

Fyzika pro chemiky II - F2090

jarní semestr 2020

Úvod do fyziky mikrosvěta

Část 3

**Schrödingerova rovnice ve třírozměrném prostoru
Atom vodíku**

II.6. Základy kvantové mechaniky ve 3 dimenzích

Schrödingerova rovnice pro vlnovou funkci $\Psi(\mathbf{r},t)$ částice v 3 dimenzích

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r},t)+U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad (\text{II.70})$$

Laplaceův operátor (laplacián):
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Analogicky jednorozměrnému případu separujeme prostorové proměnné a čas:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t), \quad \phi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (\text{II.71})$$

a obdržíme nečasovou trojrozměrnou Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r})+U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.72})$$

II.7. Částice v trojrozměrné pravoúhlé kvantové jámě

Uvažme částici nacházející se v krabici $x, y, z \in \langle 0, L \rangle$, v níž je potenciální energie $U(\mathbf{r})$ nulová, mimo ni je $U(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$. Řešíme nečasovou Schrödingerovu rovnici pro částici v 3 dimenzích

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.72})$$

Hledejme řešení ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$$

Dosazením do (II.72) separujeme proměnné a dostaneme trojici rovnic

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) = E_1 \psi_1(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi_2(y) = E_2 \psi_2(y), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi_3(z) = E_3 \psi_3(z) \quad (\text{II.73})$$

přičemž $E = E_1 + E_2 + E_3$

Každá z trojice rovnic popisuje částici v jednorozměrné kvantové jámě ((II.33) až (II.36)).

Rovnice (II.73) řešíme s okrajovou podmínkou

$$\psi_j(x_j)|_{x_j=0,L} = 0, \quad j=1,2,3, \quad x_j=x,y,z$$

Řešení se popisuje trojicí kvantových čísel n_1, n_2, n_3

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = B \sin(k_{n_1} x) \sin(k_{n_2} y) \sin(k_{n_3} z) \quad (\text{II.74})$$

kde

$$k_n = n \frac{\pi}{L}, \quad E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots \quad (\text{II.75})$$

Obecné řešení je lineární kombinací těchto řešení s různými hodnotami kvantových čísel n_1, n_2, n_3 .

Konstantu B v (II.74) můžeme určit z normovací podmínky

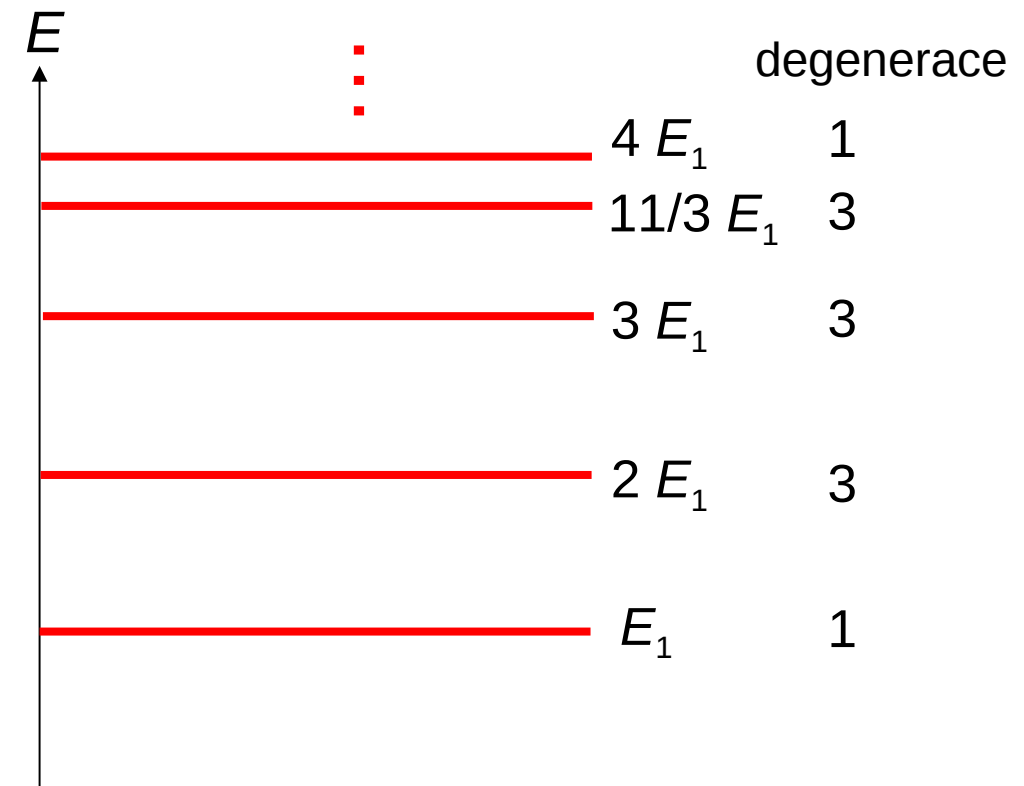
$$\int_{\text{krabice}} d^3 r |\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad B = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \quad (\text{II.76})$$

vyjadřující to, že částice ve stavu n_1, n_2, n_3 se v krabici určitě vyskytuje.

Tabulka energiových hladin částice v krabici

n_1	n_2	n_3	$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$	degenerace
1	1	1	3	1
1	1	2	6	3
1	2	1	6	
2	1	1	6	
2	2	1	9	3
2	1	2	9	
1	2	2	9	
1	1	3	11	3
1	3	1	11	
3	1	1	11	
2	2	2	12	1
...

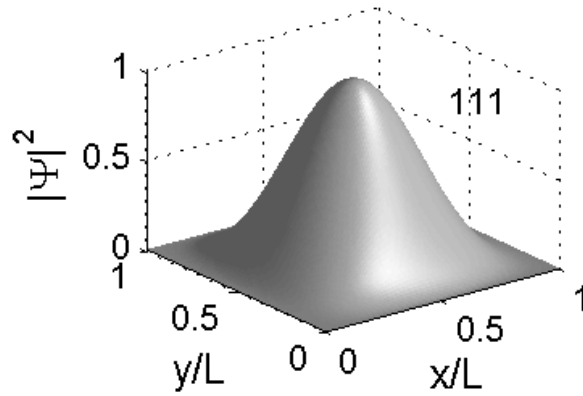
Schéma energiových hladin



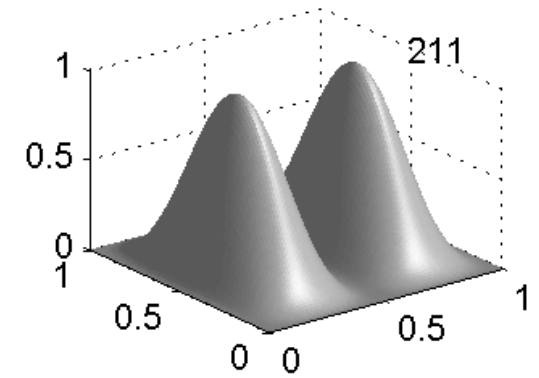
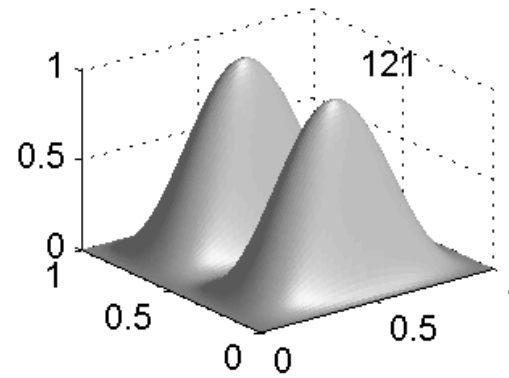
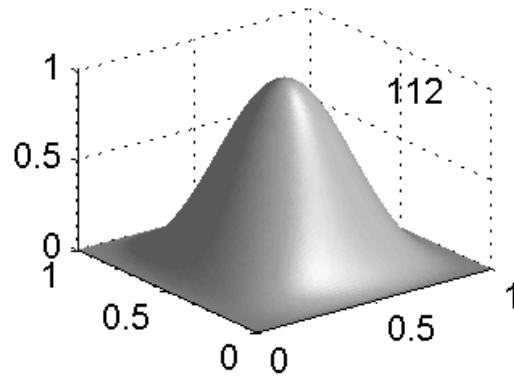
Pozn.: 511 a 333

Hustoty pravděpodobnosti několika prvních stavů v rovině $z = \text{const.}$

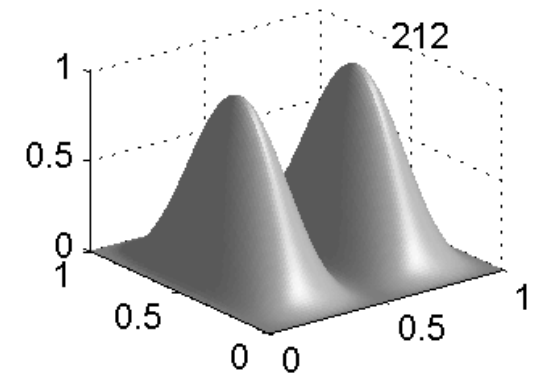
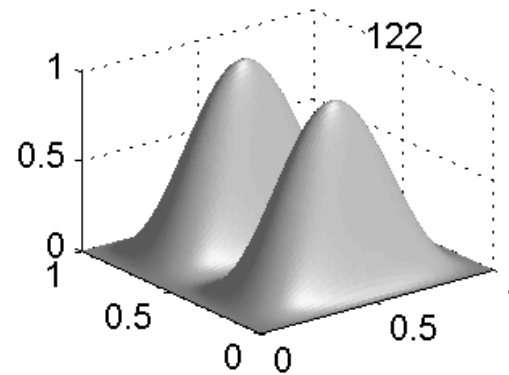
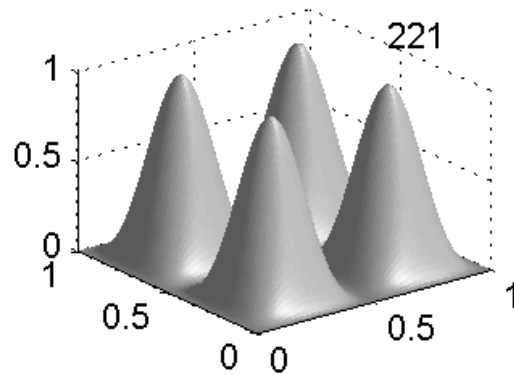
$$E = E_1$$



$$E = 2 E_1$$



$$E = 3 E_1$$



Částice v centrálním silovém poli (atom vodíku)

Řešme nečasovou Schrödingerovu rovnici (II.72) pro elektron nacházející se v centrálním silovém poli

$$U(\mathbf{r}) = U(|\mathbf{r}|) = U(r) \quad (\text{II.77})$$

Výsledek pak použijeme pro elektron v elektrostatickém poli protonu (atom vodíku)

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{II.78})$$

Z klasické mechaniky plyne, že při pohybu částice v centrálním poli se zachovává moment hybnosti částice

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (\text{II.79})$$

Heisenbergův princip neurčitosti ovšem neumožňuje, aby všechny 3 souřadnice \mathbf{L} byly ostré. Kdyby byl směr \mathbf{L} přesně znám, částice by se pohybovala v orbitální rovině kolmé na \mathbf{L} , tedy její souřadnice a hybnost ve směru kolmém na tuto orbitální rovinu byly současně ostré a rovny 0. To je v rozporu s Heisenbergovým principem (II.25). Je-li jedna souřadnice \mathbf{L} ostrá, ostatní dvě musí být neostré. Zvolme ostrou souřadnici L_z .

Stav částice lze pak popsat trojicí kvantových čísel odpovídající trojici veličin, které jsou současně ostré, a to E , $|\mathbf{L}|$ a L_z .

Nečasovou Schrödingerovu rovnici (II.72)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + U(r) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Ize řešit separací **sférických proměnných** r , ϑ a ϕ :

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\phi) \quad (\text{II.80})$$

Laplaceův operátor v kartézských souřadnicích je:

$$\Delta_{x,y,z} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích je:

$$\Delta_{r,\vartheta,\phi} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

Uvažme nejprve funkce úhlových proměnných. Převodem Schrödingerovy rovnice do sférických souřadnic a separací úhlových proměnných vyjde

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m_l^2\Phi(\phi) \quad (II.81)$$

$$\frac{d^2\Theta(\vartheta)}{d\vartheta^2} + \cotg\vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} - m_l^2 \frac{\Theta(\vartheta)}{\sin^2\vartheta} + l(l+1)\Theta(\vartheta) = 0$$

kde $l = 0, 1, 2, \dots$ je **orbitální kvantové číslo**

a $m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ je **magnetické kvantové číslo**.

Tato kvantové čísla určují vlastní hodnoty operátorů velikosti momentu hybnosti $|\hat{L}|$ a z-ové souřadnice momentu hybnosti \hat{L}_z

$$|L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad L_z = m_l \hbar \quad (II.82)$$

Řešení rovnic (II.81) jsou **kulové funkce**

$$Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi) = P_l^{m_l}(\cos\vartheta) e^{im_l\phi} \quad (II.83)$$

kde $P_l^{m_l}(\xi)$ jsou **přidružené Legendreovy funkce**.

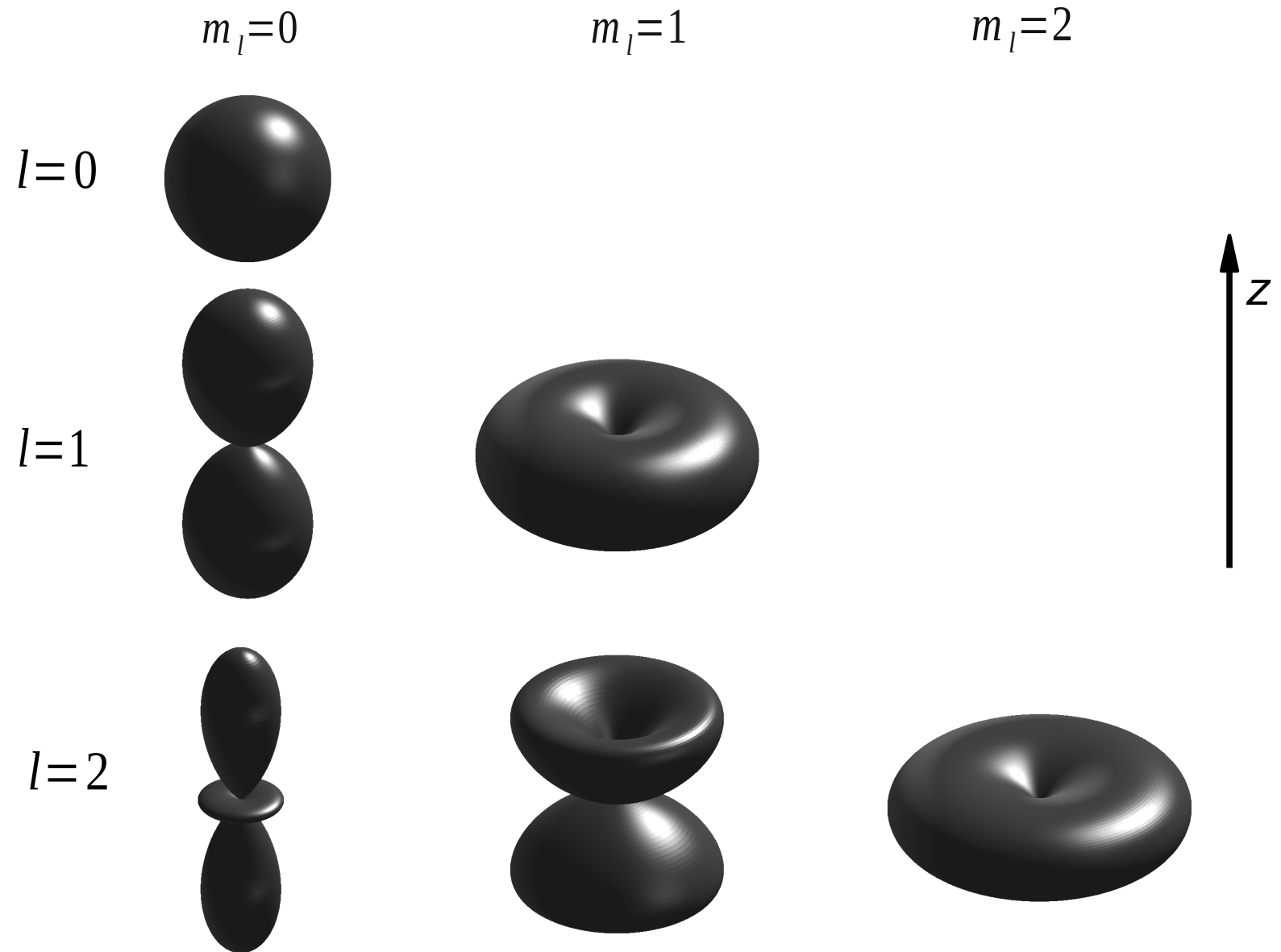
Některé kulové funkce:

$Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi)$	$m_l=0$	$m_l=\pm 1$	$m_l=\pm 2$
$l=0$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$		
$l=1$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos(\vartheta)$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin(\vartheta)e^{\pm i\phi}$	
$l=2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2(\vartheta)-1)$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin(\vartheta)\cos(\vartheta)e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2(\vartheta)e^{\pm 2i\phi}$

Kulové funkce jsou normovány vztahem

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi)|^2 = 1 \quad (\text{II.84})$$

Grafy kulových funkcí $|Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi)|^2$

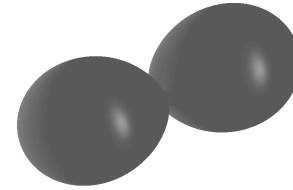
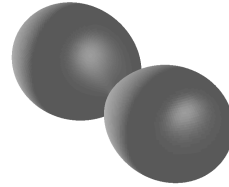
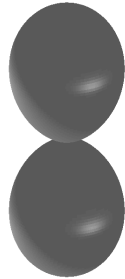
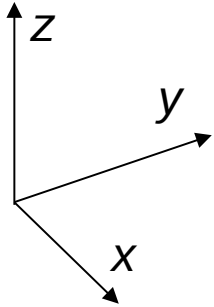


Místo uvedených kulových funkcí lze použít i jejich lineární kombinace.
 Například pro $l = 1$ lze místo trojice funkcí Y_1^{-1} , Y_1^0 a Y_1^1 použít funkce

$$Y_1^0$$

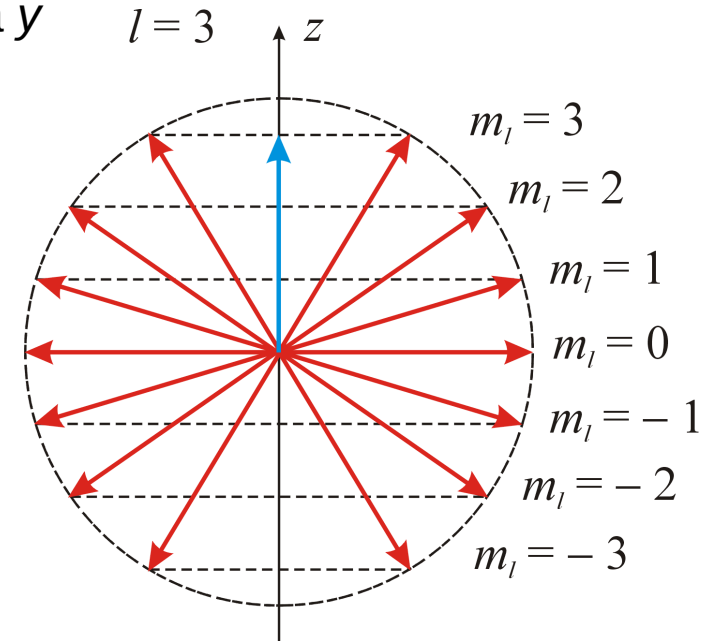
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1})$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1})$$



odpovídající stavům, kdy je elektron soustředěn podél os z , x a y
 ... prostorové **modely orbitalů typu p**

Kvantová čísla l a m_l určují úhel mezi vektorem \mathbf{L}
 a osou z . Neurčují však úplně směr vektoru \mathbf{L} , protože
 složky L_{xy} jsou neostré.



Úhlová část vlnové funkce částice v centrálním poli nezávisí na tvaru pole a je dána vždy kulovými funkcemi (II.83). **Radiální část vlnové funkce** je řešením rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + U_{\text{eff}}(r)rR(r) = ErR(r), \quad U_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \quad (\text{II.85})$$

Rovnice je formálně totožná se Schrödingerovou rovnicí částice na přímce, na niž působí efektivní silové pole $U_{\text{eff}}(r)$ obsahující i příspěvek „odstředivé síly“ k silovému poli, který odpovídá rotaci této přímky s úhlovou frekvencí

$$\frac{|L|}{mr^2} = \frac{\hbar\sqrt{l(l+1)}}{mr^2}$$

Uvažme nyní speciální případ **centrálního pole – elektrostatické pole protonu (jádra)** podle (II.78).

Lze ukázat, že rovnice (II.85) má **řešení pro hodnoty energie E** dané vztahem (II.15) plynoucím z Bohrova modelu atomu

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{II.86})$$

n je **hlavní kvantové číslo**. Hodnoty energie nezávisí na orbitálním kvantovém čísle l , i když se toto číslo v (II.85) vyskytuje. Orbitální kvantové číslo může nabývat hodnot

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{II.87})$$

Energiová hladina E_n je tedy $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ -krát **degenerovaná** (zatím neuvažujeme spin).

Tato **degenerace se snímá** v atomech s více elektrony, tím vzniká z jedné energiové **hladiny (slupky) E_n** celkem **n podslupek**. Slupky a podslupky se značí písmeny takto:

n	symbol slupky	l	symbol podslupky
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f
5	O	4	g
...

Řešení rovnice (II.85) $R_{nl}(r)$ lze vyjádřit pomocí **Laguerrových polynomů**. Radiální funkce v několika nejnižších stavech jsou

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \quad R_{20}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \quad R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0} \quad (\text{II.88})$$

Pravděpodobnosti výskytu elektronu jsou např.

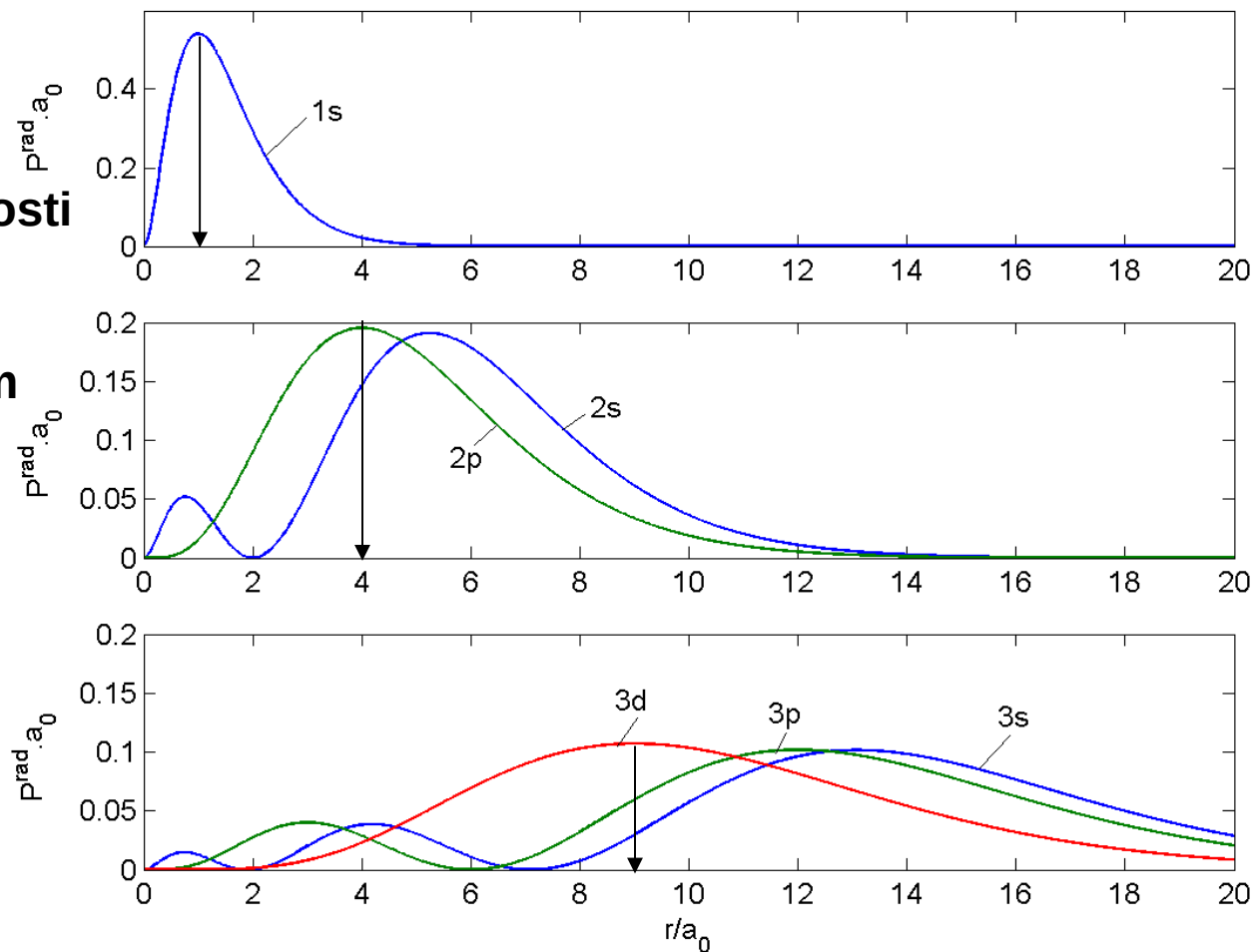
$$|\psi_{10}(r)|^2 = e^{-2r/a_0}$$

VypočtĚme **radiální rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu** v obalu atomu vodíku jako integrál hustoty pravděpodobnosti přes úhlové promĚnné

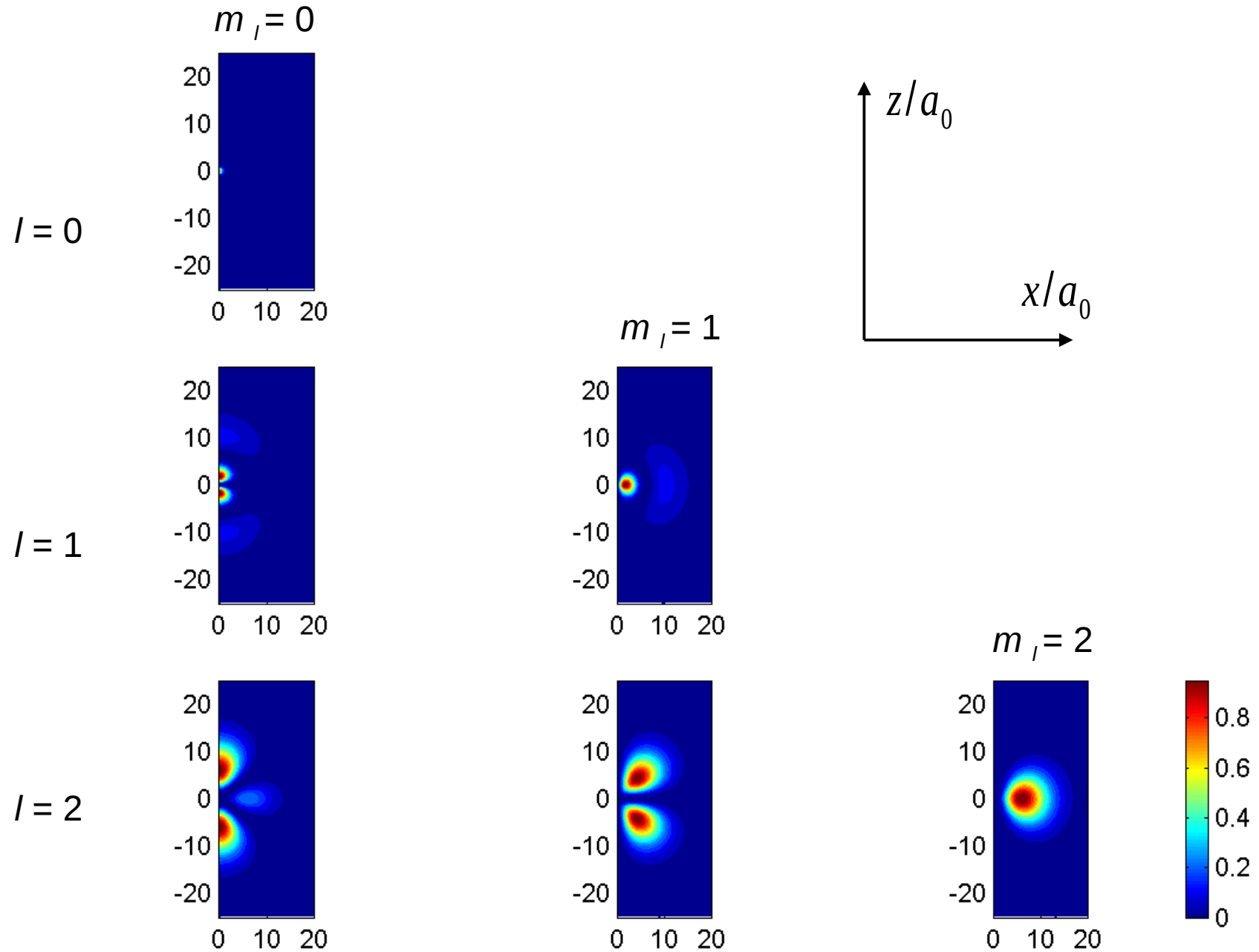
$$P_{nl}^{\text{rad}}(r) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta r^2 |R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi)|^2 = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (\text{II.89})$$

Radiální hustoty pravděpodobnosti
pro několik stavů:

svislé šipky odpovídají **poloměrům Bohrových orbitalů** (II.14)



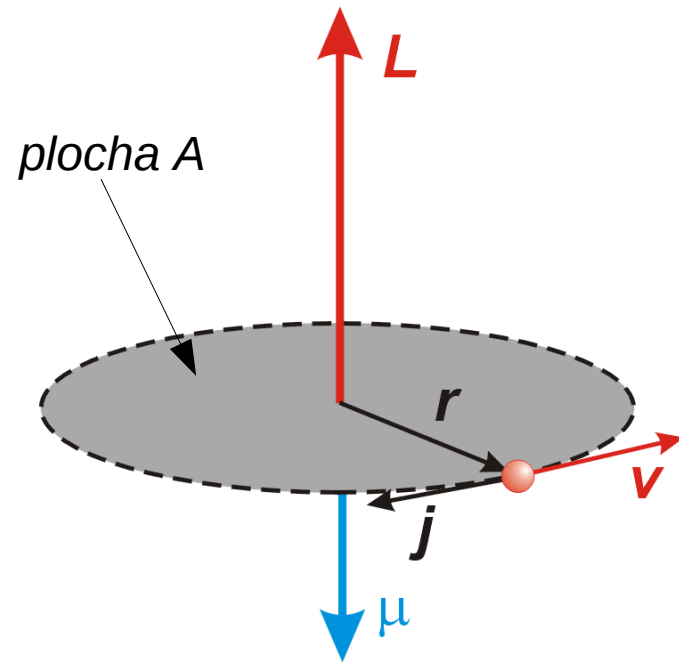
Řezy elektronovým oblakem podél roviny xz pro $n = 3$



II.7. Atomy

Magnetický moment vyvolaný orbitálním mechanickým momentem elektronu

Analogie s magnetickým momentem μ proudové smyčky



hustota proudu *doba oběhu*

Klasická elektrodynamika: $|\mu| = j A$, $j = |e| / T$

Mechanický orbitální moment: $|L| = 2m \frac{A}{T}$

$$\text{Odtud: } \mu = \gamma L = \frac{e}{2m} L \quad (\text{II.90})$$

kde $\gamma = \frac{e}{2m}$ je gyromagnetický poměr

$e < 0$ je náboj elektronu

Definujeme **Bohrův magneton** $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

Složka z magnetického momentu μ se kvantuje do osy z

podobně jako složka mechanického momentu L_z : $L_z = \hbar m_l \rightarrow \mu_z = -\mu_B m_l$ (II.91)

Atom vodíku ve vnějším magnetickém poli:

Vektor μ vykonává precesní pohyb kolem vektoru B (**Larmorova precese**) s úhlovou frekvencí

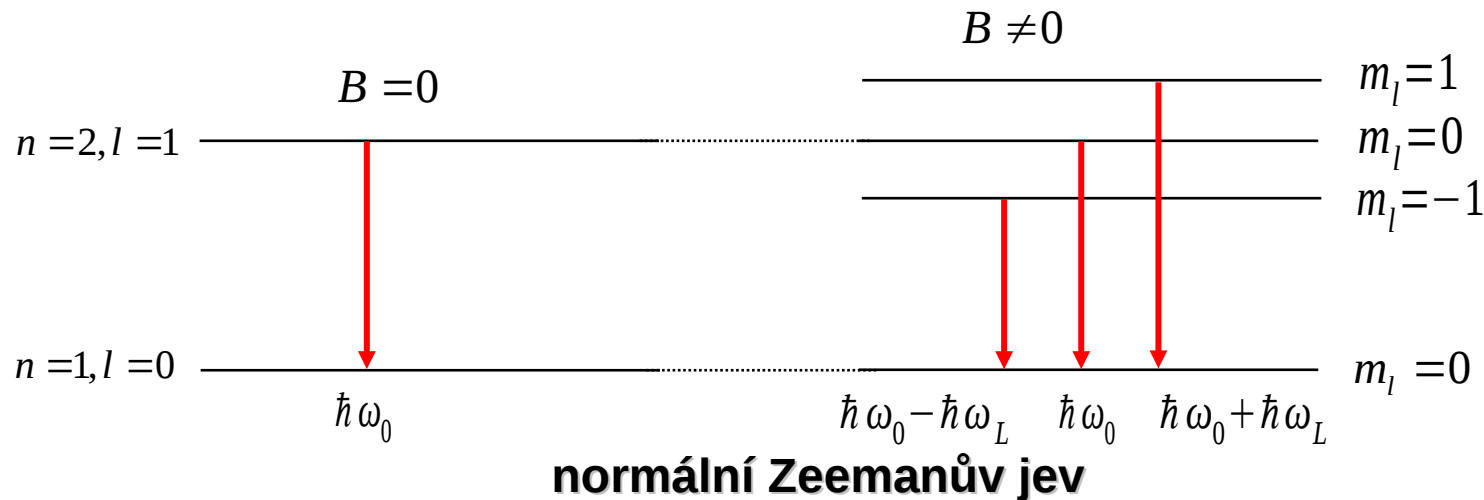
$$\omega_L = B \frac{|e| \hbar}{2m} \quad (\text{II.92})$$

Potenciální energie magnetického momentu ve vnějším magnetickém poli je

$$U = -\mu B = \hbar \omega_L m_l \quad (\text{II.93})$$

Tyto vztahy lze snadno odvodit v rámci klasické elektrodynamiky.

Energiová hladina elektronu v elektrickém poli protonu je bez vnějšího pole $2l + 1$ -krát degenerovaná. Tato degenerace se snímá ve vnějším magnetickém poli:



Výběrová pravidla (vyplývají ze zákona zachování momentu hybnosti soustavy atom + foton):

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = -1, 0, 1$$

Spinový moment elektronu a s ním spojený magnetický moment

Klasická elektrodynamika: rotující nabitě těleso má magnetický moment

$$\mu_s = g \frac{e}{2m} S \quad (\text{II.94})$$

S je mechanický moment rotace (spinový moment), **g** je tzv. g-faktor závisící na rozložení náboje uvnitř tělesa.

Sternův–Gerlachův pokus: štěpení toku neutrálních atomů v nehomogenním magnetickém poli

Zjistilo se, že proud atomů se štěpí do dvou složek, tedy $2s + 1 = 2$ a $s = 1/2$

z-ová (tj. ostrá) složka mechanického spinového momentu elektronu je

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad (\text{II.95})$$

Velikost spinového mechanického momentu je

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (\text{II.96})$$

Magnetický spinový moment je dán vztahem (II.94), g-faktor elektronu je

$$g = 2.00232 \approx 2$$

Tato hodnota vyplývá z relativistické kvantové teorie (P.A.M. Dirac) a z kvantové elektrodynamiky (R. Feynman)

Celkový magnetický moment elektronu je tedy

$$\mu = \mu_l + \mu_s = \frac{e}{2m} (L + gS) \quad (\text{II.97})$$

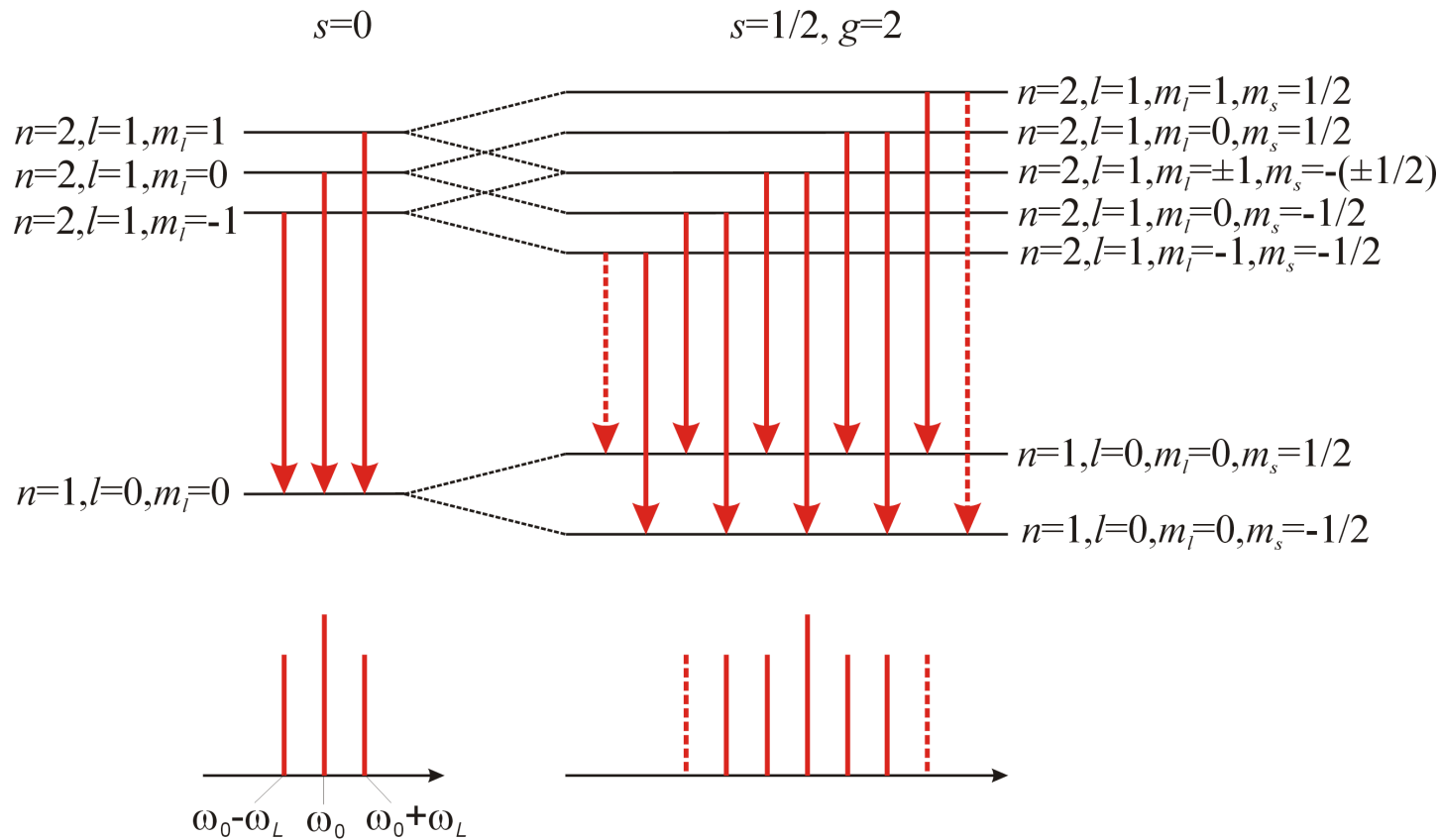
Celkový mechanický moment je přitom

$$J = L + S \quad (\text{II.98})$$

Protože je g různé od 1, nejsou celkový mechanický a magnetický moment rovnoběžné.

Složka celkového magnetického momentu rovnoběžná s \mathbf{J} se nazývá **efektivní magnetický moment**.

(Normální) Zeemanův jev se započtením spinu je Paschenův–Backův jev



Výběrová pravidla $\Delta l = \pm 1, \quad \Delta(m_l + m_s) = 0, \pm 1$ (II.99)

Tento jev se experimentálně pozoruje jen při velmi silných magnetických polích.

Spin-orbitální interakce

Orbitální magnetický moment elektronu vyvolává magnetické pole, které interaguje s magnetickým spinovým momentem elektronu. To vyvolá rozštěpení energiové hladiny pro $m_s=1/2$ a $m_s=-1/2$ i bez vnějšího magnetického pole.

Spin-orbitální interakce způsobí, že orbitální moment \mathbf{L} a spinový moment \mathbf{S} se odděleně nezachovávají. Stacionární stav elektronu v poli protonu není tedy popsán kvantovými čísly m_s a m_l .

Zachovává se **celkový mechanický moment** $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Celkový mechanický moment:

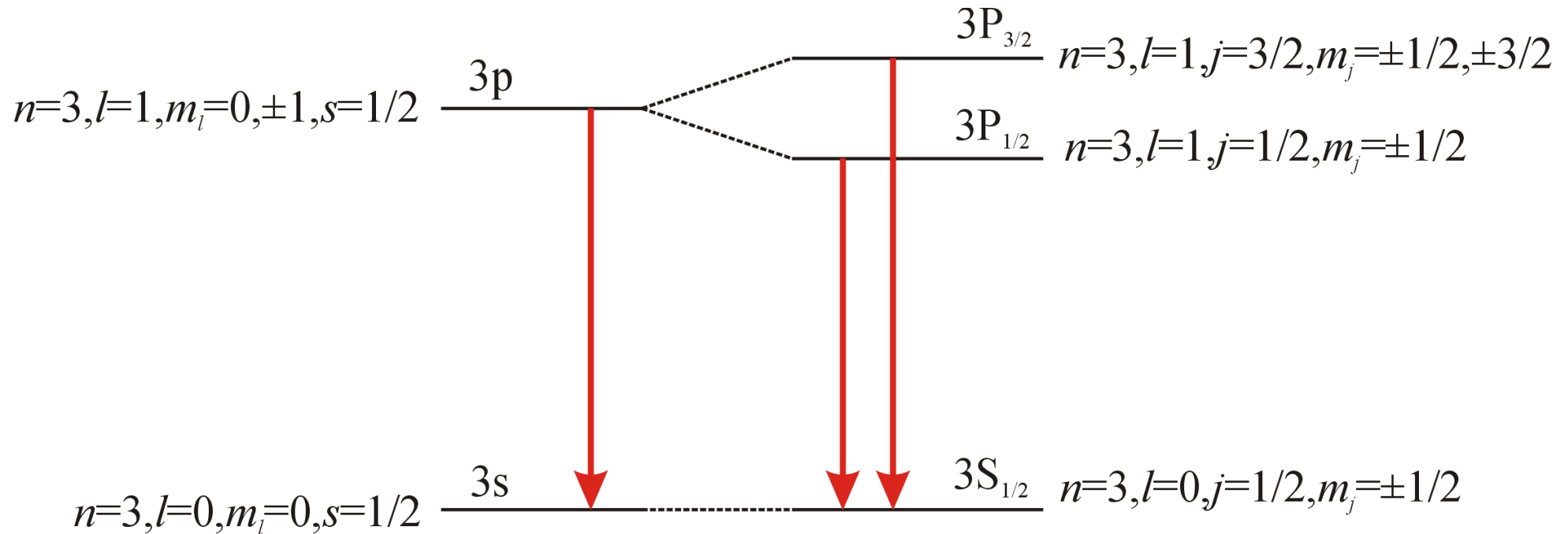
$$|J| = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad j = |l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s \quad (\text{II.100})$$

$$J_z = m_j \hbar, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j$$

Kvantová čísla popisující stacionární stav elektronu (se započtením spin-orbitální interakce) jsou

$$n, l, j, m_j$$

Štěpení spektrální čáry Na bez vnějšího magnetického pole (sodíkový dublet):



$$\Delta E = 2.13 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \quad \text{tomu odpovídá} \quad \Delta \lambda = 0.597 \text{ nm}$$

Pozn. značení energiových hladin (termů):

$$n^{(2s+1)} X_j, \quad X = S, P, D, F, \dots$$

Atom se spin-orbitální interakcí v magnetickém poli – **anomální Zeemanův jev**

Pauliho vylučovací princip

Atomy s více elektrony – kolik elektronů může být současně ve stejném stavu popsaném kvantovými čísly n, l, m_l, m_s (nebo n, l, j, m_j)?

Pauliho vylučovací princip: v daném stavu může být **nanejvýš jeden elektron**. Toto plyne z principu, že nelze principiálně rozlišit dva elektrony.



Wolfgang Pauli (1900–1958)

Uvažme vlnovou funkci dvojice elektronů $\psi(r_1, r_2)$

která popisuje stav, že 1. elektron je ve stavu r_1 a 2. elektron ve stavu r_2 . Na základě

Pauliho principu platí

$$|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\psi(r_2, r_1)|^2 \quad (\text{II.101})$$

Pro částice s poločíselným spinem (**fermiony**) platí

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1) \quad (\text{II.102})$$

Pro částice s celočíselným (**bosony**) spinem platí

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1) \quad (\text{II.103})$$

Hundovo pravidlo

Jaká je konfigurace elektronů v základním stavu atomu?

Elektrony se snaží v základním stavu zaujmout stavy s různými kvantovými čísly m_l a stejnými orientacemi spinů.

	1s	2s	2p				ionizační energie (eV)
Li $1s^2 2s^1$	↑ ↓	↑				$1^1S_0 2^2S_{1/2}$	5.39
Be $1s^2 2s^2$	↑ ↓	↑ ↓				$1^1S_0 2^1S_0$	9.32
B $1s^2 2s^2 2p^1$	↑ ↓	↑ ↓	↑			$1^1S_0 2^1S_0 2^2P_{3/2}$	8.29
C $1s^2 2s^2 2p^2$	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑		$1^1S_0 2^1S_0 2^3P_2$	11.26
N $1s^2 2s^2 2p^3$	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	$1^1S_0 2^1S_0 2^4S_{3/2}$	14.55
O $1s^2 2s^2 2p^4$	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	$1^1S_0 2^1S_0 2^3P_0$	13.61
F $1s^2 2s^2 2p^5$	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	$1^1S_0 2^1S_0 2^2P_{1/2}$	17.42
Ne $1s^2 2s^2 2p^6$	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	$1^1S_0 2^1S_0 2^1S_0$	21.56

Co by teď mohlo následovat ... a bude jindy či jinde:

- vazba atomů v molekulách, molekulární spektra, ...
- kvantová chemie

Viz speciální přednášky ve Vašem dalším studiu...

Hodně štěstí s kvantovkou!