

# F2090 Fyzika pro chemiky II

## Doprovodný text k části o kvantovce jarní semestr 2020

doc. RNDr. Petr Mikulík, Ph.D., jaro 2020

Tento text je k dispozici v ISu mezi Studijními materiály

Verze 7. 5. 2020

### Úvod do kvantové fyziky a fyziky mikrosvětla

#### Část 3 – Schrödingerova rovnice ve třírozměrném prostoru a atom vodíku

Níže uvedený text stručně shrnuje (některé) důležité body z úvodu do kvantové mechaniky (neboli fyziky mikrosvětla), a doplňuje tím tak pdfkovou přednáškovou prezentaci. Má sloužit pro studenty jako vodítko, co je jak a proč důležité (to se může hodit pro pochopení principů, historických souvislostí a též při čtení další literatury).

Je to psáno mírně subjektivním ne-knižním stylem, zamýšleno částečně jako „titulky k přednášce“, rozmyšlení a subjektivní interpretaci problematiky (jedna z mnoha možných interpretací). Doufám, že text bude přijat s covidovým pochopením a přispěje k vašemu alternativnímu rozjímání nad vzorečky a informace na stránkách prezentace a další (současné i budoucí) studijní literatury.

## 1. Něco jako motivace

Studujeme chování **elektronů** – chceme popsat jevy v mikrosvětě, např. strukturu hmoty tvořené malými částicemi nebo spektroskopické jevy (kterými sledujeme možné energiové hladiny mikročástic, na kterých se částice nacházejí, a když částice mezi nimi přeskočí, tak vyzáří světlo o energii rovné rozdílu energetických hladin).

Už jsme viděli, že toto se děje v kvantovém světě, když je nějaká částice uvězněna v malé prostorové oblasti, kde z principů řešení diferenciálních rovnic (zde té Schrödingerovy) s okrajovými podmínkami nám vyplyne, že ta částice může existovat pouze v diskrétních (energiových) stavech.

Kvůli teoretickému popisu musíme v kvantovce považovat částici i za vlnu, resp. použijeme vlny k popisu jevů i pro částice – vlnově-částicový dualismus.

Náš běžný a skutečný svět je třírozměrný (3D), takže se podíváme na to, jak v něm vyřešit dva běžné plně řešitelné problémy (všechny ostatní problémy nejsou řešitelné přesně, ale jen aproximativně – principy těchto aproximativních řešení jsou už je složitější, tedy nad rámec úvodu do kvantovky v prvním ročníku studia).

## 2. Schrödingerova rovnice ve třech dimenzích

Schrödingerova rovnice je skalární rovnice, takže (její formální zápis) v libovolně-rozměrném prostoru vypadá stejně. Počet dimenzí se skrže souřadnice  $\vec{r} = x$  (v 1D) nebo  $\vec{r} = (x, y)$  (ve 2D) nebo  $\vec{r} = (x, y, z)$

(ve 3D) objeví v argumentu vlnové funkce, tj.  $\Psi(\vec{r}, t)$ , v energiovém potenciálu  $U = U(\vec{r})$  a v součtu druhých derivací podle jednotlivých složek souřadnic (tzv. Laplaceův operátor  $\Delta$  – laplacián):

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \quad \dots \text{ v 1D} \quad (1a)$$

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = \frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y)}{\partial y^2} \quad \dots \text{ ve 2D} \quad (1b)$$

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = \frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial z^2} \quad \dots \text{ ve 3D} \quad (1c)$$

V 1D je jen jedna souřadnice, tak je jedno, jestli se tam napíše (totální) derivace  $d/dx$  nebo parciální  $\partial/\partial x$ .

Pokud potenciál  $U(\vec{r}, t)$  nezávisí na čase, tj.  $U = U(\vec{r})$ , tak je tzv. stacionární a řešení Schrödingerovy rovnice se stejně jako v 1D rozpadne na prostorovou část a na časově závislou část s energií  $E$ .

Jak z matematiky víme (a jak jsme zmínili již v Části 2), tak počet sérií partikulárních řešení v  $N$ -rozměrném prostoru bude  $N$  a stejný počet tedy bude i kvantových čísel, tj.  $N$ -tic (kterou můžeme též psát jako vektor  $\vec{N}$ ), která ta řešení číslují. Můžeme tedy čekat, že ze zpětného dosazení daného partikulárního řešení  $\Psi_{\vec{N}}$  do Schrödingerovy rovnice vyjde energie  $E_{\vec{N}}$ , tedy energie odpovídající danému kvantovému stavu  $\vec{N}$ .

Podle vzorečku, kterým energie v tom kterém případě závisí na těch přirozených číslech, tak se může, že pro více různých  $\vec{N}_1, \vec{N}_2, \dots$  vyjdou energie stejně, tj.  $E_{\vec{N}_1} = E_{\vec{N}_2} = \dots = E_{\vec{N}_M}$ . V tomto případě říkáme, že daný energetický stav (stav s tou určitou energií) je  $M$ -krát degenerovaný. Znamená to, že i když známe energii systému (např. ze spektroskopie), nemůžeme vědět, ve kterém konkrétním z  $M$  stavů  $\vec{N}_1, \vec{N}_2, \dots$  se ten systém nachází – víme jen, že v některém z nich.

Vsuvka: Spin je další vlastnost elementárních částic, přidává další „dimenzi prostoru“, což následně musí přidat spinové kvantové číslo.

### 3. Schrödingerova rovnice a nekonečně hluboká 3D potenciálová jáma

Jestli jste někdy slyšeli o kvantových tečkách či o uvěznění elektronu ve 3D krabici, tak to je ono – to je ta 3D potenciálová jáma. Představte si (dutý) kvádřík s pevnými stěnami, částici uvnitř, a ona nemůže (skrz zeď = energiovou bariéru) utéct ven. Ale svítit dovnitř můžeme, abychom částici nechali skákat mezi různými energiovými hladinami.

Dle výše uvedené analýzy budou muset ve 3D existovat 3 kvantová čísla. Můžeme si je označit  $n_1, n_2$  a  $n_3$  nebo  $n_x, n_y$  a  $n_z$ . Diferenciální rovnice se při řešení rozpadne na 3 stejné části, každé z nich vyjde jako když jsme nekonečně hlubokou jámu řešili v 1D, každé ze tří řešení dá jeden kousek energie, celkové řešení prostové vlnové funkce je součinem těch tří jednotlivých vlnových funkcí z každé dimenze a celková energie je daná součtem těch jednotlivých tří energií z každého ze tří řešení (součet, když jsou diferenciální rovnice lineární):

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = E_{n_1} + E_{n_2} + E_{n_3} \quad (2)$$

Odvození viz slajdy z přednášky.

Energie v tomto řešeném případě 3D jámy je  $E \approx n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$  (přesně bez konstant to lze zapsat v závislosti na energii základního stavu  $E_{1,1,1}$  jako  $E = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \cdot E_{1,1,1}/3$ ), takže degenerace stavu o nějaké zvolené energii  $E$  je taková, kolik trojic přirozených čísel dá stejný součet jejich kvadrátů (druhých mocnin). Například možné permutace čísel [1,1,3] jsou 3 a součet kvadrátů je  $1+1+9=11$ , permutace čísel [2,2,2] je jediná rozdílná a součet kvadrátů je  $4+4+4=12$ , permutací čísel [3,4,5] je 6. Zato k součtu kvadrátů 27 existuje jedna permutace čísel [3,3,3] a 3 permutace čísel [1,1,5], tj. degenerace této hladiny je 4. A čím větší součet vezmeme, tím více možností permutací a čísel do nich

dostaneme (pro velké součty se možnosti se asi moc uhadnout nedají, nejlépe je to vygenerovat na počítací hrubou silou).

Vyzkoušejte si: dosadte si do vzorečků čísla (co je lepší vzít pro elektron – mikrometrovou nebo nanometrovou jámu?) a vyjádřete energetické hladiny v různých jednotkách (viz též 1D případ).

## 4. Schrödingerova rovnice a centrální silové pole

Elektron v nekonečně hluboké 3D jámě (potenciál tvaru kvádrů) jsme řešili v 3D prostoru v kartézské souřadné soustavě, což je symetrie odpovídající této úloze. Když řešíme úlohu s  $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|) = U(r)$ , tak symetrie odpovídající této úloze je kulová (sférická). Takže pak se ta diferenciální rovnice řeší ve sférických souřadnicích. (Neboli mít v diferenciální rovnici  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  by asi nebylo nic příjemného, však víte, jak se odmocniny špatně integrují.)

Sférické souřadnice jsou elegantní, je k tomu ale třeba znát trochu víc matematiky, anebo se podívat do příručky o řešení diferenciálních rovnic, jak to matematici vyřešili. Ano, řešení je dobře prozkoumané. Vyjde, že se oddělí část řešení „po povrchu koule“, z čehož vyjdou dvě kvantová čísla, označíme si je z historických důvodů  $l$  a  $m$ , a řešení nezávislé na poloměru  $r$ . Úhlová řešení a jejich lineární kombinace jsou chemikům dobře známá – jsou to tvary orbitalů. Jenom vám doteď nikdo neřekl, že to jsou lineární kombinace kulových funkcí  $Y_{lm}$  a že jenom nějaké kombinace  $m$  pro nějaké konkrétní  $l$  dávají řešení diferenciální rovnice, protože pro ostatní kombinace rovnice vyřešit nejde. Z toho pak už asi znáte (a do budoucna znát musíte, ať jste chemici nebo fyzici), kolik jakých možných  $m$  je pro dané  $l$ .

Zbývající část z té diferenciální rovnice je radiální, závisí pouze na  $r$  a už ne na těch sférických úhlech, a příslušná řešení číslujeme kvantovým číslem  $n$ . Kupodivu vyjde, že energie  $E = E_{n,l,m}$  závisí pouze na  $n$ , tedy pouze na jednom kvantovém čísle z těch tří možných, tj.  $E = E_n$  – a to je přesně to, co o energiích na orbitalech říká Bohrov model atomu. Takže ta energie vyšla úplně stejně jako s Bohrovými postuláty stavby atomu vodíku. To je opravdu dobře, že Bohrovy postuláty a Schrödingerův postulát souhlasí (vedou ke stejnému výsledku).

Při prouzkoumání grafů hustoty pravděpodobnosti  $|\psi(r)|^2$  nám vyjde Bohrov poloměr jako místo, kde se elektron na nejnižší slupce vyskytuje s největší pravděpodobností. Ze Schrödingerova rovnice jsme tedy dostali, že dráhy už nejsou zřetelně oddělené, ale jsou to „rozplzlé“ slupky.

### 4.1. Magnetický moment a spin

Když se záporně nabitý elektron točí po uzavřené orbitě, je to vlastně jako proud tekoucí po smyčce, a to produkuje magnetické pole. Příslušející magnetický moment se kvantuje, protože se kvantuje i orbitální moment. Zapínáme-li vnější magnetické pole  $\vec{B}$ , tak to koná při překlápění proudové smyčky práci, tj. takže se to při spektroskopii v silném magnetickém poli pozná.

A když se tedy ten záporně nabitý elektron „točí na místě“ (spinning), tak jak je záporně nabitý (ten náboj má nějak rozložený ve svém „těle“), takže taky vzniká magnetické pole a magnetický moment, a z toho vznikne spin. Dají se pak pozorovat rozštěpené spektrální čáry, ale v nich si už elektron nemůže skákat, jak chce, ale musí dodržovat tzv. výběrová pravidla.

A všelijakými pravidly tak dostáváme až spin-orbitální interakci a čtyři kvantová čísla, kde spinové nemáme samostatně, ale skryto jako kvantové číslo celkového mechanického momentu.

### 4.2. Fermiony, Pauliho vylučovací princip a další atomy

Jde o mikrosvět, a v něm jsou elementární částice nerozlišitelné (a zejména, pokud jich bude poblíž příliš mnoho a tak se jejich individuální pravděpodobnosti výskytu začnou prolínat). Na základě symetrie

a pravděpodobnosti dostáváme různá chování pro fermiony a pro bosony, tj. částice s poločíselným a celočíselným spinem. Pro fermiony, tj. i elektrony, dostáváme Pauliho vylučovací princip – dva fermiony se všemi kvantovými čísly stejnými nemohou být na stejném místě (jinak řečeno vychází, že pokud by měly být na stejném místě, tak by byla pravděpodobnost jejich výskytu zde nulová).

Hundovo pravidlo asi znáte z chemie – jak se skládají elektrony do slupek u ostatních atomů (než je vodík). Je to jak gramatika – je na to pravidlo, ale existuje spousta výjimek (aneb mraky pravidel).

Leccos se dá spočítat, těžší atomy nebo chemické vazby v molekulách – ale jsou to moc těžké příklady, tak jdou spočítat jenom aproximativně (tzv. poruchovým počtem) – ale to vás bude čekat v pokročilejší kvantovce, resp. v kvantové chemii. Hodně zdaru!