

# Fyzika pro chemiky II

## Fyzika mikrosvěta (základy kvantové mechaniky)

### Petr Mikulík

Ústav fyziky kondenzovaných látek  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Brno

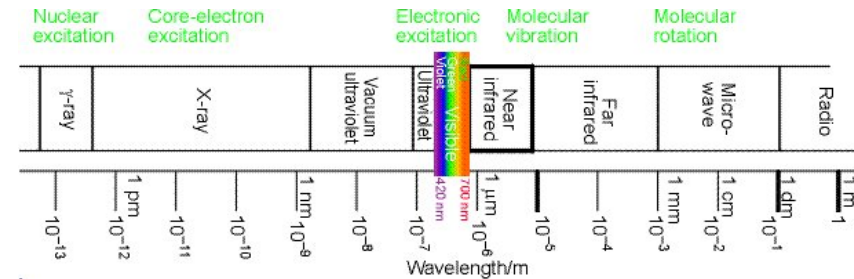
## II. ELEMENTY KVANTOVÉ FYZIKY

### II.1. Kvantový popis světla

#### Historie

Teorie elektromagnetismu (**James Clerk Maxwell** 1831–1873) – světlo je elektromagnetické vlnění a zároveň elektromagnetické vlnění má vlastnosti analogické světlu (odraz elektromagnetického vlnění, lom na rozhraní atd.) – předpověděl teoreticky 1865.

Experimentální ověření existence elektromagnetických vln, jejich odrazu a lomu – 1886 – **Heinrich Hertz** (1857–1894).



### Záření černého tělesa

Každý objekt zahřátý na dostatečně vysokou teplotu emituje světlo. Jaké je spektrální složení tohoto světla?

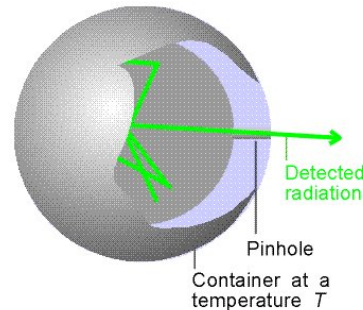
**Josef Stefan** (1879) ukázal experimentálně, že **celkový výkon emitovaný jednotkovou plochou horkého tělesa** na všech frekvencích dohromady je úměrný 4. mocnině jeho absolutní teploty:

$$e_{\text{total}} = a\sigma T^4 \quad (\text{II.1})$$

kde

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

je **Stefanova–Boltzmannova konstanta**,  $a$  konstanta  $a$  závisí na „barvě“ tělesa,  $a = 1$  je pro ideálně černé těleso.



Zavedme **spektrální hustotu záření** – energie v jednotkovém objemu dutiny v horkém tělese v jednotkovém intervalu vlnových délek  $u(\lambda, T)$ , takže

$$e(T) = \int_0^{\infty} u(\lambda, T) d\lambda$$

Hledal se univerzální tvar této funkce.

**Wienův posunovací zákon** (1893 – empiricky) – vlnová délka **maxima spektrální hustoty** záření závisí na teplotě vztahem:

$$\lambda_{\text{max}} \approx \frac{hc}{4.965 k_B T} = \frac{\text{konst}}{T}$$

Čím teplejší těleso, tím ... srovnání: Slunce, žárovka, elektrická plotýnka, oheň, ...

Wilhelm Wien (1896) na základě experimentů předpokládal tvar (**Wienův exponenciální zákon**)

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (\text{II.2})$$

Boltzmannova konstanta  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Ukázalo se však experimentálně, že pro **dlouhé vlnové délky vztah neplatí**.

**Lord Rayleigh a James Jeans** předpokládali, že elektromagnetické vlnění v dutině je v termodynamické rovnováze s okolními stěnami. Stojatou elektromagnetickou vlnu uvažovali jako harmonický oscilátor a předpokládali jeho střední energii ve tvaru  $k_B T$ . Vlnění v dutině je superpozicí velkého počtu stojatých vln (harmonických oscilátorů). Nakonec jim vyšlo

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \quad (\text{II.3})$$

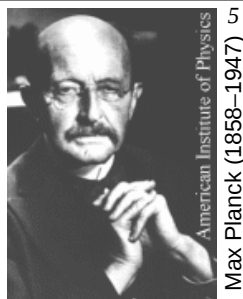
Tento **Rayleighův–Jeansův zákon** dobře vyhovoval pro dlouhé vlny, selhával ale pro krátké vlny („UV katastrofa“), kde lépe platil Wienův zákon.

**Max Planck** vyřešil rozpor předpokladem, že energie elementárního harmonického oscilátoru, tj. stojaté elektromagnetické vlny v dutině černého tělesa, je celistvým násobkem  $hf$ , kde  $h$  je **Planckova konstanta**

$$h \approx 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Poté odvodil **Planckův zákon** pro spektrální hustotu záření

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (\text{II.4})$$



American Institute of Physics  
Max Planck (1858–1947)

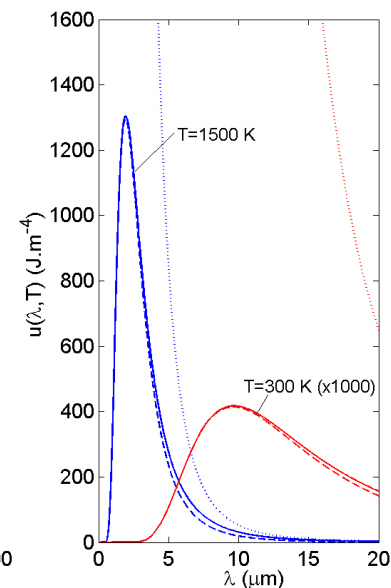
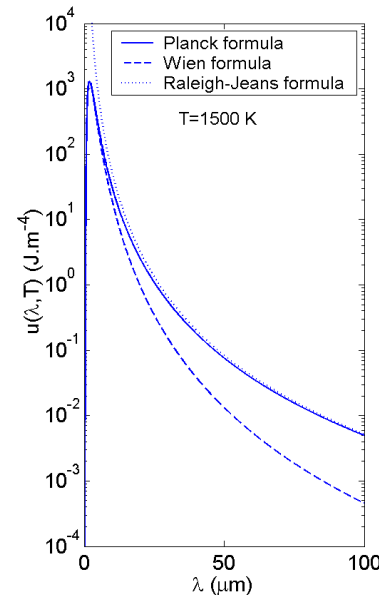
**Limity Planckova zákona:**  $\frac{hc}{\lambda k_B T} \gg 1$  vyjde **Wienův vzorec**

$\frac{hc}{\lambda k_B T} \ll 1$  vyjde **Rayleighův–Jeansův zákon**

Elektromagnetické vlnění existuje v nepojitých energetických kvantech o energii

$$E = hf = \hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \approx 6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s} \quad (\text{II.5})$$

**Srovnání spektrálních hustot** podle Wienova zákona, Rayleighova–Jeansova zákona a Planckova zákona:



### Vnější fotoelektrický jev

Poprvé pozorován H. Hertzem v roce 1887: čisté kovové povrchy emitují nabitě částice, jsou-li ozářeny UV světlem. (Vnější = elektrony opouští materiál; vnitřní: fotovodivost.)

W. Hallwachs (1888): tyto náboje jsou záporné.

J.J. Thomson (1899): kovové povrchy emitují **elektrony**.

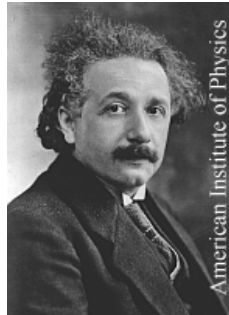
P. Lennard (1902): maximální kinetická energie emitovaných elektronů nezávisí na intenzitě světla, zvětšuje se s frekvencí světla. Tok emitovaných elektronů je úměrný intenzitě světla.

Měření maximální kinetické energie elektronů:

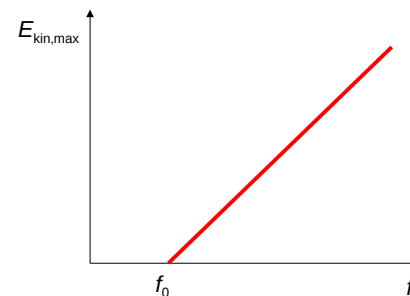
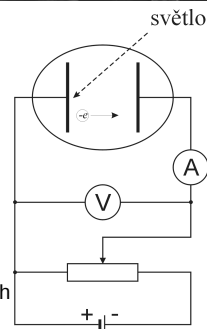
$$E_{\text{kin, max}} = eU_s \quad (\text{II.6})$$

Polarita napětí  $U$  proti toku emitovaných elektronů → určení prahové energie.

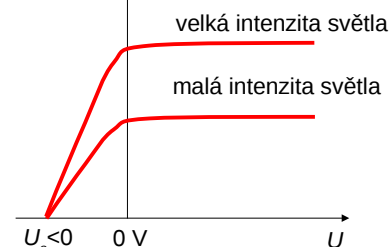
Albert Einstein (1877–1955)



American Institute of Physics



tok elektronů (měřený proud)



A. Einstein – vysvětlení 1905, N.P. 1921.

Světelné kvantum (**foton**) se absorbuje v kovu. Jeho energie se spotřebuje na výstupní práci elektronu (opuštění kovu) a na získání kinetické energie (urychlení):

$$hf = \phi + E_{\text{kin, max}} \quad (\text{II.7})$$

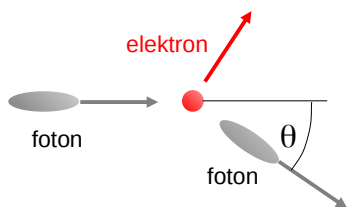
$$\rightarrow E_{\text{kin, max}} = hf - \phi$$

kde  $\phi$  je **výstupní práce elektronu** v kovu.

A.H. Compton (1922) – měření rtg spekter v závislosti na úhlu rozptylu záření v uhlíkové destičce  
 → ukázal, že fotony se chovají jako částice s hybností

$$p = \frac{hf}{c}$$

Fotony rtg záření se rozptylují na volných elektronech – úhel rozptylu  $\theta$ . Tento rozptyl nelze vysvětlit klasickou elektrodynamikou.



Rozptylem fotonu na elektronu se část energie fotonu přemění na kinetickou energii elektronu (zpětný ráz), celková hybnost a energie soustavy se zachovávají:

$$hf^{(1)} = hf^{(2)} + \Delta E_{\text{kin,el}} \quad (\text{II.8})$$

$$p_{\text{fot}}^{(1)} = p_{\text{fot}}^{(2)} + \Delta p_{\text{el}}$$

Odtud: 
$$\Delta\lambda(\theta) = \lambda^{(2)} - \lambda^{(1)} = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta) \quad (\text{II.9})$$

Comptonova vlnová délka  $\frac{h}{mc} \approx 0.00243 \text{ nm} = 2.43 \text{ pm}$

Klidová hmotnost elektronu:  $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

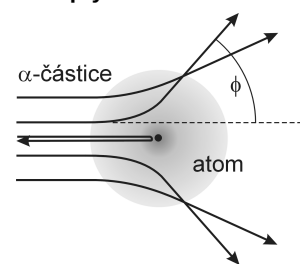
Šum v tvrdém rtg, gama spektroskopie, ...

## II.2. Bohřův model atomu

Základní experimenty:

- **Objev elektrolýzy** (M. Faraday – 1833) – hmotnost vyloučené látky na elektrodě je přímo úměrná přenesenému náboji a nepřímo úměrná mocnosti vylučované látky.
- **Objev elektronu** a změření jeho specifického náboje  $e/m$  (J.J. Thomson – 1897) – elektrický proud se přenáší v kvantech (studoval katodové paprsky).
- **Přesné měření elektrického náboje  $e$**  (R. Millikan – 1909).
- **Objev atomového jádra** (E. Rutherford, H. Geiger, E. Marsden – 1913) rozptylem  $\alpha$ -částic ( $\text{He}^{2+}$ ,  $Z = N = 2$ ) na tenké kovové folii.

Rutherfordův rozptyl  $\alpha$ -částic na atomových jádrech:



Ernest Rutherford (1871–1937)

## Rutherfordův rozptyl

11

Mezi kladně nabitou  $\alpha$ -částicí a kladně nabitým atomovým jádrem se  $Z$  protony působí odpuzivá elektrostatická síla. Při rozptylu se zachovává mechanická energie a celková hybnost soustavy.

Tok rozptýlených částic závisí na úhlu rozptylu  $\varphi$  jako

$$I(\varphi) = \text{const} \cdot Z \cdot \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{-4} \quad (\text{II.10})$$

Velikost jádra lze odhadnout z minimální vzdálenosti mezi  $\alpha$ -částicí a jádrem, kterou částice dosáhne při  $\varphi = \pi$ , vyjde řádově  $10^{-15} \text{ m}$ .

V době objevu nebylo jasné:

- co drží protony v jádře a překonává odpuzivé elektrostatické síly mezi protony,
- proč je hmotnost atomu větší než hmotnost  $Z$  protonů,
- proč se elektrony pohybují po stabilních drahách kolem jádra a nevyzařují při tomto pohybu elektromagnetické vlnění.

Problém (i) byl vyřešen mnohem později objevem silné interakce.

Problém (ii) byl vyřešen objevem neutronu (J. Chadwick – 1921).

Problém (iii) byl vyřešen v rámci Bohrova modelu atomu (N. Bohr – 1913).

## Bohřův model atomu (1913)

Niels Bohr (1885–1962)<sup>12</sup>

### Postuláty:

- elektrony se pohybují po kruhových drahách kolem jádra,
- kruhové dráhy jsou stabilní,
- přechází-li elektron z jedné kruhové dráhy na jinou, tak emituje nebo absorbuje foton s frekvencí  $f$

$$E_i - E_f = \pm hf \quad (\text{II.11})$$

- poloměry stabilních kruhových drah plynou z kvantovací podmínky

$$m v r_n = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \hbar = h/2\pi \quad (\text{II.12})$$

Pohybová rovnice elektronu na stabilní dráze kolem protonu (atom vodíku) – rovnováha sil:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{II.13})$$

Z (II.12) a (II.13) plyne pro **poloměry kruhových drah**:

$$r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} \cdot n^2 = a_0 n^2 \quad (\text{II.14})$$

kde **Bohřův poloměr** je  $a_0 \approx 0.0529 \text{ nm} \approx 0.5 \text{ \AA}$



American Institute of Physics

Energie elektronu na  $n$ -té dráze (orbite):

$$E_n = E_{\text{kin},n} + E_{\text{pot},n} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad E_n = -R \frac{1}{n^2}, \quad R \approx 13.6 \text{ eV} \quad (\text{II.15})$$

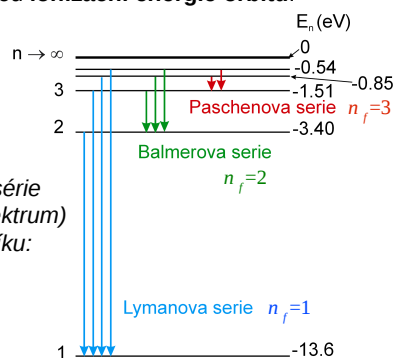
$E_n < 0$  ... vázaný stav

$R$  je **Rydbergova konstanta**,  $n$  je **kvantové číslo**,  $E_n$  jsou **ionizační energie orbitů**.

Energie emitovaných fotonů:

$$hf = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (\text{II.16})$$

*Spektrální série  
(čarové spektrum)  
atomu vodíku:*



**Princip korespondence:**

Pro klasické objekty musí kvantově-mechanické výsledky souhlasit s klasickou mechanikou.

V případě atomu vodíku musí pro  $n \rightarrow \infty$  vyjít klasický výsledek.

### Moseleyho zákon

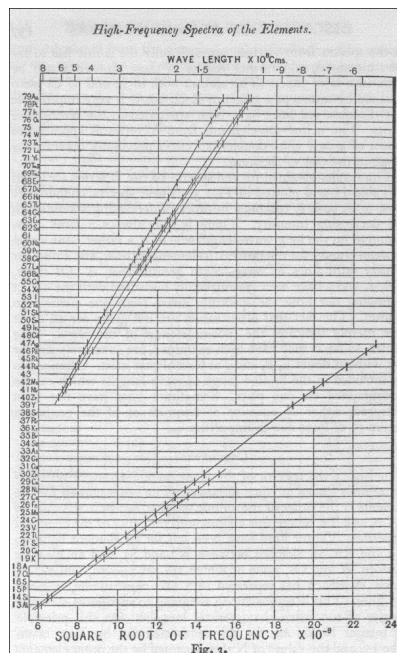
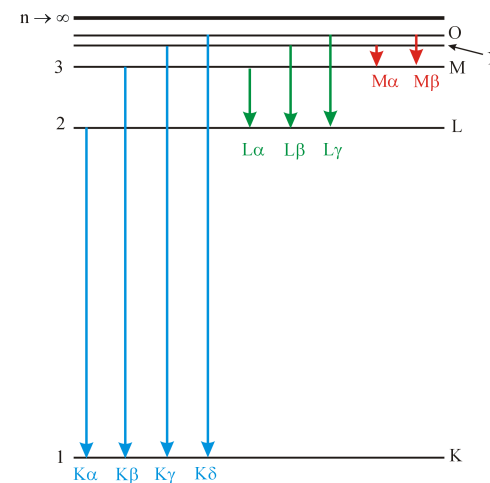
Zanedbáme-li jemnou strukturu, je ionizační energie slupky (II.15)

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Dopadem elektronu s kinetickou energií větší než je ionizační energie slupky se tato slupka ionizuje a na prázdné místo přejde elektron z vyšší slupky. Vyzáří se foton rtg záření. Energie vzniklé spektrální čáry je lineární funkcí  $Z^2$ .



H.G.J. Moseley (1887–1915)



$$\sqrt{E} \propto \sqrt{\omega} \propto Z$$

1914 – objev charakteristického rtg záření (H. G. J. Moseley, Phil. Mag., 1914, p. 703) – první experimentální potvrzení Bohrova modelu atomu

Wolfram:  $Z = 74$

Měď:  $Z = 29$

$$E \propto Z^2 \rightarrow \text{rtg}$$

Skutečnost: „stínění“ ostatními elektrony; stínící konstanta  $k$  (pro K  $\alpha$  čáru je  $k=1$ ):

$$E_n = -R \frac{(Z-k)^2}{n^2}$$

Louis Victor de Broglie (1892–1987)<sup>16</sup>

### II.3. De Broglieho vlny

Doposud jsme studovali **částicovou podstatu hmoty**.

Experimentálně se ukázalo, že některé vlastnosti částic lze popsat pomocí jejich **vlnové povahy** (difrakce elektronů – C.J. Davisson a L.H. Germer, 1927).

Bohrova atomární teorie měla řadu nedostatků:

- neumožnila předpovědět intenzitu spektrálních čar,
- selhávala u atomů s více elektrony.



Nová mechanika byla založena na myšlence **částicově-vlnového dualismu** (L.V. de Broglie – 1923). Předpokládala částicové a současně vlnové vlastnosti všech částic, podobně jako u fotonů.

**Vlnová délka de Broglieho vln** spojených s pohybujícím se objektem je spjata s jeho hybností

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (\text{II.17})$$

a frekvence těchto vln je

$$f = \frac{E}{h}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad (\text{II.18})$$

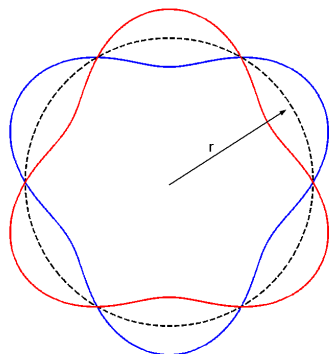
De Broglieho teorie umožnila vyložit kvantování momentu hybnosti v Bohrově modelu atomu:

Délka orbity (=obvod dráhy,  $2\pi r$ ) je rovna celistvému násobku vlnových délek de Broglieho vlny elektronu na dané orbitě:

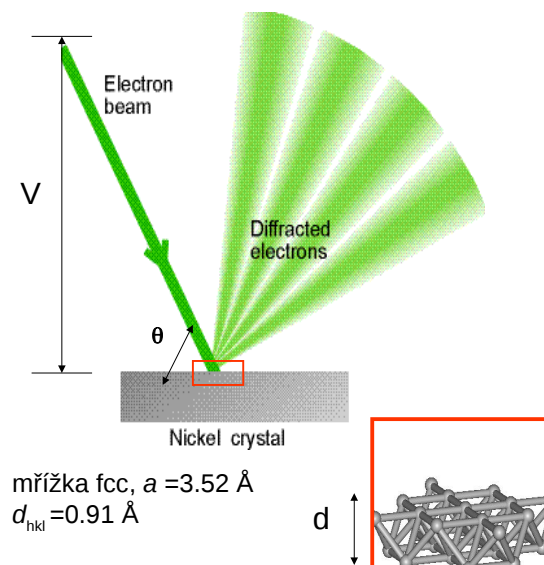
$$2\pi r = n\lambda \Rightarrow mvr_n = n\hbar \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Odvození: } 2\pi r = n\lambda \Rightarrow 2\pi r \cdot mv = n\lambda \cdot p \Rightarrow 2\pi \cdot rmv = n \cdot \lambda p \Rightarrow rmv = n\hbar$$

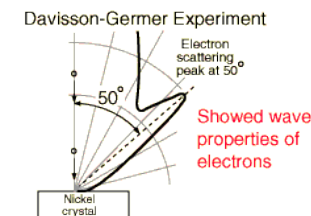
Příklad de Broglieho vlny pro  $n = 3$



**Davissonův–Germerův experiment** – difrakce elektronů na krystalové mřížce (1927)



Clinton Davisson (1881–1958)

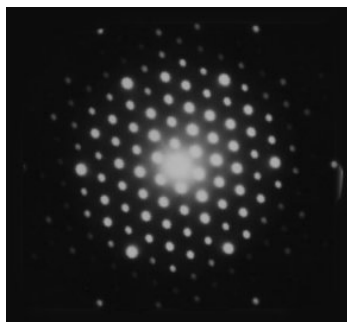


Elektrony jsou urychleny napětím  $V$ , jejich vlnová délka je

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2eVm}} \quad (\text{II.20})$$

V původním experimentu se použilo  $V = 54 \text{ V}$ , tedy  $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$ . Tyto elektrony difraktují na krystalové mřížce niklu, difrakční podmínka je:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (\text{II.21})$$



## Úvod do fyziky mikrosvěta

### Část 2

#### Vlnová klubka

#### Heisenbergův princip neurčitosti

#### Schrödingerova rovnice v jednorozměrném prostoru



## Vlnová klubka

Pohybující se **lokalizovaná částice** nemůže být popsána postupnou monochromatickou vlnou. Lokalizaci získáme superpozicí mnoha postupných vln s různými frekvencemi

**Monochromatická postupná vlna:**

$$\Psi(x, t) = A e^{-i(\omega t - kx)} \quad (11.22)$$

**Vlnové klubko:**

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk A(k) e^{-i(\omega(k)t - kx)} \quad (11.23)$$

**Disperze:**  $\omega = \omega(k)$

**Fázová rychlost:**

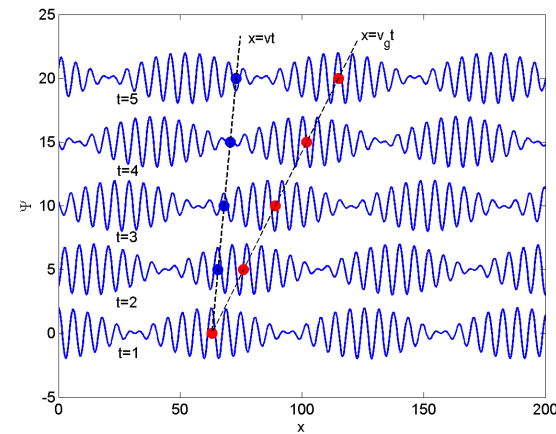
$$v(k_0) = \frac{\omega(k_0)}{k_0}$$

**Grupová rychlost:**

$$v_g(k_0) = \left. \frac{d\omega(k)}{dk} \right|_{k=k_0} \quad (11.24)$$

Superpozice dvou monochromatických postupných vln s týmiž amplitudami, s vlnovými vektory  $k_1=1$ ,  $k_2=1.1$  a fázovými rychlostmi  $v_1=2$  a  $v_2=3$  (v libovolných jednotkách). Výsledné vlnové klubko má **fázovou a grupovou rychlost**

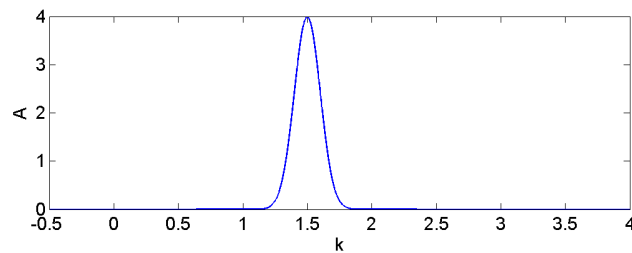
$$v \approx \frac{v_1 + v_2}{2} = 2.5, \quad v_g = v + k \frac{dv}{dk} \approx \frac{v_1 + v_2}{2} + \frac{k_1 + k_2}{2} \frac{v_2 - v_1}{k_2 - k_1} = 13$$



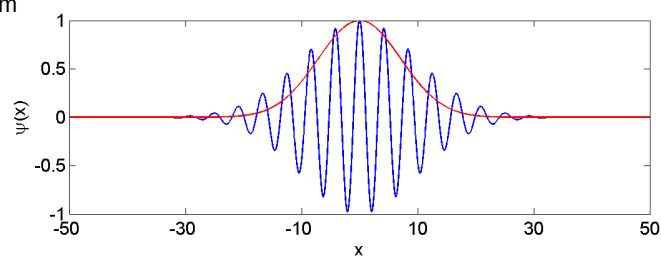
Fáze se posouvá rychlostí  $v$ , maximum amplitudy klubka se posouvá rychlostí  $v_g$ .

## Vlnové klubko složené z mnoha monochromatických vln

Závislost amplitudy na vlnovém vektoru:

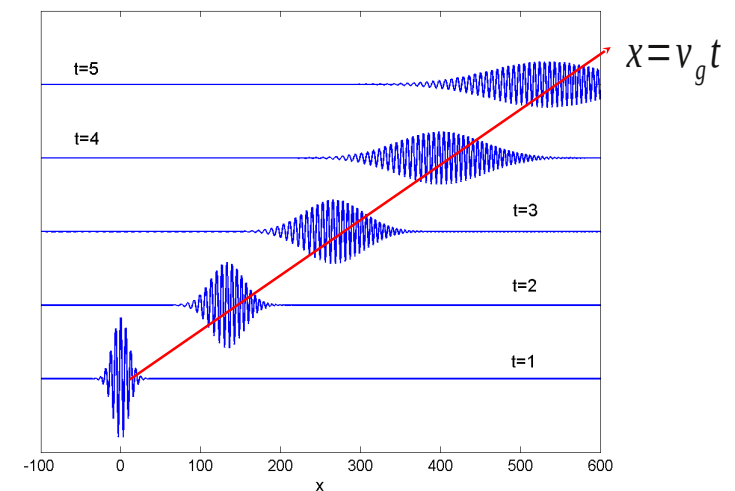


→ rozložení výchylky v daném časovém okamžiku:



Časový vývoj tvaru vlnového klubka při nenulové disperzi (libovolné jednotky):

$$\frac{dv}{dk} = \frac{1}{k} \left( \frac{d\omega}{dk} - \frac{\omega}{k} \right) > 0$$



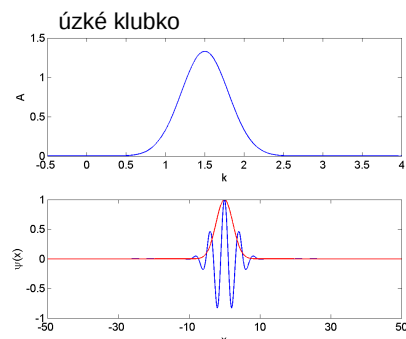
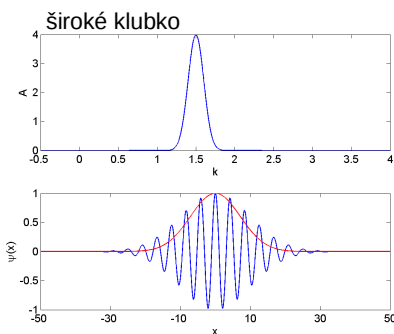
**Heisenbergův princip neurčitosti (1924)**

Šířka vlnového klubku v prostoru je nepřímo úměrná šířce oboru vlnových vektorů zastoupených ve vlnovém klubku:

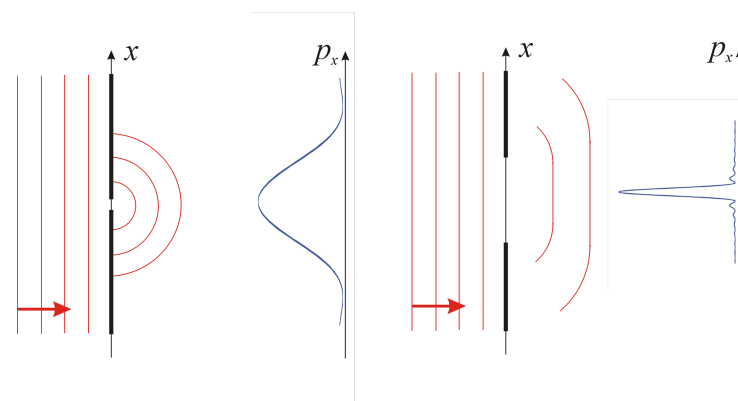
$$\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

Což můžeme vyjádřit vztahem pro hybnosti:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{II.25})$$



Heisenbergův princip neurčitosti lze ilustrovat (Fraunhoferovou) difrakcí světla na štěrbině:



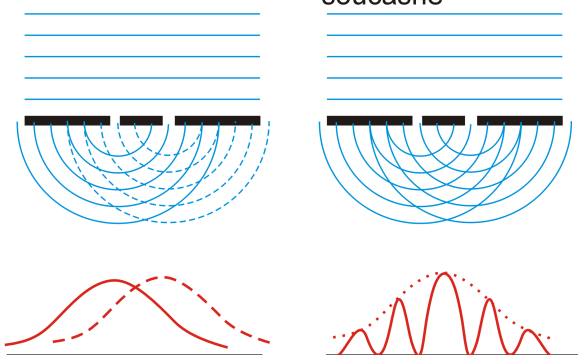
úzká štěrbiná – malé  $\Delta x$ , velké  $\Delta p_x$

široká štěrbiná – velké  $\Delta x$ , malé  $\Delta p_x$

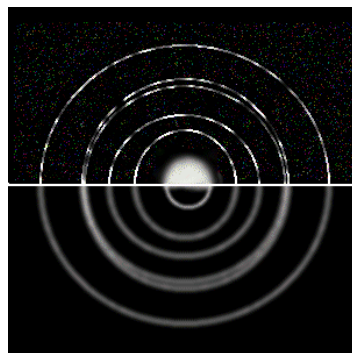
**Difrakci částic můžeme popsat jako difrakci de Broglieho vln**

jen jeden otvor otevřen

oba otvory otevřeny  
současně

**Experimentální ověření:**

rtg difrakce na kovové folii ...



... a difrakce elektronů na téže kovové folii, tatáž vlnová délka

**II.4. Základy kvantové mechaniky v 1 dimenzi**

Vlnová funkce  $\Psi(x, t)$  nese všechny informace o objektu. Pravděpodobnost nalezení částice v elementárním intervalu  $dx$  je

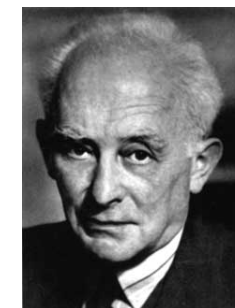
$$P(x, t) dx = |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (\text{II.26})$$

$P(x, t)$  je **hustota pravděpodobnosti** nalezení částice v místě  $x$ . Je jisté, že se částice nachází někde na ose  $x$ , proto

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2 = 1 \quad (\text{II.27})$$

... **normovací podmínka** pro vlnovou funkci.

**Srovnání s klasickou fyzikou:** v klasické fyzice známe přesnou polohu částice v libovolném čase  $x=x(t)$ , a pravděpodobnost je tedy rovna jedné v místě, kde se částice nachází, a nula všude jinde, tedy  $\Psi_{klas}(x=x(t), t)=1$  a  $\Psi_{klas}(x \neq x(t), t)=0$



Max Born (1882–1970)

Na volnou částici nepůsobí žádná síla a její kinetická energie  $E$  je konstantní. Z de Broglieho vztahu  $p=\hbar k$  (II.18) mezi hybností  $p$  a vlnočtem  $k$  plyne

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (II.28)$$

Vlnová funkce

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} = Ae^{-i(Et/\hbar - px/\hbar)} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (II.29)$$

je postupná monochromatická vlna.

Stav částice je úplně určen vlnovým vektorem  $k$  (**kvantové číslo**).

Normalizace funkce (aneb upřesnění konstanty A): částice se určitě nachází v intervalu  $\langle a, b \rangle$  a proto integrál musí vyjít roven jedné (100procentní pravděpodobnost):

$$\int_a^b dx |\Psi_k(x, t)|^2 = |A|^2(b-a) = 1 \quad (II.30)$$

a hodnota A v (II.29) je tedy

$$A = \frac{1}{\sqrt{b-a}}$$

**Schrödingerova rovnice** – jeden z postulátů kvantové mechaniky

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (II.31)$$

rovnice popisuje časový vývoj vlnové funkce částice v silovém poli s **potenciální energií  $U(x)$** . Počáteční podmínka je dána funkcí

$$\Psi(x, t=0)$$

Řešme rovnici separací proměnných. Předpokládejme

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$$

Dosazením vyjde

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

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \Rightarrow \phi(t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (II.31)$$

časově nezávislá Schrödingerova rovnice



Erwin Schrödinger (1887–1961)

**Schrödingerova rovnice** – jeden z postulátů kvantové mechaniky:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (II.31)$$

Tato rovnice popisuje časový vývoj vlnové funkce částice v silovém poli s **potenciální energií  $U(x)$** . Počáteční podmínka je dána funkcí

$$\Psi(x, t=0)$$

Řešme rovnici separací proměnných. Předpokládejme

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$$



Erwin Schrödinger (1887–1961)

Obecné řešení – číslujeme je písmenkem (číslem)  $k$ :

$$\psi_k(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx), \quad x \in \langle 0, L \rangle, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (II.33)$$

Vlnová funkce  $\psi(x)$  musí být všude spojitá, její derivace  $d\psi/dx$  musí být všude spojitá s výjimkou bodů, v nichž je  $U(x) \rightarrow \infty$ . Platí proto

$$\psi_k(0) = \psi_k(L) = 0 \quad (II.34)$$

Řešíme rovnici (II.32) s okrajovými podmínkami (II.34) – okrajový problém.

Z podmínky (II.34) plyne  $A = 0$  a možné hodnoty kvantového čísla  $k$  jsou pouze tyto:

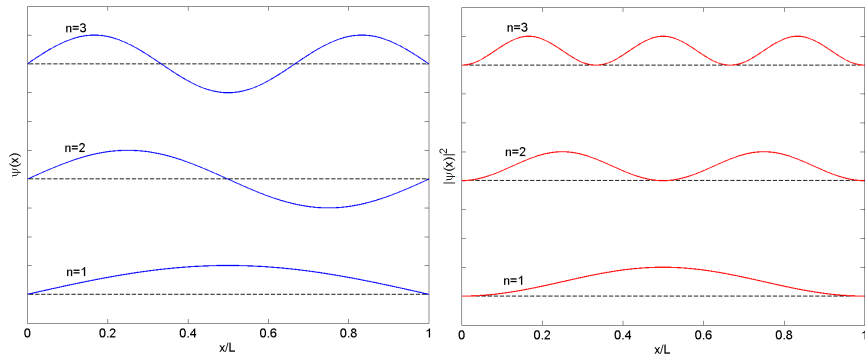
$$k = n\pi/L, \quad n=1,2,\dots \quad (II.35)$$

Energie částice v potenciálové jámě jsou **kvantovány**

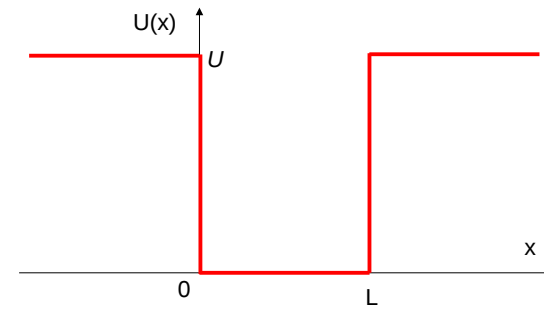
$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \propto n^2, \quad n=1,2,\dots \quad (II.36)$$

Obecné řešení rovnice (II.32) je lineární kombinace řešení (II.33) s různými hodnotami **kvantového čísla  $n$** .



vlnová funkce  $\psi(x)$ hustota pravděpodobnosti  $P(x) = |\psi(x)|^2$ 

## Jednorozměrná konečně hluboká kvantová jáma



Schrödingerova rovnice částice uvnitř jámy vypadá stejně jako na dně nekonečně hluboké jámy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi, \quad x \in \langle 0, L \rangle \quad (II.37)$$

zatímco v bariérách

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = (E - U) \psi, \quad x \notin \langle 0, L \rangle \quad (II.38)$$

Okrajové podmínky – spojitost  $\psi(x)$  a její 1. derivace v bodech  $x = 0$  a  $x = L$ .Uvažme případ  $E < U$ , tj. částice je vázána v jámě. Řešení rovnice (II.37) má tvar (II.33), rovnice (II.38) má řešení

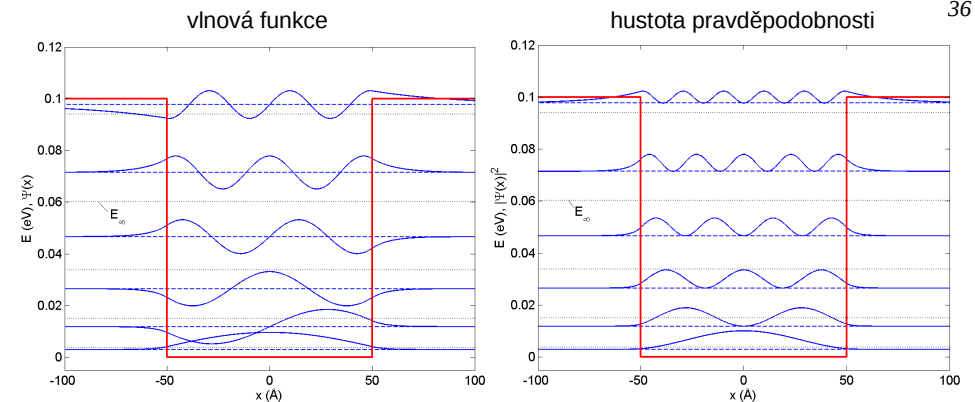
$$\begin{aligned} \psi(x) &= C e^{\alpha x} \text{ pro } x < 0, \quad \psi(x) = D e^{-\alpha x} \text{ pro } x > L, \\ \alpha &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \end{aligned} \quad (II.38)$$

Použili jsme přitom podmínku  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0$ . Koeficienty  $A, B, C, D$  určíme z okrajových podmínek.Tyto podmínky lze napsat jako soustavu 4 lineárních homogenních rovnic pro  $A, B, C, D$ . Podmínka existence netriviálního řešení této soustavy je, že determinant její matice je nulový:

$$\det = e^{-\alpha L} [k^2 \sin(kL) - 2\alpha k \cos(kL) - \alpha^2 \sin(kL)] = 0 \quad (II.39)$$

Tento výraz představuje transcendentní rovnici pro  $E$ , která má konečně mnoho řešení  $E_n$  pro  $E < U$ :

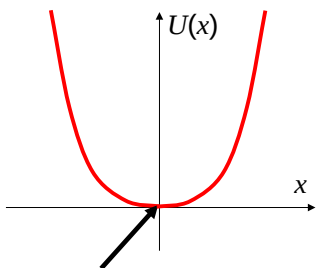
$$\tan(kL) = \frac{2\alpha k}{k^2 - \alpha^2} \quad (II.40)$$

Existuje **nenulová pravděpodobnost nalezení částice v bariéře**.

Částice pronikají do bariéry s efektivní hloubkou vniku:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U - E)}} \quad (II.41)$$

Částice se pohybuje v silovém poli s **parabolickým rozložením potenciální energie**



minimum potenciální energie – stabilní rovnovážná poloha

**Potenciální energie**  $U(x) = \frac{1}{2} K x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$  (II.42)

**Klasická fyzika: síla**  $F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} = -Kx$

$K$  je tuhost vazby,  $\omega$  je vlastní frekvence harmonického oscilátoru.

Schrödingerova rovnice je

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - E \right) \psi(x) \quad (II.43)$$

Tato rovnice má spočetně mnoho řešení

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n! 2^n \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad \xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad n=0,1,2,\dots \quad (II.44)$$

kde

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) \quad (II.45)$$

je **Hermiteův polynom** stupně  $n$ .

Vlnové funkce (II.44) jsou normovány

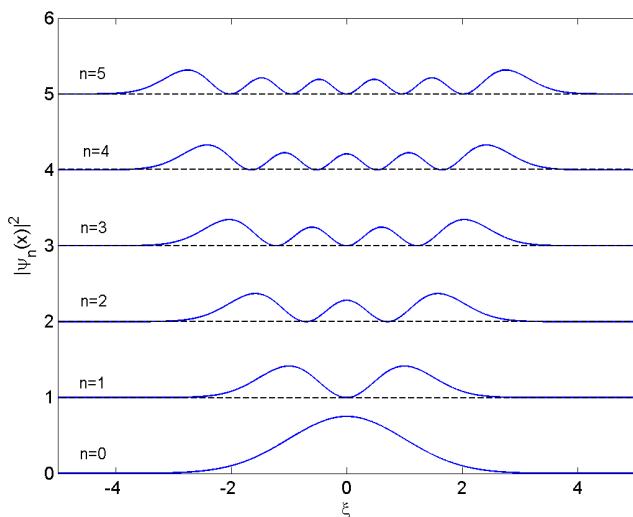
$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \psi_n(\xi) \psi_m(\xi) = \delta_{nm} \quad (II.46)$$

Schrödingerova rovnice (II.43) má netriviální řešení pouze pro diskrétní spektrum energií (**kvantování energie**):

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (II.47)$$

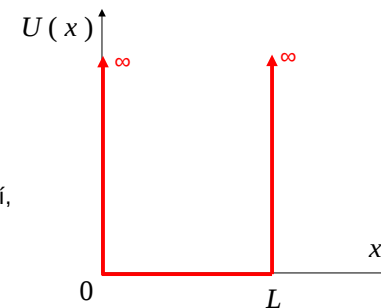
Hustota pravděpodobnosti několika stavů kvantového harmonického oscilátoru

$$P_n(\xi) = |\psi_n(\xi)|^2$$



**Jednorozměrná nekonečně hluboká kvantová jáma**

Předpokládejme profil potenciální energie  $U(x)$  jako nekonečně hlubokou jámu (propast), částice s energií  $E$  se nachází uvnitř.



Řešíme Schrödingerovu rovnici (II.31) a hledáme řešení, tj.  $E$  a  $\psi(x)$  v diferenciální rovnici:

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

Částice se určitě nachází uvnitř jámy, mimo jámu se určitě nenachází, tj.

$$\psi(x) = 0 \quad \text{vně jámy}$$

Uvnitř jámy je  $U=0$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (II.32)$$

Základní stav pro  $n = 0$ :

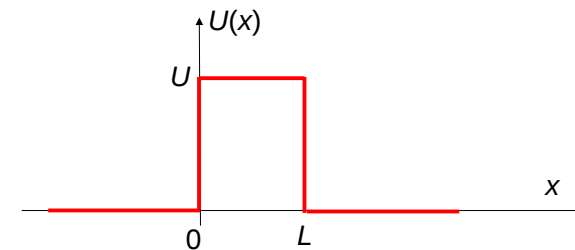
$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad \psi_0(\xi) = \pi^{-1/4} \exp(-\xi^2/2) \quad (II.48)$$

V základním stavu nemůže být  $E_0 = 0$ , odporovalo by to Heisenbergovu principu neurčitosti.

Srovnání s klasickým oscilátorem:

	klasický:	kvantový:
energie:	spojité spektrum: $E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$	diskrétní spektrum: $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$
hustota pravděpodobnosti	$P(x) = \begin{cases} (A^2 - x^2)^{-1/2} / \pi & \text{pro }  x  < A \\ 0 & \text{pro }  x  > A \end{cases}$	$P_n(x) =  n! 2^n \sqrt{\pi} ^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi)  ^2$
kvantové číslo:	$A \geq 0$ , spojité spektrum	$n = 0, 1, 2, \dots$ , diskrétní spektrum
základní stav:	$A = 0, E_0 = 0$	$n = 0, E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$

Uvažme částici v silovém poli s profilem potenciální energie



Uvažme nejprve klasickou částici, dopadající na bariéru zleva a mající kinetickou energii  $E < U$ . Taková částice bariéru nepřekoná a od bariéry se odrazí. Hustota pravděpodobnosti jejího výskytu v bariéře je nulová.

Kvantová částice má nenulovou hustotu pravděpodobnosti výskytu v libovolném bodě  $x$ , v němž je  $U(x)$  konečné. Její vlnová funkce nalevo od bariéry ( $x < 0$ )

$$\Psi(x, t) = A e^{-i(\omega t - kx)} + B e^{-i(\omega t + kx)} \quad (II.49)$$

částice se pohybuje zleva doprava  
(dopadající částice)

částice se pohybuje zprava doleva  
(odražená částice)

Vlnová funkce částice **napravo od bariéry** ( $x > L$ )

$$\Psi(x, t) = F e^{-i(\omega t - kx)} + G e^{-i(\omega t + kx)} \quad (II.50)$$

Předpoklad: napravo od bariéry nejsou částice, které by se pohybovaly zprava doleva, tj.  $G = 0$ .

Vlnová funkce částice **uvnitř bariéry**  $0 < x < L$  (předpokládáme  $E < U$  – viz (II.38))

$$\Psi(x, t) = C e^{-i(\omega t - \alpha x)} + D e^{-i(\omega t + \alpha x)} \quad \alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \quad (II.51)$$

**Okrajové podmínky** – spojitost  $\Psi(x, t)$  a její 1. derivace podle  $x$  v bodech  $x = 0$  a  $x = L$ .

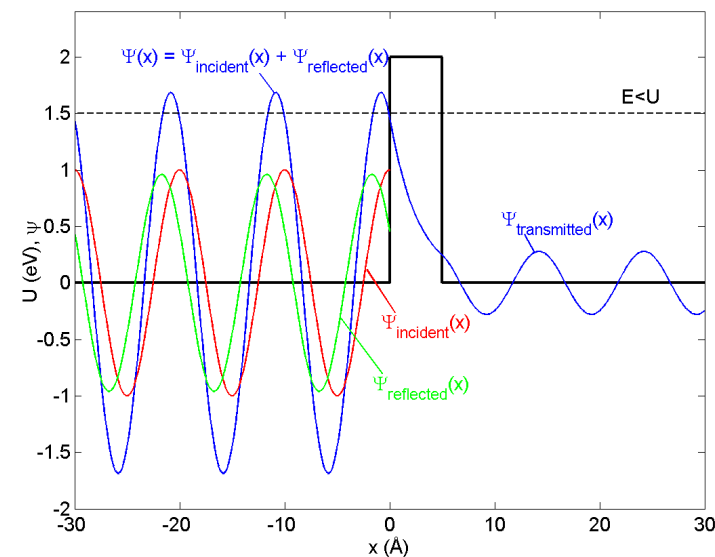
Zavedme **odrazivost**  $R$  a **propustnost**  $T$  bariéry jako podíly hustot pravděpodobnosti:

$$R = \frac{|\Psi(x, t)|_{\text{reflected}}^2}{|\Psi(x, t)|_{\text{incident}}^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad T = \frac{|\Psi(x, t)|_{\text{transmitted}}^2}{|\Psi(x, t)|_{\text{incident}}^2} = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (II.52)$$

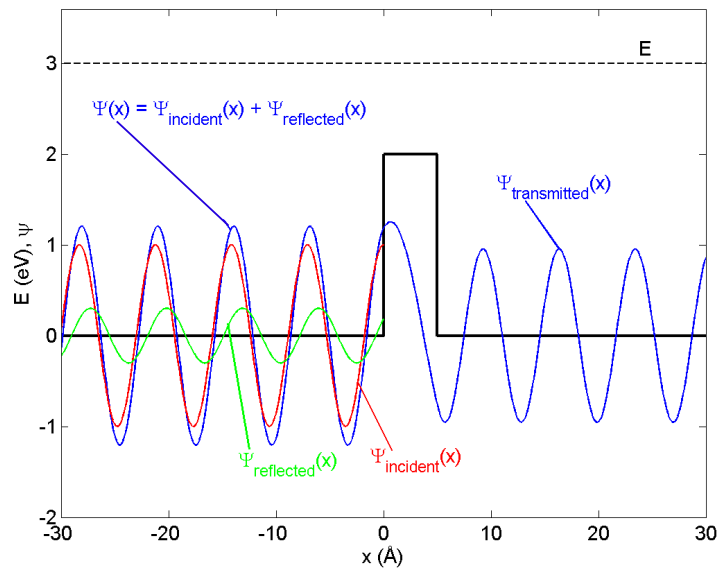
a položme pro jednoduchost  $A = 1$ . Z okrajových podmínek dostaneme 4 lineární nehomogenní rovnice pro neznámé  $B, C, D, F$ . Tato soustava rovnic má vždy právě jedno řešení pro každou energii  $E$  dopadajících částic, tedy i pro  $E > U$ . Pro propustnost vyjde přibližný vztah (platí pro libovolný tvar bariéry):

$$T \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{U(x) > E} dx \sqrt{U(x) - E}\right) \quad (II.53)$$

Příklad výpočtu pro  $E < U$ :

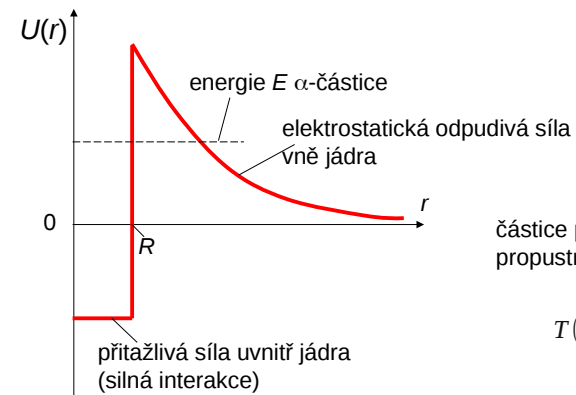


Příklad výpočtu pro  $E > U$ :



### Aplikace: $\alpha$ -rozpad radioaktivních jader

$\alpha$ -částice se nachází v silovém poli s potenciální energií



$$U(r) = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

částice překoná potenciální bariéru tunelováním, propustnost lze získat ze vztahu (II.53)

$$T(E) = \exp\left[-4\pi Z\sqrt{\frac{E_0}{E} + 8}\sqrt{\frac{ZR}{r_0}}\right],$$

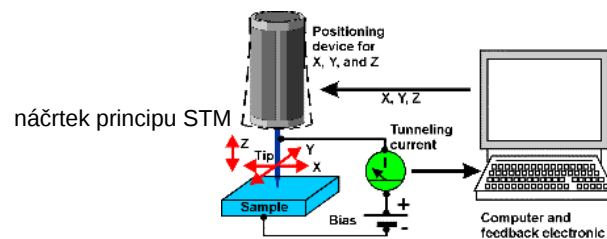
$$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\alpha e^2} \approx 7.25 \times 10^{-6} \text{ nm},$$

$$E_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \approx 0.099 \text{ MeV}$$

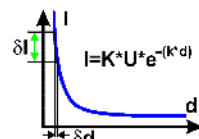
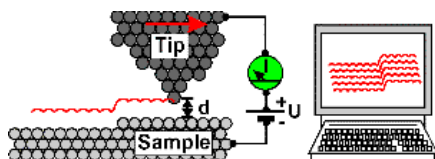
Další aplikace: emise elektronů studenou katodou.

### Aplikace: tunelovací mikroskopie (STM)

Gerd Binnig (vpravo), Heinrich Rohrer, Nobelova cena 1981



měření tunelovacího proudu



### II. 5. Základy formální kvantové teorie

Postulát: Fyzikální veličiny jsou reprezentovány **operátory**, působící na vlnové funkce.

Příklad: Operátor energie částice v jednorozměrném potenciálovém poli (**hamiltonián**)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad (II.54)$$

Schrödingerova rovnice (II.31) má pak tvar

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (II.55)$$

Nečasová Schrödingerova rovnice je

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (II.56)$$

Její řešení  $\psi(x)$  je tedy vlastní funkcí operátoru  $\hat{H}$ , jemuž odpovídá vlastní hodnota  $E$ .

Obdobně například hybnost je popsána vektorovým operátorem

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (II.57)$$

Souřadnice  $X$  je popsána operátorem

$$\hat{X} = X \quad (II.58)$$

Hamiltonián (II.54) lze vyjádřit pomocí složky operátoru hybnosti

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x) \quad (II.59)$$

Platí tedy princip korespondence: vztahy mezi fyzikálními veličinami (vyjádřenými operátory) odpovídají klasickým výrazům.

Nečasová vlnová funkce volné částice

$$\psi_k(x) = A e^{ikx} \quad (II.60)$$

je vlastní funkcí hamiltoniánu volné částice  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$  s vlastní hodnotou  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Tato funkce

je i vlastní funkcí operátoru hybnosti (II.57) s vlastní hodnotou  $p = \hbar k$ . Mezi vlastními hodnotami hamiltoniánu i operátoru hybnosti platí tedy klasický vztah  $E = \frac{p^2}{2m}$ .

Např. vlastní funkce (II.44) hamiltoniánu částice v parabolickém potenciálovém poli (harmonický oscilátor) není vlastní funkcí operátoru hybnosti.

**Postulát:**

Měření fyzikální veličiny  $Q$  je statistický proces a výsledkem měření  $Q$  jsou rovny vlastním hodnotám operátoru  $\hat{Q}$  této veličiny. V případě částice na přímce s vlnovou funkcí  $\Psi(x,t)$  je střední hodnota této veličiny rovna

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x,t) \hat{Q} \Psi(x,t) \quad (II.61)$$

Stav systému po měření fyzikální veličiny s výsledkem  $Q$  je popsán vlastní funkcí operátoru  $\hat{Q}$  s vlastní hodnotou  $Q$ .

Tak například střední hodnota energie částice popsané rovinnou vlnou (II.60) je

$$\langle E \rangle = \int_a^b dx A^* e^{-ikx} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) A e^{ikx} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |A|^2 (b-a) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (II.62)$$

Přitom jsme předpokládali, že částice se nachází v intervalu  $x \in \langle a, b \rangle$  a použili jsme normovací podmínku (II.30). Střední hodnoty hybnosti této částice je  $\langle p \rangle = \hbar k$ .

Střední hodnota souřadnice této částice je  $(a + b)/2$ .

Vlnová funkce (II.60) je vlastní funkcí operátorů  $\hat{H}$  a  $\hat{p}_x$ , je to stav s ostrou hodnotou energie a hybnosti.

Vlnová funkce (II.44) popisuje stav s ostrou hodnotou energie, střední hodnota energie v tomto stavu je vlastní hodnotou (II.47) hamiltoniánu harmonického oscilátoru. Tato funkce není vlastní funkcí operátoru hybnosti. Střední hodnota hybnosti v tomto stavu je

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \left( -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n(x) = 0 \quad (II.63)$$

Tato funkce není také vlastní funkcí operátoru souřadnice. Střední hodnota souřadnice  $x$  v tomto stavu je

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) x \psi_n(x) = 0 \quad (II.64)$$

Střední kvadratická odchylka hodnoty veličiny  $Q$  se definuje jako

$$\Delta Q = \sqrt{\langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2} \quad (II.65)$$

S použitím (II.61) vyjde

$$(\Delta Q)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x,t) (\hat{Q})^2 \Psi(x,t) - \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x,t) \hat{Q} \Psi(x,t) \right)^2 \quad (II.66)$$

Je-li  $\Psi(x,t)$  vlastní funkcí operátoru  $\hat{Q}$ , platí

$$\hat{Q} \Psi = Q \Psi, \quad (\hat{Q})^2 \Psi = Q^2 \Psi \quad (II.67)$$

a tedy střední kvadratická odchylka je

$$\Delta Q = Q^2 \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \Psi \rangle^2 = 0, \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) \quad (II.68)$$

přičemž jsme použili normovací podmínku  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

Takže: vlastní stavy operátoru  $\hat{Q}$  jsou stavy s ostrou hodnotou veličiny  $Q$

**Příklad:**

Pro stav popsaný vlnovou funkcí (II.60) platí

$$\langle p^2 \rangle = \int_a^b dx A^* e^{-ikx} \left( -i \hbar \frac{d}{dx} \right)^2 A e^{ikx} = \hbar^2 k^2 = \langle p \rangle^2 \Rightarrow \Delta p = 0 \quad (II.69)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_a^b dx A^* e^{-ikx} x^2 A e^{ikx} = \frac{1}{3} (a^2 + ab + b^2), \quad \langle x \rangle^2 = \frac{1}{4} (a+b)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta x = \frac{b-a}{\sqrt{12}}$$

Částice má tedy ostrou hodnotu hybnosti a neostrou (rozmazanou) hodnotu souřadnice. To souhlasí s Heisenbergovým principem neurčitosti (II.25).



## Fyzika pro chemiky II - F2090

### Jarní semestr 2020

#### Úvod do fyziky mikrosvětla

#### Část 3

#### Schrödingerova rovnice ve třírozměrném prostoru Atom vodíku

55

#### II.7. Částice v trojrozměrné pravouhlé 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  $E = E_1 + E_2 + E_3$

#### 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:

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

a obdržíme nečasovou trojrozměrnou Schrödingerovu rovnici

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

56

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

Rovnice (II.73) řešíme s okrajovou podmínkou

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

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

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

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

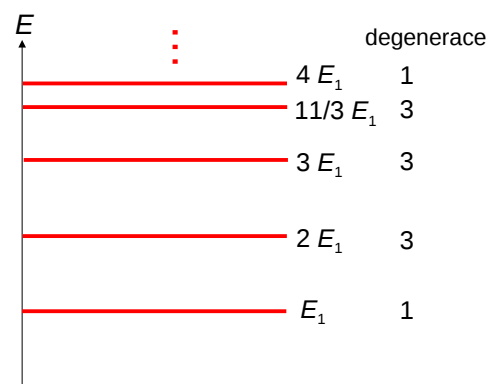
$$\int_{\text{krabice}} d^3 r |\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad B = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \quad (\text{II.76})$$

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

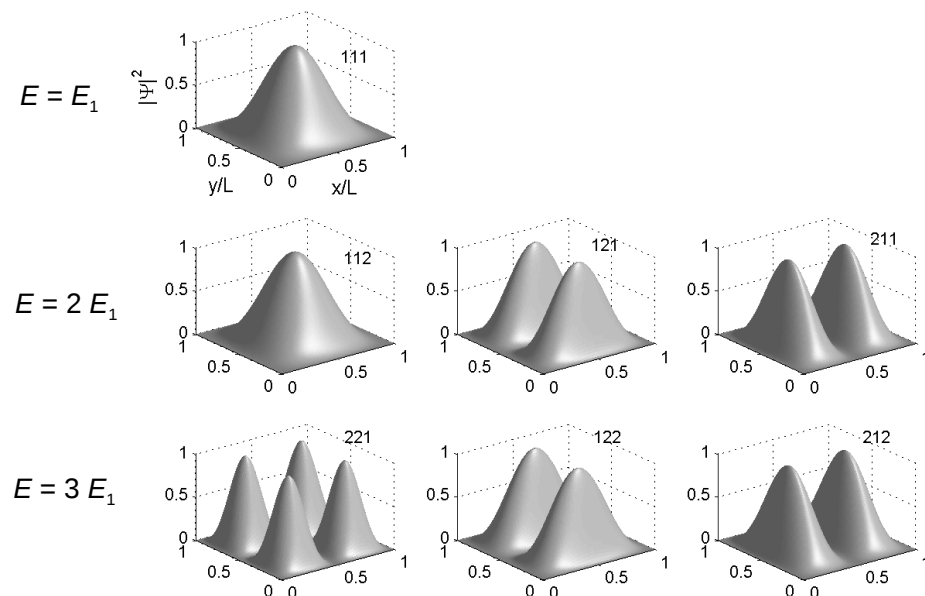
## Tabulka energiých hladin částice v krabici

$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$	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 energiých hladin



Pozn.: 511 a 333

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

## 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  $L_z$ .

## Sférické souřadnice

Nečasovou Schrödingerovu rovnici (II.72)

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

Lze řešit separací **sférických proměnných**  $r$ ,  $\vartheta$  a  $\phi$ :

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

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 kvantová 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**.

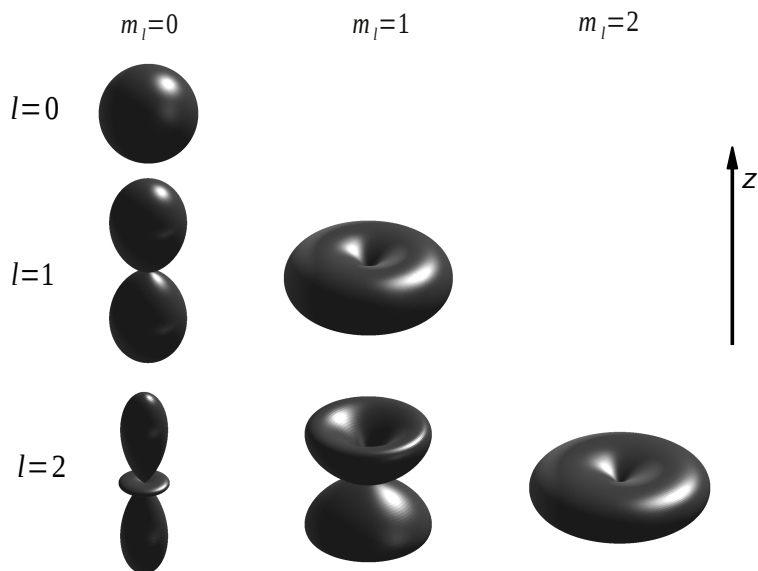
**Některé kulové funkce:**

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

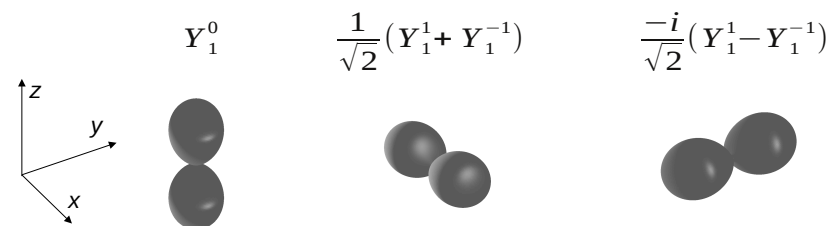
Kulové funkce jsou normovány vztahem

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

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

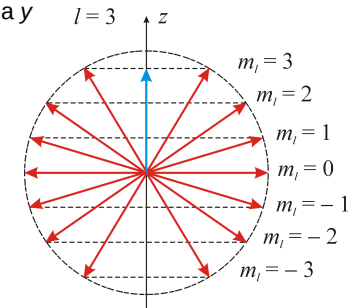


Místo uvedených kulových funkcí lze použít i jejich lineární kombinace. Například pro  $l=1$  lze místo trojice funkcí  $Y_1^{-1}$ ,  $Y_1^0$  a  $Y_1^1$  použít funkce



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 neostře.



**Úhlová část vlnové funkce** částice v centrálním poli nezávisí na tvaru 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.

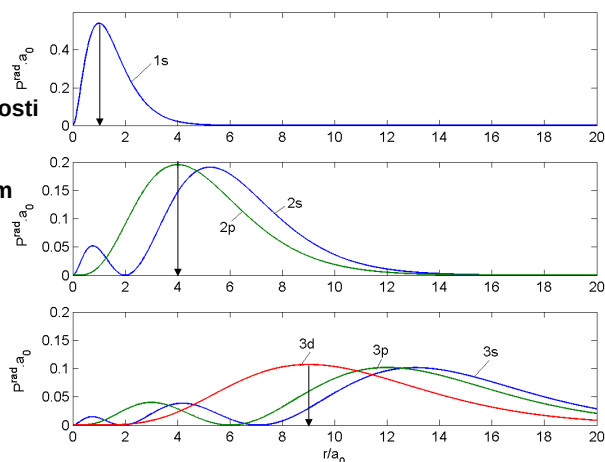
$$|\psi_{10}(r)|^2 = e^{-2r/a_0}$$

Vypočteme **radiální rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu** v obalu atomu vodíku jako integrál hustoty pravděpodobnosti přes úhlové proměnné

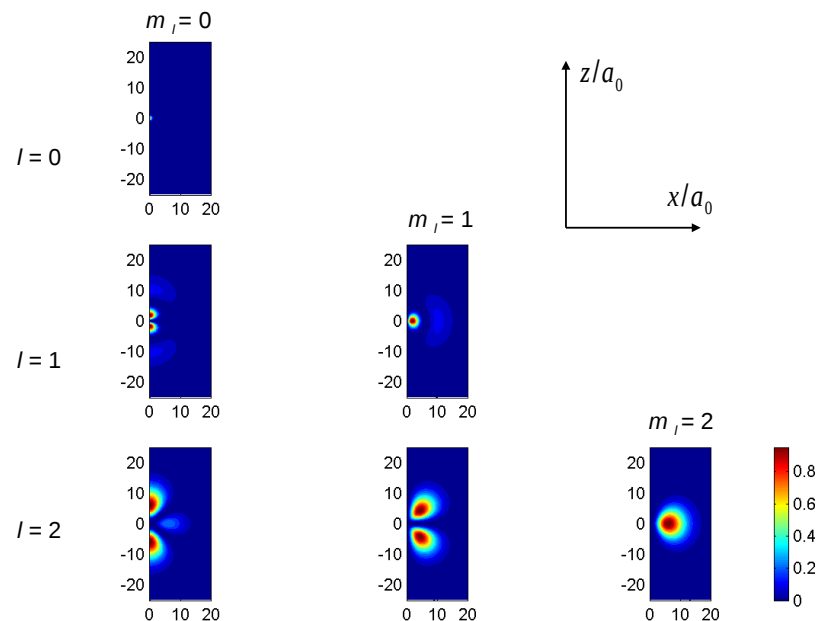
$$P_{nl}^{\text{rad}}(r) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta r^2 |R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\vartheta, \phi)|^2 = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (\text{II.89})$$

**Radiální hustoty pravděpodobnosti** pro několik stavů:

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



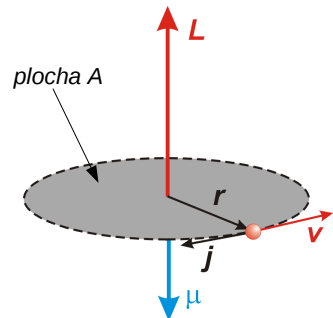
Řezy elektronovým oblakem podél roviny  $xz$  pro  $n = 3$



**Magnetický moment vyvolaný orbitálním mechanickým momentem elektronu**

Analogie s magnetickým momentem  $\mu$  proudové smyčky

*hustota proudu*  $\downarrow$  *doba oběhu*  $\downarrow$



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

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

Odtud:  $\mu = \gamma L = \frac{e}{2m} L$  (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  $\mu$  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)

**Spinový moment elektronu a s ním spojený magnetický moment**

Klasická elektrodynamika: rotující nabitě těleso má magnetický moment

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

$S$  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

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

**Atom vodíku ve vnějším magnetickém poli:**

Vektor  $\mu$  vykonává precesní pohyb kolem vektoru  $B$  (**Larmorova precese**) s úhlovou frekvencí

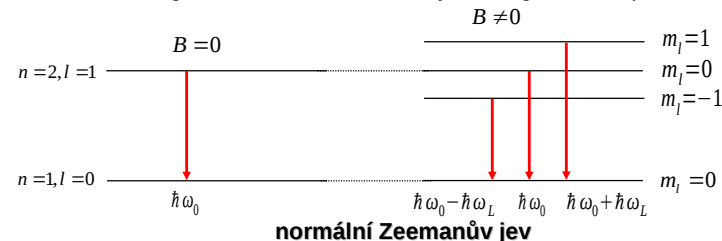
$$\omega_L = B \frac{|e|\hbar}{2m} \quad (II.92)$$

Potenciální energie magnetického momentu ve vnějším magnetickém poli je

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

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):

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

**Velikost spinového mechanického momentu je**

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

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

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

Celkový mechanický moment je přitom

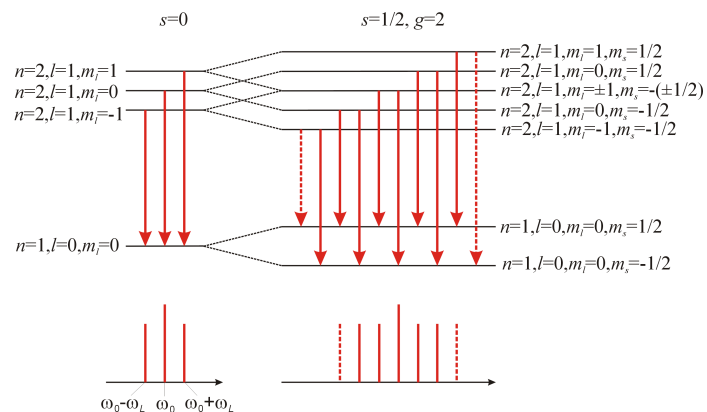
$$J = L + S \quad (II.98)$$

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

Složka celkového magnetického momentu rovnoběžná s  $J$  se nazývá **efektivní magnetický moment**.



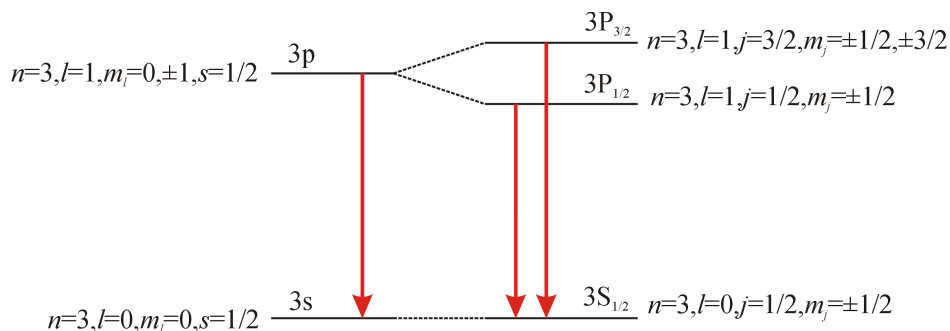
(Normální) Zeemanův jev se započtením spinu je Paschenův–Backův jev



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

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

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



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

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

### 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

$$n, l, j, m_j$$

### 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  $\psi(r_1, r_2)$

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

Pauliho principu platí  $|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\psi(r_2, r_1)|^2$  (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

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

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!*