

Nebojte se kvant

Tomáš Kubař

Technische Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig

Michal Kolář

Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Praha

I. Elektronová struktura molekul	2
A. Vlnová funkce a orbitaly	2
B. Atomové a molekulové orbitaly, hybridizace	4
C. Spin, Pauliho princip a obsazování orbitalů	6
D. Degenerované orbitaly, spinová multiplicita a Hundovo pravidlo	7
E. Experimentální pozorování elektronové struktury	9
II. Hückelova teorie	12
A. Molekulové orbitaly jako kombinace atomových orbitalů	13
B. Molekula butadienu – hamiltonián	14
C. Výpočet orbitálních energií	16
D. Výpočet rozvojových koeficientů	20
E. Obecný postup řešení pomocí Hückelovy metody	25
F. Složitější příklad – molekula pyridinu	29
III. Základy lineární algebry	36
A. Pojmy a operace	36
B. Příklady k procvičení	44
C. Soustava lineárních rovnic	45
D. Homogenní soustava	47

Napsáno v roce 2009 pro účely Chemické olympiády v České republice. Verze 1.0.1.

Při psaní tohoto pamfletu byl využit volně šiřitelný software GNU/Linux, L^AT_EX, Gimp, xmGrace, Octave, Dia a dále REVTeX, VMD a TurboMole.

I. ELEKTRONOVÁ STRUKTURA MOLEKUL

Chemie (řecky „χημεία“, z egyptského „chem“ znamenajícího „země“) je věda, která se zabývá složením, strukturou a vlastnostmi látky a jejími přeměnami v průběhu chemických reakcí. Chemické vlastnosti látek jsou do rozhodující míry určeny elektronovou strukturou molekul, z nichž tyto látky sestávají, a studium této struktury proto hraje v současné chemii zcela prominentní roli. Základem moderního studia elektronové struktury se na počátku 20. století stala kvantová teorie. Následující stránky jsou věnovány některým z jejích závěrů, které mají dalekosáhlé důsledky pro zkoumání chemických vlastností molekul.

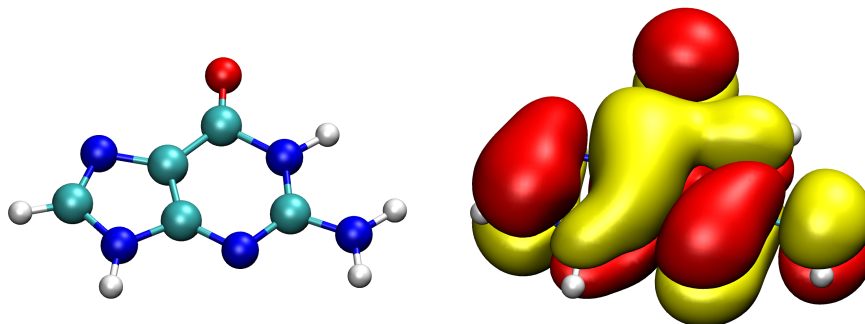
A. Vlnová funkce a orbitály

Jedním ze základních pojmů kvantové fyziky a chemie je *vlnová funkce*. Tato funkce nějakým způsobem charakterizuje stav částice nebo soustavy částic – tedy například atomu nebo molekuly. Kvantová teorie říká, že pokud se nám podaří určit tvar vlnové funkce pro naši molekulu, budeme schopni určit všechny její fyzikální vlastnosti. V tom spočívá přitažlivost vlnové funkce – koho by to nelákalo, vypočítat jednu funkci a vědět o nějaké zajímavé molekule najednou úplně všechno!

Vlnovou funkci charakterizující elektronový obal atomu nebo molekuly vyjadřujeme pomocí jednodušších funkcí, takzvaných *orbitalů*. Orbital ψ je tedy funkcí prostorových souřadnic x , y a z , která charakterizuje stav elektronu. Z funkční hodnoty orbitalu v nějakém místě prostoru (v blízkosti atomu/molekuly) můžeme získat například pravděpodobnost výskytu elektronu ρ v tomto místě, a to jako druhou mocninu funkční hodnoty orbitalu:

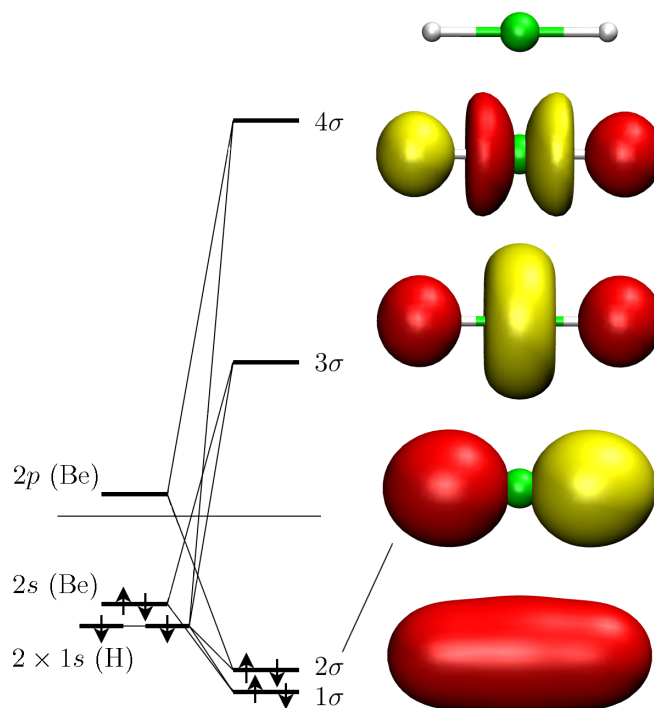
$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 \quad (1)$$

Zde může být čtenář poněkud zmaten – středoškolská chemie přece pod pojmem orbital chápe nějaký prostorový útvar, v němž se pohybuje dotyčný elektron nebo dvojice elektronů. Přestože to tak nemusí na první pohled vypadat, lze takovéto znázornění orbitalu přímo odvodit z jeho vyjádření matematickou funkcí. Zde je třeba zjistit, ve kterých bodech prostoru naše funkce-orbital (přesněji její druhá mocnina) nabývá hodnot přesahujících stanovenou mez. Výsledkem je ohraničená část prostoru, v níž elektron tráví velkou většinu času (např. 98 %). Tento způsob znázornění orbitalů budeme používat i v tomto pamfletu. Příkladem nám budiž molekula guaninu a její nejvyšší zaplněný molekulový orbital (HOMO):



Orbital zde není kompaktní a sestává z několika laloků. Barvami rozlišujeme ty části prostoru, v nichž orbital nabývá hodnot kladných (např. červená) a záporných (žlutá). Odlišně zbarvené laloky jsou v prostoru odděleny takzvanými *uzlovými plochami* (též zvanými nodální plochy), v nichž orbital nabývá nulové hodnoty a elektron tam má tudíž nulovou pravděpodobnost výskytu. (Znaménko vlnové funkce jinak valného fyzikálního smyslu nemá.)

Uzlové plochy orbitalu, přesněji řečeno jejich počet, souvisejí s energií orbitalu. O skupině orbitalů v molekule¹ můžeme říci, že orbital s vyšší energií bude mít větší počet uzlových ploch. Tento poznatek platí obecně a je důležitý a zajímavý zároveň. Podívejme se například na orbitály v molekule hydridu beryllnatého BeH_2 . Kombinací čtyř atomových orbitalů ($1s$ na každém atomu H a $2s$ a $2p$ na atomu Be) vznikají čtyři molekulové orbitály:



¹ Je třeba uvažovat skupinu buď výhradně σ orbitalů nebo skupinu výhradně π orbitalů, viz dále.

Orbital 1σ leží energeticky nejnižše a nemá žádnou uzlovou plochu. Další na řadě, orbital 2σ má jednu, dále 3σ dvě a konečně 4σ tři uzlové plochy.

B. Atomové a molekulové orbitály, hybridizace

Klíčovým konceptem pro pochopení prostorového tvaru molekulových orbitalů je schéma MO-LCAO,² tedy vyjádření každého *molekulového orbitalu* jako lineární kombinace *atomových orbitalů*, umístěných na jednotlivých atomech molekuly. Jak název napovídá, jedná se o proces, do něhož vstupují atomové orbitály, aby byly přetvořeny na orbitály molekulové.

Jak to funguje, jsme si vlastně již naznačili na uvedené molekule BeH_2 ; nyní se pokusme lépe vysvětlit pojem „lineární kombinace“. Do hry vstupují čtyři atomové orbitály – $2s$ a $2p$ na atomu beryllia a $1s$ na každém vodíku ($1s_1$ a $1s_2$). Zde je dobré mít na paměti, že orbital je do značné míry funkce v matematickém smyslu spíše než hmatatelný objekt, a s funkcemi je možné zacházet podobně jako s vektory (obšírněji se tomuto tématu věnujeme ve druhé kapitole). A jednou ze základních vektorových operací je jejich lineární kombinace, která dává vznik novému vektoru. Přesně to se děje při vzniku molekuly – molekulové orbitály vznikají lineární kombinací orbitalů atomových. V případě BeH_2 vypadají příslušné kombinace přibližně takto:

$$\begin{aligned} 1\sigma &= 0,7 \cdot 2s + 0,5 \cdot 1s_1 + 0,5 \cdot 1s_2 \\ 2\sigma &= 0,7 \cdot 2p + 0,5 \cdot 1s_1 - 0,5 \cdot 1s_2 \\ 3\sigma &= -0,7 \cdot 2s + 0,5 \cdot 1s_1 + 0,5 \cdot 1s_2 \\ 4\sigma &= 0,7 \cdot 2p - 0,5 \cdot 1s_1 + 0,5 \cdot 1s_2 \end{aligned} \quad (2)$$

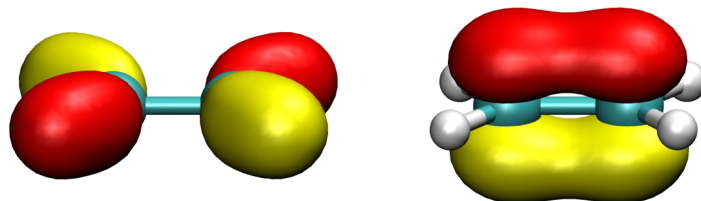
Podrobněji se budeme matematickému pozadí MO-LCAO věnovat ve druhé kapitole.

Je rovněž důležité zmínit, že molekulové orbitály bývá zvykem charakterizovat podle jejich symetrie vůči ose vazby. U planárních molekul, obzvláště těch vysoce symetrických, uvažujeme místo toho symetrii orbitalu vůči rovině molekuly. Pokud je MO vůči ose vazby / rovině molekuly symetrický, označujeme jej jako σ -orbital. Naopak, je-li orbital antisymetrický vůči ose vazby / rovině molekuly,³ jedná se o π -orbital. Touto osou vazby nebo

² Molecular Orbitals as Linear Combination of Atomic Orbitals

³ tedy dojde-li při otočení kolem osy vazby nebo překlopení podle roviny molekuly k záměně opačně zbarvených laloků

rovinou molekuly pak prochází uzlová plocha orbitalu. Jako příklad si vezměme následující dva orbitaly v molekule ethylenu:



Jeden z vazebných σ -orbitalů (vlevo) je symetrický vůči rovině molekuly a tato rovina jím prochází. Oproti tomu vazebný π -orbital (vpravo) je vůči rovině molekuly antisymetrický – v horním poloprostoru má kladný (červený) lalok a ve spodním poloprostoru záporný (žlutý). Rovinou molekuly tedy prochází jeho uzlová plocha.

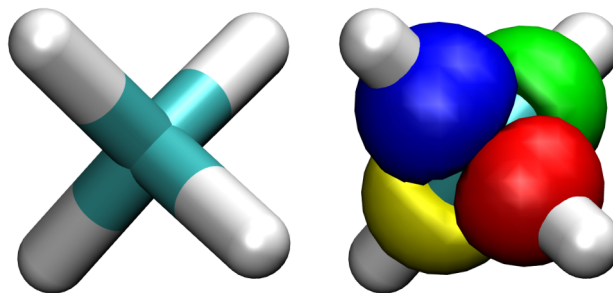
Dalším důležitým konceptem je pojem *hybridizace*, navržený za účelem vysvětlení tvaru organických molekul. Jeho podstatou je mísení atomových orbitalů za vzniku nových, tzv. hybridních orbitalů, které se posléze účastní tvorby chemické vazby. Ačkoliv můžeme chápat hybridizaci jako pouhý mezikrok při tvorbě vazby, již můžeme popsat pomocí schématu MO-LCAO, je hybridizace v některých situacích viditelná i jako samostatný jev (viz například níže u diskuse vazebných poměrů v molekule karbenu).

Stručně řečeno se v případě hybridizace jedná o vznik hybridních (atomových) orbitalů (lineární) kombinací atomových orbitalů. Tak například u atomu uhlíku ve čtyřvazném uspořádání se do hybridizace zapojí všechny valenční orbitaly ($2s$ a tři $2p$) a hovoříme o hybridizaci sp^3 . Vznikající hybridní orbitaly lze vyjádřit například takto:

$$\begin{aligned}
 1sp^3 &= 1/2 \cdot 2s + 1/2 \cdot 2p_x + 1/2 \cdot 2p_y + 1/2 \cdot 2p_z \\
 2sp^3 &= 1/2 \cdot 2s + 1/2 \cdot 2p_x - 1/2 \cdot 2p_y - 1/2 \cdot 2p_z \\
 3sp^3 &= 1/2 \cdot 2s - 1/2 \cdot 2p_x + 1/2 \cdot 2p_y - 1/2 \cdot 2p_z \\
 4sp^3 &= 1/2 \cdot 2s - 1/2 \cdot 2p_x - 1/2 \cdot 2p_y + 1/2 \cdot 2p_z
 \end{aligned} \tag{3}$$

Takto vzniklé orbitaly jsou energeticky degenerované a mají stejný prostorový tvar,⁴ jak je vidět na příkladu molekuly methanu. Červeně, žlutě, zeleně a modře jsou zde zakresleny všechny čtyři hybridní orbitaly sp^3 na atomu uhlíku:

⁴ To však nemusí platit, pokud se hybridizace účastní d -orbital(y).



C. Spin, Pauliho princip a obsazování orbitalů

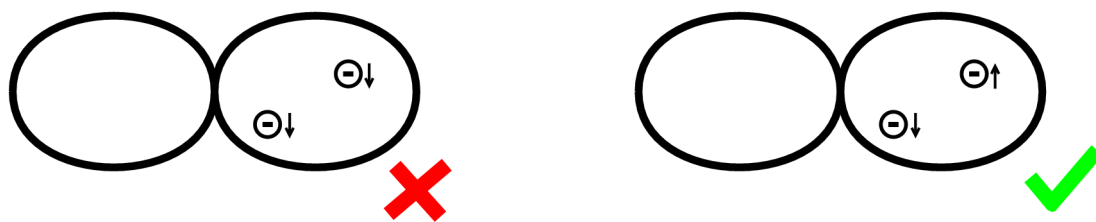
Dosud jsme se zabývali pouze tvarem orbitalů v prostoru, přesněji řečeno prostorovou částí orbitalů jako vlnové funkce. Orbitály mají však ještě jednu část, která závisí na vlastnosti elektronu nazývané *spin*.

Toto pojmenování by napovídalo, že spin má jakýsi vztah k rotaci elektronu, ale tak tomu není. Spin je další základní vlastností,⁵ která charakterizuje každou elementární částici, tedy i elektron. Spin nabývá nezáporných racionálních hodnot a do značné míry předurčuje kvantové chování dané částice. Je-li spin částice celočíselný, nevznikají pro kvantové chování částice zvláštní omezení. Takové částice se nazývají *bosony* a jejich příkladem budiž foton.

Naproti tomu pokud má částice poločíselný spin, je situace odlišná. A protože takovýto *fermionem* je i elektron se spinem $s = 1/2$, podíváme se na chování těchto částic podrobněji. Pro fermiony platí Pauliho vylučovací princip: *Žádné dva shodné fermiony nemohou zaujímat stejný kvantový stav*. Toto tvrzení může znít poněkud abstraktně, ale v případě elektronového obalu molekul je lze značně zjednodušit.

Kvantový stav elektronu v molekule sestává ze dvou nezávislých částí. Jednou je část prostorová, kterou určíme molekulovým orbitalem. Druhou částí je magnetické spinové kvantové číslo m_s , které nabývá hodnot $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ (od záporně vzaté hodnoty spinu do hodnoty spinu s krokem 1). V případě elektronu připadají v úvahu dvě hodnoty: $m_s = -1/2$ a $+1/2$, což se často znázorňuje šipkami: \downarrow a \uparrow . Podle Pauliho principu je vyloučeno, aby dva elektrony zaujímaly tentýž orbital a současně měly totéž magnetické spinové kvantové číslo m_s (jako zde na obrázku vlevo). Zaujímají-li tedy tentýž orbital, musejí mít rozdílné m_s , které nabízí právě dvě hodnoty (vpravo):

⁵ vedle například hmotnosti nebo náboje



Zcela lidově je ve smyslu Pauliho principu možné říci, že *každý atomový/molekulový orbital může být obsazen nejvýše dvěma elektrony*. Na této jednoduché úvaze je založen *výstavbový princip*, tedy způsob, jak zjistit obsazení jednotlivých atomových/molekulových orbitalů, pokud známe energie těchto orbitalů. Orbitaly zaplňujeme postupně po dvou elektronech počínaje energeticky nejnižším, v pořadí vzrůstající energie, až do vyčerpání dostupných elektronů.

Tento fakt má přímý vliv na tvar *periodické soustavy prvků*. V 1. periodě mají elektrony k dispozici pouze jeden orbital $1s$, do něhož se vejdu pouze dva (a to s opačným spinem), a tedy tato perioda se skládá ze dvou prvků (H, He). Ve 2. a 3. periodě se nabízejí orbitaly ns a třikrát degenerované np (s magnetickým kvantovým číslem $m_l = -1, 0, 1$), což vede k maximálnímu počtu osmi umístěných elektronů; tyto periody tedy mají po osmi prvcích (Li–Ne, Na–Ar). K tomuto penzu orbitalů přibývají ve 4. a 5. periodě pětkrát degenerované d -orbitaly ($m_l = -2, -1, \dots, 2$) s o jedničku nižším hlavním kvantovým číslem, což zvyšuje maximální počet umístitelných elektronů na 18, a tyto periody obsahují po 18 prvcích (K–Kr, Rb–Xe). U prvků druhé periody navíc pozorujeme další zajímavý efekt, a sice snahu atomů v molekulách pojmout ve své valenční sféře právě osm elektronů, čímž je dosažena stabilní elektronová konfigurace vzácného plynu (neonu). Tohoto pozorování je podstatou známého empirického *oktetového pravidla*.

D. Degenerované orbitaly, spinová multiplicita a Hundovo pravidlo

Výstavbový princip nám dává návod, jak zjistit konfiguraci elektronového obalu atomu nebo molekuly. Doposud jsme však neuvažovali tu možnost, že dva nebo více orbitalů mají stejnou (nebo velmi podobnou) energii. Tento jev se nazývá *energetická degenerace* a dotyčné orbitaly označujeme jako energeticky degenerované. Pokud při aplikaci výstavbového principu dojdeme k takovéto skupině orbitalů, nemůžeme pomocí dosud uvedených prostředků rozhodnout, zda je druhý elektron v pořadí zapotřebí umístit do téhož orbitalu jako první

elektron, nebo do druhého (jiného):

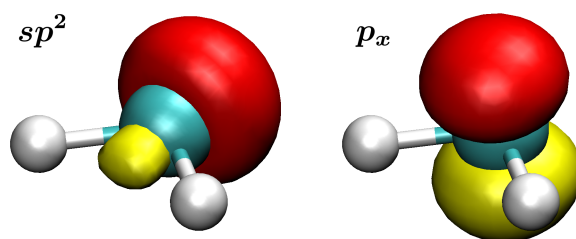


Na tomto místě je vhodné představit veličinu zvanou *spinová multiplicita*, která je definována jako $2S + 1$, kde S je celkové spinové kvantové číslo. To víceméně odpovídá polovině počtu orbitalů obsazených jedním elektronem (SOMO), takže můžeme říci, že spinová multiplicita je rovna počtu SOMO zvýšeným o jedničku. Jsou-li všechny orbitály obsazeny dvěma elektrony nebo prázdné, nabývá spinová multiplicita hodnoty 1 a stav elektronového obalu nazýváme *singlet*. Je-li přítomen jeden SOMO, je spinová multiplicita rovna 2 a tento stav se nazývá *dublet*. Další stavy viz následující tabulku:

počet SOMO	spinová multiplicita	název stavu
0	1	singlet
1	2	dublet
2	3	triplet
3	4	kvartet
4	5	kvintet

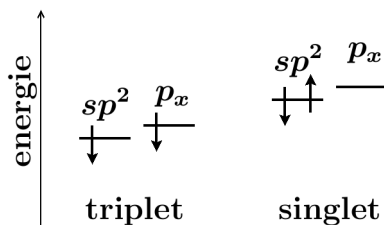
Nyní si již můžeme představit Hundovo pravidlo: *Stav o nejvyšší spinové multiplicitě má nejnižší energii*. A protože nejvyšší spinové multiplicity bude dosaženo umístěním elektronů do degenerovaných orbitalů pokud možno „po jednom,“ bude takto vzniklý stav stavem základním.

Jako příklad si můžeme vzít velmi zajímavou molekulu karbenu CH_2 . Atom uhlíku má ve valenční sféře čtyři elektrony, z nichž dva jsou využity k tvorbě kovalentních vazeb s atomy vodíku. Ostatní dva elektrony obsadí, nějakým způsobem, zbývající hybridní orbital sp^2 a nehybridizovaný orbital p_x kolmý na rovinu molekuly:



Tyto dva orbitály mají podobnou energii (sp^2 leží mírně níže) a lze je tedy považovat za degenerované. A jak tedy budou obsazeny? Toť právě otázka. Hundovo pravidlo přikazuje, aby v

případě degenerovaných orbitalů bylo dosaženo maximální možné multiplicity. Tato situace v případě karbenu nastane, bude-li každý z dotyčných orbitalů obsazen jedním elektronem. Tento tripletový stav karbenu bude základním stavem. Pokud oba uvažované elektrony obsadí orbital sp^2 , získáme singletový stav molekuly karbenu. Jedná se o první excitovaný stav s excitační energií asi 30 kJ/mol.



Zajímá snad čtenáře, proč tomu je právě tak? Přesné kvantověchemické výpočty ukázaly, že jsou-li orbitály obsazeny pouze jedním elektronem, dochází ke slabšímu stínění náboje jádra. Tyto elektrony pak „cítí“ silnější efektivní kladný náboj a této situaci odpovídá nižší energie (podle Coulombova zákona).

E. Experimentální pozorování elektronové struktury

Elektronová struktura látky má samozřejmě klíčový vliv nejen na její mikroskopické, ale i makroskopické vlastnosti. Tyto pak mohou být pozorovatelné experimentálně.

Paramagnetismus

Přestože se nám spin může jevit jako velmi abstraktní veličina, lze jej vystopovat v některých měřitelných vlastnostech látek. Pokud má totiž molekula některé orbitály zcela zaplněny – nachází-li se tedy v jiném než singletovém stavu – bude mít nenulový magnetický moment. Tento jev je způsoben tím, že elektron má díky nenulové hodnotě svého spinu i určitý moment hybnosti.⁶ A že má nabitá částice s nenulovým momentem hybnosti nenulový magnetický moment, to platí i v klasické mechanice. V látce se zmiňovanými vlastnostmi jsou magnetické momenty jednotlivých molekul orientovány zcela náhodně, a celkový magnetický moment látky bude tedy nulový. Pokud však tuto látku se zmiňovanými vlastnostmi vystavíme magnetickému poli, uspořádají se magnetické momenty jednotlivých

⁶ To je v kvantové mechanice obecným pravidlem.

molekul rovnoběžně s vektorem magnetické indukce vnějšího pole a látka tím sama získá měřitelný magnetický moment. Po odstranění vnějšího pole jednotná orientace magnetických momentů jednotlivých molekul opět zmizí a látka svůj magnetický moment ztratí. Toto chování látek se nazývá *paramagnetismus* a molekuly s touto vlastností (spinová multiplicita větší než jedna) označujeme jako paramagnetické.

Fotoelektronová spektroskopie

Stejně jako spin se i vlnová funkce jeví být esoterickou entitou, nepřístupnou přímému pozorování, což platí nejméně dvojnásob o jednotlivých orbitalech. Před několika lety byl sice uskutečněn experiment, v němž se podařilo rekonstruovat podobu HOMO molekuly dusíku,⁷ ale tento unikátní počín zůstane pro náročnost provedení a tudíž omezenou použitelnost zřejmě osamocen. Co však experimentálně sledovat lze, jsou energie molekulových orbitalů. Při experimentech prováděných technikou *fotoelektronové spektroskopie* (PES – PhotoElectron Spectroscopy) se vzorek látky umístěný ve vysokém vakuu ozařuje elektromagnetickým zářením o známé energii $E_{\text{záření}}$. Pokud je tato energie větší než vazebná energie elektronů v látce (tedy ionizační energie elektronu z příslušného orbitalu), uvolní se tyto elektrony z látky a vyletují ven, načež je měřena jejich kinetická energie E_{kin} . Ionizační energie E_{ioniz} pak zjistíme snadno z následujícího vztahu, který vyplývá ze zákona zachování energie:

$$E_{\text{záření}} = E_{\text{ioniz}} + E_{\text{kin}} \quad (4)$$

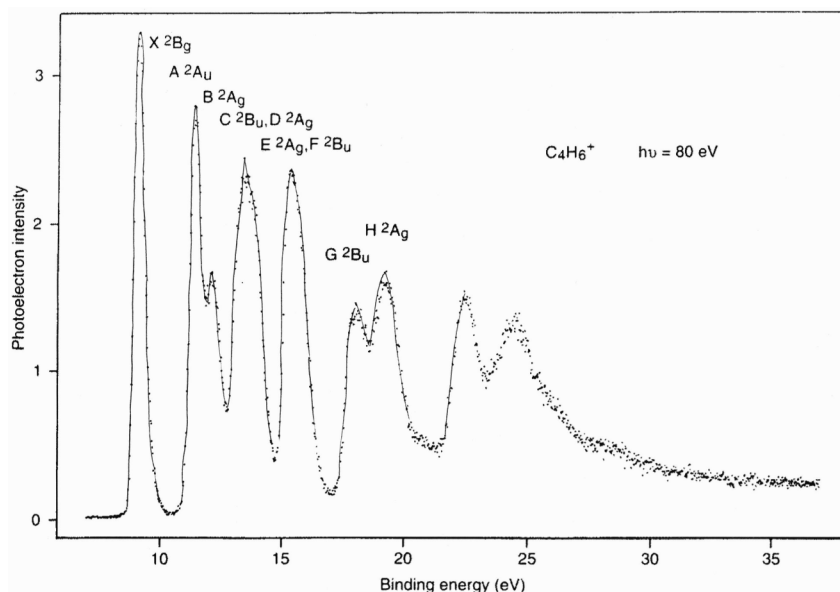
Zde můžeme dosadit vztahy pro energii záření $E_{\text{záření}} = \frac{hc}{\lambda}$ a pro kinetickou energii elektronu $E_{\text{kin}} = 1/2m_e v^2$ (h – Planckova konstanta, c – rychlost světla, λ – vlnová délka použitého záření, m_e – hmotnost elektronu, v – rychlost emitovaného elektronu):

$$E_{\text{ioniz}} = \frac{hc}{\lambda} - 1/2m_e v^2 \quad (5)$$

Ke zkoumání valenčních orbitalů molekul se používá ultrafialové záření o energii v řádu desítek elektronvoltů (UPS – Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy), zatímco k vyražení elektronů z vnitřních slupek je zapotřebí měkkého rentgenového záření o energii v řádu set

⁷ Tato studie, provedená v roce 2004 v kanadské Ottawě, byla publikována pod názvem *Tomographic imaging of molecular orbitals* v prestižním časopise Nature. Použitá tomografická technika zahrnovala důmyslnou manipulaci jak se studovaným materiálem, tak s femtosekundovými laserovými pulsy.

až tisíců eV (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy nebo ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Příklad UPS spektra je uveden na následujícím obrázku:



Zde byl vzorek butadienu ozařován ultrafialovým zářením o energii 80 eV. Na ose x je již uvedena ionizační energie E_{ioniz} („vazebná energie“ elektronu), vypočítaná z kinetické energie elektronu podle vztahu 4. Nejmenší vazebnou energii mají elektrony v HOMO-orbitálu, jimž odpovídá pík X s nejnižší energií, kolem 9 eV. Tato hodnota rovněž odpovídá první ionizační energii butadienu.

II. HÜCKELOVA TEORIE

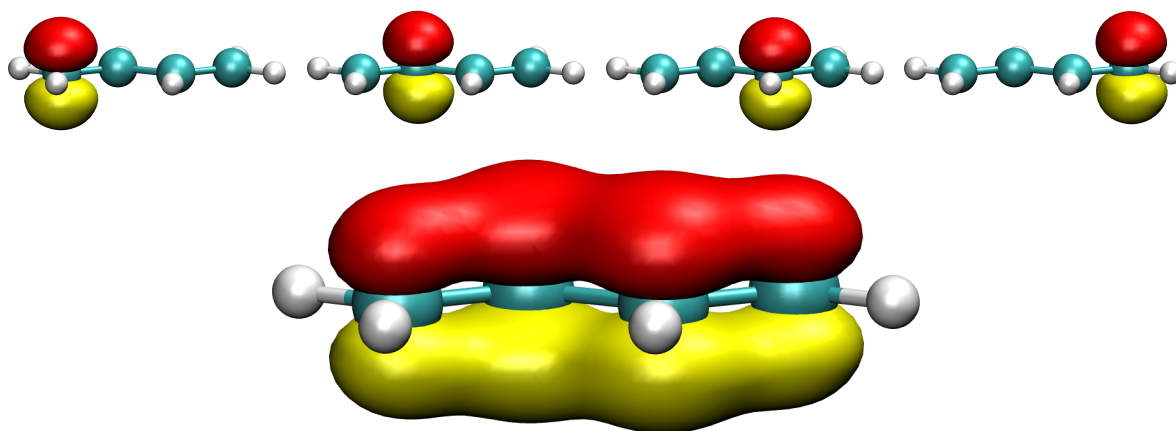
Jako i další věci v životě lidském, i počítání vlnové funkce je poněkud složitější, než bychom si přáli. Obvyklým východiskem výpočetních metod, směřujících k určení vlnové funkce, je slavná *Schrödingerova rovnice*, obvykle zapisovaná ve tvaru

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi \quad (6)$$

Zde Ψ je zmiňovaná vlnová funkce a ε je energie. Na problém narazíme ve chvíli, kdy nás začne zajímat, co znamená \hat{H} . To je takzvaný hamiltonián, operátor vyjadřující energetické poměry v molekule. Pokud bychom chtěli použít tuto rovnici jako výchozí bod k výpočtu nějaké molekuly složitější než atom vodíku, daleko bychom se asi nedostali.

Naštěstí pro nás však kvantoví fyzikové a chemici vyvinuli řadu výpočetních metod, které zahrnují určitá přiblížení a daný problém tudíž zjednodušují. Jednou z nejjednodušších metod vůbec je Hückelova metoda molekulových orbitalů (HMO). Lze ji použít k popisu soustavy π -elektronů a přestože použitá přiblížení jsou poměrně hrubá, můžeme pomocí HMO získat kvalitativně správné odpovědi na otázky týkající se nenasycených molekul.

Metoda HMO vychází z obecného konceptu využívaného v kvantové chemii: Předpokládáme, že každý molekulový orbital (MO) lze vyjádřit jako lineární kombinaci atomových orbitalů (AO) umístěných na jednotlivých atomech dané molekuly. Výrazného zjednodušení navíc dosáhneme tím, že budeme uvažovat pouze AO typu p a MO typu π vzniklé jejich kombinací (tzv. π -elektronová aproximace). Jak takováto kombinace může vypadat, je znázorněno v následujícím obrázku. Zde vidíme nahoře p -AO na čtyřech atomech uhlíku v molekule 1,3-butadienu a dole vazebný π -MO vzniklý jejich kombinací:



A. Molekulové orbitály jako kombinace atomových orbitalů

Zaměříme se nyní na výraz *lineární kombinace* orbitalů, použitý v předchozích odstavcích. Z matematiky známe sice operaci lineární kombinace, ale prováděnou obvykle s vektory, jak je popsáno třeba ve třetí kapitole tohoto pamfletu. Co to znamená? Vždyť atomové ani molekulové orbitály nemají s nějakými orientovanými úsečkami vůbec nic společného!

To je samozřejmě pravda. Stejně tak je ale pravda, že vektor může mít daleko obecnější, abstraktnější význam. Skutečně je možné, ba dokonce v případě naší úlohy výhodné, považovat orbital, ať už atomový nebo molekulový, za vektor.

Jak na to? Myšlenka je to geniálně jednoduchá: Uvažujme v případě molekuly butadienu čtyři atomové orbitály p_z umístěné na atomech uhlíku 1, 2, 3 a 4 (viz předchozí obrázek), označme je p_1 až p_4 . Jejich kombinací vznikne π -orbital butadienu (rovněž na obrázku). Tento vztah mezi orbitály můžeme vyjádřit jednoduše a přesto výstižně rovnicí

$$\pi = \sum_i c_i \cdot p_i = c_1 \cdot p_1 + c_2 \cdot p_2 + c_3 \cdot p_3 + c_4 \cdot p_4 \quad (7)$$

kde c_i jsou čísla, zvaná rozvojové koeficienty. No ale kde se skrývají slibované vektory? Inu, už je skoro máme. Pokud vezmeme do úvahy, že orbitály p_1 až p_4 jsou v naší úloze neměnné, stačí nám k popisu molekulového orbitalu π uvést čtyři čísla $c_1 \dots c_4$. Za účelem elegantnějšího řešení následujících úloh z těchto rozvojových koeficientů sestavíme vektor, jednoznačně popisující π orbital butadienu:

$$\pi \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Tento zápis tedy znamená přesně totéž jako předchozí rovnice. Jak si ukážeme o několik stránek později, v molekule butadienu můžeme první vazebný π orbital přiblížit takovouto lineární kombinací p -orbitalů:

$$1\pi = 0,37 \cdot p_1 + 0,60 \cdot p_2 + 0,60 \cdot p_3 + 0,37 \cdot p_4 \equiv \begin{pmatrix} 0,37 \\ 0,60 \\ 0,60 \\ 0,37 \end{pmatrix} \quad (9)$$

B. Molekula butadienu – hamiltonián

Nyní již víme, jakým způsobem budeme vyjadřovat orbitaly. Největší hádankou ovšem zůstává, jak osedlat hamiltonián \hat{H} , tím spíše, že ani pořádně nevíme, co to je.

Podíváme-li se ještě jednou na Schrödingerovu rovnici, uvidíme na její levé straně součin hamiltoniánu a vlnové funkce. Vlnovou funkci, neboli orbital, vyjadřujeme pomocí vektoru. Z toho vyplývá, že může být přinejmenším technicky smysluplné vyjadřovat hamiltonián pomocí čtvercové matice $n \times n$, kde n je počet prvků orbitalů, které budeme uvažovat. No a ten dále odpovídá počtu atomů v molekule, které poskytují p_z orbitaly pro tvorbu π -elektronové soustavy. V našem příkladě má molekula butadienu čtyři atomy uhlíku, které poskytují celkem čtyři orbitaly p_z . Molekulové π orbitaly tedy budeme popisovat pomocí čtyřprvkových vektorů a hamiltonián bude mít tvar matice 4×4 :

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Jak už jsme naznačili, hamiltonián popisuje energetické poměry v molekule. Co to přesně znamená, je poněkud obtížné vysvětlit jednoduše; budeme se zde proto muset spokojit s přibližným vysvětlením.

Diagonální prvky hamiltoniánu (H_{11} , H_{22} atd.) se nazývají *Coulombovy integrály* a vyjadřují energii potřebnou k odtržení elektronu z příslušných p -orbitalů, tedy cosi jako sílu, kterou jsou elektrony v těchto orbitalech poutány. Prvky hamiltoniánu mimo hlavní diagonálu se nazývají *rezonanční* nebo *výměnné integrály*⁸ a popisují vzájemnou interakci p -orbitalů na příslušných atomech. Zde je nutno dodat, že v případě Hückelovy metody je vždy $H_{ij} = H_{ji}$, takže hamiltonián je symetrická matice ($H_{12} = H_{21}$ apod.).

Pokud snad předešlý odstavec laskavé čtenáře mírně vyděsil, musíme je hned uklidnit. Slova „integrál“ se není třeba bát, neboť my v našich úlohách žádné integrály počítat nebudeme. Ba právě naopak, hodnoty maticových prvků hamiltoniánu určíme velmi jednoduše na základě následujících pravidel:

⁸ Jak Coulombovy, tak výměnné integrály lze obecně v kvantové chemii vypočítat, a sice skutečně jako určité integrály nějakých funkcí.

1. Coulombův integrál pro p -orbital na každém atomu uhlíku má tutéž hodnotu, označovanou běžně jako α . (Jak uvidíme později, nebude pro nás přesná hodnota α podstatná.)
2. Výměnný integrál pro dvojici p -orbitalů na sousedních atomech v uhlíkatém skeletu má vždy stejnou hodnotu β . Velmi důležité je, že tato hodnota je záporná (a rovna přibližně -250 až -300 kJ/mol).
3. Výměnný integrál pro dvojici p -orbitalů na nesousedních atomech je roven nule.

Pomocí těchto jednoduchých pravidel tedy můžeme velmi snadno sestavit Hückelův hamiltonián pro π -elektronovou strukturu skutečně libovolného nenasyceného uhlovodíku. Tak například pro molekulu butadienu bude hamiltonián vypadat takto:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (11)$$

To je ovšem výborné – držíme-li v ruce hamiltonián, může nás ihned začít zajímat, jak se vypořádáme se Schrödingerovou rovnicí. V této rovnici 6 tedy známe hamiltonián \hat{H} a chceme vypočítat orbitální energie ε a rozvojové koeficienty molekulových orbitalů Ψ . Zde je vhodné upozornit, že tato úloha je jedním ze standardních problémů lineární algebry a nazývá se *vlastní problém*. Orbitální energie lze získat jako *vlastní čísla* hamiltoniánu, jehož *vlastní vektory* představují příslušné rozvojové koeficienty molekulových orbitalů. Metody k řešení takovýchto úloh jsou implementovány v řadě matematických softwarových balíčků, které má možná i ten či onen laskavý čtenář nainstalovány na svém počítači (např. MATHEMATICA, MATLAB, volně šiřitelný OCTAVE aj.).

Protože však potřebné výpočty nejsou nijak závratně složité, nebudeme se u tohoto příkladu spoléhat na výpočetní techniku a ukážeme si, jak se s nimi lze vypořádat pomocí prostředků vpravdě pythagorejských, a sice tužky a papíru.

C. Výpočet orbitálních energií

Napišme zde ještě jednu Schrödingerovu rovnici 6, majíce na paměti, že hamiltonián má tvar čtvercové matice a vlnová funkce je vektorem:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \varepsilon \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Mírně upravíme pravou stranu rovnice:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Toto lze udělat vždy – násobení číslem je pro vektor totéž jako násobení maticí, která má všechny diagonální prvky rovny danému číslu a ostatní prvky nulové. Nyní převedeme pravou stranu rovnice na levou:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = o \quad (14)$$

a nakonec „vytkneme“ z rozdílu na levé straně vektor odpovídající vlnové funkci:

$$\left[\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = o \quad (15)$$

(Zde označujeme malým písmenem o nulový vektor.)

Na závěr odečteme matice na levé straně. Získáme matici, která vznikne z hamiltoniánu odečtením energie ε od diagonálních prvků:

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = o \quad (16)$$

Získali jsme rovnici, která není ničím jiným než elegantním zápisem jednoduché soustavy čtyř rovnic o čtyřech neznámých, s nulovými pravými stranami:

$$\begin{aligned}
 (\alpha - \varepsilon) \cdot c_1 + \beta \cdot c_2 &= 0 \\
 \beta \cdot c_1 + (\alpha - \varepsilon) \cdot c_2 + \beta \cdot c_3 &= 0 \\
 \beta \cdot c_2 + (\alpha - \varepsilon) \cdot c_3 + \beta \cdot c_4 &= 0 \\
 \beta \cdot c_3 + (\alpha - \varepsilon) \cdot c_4 &= 0
 \end{aligned} \tag{17}$$

Pozorného čtenáře napadne, že tato rovnice má jednoduché řešení – všechny rozvojové koeficienty $c_1 \dots c_4$ nulové. Takovému řešení se říká *triviální řešení* a nabízí se samozřejmě u všech soustav lineárních rovnic s nulovými pravými stranami (též zvaných *homogenní soustavy*, viz též třetí kapitolu). V naší úloze však hledáme řešení netriviální – taková, která nám poskytnou orbitální energie ε a (nenulové) rozvojové koeficienty c_i .

Zde opět využijeme poznatky lineární algebry. Platí totiž toto tvrzení: Soustava lineárních rovnic s nulovými pravými stranami má netriviální řešení tehdy a jen tehdy, když má nulový determinant matice koeficientů. Ten se z historických důvodů nazývá *sekulární determinant*.⁹ Musíme tedy spočítat determinant naší matice v předchozí rovnici a položit jej roven nule:

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0 \tag{18}$$

Zde si můžeme situaci mírně zpřehlednit zavedením nové proměnné

$$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta}, \text{ tedy } \alpha - \varepsilon = -\beta x \tag{19}$$

čímž determinant přejde na tvar

$$\begin{vmatrix}
 -\beta x & \beta & 0 & 0 \\
 \beta & -\beta x & \beta & 0 \\
 0 & \beta & -\beta x & \beta \\
 0 & 0 & \beta & -\beta x
 \end{vmatrix} = 0 \tag{20}$$

⁹ K podobnému problému vedou řešení pohybu vesmírných těles, kde jsou pozorovány odchylky od pravidelného pohybu na dlouhé časové škále. Odtud pochází i název (lat. *saeculum* – věk nebo století).

a po vytknutí β z každého řádku matice na

$$\beta^4 \cdot \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

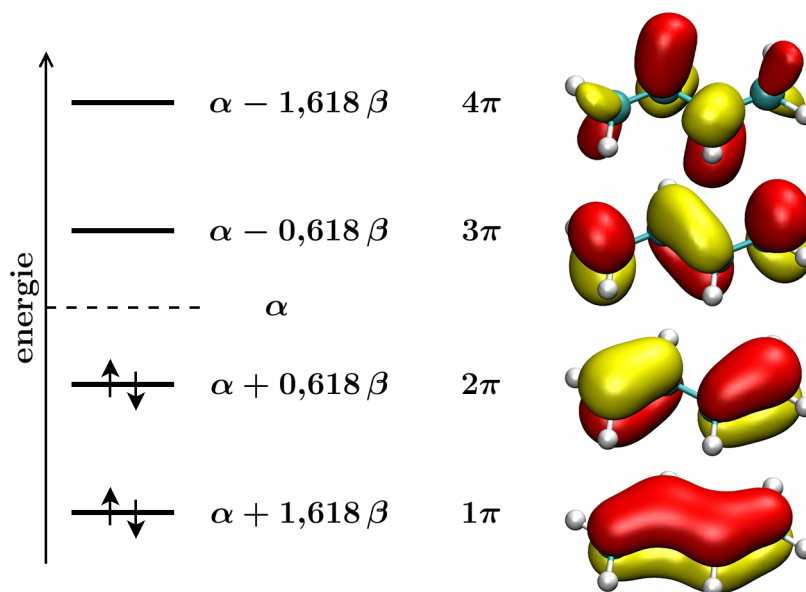
Zde je zapotřebí podotknout, že tento trik se zavedením nové proměnné x a vytknutím β^n , který vede na poněkud jednodušší determinant, lze provést ve většině případů. Vyčíslíme-li tento determinant, získáme v našem příkladě bikvadratickou rovnici pro x , které zde zastupuje skutečnou neznámou ε . Tuto rovnici můžeme snadno řešit:

$$\begin{aligned} x^4 - 3x^2 + 1 &= 0 \\ x_{1,2}^2 &= \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \\ x_{1,2,3,4} &= \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} \end{aligned} \quad (22)$$

Z řešení pro proměnnou x získáme hodnoty energií všech čtyř π -orbitalů molekuly butadienu, vzniklých lineární kombinací p_z -orbitalů na atomech uhlíku, jako $\varepsilon = \alpha + x\beta$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1,618\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1,618\beta \end{aligned} \quad (23)$$

To už je velmi zásadní výsledek. Orbitální energie představují klíč k pochopení elektronové struktury molekul. Zde je nutné připomenout, že parametr β je záporný, a π orbitaly tedy budou na energetické škále uspořádány takto:



Coulombův integrál α má význam energie elektronu v atomovém p -orbitalu a plní zde toliko roli energetické nuly. Tato skutečnost má pro nás dva důležité důsledky: Jednak tu příznivou skutečnost, že hodnotu α vlastně nepotřebujeme znát, a za druhé nám umožňuje ve schématu molekulových orbitalů určit, které orbitály jsou *vazebné*, které *protivazebné* a případně *nevazebné*. Tak tedy v našem příkladu molekuly butadienu budou vazebné orbitály 1π a 2π obsazeny každý dvěma elektrony ze čtyř, které má π -systém k dispozici. Naproti tomu orbitály 3π a 4π mají protivazebný charakter a zůstanou nezaplňeny.

Pokud budeme uvažovat excitaci elektronu z vazebného orbitalu 2π (HOMO) do protivazebného 3π (LUMO), bude energetický rozdíl činit $\Delta E = -1,236\beta$, což při hodnotě β v intervalu $-250 \dots -300$ kJ/mol dává excitační energii přibližně 340 kJ/mol. Z této energie můžeme přímo spočítat předpokládanou vlnovou délku absorpčního maxima v elektronovém spektru molekuly butadienu:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \quad (24)$$

Výsledná vlnová délka kolem 350 nm spadá do ultrafialové části spektra a náš výpočet tedy předpovídá, že butadien bude bezbarvou látkou. A to tak skutečně je! Na druhou stranu je třeba poznamenat, že experimentálně byla pozorována vlnová délka přibližně 220 nm, a náš výsledek tedy nevypadá nijak oslnivě. Vezmeme-li však v úvahu jednoduchost použité metody a hrubost přijatých přiblížení, můžeme výsledek prohlásit za kvalitativně přijatelný.

D. Výpočet rozvojových koeficientů

Držíme-li v ruce orbitální energie zkoumané molekuly, víme toho o ní už poměrně hodně. To nám však ještě tak úplně nestačí, rádi bychom totiž věděli, jak dotyčné π -orbitaly vypadají v prostoru. V předchozím obrázku si autoři již dovolili tvar π -orbitalů molekuly butadienu načrtnout. Nyní si objasníme, jak se dá tvar π -orbitalů spočítat.

Vyjdeme opět ze Schrödingerovy rovnice 16 a 17, do které dosadíme (nyní už známé) hodnoty orbitálních energií. Začneme tedy vazebným orbitalem 1π s energií ε_1 :

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_1 & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = o \quad (25)$$

Po dosazení za energii $\varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta$ získáme

$$\begin{pmatrix} -1,618\beta & \beta & 0 & 0 \\ \beta & -1,618\beta & \beta & 0 \\ 0 & \beta & -1,618\beta & \beta \\ 0 & 0 & \beta & -1,618\beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = o \quad (26)$$

Máme tedy soustavu čtyř lineárních rovnic o čtyřech neznámých

$$\begin{aligned} -1,618\beta \cdot c_1 + \beta \cdot c_2 &= 0 \\ \beta \cdot c_1 - 1,618\beta \cdot c_2 + \beta \cdot c_3 &= 0 \\ \beta \cdot c_2 - 1,618\beta \cdot c_3 + \beta \cdot c_4 &= 0 \\ \beta \cdot c_3 - 1,618\beta \cdot c_4 &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Po vydělení rovnic parametrem β lze v soustavě

$$\begin{aligned} -1,618 \cdot c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 - 1,618 \cdot c_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 - 1,618 \cdot c_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 - 1,618 \cdot c_4 &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

z první a čtvrté rovnice dosadit za neznámé c_2 a c_3 ve druhé a třetí rovnici

$$\begin{aligned} c_2 &= 1,618 \cdot c_1 \\ c_3 &= 1,618 \cdot c_4 \end{aligned} \quad (29)$$

tak, že obdržíme

$$\begin{aligned}c_1 - 1,618^2 \cdot c_1 + 1,618 \cdot c_4 &= 0 \\1,618 \cdot c_1 - 1,618^2 \cdot c_4 + c_4 &= 0\end{aligned}\tag{30}$$

a tyto rovnice přejdou na tvar

$$\begin{aligned}-1,618 \cdot c_1 + 1,618 \cdot c_4 &= 0 \\1,618 \cdot c_1 - 1,618 \cdot c_4 &= 0\end{aligned}\tag{31}$$

Tyto rovnice jsou zjevně ekvivalentní a lze je upravit do tvaru

$$c_1 = c_4\tag{32}$$

přičemž ze substituce 29 přímo plyne

$$c_2 = c_3 = 1,618 \cdot c_1\tag{33}$$

Zdalo by se tedy, že jsme se dostali do potíží – máme k dispozici pouze tři nezávislé rovnice pro čtyři neznámé. Zde však postačí použít takzvanou normalizační podmínku: velikost každého vektoru představujícího molekulový orbital musí být rovna jedničce:

$$\begin{aligned}|1\pi| &= 1 \\ \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2} &= 1 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 &= 1\end{aligned}\tag{34}$$

a tedy po dosazení

$$c_1^2 + (1,618 \cdot c_1)^2 + (1,618 \cdot c_1)^2 + c_1^2 = 0\tag{35}$$

získáme

$$c_1 = 0,372\tag{36}$$

a užitím rovnic 32 a 33 i ostatní rozvojové koeficienty

$$\begin{aligned}c_2 &= 0,602 \\ c_3 &= 0,602 \\ c_4 &= 0,372\end{aligned}\tag{37}$$

Tento výsledek jsme ostatně již uvedli v představení orbitalů jako vektorů (rovnice 9). Pozornému čtenáři jistě neuniklo, že jako rozvojový koeficient c_1 z rovnice 35 bylo možné vzít i opačnou hodnotu, tj. $-0,372$. Poté by ovšem i všechny ostatní koeficienty nabyly opačných hodnot. Je zřejmé, že volba znaménka c_1 je libovolná; na tomto místě musíme dodat, že obě možné sady koeficientů (lišící se znaménkem) definují identický molekulový orbital.

Stejným způsobem bychom mohli spočítat i rozvojové koeficienty ostatních tří orbitalů. Ukážeme si to ještě pro orbital 2π , který je v molekule butadienu nejvyšším obsazeným (HOMO).

Dosazením orbitální energie $\varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta$ do Schrödingerovy rovnice 16 a zopakováním stejných kroků jako v případě orbitalu π_1 dostaneme v analogii k rovnici 28:

$$\begin{aligned} -0,618 \cdot c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 - 0,618 \cdot c_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 - 0,618 \cdot c_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 - 0,618 \cdot c_4 &= 0 \end{aligned} \tag{38}$$

Provedeme substituci za c_2 a c_3 ve druhé a třetí rovnici

$$\begin{aligned} c_2 &= 0,618 \cdot c_1 \\ c_3 &= 0,618 \cdot c_4 \end{aligned} \tag{39}$$

čímž dostaneme

$$\begin{aligned} 0,618 \cdot c_1 + 0,618 \cdot c_4 &= 0 \\ 0,618 \cdot c_1 + 0,618 \cdot c_4 &= 0 \end{aligned} \tag{40}$$

Tyto ekvivalentní rovnice lze upravit do tvaru

$$-c_1 = c_4 \tag{41}$$

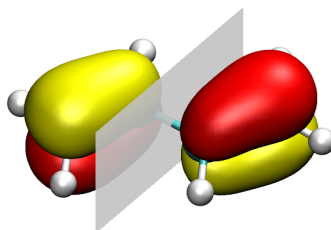
Po doplnění substitučními rovnicemi 39 tak máme opět tři nezávislé rovnice pro čtyři neznámé. Použijeme opět normalizační podmínku 34, načež z rovnice

$$c_1^2 + (0,618 \cdot c_1)^2 + (-0,618 \cdot c_1)^2 + (-c_1)^2 = 0 \tag{42}$$

získáme koeficient c_1 a po jeho dosazení i všechny ostatní:

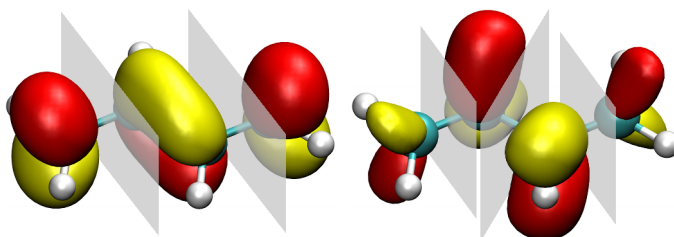
$$\begin{aligned} c_1 &= 0,602 \\ c_2 &= 0,372 \\ c_3 &= -0,372 \\ c_4 &= -0,602 \end{aligned} \quad (43)$$

Orbital 1π o energii $\alpha + 1,618\beta$ je tedy lineární kombinací p -atomových orbitalů na všech uhlících s koeficienty se shodným znaménkem. Tento fakt přináší zvýšení elektronové hustoty v prostoru mezi uhlíky (mimo spojnici jader), jak je vidět i v předchozím obrázku. Energeticky výše položený orbital 2π o energii $\alpha + 0,618\beta$ je takovou lineární kombinací, kde koeficienty příslušné p_3 a p_4 mají opačné znaménko než koeficienty pro p_1 a p_2 , což se projeví vznikem nové uzlové plochy mezi atomy uhlíku 2 a 3 (kolmé na spojnici jader):



Postup výpočtu koeficientů zde pro neobsazené orbitály butadienu již nebudeme opakovat; však se také vůbec neliší od toho, který jsme si zde předvedli pro orbitály 1π a 2π . Jak důvtipný čtenář jistě vyтуší a z předešlého obrázku snadno vyčte, dochází o orbitálů 3π a 4π k ještě rozsáhlejší alternaci znamének rozvojových koeficientů, která má za následek tvorbu dalších uzlových ploch:

$$3\pi = \begin{pmatrix} 0,602 \\ -0,372 \\ -0,372 \\ 0,602 \end{pmatrix}, \quad 4\pi = \begin{pmatrix} 0,372 \\ -0,602 \\ 0,602 \\ -0,372 \end{pmatrix} \quad (44)$$



Náboje na atomech a řád vazby

Máme-li k dispozici orbitaly, můžeme snadno vypočítat některé zajímavé vlastnosti zkoumané molekuly. Tak například pokud si uvědomíme, že hustota náboje je druhou mocninou vlnové funkce, nepřekvapí nás následující vztah pro π -nábojovou hustotu na jednotlivých atomech:

$$q_{\mu} = \sum_i n_i \cdot c_{i\mu}^2 \quad (45)$$

kde q_{μ} je „počet“ π elektronů připadajících na atom μ , součet na pravé straně se provádí přes všechny π orbitaly i , n_i je počet elektronů v orbitalu i a $c_{i\mu}$ je koeficient p -orbitalu na atomu μ příslušný π -orbitalu i . Slovo „počet“ píšeme v uvozovkách, protože se přesně vzato jedná o část π -elektronové hustoty, kterou přiřkneme danému atomu μ , spíše než o skutečný počet elektronů, který by musel být celým číslem. Veličina q_{μ} celé číslo být nemusí, můžeme ji s výhodou chápat jako parciální náboj na atomu, vzniklý důsledkem nerovnoměrného rozložené π -elektronové hustoty.

Spočítejme si například π -nábojovou hustotu v molekule butadienu na atomu 1 (krajní uhlík, $\mu = 1$ v předchozí rovnici). Budeme uvažovat pouze obsazené π orbitaly, tedy 1π a 2π s obsazovacími čísly $n_1 = n_2 = 2$. Rozvojový koeficient atomového orbitalu p_1 činí v těchto molekulových orbitalech $c_{11} = 0,372$, respektive $c_{21} = 0,602$. π -nábojovou hustotu na prvním uhlíku vypočítáme podle předchozího vztahu jako

$$q_1 = n_1 \cdot c_{11}^2 + n_2 \cdot c_{21}^2 = 2 \cdot 0,372^2 + 2 \cdot 0,602^2 = 1,00 \quad (46)$$

Zcela obdobně získáme i π -elektronovou hustotu na atomu 2 (střední uhlík, $\mu = 2$). Opět použijeme obsazené orbitaly 1π a 2π s obsazovacími čísly rovnými dvěma a s následujícími rozvojovými koeficienty pro atomový orbital p_2 : $c_{12} = 0,602$, $c_{22} = 0,372$. Výsledek:

$$q_2 = n_1 \cdot c_{12}^2 + n_2 \cdot c_{22}^2 = 2 \cdot 0,602^2 + 2 \cdot 0,372^2 = 1,00 \quad (47)$$

Vidíme tedy, že na oba zkoumané atomy připadá právě jeden π -elektron, a nebude asi žádným překvapením, že z důvodu symetrie je situace stejná i na atomech 3 a 4.

Velmi podobným způsobem je možné zjistit příspěvek π -elektronů k řádu vazby mezi dvojicí atomů. Tento příspěvek vypočítáme pro vazbu mezi atomy μ a ν jako

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot c_{i\mu} \cdot c_{i\nu} \quad (48)$$

kde n_i je opět obsazovací číslo molekulového orbitalu i a $c_{i\mu}$ je rozvojový koeficient molekulového orbitalu i příslušný p -atomovému orbitalu na atomu μ .

Příspěvek π -elektronů k řádu vazby mezi atomy 1 a 2 v molekule butadienu tedy spočítáme takto:

$$p_{12} = n_1 \cdot c_{11} \cdot c_{12} + n_2 \cdot c_{21} \cdot c_{22} = 2 \cdot 0,372 \cdot 0,602 + 2 \cdot 0,602 \cdot 0,372 = 0,89 \quad (49)$$

To je už zajímavější výsledek; přičteme-li k tomuto číslu jedničku, odpovídající řádu σ -vazby, získáme pro celkový řád vazby mezi atomy 1 a 2 hodnotu 1,89. Tato vazba je tedy poněkud slabší než čistě dvojná vazba, jakou bychom očekávali například v molekule ethyleny. A co nyní zjistíme, podíváme-li se na řád vazby mezi atomy 2 a 3?

$$p_{23} = n_1 \cdot c_{12} \cdot c_{13} + n_2 \cdot c_{22} \cdot c_{23} = 2 \cdot 0,602 \cdot 0,602 + 2 \cdot 0,372 \cdot (-0,372) = 0,45 \quad (50)$$

Po přičtení hodnoty 1 (za σ -vazbu) dostáváme řád této vazby roven 1,45, má tedy smysl prohlásit, že tato vazba částečně vykazuje charakter vazby dvojně; je tedy o mnoho silnější než běžná jednoduchá vazba, například v molekule ethanu.

Na tomto příkladu vidíme, že použitím jednoduché metody HMO jsme schopni zkoumat vazebné poměry v nenasycených molekulách.

E. Obecný postup řešení pomocí Hückelovy metody

Molekula 1,3-butadienu představuje jednu z nejjednodušších π -elektronových soustav a řešení její elektronové struktury je velmi názorné. Abychom se mohli zajímat o elektronovou strukturu pokud možno libovolných nenasycených organických molekul, musíme si připravit obecně použitelný postup řešení. Učiníme tak v této kapitole; zde není třeba se obávat velkých překvapení, neboť postup řešení se vždy případu butadienu velmi podobá.

Budeme hledat π -orbitály jako lineární kombinace p -orbitalů lokalizovaných na n atomech:

$$\pi = c_1 \cdot p_1 + c_2 \cdot p_2 + \dots + c_n \cdot p_n \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (51)$$

Podle pravidel uvedených v kapitole o butadienu sestavíme hamiltonián. Při konstrukci hamiltoniánu je, především u složitějších nebo cyklických molekul, zapotřebí postupovat

velmi pečlivě. Nejprve musíme určit, které atomy disponují p -atomovým orbitalem o vhodné prostorové orientaci, který se nezapojuje do tvorby σ -vazeb, a každému atomu pak přiřadit číslo $1 \dots n$. Pak již můžeme přikročit k vlastní konstrukci hamiltoniánu. O hodnotách diagonálního prvku H_{ii} (Coulombova integrálu) rozhoduje pouze identita příslušného atomu. Coulombovy integrály pro několik chemických prvků, nejčastěji se vyskytujících v organických molekulách, jsou uvedeny v této tabulce (spolu s počtem elektronů, kterými daný atom přispívá do π -systému):

prvek i	příklad molekuly	H_{ii}
C (1 elektron)		α
N (1 elektron)	pyridin	$\alpha + 1/2\beta$
N (2 elektrony)	pyrrol	$\alpha + 3/2\beta$
O (1 elektron)	keton	$\alpha + \beta$
O (2 elektrony)	furan	$\alpha + 2\beta$

Pro určení mimodiagonálního prvku H_{ij} (výměnného integrálu) je rozhodující, zda se jedná o sousední atomy v dané molekule. Pokud ne, je výměnný integrál nulový. Pokud ano, nabývá určité nenulové, přesněji řečeno záporné hodnoty. Výměnné integrály pro kombinace nejčastějších prvků budeme čerpat z následující tabulky:

prvek i	prvek j	$H_{ij} = H_{ji}$
C	C	β
C	N (1 e)	β
C	N (2 e)	$4/5\beta$
C	O (1 e)	β
C	O (2 e)	$4/5\beta$

Pomocí tohoto návodu tedy sestavíme hamiltonián

$$H \equiv \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \dots & H_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \quad (52)$$

Nyní již tedy můžeme sestavit sekulární determinant, a sice tak, že od každého diagonálního prvku hamiltoniánu odečteme energii ε a vezmeme determinant vzniklé matice:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon & \dots & H_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (53)$$

Tento determinant položíme roven nule. Vznikne algebraická rovnice n -tého řádu pro ε (tedy kvadratická pro $n = 2$, kubická pro $n = 3$ atd.), kterou je zapotřebí vyřešit. Pro vyšší řády n můžeme provést řešení takzvaně numericky – například tak, že si levou stranu rovnice necháme vykreslit pomocí vhodného programu na počítači a s rozumnou přesností určíme, pro které hodnoty ε vykreslená křivka protíná osu x . Příklad takového řešení je uveden dále v tomto pamfletu při výpočtu orbitálních energií molekuly pyridinu.

V tomto okamžiku již máme určeny orbitální energie dané molekuly. Zajímají-li nás i rozvojové koeficienty molekulových orbitalů, postupujeme pro každý MO následovně: Dosadíme orbitální energii ε do upravené Schrödingerovy rovnice, stejně jako v případě butadienu v rovnici 16:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon & \dots & H_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn} - \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (54)$$

Tento zápis lze rozvinout do tvaru soustavy lineárních rovnic, což je opět zobecněním postupu řešení úlohy o butadienu (rovnice 17):

$$\begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon) \cdot c_1 + H_{12} \cdot c_2 + H_{13} \cdot c_3 + \dots + H_{1n} \cdot c_n &= 0 \\ H_{21} \cdot c_1 + (H_{22} - \varepsilon) \cdot c_2 + H_{23} \cdot c_3 + \dots + H_{2n} \cdot c_n &= 0 \\ H_{31} \cdot c_1 + H_{32} \cdot c_2 + (H_{33} - \varepsilon) \cdot c_3 + \dots + H_{3n} \cdot c_n &= 0 \\ &\dots \\ H_{n1} \cdot c_1 + H_{n2} \cdot c_2 + H_{n3} \cdot c_3 + \dots + (H_{nn} - \varepsilon) \cdot c_n &= 0 \end{aligned} \quad (55)$$

Zde je třeba připomenout, že tato soustava je vždy tzv. lineárně závislá a my tudíž k získání koeficientů potřebujeme ještě alespoň jednu rovnici. Tou bude stejně jako předešle

(rovnice 34) normalizační podmínka:

$$\begin{aligned} |\text{MO}| &= 1 \\ \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2} &= 1 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2 &= 1 \end{aligned} \quad (56)$$

Z této soustavy rovnic není zapotřebí mít přílišný respekt, neboť s malými molekulami si lze poradit poměrně snadno a u HMO hamiltoniánů pro velké molekuly je většina prvků nulová, což řešení úlohy výrazně zjednoduší.

Na závěr neopomeneme malý trik (použitý už v případě molekuly butadienu, rovnice 19), kterým můžeme počítání rozvojových koeficientů zpřehlednit a urychlit, jakož i omezit nebezpečí vzniku chyby. Stačí si všimnout, že všechny prvky hamiltoniánu vždy obsahují hodnotu β . Pokud provedeme malou substituci

$$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} \quad (57)$$

můžeme každou rovnici v soustavě vydělit β (a sekulární determinant vydělit β^n). Získáme tak ekvivalentní, avšak mnohem přehlednější zápis, kde úlohu energie ε hraje nová veličina x . Můžeme si představit, že x představuje energii měřenou v jednotkách β vzhledem k „energetické nule“ představované hodnotou α . I tento úkon jsme si již představili při studiu molekuly butadienu, kde jsme β vydělili při přechodu od rovnice 27 k 28. Pokud se zabýváme větší molekulou, u které hamiltonián nabývá většího řádu, může být výhodné tuto operaci provést již před výpočtem sekulárního determinantu.

Například u molekuly butadienu bychom rovnicí 16 mohli upravit na tvar

$$\begin{pmatrix} -\beta x & \beta & 0 & 0 \\ \beta & -\beta x & \beta & 0 \\ 0 & \beta & -\beta x & \beta \\ 0 & 0 & \beta & -\beta x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (58)$$

neboli po vydělení každého řádku matice hodnotou β

$$\begin{pmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (59)$$

se sekulárním determinanem

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \quad (60)$$

Vypočítané energie bychom mohli převést zpět na jednotky α a β ze vztahu

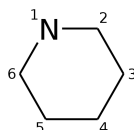
$$\varepsilon = \alpha - x\beta \quad (61)$$

Zatímco v případě molekuly butadienu není mezi oběma variantami výpočtu prakticky rozdíl, u větších (například polycyklických) molekul je rozdíl v přehlednosti obou zápisů již značný.

Na závěr ještě připomeňme, že z rozvojových koeficientů obsazených orbitalů můžeme vypočítat π -nábojovou hustotu na jednotlivých atomech jakož i dílčí řády vazeb, příslušné π -orbitalům. Postup těchto výpočtů byl ukázán v předchozí podkapitole, a to v obecném tvaru i na příkladu butadienu.

F. Složitější příklad – molekula pyridinu

Nejprve očíslovme atomy dusíku a uhlíku v molekule pyridinu. Záměrně nebudeme ve vzorci kreslit dvojně vazby, neboť jsme si π -elektronovou strukturu ještě nespočítali, a tedy ji považujeme za neznámou:



Nyní potřebujeme sestavit hamiltonián. Z tabulek uvedených v příslušné sekci vyčteme následující údaje: Coulombovy integrály $H_{CC} = \alpha$, $H_{NN} = \alpha + 1/2\beta$; výměnné integrály pro sousední atomy $H_{CC'} = \beta$, $H_{CN} = \beta$. Hamiltonián bude tedy vypadat takto:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha + 1/2\beta & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (62)$$

U pyridinu jako cyklické molekuly nesmíme opomenout výměnné integrály mezi atomy 1 a 6, které se nacházejí v „rozích“ matice.

Máme-li hotov hamiltonián, nic nám nebrání sestavit sekulární determinant, což se provede jednoduše odečtením energie ε od diagonálních prvků a vyjádřením determinantu vzniklé matice:

$$\begin{vmatrix} \alpha + 1/2\beta - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} \quad (63)$$

Zde si můžeme situaci poněkud usnadnit – provedením výše zmíněné substituce

$$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} \quad (64)$$

získáme determinant ve tvaru

$$\begin{vmatrix} \beta(1/2 - x) & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & -\beta x & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & -\beta x & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & -\beta x & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & -\beta x & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & -\beta x \end{vmatrix} \quad (65)$$

a po vydělení každého řádku β ve tvaru

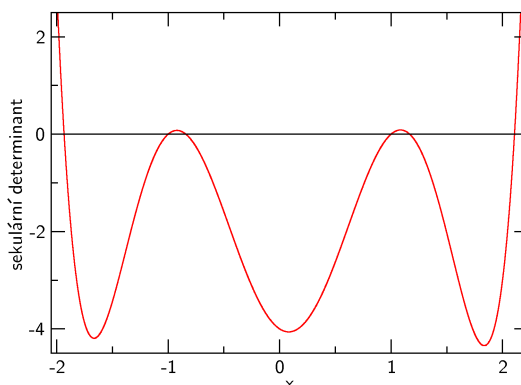
$$\beta^6 \begin{vmatrix} 1/2 - x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} \quad (66)$$

Nyní je třeba spočítat determinant, například metodou rozvoje do subdeterminantů. U determinantu matice 6×6 se jedná o poměrně dost práce, ale máme možnost pomoci

si některým z programů pro symbolické výpočty.¹⁰ Výsledkem je polynom šestého stupně, který položíme roven nule a získáme tuto rovnici:

$$x^6 - 1/2 x^5 - 6x^4 + 2x^3 + 9x^2 - 3/2 x - 4 = 0 \quad (67)$$

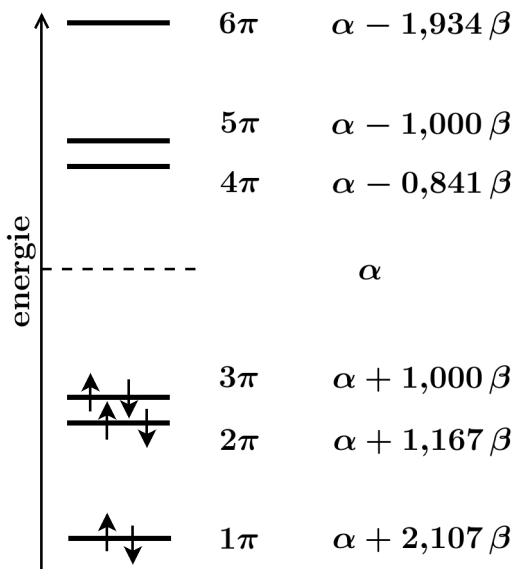
Řešení rovnice takto vysokého stupně budeme hledat numericky. Necháme si pomoci vhodného počítačového programu¹¹ vykreslit funkci na levé straně rovnice a určíme průsečíky s osou x :



Křivka protíná osu x v bodech 2,107; 1,167; 1,000; -0,841; -1,000 a -1,934. Tyto hodnoty musíme ještě převést zpět na energii podle vztahu

$$\varepsilon = \alpha + x \cdot \beta \quad (68)$$

Tak získáme následující schéma π -orbitalů v molekule pyridinu:



¹⁰ Například MATHEMATICA nebo MAPLE, z nichž žádný bohužel není volně šiřitelný :-)

¹¹ Autoři mají rádi XMGRACE, vhodné jsou i tabulkové procesory jako například OPENOFFICE CALC.

V π -elektronové soustavě pyridinu se nachází šest elektronů, a v základním stavu budou tedy dvakrát obsazeny orbitaly 1π , 2π a 3π .

Budeme-li nyní chtít vypočítat rozvojové koeficienty například orbitalu 1π , vezmeme Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\begin{pmatrix} 1/2 - x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0 \quad (69)$$

a dosadíme za x hodnotu 2,107. Získáme soustavu lineárních rovnic

$$\begin{aligned} -1,607 c_1 + c_2 + c_6 &= 0 \\ c_1 - 2,107 c_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 - 2,107 c_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 - 2,107 c_4 + c_5 &= 0 \\ c_4 - 2,107 c_5 + c_6 &= 0 \\ c_1 + c_5 - 2,107 c_6 &= 0 \end{aligned} \quad (70)$$

v níž můžeme vyjádřit z 2. a 5. rovnice c_3 a c_4

$$\begin{aligned} c_3 &= 2,107 c_2 - c_1 \\ c_4 &= 2,107 c_5 - c_6 \end{aligned} \quad (71)$$

a dosadit do 3. a 4. rovnice, čímž získáme

$$\begin{aligned} 2,107 c_1 - 3,439 c_2 + 2,107 c_5 - c_6 &= 0 \\ -c_1 + 2,107 c_2 - 3,439 c_5 + 2,107 c_6 &= 0 \end{aligned} \quad (72)$$

Poté vyjádříme z 1. a 6. rovnice c_2 a c_5

$$\begin{aligned} c_2 &= 1,607 c_1 - c_6 \\ c_5 &= 2,107 c_6 - c_1 \end{aligned} \quad (73)$$

a dosadíme do předešle získaných rovnic, čímž obdržíme dvě rovnice pro c_1 a c_6

$$\begin{aligned} -5,526 c_1 + 6,878 c_6 &= 0 \\ 5,825 c_1 - 7,246 c_6 &= 0 \end{aligned} \quad (74)$$

které jsou zjevně ekvivalentní a lze jimi vyjádřit například c_1 pomocí c_6 :

$$c_1 = 1,245 c_6 \quad (75)$$

Ostatní rozvojové koeficienty vyjádříme rovněž pomocí c_6 s využitím vztahů 71 a 73 jako

$$\begin{aligned} c_2 &= c_6 \\ c_3 &= 0,862 c_6 \\ c_4 &= 0,816 c_6 \\ c_5 &= 0,862 c_6 \end{aligned} \quad (76)$$

což nám umožní použít normalizační podmínku k výpočtu c_6 :

$$\begin{aligned} c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 &= 1 \\ (1,245^2 + 1^2 + 0,862^2 + 0,816^2 + 0,862^2 + 1^2) c_6^2 &= 1 \\ 5,702 c_6^2 &= 1 \\ c_6 &= 0,419 \end{aligned} \quad (77)$$

Nyní zbývá už jen dosadit tuto hodnotu do vztahů 75 a 76, čímž získáme ostatní rozvojové koeficienty orbitalu 1π :

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,522 \\ c_2 &= 0,419 \\ c_3 &= 0,361 \\ c_4 &= 0,342 \\ c_5 &= 0,361 \end{aligned} \quad (78)$$

Tento postup může vypadat na první pohled komplikovaně, jedná se však pouze o dosazování z jedné rovnice do druhé; spíše než složitá, je tato procedura pro větší molekuly poněkud

pracná. Náš výsledek si můžeme porovnat s výsledkem výpočtu pomocí programu OCTAVE.¹² Zde obdržíme ve zlomku sekundy rozvojové koeficienty hned všech šesti π -orbitalů:

$$\begin{aligned}
 1\pi &= \begin{pmatrix} 0,521 \\ 0,419 \\ 0,361 \\ 0,343 \\ 0,361 \\ 0,419 \end{pmatrix}, & 2\pi &= \begin{pmatrix} 0,571 \\ 0,191 \\ -0,349 \\ -0,598 \\ -0,349 \\ 0,191 \end{pmatrix}, & 3\pi &= \begin{pmatrix} 0,000 \\ 0,500 \\ 0,500 \\ 0,000 \\ -0,500 \\ -0,500 \end{pmatrix}, \\
 4\pi &= \begin{pmatrix} 0,546 \\ -0,366 \\ -0,238 \\ 0,566 \\ -0,238 \\ -0,366 \end{pmatrix}, & 5\pi &= \begin{pmatrix} 0,000 \\ 0,500 \\ -0,500 \\ 0,000 \\ 0,500 \\ -0,500 \end{pmatrix}, & 6\pi &= \begin{pmatrix} -0,323 \\ 0,393 \\ -0,437 \\ 0,452 \\ -0,437 \\ 0,393 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{79}$$

Na začátku kapitoly o pyridinu jsme si odmítli nakreslit do vzorce této molekuly dvojně vazby. Právě nyní, když už známe rozvojové koeficienty π -orbitalů, si můžeme snadno spočítat řady vazeb v této molekule.

Použijeme obecný vztah uvedený u příkladu molekuly butadienu (rovnice 48). V molekule pyridinu jsou první tři π -orbitály obsazeny vždy dvěma elektrony, a řád vazby příslušný π -elektronové hustotě mezi atomy 1 a 2 (1 je atom dusíku) získáme tedy takto:

$$\begin{aligned}
 p_{12} &= n_1 \cdot c_{11} \cdot c_{12} + n_2 \cdot c_{21} \cdot c_{22} + n_3 \cdot c_{31} \cdot c_{32} \\
 &= 2 \cdot 0,521 \cdot 0,419 + 2 \cdot 0,571 \cdot 0,191 + 2 \cdot 0,000 \cdot 0,5000 = 0,65
 \end{aligned} \tag{80}$$

Po přičtení jedničky za σ -vazbu zjistíme, že tato vazba je asi 1,65-násobná, a z důvodu symetrie molekuly pyridinu bude totéž platit o vazbě mezi atomy 1 a 6. Pro další vazby spočítáme řady vazeb takto:

$$\begin{aligned}
 p_{23} &= 2 \cdot 0,419 \cdot 0,361 + 2 \cdot 0,191 \cdot (-0,349) + 2 \cdot 0,500 \cdot 0,500 = 0,67 \\
 p_{34} &= 2 \cdot 0,361 \cdot 0,343 + 2 \cdot (-0,349) \cdot (-0,598) + 2 \cdot 0,500 \cdot 0,000 = 0,67
 \end{aligned} \tag{81}$$

¹² Prvním příkazem zadáme programu matici-hamiltonián (po jednotlivých řádcích, zde pod jménem A):

```
1> A=[0.5,1,0,0,0,1; 1,0,1,0,0,0; 0,1,0,1,0,0;0,0,1,0,1,0; 0,0,0,1,0,1; 1,0,0,0,1,0]
```

a druhým příkazem necháme vypočítat její vlastní čísla a vlastní vektory:

```
2> [V,L]=eig(A)
```

Vidíme tedy, že vazby mezi atomy 2 a 3, stejně jako mezi atomy 3 a 4 mají stejný řád 1,67 (po započtení σ -vazby). Totéž pak, z důvodu symetrie, platí pro vazby 5–6 a 3–4. Všechny vazby C–C a C–N v molekule pyridinu mají tedy přibližně stejný řád kolem $1^{2/3}$.¹³

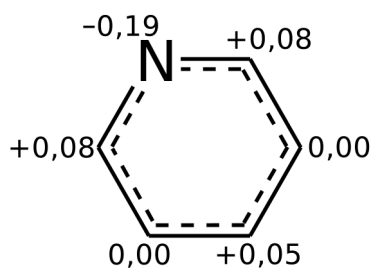
Kromě řádů vazeb máme možnost vypočítat i parciální náboje na jednotlivých atomech. Opět použijeme vztah uvedený u molekuly butadienu (rovnice 45), který pro atom 1 (dusík) pyridinu nabývá následujícího tvaru:

$$\begin{aligned} q_1 &= n_1 \cdot c_{11}^2 + n_2 \cdot c_{21}^2 + n_3 \cdot c_{31}^2 = \\ &= 2 \cdot 0,521^2 + 2 \cdot 0,571^2 + 2 \cdot 0,000^2 = 1,19 \end{aligned} \quad (82)$$

Pro další atomy (uhlíky) pak dostaneme zcela analogicky

$$\begin{aligned} q_2 &= 2 \cdot 0,419^2 + 2 \cdot 0,191^2 + 2 \cdot 0,500^2 = 0,92 \\ q_3 &= 2 \cdot 0,361^2 + 2 \cdot (-0,349)^2 + 2 \cdot 0,500^2 = 1,00 \\ q_4 &= 2 \cdot 0,343^2 + 2 \cdot (-0,598)^2 + 2 \cdot 0,000^2 = 0,95 \end{aligned} \quad (83)$$

Získané hodnoty udávají, jak velká část π -elektronové hustoty připadá na každý určitý atom. Rozdíl této hodnoty od jedničky pak bude mít význam parciálního náboje na příslušném atomu. Tyto náboje uveďme v následujícím obrázku:¹⁴



Obecně lze takto získané parciální náboje u aromatické molekuly využít k úvahám o preferovaných polohách elektrofilního ataku. Lze například říci, že pokud by na pyridinu elektrofilní substituce probíhala, pak výhradně na atomech 3 a 5, tedy v polohách *meta*.¹⁵ Důvodem k tomu je kladný parciální náboj na ostatních atomech uhlíku (v polohách *ortho* i *para*), díky čemuž tyto atomy nejsou pro elektrofilní činidlo atraktivním terčem.

¹³ Protože se jedná o heterocyklickou molekulu, nelze očekávat, že všechny vazby budou mít stejnou délku.

¹⁴ Součet nábojů není přesně nula v důsledku zaokrouhlovací chyby.

¹⁵ Ve skutečnosti elektrofilní substituce nebude probíhat téměř vůbec, protože volný elektronový pár na atomu dusíku (v rovině molekuly) je pro elektrofilní činidlo příliš silným lákadlem.

III. ZÁKLADY LINEÁRNÍ ALGEBRY

Při zkoumání molekul metodami kvantové chemie máme co do činění (ať už zjevně nebo skrytě) s takzvanou vlnovou funkcí. Tato funkce může nabývat komplikovaného tvaru už při studiu jednoduchých molekul a chemici se proto museli poohlédnout po nějakém vyjádření (reprezentaci) vlnové funkce, které by jim usnadnilo počítání. Elegantním řešením tohoto problému je využití aparátu matematické disciplíny zvané *lineární algebra*. V této kapitole se seznámíme s jejími základními pojmy, zákonitostmi a užitečnými aplikacemi.

A. Pojmy a operace

Představme si objekty, s nimiž lineární algebra pracuje. Nejjednodušším je *skalár* – to je ta věc, kterou bychom asi nazvali obyčejně „číslo,“ ať už reálné nebo obecně komplexní. Zde budeme skaláry označovat řeckými písmeny, tedy například písmeno ε (epsilon) budeme používat pro energii, nejdůležitější veličinu v kvantové chemii.

Vektor

Oproti tomu *vektor* je již složitější – jedná se o uspořádanou n -tici čísel (opět reálných nebo obecně komplexních). Méně formálně řečeno pro nás představuje vektor jakýsi pořadač, do nějž uschováváme n čísel s tím, že jednotlivé šuplíčky v pořadači mají dané pořadí a v každém se nachází právě jeden skalár. Jako příklad vektorové veličiny můžeme uvést z klasické mechaniky známou rychlost ve třírozměrném prostoru, která má tři šuplíčky – složky ve směru os x , y a z . Vektory budeme označovat latinskými písmeny. Zmiňovanou rychlostí budeme rozumět uspořádanou trojici čísel

$$v = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \quad (84)$$

Jednotlivé složky vektoru označujeme latinským písmem (stejně písmeno jako použito k označení vektoru) s vhodnými indexy, zde tedy způsobem obvyklým v geometrii. Říkámeli, že vektor je uspořádaná n -tice čísel, máme tím na mysli, že jednotlivé složky vektoru mají pevně dané pořadí a nelze je tedy zaměnit (matematici by řekli „permutovat“). Následující

dva vektory jsou tedy různé:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -3 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ -3 \end{pmatrix} \quad (85)$$

Zde je rovněž zapotřebí zmínit, že složky vektoru nemusejí mít vůbec nic společného s osami kartézské soustavy. Mohou mít poměrně abstraktní význam a může jich být i daleko více než tři (ale i méně). V takovém případě se složky vektoru často indexují přirozenými čísly, obvykle počínaje jedničkou.

Nyní se podívejme, jaké operace se s vektory dají provádět a které jejich vlastnosti nás mohou zajímat. Začneme *sčítáním vektorů*: součtem dvou vektorů bude opět vektor, jehož složky získáme sečtením složek původních dvou vektorů, tedy takto:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \\ a_2 + b_2 \\ \vdots \\ a_n + b_n \end{pmatrix} \quad (86)$$

Při *násobení vektoru skalárem* jednoduše vynásobíme každou složku vektoru tímto skalárem:

$$\lambda \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda \cdot a_1 \\ \lambda \cdot a_2 \\ \vdots \\ \lambda \cdot a_n \end{pmatrix} \quad (87)$$

Jako *lineární kombinaci* dvou vektorů označujeme takový vektor c , který vznikne z původních dvou vektorů a a b takto:

$$c = \lambda \cdot a + \mu \cdot b$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda \cdot a_1 + \mu \cdot b_1 \\ \lambda \cdot a_2 + \mu \cdot b_2 \\ \vdots \\ \lambda \cdot a_n + \mu \cdot b_n \end{pmatrix} \quad (88)$$

Jedná se tedy o součet dvou vektorů, z nichž každý je vynásoben skalárem.

Skalární součin vektorů $a \cdot b$ obdržíme vynásobením odpovídajících složek vektoru a následným sečtením takto získaných čísel:

$$a \cdot b \equiv \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + \dots + a_n \cdot b_n = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i \quad (89)$$

kde symbol $\sum_{i=1}^n$ užíváme k označení součtu prvků, pro něž i nabývá hodnot od 1 do n . Skalární součin můžeme použít k definici některých zajímavých vlastností vektorů. Tak velikost vektoru $|a|$ získáme jako odmocninu ze skalárního součinu vektoru sama se sebou

$$|a| = \sqrt{a \cdot a} = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2} \quad (90)$$

což lze chápat i jako zobecnění Pythagorovy věty, platné ve dvojrozměrném euklidovském prostoru $|a| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2}$. Má-li vektor velikost rovnou jedné $|a| = 1$, řekneme, že se jedná o *jednotkový vektor*. Takové vektory se těší zvláštní pozornosti a mají velký význam i při studiu molekul pomocí nástrojů kvantové chemie. Podobně významná situace nastává, pokud mají dva vektory nulový skalární součin $a \cdot b = 0$, a tato vlastnost se nazývá *ortogonalita*. (Pracujeme-li s vektory v tradičním dvoj- nebo trojrozměrném euklidovském prostoru, označujeme takové vektory obvykle za *kolmé*. Tento pojem však nepoužíváme, pokud mají vektory spíše abstraktní význam.) Často pracujeme se soustavou vektorů, které jsou všechny jednotkové a po dvou ortogonální, tj. skalární součin každé dvojice vektorů z této soustavy je nulový. Takovouto soustavu vektorů označíme za *ortonormální*. Roli nuly hraje ve vektorové algebře *nulový vektor* o , který má všechny složky rovny 0.

Matice

Dalším, opět o stupínek složitějším objektem studia lineární algebry je *matice*. Matici typu $m \times n$ je možné si představit jako tabulku o m řádcích a n sloupcích. Například zde máme matici 4×3 , řekněme jí třeba A :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 3 & -1 & 2 \\ 2 & -2 & 1 \\ -1 & 3 & 0 \end{pmatrix} \quad (91)$$

Matici budeme označovat velkým latinským písmenem, její prvky potom tímtež písmenem se dvěma indexy, přičemž první index značí řádek a druhý index pak sloupec, počínaje vždy jedničkou. Pokud uvádíme matici pomocí výčtu jejích prvků, uzavíráme ji do kulatých závorek. Matici 4×3 lze zapsat obecně takto:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{pmatrix} \quad (92)$$

V některých aplikacích se hodí uvažovat o matici jako o soustavě složené z vektorů

$$\begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ A_{31} \\ A_{41} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{12} \\ A_{22} \\ A_{32} \\ A_{42} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{13} \\ A_{23} \\ A_{33} \\ A_{43} \end{pmatrix} \quad (93)$$

a naopak vektor lze považovat za speciální případ matice s jediným sloupcem, tedy typu $n \times 1$. Asi nás proto nepřekvapí, že základní maticové operace jsou podobné těm vektorovým. Matice stejného typu tedy můžeme sečíst, a to sečtením příslušných prvků těchto matic na „stejných místech“:

$$A + B = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \\ B_{41} & B_{42} & B_{43} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} + B_{11} & A_{12} + B_{12} & A_{13} + B_{13} \\ A_{21} + B_{21} & A_{22} + B_{22} & A_{23} + B_{23} \\ A_{31} + B_{31} & A_{32} + B_{32} & A_{33} + B_{33} \\ A_{41} + B_{41} & A_{42} + B_{42} & A_{43} + B_{43} \end{pmatrix} \quad (94)$$

Steně jako vektor můžeme i matici vynásobit skalárem. V tomto případě opět vynásobíme daným skalárem každý prvek matice:

$$\lambda \cdot A = \lambda \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda \cdot A_{11} & \lambda \cdot A_{12} & \lambda \cdot A_{13} \\ \lambda \cdot A_{21} & \lambda \cdot A_{22} & \lambda \cdot A_{23} \\ \lambda \cdot A_{31} & \lambda \cdot A_{32} & \lambda \cdot A_{33} \\ \lambda \cdot A_{41} & \lambda \cdot A_{42} & \lambda \cdot A_{43} \end{pmatrix} \quad (95)$$

Další operace s maticemi jsou poněkud složitější. Jedná se v první řadě o násobení matice a vektoru. Abychom mohli vynásobit matici a vektor, musí se počet sloupců matice a počet prvků vektoru rovnat. Výsledkem je pak vektor o stejném počtu prvků, jako je počet řádků matice, a získáme jej takto:

$$A \cdot v = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} \cdot v_1 + A_{12} \cdot v_2 + A_{13} \cdot v_3 \\ A_{21} \cdot v_1 + A_{22} \cdot v_2 + A_{23} \cdot v_3 \\ A_{31} \cdot v_1 + A_{32} \cdot v_2 + A_{33} \cdot v_3 \\ A_{41} \cdot v_1 + A_{42} \cdot v_2 + A_{43} \cdot v_3 \end{pmatrix} \quad (96)$$

Považujeme-li řádky matice za vektory (otočené o pravý úhel), je každý prvek výsledného vektoru skalárním součinem příslušného řádku matice A a původního vektoru v .

Příklad:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 3 & -1 & 2 \\ 2 & -2 & 1 \\ -1 & 3 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + (-2) \cdot (-3) \\ 3 \cdot 1 + (-1) \cdot 2 + 2 \cdot (-3) \\ 2 \cdot 1 + (-2) \cdot 2 + 1 \cdot (-3) \\ -1 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 0 \cdot (-3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 \\ -5 \\ -5 \\ 5 \end{pmatrix} \quad (97)$$

Zobecněním toho postupu je násobení dvou matic. Aby bylo možné dvě matice vynásobit, musí být počet sloupců druhé matice roven počtu řádků matice první. Již z této podmínky lze vyvodit, že násobení matic *není komutativní* operací, tedy obecně

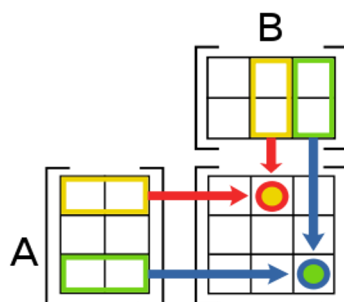
$$A \cdot B \neq B \cdot A \quad (98)$$

Proto je třeba pořadí matic při násobení věnovat patřičnou pozornost. Může se dokonce stát, že konkrétní dvě matice bude možné vynásobit jen „z jedné strany“, například pokud je matice A typu 3×2 a matice B typu 2×2 , bude možné provést násobení $A \cdot B$, nikoli však $B \cdot A$. Násobení matic si můžeme ozřejmit na následujícím příkladu:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ -2 & -1 & 3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \cdot 1 + 2 \cdot (-2) & 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) & 1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 \\ 2 \cdot 1 + (-3) \cdot (-2) & 2 \cdot 0 + (-3) \cdot (-1) & 2 \cdot 2 + (-3) \cdot 3 \\ -3 \cdot 1 + 1 \cdot (-2) & -3 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) & -3 \cdot 2 + 1 \cdot 3 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -3 & -2 & 8 \\ 8 & 3 & -5 \\ -5 & -1 & -3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (99)$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ -2 & -1 & 3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & -3 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 2 \cdot (-3) & 1 \cdot 2 + 0 \cdot (-3) + 2 \cdot 1 \\ -2 \cdot 1 + (-1) \cdot 2 + 3 \cdot (-3) & -2 \cdot 2 + (-1) \cdot (-3) + 3 \cdot 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -5 & 4 \\ -13 & 2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (100)$$

Jinými slovy, prvek výsledné matice v m -tém řádku a n -tém sloupci vypočítáme jako skalární součin m -tého řádku první matice a n -tého sloupce druhé matice. To je krtečkovským stylem znázorněno v obrázku.



Zde se sluší podotknout, že matice, se kterými se setkáme při našem studiu molekul pomocí kvantové chemie, budou výhradně čtvercové, tj. se stejným počtem řádků a sloupců. Je zřejmé, že dvě čtvercové matice A a B stejného typu ($n \times n$) lze vynásobit $A \cdot B$ i $B \cdot A$. Pozor – výsledné matice budou opět obecně různé, což si můžeme ukázat na tomto příkladu:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (101)$$

Determinant matice

Každé čtvercové matici můžeme přiřadit číslo (skalár), které je jednak její důležitou charakteristikou a jednak je velmi užitečné v řadě úloh, které dostaneme k řešení. Toto číslo se nazývá *determinant* a označuje se buď znakem \det nebo „svislítky“ (podobně jako absolutní hodnota čísla):

$$\det A \equiv |A| \quad (102)$$

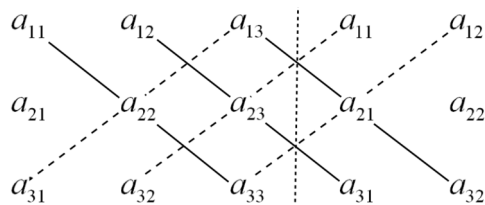
Začněme nejjednodušším případem matice 1×1 – zde bude determinant roven jedinému prvku matice. Determinant matice 2×2 spočítáme rovněž snadno takto:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11} \cdot A_{22} - A_{12} \cdot A_{21} \quad (103)$$

tedy například

$$\begin{vmatrix} 3 & -4 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} = 3 \cdot 2 - (-4) \cdot (-1) = 2 \quad (104)$$

Determinant matice 3×3 lze vypočítat stále ještě poměrně jednoduše pomocí *Sarrusova pravidla*, pokud si matici „nastavíme“ ještě jednou vpravo:



Vypočítáme součiny prvků matice po zdůrazněných diagonálách a pak je sečteme, přičemž součiny prvků podél přerušovaných čar vezmeme se znaménkem minus:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = A_{11}A_{22}A_{33} + A_{12}A_{23}A_{31} + A_{13}A_{21}A_{32} - A_{31}A_{22}A_{13} - A_{32}A_{23}A_{11} - A_{33}A_{21}A_{12} \quad (105)$$

Pokud potřebujeme vypočítat determinant větší matice, nemůžeme už bohužel takovéto jednoduché postupy použít. I zde si však budeme umět poradit, a to rozvojem do subdeterminantů. Tento postup nám umožní vyjádřit determinant pomocí determinantů matic o jeden řád menších. Ukážeme si jej na příkladu matice 4×4 . Půjdeme podél prvního řádku matice

(ale mohli bychom si vybrat řádek libovolný) a pro každý prvek v tomto řádku provedeme následující úkon: v matici smažeme celý řádek a celý sloupec, v němž se nachází daný prvek, z této (menší) matice spočítáme determinant a vynásobíme ho původně vybraným prvkem. Takto spočítaná čísla sečteme, a to s alternujícími znaménky – tedy první (červený) součin vezmeme se znaménkem plus, druhý (zelený) se znaménkem minus, třetí (modrý) opět se znaménkem plus a čtvrtý (tyrkysový) se znaménkem minus. Kdyby byla naše matice větší, tato znaménka by se pravidelně střídala i dále (+, −, +, −, ...). Tento postup vypadá sice poněkud složitě, ale ve skutečnosti se není třeba bát žádných komplikací:

$$\begin{aligned}
 \begin{vmatrix} 1 & 2 & -3 & 1 \\ 2 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & -3 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & -2 & 2 \end{vmatrix} &= +1 \cdot \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 0 & 1 & 1 \\ \bullet & -3 & 2 & 2 \\ \bullet & -1 & -2 & 2 \end{vmatrix} - 2 \cdot \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 2 & \bullet & 1 & 1 \\ 3 & \bullet & 2 & 2 \\ 2 & \bullet & -2 & 2 \end{vmatrix} + (-3) \cdot \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 2 & 0 & \bullet & 1 \\ 3 & -3 & \bullet & 2 \\ 2 & -1 & \bullet & 2 \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 2 & 0 & 1 & \bullet \\ 3 & -3 & 2 & \bullet \\ 2 & -1 & -2 & \bullet \end{vmatrix} = \\
 &= +1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -3 & 2 & 2 \\ -1 & -2 & 2 \end{vmatrix} - 2 \cdot \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & 2 \\ 2 & -2 & 2 \end{vmatrix} + (-3) \cdot \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 3 & -3 & 2 \\ 2 & -1 & 2 \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 3 & -3 & 2 \\ 2 & -1 & -2 \end{vmatrix} = \\
 &= +1 \cdot 12 - 2 \cdot 4 + (-3) \cdot (-5) - 1 \cdot 19 = 0
 \end{aligned} \tag{106}$$

(Determinanty matic 3×3 jsme spočítali pomocí Sarrusova pravidla.)

Jak jsme zmínili na začátku tohoto odstavce, hodnota determinantu nám cosi o matici říká. To můžeme pěkně vidět na právě vypočítaném determinantu. Matice s determinantem rovným nule se nazývá *singulární* a tato vlastnost mimo jiné znamená, že alespoň jeden řádek takovéto matice je možno vyjádřit jako lineární kombinaci řádků ostatních. A opravdu – všimněme si, že pokud u matice v rovnici 106 sečteme první, druhý a třetí řádek s koeficienty po řadě 1, −1 a 1, pak dostaneme přesně řádek čtvrtý:

$$1 \cdot (1, 2, -3, 1) + (-1) \cdot (2, 0, 1, 1) + 1 \cdot (3, -3, 2, 2) = (2, -1, -2, 2) \tag{107}$$

Zbývá snad už jen doplnit, že pokud má matice nenulový determinant, nazývá se *regulární*.

B. Příklady k procvičení

Budiž dány vektory

$$a = \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ -2 \\ 5 \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 5 \\ -3 \end{pmatrix}$$

a skaláry

$$\lambda = 2, \mu = 3$$

Vypočítejte $|a|$, $|b|$, $a \cdot b$, $c = \lambda \cdot a + \mu \cdot b$, $|c|$.

Řešení: $|a| = 7$, $|b| = 6$, $a \cdot b = -23$, $c = \begin{pmatrix} 11 \\ 1 \\ 11 \\ 1 \end{pmatrix}$, $|c| = 2\sqrt{61}$.

Dále budiž dány matice

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & -3 \\ 3 & -2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 & -2 \\ -1 & 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ -1 & -2 & 0 & 1 \\ -2 & 2 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 2 & -3 \end{pmatrix}$$

Vypočítejte $C \cdot a$, $C \cdot b$, $D \cdot a$, $D \cdot b$, $C \cdot D$, $D \cdot C$, $\det C$, $\det D$, $\det(C \cdot D)$, $\det(D \cdot C)$.

Řešení:

$$C \cdot a = \begin{pmatrix} -7 \\ 6 \\ -10 \\ 5 \end{pmatrix}, C \cdot b = \begin{pmatrix} 8 \\ 10 \\ 21 \\ -6 \end{pmatrix}, D \cdot a = \begin{pmatrix} 13 \\ -3 \\ -6 \\ -9 \end{pmatrix}, D \cdot b = \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ 1 \\ 17 \end{pmatrix},$$

$$C \cdot D = \begin{pmatrix} -5 & -12 & -4 & 14 \\ 0 & 9 & 7 & 7 \\ -9 & -1 & 1 & 10 \\ -1 & -2 & 0 & -4 \end{pmatrix}, D \cdot C = \begin{pmatrix} 2 & 6 & 7 & -1 \\ -8 & 4 & -2 & 4 \\ 5 & -7 & 5 & 4 \\ 15 & -8 & 9 & -10 \end{pmatrix},$$

$\det C = -58$, $\det D = 55$, $\det(C \cdot D) = \det(D \cdot C) = -3190$ (tato rovnost není náhodná).

C. Soustava lineárních rovnic

Řešení řady problémů v přírodních vědách vedou k soustavě lineárních rovnic o více neznámých, přičemž počet rovnic je v ideálním případě roven počtu neznámých. Obecný tvar takovéto soustavy (n neznámých, n rovnic) vypadá takto:

$$\begin{aligned} A_{11}x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3 + \dots + A_{1n}x_n &= b_1 \\ A_{21}x_1 + A_{22}x_2 + A_{23}x_3 + \dots + A_{2n}x_n &= b_2 \dots \\ A_{n1}x_1 + A_{n2}x_2 + A_{n3}x_3 + \dots + A_{nn}x_n &= b_n \end{aligned}$$

kde x_i jsou neznámé, A_{ij} dané koeficienty a b_i dané pravé strany rovnic. Na takovémto problému je zajímavé, že jej lze vyjádřit jazykem lineární algebry pomocí matice koeficientů A , neznámého vektoru x a vektoru pravých stran b takto:

$$A \cdot x = b \tag{108}$$

K řešení takovýchto soustav byla vyvinuta celá řada metod, přičemž za metodu lze samozřejmě považovat i dosazování za některou neznámou z jedné rovnice do dalších, přestože tento postup může být založen spíše na intuici než nějakém exaktním algoritmu.

My se seznámíme s *Cramerovým pravidlem*, které má dvě výhody: jednak je univerzálně použitelné¹⁶ a mimoto je založeno na výpočtu determinantů několika matic, což už umíme. Ukažme si jeho použití na příkladu soustavy tří lineárních rovnic o třech neznámých:

$$\begin{aligned} x_1 + 3x_2 - 2x_3 &= 5 \\ 3x_1 + 5x_2 + 6x_3 &= 7 \\ 2x_1 + 4x_2 + 3x_3 &= 8 \end{aligned} \tag{109}$$

Hodnotu každé neznámé získáme jako podíl dvou determinantů. Ve jmenovateli bude vždy determinant matice sestavené z koeficientů levých stran rovnic a v čitateli determinant této matice, v níž sloupec příslušný dané neznámé nahradíme sloupcem pravých stran:

¹⁶ Cramerovo pravidlo lze použít, pokud matice koeficientů není singulární. Pokud singulární je, pak soustava buď má nekonečně mnoho řešení nebo nemá žádné řešení.

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \frac{\begin{vmatrix} 5 & 3 & -2 \\ 7 & 5 & 6 \\ 8 & 4 & 3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 3 & 5 & 6 \\ 2 & 4 & 3 \end{vmatrix}} = \frac{60}{-4} = -15, & x_2 &= \frac{\begin{vmatrix} 1 & 5 & -2 \\ 3 & 7 & 6 \\ 2 & 8 & 3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 3 & 5 & 6 \\ 2 & 4 & 3 \end{vmatrix}} = \frac{-32}{-4} = 8, & x_3 &= \frac{\begin{vmatrix} 1 & 3 & 5 \\ 3 & 5 & 7 \\ 2 & 4 & 8 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 3 & -2 \\ 3 & 5 & 6 \\ 2 & 4 & 3 \end{vmatrix}} = \frac{-8}{-4} = 2
 \end{aligned}
 \tag{110}$$

Jinou metodou k řešení soustavy rovnic je *Gaussova eliminace*. Její první částí je převedení soustavy *ekvivalentními úpravami* na trojúhelníkový tvar. To znamená, že x_1 se vyskytuje pouze v první rovnici, x_2 pouze v prvních dvou rovnicích a obecně x_i pouze v prvních i rovnicích. Ekvivalentní úpravou je přičtení násobku některé rovnice k jinému rovnici.

Vyřešme si zde soustavu 109. x_1 je třeba eliminovat z 2. a 3. rovnice. Za tím účelem od 2. rovnice odečteme trojnásobek 1. rovnice, od 3. rovnice odečteme dvojnásobek 1. rovnice:

$$\begin{aligned}
 x_1 + 3x_2 - 2x_3 &= 5 \\
 -4x_2 + 12x_3 &= -8 \\
 -2x_2 + 7x_3 &= -2
 \end{aligned}
 \tag{111}$$

Tím jsme se zbavili nechtěných x_1 . Nyní ještě musíme eliminovat x_2 ze 3. rovnice, což se nám podaří odečtením půl-násobku 2. rovnice od 3. rovnice:

$$\begin{aligned}
 x_1 + 3x_2 - 2x_3 &= 5 \\
 -4x_2 + 12x_3 &= -8 \\
 x_3 &= 2
 \end{aligned}
 \tag{112}$$

Tím jsme soustavu upravili na trojúhelníkový tvar. Druhou částí algoritmu je dosazování vyčíslených hodnot neznámých postupně ze spodních rovnic do horních. Hodnotu x_3 ze 3. rovnice tedy dosadíme do 2. rovnice, což nám umožní vypočítat x_2 . Následně obě tyto hodnoty dosadíme do 1. rovnice, čímž získáme x_1 :

$$\begin{aligned}
 -4x_2 + 12 \cdot 2 &= -8 \rightarrow x_2 = 8 \\
 x_1 + 3 \cdot 8 + -2 \cdot 2 &= 5 \rightarrow x_1 = -15
 \end{aligned}
 \tag{113}$$

Řešení soustav o větším počtu rovnic a neznámých je přímým zobecněním tohoto postupu.

D. Homogenní soustava

Speciálním případem soustavy lineárních rovnic, který má klíčový význam v kvantové chemii, je takzvaná *homogenní soustava*. Takovouto soustavu poznáme podle toho, že všechny její rovnice mají nulovou pravou stranu, tedy například takto:

$$\begin{aligned} 2x_1 + 2x_2 + 3x_3 &= 0 \\ x_1 - 2x_2 + 6x_3 &= 0 \\ 3x_1 + 4x_2 + 3x_3 &= 0 \end{aligned} \tag{114}$$

Jedno možné řešení je na první pohled zřejmé – všechny neznámé rovné nule. Toto *triviální řešení* však obvykle není příliš zajímavé a naším úkolem pak je najít řešení takové, které obsahuje alespoň jednu nenulovou hodnotu (*netriviální řešení*).

Aby takovéto řešení existovalo, musí být splněna tato podmínka: Determinant matice soustavy musí být roven nule. Ověříme, zda podmínka platí pro naši soustavu tří rovnic:

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 & 3 \\ 1 & -2 & 6 \\ 3 & 4 & 3 \end{vmatrix} = 0 \tag{115}$$

Soustava tedy netriviální řešení mít bude.

Zajímavou vlastností takovéto soustavy je ta skutečnost, že jednotlivé rovnice jsou *lineárně závislé*, tedy jednu z nich lze vyjádřit jako lineární kombinaci ostatních. Tuto vlastnost objevíme, i pokud se budeme snažit soustavu řešit například sčítací nebo dosazovací metodou – v průběhu řešení obdržíme například dvě ekvivalentní rovnice.

Řešení naší soustavy můžeme zahájit vyjádřením x_1 z druhé rovnice

$$x_1 = 2x_2 - 6x_3 \tag{116}$$

a dosazením do rovnice první a třetí, čímž získáme rovnice

$$\begin{aligned} 2(2x_2 - 6x_3) + 2x_2 + 3x_3 &= 0 \\ 3(2x_2 - 6x_3) + 4x_2 + 3x_3 &= 0 \end{aligned} \tag{117}$$

a po úpravě

$$\begin{aligned} 6x_2 - 9x_3 &= 0 \\ 10x_2 - 15x_3 &= 0 \end{aligned} \tag{118}$$

A právě zde si všimněme, že tyto rovnice jsou ekvivalentní – obě můžeme vydělením (první rovnici třemi, druhou rovnici pěti) převést na shodný tvar

$$2x_2 - 3x_3 = 0 \quad (119)$$

Máme tedy, spolu se vztahem pro x_1 (rovnice 116), dvě rovnice pro tři neznámé. Takováto soustava bude mít nekonečně mnoho řešení. V dalším postupu zavedeme reálný parametr, označme si jej t , a všechny neznámé vyjádříme pomocí tohoto parametru. První neznámou můžeme vyjádřit libovolně – vezměme například x_3

$$x_3 = t \quad (120)$$

Ostatní dvě neznámé dopočítáme z rovnic 119 a 116:

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{3}{2}x_3 = \frac{3}{2}t \\ x_1 &= 2x_2 - 6x_3 = 3t - 6t = -3t \end{aligned} \quad (121)$$

Všechna řešení soustavy lze tedy zapsat jako

$$x_1 = -3t, \quad x_2 = \frac{3}{2}t, \quad x_3 = t \quad (t \in \mathcal{R}) \quad (122)$$

Tím je naše úloha z hlediska matematického zcela vyřešena. Budeme-li se ale v chemii zabývat elektronovou strukturou molekul, rádi bychom namísto nekonečně mnoha řešení získali řešení jediné, jednoznačné. Jak si z oněch nekonečně mnoha sad čísel ale vybrat tu správnou? Ve výpočetní chemii dáváme obvykle přednost takzvaně normalizovaným řešením, která lze chápat jako jednotkové vektory. Zavedeme tedy pro řešení normalizační podmínku

$$\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} = 1 \quad (123)$$

do níž dosadíme řešení soustavy a získáme hodnotu parametru:

$$\begin{aligned} \sqrt{(-3t)^2 + (\frac{3}{2}t)^2 + t^2} &= 1 \\ \sqrt{\frac{49}{4}t^2} &= 1 \\ t &= \frac{2}{7} \end{aligned} \quad (124)$$

Tuto hodnotu¹⁷ zbývá už jen dosadit do obecného řešení soustavy (rovnice 122) a dostaneme normalizované řešení soustavy:

$$x_1 = -\frac{6}{7}, \quad x_2 = \frac{3}{7}, \quad x_3 = \frac{2}{7} \quad (125)$$

¹⁷ Hodnota $t = -\frac{2}{7}$ by samozřejmě vyhovovala také – normalizovaná řešení existují v principu dvě.