

## Seriál: Kvanta orbitalů

Dnes se podíváme na to, že pracovat v kvantové mechanice s funkcemi je vlastně nepraktické, a jak se dá tato formulace zjednodušit. Tento díl sice bude trochu náročnější na pochopení, ale pokud byste se v něm třeba i ztratili, nezuťejte, další díly už budou jednodušší a na dnešní seriál nebudou úplně navazovat.

### Kvantově oscilujeme

Vše si ukážeme na lineárním harmonickém oscilátoru. Tento systém má potenciál ve tvaru paraboly

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2,$$

kde  $\omega$  je frekvence oscilátoru a  $m$  hmotnost částice. Pokud dosadíte vztah pro frekvenci oscilací pružiny  $\omega = \sqrt{k/m}$ , dostanete místo toho známější výraz s tuhostí  $k$ , který je  $V = 1/2kx^2$ . Tento systém je jedním z nejdůležitějších ze všech, které umíme analyticky řešit. (Další zásadní jsou volná částice a atom vodíku.) Jedním z důvodů, proč je pro nás tak důležitý, je předpoklad, že v libovolném potenciálu se bude částice nacházet v okolí jeho minima. Potenciál okolí minima lze téměř vždy dobře aproximovat parabolou.

Pokud tento parabolický potenciál dosadíme do Schrödingerovy rovnice  $H\psi = E\psi$  z minulého dílu, získáme rovnici

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

Tu je sice možné řešit napřímo, ale my si s ní ukážeme úplně jinou myšlenku. Pro zjednodušení můžeme položit  $m = 1, \omega = 1$ , čímž se zbavíme nutnosti opisovat je do dalších rovnic.

Představte si, že vám někdo prozradí, že vlnová funkce základního stavu je Gaussova funkce. Můžeme ověřit, že funkce

$$\varphi_1(x) = e^{-x^2/2\hbar}$$

je řešením Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\varphi_1(x) = \frac{\hbar}{2}e^{-x^2/2\hbar} = \frac{\hbar}{2}\varphi_1(x)$$

s energií  $\hbar/2$ . Normalizací se můžeme zabývat až později, pro výpočet energie není podstatná.

Zkusíme-li teď vzít druhou funkci

$$\varphi_2(x) = x^2 e^{-x^2/2\hbar},$$

zjistíme, že tato funkce není řešením Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\varphi_2(x) = -\hbar^2 e^{-x^2/2\hbar} + 2\hbar x^2 e^{-x^2/2\hbar} = -\hbar^2 \varphi_1(x) + 5/2\hbar \varphi_2(x) \neq E\varphi_2(x).$$

Místo toho nám aplikací hamiltoniánu přibyl ve funkci nějaký příspěvek od vlnové funkce základního stavu. Ale není nic jednoduššího, než zkusit tuto funkci opravit, aby již Schrödingerovu rovnici splňovala. To se dá udělat jednoduše tak, že vezmeme součet těchto 2 funkcí s neznámými koeficienty

$$\psi(x) = c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x).$$

Když tuto formu vlnové funkce dosadíme do Schrödingerovy rovnice, dostaneme

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(x) &= c_1\hat{H}\varphi_1(x) + c_2\hat{H}\varphi_2(x) = \\ &= c_1\frac{\hbar}{2}\varphi_1(x) - c_2\hbar^2\varphi_1(x) + 5/2c_2\hbar\varphi_2(x) = \\ &= E(c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)).\end{aligned}\tag{1}$$

Protože nám nezáleží na normalizaci, můžeme položit  $c_2 = 1$  a stačí nám pak najít odpovídající hodnotu  $c_1$ . Z původní diferenciální rovnice nám zbyla rovnice pro dvě neznámé, koeficient  $c_1$  a energii  $E$ .

$$c_1\frac{\hbar}{2}\varphi_1(x) - \hbar^2\varphi_1(x) + 5/2\hbar\varphi_2(x) = E(c_1\varphi_1(x) + \varphi_2(x))$$

Pohledem na koeficienty u  $\varphi_2$  vidíme, že energie se musí rovnat  $5/2\hbar$ . Nyní již hravě dopočítáme i koeficient  $c_1$  z rovnice

$$c_1\frac{\hbar}{2}\varphi_1(x) - \hbar^2\varphi_1(x) = 5/2\hbar c_1\varphi_1(x).$$

Dostáváme  $c_1 = \hbar/2$ . To nám dá vlnovou funkci

$$\psi(x) = \hbar/2\varphi_1(x) + \varphi_2(x),$$

což je až na normalizaci přesně výsledek, který můžeme najít v učebnicích. Je to až druhý excitovaný stav, protože první excitovaný stav je lichá funkce  $x$ , zatímco naše dva stavy jsou sudé. Protože máme symetrický potenciál, tak nám hamiltonián sudé a liché stavy nemíchá. To je jeden z mnoha případů, kdy se nám v kvantové mechanice projeví symetrie.

Zkusme se ještě jednou zamyslet nad tím, co jsme teď vlastně udělali. Místo toho, abychom řešili komplikovanou diferenciální rovnici pro neznámou funkci, jsme si vzali nějakou (vhodnou!) sadu pevně daných funkcí a hledali jen koeficienty u jejich váženého součtu (nazývaného lineární kombinace). Tím jsme vlastně převedli celou ošklivou diferenciální rovnici na rovnici algebraickou, která je mnohem příjemnější na řešení. Musíme si ale dát pozor, abychom zvolili takové funkce, které dobře popisují daný problém. Díky tomu nám jich stačí vzít relativně malé množství, abychom měli správný (nebo dostatečně přesný přibližný) výsledek. Například, pokud bychom chtěli stavy lineárního harmonického oscilátoru popsat pomocí obyčejných polynomů, určitě tušíte, že kdybychom jich vzali libovolně konečné množství, nikdy bychom vlnovou funkci lineárního harmonického oscilátoru nezískali úplně přesně. Hodnota přesné vlnové funkce jde totiž do nuly pro  $x$  jdoucí do nekonečna, naopak libovolný polynom jde do (kladného nebo záporného) nekonečna.

Zatím ale jsme hodnoty koeficientů určili trochu nesystematicky, což teď napravíme. Vraťme se trochu zpět, k rovnici (1). Když jí celou vynásobíme funkcí  $\varphi_1(x)$  a uděláme integrál podle  $x$  přes celou reálnou osu, dostaneme

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} (c_1\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_1(x) + c_2\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_2(x)) dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} E(c_1\varphi_1(x)^2 + c_2\varphi_1(x)\varphi_2(x)) dx, \end{aligned} \quad (2)$$

což můžeme snadno upravit na

$$\begin{aligned} & c_1 \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_1(x)) dx + c_2 \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_2(x)) dx = \\ & = E \left( c_1 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x)^2 dx + c_2 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x)\varphi_2(x) dx \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Protože  $\varphi_1(x)$  a  $\varphi_2(x)$  jsou pevně dané funkce, můžeme si všimnout, že máme všechny „ingredience“ k vypočítání integrálů a mohli bychom tím pádem všechny integrály rovnou přesně vyčíslit a dosadit jejich konkrétní hodnotu. My to nebudeme dělat, místo toho se je jen pro obecnost označíme písmenky

$$\begin{aligned} S_{11} &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x)^2 dx, \\ S_{12} &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1(x)\varphi_2(x) dx, \\ H_{11} &= \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_1(x)) dx, \\ H_{12} &= \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi_1(x)\hat{H}\varphi_2(x)) dx. \end{aligned}$$

Předchozí rovnice (3) pak vypadá mnohem pěkněji

$$H_{11}c_1 + H_{12}c_2 = E(S_{11}c_1 + S_{12}c_2).$$

Když zopakujeme tento postup, ale rovnici (2) vynásobíme  $\varphi_2(x)$  a přeintegrujeme ji, dostaneme s použitím podobného značení

$$H_{21}c_1 + H_{22}c_2 = E(S_{21}c_1 + S_{22}c_2).$$

## Vektory a matice

Nyní musíme udělat trochu odbočku, abychom si zavedli nové, šikovnější značení. Pokud již máte zkušenosti s maticemi, nebojte se tuto část přeskočit. Bohužel tento díl není natahovací, takže seznámení bude velice zrychlené, ale pokud se chcete o maticích dozvědět víc, věnoval se jim například celý 5. díl seriálu 16. ročníku, který můžete dohledat na FYKOSím webu.

Jistě jste se ve škole již seznámili s vektory. Pokud máme nějaký souřadnicový systém, můžeme v něm vektor zapsat jako sloupeček čísel. Zobecněním tohoto konceptu pro operace na

vektorech v prostoru (například zobrazení rotace nebo natahování) dostaneme tabulku čísel, kterou nazýváme matice. My si vystačíme s čtvercovými maticemi, ale mohou mít i tvar obdélníku. Působení operace na vektory v těchto „tabulkách čísel“ se přeneso do operace maticového násobení. Jeho výsledkem je vektor, který na každé pozici má skalární součin starého vektoru s odpovídajícím řádkem dané matice. Tedy nový vektor má na první pozici skalární součin prvního řádku s původním vektorem a tak dále.

To, že po působení matice  $\mathbb{A}$  na vektor  $\vec{x}$  nám vyjde  $\vec{y}$ , značíme

$$\mathbb{A}\vec{x} = \vec{y}.$$

Podobně můžeme vynásobit i dvě matice mezi sebou – matici v součinu napravo rozebereme na jednotlivé vektory, na ty zapůsobíme levou maticí, a pak tyto nové vektory zase po sloupcích poskládáme do výsledné matice. Násobení dvou matic je ekvivalentní složení dvou operací reprezentovaných těmito maticemi. Dejte si pozor, násobení matic obecně není komutativní,  $\mathbb{A}\mathbb{B} \neq \mathbb{B}\mathbb{A}$ . Ono totiž není komutativní ani skládání dvou zobrazení, můžete si sami vyzkoušet, že pokud obrázek přezrcadlíte podle osy  $x$  a pak otočíte o  $90^\circ$ , dostanete něco jiného, než když to provedete v opačném pořadí. Trochu názornější, proč jsme si toto zavedli, bude, pokud si zavedeme indexovou notaci. Pokud  $i$ -tý prvek vektoru  $\vec{x}$  označíme  $x_i$  a prvek matice  $\mathbb{A}$  na  $i$ -tém řádku a v  $j$ -tém sloupci jako  $A_{ij}$ , působení matice na vektor nám přejde na

$$\vec{y} = \mathbb{A}\vec{x} \rightarrow y_i = \sum_{j=1}^N A_{ij}x_j.$$

Ale to je přesně to, co máme v naší rovnici! Tedy jednotlivé koeficienty  $c_i$  můžeme prohlásit za (abstraktní!) vektor, a tím pádem můžeme přepsat celou rovnici pomocí matic

$$\mathbb{H}\vec{c} = E\vec{S}\vec{c}.$$

Matice hamiltoniánu  $\mathbb{H}$  nám říká, jak působí hamiltonián mezi jednotlivými bázovými funkcemi. Matice  $\mathbb{S}$  má ještě jednodušší interpretaci. Ta nám jen říká jak moc se jednotlivé bázové funkce překrývají (říkáme jí překryvová matice). Té se navíc můžeme jednoduše zbavit. Stačí si vybrat bázové funkce tak, aby překryv každé funkce se sebou samou byl roven 1 a překryv mezi libovolnými různými bázovými funkcemi byl 0. V analogii s vektory v 3D prostoru pak říkáme, že máme ortogonální bázi funkcí. Překryvová matice pak má hezký tvar, jedničky na diagonále a na všech ostatních pozicích nuly. Taková matice při působení na jakýkoliv vektor vrátí přesně ten samý vektor, takže ji můžeme z rovnice úplně vypustit. Pro ortogonální bázi funkcí pak máme mnohem hezčí tvar rovnice

$$\mathbb{H}\vec{c} = E\vec{c}.$$

Tato rovnice má vlastně úplně stejný tvar jako bezčasové Schrödingerova rovnice, jen s maticemi a vektory místo funkcí a operátorů. Výhodou je, že pro matice je tento typ rovnic standardní problém, nazývaný diagonalizace nebo také hledání vlastních čísel a vlastních vektorů.

Vlastní vektor, který hledáme, je takový, který působením matice nezmění orientaci, ale jen velikost. Tedy po působení matice na vlastní vektor dostaneme ten samý vektor, jen př násobený nějakým číslem. To nazýváme vlastní číslo k danému vektoru. Vlastních vektorů je v principu nekonečně mnoho, protože vynásobením vlastního vektoru libovolným nenulovým číslem dostaneme vlastní vektor se stejným vlastním číslem. Omezujeme se tedy na to, že najdeme jeden od každého „typu“. Matice mívají většinou tolik různých vlastních vektorů, kolik

je sloupců čtvercové matice. Ač pro malé matice se takové vlastní vektory dají najít analyticky, přesahuje to rámec tohoto textu a my se spokojíme s tím, že tento problém budeme řešit numericky v počítači.

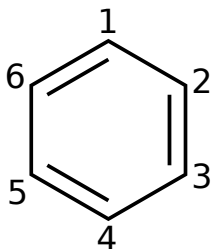
### Počítáme molekuly

Nyní si ukážeme, jak pomocí jednoduchého přiblížení můžeme počítat stavy uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami. Toto přiblížení se nazývá Hückelova metoda, podle Ericha Hückela, který ji v roce 1930 zavedl.

Podobně jako u úlohy v minulém díle seriálu se omezíme jen na  $p$  orbitaly, které se účastní dvojných vazeb, tedy jeden za každý atom uhlíku s dvojnou vazbou. Bázové funkce jsou pak právě jednotlivé  $p$  orbitaly. Protože překryv mezi  $p$  orbitaly na různých atomech je obecně hodně malý, můžeme jej zanedbat, a tím považovat celou bázi za ortogonální. Pak nám stačí jen zkonstruovat matici hamiltoniánu, který je v tomto přiblížení úplně jednoduchý.

Hodnota hamiltoniánu pro interakci orbitalu se sebou samým je jen energie elektronu v  $p$  orbitalu uhlíku, tedy  $-11,4\text{ eV}$ . Ten se značí  $\alpha$ . Mnohem zajímavější jsou elementy hamiltoniánu, které jsou mezi orbitaly na různých atomech. Pokud se jedná o atomy, které spolu nesousedí (tedy nejsou spojené vazbou), interakci mezi nimi zanedbáváme. Prvek matice hamiltoniánu bude tedy 0. Pokud spolu sousedí, má nenulovou hodnotu  $\beta$ , která je určována empiricky z experimentálních hodnot pro různé vlastnosti molekul. Hodnota  $\beta$  se různí podle toho, jaké molekuly a experimentální hodnoty se použijí k jejímu získání, ale obecně můžeme uvažovat hodnotu mezi  $-1\text{ eV}$  a  $-3\text{ eV}$ . Každopádně Hückelova metoda se používá spíš pro kvalitativní pochopení, takže energie jednotlivých orbitalů se většinou vyjadřují jako násobky  $\beta$ .

Rovnou si ukážeme příklad, jak by vypadal výpočet pro molekulu benzen. Očíslujeme si atomy uhlíku a rovnou uděláme tabulku, jak vypadají jednotlivé prvky hamiltoniánu. Na diagonále této tabulky z levého horního do pravého spodního rohu jsou  $\alpha$ , protože to je prvek hamiltoniánu pro orbital interagující sám se sebou. Na sousedních diagonálách jsou  $\beta$ , protože řádek a sloupec mají hodnotu lišící se o jedna, tedy (v našem očíslování) se jedná o sousední atomy. Nakonec, protože naše molekula je cyklická a sousedí i atomy 1 a 6, dostaneme  $\beta$  také v pravém horním a levém dolním rohu. Všude jinde zůstanou nuly.



	1	2	3	4	5	6
1	$\alpha$	$\beta$	0	0	0	$\beta$
2	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	0	0	0
3	0	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	0	0
4	0	0	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	0
5	0	0	0	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
6	$\beta$	0	0	0	$\beta$	$\alpha$

Tato tabulka je přímo matice hamiltoniánu a můžeme rovnou najít její vlastní čísla. Ještě

si trochu zjednodušíme práci, pokud ji přepíšeme jako

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Všimněme si, že první matice s prefaktorem  $\alpha$  je jednotková, tedy působí na všechny vektory stejně. Tím pádem její efekt je jen posun energie všech stavů o hodnotu  $\alpha$ . Stačí nám tedy diagonalizovat jen druhou matici (bez  $\beta$ ) a dostaneme jednotlivé energetické hladiny právě v násobcích  $\beta$ . V tomto textu se nebudeme snažit o analytické řešení, přestože díky hezkému tvaru této matice je možné, ale spokojíme se s numerickým řešením. K diagonalizaci matice můžeme použít některý online nástroj, známý je například [www.wolphramalpha.com](http://www.wolphramalpha.com), kde bychom použili příkaz `eigenvalues`  $\{0,1,0,0,0,1\}$ ,  $\{1,0,1,0,0,0\}$ ,  $\{0,1,0,1,0,0\}$ ,  $\{0,0,1,0,1,0\}$ ,  $\{0,0,0,1,0,1\}$ ,  $\{1,0,0,0,1,0\}$ . My jsme k diagonalizaci použili krátký skript v Pythonu.

```
#!/usr/bin/python
```

```
import numpy as np
```

```
N = 6
```

```
H = np.zeros((N, N)) #inicializujeme matici nul NxN
```

```
for i in range(N-1): #proběhneme celou matici a nastavíme 1 vedle diagonaly
```

```
    H[i, i+1]=1
```

```
    H[i+1, i]=1
```

```
H[N-1,0]=1 #nastavíme 2 prvky v rozích, index (N-1), protože cislujeme od 0!
```

```
H[0,N-1]=1
```

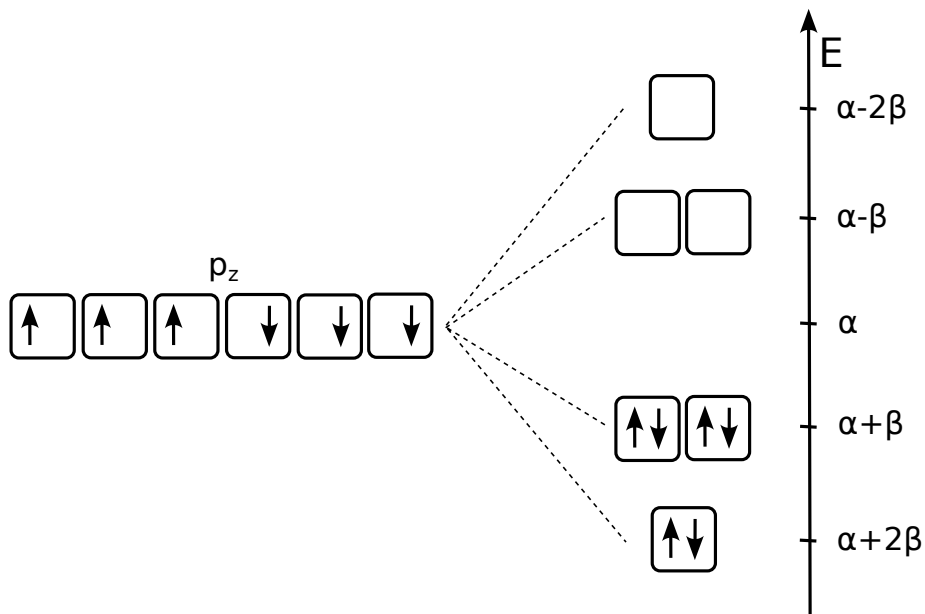
```
vl_cisla, vl_vekt = np.linalg.eig(H) #vlastni diagonalizace
```

```
print(vl_cisla) #vytiskneme vysledek
```

Po spuštění tohoto skriptu dostaneme vlastní čísla  $-2, -1, -1, 1, 1, 2$ . To že jsou tam některá vlastní čísla dvakrát znamená jen to, že máme dva různé vlastní vektory se stejným vlastním číslem. Nazýváme je také degenerované vlastní stavy.

Tím ale naše práce nekončí. Protože jsme při diagonalizaci hamiltoniánu „zapomněli“ jednotkovou matici a prefaktory  $\alpha$  a  $\beta$ , musíme je tam teď vrátit. To je ale jednoduché a dostaneme vlastní stavy s energiemi  $\alpha - 2\beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha + 2\beta$ . Tím pádem máme 6 stavů (orbitalů), do kterých musíme rozmístit 6 elektronů, přirozeně tak, abychom minimalizovali energii. To znamená, že dvakrát obsadíme 3 stavy s nejnižší energií. Výsledná energie pak je  $6\alpha + 8\beta$ . Nezapomeňte, že  $\alpha$  i  $\beta$  jsou záporné!

Ale celková energie není něco, co by nás reálně zajímalo, už jenom proto, že v naší aproximaci v ní vůbec nejsou zahrnuty ostatní elektrony, které se neúčastní dvojných vazeb. Zkusme tedy vyextrahovat nějaké další vlastnosti, které lze experimentálně zjišťovat.



Obr. 1: Orbitály v molekule benzenu. Vlevo je hypotetický stav, kdy by  $p_z$  orbitály v benzenu vůbec neinteragovaly. Působením interakce dostaneme orbitály vpravo, kde elektrony přirozeně obsadí ty, které mají nejnižší energii. Energie orbitalů roste odspoda nahoru.

Excitační energie, tedy energie potřebná k excitaci z nejvyšší obsazené na nejnižší virtuální hladinu, je  $-2\beta$ . Po dosazení konkrétní hodnoty  $\beta = -3 \text{ eV}$  dostáváme velikost excitační energie  $6 \text{ eV}$ . Protože nejvyšší obsazený i nejnižší neobsazený orbital je dvakrát degenerovaný, máme ve skutečnosti 4 různé možné excitace. Přestože Hückelův model jim přiřazuje stejnou energii, ve skutečnosti (z experimentu) mají 3 různé hodnoty, konkrétně  $4,90 \text{ eV}$ ,  $6,20 \text{ eV}$  a  $6,94 \text{ eV}$  (jedna z energií odpovídá 2 excitacím). Ale vidíme, že naše hrubá aproximace s vhodnou empirickou hodnotou  $\beta$  dává vlastně docela dobré výsledky.

Když spočítáme ionizační energii, tedy energii, kterou potřebujeme na vytržení elektronu z nejvyššího obsazeného orbitalu, dostaneme vlastně záporně vzatou energii tohoto orbitalu, tedy  $-\alpha - \beta$ ). Po dosazení by nám vyšlo více než  $14 \text{ eV}$ . Je vidět, že se začínáme vzdalovat od experimentální hodnoty  $9,24 \text{ eV}$ . Když totéž zkusíme pro elektronovou afinitu, tedy energii, která se uvolní při přidání elektronu, máme  $-\alpha + \beta$ , tedy něco přes  $8 \text{ eV}$ , což už je úplně mimo skutečnou hodnotu  $1,15 \text{ eV}$ . Vidíme tedy, že opravdu se jedná o metodu pro kvalitativní pochopení než kvantitativní výsledky.

Na závěr si ještě ukážeme, jak si docela snadno pomocí Hückelova modelu demonstrovat podstatu chemické vazby. Pokud vezmeme molekulu ethylen (ethen), tak pro ni pomocí Hückelovy metody vytvoříme docela jednoduchý hamiltonián. Jeho matice má tvar

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

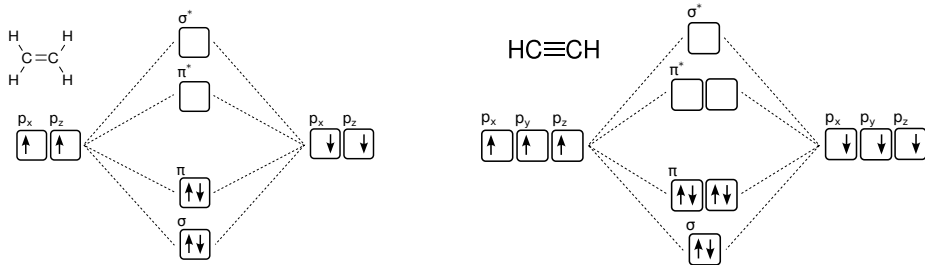
Pokud tento hamiltonián diagonalizujeme, dostaneme dva stavy, jeden s energií  $\alpha + \beta$  a druhý s energií  $\alpha - \beta$ . Přirozeně dva elektrony umístíme do prvního z nich, protože má nižší energii. Tedy ve výsledku máme celkovou energii  $2\alpha + 2\beta$ . Pokud bychom dva atomy uhlíku odtáhli na takovou vzdálenost, že interakce mezi nimi by byla zanedbatelná, parametr  $\beta$  popisující interakci je nulový, zatímco parametr  $\alpha$  se nezmění. V tomto případě tedy oba stavy mají stejnou energii  $\alpha$ .

Interakce molekul tak „vyrobí“ stav, který má o  $\beta$  nižší energii. Tedy obsazením tohoto stavu (orbitalu) dostaneme energii, která je nižší, než kdyby oba účastníci se atomy byly daleko od sebe. Tedy tento orbital drží tyto atomy blízko sebe – vytváří chemickou vazbu. Nazývá se proto vazebný orbital. Naopak druhý orbital má při obsazení vyšší energii než izolované atomy, ten chemickou vazbu naopak „sabotuje“. Označuje se tedy jako protivazebný orbital. V našem modelu je energie vazebného orbitalu nižší o přesně stejnou hodnotu, o kterou je protivazebný vyšší, ale ve skutečnosti, pokud bychom nezanedbávali překryv mezi jednotlivými orbitaly, byl by protivazebný výš o něco víc, než o kolik je vazebný níž.

Zatím jsme ale popsali jen vazbu mezi p orbitaly mířící kolmo ke spojnici jader, která tvoří jen jednu z dvojice vazeb ve dvojně vazbě. Druhá z nich je tvořená p orbitaly ve směru vazby, a najdeme ji i například v molekule v etanu. Pro tu bychom ale mohli vytvořit úplně stejný (avšak stále pouze přibližný) hamiltonián, jen s jiným parametrem  $\beta$ . Parametr  $\alpha$  by v tomto případě dokonce mohl zůstat stejný, protože v ethylenu tuto vazbu také tvoří p orbitaly, jen jinak natočené. Díky tomu pro tuto vazbu dostaneme také vazebný a protivazebný orbital.

Pro vazebné a protivazebné orbitaly je navíc zavedené standardní značení. Pro vazebný orbital, který je v ose vazby, se používá označení  $\sigma$ . Protivazebný k němu se pak značí  $\sigma^*$ . Podobně orbitaly tvořící další vazby v násobných vazbách se značí  $\pi$  a  $\pi^*$ . Ve většině molekul  $\sigma$  orbital leží níže než  $\pi$ , a naopak  $\sigma^*$  orbital leží nad  $\pi^*$ . Pokud máme trojnou vazbu, jaká je například v molekule acetylenu, máme obsazený jeden  $\sigma$  a dva degenerované  $\pi$  vazebné orbitaly.





Obr. 2: Vazebné a protivazebné orbitály v molekule ethylenu (vlevo) a acetyleny (vpravo)

Těmito třemi díly seriálu jsme si trochu zacvičili s počítáním a od příště již za sebe necháme plně počítat počítač.

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.