho, \nabla\rho, \Delta\rho)$. Čisté potenciály-funkcionály se zase dělí na lokální (**local**), závislé jen na hustotě v daném bodě ($v_{xc}(\rho)$), a ne-lokální (**non-local**), závislé ještě na jejich derivacích ($v_{xc}(\rho, \nabla\rho, \Delta\rho)$). Nahrazení HF výměnné energie nějakou jednoduchou analytickou funkcí hustoty se však ukazuje obtížné, proto se často setkáváme s hybridními (**hybrid**) funkcionály, jejichž částí je HF výměnná energie. Doba výpočtu však v takovém případě samozřejmě nemůže být kratší než pro HF výpočet.

V literatuře nebo v komerčních programech se objevuje nepřehledné množství funkcí a pro jejich použití platí jediné korektní pravidlo: předem otestovat nebo z literatury zjistit jejich

přesnost a oblast použití. Nejjednodušším funkciónálem je lokální čistý **LSDA** (Local spin density approximation, často také pouze **LDA**) s Diracovým potenciálem pro výměnnou energii a **VWN** (Vosko, Wilk, Nusair, 1980) korelačním funkciónálem. Dává zhruba o něco horší výsledky než HF aproximace. Moderní čisté (nelokální) funkciónály už ovšem HF teorii předstihnou. Např. **BPW91** (podle svých tvůrců, Becke, Perdew, Wang) poskytuje lepší vibrační frekvence molekul než MP2 metoda. Tak se vlastně naplnil hlavní cíl DFT teorie - poskytnout přesné výsledky za daleko menšího výpočetního úsilí než klasické (na vlnové funkci založené) metody!



Zdaleka největšího rozšíření např. pro chemické aplikace dosáhly hybridní funkciónály. Je to dáno za prvé obecnými vlastnostmi elektronů, kterým jakoby vyhovoval stav někde mezi čistou DFT a HF teoriemi: ani se nedají "sešněrovat" do HF orbitalů, ani se nechovají jako elektronová kapalina podle původní DFT představy. Za druhé, zavedením parametrů (mnoho autorů proto nepovažuje už takové výpočty za hodné jména *ab initio* nebo *a priory*) je možné jejich vlastnosti přesně doladit, zpravidla podle experimentálních slučovacích tepel dvouatomových molekul. Přestože se tedy jedná o empirické metody, kvalitativně se liší od semiempirických typu CNDO: počet parametrů ve funkciónálech je menší (zpravidla 1-3) a platí pro všechny atomy a základní tvar funkciónálů je dán obecnými fyzikálními principy. Velmi

známý je funkcionál **Becke3LYP** (také zkracovaný B3LYP, obsahující 3 parametry), poskytující výsledky zpravidla srovnatelné s MP2 metodou, opět s menšími nároky na objem výpočtů. Podobně jako pro MP2, i v tomto případě musíme zvolit dostatečně velkou bázi (zhruba > 6-31G*) abychom potenciál metody nepromrhali kvůli chybě plynoucí z nedostatečného počtu atomových orbitalů.

Dalším stupněm kombinace DFT a vlnové teorie jsou anglicky **double-hybrid functionals**. V nich přidáme k energii získané z MP2 výpočtu opravu závislou na elektronové hustotě. Pochopitelně doba výpočtu je limitovaná MP2 aproximací, ale pokud bychom např. dostali výsledky stejné kvality jako z MP4 metody, dosáhli bychom tak podstatné úspory výpočetního času vzhledem ke standardní MP4 teorii.

Při DFT výpočtech se pravděpodobně také setkáme s **dispersion-corrected functionals**, t.j. s funkcionály dobře popisující disperzní, van der Waalsovy interakce. Ty není schopná HF teorie, ale ani např. B3LYP funkcionál uspokojivě popsat. Můžeme tak dostat zcela nerealistické geometrie molekul i jejich komplexů; nejznámější případ selhání „klasické“ DFT je neschopnost popsat nukleové kyseliny, resp. interakci sousedních bází. Proto se nejprve objevily jednoduché empirické korekce ke standardním funkcionářům a pak i funkcionály disperzi obsahující.

Matematické výrazy vyskytující se v DFT potenciálech jsou často příliš krkolomné na to, aby je bylo možné spočítat analyticky, např. pomocí báze Gaussovských funkcí. Proto se integrály vyskytující se při řešení KS rovnic počítají numericky, zpravidla na mříži (**grid**) bodů v prostoru uspořádaných podle atomových jader. Podle použitého programu je pak výsledek také ovlivněn kvalitou této numerické integrace. Prakticky se to může projevit tak že dva různé *ab initio* programy dají stejné výsledky např. pro HF výpočet a různé pro Becke3LYP metodu. Na to je potřeba dávat pozor, neboť chyba může být často větší než parametr (např. konformační energie) který sledujeme. Některé programy umožňují kvalitu mříže měnit, např. počet radiálních (**radial grid**) bodů a hustotu bodů na koulích centrovaných okolo jednotlivých atomů (**spherical grid**).

Metody elektronové hustoty byly původně formulovány pro *základní stav* molekul. V 90. letech 20. století se objevily první práce umožňující získat vlastnosti i *elektronově excitovaných stavů*. Zpravidla jsou založené na časově-závislé Kohn-Shamově rovnici s použitím tzv. adiabatické aproximace (platné pro "pomalé" změny elektronové hustoty), obecně označované jako **time-dependent DFT (TD DFT)**.

D VIII. Integrální formulace DFT

Řekli jsme si, že i když v principu DFT směřuje k přesnému výsledku (SR), neposkytuje systematickou možnost jak k němu dojít. To ovšem není úplná pravda, existuje integrální *uzavřený* výraz pro elektronovou hustotu typu

$$I(\rho(\mathbf{r})) = 0$$

který je přesný. Zatím jeho řešení je však pro běžné systémy prakticky nemožné. Nicméně ani zde není vyloučené, že právě tímto směrem se v budoucnu bude výpočetní chemie ubírat.

Příklad: Srovnajte dobu výpočtu pro modelové systémy pro MM2, HF, LDA and B3LYP metody, porovnejte výsledky.

E. AB INITIO VÝPOČTY VLASTNOSTÍ MOLEKUL

E I. Strategické schéma ab initio metod

Při obvyklých výpočtech k přesnému výsledku (Schrödingerově rovnici) putujeme v dvoudimenzionálním schématu po diagonále, kdy zlepšujeme přesnost metody a současně velikost báze:

Velikost báze atomových orbitalů →

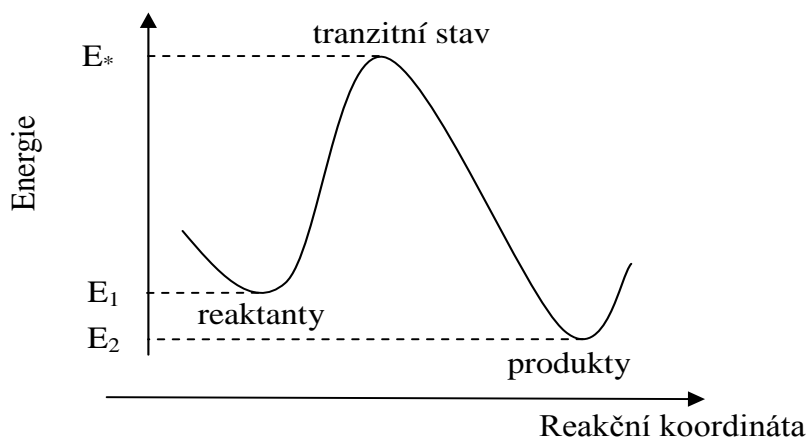
	STO-3G	6-31G	6-311++G**	AUG-cc-pVTZ	...	∞
Metoda výpočtu →	CNDO, PM3					
	HF, LSDA					
	MP2, Becke3LYP					
	CISD					
	CCSD(T)					
	CCSDT(Q)					
	...					
	FCI					

Pokud dospějeme k výsledku, např. dipólovému momentu molekuly, na jedné úrovni, např. HF, a další úroveň (MP2 apod.) ho příliš nezmění, pravděpodobně úroveň již není potřeba zvyšovat. To samé je třeba ověřit s bázi. Je ovšem mít na paměti, že může dojít ke kompenzaci chyb, např. CCSD(T) vápočet s STO-3G bázi může dát daleko horší výsledky než HF metoda, apod.

E II. Plochy potenciální energie

Přestože popis výpočtů ploch potenciální energie (**potential energy surfaces, PES**) není úkolem tohoto textu zaměřeného na vlastnosti molekul, uveďme si alespoň základní pojmy z této oblasti. Výpočetní metody v ní, alespoň částečně, aspirují na to nahradit "mokrou chemii" teoretickým výpočtem. Nejjednodušší chemická reakce se výhodně popisuje pomocí reakční koordináty (**reaction coordinate**), pod kterou si můžeme představit souřadnice všech atomů,

často ji však vystihuje souřadnice jediná, např. změna vazebného úhlu nebo vzdálenosti. Zpravidla se energie produktů a počátečních látek liší, a při reakci musí překonat nějakou energetickou bariéru.



Tímto schématem můžeme popsat nejen chemický děj, ale i jen změnu konformace molekuly.

Poměrně jednoduchý výpočet je stanovení rovnovážné geometrie reaktantů a produktů a jejich energií. Pak např. jejich **molární poměr v rovnovážném stavu** odhadneme z Boltzmannova zákona

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

Podle podmínek experimentu je však žádoucí jako energie brát buď entalpie nebo Gibbsovy energie. Ty prostou minimalizací elektronové energie (při nulové teplotě) nezískáme, je možné je však odhadnout na základě vibračních energií. K elektronovým energiím je také třeba přičíst energii nulových kmitů (**zero-point vibrational energy, ZPE**). Tato informace je pro chemika zajímavá jen pokud je reakce řízena **termodynamicky**. Pro **kineticky řízené** reakce je rozhodující výška **aktivační bariéry** $E^* - E_1$. Na ní je závislá rychlost reakce. Teorie aktivovaných komplexů je velice složitá. Pro mnoho případů je však stanovení jejich geometrie a energie možné a užitečné, alespoň jako doplňující informace která potvrdí nebo vyvrátí představu o mechanismu reakce. U komerčních kvantově-chemických programů je zpravidla možné hledat aktivovaný komplex jako **sedlový bod** na hyper (více než dvourozměrné)-ploše potenciální energie, kdy se reakční koordinátě přiřadí jeden stupeň volnosti (normální mód) a energie se maximalizuje, pro všechny ostatní souřadnice se hledá minimum energie. K tomu je

nutné znát počáteční a konečnou geometrii a často i odhad geometrie komplexu. Pro složitější reakce samozřejmě s tímto zjednodušeným schématem nevystačíme (viz např. vliv teploty, tlaku, rozpouštědla, více aktivovaných komplexů apod.) a jediná možná cesta je plná simulace studovaného děje, např. metodami **kvantové molekulové dynamiky** kdy pro jádra platí Newtonovy rovnice, pohyb elektronů však musíme uvažovat v rámci kvantové teorie. V každém čase tak spočteme síly (gradienty energie) které na jádra působí nějakou *ab initio* (zpravidla DFT) metodou. Všimněme si, že kvantová molekulová mechanika je koncepčně daleko jednodušší než klasická, neboť se v principu obejde bez jakýchkoliv parametrů (viz kapitola A D). Rozdíl v nárocích na objem výpočtů je však samozřejmě enormní. Poznamenejme ještě, že jsou systémy kdy i pohyb jader musíme uvažovat v rámci kvantové teorie; typickým příkladem je pohyb protonu u kterého tunelový jev není možné klasicky vystihnout.

Příklad: Pro vybranou konformační změnu nebo chemickou reakci spočítejte tranzitní stav a jeho relativní energie vzhledem k reaktantům a produktům.

E III. Elektromagnetické pole a Maxwellovy rovnice

Mnoho užitečných vlastností molekul zaznamenáváme jako elektromagnetické parametry. Zopakujme si tedy základní vztahy. Elektromagnetické veličiny se řídí podle Maxwellových rovnic (James Clerk Maxwell, 1831-1879). Ty byly odvozeny, na rozdíl od Schrödingerovy rovnice, důkladným zobecněním experimentálních poznatků. Přesto jejich odvození nebylo méně geniální; navíc se později ukázalo že jsou relativisticky invariantní (vyhovují Lorentzově transformaci) a s menším úsilím i slučitelné s kvantovou teorií. Není divu, že Maxwellův následovník Ludwig Boltzmann si vypůjčil od J. W Goetha slova obdivu a rovnice přirovnal k náhle se zjevivším božským (nebo ďábelským) znamením:

*War es ein Gott, der diese Zeichen schrieb,
[Die mir das innre Toben stillen,
Das arme Herz mit Freude füllen,
Und mit geheimnisvollem Trieb
Die Kräfte der Natur rings um mich her enthüllen?]
(Faust I)*

Šlo o to, spojit veličiny popisující elektrické (elektrická intenzita, \mathbf{E} , a indukce, \mathbf{D}) a magnetické (magnetická intenzita, \mathbf{H} , a indukce, \mathbf{B}) pole se zdroji, tj. s nábojovou (ρ) a proudovou (\mathbf{j}) hustotou. (Opět musíme použít jedno písmeno, ρ , k označení dvou rozdílných věcí - nábojové a elektronové hustoty.) V moderní podobě napíšeme čtyři **Maxwellovy vztahy** jako

$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$	$\xrightarrow{\text{elektrický náboj}}$	(71)
$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$	$\xrightarrow{\text{zřídlové}}$	(72)
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\xrightarrow{\text{magnetický náboj}}$	(73)
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\xrightarrow{\text{vektorové}}$	(74)

Pro snadnější pamatování zrekapitulujme, že první dvě "zřídlové" rovnice obsahují zdroje elektrického a magnetického pole, druhé dvě "vektorové" upravují vztahy mezi vektory. První rovnice nám říká, že elektrická indukce "vytéká" z elektrického náboje, naopak třetí zapovídá existenci magnetického náboje (při nulové divergenci musí být siločáry \mathbf{B} uzavřené, tj. nejjednodušším zdrojem magnetického pole je až magnetický dipól). Z druhé a čtvrté které míchají elektrické a magnetické veličiny můžeme odvodit existenci elektromagnetických vln; skutečně po zveřejnění rovnic (1864 a 1873) v roce 1887 Heinrich Hertz tyto vlny experimentálně dokázal.

Tyto čtyři rovnice však všechny veličiny jednoznačně neurčují. K tomu je musíme doplnit o **materiálové vztahy**:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (75)$$

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (76)$$

Přísně vzato, měli bychom napsat elektrickou permitivitu ($\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$) a magnetickou permeabilitu ($\mu = \mu_r \mu_0$) jako tenzory, spokojíme se však s výrazy pro izotropní prostředí. Ve vakuu jsou relativní veličiny rovné jedné ($\varepsilon_r = \mu_r = 1$) a permitivita (ε_0) a permeabilita (μ_0) vakua jsou skaláry (čísla). Pokud bychom Maxwellovy rovnice "vynalézali" dnes, pravděpodobně bychom

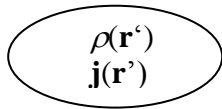
přehodili pojmenování vektorů \mathbf{B} a \mathbf{H} , neboť vektor indukce \mathbf{B} se chová analogicky vektoru elektrické intenzity, \mathbf{E} , ale to je čistě formální nedostatek daný historickým vývojem.

Skutečně, Maxwellovy rovnice (MR) poskytují řešení pro libovolné rozložení proudů a nábojů. Velice elegantní řešení MR spočívá v zavedení **skalárního** (φ) a **vektorového** (\mathbf{A}) **potenciálu**. Pokud je totiž zvolíme tak, že

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad (77)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (78)$$

budou dvě vektorové rovnice automaticky splněné pro libovolné funkce souřadnic $\varphi(\mathbf{r})$ a $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. **Jako obecné řešení** zbývajících rovnic pak dostaneme **retardované potenciály** (v SI jednotkách)



zdroje pole

$\varphi(\mathbf{r})$
 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$

pozorovatel

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{v})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (79)$$

$$\bar{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_r\mu_0}{4\pi} \int \frac{\bar{\mathbf{j}}(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{v})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (80)$$

Např. pro bodový náboj ($\rho = \delta(r - R) q$) je $\varphi = q/(4\pi\epsilon R)$, tj. dostáváme Coulombův zákon. U molekul, pokud nestudujeme mezihvězdné mlhoviny, se určitě nesetkáme s relativistickou retardací a ve výše uvedených výrazech nás bude zajímat nábojová a proudová hustota v jednom čase, $\rho(r', t) = \rho(r')$ a $\mathbf{j}(r', t) = \mathbf{j}(r')$. Musíme ovšem stále integrovat přes celý objem ($d\mathbf{r}'$) kde se náboj a proud vyskytuje.

E IV. Multipólový rozvoj

Studujeme-li vlastnosti molekul v laboratoři, zpravidla je zkoumáme ze vzdálenosti o hodně větší než jsou jejich rozměry, $r \gg r'$. Výrazy pro skalární a vektorový potenciál se tím velmi zjednoduší. Pro obecnou funkci můžeme použít Taylorův rozvoj

$$f(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) - \frac{\partial f}{\partial r_\alpha} r'_\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} r'_\alpha r'_\beta - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 f}{\partial r_\alpha \partial r_\beta \partial r_\gamma} r'_\alpha r'_\beta r'_\gamma + \dots$$

Aplikací pro $f(\mathbf{r})=1/|\mathbf{r}|$ dostáváme

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} + \frac{r_\alpha}{r^3} r'_\alpha + \frac{1}{2} \frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} r'_\alpha r'_\beta - \frac{1}{6} \frac{3r^2(r_\alpha \delta_{\beta\gamma} + r_\beta \delta_{\gamma\alpha} + r_\gamma \delta_{\alpha\beta}) - 15r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^7} r'_\alpha r'_\beta r'_\gamma + \dots$$

Připomeňme, že podle Einsteinovy sumační konvence se sčítá přes každý index, který se v součinu vyskytne právě dvakrát ($r_\alpha r_\alpha = \sum_{\alpha=1..3} r_\alpha r_\alpha = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = r_x r_x + r_y r_y + r_z r_z$, apod.).

Rozvoj umožňuje oddělit makroskopickou souřadnici (\mathbf{r}) od lokální (\mathbf{r}') a „vysunout“ ji před integrál. **Multipólový rozvoj** lze definovat i jinak, např. pomocí sférických souřadnic, pomocí Legendových polynomů, a sférických funkcí (adiční teorém), podstata je ale stejná. V případě Taylorova rozvoje dostaneme pro skalární potenciál

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{1}{r} \int \rho(r') dr' + \frac{r_\alpha}{r^3} \int \rho(r') r'_\alpha dr' + \frac{1}{2} \frac{3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \int \rho(r') r'_\alpha r'_\beta dr' \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{6} \frac{3r^2(r_\alpha \delta_{\beta\gamma} + r_\beta \delta_{\gamma\alpha} + r_\gamma \delta_{\alpha\beta}) - 15r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^7} \int \rho(r') r'_\alpha r'_\beta r'_\gamma dr' + \dots \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\frac{1}{r} q + \frac{r_\alpha}{r^3} p_\alpha + \frac{1}{2} \frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \Theta_{\alpha\beta} - \frac{1}{6} \frac{3r^2(r_\alpha \delta_{\beta\gamma} + r_\beta \delta_{\gamma\alpha} + r_\gamma \delta_{\alpha\beta}) - 15r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^7} \zeta_{\alpha\beta\gamma} + \dots \right] \end{aligned} \quad (81)$$

Ve výrazu (81) nakonec „zmizel“ integrál; zavedli jsme totiž

$$\text{elektrický monopol (náboj) } q = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\text{elektrický dipól, } \mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r},$$

$$\text{kvadrupól, } \Theta = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \mathbf{r} d\mathbf{r},$$

$$\text{oktupól } \zeta = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} d\mathbf{r} \text{ atd.}$$

V literatuře existují i alternativní definice těchto multipólů, hlavně u vyšších řádů. V prvním přiblížení se tak soubor nábojů (např. molekula) chová jako náboj, nebo dipól pokud má náboj nulový. Pro lepší popis elektrostatického pole můžeme zahrnout další členy; všimněme si však, že jejich vliv velmi rychle klesá pro $r \rightarrow \infty$.

Analogický rozvoj můžeme aplikovat na magnetický vektorový potenciál. Tam, jak víme, musí být magnetický monopol roven nule, a první člen rozvoje bude patřit

$$\text{magnetickému dipólu, } \mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r} \times \mathbf{j}(r) dr ,$$

a pro vektorový potenciál dostaneme

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mathbf{m} \times \mathbf{r} .$$

Pro rigorózní definici magnetického dipólu je však třeba provést mimo dipólového rozvoje několik algebraických operací, které jsme zde vynechali.

Pokud chceme zavést např. elektrický nebo magnetický dipólový moment jako operátory, je vhodné přejít k diskrétnímu rozložení nábojů a proudové hustoty:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) ,$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{r}} = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} .$$

Potom δ -funkce převede integrály na součty přes jednotlivé částice:

$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i = \hat{\mathbf{p}}$$

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$$

$$\hat{\mathbf{m}} = -\frac{i\hbar}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} \mathbf{r}_i \times \nabla_i .$$

E V. Elektrodynamika a Schrödingerova rovnice

Nyní potřebujeme zapojit elektrodynamické veličiny do kvantové teorie. I když je možné provést kvantování i pro elektromagnetické pole, spokojíme se s „kvaziklasickým“ modelem kdy bude *pole klasická* proměnná a jen *molekulové energie budou kvantované*. Ve Schrödingerově rovnici pak nahradíme hybnost zobecněnou hybností

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + q\mathbf{A}$$

a elektrostatický potenciál jen přičteme k výrazu pro celkovou energii,

$$V \rightarrow V + q\varphi.$$

Např. Pro jeden elektron (náboj $q = -e$) pohybující se v elektromagnetickém poli pak bude Hamiltonův operátor roven

$$\hat{H} = \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} - e\varphi. \quad (82)$$

E VI. Příklad: molekula ve statickém elektrickém poli

V homogenním poli je elektrická intenzita \mathbf{E} konstantní a odpovídá potenciálu

$$\varphi = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}.$$

Hamiltonián v atomových jednotkách pro molekulu s N elektrony a M jádry bude

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E} - \sum_{J=1}^M Z_J \mathbf{R}_J \cdot \mathbf{E}, \quad (83)$$

kde \hat{H}_0 neporušený Hamiltonián, daný např. rovnicí (39). Víme již, že vnější pole nemohou příliš konkurovat silným polím v okolí atomů, a proto se zpravidla elektrostatický člen uvažuje jako porucha k molekulární energii. Neporušená vlnová funkce základního stavu bude ψ_G a pro energii v prvním přiblížení (vztah (54)) dostáváme

$$\mathcal{E}^{(1)} = -(\mathbf{p}_e + \mathbf{p}_N) \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E} \quad (84)$$

kde $\mathbf{p}_e = -\langle \psi_G | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i | \psi_G \rangle = \langle G | \hat{\mathbf{p}}_e | G \rangle$ a $\mathbf{p}_N = \sum_{J=1}^M \mathbf{R}_J Z_J$ je elektronová a jaderná část permanentního elektrického dipólového momentu molekuly \mathbf{p}_0 . Druhý poruchový člen (55) poskytne opravu energie 2. řádu

$$\varepsilon^{(2)} = \mathbf{E} \cdot \sum_{m \neq G} \frac{\langle G | \hat{\mathbf{p}} | m \rangle \cdot \langle m | \hat{\mathbf{p}} | G \rangle}{\varepsilon_G - \varepsilon_m} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (85)$$

Tensor $\boldsymbol{\alpha}$ je (elektrická dipól-dipólová) polarizovatelnost. Ve vzorci (85) vystupují excitované stavy molekuly, obecně se analogické výrazy označují termínem **sum-over-states (SOS)**. A obecně je také nežádoucí do nich dosazovat přímo excitované stavy, k jejichž výpočtu je třeba vynaložit daleko větší úsilí než pro vlnovou funkci stavu základního.

Naštěstí lze problém formulovat i pomocí základního stavu. Celková energie molekuly (pozor na rozdílný význam symbolů E a \mathbf{E}) v elektrostatickém poli bude obecně Taylorova řada podle mocnin intenzity elektrického pole:

$$E = E - \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \gamma \dots \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{o}(\mathbf{E}^4).$$

Z toho vidíme, že dipól můžeme definovat jako derivaci energie podle intenzity:

$$\mathbf{p}_0 = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{E}} = -\frac{\partial \langle \psi_G | H | \psi_G \rangle}{\partial \mathbf{E}} = -\left\langle \frac{\partial \psi_G}{\partial \mathbf{E}} \middle| H | \psi_G \right\rangle - \langle \psi_G | H \middle| \frac{\partial \psi_G}{\partial \mathbf{E}} \rangle - \langle \psi_G | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{E}} | \psi_G \rangle$$

První dva výrazy dají nulu (viz kapitola o Hellmann - Feynmanův teorému) a zbude

$$\mathbf{p}_0 = \langle \psi_G | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{E}} | \psi_G \rangle = \langle \psi_G | \hat{\mathbf{p}} | \psi_G \rangle.$$

Máme tak dvě možnosti, jak dipól spočítat: buď z vlnové funkce základního stavu jako integrál, a nebo složitěji tak že molekulu umístíme do elektrického pole a spočteme např. numerickou diferenciací změnu derivace energie podle intenzity.

Podobně pro polarizovatelnost

$$\alpha = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{E} \partial \mathbf{E}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{p}_0}{\partial \mathbf{E}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \psi_G | \hat{\mathbf{p}} | \psi_G \rangle}{\partial \mathbf{E}} = \left\langle \frac{\partial \psi_G}{\partial \mathbf{E}} \left| \hat{\mathbf{p}} \right| \psi_G \right\rangle,$$

a máme tedy dokonce 4 možnosti výpočtu: 1) vzorec s excitovanými stavy (SOS), 2) jako druhá derivace energie molekuly podle elektrické intenzity 3) jako první derivace dipólového momentu a 4) jako integrál obsahující porušenou vlnovou funkci základního stavu. Poslední způsob je zdaleka nejpoužívanější, přestože jeho implementace bývá také obtížná. Nicméně polarizovatelnost je tak důležitá veličina, že se vyplatí její výpočet implementovat analyticky v kvantově-chemických programech. V poslední době, zejména v souvislosti s pokrokem vysokoenergetické laserové spektroskopie nabývají na významu i vyšší polarizovatelnosti (hyper-polarizability, γ etc.) látek. Výpočty při kterých chceme znát změnu vlnové funkce jako funkci nějaké poruchy (v tomto případě intenzity \mathbf{E}) se označují jako **coupled perturbed (CP) calculation**, např. coupled-perturbed HF (CPHF, CHF). Chce se tím říct, že se HF nebo Kohn=Shamovy rovnice řeší už za přítomnosti poruchy. Řešení je iterativní, podobně jako pro samotný HF nebo KS případ, ovšem vystupuje zde derivace vlnové funkce a proto jsou tyto výpočty daleko náročnější. Alternativně s v literatuře mluví o **response theory**, tj. o tom, jak se kvantový systém (molekula) změní při působení vnější poruchy.

E VII. Příklad: molekula ve statickém magnetickém poli

Tento případ je matematicky poněkud složitější. Podle vztahu (82) Hamiltonián pro jeden elektron bude

$$\hat{H} = \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} + V = H_0 - \frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2.$$

Pro homogenní magnetické pole s konstantním vektorem \mathbf{B} je vektorový potenciál roven vektorovému součinu

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B}.$$

Po dosazení budeme potřebovat znalost vektorových identit pro libovolné vektory \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} : $\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\mathbf{B} \times \mathbf{A}$, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} \times \mathbf{A}$, a $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} - \mathbf{C} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$. Potom dostaneme

$$\hat{H} = H_0 - \frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} + \frac{e^2}{8m} [\mathbf{r}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2] = H_0 - \hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \hat{\chi}_D \cdot \mathbf{B}$$

kdy jsme definovali operátor diamagnetické susceptibility $\hat{\chi}_D = \frac{e^2}{8m} (\mathbf{1}r^2 - \mathbf{r}\mathbf{r})$. Obecně, podobně jako pro elektrostatické pole, můžeme energii molekuly v magnetickém poli rozvinout do řady podle mocnin intenzity \mathbf{B} :

$$E = E - \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{B} + o(B^3).$$

Magnetický moment tedy můžeme definovat jako derivaci

$$\mathbf{m}_0 = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{B}}.$$

Permanentní magnetický moment \mathbf{m}_0 je u většiny molekul nulový, ovšem nemusí tomu být tak u paramagnetických systémů.

Další člen v energii obsahuje **magnetickou susceptibilitu** $\boldsymbol{\chi}$. Získáme jí, podobně jako elektrickou polarizovatelnost, jako druhou derivaci energie podle magnetického pole:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\chi} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} \right)_{\mathbf{B}=0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \langle \psi_G | H | \psi_G \rangle}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} \right)_{\mathbf{B}=0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \langle \psi_G | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} | \psi_G \rangle \right)_{\mathbf{B}=0} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \langle \psi_G | \hat{\mathbf{m}} + 2\hat{\chi}_D \cdot \mathbf{B} | \psi_G \rangle \right)_{\mathbf{B}=0} = \langle \psi_G | \hat{\chi}_D | \psi_G \rangle + \frac{1}{2} \left(\left\langle \frac{\partial \psi_G}{\partial \mathbf{B}} \right| \hat{\mathbf{m}} | \psi_G \rangle + \langle \psi_G | \hat{\mathbf{m}} \left| \frac{\partial \psi_G}{\partial \mathbf{B}} \right\rangle \right) = \boldsymbol{\chi}_D + \boldsymbol{\chi}_P. \end{aligned}$$

Ve výrazu jsme označily **diamagnetickou** a **paramagnetickou** část susceptibility. Výpočet paramagnetické části bude evidentně náročnější, neboť je pro něj potřeba získat porušené vlnové funkce magnetickým polem, podobně jako pro elektrickou polarizovatelnost to bylo elektrické pole.

Výpočet magnetických veličin je složitější nejen v tom, že operátor magnetického momentu je imaginární (a poruchy ve vlnové funkci budou také imaginární), ale i proto, že výsledky v *konečné* bázi atomových orbitalů obecně *závisí na počátku souřadné soustavy*. Kde je počátek problému vidíme ve [výrazu pro magnetický moment](#). Při posunu systému/počátku souřadné soustavy o vektor \mathbf{S} se změní operátor magnetického momentu na

$$\hat{\mathbf{m}}' = -\frac{i\hbar}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} (\mathbf{r}_i + \mathbf{S}) \times \nabla_i = \hat{\mathbf{m}} - \frac{i\hbar}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} \mathbf{S} \times \nabla_i.$$

Druhý dodatečný člen teoreticky nemá na pozorovatelné veličiny samozřejmě žádný vliv, ale toho nelze při přibližném výpočtu jednoduše dosáhnout.

Tento problém je možné řešit volbou velmi velké báze, což je v praxi obvykle neproveditelné, anebo speciálními triky založenými na vhodné transformaci souřadnic která závislost na počátku odstraní. Zdá se, že nejuniverzálnější z nich je zavedení atomových orbitalů závislých na intenzitě magnetického pole (**field-dependent AO, FDAO**), nazývané také **Londonovy orbitaly (LAO)** nebo také **gauge invariant AO (GIAO)**. Pro každý atomový orbital na atomu M je zavádíme jako $\chi_{\mu}(GIAO) = \chi_{\mu}(AO)\exp(-i\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}_M)$, kde \mathbf{r}_M je poloha jádra a \mathbf{A} vektorový potenciál v místě jádra.

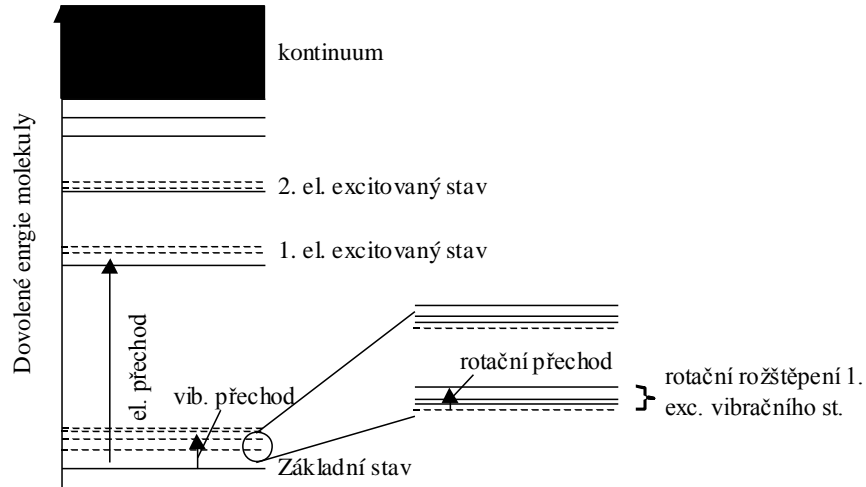
Jiné přístupy jsou založeny na transformaci a lokalizaci molekulových orbitalů, např. metoda **IGLO** nebo **LORG**. Jako vstup do programů (např. Gaussian, Dalton) ovšem vždy volíme standardní bázi AO, program se o vhodnou transformaci postará sám.

E VIII. Vibrační stavy molekul

1. Harmonická aproximace

Pro výpočty vibračních vlastností molekul se musíme vrátit k **Born-Oppenheimerově aproximaci** a Schrödingerově rovnici pro jádra atomů. Pro jednoduchost, podobně jako jsme separovali vibrační pohyb od pohybu elektronů, zapomeneme na to, že molekula může rotovat a budeme uvažovat jen energie spojené se změnou vnitřní geometrie molekuly. Tento příspěvek skutečně bývá o mnoho menší než energie rotací, podobně jako změny elektronových stavů jsou obvykle spojeny s daleko většími energiemi než změny ve vibračních stavech ($\Delta E_{ROT} \ll \Delta E_{VIB} \ll \Delta E_{EL}$). Zopakujme si, že celková energie je pak *součet* těchto tří příspěvků, vlnová funkce *součin* tří částí. Samozřejmě, platí to jen v prvním přiblížení.

Zjednodušené schéma molekulárních energií



Ve schématu si povšimněme, že pro vysoké energie se hustota stavů zhušťuje, až je možné měnit energii spojitě, kontinuálně. Také dodejme, že pro mnoho případů toto schéma neplatí. Např. molekula $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ je flexibilní, otáčení kolem C-C vazby je téměř tak snadné jako otáčení celé molekuly, a separace rotačních a vibračních stavů vede k velké chybě. Energetické stavy molekul je možné studovat nepřebným množstvím spektroskopických metod, rozštěpení energetických hladin se zpravidla projevuje ve spektrech jako rozštěpení spektrálních čar.

Čistě vibrační Hamiltonián pro jádra má tvar

$$H = \sum_{J=1}^M \frac{\mathbf{p}_J^2}{2M_J} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) = \sum_{J=1}^{3M} \frac{P_J^2}{2M_J} + V(\mathbf{R}) \quad (86)$$

kde potenciál V je obecně funkce všech poloh jader \mathbf{r}_i , M je počet jader. Pro jednoduchost jsme zavedli vektor \mathbf{R} dimenze $3M$, který má složky $R_1 = r_{1,x}$, $R_2 = r_{1,y}$, $R_3 = r_{1,z}$, $R_4 = r_{2,x}$, etc., a stejně tak jsme nahradili jednotlivé hybnosti \mathbf{p}_J souhrnným vektorem \mathbf{P} . Pokud nás zajímají stavy blízko rovnovážné geometrie molekuly, můžeme provést Taylorův rozvoj potenciálu V podle rovnovážných poloh atomů \mathbf{R}^0 .

$$V(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}^0) + \sum_{J=1}^{3M} \left(\frac{\partial V}{\partial R_{J,\alpha}} \right)_{\mathbf{R}^0} (R_J - R_J^0) + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{3M} \sum_{J=1}^{3M} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_I \partial R_J} \right)_{\mathbf{R}^0} (R_I - R_I^0)(R_J - R_J^0) + \dots$$

První člen rozvoje $V(\mathbf{R}^0)$ můžeme položit roven nule když rovnovážné geometrii přisoudíme nulovou hodnotu; jedná se ostatně o čistě formální posun stupnice energie jejíž absolutní hodnotu stejně neznáme. Gradient v rovnovážném stavu, tj. v minimu energie musí být také nulový. Takže první nenulový člen v rozvoji je až kvadratický. Pokud se s ním spokojíme, říkáme že uvažujeme vibrační energie molekul v *harmonické aproximaci* (**harmonic approximation**).

Hamiltonián můžeme napsat elegantněji v maticovém tvaru. Zdefinujeme proto vektor $\Delta\mathbf{R} = \mathbf{R} - \mathbf{R}^0$, jehož složky jsou odchylky od rovnovážných stavů, a diagonální matici atomových hmotností \mathbf{M} dimenze $3M \times 3M$, tj. $M_{11} = M_{22} = M_{33} =$ hmotnost 1. atomu, $M_{44} = M_{55} = M_{66} =$ hmotnost 2. atomu, atd.. Operátory hybnosti vyjádříme pomocí rychlostí, $\dot{\mathbf{r}}_J = \mathbf{v}_J = \frac{\mathbf{p}_J}{M_J}$

a dostáváme

$$H = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{R}}' \mathbf{M} \dot{\mathbf{R}} + \Delta\mathbf{R}' \mathbf{F} \Delta\mathbf{R}) \quad (87).$$

V rovnici (87) jsme zavedli matici druhých derivací energie podle souřadnic atomů,

$F_{IJ} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_J \partial R_I}$, která se také nazývá také *silové pole* (**force field**) nebo *matice silových konstant*

(**force constants**), nebo také (viz [kapitola A II](#)) *Hessián* (**Hessian**). \mathbf{F} obsahuje $(3 \times M)^2$ konstant, z nichž $(3 \times M) \times (3 \times M + 1) / 2$ je nezávislých neboť matice je symetrická.

Hessián tak má pro molekuly velký význam; spočítá se, podobně jako jiné druhé derivace energie (polarizovatelnost, susceptibilita) pomocí poruchových (coupled-perturbed) výpočtů, kdy poruchou v neporušeném Hamiltoniánu je odchylka jader od jejich rovnovážných poloh. Výpočet Hessiánu bývá pro nejpoužívanější metody (HF, MP2, DFT) implementován analyticky, což je obvykle rychlejší a přesnější; vždy ho ale můžeme spočítat numerickou

diferenciací gradientů, $\frac{\partial^2 E}{\partial R_J \partial R_I} (0) \approx \frac{G_J(R_I + h) - G_J(R_I - h)}{2h}$, nebo dvojnásobným numerickým

derivováním z energií, tj. gradient dostaneme jako $G_J(R_I + h) \approx \frac{E(R_I + 2h) - E(0)}{2h}$, etc.

Zejména pro složitější metody (CCSD(T), aj.) je numerický výpočet vyšších derivací energií

poměrně častý, neboť analytická implementace je velmi náročná. Velikost kroku h s jakým se mění souřadnice bývá okolo 0.01 \AA , musí být dostatečně malá aby se vyloučil vliv anharmonicit v potenciálu, avšak dost velká aby změny energií byly větší než numerická chyba výpočtu.

2. Vibrační energie

Harmonická aproximace vede k velice jednoduchému řešení Schrödingerovy rovnice. Místo Kartézských souřadnic zavedeme *hmotnostně vážené souřadnice* (**mass-weighted coordinates**), $\bar{R}_J = \Delta R_J \sqrt{M_J}$, tj. výraz (87) přejde na

$$H = \frac{1}{2}(\dot{\bar{\mathbf{R}}}'\dot{\bar{\mathbf{R}}} + \bar{\mathbf{R}}'\bar{\mathbf{F}}\bar{\mathbf{R}}),$$

kde $\bar{F}_{IJ} = F_{IJ} / \sqrt{M_I M_J}$, a dále *souřadnice normálních vibračních módů* (**vibrational normal mode coordinates**), \mathbf{Q} , spojených s hmotnostně-váženými souřadnicemi lineární transformací

$$\bar{\mathbf{R}} = \mathbf{s}\mathbf{Q} \quad (88)$$

což nás přivádí k

$$H = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{Q}}'\mathbf{s}'\mathbf{s}\dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{Q}'\mathbf{s}'\bar{\mathbf{F}}\mathbf{s}\mathbf{Q}).$$

Matici \mathbf{s} zvolíme tak, aby $\mathbf{s}'\mathbf{s} = \mathbf{1}$ byla jednotková matice, tj. $\mathbf{s}' = \mathbf{s}^{-1}$, a aby $\mathbf{s}'\bar{\mathbf{F}}\mathbf{s} = \mathbf{\Lambda}$ byla diagonální matice. Transformace mezi Kartézskými výchylkami a normálními módy pak bude daná vztahem $\Delta\mathbf{R} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{s}\mathbf{Q} = \mathbf{S}\mathbf{Q}$. Přestože se může zdát, že podmínky jsou příliš omezující, není to pravda; pro symetrickou matici $\bar{\mathbf{F}}$ (definující mj. kvadratickou formu) můžeme vždy takovou unitární transformaci najít. Výsledkem bude

$$H = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{Q}}'\dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{Q}'\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}) = \sum_{j=1..3M} \frac{1}{2}(\dot{Q}_j^2 + \Lambda_{jj}Q_j^2) \quad (89)$$

tj. Hamiltonián je součtem $3M$ členů odpovídajících $3M$ jednodimenzionálním harmonickým oscilátorům. Pro ně ale už řešení známe. Diagonální prvky matice $\Lambda_{jj} = \omega_j^2$ odpovídají frekvencím ω_j a jednotlivé energie jsou $E_j = (1/2 + n_j)\omega_j$. Vibrační energii jakékoliv molekuly v harmonické aproximaci můžeme tedy vyjádřit jako

$$E = \sum_{j=1..3M} \left(\frac{1}{2} + n_j \right) \hbar \omega_j \quad (90)$$

Pro samostatně-stojící molekulu bude šest frekvencí ω_j rovno nule. Pro lineární molekuly jich bude jen pět., Nulové frekvence odpovídají rotačním a vibračním stupňům volnosti; počet „skutečných“ vibračních módů je tedy $3M - 6(5)$. Povšimněme si také, že energie nemůže být nulová. Pro nejnižší možnou vibrační energii M -atomové molekuly dostáváme

$$E_{ZPE} = \sum_{j=1..3M} \frac{\hbar \omega_j}{2} \quad (91)$$

tj. energii nulových kmitů (**zero-point energy, ZPE**). Vždy bychom ji měli přičíst k elektronové energii, naůř. pro odhad změn energie při chemické reakci nebo u konformačních rovnováh.

3. Vibrační přechody

Pro interpretaci vibračních spekter nás zajímají nejčastěji *fundamentální* přechody, kdy se kvantové číslo nějakého vibračního módu mění o jedničku ze základního stavu

$$n_j = 0 \rightarrow n_j = 1.$$

Ab initio metody obecně dávají poměrně dobré vibrační frekvence, tj. většinou můžeme na základě výpočtů říct v oblasti jakých energií přibližně vibrují např. charakteristické skupiny v molekule. HF metoda zpravidla poskytuje harmonické frekvence vyšší než experimentální, často o 10 i více procent. To je velmi nepříjemné zejména pro vysokoenergetické vibrační módy jako C-H, O-H nebo N-H valenční vibrace (stretching), kdy chyba činí i několik stovek cm^{-1} . Připomínáme, že spektrometry měří s přesností i na zlomky těchto jednotek. Proto se často vypočtená silová pole *škálovala* (**scaling**), tj. násobila jedním nebo více empirickými parametry, aby se dosáhlo většího souhlasu s experimentem. Zpravidla se to provádí ve *vnitřních souřadnicích* (vazebné délky, úhly, torzní úhly aj.), tj. potřebujeme navíc jednu transformaci pomocí matice **B** mezi Kartézskými (**R**) a vnitřními (**I**) souřadnicemi, $\mathbf{I} = \mathbf{B}\mathbf{R}$. Silové pole ve vnitřních souřadnicích, \mathbf{F}_I , dostaneme z Kartézského Hessiánu jako $\mathbf{F} = \mathbf{B}^t \mathbf{F}_I \mathbf{B}$. Pomocí ladění škálovacích konstant podle experimentálních frekvencí tak získáme přímo např. silové konstanty vazeb v molekule. Tato metoda má však mnohá úskalí. Např. inverzní matice \mathbf{B}^{-1} umožňující

zpětnou transformaci nemusí existovat a proto je nutné definovat další set souřadnic, nazývaných občas *symetricky adaptované souřadnice*. Ty přímo "chemickým" souřadnicím neodpovídají a jejich zavedení je u větších molekul pracné. S velikostí molekul také roste počet škálovacích faktorů, a protože všechny frekvence nejsou v experimentálním spektru rozpoznatelné metoda začíná být značně nespolehlivá. Naštěstí pokročilejší metody (DFT, MP2...) poskytují daleko přesnější frekvence a škálování se provádí méně často. Absolutní shodu vypočtených harmonických frekvencí s experimentálně změřenými hodnotami ostatně nelze vyžadovat, neboť v naší aproximaci jsme zanedbali anharmonickou část potenciálu.

4. Anharmonické frekvence

Anharmonické frekvence ovšem lze také modelovat výpočtem, je to však daleko náročnější než harmonická aproximace. Třetí, čtvrté a vyšší derivace energie se obvykle získají numericky, což je poměrně zdlouhavé. U anharmonických potenciálů také nelze provést separaci Schrödingerovy rovnice do nezávislých oscilátorů a je zapotřebí použít buď variační počet s obecnou vibrační vlnovou funkcí, nebo zahrnout anharmonické korekce jako poruchu k harmonickým energiím.

Anharmonické jevy ve spektrech můžeme zhruba rozdělit do dvou skupin - *diagonální anharmonicity*, kdy se např. u valenční vibrace silová konstanta odchyľuje od lineární závislosti pro velké výchylky - ty se projeví ve spektrech většinou jako pouhé posunutí harmonických frekvencí, a *anharmonické interakce* mezi módy (označované také termínem **Fermi resonances**). Fermiho rezonance se mohou vyskytnout náhodně ve spektru a mohou způsobit velké změny spektrálních intenzit a vznik neočekávaných pásů (zakázaných v rámci harmonické aproximace). U menších molekul je možné u experimentálně získaných frekvencí anharmonickou součást odseparovat a získat tak přímo experimentální harmonické frekvence. To je důležité např. pro přesné kalibrační výpočty (**benchmark calculations**).

Všimněme si ještě analogie mezi HF a harmonickou aproximací. První se týká elektronů, druhá vibrací. V obou je použita jednočásticová separace Hamiltoniánu (do orbitalů a do harmonických oscilátorů). Pro přesnější výpočty (SR rovnice) je třeba u obou aproximací provést konfigurační interakci, u elektronového případu zahrnou do obecné vlnové funkce více Slaterových determinantů, u druhé můžeme použít vlastní funkce harmonických oscilátorů jako

novou bázi. Obecně můžeme považovat harmonickou aproximaci pro vibrace jader za daleko věrnější než Hartree-Fockovo přiblížení pro elektronové funkce.

E IX. Absorpční spektra

Zopakujme si některé základní pojmy z absorpční spektroskopie. Pokud na absorbující vzorek dopadá záření o intenzitě I_0 , intenzita I vystupujícího světla bude menší a poměr bude vyhovovat Lambert-Beerovu zákonu

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon cl. \quad (92)$$

kde A je **absorpce**, u izotropního úměrná koncentraci látky c a optické délce kyvety l ; konstanta úměrnosti ε je **absorpční koeficient**. Ten charakterizuje danou látku a závisí na vlnové délce záření. Pro absorpci i další metody zmíněných dále se budeme držet *izotropních* prostředí, tj. např. roztoků, kapalin, plynů nebo práškových polykrystalických, ale náhodně orientovaných vzorků.

Modelování absorpčních spekter bývá velice cennou pomůckou pro vyhodnocení experimentálních dat. Kdy bude látka absorbovat? Ze zákona zachování energie víme, že to musí být v případě, když je frekvence dopadajícího záření ω rovna rozdílu energií nějakých stavů molekuly

$$\hbar\omega = E_1 - E_2. \quad (93)$$

Pro interakci molekul se světlem můžeme použít *dipólovou aproximaci*. Rozměry molekul a chromoforů (\sim Ångstromy - nanometry) jsou totiž o hodně menší než vlnová délka záření (u infračerveného světla jsou to mikrometry) a molekulu můžeme nahradit oscilujícím dipólem. Potom bude plocha absorpčního pásu odpovídající jednomu přechodu $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ je úměrná tzv. **dipólové síle přechodu** D_{12}

$$D_{12} = |\mathbf{p}_{1\rightarrow 2}|^2, \quad (94)$$

kde $\mathbf{p}_{1 \rightarrow 2} = \langle 1 | \mathbf{p} | 2 \rangle$ je tranzitní (přechodový) dipólový moment (integrál).

Vztahy (92)-(94) jsou obecné. Pro vibrační přechody je můžeme rozpracovat. Přechodový dipólový moment pro fundamentální přechod módu k můžeme získat, pokud rozvineme dipólový moment molekuly do Taylorovy řady podle výchylek jader z rovnovážných poloh

$$P_{\beta} = p_{0,\beta} + \sum_{J=1..M} \sum_{\alpha=1..3} \frac{\partial p_{\beta}}{\partial R_{J,\alpha}} \Delta R_{J,\alpha} = p_{0,\beta} + \sum_{J=1..M} \sum_{\alpha=1..3} P_{\alpha\beta}^J \Delta R_{J,\alpha}, \quad (95)$$

kde tenzor \mathbf{P} udává jak se změní dipólový moment molekuly při změně poloh jader, a označuje se jako *tenzor dipólových derivací (dipole derivatives)* nebo také *atomový polární tenzor (atomic polar tensor)*. Dipólový moment je totiž polární ("pravý") vektor, tj. při inverzi souřadnic se transformuje jako souřadnice. Rozvoj (95) můžeme také napsat pomocí souřadnic normálních módů

$$P_{\beta} = p_{0,\beta} + \sum_{i=1..3M-6(5)} \sum_{J=1..M} \sum_{\alpha=1..3} P_{\alpha\beta}^J S_{J,\alpha,i} Q_i = p_{0,\beta} + \sum_{i=1..3M-6(5)} P_{\beta,i} Q_i,$$

tj. zavést tenzor dipólových derivací v normálních módech, $\{P_{\beta,i}\}$, a přechodový dipólový moment napsat jako

$$\langle 0_k | p_{\beta} | 1_k \rangle = \sum_{i=1..3M-6(5)} P_{\beta,i} \langle 0_k | Q_i | 1_k \rangle = \sqrt{\frac{1}{2\omega_k}} P_{\beta,k} = \sqrt{\frac{1}{2\omega_k}} \sum_{J,\alpha} P_{\alpha\beta}^J S_{J\alpha,k}.$$

Vidíme tedy, že pro výpočet absorpčních intenzit v infračerveném spektru potřebujeme mimo silového pole (a jím určenou „S-matici“) ještě atomový polární tenzor. Ten získáme z elektronové vlnové funkce základního elektronového stavu ψ ,

$$\frac{\partial p_{\beta}}{\partial R_{J,\alpha}} = \frac{\partial \langle \psi | p_{\beta} | \psi \rangle}{\partial R_{J,\alpha}} = 2 \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_{J,\alpha}} \left| p_{\beta} \right| \psi \right\rangle.$$

Změnu vlnové funkce podle poloh jader spočteme známou poruchovou (coupled-perturbed) metodou. Podobně jako pro derivace energií, i tady bychom ho mohli také získat numericky z dipólových momentů

$$\frac{\partial p_{\beta}}{\partial R_{J,\alpha}} \approx \frac{p_{\beta}(R_{J,\alpha} + h) - p_{\beta}(0)}{h}.$$

Příklad: typický výpočet infračerveného spektra programem Gaussian

Příklad uvádíme proto, že u ostatních kvantově-chemických programů je postup analogický.

(1) Zoptimalizujeme geometrii minimalizací energie, na *stejné úrovni* jako budeme počítat silové pole. Musíme zvolit správnou konformaci nebo více konformerů a pro mnoho systémů je to úkol dost obtížný. V mnoh apřípadech tak začínáme "nelogicky" výsledkem celého procesu měření a simulace spektra, tj. strukturou studovaného systému. Viz klíčové slovo OPT v návodu k programu.

(2) Spočteme harmonické silové pole (Hessián, matici druhých derivací energie) a atomový polární tenzor (APT). Výpočet Gaussianu (klíčové slovo FREQ) pro základní metody zahrnuje vyčíslení těchto tenzorů automaticky a také diagonalizaci Hessiánu, tj. program vypíše rovnou harmonické frekvence. Podobně automaticky zkombinuje S-matici s APT takže získáme i spektrální intenzity.

(3) Pro některé experimenty potřebujeme spektra látek obsahující minoritní izotopy. Jejich elektronová struktura však zůstává nezměněna, a tak např. pro záměnu $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}$ můžeme použít již spočtené silové pole metanolu a diagonalizaci provést se změněnými hmotnostmi izotopů, což je velice rychlý proces (na rozdíl od nového výpočtu matice druhých derivací).

(4) Jak jsme uvedli, podle povahy problému se můžeme pustit do škálování, rafinace silového pole, pokud máme k dispozici experimentální frekvence.

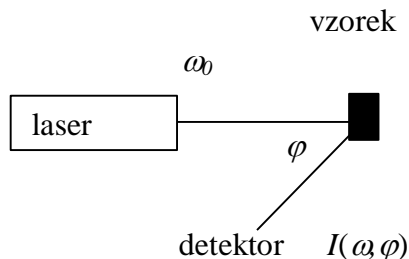
(5) Pro posouzení kvality výpočtu je velmi užitečné simulovat celé spektrum a srovnat ho s měřeným signálem. Zpravidla neumíme spočítat šířku spektrálních čar, kterou v simulaci nastavíme uměle, podle experimentu.

E X. Použití Hessiánu

Shrňme si, k čemu můžeme potřebovat matici druhých derivací energie. Např. k interpretaci spektroskopických metod které monitorují vibrační přechody, jako *absorpční infračervená spektroskopie*, *Ramanova spektroskopie*, ale i *nepružný rozptyl elektronů či neutronů* (inelastic electron/neutron scattering), dále speciální vibrační spektroskopické metody jako *Ramanovská optická aktivita* (Raman optical activity) a *vibrační cirkulární dichroismus* (vibrational circular dichroism). Jeho význam pro *urychlování konvergence optimalizace* geometrií jsme již zmínili. Je i cenným indikátorem *lokálního minima* geometrie, neboť pro takový případ musí být všechny jeho vlastní hodnoty *nezáporné*.

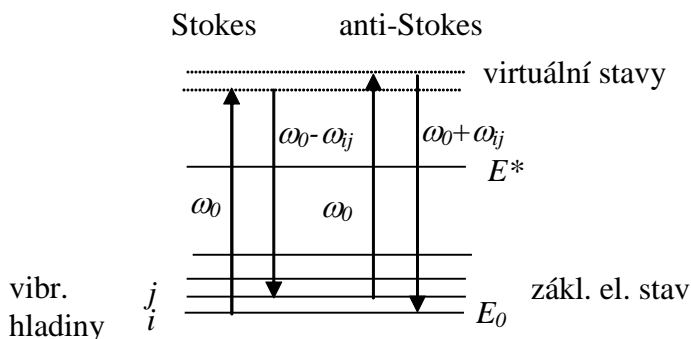
E XI. Ramanova spektra

V Ramanově spektroskopii nás zajímá záření rozptýlené vzorkem. Zdrojem světla bývá viditelný nebo UV laser. Nejčastěji se setkáme s vlnovou délkou okolo 500-800 nm.



Experimentální uspořádání můžeme klasifikovat podle úhlu mezi budícím a výstupním paprskem φ , nejčastěji se setkáme s $\varphi \rightarrow 0^\circ$ (backscattering), $\varphi = 90^\circ$ a $\varphi \rightarrow 180^\circ$ (forward scattering). Ve spektru můžeme pozorovat Stokesovy a anti-Stokesovy linie, podle toho jestli zaznamenáváme frekvence menší nebo větší než má budící záření. Pokud je energie budícího záření blízká energii nějakého elektronového přechodu ve studované molekule, $\leq \omega = E^* - E_0$, mluvíme o *rezonančním* Ramanově spektru (to nás dále zajímat nebude), běžnější je ovšem *nerезonanční (obyčejný)* případ kdy $\leq \omega \neq E^* - E_0$. V takovém případě se Ramanův rozptyl vysvětluje pomocí virtuálních hladin v molekule (ty skutečně mohou i v souladu s kvantovou

teorií existovat, ovšem pouze na omezený čas). Po opuštění virtuální hladiny molekula vyzáří foton jehož energie se od budícího liší podle energie počáteční a koncové vibrační hladiny.



Výpočty Ramanových spekter. Podobně jako pro absorpční spektra, i u Ramanových spekter simulace neobyčejně usnadňuje vyhodnocení experimentálních dat. Uvědomme si, že přestože v experimentu používáme jako primární záření viditelné světlo, ve spektrech zaznamenáváme energii vibračních přechodů. Proto frekvence Ramanovských pásů získáme stejně jako pro absorpci ze silového pole molekuly. Podobně jako pro intenzity absorpce i zde můžeme molekulu považovat za dipól interagující s dopadajícím světlem. Ramanova spektra ovšem nezaznamenávají jak se mění dipólový moment při vibracích molekuly, ale změnu její *polarizovatelnosti*. Polarizovatelnost molekuly je obecně *závislá na frekvenci záření*, pro jednoduchost ji ale budeme označovat symbolem α , stejně jako statickou polarizovatelnost uvedenou výše. Intenzita Ramanova záření závisí na experimentálním uspořádání a polarizaci světla. Uvedme bez odvození výraz pro zpětný rozptyl (backscattering)

$$I_{180} = k[7\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} + \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}],$$

kde k je konstanta (absolutní hodnota intenzity se většinou neměří) a

$$\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} = \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} = \sum_{\lambda, \gamma} \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial R_\gamma^\lambda} \frac{\partial R_\gamma^\lambda}{\partial q_i} = \sum_{\lambda, \alpha} \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial R_\gamma^\lambda} S_i^{\lambda\gamma}$$

je změna polarizovatelnosti způsobená změnou souřadnice normálního módu q_i . Vidíme, že tuto změnu-derivaci získáme pomocí známé **matice S** definující transformaci mezi kartézskými a normálními souřadnicemi a kartézskými derivacemi polarizovatelnosti. Jak se spočítá statická polarizovatelnost jsme již uvedli, v nejhorším bychom tedy její derivaci, změnu podle souřadnic uměli spočítat numerickou diferenciací. Tak se skutečně také někdy získává. Pro běžnější metody (DFT, HF, MP2) bývá implementován přímo analytický (poruchový, coupled-perturbed) výpočet derivací polarizovatelnosti. Povšimněme si, že derivace polarizovatelnosti je vlastně třetí derivace molekulové energie (jsme nuceni zase použít stejné písmeno pro energii – bez indexu - i intenzitu – s indexy - elektrického pole)

$$\frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial R_\gamma^\lambda} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^3 E}{\partial R_\gamma^\lambda \partial E_\alpha \partial E_\beta}.$$

Program Gaussian (t.č. verze 16) např. pro HF metodu počítá polarizovatelnosti a intenzity Ramanových spekter automaticky při výpočtu silových polí, podobně jako intenzity absorpčních spekter. Pro velké molekuly je ale výpočet derivací polarizovatelnosti velice náročný. U složitých metod (CCSDT apod.) nebývá analytická implementace k dispozici a derivace α se získávají numerickým derivováním. Některé programy umožňují spočítat i frekvenčně závislou (a ne jen statickou) polarizovatelnost; v takových případech je nutné zadat jako vstupní parametr frekvenci/vlnovou délku světla které vyzařuje laser.

Zmiňme ještě několik praktických aspektů *komplementarity Ramanovy a absorpční infračervené spektroskopie (IČ)*. V obou případech získáváme informaci o vibračních stavech molekul. Ramanova aparatura je "jednodušší" v tom, že lze pracovat s klasickou optikou pro viditelné světlo. IČ optika je založena na materiálech jako NaCl, KBr, CaF₂ aj. které jsou často drahé a choulostivé, podobně jsou omezena rozpouštědla která musí dostatečně propouštět IČ světlo. Voda není s mnoha IČ pokusy slučitelná. Naopak, Ramanova spektra je možné měřit ve vodě prakticky bez omezení vlnových délek. Vodní prostředí je často žádoucí pro biologické vzorky. Na druhé straně IČ spektroskopie bývá citlivější a nejsou nutné tak vysoké koncentrace měřených látek jako pro Ramanovu spektroskopii. V praxi je ovšem nejvýhodnější, když máme k dispozici oba druhy spekter. Navíc zhruba platí, že vibrační přechody spojené s velkou změnou dipólového momentu intenzivní v IČ spektru (C=O, O-H valenční vibrace) jsou

relativně slabé v Ramanově spektru. Tam se naopak uplatní vibrační pohyby spojené s velkou změnou polarizovatelnosti molekuly, např. C-H ohybové vibrace. Zpravidla tak přechody intenzivní v Ramanových spektrech jsou slabé v IČ spektrech. U malých molekul můžeme najít dokonce módy poskytující nulový Ramanův signál a nenulovou absorpci, a naopak - typickým příkladem je oxid uhličitý. Mluvíme pak o *výběrových pravidlech a povolených a zakázaných* přechodech.

E XII. Vibrační cirkulární dichroismus

Vibrační cirkulární dichroismus (**VCD, vibrational circular dichroism**) je typická experimentální metoda, jejíž rozvoj je do velké míry závislý na *ab initio* výpočtech. Měří se zde rozdíl absorpcí (absorpčních indexů) pro levo- a pravotočivě kruhově polarizované světlo

$$\Delta\varepsilon \sim (\varepsilon_L - \varepsilon_R).$$

Tento rozdíl je relativně velice slabý, poměr $|\varepsilon_L - \varepsilon_R| / |\varepsilon_L + \varepsilon_R|$ („*dissymmetry factor*“) bývá okolo 10^{-5} , ovšem poskytuje cennou dodatečnou informaci o struktuře molekul. Je obvykle totiž více ovlivněn konformací molekul než absorpční signál a také dokáže rozlišit optické antipody, enantiomery, jejichž VCD spektra jsou "zrcadlově" symetrická.

Jak vypočítat frekvence vibračních přechodů ze silového pole už víme. Poznamenejme jen, že pro interpretaci spekter musíme Hessián znát s daleko větší přesností, neboť tvar VCD spektra (znaménka a intenzity pásů) je dán jemným rozštěpením a pořadím vibračních přechodů. Např. silové pole spočtené na HF úrovni je pro interpretaci VCD spekter větších molekul zpravidla neupotřebitelné a používají se k tomu spíše moderní DFT funkcionály.

Veličina, kterou potřebujeme znát pro modelování spektrálních intenzit, se nazývá **rotační síla přechodu (optical rotatory strength)** $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, R , a je úměrná ploše cirkulárně dichroického pásu. Znovu zdůrazněme, že může být kladná i záporná. Je definována jako imaginární část skalárního součinu tranzitního integrálu elektrického a magnetického dipólového momentu

$$R = \text{Im} \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | 1 \rangle \cdot \langle 1 | \mathbf{m} | 0 \rangle.$$

Pro vibrační přechody zase můžeme předchozí obecný výraz rozpracovat. Již víme, že elektrický moment získáme z atomového polárního tenzoru a matice **S** (rovnice 95 a následující). Analogicky, magnetický vibrační přechodový moment je možné vyjádřit jako součin matice **S** a **atomového axiálního tenzoru A (atomic axial tensor, AAT)**.

$$\langle 1_k | m_\beta | 0_k \rangle = \sqrt{2\omega_k} \sum_{J,\alpha} S_{J,\alpha} A_{\alpha\beta}^J$$

Jak název napovídá, AAT se transformuje opačně než souřadnice při inverzi souřadného systému, neboť obsahuje axiální ("nepravý") vektor - magnetický moment. Nejedná se o derivace molekulového magnetického momentu podle změny souřadnic jader, ta je mimochodem v rámci Born-Oppenheimerovy aproximace nulová, ale AAT je možno definovat jako derivaci magnetického momentu molekuly podle *hybností* jader:

$$A_{\alpha\beta}^J \propto \frac{\partial m_\beta}{\partial P_{J,\alpha}}$$

Výpočet AAT byl po léta nerozlušitelným oříškem, neboť hybnost jader v běžném Born-Oppenheimerově elektronovém formalismu nefiguruje. Přesto bylo jasné, že k VCD jevu dochází a elektronový příspěvek musí být značný. Tento paradox byl rozřešen pomocí Stephensovy teorie (**magnetic field perturbation, MFP**). Elektronová část AAT se v ní získá pomocí obvyklé elektronové funkce základního stavu ψ :

$$A_{\alpha\beta}^J(el.) = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial B_\beta} \left| \frac{\partial \psi}{\partial R_\alpha^J} \right. \right\rangle.$$

Jedná se tedy o integrál derivace vlnové funkce podle intenzity magnetického pole a derivace podle změn poloh jader. Obě derivace se dají vypočítat běžnými metodami poruchového počtu (coupled-perturbed); ostatně seznámili jsme se s nimi již dříve. Výpočet jaderné části AAT je triviální:

$$A_{\alpha\beta}^J(\text{jad.}) = \frac{i}{4} \sum_{\gamma} Z_{J} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{\gamma}^J.$$

Takovýto výpočet VCD intenzit ovšem trpí, podobně jako mnoho ostatních magnetických vlastností molekul, závislostí na souřadném systému. Historicky bylo navrženo několik způsobů speciálně pro VCD jak tuto závislost odstranit, zmiňme např. tzv. distributed origine gauge (DOG) založený na transformaci počátku do poloh jader. V současné době je preferováno použití GIAO orbitalů, podobně jako pro [magnetickou susceptibilitu](#) a NMR parametry.

E XIII. Ramanovská optická aktivita (ROA)

Tato speciální spektroskopická metoda představuje analogii VCD spektroskopie pro Ramanova spektra, tj. měří se rozdílný rozptyl pro pravo- a levotočivě kruhově polarizované světlo

$$\Delta I = I_R - I_L.$$

Tento vztah je nutné chápat spíše symbolicky, neboť existuje mnoho variant ROA experimentu podle toho jestli je polarizátor před nebo za vzorkem, podle geometrie vstupního a výstupního paprsku apod. Na rozdíl od VCD nelze zatím měřit absolutní intenzity, podobně jako u obyčejných Ramanových spekter. Důležitý je také poměr $(I_R - I_L)/(I_R + I_L)$, který se nazývá poněkud nelogicky **circular intensity difference (CID)**. Podobně jako dissymetry factor u VCD, CID je obvykle malý, řádově 10^{-4} .

Metoda dosud není příliš rozšířena, přesto se objevují první komerční spektrometry a současně implementace výpočtů ROA intenzit v komerčních či volně dostupných kvantově-chemických programech. Výpočet frekvencí je založen na výpočtu Hessiánu stejně jako u předcházejících metod monitorujících vibrační stavy molekul. Pro ROA intenzity je mimo elektrické dipól-dipólové polarizovatelnosti α , kterou jsme již poznali u Ramanovy spektroskopie, potřeba ještě derivace dvou dalších tenzorů, *elektrické dipól-elektrické*

kvadrupólové polarizovatelnosti \mathbf{A} , a elektrické dipól - magnetické dipólové polarizovatelnosti \mathbf{G}' . Poslední tenzor \mathbf{G}' se někdy také nazývá *tenzorem optické aktivity* a souvisí také s optickou otáčivostí molekul. Tyto tenzory popisují interakci molekuly s elektromagnetickým polem - v tomto případě viditelným světlem - a na rozdíl od "obyčejné polarizovatelnosti" α jsou schopné zachytit rozdílnou odezvu izotropního vzorku na rozdílnou kruhovou polarizaci světla. Můžeme je také definovat podle indukovaného elektrického dipólového momentu molekuly v časově proměnném elektromagnetickém poli:

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{E} + \mathbf{G}' \cdot \mathbf{B} + \dots,$$

tj. tenzor \mathbf{A} vyjadřuje vztah mezi gradientem elektrické intenzity a dipólem, tenzor \mathbf{G}' podobně mezi intenzitou magnetického pole a indukovaným elektrickým dipólem. Výpočet těchto tenzorů a zvláště jejich derivací je v mnoha programech implementován i analyticky, v rámci coupled-perturbed výpočtů. Podobně jako α , i tenzory \mathbf{A} a \mathbf{G}' závisí na frekvenci budícího záření, což je důležité zejména v rezonančním a pre-rezonančním případě.

E XIV. Interpretace NMR spekter, výpočty magnetického stínění

Zopakujme si, že jádra atomů, podobně jako elektron, mohou mít vnitřní moment hybnosti - spin - (\mathbf{I}) a s ním spojený magnetický moment (\mathbf{m}_N):

$$\mathbf{m}_N = \gamma_N \cdot \mathbf{I} = g_N \mu_N \mathbf{I}/\hbar,$$

konstanta úměrnosti γ_N se nazývá *gyromagnetický poměr*, který se také někdy vyjadřuje pomocí pomocných jednotek *nukleárního magnetonu* μ_N a tzv. "*g-faktoru*" g_N . Uvedme si příklady těchto hodnot pro několik prvků:

Jádra s magnetickým momentem

atom	I_z	g_N
H ¹	1/2	5.585
C ¹³	1/2	1.405
N ¹⁵	1/2	-0.567
F ¹⁹	1/2	5.255
O ¹⁷	5/2	
S ³³ , Cl ³⁵ , Cl ³⁷	3/2	

Víme, že v homogenním magnetickém poli bude energie magnetického momentu rovna

$$E = - \mathbf{m}_N \cdot \mathbf{B},$$

kde vektor \mathbf{B} udává intenzitu magnetického pole v místě jádra. Ta je rozdílná od vnější makroskopické intenzity \mathbf{B}_0 , naměřené např. uprostřed magnetické cívky. Mikroskopická intenzita je modifikovaná (může být zesílená i zeslabená) elektronovým obalem. Toto *chemické stínění* (**chemical shielding**) můžeme vyjádřit pomocí *tenzoru chemického stínění* (**(chemical) shielding tensor**), σ .

$$\mathbf{B} = (1 - \sigma) \cdot \mathbf{B}_0.$$

V izotropním vzorku (např. kapalině, rozpouštědle) můžeme zjistit jen invariální část tohoto tenzoru

$$\sigma = (1/3)(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = (1/3) \text{Sp } \sigma.$$

σ se také nazývá *chemický posun* (**chemical shift**) a zpravidla se vyjadřuje relativní hodnota (*relative chemical shift*) k nějaké látce zvolené jako standard

$$\sigma_{\text{rel}} = \sigma_{\text{standard}} - \sigma.$$

Je to bezrozměrná veličina a vyjadřuje se v milióntinách (part per million, **ppm**). Ve výrazu pro

σ jsme použili „stopu“ tenzoru, německy *Spur*, anglicky *Trace*, $Sp\sigma = Tr\sigma = \sum_{\alpha=1}^3 \sigma_{\alpha\alpha}$.

Podobně jako se zachovává jen ("z"-ový) průmět spinu, může mít průmět magnetického momentu jen jednu komponentu určenou. S výhodou ho promítáme do směru vnějšího magnetického pole, které po zapnutí *sejme degeneraci* energetických hladin, tj. průměty "nahoru" a "dolu" budou mít rozdílné energie o

$$\Delta E = 2 m_N B = \hbar \omega,$$

frekvence ω se také označuje jako *Larmorova frekvence* (v klasické mechanice koná magnetický moment precesní pohyb okolo směru pole). Při ozařování elektromagnetickým polem ve spektrometrech zjišťujeme kdy dojde k *rezonanci*, tj. vnější frekvence je rovna ω . V takovém případě dochází k absorpci signálu. Magnetické energie jsou velmi malé ve srovnání s Boltzmannovým teplotním kvantem ($\Delta E \ll kT$) a to způsobuje jen malý přebytek stavů "dolu" nad stavy opačnými, řádově 10^{-5} , někdy proto při práci s velkým signálem dojde k *nasycení* (*saturaci*) a vzorek přestane absorbovat.

V minulosti, na rozdíl např. od vibračních spektroskopií, hrály výpočty NMR stínění vedlejší úlohu, a interpretace byla závislá na empirických metodách. *Ab initio* výpočty se však stávají dostupnější a poskytují stále přesnější výsledky užitečné i pro NMR experimentátora. Z výrazu pro energii

$$E \sim -\mathbf{m} \cdot (1 - \sigma) \cdot \mathbf{B}_0$$

vidíme, že stínící tenzor můžeme vyjádřit jako druhou derivaci energie podle intenzity vnějšího magnetického pole a magnetického momentu jádra

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial m_\beta \partial B_{0,\alpha}} \right]_{\mu=0, B_0=0}$$

Dostáváme tak podobné výrazy jako pro polarizovatelnost nebo silové pole

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{\partial^2 \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial m_\beta \partial B_{0,\alpha}} = \frac{\partial}{\partial B_{0,\alpha}} \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial m_\beta} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{\partial^2 H}{\partial m_\beta \partial B_{0,\alpha}} | \psi \rangle + \left[\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial B_{0,\alpha}} \left| \frac{\partial H}{\partial m_\beta} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial m_\beta} \right| \frac{\partial \psi}{\partial B_{0,\alpha}} \right\rangle \right] \\ &= \sigma_{\alpha\beta}(dia) + \sigma_{\alpha\beta}(para) \end{aligned}$$

Tenzor má tedy dia- a paramagnetickou část; evidentně větší problémy při výpočtu bude činit část druhá obsahující porušenou vlnovou funkci podle magnetického pole. Tu jsme poznali ale už při výpočtu susceptibility nebo vibračního cirkulárního dichroismu; získá se standardním poruchovým výpočtem (coupled-perturbed). Má obvyklý neduh magnetických vlastností - v konečné LCAO bázi je závislá na počátku souřadné soustavy. Existuje ovšem řada metod, které tuto závislost účinně eliminují, nejvýhodněji lze použít výše zmíněné GIAO orbitaly.

Při výpočtu nesmíme zapomínat, že experimentátoři neradi měří absolutní hodnoty, tj. pro modelování relativního posunu musíme spočítat i posuny u standardu *na stejné ab initio* úrovni (např. HF-6-31G**) jako cílovou molekulu. Relativní vypočtené hodnoty bývají také přesnější než absolutní. To se ve výpočtech často stává, mluvíme o kompenzaci chyb („error cancelation“). Post-Hartree-Fockovské metody (MP2, CC, CI) poskytují lepší hodnoty NMR stínění než HF. DFT metody však, možná překvapivě, žádné podstatné zlepšení HF výsledků nepřinášejí. Je to dáno tím, že teorie elektronové hustoty s příslušnými funkcionaly byla vyvíjena pro molekuly bez magnetického pole a je zcela opominuta závislost energie na *proudové hustotě* \mathbf{j} , $E(\rho, \mathbf{j})$. Teprve v poslední době se začínají objevovat funkcionaly obsahující elektronový proud; zatím bohužel nejsou vůbec spolehlivé.

E XV. Dipolární magnetická interakce

Pokud má jádro magnetický moment, vybuzuje vlastní magnetické pole a může interagovat s jiným jádrem/magnetickým momentem (spinem) v molekule což se označuje jako spin-spinová interakce (**spin-spin coupling**). V NMR spektru se to projeví jako rozštěpení spektrálních čar, neboť pole od jader v molekule se přičítá k vnějšímu magnetickému poli. Magnetické pole od jádra N bude rovno

$$\mathbf{B} = \mathbf{m}_N \cdot \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (3\mathbf{r}\mathbf{r} - r^2\mathbf{1}) = -\mathbf{m}_N \cdot \mathbf{T}$$

($\mathbf{1}$ je jednotková matice a $\mathbf{r}\mathbf{r}$ vektorová diáda). Druhé jádro M by v tomto poli mělo energii

$$E = -\mathbf{m}_M \cdot \mathbf{B} = \mathbf{m}_N \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{m}_M$$

V izotropním vzorku kdy se spiny vůči sobě mohou orientovat náhodně je však příspěvek této *přímé* interakce nulový. Magnetické pole jader však působí i na elektrony a tak *nepřímo* moduluje magnetické pole pro druhá jádra. Tento příspěvek je obecně nenulový i pro izotropní vzorek. V tomto případě můžeme energii napsat v analogickém tvaru

$$E = \mathbf{m}_N \cdot \mathbf{J}_{NM} \cdot \mathbf{m}_M,$$

kde veličina \mathbf{J}_{NM} se nazývá **tenzor spin-spinové dipolární interakce**. Jeho invariantní část (1/3) Sp \mathbf{J}_{NM} zjistitelná v NMR experimentu se označuje jako štěpící konstanta. Vzhledem ke způsobu měření se zpravidla udává v Hz.

Vzhledem k tomu, že štěpící interakce je zprostředkovávána elektronovým obalem, je velmi citlivá na geometrii molekuly. Např. pro konformaci peptidů nebo cukrů byla experimentálně určena závislost mezi hodnotami těchto konstant a torzními úhly v molekule (tzv. Karplusova pravidla). Velikost štěpení s rostoucí vzdáleností atomů velmi rychle klesá, nejnáze bývají dostupné pro atomy oddělené jednou, dvěma nebo třemi chemickými vazbami.

První použitelné výpočty těchto konstant se objevily poměrně nedávno, byly ovšem rychle implementovány do běžných kvantově chemických programů. Vidíme, že spin-spinová konstanta je rovna druhé derivaci energie - podobně jako NMR stínění, ovšem podle magnetických dipólových momentů jader:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{NM} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{m}_N \partial \mathbf{m}_M} = \\ &= \left\langle \psi \left| \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{m}_N \partial \mathbf{m}_M} \right| \psi \right\rangle + \left[\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{m}_N} \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{m}_M} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{m}_M} \left| \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{m}_N} \right. \right\rangle \right], \\ &= \mathbf{J}_{NM}(\text{dia}) + \mathbf{J}_{NM}(\text{para}) \end{aligned}$$

a můžeme k jejímu výpočtu použít opět poruchové (coupled-perturbed) metody. Dosud se objevují také algoritmy založené na numerickém derivování, neboť zahrnutí jemné spin-elektronové interakce do Hamiltoniánu je poměrně složité. Magnetické jevy lze konzistentně popsat v Diracově relativistické rovnici; v nerelativistickém limitu se ukazuje, že pro popis štěpících konstant potřebujeme zahrnout čtyři energetické členy: Fermiho kontaktní interakci (Fermi contact, FC), paramagnetický, diamagnetický a spin-dipolární člen (paramagnetic, PSO, diamagnetic, DSO, spin-dipolar coupling, SD).

$$H_{FC} = \frac{2\mu_B g_e \mu_0}{3\hbar} \sum_{n,N} \gamma_N \delta(r_{nN}) \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{I}_N$$

$$H_{SD} = \frac{g_e \mu_0 \mu_B}{4\pi\hbar} \sum_{n,N} \gamma_N \frac{3\mathbf{s}_n \cdot \mathbf{r}_{nN} \mathbf{r}_{nN} \cdot \mathbf{I}_N - r_{nN}^2 \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{I}_N}{r_{nN}^5}$$

$$H_{PSO} = \frac{e\mu_0}{4\pi m_e} \sum_{n,N} \gamma_N \frac{\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{l}_{nN}}{r_{nN}^3}$$

$$H_{DSO} = \frac{e^2 \mu_0^2}{(4\pi)^2 2m_e} \sum_{n,N,M} \gamma_N \gamma_M \frac{\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_M \mathbf{r}_{nN} \cdot \mathbf{r}_{nM} - \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{nM} \mathbf{r}_{nN} \cdot \mathbf{I}_M}{r_{nN}^3 r_{nM}^3}.$$

Vektor \mathbf{r}_{nN} označuje vzdálenost mezi n -tým elektronem a jádrem N , konstanty g_e , μ_B a μ_0 jsou tzv. g -číslo, Bohrov magneton a permeabilita vakua, γ_N je gyromagnetický poměr, \mathbf{s}_n a \mathbf{I}_N jsou spiny elektronu a jádra. Všimněme si, že zpravidla nejdůležitější člen, Fermiho interakce, obsahuje Diracovu δ -funkci, která je v našem případě nenulová jen když se elektron n vyskytuje ve stejném místě jako jádro N ($\mathbf{r}_{nN} = 0$). Proto se také někdy nazývá *kontaktní* interakce.

Pro popis spin-spinové interakce se HF metoda ukazuje jako zcela nedostatečná. DFT teorie již poskytuje poměrně kvalitní výsledky. Mimo CP-DFT výpočtů je možné se občas setkat i s tzv. sum over state (SOS) přístupem, kdy se porušená vlnová funkce základního stavu nahradí přímo součtem obsahujícím přibližné excitované stavy.

E XVI. Spektroskopie ve viditelné oblasti

Pro viditelnou a UV spektroskopii potřebujeme znát **excitované elektronové stavy** molekul, neboť jejich energie jsou v tomto případě srovnatelné s energiemi fotonů. Zopakujme si, že Schrödingerova rovnice

$$H \varphi_n = E_n \varphi_n$$

dovoluje stavy s různou energií, které musí být ortogonální

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}.$$

Pro vysoké energie se počet stavů zhušťuje a energie se mění spojitě - ve spektru se to projeví jako *spojité* spektrum. V oblasti malých energií získáváme *diskrétní* spektrum složené z jednotlivých elektronových přechodů, ovšem z mnoha důvodů je často nedokážeme v experimentálním signálu rozlišit.

V případě plné konfigurační interakce (FCI) můžeme elektronové excitované stavy dostat přímo; je to ovšem ta výpočetně nejnáročnější metoda použitelná jen pro malé molekuly. Přibližnou představu o elektronových excitovaných stavech (energiích, symetriích) dostaneme z CIS nebo CISD výpočtů. Ty lze zpřesňovat za pomoci pokročilejších metod (MCSCF, CAS, CASSD), jejichž použití je však poměrně náročné. Nejedná se obvykle o "černou skříňku" (black box) kdy zadáme jen vstupní souřadnice, ale metody např. vyžadují počáteční odhad Slaterových determinantů (konfigurací) které se v žádaném elektronovém excitovaném stavu nejvíce vyskytují. Často dobrou shodu vypočtených energií s experimentem poskytují i semiempirické metody, ovšem optimalizované pro excitované stavy (CNDO-S aj.), a zpravidla jen pro úzkou třídu molekul.

Velmi nadějná alternativa k metodám založených na vlnové funkci je tzv. *časově závislá teorie elektronové hustoty (time-dependent DFT, TD DFT)*. I za její rozpracování byla ostatně v roce 1997 udělena W. Kohnovi Nobelova cena. Její implementace připomíná starší vlnovou metodu zvanou **random phase approximation (RPA)**. TD DFT je však daleko univerzálnější a využívá všech možností elektronové teorie, jako soustavné vylepšování/ladění funkcionalů. Hlavní výhodou je pochopitelně její rychlost a tím i dostupnost pro poměrně velké molekuly. Byla implementována pro výpočet absorpčních spekter stejně tak jako pro elektronový (ultrafialový) cirkulární dichroismus (ECD, UVCD). Jak bylo řečeno, že intenzita spekter je pro absorpční spektrum rovna dipólové síle přechodu, $D_{ij} = |\langle i|\mathbf{p}|j\rangle|^2 = \langle i|\mathbf{p}|j\rangle \cdot \langle j|\mathbf{p}|i\rangle$, a pro cirkulární dichroismus rotační síle přechodu $i \rightarrow j$, $R_{ij} = \text{Im} \langle i|\mathbf{p}|j\rangle \cdot \langle j|\mathbf{m}|i\rangle$, které v tomto případě můžeme rovnou počítat z elektronových vlnových funkcí.

Modelování elektronových přechodů je důležité v mnoha oblastech, mimo standardních biomolekulárních aplikací např. pro porozumění atmosférickým reakcím (ozone hole), pro astronomické sledování molekul v mezihvězdném prostoru, pro popis, fotochemických (fotosyntéza) a fotoluminiscenčních jevů apod.

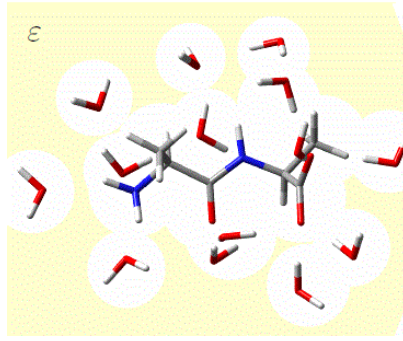
E XVI. Modelování rozpouštědla

Při výpočtech máme vždy možnost zahrnout rozpouštědlo *explicitně*, tj. obalit zkoumanou molekulu např. dostatečným množstvím molekul vody. To lze v praxi dělat při *ab initio* výpočtech jen omezeně. Vlastně velká většina *ab initio* výpočtů vliv okolí dříve ignorovala. Skutečně, pro mnoho vlastností molekul je vliv okolí málo podstatný. Pro spolehlivé výsledky je ovšem nutné vliv rozpouštědla do výpočtu zahrnout nebo alespoň odhadnout, jakou nepřesnost by mohlo způsobit.

Za kompromisní variantu můžeme považovat *implicitní* modely, kdy se zpravidla rozpouštědlo aproximuje *kontinuem*, např. dielektrikem (izolantem). Za první takový model, dodnes používaný, můžeme považovat dipólovou aproximaci (L. Onsager, 1936) kdy molekulu nahradíme bodovým dipólem a umístíme ji do kulové dutiny v dielektriku charakterizovaném hodnotou dielektrické konstanty (ϵ). Tato jednoduchost umožňuje model implementovat analyticky pro výpočet mnoha molekulových vlastností. Pro větší nebo složitější molekuly je však jeho použití zcela nesmyslné.

Dokonalejší přístupy modelují více realisticky tvar kavity ve které se molekula nachází podle molekulárního povrchu, i vzájemné působení elektrostatických polí molekuly a dielektrika. Mluvíme v takovém případě o **self-consistent reaction field**, tj. molekula na povrchu nebo uvnitř dielektrika indukuje náboje, které zpětně působí na rozložení jader a elektronů v molekule, až se při řešení SR dosáhne konsistence, konvergence. Zajímavý je tzv. COSMO model, který okrajové podmínky pro řešení elektrostatických (Maxwellových) rovnic neodvozuje z dielektrika, ale z vlastností dokonalého vodiče. To přináší mnohé výpočetní výhody a dielektrickou konstantu je možné zahrnout dodatečně. Obecně se tyto metody také nazývají **polarizable continuum models (PCM)**. Povrch dutiny se zpravidla popisuje konečným počtem elementárních plošek, které nesou parciální náboj.

Tyto modely jsou užitečné při modelování konformačních rovnováh, rozpouštěcích tepel i spektrálních vlastností. Zpravidla však nejsou schopné popsat vliv *silných* interakcí mezi molekulou a rozpouštědlem, především *vodíkových vazeb*. V takovém případě se doporučuje kombinovat implicitní a explicitní přístup, tj. uzavřít do dielektrické dutiny klastr, komplex, složený z molekul rozpouštědla i studované molekuly.



Kombinovaný přístup, kdy molekula (Ala-Ala) je obklopená molekulami rozpouštědla (vody) a celý komplex uvažován v dielektrickém prostředí.

F. KONTROLNÍ OTÁZKY

- 1) Napište a vyřešte Newtonovu pohybovou rovnici pro jednodimenzionální harmonický oscilátor.
- 2) Navrhněte výraz pro energii vody, použitelný pro molekulovou dynamiku. (Ve vzorcích vysvětlíte symboly).
- 3) Čím se liší metoda Monte Carlo od molekulové dynamiky a co mají společného?
- 4) Čím se liší molekulová dynamika od molekulové mechaniky?
- 5) Jaká jsou omezení molekulové dynamiky ve srovnání s kvantovou mechanikou? V čem jsou přednosti MD?
- 6) Napište a vyřešte Schrödingerovu rovnici pro volnou částici v jednodimenzionální jámě.
- 7) Napište a vyřešte Schrödingerovu rovnici pro harmonický oscilátor a naznačte řešení.
- 8) Napište Slaterův determinant (D) pro dva elektrony ve dvou orbitalech φ_1 a φ_2 .
- 9) Co je Born-Oppenheimerova aproximace?
- 10) Co je spin elektronu?
- 11) Napište Schrödingerovu rovnici pro molekulu vodíku, vysvětlíte symboly.
- 12) Co zanedbávají Hartree-Fockovy rovnice ve srovnání se Schrödingerovou rovnicí?
- 13) Proč je řešení HF rovnic obtížné?
- 14) Kompletní MP2 výpočet je delší nebo kratší než HF výpočet? Jak závisí doba výpočtu na počtu atomových orbitalů?
- 15) Co je to konfigurační interakce?
- 16) Čeho se týká Hellmannův-Feynmanův teorém?
- 17) V Hamiltoniánu molekuly vystupují jen výrazy s elektronovou hustotou a jejím gradientem. Jedná se v takovém případě o metodu LDA?
- 18) Co říká Kohn-Hohenbergův teorém?
- 19) Jaký je rozdíl mezi Kohn-Shamovými a Hartree-Fockovými rovnicemi? Které vedou blíže k Schrödingerově rovnici?
- 20) Srovnajte obecnou kvalitu výpočtů metodami HF, MP2, MP4, Becke3LYP, LDA, BPW91.
- 21) Srovnajte obecnou kvalitu bází pro *ab initio* výpočty: 3-21G, 6-31G, 4-31G, 6-31G**, 6-31G*.
- 22) Jak je definován u molekuly elektrický a magnetický dipólový moment?

- 23) Co je multipólový rozvoj, v jakých případech má smysl?
- 24) Co je elektrická polarizovatelnost a jak ji spočteme ze znalosti vlnové funkce?
- 25) Co je tenzor chemického stínění (NMR) a jak ho spočteme ze znalosti vlnové funkce?
- 26) Jaké síly působí na jádra v molekule kterou vložíme do magnetického pole? Odhadněte jejich relativní velikost.
- 27) Čím je způsobeno štěpení čar ve spektrech NMR?
- 28) Napište vibrační Hamiltonián molekuly v harmonické aproximaci.
- 29) Co jsou souřadnice normálních vibrací (módů)?
- 30) Čím je daná intenzita absorpce v IČ spektru? Bude intenzivnější valenční vibrace C-H nebo C=O ?
- 31) Napište v bodech postup výpočtu IČ spektra např. etanolu.
- 32) Jaké jsou teoretické a praktické přednosti IČ spektroskopie ve srovnání s Ramanovou spektroskopií?
- 33) Jaké jsou přednosti VCD spektroskopie ve srovnání s IČ spektroskopií?
- 34) Co a jakým způsobem byste mohli zjistit z VCD spektra látky, jejíž chemickou strukturu už znáte?
- 35) Co je atomový polární tenzor a atomový axiální tenzor? Jak se spočte?
- 36) Jaký je princip ROA spektroskopie, co má společné IČ a ROA spektrum stejné molekuly?

Apendix: Základy vektorového počtu

Ve fyzice a fyzikální chemii (a v těchto skriptech) se často používají některé konvence a triky při nakládání s vektory. Vektorem rozumíme veličinu, která má směr, obecněji je to tabulka tří čísel (ještě obecněji tabulka N čísel),

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}.$$

v_x, v_y, v_z jsou jednotlivé složky vektoru \mathbf{v} . To, že jsme je napsali do tabulky (matice) „ 3×1 “ (počet řádků \times počet sloupců) nám umožňuje při počítání použít maticovou algebru, není to ale pro význam vektoru podstatné, často vidíme i zápis „ 1×3 “ na řádek ($v_x v_y v_z$) apod. V literatuře se někdy dělá nad vektory šipka \vec{v} , pohodlnější je ale tisknout je tlustým písmem.

Důležitá operace je *skalární součin dvou vektorů* \mathbf{u} a \mathbf{v} ,

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{u}^t \mathbf{v} = \sum_{\alpha=1}^3 u_{\alpha} v_{\alpha} = u_{\alpha} v_{\alpha} = u_x v_x + u_y v_y + u_z v_z = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3.$$

Uvedli jsme pět ekvivalentních značení, které je možné potkat: pomocí tečky, matic (\mathbf{u}^t je transponovaná matice, v tomto případě je značení tučným písmem poněkud nadbytečné), znamení sumy, Einsteinovu sčítací konvenci (index, který se v produktu vyskytne právě dvakrát se vysčítá přes všechny hodnoty) a explicitní vyjádření (koordináty můžeme vypsát nebo očíslovat). Skalární součin tedy již není vektor, je to číslo, skalár. Pochopitelně také platí $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{u}$. Také říkáme, že pomocí tečky provádíme *kontrakci indexu* (v tomto případě α), a výsledek je o dimenzi menší, tj. z vektoru je skalár.

Velikost, délka vektoru $r = |\mathbf{r}|$ je pak $r = \sqrt{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}$ a kvadrát $r^2 = r_x^2 + r_y^2 + r_z^2$ můžeme psát i jako \mathbf{r}^2 .

Vektorový součin vektorů je zase vektor, konvenčně ho značíme pomocí “ \times ”:

$$\mathbf{w} = \mathbf{u} \times \mathbf{v}$$

Jeho složky jsou $w_x = u_y v_z - u_z v_y$, $w_y = u_z v_x - u_x v_z$ a $w_z = u_x v_y - u_y v_x$. Všimněme si, že $\mathbf{u} \times \mathbf{v} = -\mathbf{v} \times \mathbf{u}$. Také můžeme napsat $w_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} u_{\beta} v_{\gamma}$. Zde jsme opět použili Einsteinovu sčítací konvenci a *Levi-Civitův antisymetrický tenzor* ε_{ijk} . ε_{ijk} je 1 pro sudé a -1 pro liché permutace

indexů ijk , a 0 pro případ, že se alespoň dva indexy rovnají. Například $\varepsilon_{123} = 1$, $\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = -1$, $\varepsilon_{133} = \varepsilon_{111} = 0$.

Často se vyskytne vektorový součin násobený vektorem, což musí být zase vektor; při úpravě výrazů se pak může hodit identita

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} - \mathbf{c} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b},$$

která se dá zapamatovat jako “bac - cab” nebo “první v závorce krát skalárně ostatní dva minus druhý v závorce krát skalárně ostatní dva”.

Další výraz, který můžeme často potkat např. při popisu elektromagnetických vlastností molekul je složený produkt $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}$. Vidíme, že výsledkem musí být číslo, neboť vektor $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ skalárně násobíme vektorem \mathbf{c} . Při úpravách výrazů můžeme použít pravidlo “křížek a tečka zůstanou na místě a vektory cyklicky permutujeme“. Tedy

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} \times \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c} \times \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}, \text{ apod.}$$

Obecně může dva vektory \mathbf{u} a \mathbf{v} spojovat lineární vztah, ve složkách $u_\alpha = a_{\alpha\beta} v_\beta$. Soubor devíti koeficientů $\{a_{\alpha\beta}\}$ můžeme nazývat maticí “3×3” nebo také *tenzorem druhého řádu*, neboť má dva indexy. Někdy můžeme vidět značení s dvoušipkou analogické vektorům, \vec{a} , praktičtější je zase takové objekty tisknout tučně, \mathbf{a} . Analogicky jako pro vektory můžeme onu lineární závislost i maticově, $u = av$ nebo $\mathbf{u} = \mathbf{a}\mathbf{v}$, a nebo pomoci “skalární” tečky, $\mathbf{u} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{v}$.

Zde vidíme menší nedůslednost, neboť výraz $\mathbf{a}\mathbf{v}$ můžeme pochopit jako násobení matic, ale také jako tenzor druhého řádu \mathbf{a} stojícího vedle vektoru \mathbf{v} . V druhém případě by byl výsledek tenzor třetího řádu s 27 složkami, tj. $(\mathbf{a}\mathbf{v})_{\alpha\beta\gamma} = a_{\alpha\beta} v_\gamma$. Podobně může být produkt dvou vektorů $\mathbf{a}\mathbf{b}$ *vektorová diáda*, tj. tenzor druhého řádu, $(\mathbf{a}\mathbf{b})_{\alpha\beta} = a_\alpha b_\beta$, a nebo tím můžeme myslet násobení matic, tedy $\mathbf{a}\mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, skalární součin. Ve druhém případě by bylo jasnější napsat $\mathbf{a}'\mathbf{b}$, ale to se u všech textů nedá zaručit. V praxi ovšem při konzistentním značení na podobné nejasnosti nenarazíme, uvádíme je zde spíše pro pobavení a procvičení vektorové symboliky.

Konečně je užitečné znát vektorové *diferenciální operátory*. Jejich názvy často pocházejí z 19. století a mechaniky kontinua. *Gradient* něčeho závislého na souřadnicích \mathbf{r} přidává dimenzi navíc, např. gradient skaláru, skalárního potenciálu, $\varphi(\mathbf{r})$ je vektor \mathbf{G} :

$$\mathbf{G} = \text{grad } \varphi = \nabla \varphi, \text{ tj. } G_\alpha = \frac{\partial \varphi}{\partial r_\alpha}.$$

Laplaceův operátor je formálně skalární součin dvou gradientů, a je to tedy operátor skalární,

$$\text{grad.grad } \varphi = \nabla \cdot \nabla \varphi = \Delta \varphi = \sum_{\alpha} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_{\alpha}^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_x \partial r_x} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_z^2}.$$

Operátor *divergence* je také skalár, tj. skalární součin gradientu a vektoru

$$\text{div } \mathbf{a} = \nabla \cdot \mathbf{a} = \sum_{\alpha} \frac{\partial a_{\alpha}}{\partial r_{\alpha}} = \frac{\partial a_{\alpha}}{\partial r_{\alpha}} = \frac{\partial a_x}{\partial r_x} + \frac{\partial a_y}{\partial r_y} + \frac{\partial a_z}{\partial r_z}.$$

Všimněme si, že $\nabla \mathbf{a}$ (bez tečky) by znamenalo něco úplně jiného, gradient vektoru, tj. tenzor druhého řádu.

Operátor *rotace* je vektorový součin gradientu a vektoru, výsledek je tedy vektor

$$\text{rot } \mathbf{a} = \nabla \times \mathbf{a}$$

se složkami $(\nabla \times \mathbf{a})_x = \frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z}$, $(\nabla \times \mathbf{a})_y = \frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x}$ a $(\nabla \times \mathbf{a})_z = \frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y}$, neboli

$$(\nabla \times \mathbf{a})_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial a_{\gamma}}{\partial r_{\beta}}.$$

V operacích s diferenciálními operátory můžeme použít vektorové symboliky, ale současně musíme mít na paměti, že působí na funkce směrem doprava. Typickým příkladem je výraz $\nabla \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ který bychom pomocí pravidla „bac-cab“ napsali jako $\mathbf{b} \nabla \cdot \mathbf{c} - \mathbf{c} \nabla \cdot \mathbf{b}$, což vystihuje transformaci vektorů. Ovšem gradient navíc diferenciálně působí na vektory \mathbf{b} i \mathbf{c} , a abychom uskutečnili i jeho diferenciální působení, musíme výsledek napsat jako $\nabla \cdot \mathbf{c} \mathbf{b} - \nabla \cdot \mathbf{b} \mathbf{c}$.

Někdy můžeme výše uvedenou symboliku použít i pro komplikovanější výrazy, např. sumu $\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} T_{\alpha\beta\gamma} a_{\alpha} b_{\beta} c_{\gamma}$ můžeme psát jako $\mathbf{T} \cdots \mathbf{abc}$, tj. tenzor třetího řádu \mathbf{T} si představíme jako vektor s třemi šipkami, a každou kontrakci s vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} , tj. sumaci přes index, vyznačíme tečkou. To už je ale poněkud neobvyklé, a běžně tomu ani odborná veřejnost nemusí rozumět. V každé případě je dobrým zvykem v odborných textech použitou symboliky dobře vysvětlit.

Příklad: Ukažte, že $\nabla \mathbf{r} = \mathbf{1}$, kde $\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ je jednotkový tenzor, že $\nabla \cdot \mathbf{r} = 3$ a že

$\nabla \times \mathbf{r} = \mathbf{0}$, kde $\mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Mimochodem, jednotkový tenzor má složky $\delta_{\alpha\beta}$, tj. tzv. *Kroneckerovo*

delta ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ pro $\alpha = \beta$, jinak $\delta_{\alpha\beta} = 0$).

Příklad: Konstatní magnetické pole popíšeme vektorem magnetické indukce \mathbf{B}_0 . Ukažte, že odpovídající vektorový potenciál je $\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B}_0$ (vzpomeňme si, že $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$).

G. LITERATURA

Barron, L. D. *Molecular light scattering and optical activity*, Cambridge University Press Cambridge, **1982**.

Formánek, J. *Úvod do kvantové teorie*, Academia Praha, **1983**.

Horák, Z.; Krupka, F. *Fyzika*, SNTL Praha, **1981**.

Kvasnica, J. *Teorie elektromagnetického pole*, Academia Praha, **1985**.

Landau, L. D.; Lifšic, J. M. *Úvod do teoretické fyziky 2 (Kvantová mechanika)*, Alfa Bratislava, **1982**.

Moore, W. J. *Fyzikální chemie*, SNTL Praha, **1976**.

Papoušek D.; Aliev, M.R. *Molecular vibrational rotational spectra*, Academia Prague, **1982**.

Parr, R. G.; Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press Oxford, **1989**.

Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *Int. Quantum Chem. J.: Quantum Chem. Symp.* 13,225, **1979**.

Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern density functional theory*, Elsevier Amsterdam, **1995**.

Schleyer, P., v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T. ; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer H. F. III.;

Schreiner, P. R. (Eds) *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1998**.

Stephens, P. J. *J. Phys. Chem.* 91, 1712, **1987**.

Zahradník, R.; Polák, R. *Kvantová chemie : základy teorie a aplikace*, SNTL Praha 1985.

Samozřejmě, většinu probírané látky lze najít v mnoha podobách při zadání klíčových slov také na **Internetu**.