

Odpovídající ortonormální vlastní vektory \vec{b}_1 , \vec{b}_2 (33) můžeme vybrat takto

$$\vec{b}_1 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (58)$$

Potom stav, kterému v nulté aproximaci přísluší vlnová funkce

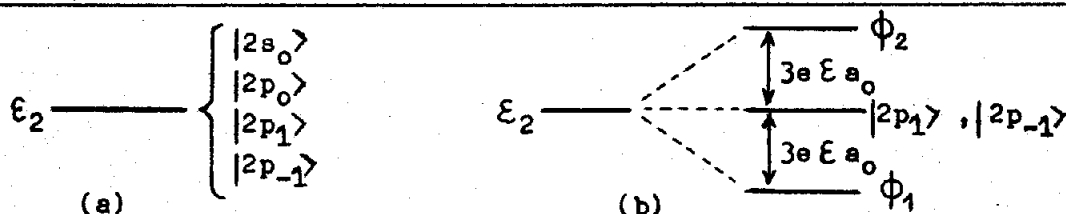
$$\phi_1 = 2^{-1/2} (|2s_0\rangle + |2p_0\rangle) \quad (59a)$$

bude mít v aproximaci 1.řádu posunutou energii o $-3e\xi a_0$ a stav s vlnovou funkcí

$$\phi_2 = 2^{-1/2} (|2s_0\rangle - |2p_0\rangle) \quad (59b)$$

bude mít energii posunutou o $+3e\xi a_0$.

Degenerace hladiny ε_2 se tedy sejme jen částečně, zůstane ještě nezměněný dvojnásobně degenerovaný stav (obr.45).



Obr.45

Vliv homogenního elektrického pole na vodíkovou hladinu ε_2 :
(a) bez pole, (b) v poli ξ .

Rozštěpení hladiny ε_2 se projeví v optickém spektru tak, že místo jediné čáry, odpovídající přechodu z hladiny ε_2 na ε_1 , se objeví 3 čáry, které přísluší přechodům z třech hladin v obr.45b na hladinu ε_1 .

Rozštěpení spektrálních čar vlivem elektrického pole se nazývá Starkův jev. Za povšimnutí ještě stojí, že zatímco pro nedegenerovaný stav 1s neexistoval Starkův jev úměrný ξ (korekce 1.řádu byly nulové), pro degenerované hladiny se objeví.

2. Variační metoda

Variační metoda, kterou si nyní popíšeme, má široké použití zejména v kvantové teorii atomů a molekul. Není to metoda poruchová, takže nevyžaduje dělení hamiltoniánu na \mathcal{H}_0 a malou dodatečnou energii \mathcal{W} ; zato však, jak uvidíme, její úspěšné a efektivní využití vyžaduje trochu fyzikální intuice a zkušenosti při odhadu vlnové funkce, která má být řešením studované stacionární Schrödingerovy rovnice. Nejčastěji se užívá pro nalezení přibližné energie a vlnové funkce základního stavu soustavy, je však možné ji snadno rozšířit i na excitované stavy.

2.1) Princip metody

Mějme libovolnou, kvadraticky integrovatelnou funkci ϕ , závislou na těchže souřadnicích jako sledovaná soustava. Předpokládejme pouze, že je normalizovaná, takže platí

$$\langle \phi | \phi \rangle \equiv \int \phi^* \phi \, d\tau = 1 \quad (60)$$

Poznámka:

Pro procvičení i přehlednost zápisu, budeme v dalším používat i Diracovu symboliku; v ní by $|\phi\rangle$ byl libovolný stavový vektor z prostoru stavových vektorů studované soustavy. Alternativně budeme používat pojmy vlnová funkce a stavový vektor. Abychom ještě více zjednodušili zápis, nebudeme explicitně uvádět index, který by vyjadřoval případnou degeneraci. Energiové spektrum soustavy budeme předpokládat diskretní.

Rozvíňme ϕ podle ortonormálního souboru vlastních funkcí (vektorů) hamiltoniánu soustavy :

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k \quad \text{nebo} \quad |\phi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle \quad (61)$$

kde ψ_k ($|k\rangle$) vyhovuje Schrödingerově rovnici

$$\mathcal{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad \text{nebo} \quad \mathcal{H} |k\rangle = E_k |k\rangle \quad (62)$$

$$\langle \psi_k | \psi_m \rangle = \delta_{km} \quad \text{nebo} \quad \langle k | m \rangle = \delta_{km} \quad (63)$$

Z normalizační podmínky (60) a relací (63) plyne

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{k,m} c_k^* c_m \langle k | m \rangle = \sum_{k,m} c_k^* c_m \delta_{km} = 1$$

takže

$$\sum_k |c_k|^2 = 1 \quad (64)$$

Vypočtíme nyní kvantověmechanickou střední hodnotu \mathcal{H} ve stavu ϕ (srov. (IV.113))

$$\begin{aligned} \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle &\equiv \int \phi^* \mathcal{H} \phi \, d\tau = \sum_{k,m} c_k^* c_m \underbrace{\langle k | \mathcal{H} | m \rangle}_{= E_m \delta_{km}} = \\ &= \sum_{k,m} c_k^* c_m E_m \underbrace{\langle k | m \rangle}_{= \delta_{km}} = \sum_k |c_k|^2 E_k \end{aligned} \quad (65)$$

Pravá strana (65) se evidentně zmenší, jestliže za všechna E_k dosadíme energii základního stavu E_0 . Potom platí

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 = E_0$$

Rovnost nastane pouze pro případ $c_0=1$, $c_2=c_3=\dots=0$, což podle (61) značí, že $\phi \equiv \psi_0$.

Souhrnně:

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \geq E_0 \quad \text{a} \quad \langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (66)$$

a znaménko rovnosti platí pouze v případě $\phi = \psi_0$ ($|\phi\rangle = |0\rangle$).

Získaný výsledek (66) ukazuje, že úloha nalézt energii a vlnovou funkci základního stavu soustavy je ekvivalentní úloze najít absolutní minimum funkcionálu

$$E[\phi] = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$$

s doplňující podmínkou

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (67)$$

Přibližné určení energie E_0 a odpovídající vlnové funkce ψ_0 se provede tak, že se zvolí "zkusmá funkce", která vedle souřadnic soustavy obsahuje určitý počet parametrů - řekněme $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$.

Vypočteme-li s touto funkcí funkcionál (67), bude také výsledek záviset na těchto parametrech (přes proměnné se integruje), tj.

$$E(\lambda_1, \dots, \lambda_m) = \int \phi^*(\vec{\xi}; \lambda_1, \dots, \lambda_m) \mathcal{H} \phi(\vec{\xi}; \lambda_1, \dots, \lambda_m) d\vec{\xi} \quad (68)$$

kde jsme symbolem $\vec{\xi}$ označili soubor souřadnic systému.

Minimum funkcionálu $E(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ pak dostaneme řešením soustavy

m rovnic, které získáme napsáním standardních podmínek pro extrém funkce:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda_m} = 0 \quad (69)$$

Uvedený postup se nazývá přímá variační metoda nebo Ritzova metoda. Při volbě zkusmé funkce se vychází z kvalitativní analýzy problému, při níž významnou roli hrají i poznatky o symetrii soustavy. Zdařile zvolená zkusmá funkce dá často velmi dobré výsledky i s jedním nebo několika málo parametry. Nahrazovat nedostatečné fyzikální znalosti, zkušenost a intuici zaváděním velkého počtu parametrů není dobré; jasně si to asi uvědomí každý, kdo alespoň trochu poznal, jaká úskalí a problémy přináší konkrétní numerické řešení minimalizačních úloh s mnoha proměnnými na počítači.

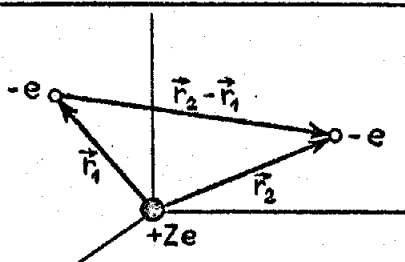
2.2) Příklad: základní stav atomu He a iontů podobných He

Hamiltonián pro 2 elektrony v poli jádra s nábojem $+Ze$, umístěným v počátku souřadnic, je (viz(VI.9))

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (70)$$

V hamiltoniánu (70) má $\nabla_1^2 \equiv \Delta_1$ obvyklý význam

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (i=1,2)$$



obr.46

Dva elektrony v poli jádra s nábojem $+Ze$. Jádro se předpokládá pevné v počátku souřadnic.

$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ pro $i=1,2$

Zkusnou funkci zvolíme ve tvaru

$$\phi(r_1, r_2) = \frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3} \exp \left[-Z^* \frac{r_1 + r_2}{a_0} \right] \quad (71)$$

Pro $Z^* = Z$ je to součin dvou funkcí $\psi_{100}(\vec{r}_i)$ ($i=1,2$) pro elektron v poli jádra s náboje $+Ze$ (srov. (IX.47)+(IX.58)); jestliže by v hamiltoniánu (70) nebyl poslední, elektron-elektronový, interakční člen, byla by to přesná vlnová funkce základního stavu. Náhrada Z (pro He je $Z=2$) parametrem Z^* vychází z představy, že žádný z elektronů "nepociťuje" celý náboj jádra $+Ze$, ale jakýsi efektivní náboj $+Z^*e$, protože elektrostatické pole jádra je vždy částečně odstíněno druhým z elektronů. Velikost Z^* se tak stává parametrem, který určíme z variační metody.

Střední hodnota $\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$ se rozpadá na tři členy: kinetickou energii elektronů E_k , potenciální energii elektronů v poli jádra s nábojem $+Ze$, kterou označíme E_c a konečně interakční energii E_1 mezi elektrony. Celkem jednoduchý výpočet dá (viz např. [5, vol. II])

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{Z^{*2} e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72a)$$

$$E_c = -\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = -\frac{2ZZ^* e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72b)$$

$$E_1 = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \frac{Z^{*2} e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72c)$$

Celková energie $E = E_k + E_c + E_1$ je tedy (srov. (68))

$$E(Z^*) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \left(Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right) \quad (73)$$

Z podmínky pro minimum $\frac{dE}{dZ^*} = 0$ dostaneme

$$Z_o^* = Z - \frac{5}{16}, \quad (74)$$

takže energie základního stavu soustavy je

$$E_o = E(Z_o^*) = - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} \quad (75)$$

Z výrazu (74) je vidět, že efektivní náboj jádra je pro každý z elektronů skutečně menší než $+Ze$.

Odečteme-li hodnotu (75) od energie $Z^2 e^2 / 8\pi\epsilon_o a_o$ (určuje energii jediného elektronu v poli jádra s nábojem $+Ze$; viz (IX.58)), dostaneme ionizační energii

$$I_{var} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o a_o} \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right) \quad (76)$$

Poznamenejme ještě, že energie základního stavu počítaná v 1. aproximaci poruchového počtu s tím, že za poruchu považujeme elektron-elektronovou interakci (poslední člen) v (70) dá (viz např. [2]) energii (73) v níž je $Z^* = Z$. Ionizační energie pak je

$$I_{por} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_o a_o} \left(Z - \frac{5}{4} \right) \quad (77)$$

Porovnání hodnot (76), (77) s experimentálně zjištěnými hodnotami je pro He a několik iontů v tab.7.

Tabulka 7 Porovnání vypočtených ionizačních energií s hodnotami zjištěnými experimentálně (energie je uváděna v jednotkách $e^2/4\pi\epsilon_o a_o$)			
	I_{por}	I_{var}	I_{exp}
He	0,750	0,848	0,903
Li ⁺	2,625	2,723	2,780
Be ⁺⁺	5,500	5,598	5,656
B ⁺⁺⁺	9,375	9,473	9,532
C ⁴⁺	14,250	14,348	14,41

Z tabulky je vidět, že jednoduchá variační metoda dává uspokojivou shodu s experimentem, mnohem lepší než poruchová metoda (což je pochopitelné, neboť elektron-elektronový člen není malý).

2.3) Lineární kombinace funkcí jako zkusmá funkce

Často se zkusmá funkce volí ve tvaru lineární kombinace

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_p f_p \quad (78)$$

kde f_1, f_2, \dots, f_p jsou známé funkce a koeficienty c_1, c_2, \dots, c_p představují parametry, které se mají variační metodou určit. Takováto volba zkusmé funkce je velice častá v teorii chemické vazby v molekulách. Molekulový orbital ϕ (jednoelektronová vlnová funkce pro elektron v molekule) se hledá jako superpozice vhodně vybraných atomových orbitalů f_1, \dots, f_p ; metoda je známa pod zkratkou LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Při užití ϕ ve tvaru (78) se zpravidla nevyžaduje ani normalizace funkcí f_1, \dots, f_p , ani jejich vzájemná ortogonalita (obecně tedy může být $\langle f_i | f_j \rangle \neq 0$ pro všechna $i, j=1, \dots, p$). Z normalizační podmínky (60) pro funkci ϕ získáme pro koeficienty c_1, \dots, c_p podmínku (na rozdíl od (64), kde ovšem ψ_k byly vlastní funkce \mathcal{H} !)

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j = 1 \quad (79)$$

kde

$$S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau \quad (80)$$

Funkcionál (68) po dosazení z (78) je

$$E(c_1, \dots, c_p) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j \quad (81)$$

kde

$$H_{ij} = \langle f_i | \mathcal{H} | f_j \rangle = \int f_i^* \mathcal{H} f_j d\tau \quad (82)$$

Úkolem opět je, určit minimum (81) při současném splnění podmínky (79). Provést se to dá tzv. metodou Lagrangeových multiplikátorů [11,13,14]. Podle ní se podmínka (79), vynásobená zatím neurčeným koeficientem ε (Lagrangeovým multiplikátorem), přičte k funkcionálu (81) a hledá se pak minimum tohoto nového funkcionálu, již bez dalších omezujících podmínek. Mějme tedy funkcionál

$$W(c_1, \dots, c_p) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p [H_{ij} - \varepsilon S_{ij}] c_i^* c_j \quad (83)$$

Z podmínek pro extrém

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0, \dots, \frac{\partial W}{\partial c_p} = 0$$

dostaneme soustavu p homogenních algebraických rovnic pro c_1, \dots, c_p :

$$\sum_{j=1}^p (H_{1j} - \varepsilon S_{1j}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,p) \quad (84)$$

Aby tato soustava měla netriviální (tj. jiné než $c_1=c_2=\dots=c_p=0$) řešení, musí být determinant soustavy roven nule, tj. musí platit

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1p} - \varepsilon S_{1p} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2p} - \varepsilon S_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{p1} - \varepsilon S_{p1} & H_{p2} - \varepsilon S_{p2} & \dots & H_{pp} - \varepsilon S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (85)$$

Rozvedeme-li determinant, bude (85) algebraickou rovnicí stupně p v proměnné ε . Ke každému z p kořenů

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p \quad \text{potom stanovíme řešení}$$

$$c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \dots, c_p^{(1)} \quad (i = 1, 2, \dots, p),$$

která nejsou identicky rovna nule.

Ujasněme si ještě fyzikální význam veličin ε . Vynásobením rovnic (84) c_i^* a sečtením přes $i=1,2,\dots,p$ obdržíme

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j - \varepsilon \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j = 0 \quad (86)$$

První člen je podle (81) roven $E(c_1, \dots, c_p)$, ve druhém je dvojná suma podle (79) rovna 1, takže

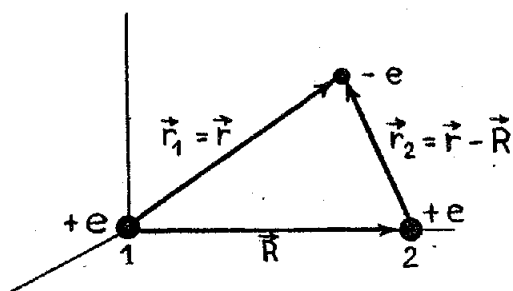
$$\varepsilon = E(c_1, \dots, c_p).$$

Při uspořádání $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_p$ je ε_1 energie základního stavu E_0 s vlnovou funkcí $\phi_0 = c_1^{(1)} f_1 + \dots + c_p^{(1)} f_p$. Veličiny $\varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$ s příslušnými funkcemi $\phi_{1-1} = c_1^{(1)} f_1 + \dots + c_p^{(1)} f_p$ odpovídají energiím a vlnovým funkcím excitovaných stavů. Pro ně však bývá získané přiblížení zpravidla horší než pro základní stav.

2.4) Molekulární iont H_2^+

2.4.1) Řešení

Iont H_2^+ je nejjednodušším systémem s chemickou vazbou. Tvořen je elektronem vázaným ke dvěma protonům (obr.47). Výsledný náboj soustavy je $+e$ a podle klasické elektrodynamiky nemá takový systém stabilní vázaný stav. Kvantová mechanika nejen objasňuje jeho existenci, ale dává i hodnoty pro disociační energii a rovnovážnou vzdálenost protonů.



Obr.47

Molekulární iont H_2^+ . Elektron v poli dvou nepohyblivých protonů ve vzdálenosti R . Jeden z protonů umístíme do počátku souřadnic. V textu značí $r_1 = |\vec{r}_1| = |\vec{r}|$, $r_2 = |\vec{r}_2| = |\vec{r} - \vec{R}|$.

S označením proměnných podle obr.47 je hamiltonián iontu H_2^+ s nepohyblivými jádry ve vzdálenost R (viz adiabatickou aproximaci, odst.VII.5.1.1)

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (87)$$

kde v ∇^2 vystupují derivace podle \vec{r} (polohový vektor elektronu).

Nachází-li se elektron v blízkosti některého z protonů, pohybuje se v elektrostatickém poli velmi podobném tomu, které je v atomu H. To nás přivádí na myšlenku, vzít za zkusmou funkci (78) pro základní stav H_2^+ lineární kombinaci vodíkových 1s-orbitalů:

$$\phi(\vec{r}) = c_1 \psi_{100}(\vec{r}_1) + c_2 \psi_{100}(\vec{r}_2) = c_1 \psi_{100}(\vec{r}) + c_2 \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (88)$$

kde

$$\psi_{100}(\vec{r}_i) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_i/a_0) \quad (i=1,2) \quad (89)$$

Zde i v dalším proměnnými r_1, r_2 rozlišujeme vzdálenost elektronu od protonu 1, resp. 2. Tyto veličiny však nejsou nezávislé (viz obr.47). V následujících integrálech se provádí integrace přes proměnnou \vec{r} ($d\tau = dx dy dz$).

V soustavě rovnic (84) pro neznámé c_1, c_2 se objeví veličiny

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \\ H_{12} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S - A \\ H_{21} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S - A \\ H_{22} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \end{aligned} \quad (90)$$

Při psaní výrazů (90) jsme využili toho, že $\psi_{100}(\vec{r}_1)$ vyhovuje Schrödingerově rovnici pro atom vodíku s vlastní hodnotou

$$-E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

a zavedli jsme označení

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_2} |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 d\tau \quad (91)$$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau \quad (92)$$

$$S = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau \quad (93)$$

Tyto integrály se zpravidla nazývají: coulombovský (C), rezonanční (A) a překryvový (S).

Z výrazů (90) je vidět, že

$$H_{11} = H_{22} \quad \text{a} \quad H_{12} = H_{21} \quad (94)$$

což je přirozeným důsledkem symetrie H_2^+ vzhledem k rovině kolmé ke spojnici protonů a procházející půlícím bodem R. Z hlediska hamiltoniánu (87) to znamená, že je invariantní k záměně r_1, r_2 , takže musí být invariantní k této záměně i maticové prvky (90). Totéž platí i pro maticové elementy S_{ij} (80), takže

$$S_{11} = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = 1 \quad (95)$$

(neboť funkce ψ_{100} podle (89) jsou normalizované)

a překryvové integrály jsou

$$S_{12} = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = S_{21} = S \quad (96)$$

Dosadíme-li nyní z(90)-(96) do rovnice (85), získáme kvadratickou rovnici pro ϵ , jejíž kořeny jsou

$$\epsilon_B = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{C+A}{1+S} \quad (97)$$

$$\epsilon_A = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{C-A}{1-S} \quad (98)$$

S kořenem ϵ_s mají rovnice (84) řešení $c_1 = c_2 = N_s$, takže stavu s touto energií přísluší vlnová funkce (88)

$$\phi_s = N_s [\psi_{100}(r_1) + \psi_{100}(r_2)] \quad (99)$$

Kořenu ϵ_a přísluší řešení $c_1 = -c_2 = N_a$ a tedy vlnová funkce

$$\phi_a = N_a [\psi_{100}(r_1) - \psi_{100}(r_2)] \quad (100)$$

Normalizační konstanty N_s, N_a získáme z normalizační podmínky ($\psi_i = \psi_{100}(r_i)$)

$$|N_{s,a}|^2 \int (\psi_1 \pm \psi_2)^2 d\tau = |N_{s,a}|^2 \int (\psi_1^2 + \psi_2^2 \pm 2\psi_1\psi_2) d\tau = |N_{s,a}|^2 2(1 \pm S) = 1$$

takže

$$N_s = [2(1+S)]^{-1/2}, \quad N_a = [2(1-S)]^{-1/2} \quad (101)$$

K závěru, že funkce (80) musí být symetrická nebo antisymetrická jsme ovšem mohli dojít bez počítání, pouze na základě symetrie iontu H_2^+ . Jak víme (odst. II.4.3 a postulát 4 v kap. IV), veličiny $|c_1|^2, |c_2|^2$ určují pravděpodobnost, že elektron bude nalezen ve stavu $\psi_{100}(r_1)$, resp. $\psi_{100}(r_2)$. Vzhledem k symetrii systému však jsou tyto pravděpodobnosti stejné, takže musí platit $|c_1|^2 = |c_2|^2$, což lze splnit s $c_1 = c_2$ nebo $c_1 = -c_2$.

2.4.2) Překryvový, coulombovský a rezonanční integrál

Chceme-li získat numerické výsledky, musíme spočítat integrály S, C, A . Poměrně snadno to můžeme provést po transformaci k eliptickým souřadnicím ξ, η, φ podle vztahů

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_1 - r_2)/R, \quad \varphi \quad (102)$$

kde φ označuje azimutální úhel při rotaci kolem osy určené spojnici protonů. Eliptické souřadnice se mění v těchto intervalech

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (103)$$

Infinitesimální objemový element v těchto souřadnicích (obdoba výrazu (VIII.5) pro sférické souřadnice) je [13]

$$d\tau = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (104)$$

Přechodem k těmto souřadnicím se výrazy pro S, C, A redukuje na elementární integrály. Ukažme si výpočet na překryvovém integrálu S :

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_{100}^*(r_1) \psi_{100}(r_2) d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp[-(r_1+r_2)/a_0] d\tau = \\ &= \frac{\rho^3}{8\pi} \int_1^\infty d\xi e^{-\rho\xi} \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\rho^3}{2} \int_1^\infty \xi^2 e^{-\rho\xi} d\xi - \frac{\rho^3}{6} \int_1^\infty e^{-\rho\xi} d\xi = \\ &= (1 + \rho + \rho^2/3) e^{-\rho} \end{aligned} \quad (105)$$

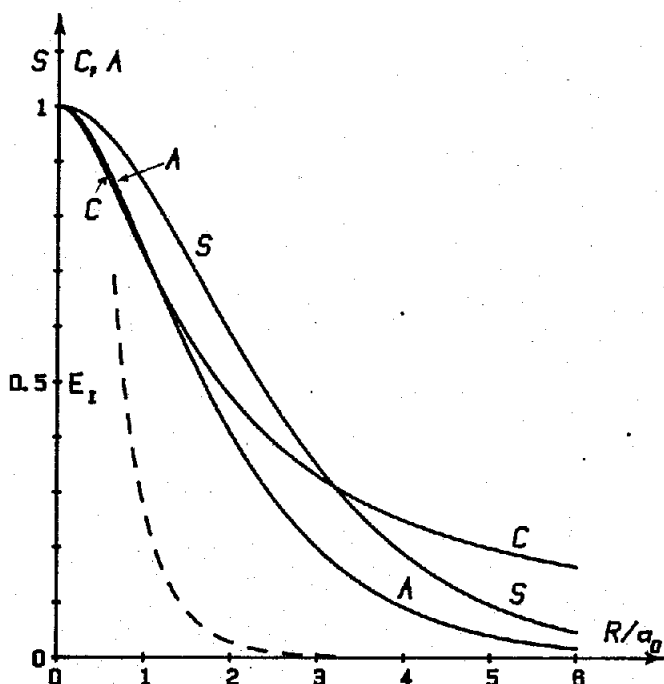
kde $\rho = R/a_0$ je vzdálenost mezi protony měřená v Bohrových poloměrech.

Podobně pro C a A dostaneme bez obtíží výrazy

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho} [1 - (1+\rho)e^{-2\rho}] = \frac{2}{\rho} [1 - (1+\rho)e^{-2\rho}] E_I \quad (106)$$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho} (1+\rho)e^{-\rho} = 2e^{-\rho}(1+\rho) E_I \quad (107)$$

Výrazy (105)-(107) spolu s funkcí $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho a_0} - C$ jsou v obr.48.



Obr.48

Závislost S (překryvový integrál), C (coulombovský integrál) a A (rezonanční integrál) na vzdálenosti protonů ρ měřené v Bohrových poloměrech ($\rho = R/a_0$). Pro $R \rightarrow \infty$ klesají S a A k nule exponenciálně, zatímco C klesá $\sim 1/\rho$. "Stíněná" interakce protonu 1 s atomem H v místě 2 (obr.47) daná výrazem $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 \rho} - C$ klesá rovněž exponenciálně (čára - - - -).

Všimněme si ještě blíže jednotlivých integrálů.

Překryvový integrál S

Jeho velikost závisí na tom, do jaké míry se funkce vystupující v integrandu (80) překrývají; výrazný příspěvek do hodnoty S přináší pouze ty části prostoru, v nichž jsou obě funkce od nuly různé (přesněji: kde obě nabývají nezanedbatelných hodnot; klesají exponenciálně, takže nejsou nikdy rovny přesně nule).

Coulombovský integrál C

vyjadřuje elektrostatickou interakci (až na znaménko) mezi jedním z protonů a elektronem ve stavu ψ_{100} u druhého protonu (tj. atom H ve stavu $1s$). Integrand v (91) můžeme totiž chápat jako interakční energii náboje v elementárním objemu $d\tau$ (tj. $-e|\psi_{100}(r_1)|^2 d\tau$) s nábojem protonu $+e$ ve vzdálenosti r_2 . Integrací přes všechna \vec{r} ($\vec{r}_1 = \vec{r}, \vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}$) pak dostaneme celkovou energii protonu 2 s elektronem v atomu H v místě 1.

Ve vzorci (90) pro H_{11} ($=H_{22}$) je možné chápat C jako veličinu modifikující odpudivou interakční energii $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ mezi protony: je-li elektron ve stavu $\psi_{100}(\vec{r}_1)$, odpovídá mu prostorové rozložení záporného náboje kolem protonu 1, které odstíňuje jeho interakci s protonem 2. Protože ve stavu ψ_{100} je náboj rozložen se sférickou symetrií, musí se soustava proton 1 + záporný náboj v jeho okolí, projevovat ve vzdálenostech $R \gg a_0$ jako dva bodové náboje $+e$, $-e$ v témže místě; to znamená, že musí platit

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \right] = 0 \quad (108)$$

Pro konečná R je stínící efekt záporného náboje pouze částečný, takže musí platit

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C > 0 \quad (109)$$

Závislost výrazu na levé straně (109) na proměnné R je v obr. 48.

Je jasné, že samotný člen H_{11} , resp. H_{22} , nemůže objasnit chemickou vazbu, neboť funkce $H_{11}(R)$ nemá minimum pro konečná R .

Rezonanční integrál A

Skutečnost, že H_{12} ($=H_{21}$) není rovno nule, vyjadřuje možnost "přeskoku" elektronu z okolí jednoho protonu do okolí druhého; jinými slovy: jsou možné přechody mezi stavy $\psi_{100}(r_1)$, $\psi_{100}(r_2)$. Tímto problémem jsme se ostatně již zabývali v kap.V, odst.2 a nebudeme proto výklad opakovat. Zde jen zdůrazníme, že i rezonanční integrál představuje elektrostatickou interakci (nejde o žádný nový typ silového působení), která však nemá tak průhlednou klasickou interpretaci jako v případě integrálu C ; je typickým důsledkem kvantověmechanického pojetí, reprezentovaného zde především principem superpozice. Z obr.48 je zřejmé, že (na rozdíl od C) se uplatňuje na malých vzdálenostech R ; je to pochopitelné, neboť závisí na stupni překrytí vlnových funkcí $\psi_{100}(\vec{r}_1)$, $\psi_{100}(\vec{r}_2)$.

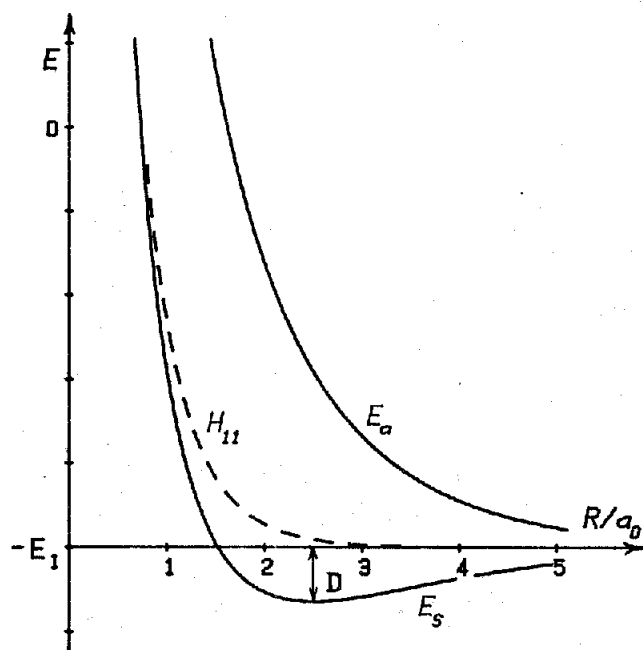
2.4.3) Vazební a antivazební stavy

Celkovou energii iontu H_2^+ , jako funkci vzdálenosti protonů R , získáme dosazením (105)-(107) do (97), (98):

$$E_{s,a} = \left\{ -1 + \frac{2}{\varrho} \left[1 - \frac{1 - (1+\varphi)e^{-2\varphi} \pm (1+\varphi)e^{-\varphi}}{1 \pm (1+\varphi + \varphi^2/3)e^{-\varphi}} \right] \right\} E_I \quad (110)$$

kde horní znaménko platí pro E_s a spodní pro E_a . Závislosti (110) jsou vyneseny v obr.49.

Pro velká R , tj. pro $\varrho \rightarrow \infty$, $E_s = E_a = -E_I$; to je pochopitelný a správný výsledek, protože při zvětšování R zůstane elektron lokalizován u jednoho z protonů s nímž vytvoří atom H.



Obr.49

Závislost energie E molekulárního iontu H_2^+ na vzdálenosti protonů $\varphi = R/a_0$. Vedle energií E_s, E_a podle (110) je zakreslena ještě funkce $H_{11}(\varphi)$ ($=H_{22}(\varphi)$). D je disociační energie. Rovnovážná vzdálenost protonů odpovídá minimu na křivce E_s .

Vlnové funkce ϕ_s, ϕ_a (viz (99), (100)), příslušející ke stavům s energií E_s , resp. E_a , jsou příkladem molekulových orbitalů. Z grafu 49 je vidět, že ve stavu ϕ_s má závislost $E_s = E_s(R)$ minimum v bodě $R_0 \approx 2,5a_0 = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Tato vzdálenost by měla podle našeho výpočtu být rovnovážnou vzdáleností protonů v iontu H_2^+ ; energie soustavy pro toto R_0 je

$$E_{s0} = -1,13 E_I = -15,36 \text{ eV}.$$

Disociační energie, tj. energie potřebná k rozdělení H_2^+ na proton + H, vychází

$$D = -E_I - E_{s0} = 1,76 \text{ eV}.$$

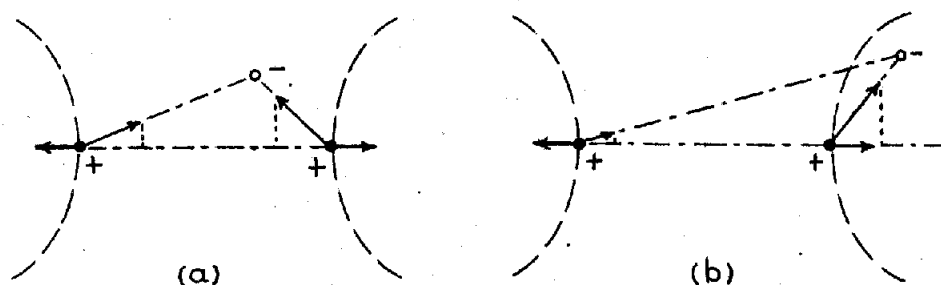
Experimentálně zjištěné hodnoty jsou

$$R_{\text{exp}} = 1,06 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{a} \quad D_{\text{exp}} = 2,791 \text{ eV}.$$

O příčinách rozdílů se ještě zmíníme v závěru odstavce.

Elektron, který je ve stavu ϕ_s , realizuje vazbu mezi protony iontu H_2^+ a ϕ_s se proto nazývá vazební orbital. Naproti tomu ve stavu ϕ_a neexistuje na křivce $E_a = E_a(R)$ minimum, v němž by se mohla realizovat stabilní konfigurace (má-li soustava energii v minimu, je potřeba energii dodat aby se vyvedla ze stavu s touto energií). Proto se ϕ_a nazývá antivazební orbital.

Proč se může prostřednictvím elektronu uskutečnit vazba mezi odpuzujícími se kladnými náboji (zde protony s nábojem $+e$) si můžeme ujasnit na základě jednoduché klasické úvahy, schematicky znázorněné na obr.50. Jak je z obrázku vidět, záporný náboj rozmístěný v určité části prostoru mezi kladnými náboji, může přispívat k vytvoření vazby, zatímco ve zbývající části prostoru má spíše antivazební vliv.



Obr.50

Schematické znázornění skutečnosti, že záporný náboj může přispívat k vazbě mezi kladnými náboji (a) nebo jen modifikovat odpudivou sílu (b); (a) kladné náboje se vzájemně odpuzují, současně však na ně působí přitažlivá síla od záporného náboje, jejíž průmět do směru spojnice kladných nábojů se skládá se zmíněnou odpudivou silou. Při vhodné poloze záporného náboje může být výslednice sil taková, že odpovídá přitažlivé síle mezi kladnými náboji. Nejsilnější vazebný efekt vykazuje záporný náboj na spojnici kladných nábojů.

(b) znázornění polohy záporného náboje, v níž jen modifikuje odpudivou sílu mezi kladnými náboji.

V prostoru lze vyznačit plochy (v obrázku schematicky znázorněny čárkovaně), které oddělují prostor v němž se záporný náboj projevuje vazebně, od prostoru v němž působí antivazebně.

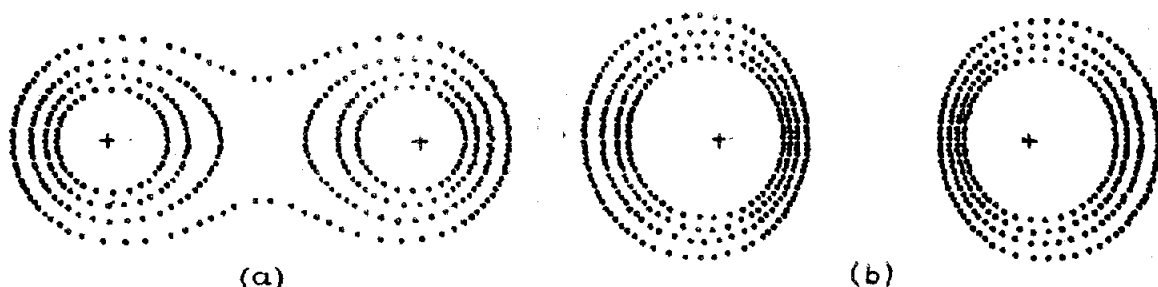
Rozdělení záporného náboje v H_2^+ , určené pravděpodobností výskytu elektronu ve stavu ϕ_s , resp. ϕ_a , jasně ukazuje, proč stav ϕ_s je stavem vazebním a ϕ_a stavem antivazebním (obr. 51,52). Ve stavu ϕ_s je velká pravděpodobnost výskytu elektronu mezi protony, zatímco pro stav ϕ_a je rovina symetrie kolmá na spojnici protonů dokonce plochou, na níž je nulová pravděpodobnost výskytu elektronu.

Je dobré si ještě uvědomit, že získaná přibližná řešení nejsou v pořádku pro $R \rightarrow 0$. Z obr.48 je vidět, že pro $R \rightarrow 0$ jde S k 1 a A, C jdou k $2E_I$. Odečteme-li odpudivou energii protonů rovnou $e^2/4\pi\epsilon_0 R$, dostaneme pro energii elektronu z (97)

$$\lim_{R \rightarrow 0} E_s(R) = -3E_I.$$

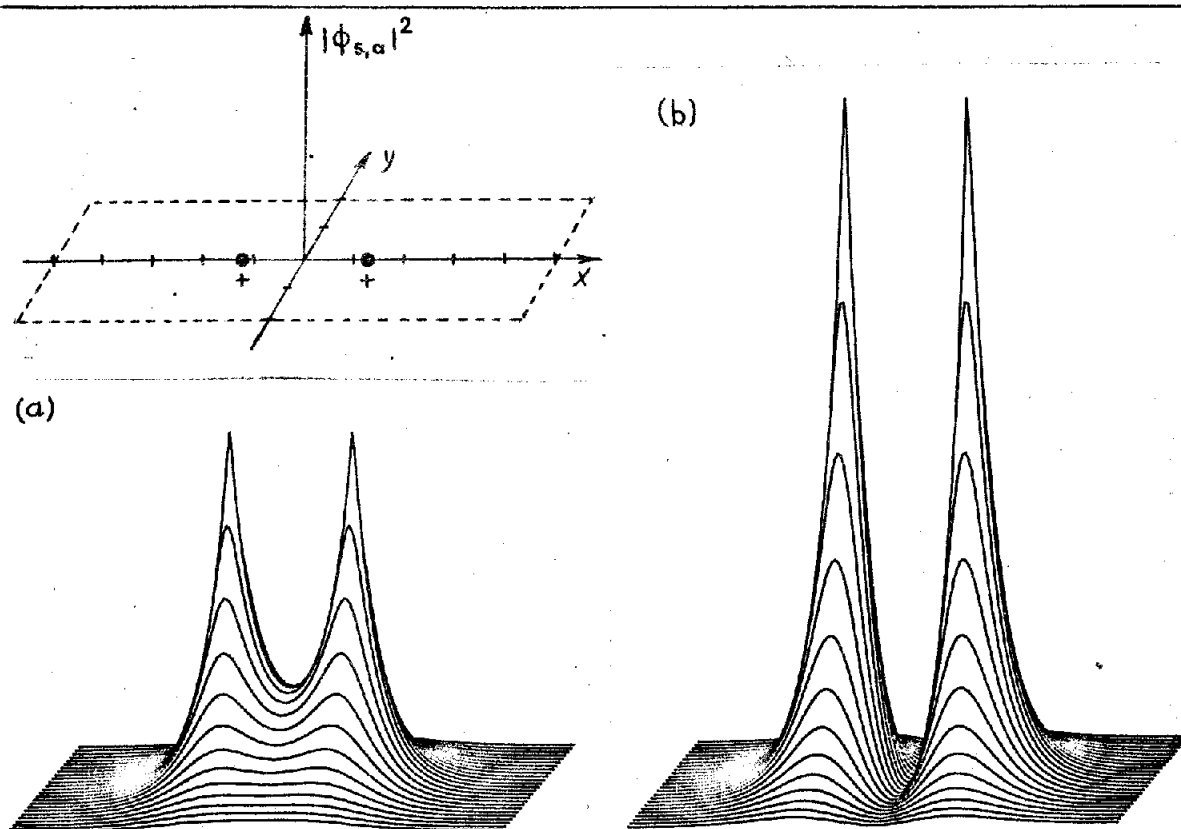
Pro $R \rightarrow 0$ však systém H_2^+ přechází v iont He^+ (přítomnost jednoho nebo dvou neutronů v jádře He nic nemění na naší úvaze) v němž je podle (IX.58) energie elektronu v základním stavu $-4E_I$ a nikoliv $-3E_I$. Navíc, jak snadno ověříte, ani vlnová funkce ϕ_s nepřechází pro $R \rightarrow 0$ ve správnou vlnovou funkci pro elektron v He^+ . Z těchto výsledků je pochopitelné, proč vypočtené hodnoty jsou menší než experimentálně zjištěné: vypočtené křivky $E(R)$ leží nad reálnými závislostmi a mají povlovnější pokles při $R \rightarrow 0$. Jestliže k nim znovu přidáme člen $e^2/4\pi\epsilon_0 R$, bude na reálné závislosti $E(R)$ minimum hlubší, ostřejší a při menší hodnotě R než na vypočtené závislosti.

Závěrem ještě poznamenejme, že problém H_2^+ jde vyřešit exaktně, přejde-li se ve Schrödingerově rovnici s hamiltoniánem (87) k parabolickým souřadnicím. Výsledky, které se z těchto výpočtů získají pro R_0 a D , jsou ve velmi dobré shodě s experimentem.



Obr.51

Plochy $|\phi_{s,a}|^2 = \text{const}$ jsou rotačně symetrické kolem osy určené spojnici protonů. V obrázku jsou řezy 4 těchto ploch (pro $\text{const} = .03, .04, .05, .06$) rovinou obsahující spojnici protonů pro : (a) vazební orbital ϕ_s , (b) antivazební orbital ϕ_a . Poloha protonů je vyznačena +.



Obr.52

Funkce $|\phi_{s,a}|^2$ v libovolné rovině (zde xOy) obsahující oba protony v H_2^+ pro: (a) vazební orbital ϕ_s , (b) antivazební orbital ϕ_a . V levém horním rohu je vyznačena použitá souřadná soustava (1 dílek = a_0).