

Obsah přednášky

1. Počátky kvantové mechaniky, vlny vs. částice
2. Operátory a matematický aparát, reprezentace a vzájemné transformace
3. Postuláty kvantové mechaniky
4. Schrödingerova rovnice a její 1D řešení
5. Moment hybnosti, 3D problematika a atom vodíku
6. Identické částice
7. Elementarizace pro střední školy

Shrnutí

Zobecnění 1D řešení SR do 3D pomocí separace proměnných vlnové funkce $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$. S výslednou energií, která je součtem energií $E_x + E_y + E_z = E$.

Výsledkem pro 3D pravoúhloú dutinu je

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

a pro 3D anisotropický

harmonický oscilátor pak relace:

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_z,$$

Při řešení rovnic pro vlastní hodnoty a vlastní funkce operátorů: $\hat{L}_z \chi = \mu \hbar \chi$ a $\hat{L}^2 \chi = \lambda \hbar^2 \chi$, které komutují s Hamiltoniánem a tedy nám pomohou při řešení SR ve sférických souřadnicích pro centrální pole: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\chi(\theta, \varphi)$.

Kde: $\chi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ a při použití standardních podmínek pak: $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, a $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Pro úhel θ pak získáváme separovanou funkci $\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi)$, která je dána

Legendreovými polynomy. A je spolu s funkcemi $\Phi(\varphi)$ základem pro vyjádření úhlových vlnových funkcí ve formě funkcí kulových, které spolu s normalizačním faktorem jsou:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}$$

A určují nám tak vlastní funkce a hodnoty pro výše uvedené operátory:

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l, \dots, l.$$

Což jsou také orbitální/vedlejší kvantové číslo a magnetické kvantové číslo.

SR nám pak dá radiální složku vlnové funkce $R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n-l}^{2l+1}(\xi)$, s Laguerreovými polynomy a normou $N_{nl} = \left[\left(\frac{2Z}{na_B}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n!(n+l)!^3} \right]^{1/2}$.

Celková vlnová funkce pro vodíku podobné atomy je pak:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Vlastní hodnoty pro Hamiltonián centrálního pole $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$, pak jsou

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Kvantová čísla jsou: $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, \dots, n-1$, $m = -l, \dots, l$.

Pro magnetický moment a moment hybnosti platí

$$\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}}$$

A pokud uvažujeme spin, pak:

$$\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{S}}$$

V předchozích přednáškách jsme se zabývali vždy jednou částicí, nyní se budeme zabývat popisem systémů s mnoha částicemi. Zaměříme se na systémy s identickými částicemi a na to jak je popsat pomocí vlnových funkcí.

Zatímco v atomové fyzice a molekulové fyzice se zabýváme středním počtem částic – od 2 do 300 například, tak pro opravdové vícečásticové systémy, jako plyny, tekutiny nebo plazma je třeba vzít v úvahu až 10^{23} částic.

Schrödingerova rovnice pro N-částicový systém:

Tento problém se řeší zobecněním SR pro jednu částici. Pro začátek ignorujme spin. Systém N částic se popisuje následující vlnovou funkcí: kde reprezentuje pro daný čas t

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N$$

pravděpodobnost nalezení částice 1 v objemovém elementu d^3r_1 okolo \vec{r}_1 , částice 2 v elementu d^3r_2 okolo \vec{r}_2, \dots , a částice N v elementu d^3r_N kolem \vec{r}_N . Normalizace takového stavu je dána:

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d^3r_N = 1.$$

Pro tuto vlnovou funkci pak platí časová SR:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t).$$

Zobecněním Hamiltoniánu pro jednu částici $\hat{P}^2/(2m) + \hat{V}(\vec{r})$ na Hamiltonián pro N částic pak:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{P}_j^2}{2m_j} + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t),$$

Kde m_j a \hat{P}_j jsou hmotnost a hybnost j -té částice a \hat{V} je operátor reprezentující totální potenciální energii systému – tedy všechny uvažované interakce jak vnitřní tak vnější, tedy i vzájemné interakce částic.

Formalizmus kvantové mechaniky pro N částicový systém lze zobecnit také z toho jedno částicového, kdy operátory pro odlišné částice komutují: $[\hat{X}_j, \hat{P}_{x_k}] = i\hbar\delta_{j,k}$, $[\hat{X}_j, \hat{X}_k] = [\hat{P}_{x_j}, \hat{P}_{x_k}] = 0$ ($j, k = 1, 2, 3, \dots, N$),

Kde \hat{X}_j je operátor x-ové složky souřadnice j -té částice a \hat{P}_{x_k} je operátor x-ové složky hybnosti k -té částice, podobně pak pro ostatní složky. (Otázka pro zamyšlení, proč je tam to Kroneckerovo delta?)

Stacionární stavy se opět vyskytují pro časově nezávislý potenciál a zapisujeme je jako:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar},$$

Kde E je celková energie a ψ je řešení nečasové SR $\hat{H}\psi = E\psi$:

$$\left[-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Vlastnosti stacionárních stavů pro jednu částici platí i pro mnoho částicové stavy. Např. hustota pravděpodobnosti $\langle \psi | \psi \rangle$, hustota toku pravděpodobnosti \vec{j} , a střední hodnoty časově nezávislých operátorů se zachovávají, protože nezávisí na čase:

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{A} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_N.$$

Energie stacionárního stavu se také zachovává – samozřejmě.

Atomy s více elektrony:

Uvažujme atom s Z elektrony. Vektor \vec{R} reprezentuje pozici jádra, pozice elektronů pak $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z$. Vlnová funkce $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R})$, pak závisí na $3(Z + 1)$ souřadnicích. Zanedbáním spin-orbitální vazby pak SR vypadá následovně:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R})$$

$$= E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}),$$

Popište si tuto rovnici... co je co?

Atomy s více elektrony:

Uvažujme atom s Z elektrony. Vektor \vec{R} reprezentuje pozici jádra, pozice elektronů pak $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z$. Vlnová funkce $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R})$, pak závisí na $3(Z + 1)$ souřadnicích. Zanedbáním spin-orbitální vazby pak SR vypadá následovně:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}) \\ = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}),$$

Popišme si tuto rovnici... co je co?

Máme zde samozřejmě člen reprezentující kinetickou energii elektronů, jádra, přitažlivost elektronů k jádru a vzájemné odpuzování elektronů.

Jde o mnoha-částicovou SR a tu **nelze separovat** do SR pro každou částici odděleně a tedy ji nelze prakticky řešit.

Pro důležitý případ, kdy jednotlivé částice neinteragují, tedy systém vzájemně neinteragujících částic, může být SR rozdělena do N rovnic pro jednotlivé částice, takové jsme již řešili dříve. Má to ale problém – viz později.

I když přesné vlastní stavy vícečásticového Hamiltoniánu jsou takřka nemožné získat, tak stále o nich můžeme něco říci uvážíme-li symetrii vlnových funkcí.

Označme ζ_i koordináty (souřadnice \vec{r}_i , spinu \vec{S}_i a jakéhokoliv dalšího vnitřního stupně volnosti částice) i -té částice a označme vlnovou funkci vícečásticového systému jako $\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N)$.

Zavedme permutační operátor \hat{P}_{ij} , který, když působí na N -částicovou vlnovou funkci, tak prohodí i -tou a j -tou částici:

$$\hat{P}_{ij} \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) = \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N);$$

Přitom i a j jsou volitelné ($i, j = 1, 2, \dots, N$). Protože platí:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ji} \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) &= \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N) \\ &= \hat{P}_{ij} \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N), \end{aligned}$$

Máme pak: $\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ji}$. Permutační operátory obecně nekomutují: $\hat{P}_{ij} \hat{P}_{kl} \neq \hat{P}_{kl} \hat{P}_{ij}$ nebo $[\hat{P}_{ij}, \hat{P}_{kl}] \neq 0$ ($ij \neq kl$).

Protože dvojnásobná aplikace permutačního operátorů zanechá vlnovou funkci nezměněnou:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2 \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) &= \hat{P}_{ij} \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N) \\ &= \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N), \end{aligned}$$

Můžeme psát, že: $\hat{P}_{ij}^2 = 1$; a tedy \hat{P}_{ij} má dvě vlastní hodnoty ± 1 :

$$\hat{P}_{ij} \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) = \pm \psi(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N).$$

Vlnové funkce odpovídající vlastní hodnotě $+1$ nazýváme symetrické a s hodnotou -1 nazýváme antisymetrické s ohledem na prohození páru (i, j). Označíme-li tyto funkce jako ψ_s a ψ_a , pak můžeme psát:

$$\begin{aligned} \psi_s(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) &= \psi_s(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N), \\ \psi_a(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) &= -\psi_a(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N). \end{aligned}$$

Pro takovýto N -částicový systém, kde **každá částice má rozdílnou hmotnost** m_i a zažívá působení odlišného potenciálu $\hat{V}_i(\xi_i)$, který je dán vztahem:

$$\hat{V}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N \hat{V}_i(\xi_i) \quad \text{potom Hamiltonián je dán:} \quad \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \hat{V}_i(\xi_i) \right],$$

Kde $\hat{H}_i = -\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m_i + \hat{V}_i(\xi_i)$ je Hamiltonián i -té částice, který již známe jako jednočásticový Hamiltonián.

Hamiltoniány různých částic komutují, tedy platí: $[\hat{H}_i, \hat{H}_j] = 0$, protože: $[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0$.

SR takového N -částicového: $\hat{H} \psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = E_{n_1, n_2, \dots, n_N} \psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$

se rozdělí na N jednočásticových rovnic: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \hat{V}_i(\xi_i) \right] \psi_{n_i}(\xi_i) = \varepsilon_{n_i} \psi_{n_i}(\xi_i),$

Kde: a také:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \quad \psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \dots \psi_{n_N}(\xi_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{n_i}(\xi_i).$$

Zjevně vidíme, že pro neinteragující částice můžeme SR rozdělit na N rovnic. Řešení těchto rovnic dává jednočásticové vlastní hodnoty energie ε_{n_i} a jednočásticové stavy $\psi_{n_i}(\xi_i)$; jednočásticové stavy jsou také známy jako orbitaly.

Celková energie je sumou jednočásticových energií a celková vlnová funkce je součinem orbitalů.

Číslo n_i označuje sadu všech kvantových čísel i -té částice. Každá částice potřebuje tolik kvantových čísel kolik má stupňů volnosti (počet dimenzí ve kterých ji řešíme, spin apod.).

Pro příklad: pokud se bude částice pohybovat v 1D harmonickém oscilátoru, n_i bude reprezentovat její jedno kvantové číslo, pokud budeme ovšem uvažovat elektron v atomu, pak n_i bude reprezentovat čtyři kvantová čísla: radiální, orbitální, magnetické a spinové kvantová čísla $N_i l_i m_l m_s$.

V klasické fyzice jsou částice rozlišitelné, mohou mít jinou barvu či být nějak rozdílně označeny, ale i stejné částice (hmotnost, poloměr,...) jsou v podstatě rozlišitelné, vždy můžeme následovat trajektorii každé částice odděleně – neztrácí svou identitu.

V kvantové mechanice jsou ovšem identické částice nerozlišitelné a to ze dvou důvodů:

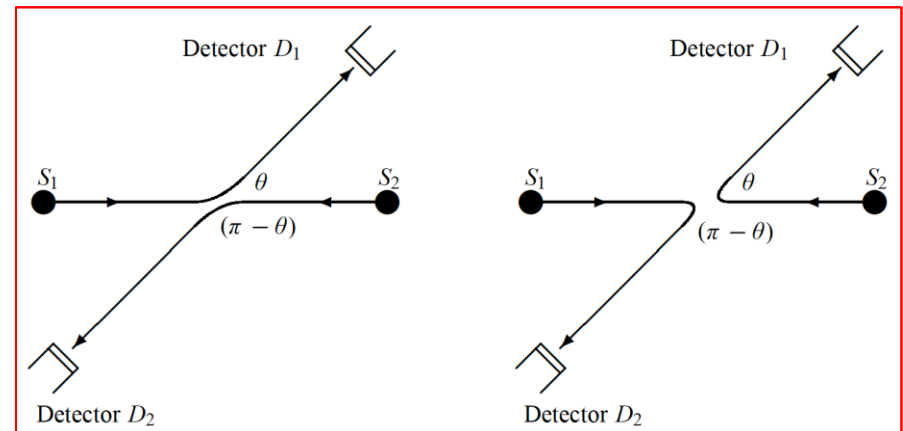
- zaprvé, abychom mikročástici popsali, tak můžeme použít pouze sadu komutujících operátorů. Neexistuje tedy možnost jak částice označit, nevíme tedy která je která.
 - za druhé, nelze přesně následovat jejich trajektorii. Zjevně díky principu neurčitosti – koncept trajektorie studované částice nemá smysl. I kdybychom pro jeden moment přesně určili polohu částice, není možné určit její polohu pro moment následující.
- A tedy, identické částice v kvantové mechanice principiálně ztrácí svou identitu/individualitu.

Pro ilustraci uvažujme následující rozptylový experiment:

Pokud rozptylujeme identické částice o sebe, pak není možné určit který ze dvou znázorněných scénářů nastává.

Neexistuje žádný experimentální mechanismus/metoda, která by nám umožnila následovat částici od momentu výstřelu ze zdroje do momentu detekce na detektoru.

Tento experiment ukazuje, že individualita částice je v kvantové mechanice ztracena v momentu, kdy je tato částice v kontaktu s jinou identickou částicí.



Uvažujme nyní **system N nerozlišitelných/identických částic s vlnovou funkcí $\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N)$.**

V okamžiku, kdy tyto částice „smícháme“ tak nemůžeme určit, která má souřadnici ζ_1 a která ζ_2 . Jediný experiment, který můžeme udělat je ten, který nám umí specifikovat, že nějaká částice je v souřadnici ζ_1 , jiná v souřadnici ζ_2 apod. Nikdy ale nezískáme informaci o tom, která částice je která.

To má jasný důsledek pro náš obecný popis: pravděpodobnost musí zůstat nezměněna záměnou částic. Záměna částic i -té a j -té zanechá hustotu pravděpodobnosti nezměněnou:

$$|\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N)|^2 = |\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N)|^2;$$

A tedy dostaneme:

$$\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) = \pm \psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N).$$

A jak už víme, vlnová funkce systému N identických částic je symetrická či asymetrická. Ještě se k tomu vrátíme. Uvidíme, že znaménko ve výše uvedeném vztahu se vztahuje ke spinu částice:

- pozitivní znaménko reprezentuje částice s celočíselným spinem, tyto částice mají symetrickou vlnovou funkci
- negativní znaménko reprezentuje částice se polovičním spinem (lichých čísel samozřejmě: $1/2, 3/2 \dots$), tyto částice mají antisymetrickou vlnovou fci

Experimenty ukazují, že v přírodě se vyskytující částice můžeme rozdělit do dvou tříd:

- částice s celočíselným spinem $S_i = 0, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$, jako fotony, piony, alfa částice, ..., těmto říkáme **bosony – symetrická vlnová funkce**
- částice s poločíselným spinem $S_i = \hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, 7\hbar/2, \dots$, kvarky, elektrony, positrony, protony a neutrony, tedy **fermiony – antisymetrická vlnová funkce**

IMPORTANT

Ukažme si jak symetrie při záměně částic ovlivní Hamiltonián. Protože coulombovský potenciál, který je způsoben elektron-elektronovou a elektron-jadernou interakcí

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_Z) = - \sum_{i=1}^Z \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

Není závislý na záměně jakýchkoliv elektronů (identických částic), pak také Hamiltonián je na záměně nezávislý. Tato symetrie také platí pro orbital, spin a moment hybnosti atomu. Použijeme tedy tuto symetrii k další definici individuality/identičnosti částic:

N částicím systému říkáme, že jsou identické, pokud různé pozorovatelné systému (Hamiltonian, moment hybnosti,...) jsou symetrické pokud zaměníme dvě částice. Pokud by tyto operátory nebyly symetrické při záměně částic, pak bychom je mohli rozlišit.

Nezávislost Hamiltoniánu na záměně částic není bez fyzikálních důsledků – vlastní hodnoty jsou pak degenerované. Vlnové funkce náležející všem možným elektronovým permutacím (záměněm) mají stejnou energii E : $\hat{H}\psi = E\psi$.

Tento fakt označujeme jako „exchange degeneracy“ – degenerace stavu v důsledku zaměnitelnosti částic.

Například: degenerace dvoučásticového systému (systému dvou identických částic) je rovna 2, protože $\psi(\zeta_1, \zeta_2)$ a $\psi(\zeta_2, \zeta_1)$ odpovídají stejné energii E .

A tedy Hamiltonián systému N identických částic ($m_i = m$) je kompletně symetrický vzhledem k souřadnicím systému:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) &= \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \hat{V}(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) \\ &= \hat{H}(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N), \end{aligned}$$

Protože potenciál je nezávislý vůči jakékoli záměně dvou částic:

$$\hat{V}(\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_N) = \hat{V}(\zeta_1, \dots, \zeta_j, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_N).$$

Tato vlastnost hamiltoniánu může být také ukázána ze skutečnosti, že Hamiltonián komutuje s permutačním operátorem $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$. Permutační operátor je tedy integrálem pohybu, zachovává se v čase.

Ukázali jsme si, že pro systém N identických částic je vlnová funkce symetrická nebo antisymetrická vzhledem k záměně jakéhokoliv páru částic:

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \pm \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N).$$

Tento fakt je samým základem symetrizačního postulátu, experimentálně potvrzeného, který říká, že v přírodě, stavy systému obsahujícího N identických částic jsou buď totálně/kompletně symetrické či totálně antisymetrické vzhledem k záměně dvou částic a že stavy se smíšenou symetrií neexistují. Zároveň platí (co už jsme si také řekli), že:

- částice s celočíselným spinem, bosony, mají symetrické stavy
- částice s polovičním spinem, fermiony, mají antisymetrické stavy

Fermiony se řídí **Fermi-Diracovou statistikou**:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}$$

, která udává počet částic v i -tém stavu o energii ε_i a μ je chemický potenciál, platí, že $\varepsilon_i > \mu$, zbytek známe

a bosony se řídí **Bose-Einsteinovou statistikou**:

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} - 1}$$

, kde g_i je degenerace stavu.

A tedy vlnová funkce systému identických bosonů je totálně symetrická a vlnová funkce systému identických fermionů je totálně antisymetrická.

Složené částice:

Doposud jsme se zabývali elementárními částicemi, jako elektrony, positrony apod. Uvažujme nyní o systémech identických složených částic, jako například alfa částice, které jsou složeny každá ze dvou protonů a dvou neutronů. Nebo systém N vodíkových atomů, kdy každá částice je složena z protonu a elektronu. Protony, neutrony a další jsou samy složené částice, skládají se z kvarků, které sami mají spin polovina.

Složené částice mají samy spin. Spin složené částice lze získat součtem spinů jejích složek a ten pak rozhoduje, zda složená částice je fermion či boson. Např. vodíkový atom se skládá ze dvou fermionů, takže je to boson.

Protože vlnové funkce systémů identických částic jsou buď totálně symetrické či antisymetrické, bude se nám hodit jak vytvářet tyto vlnové funkce z jejich složek. Uvažujme systém dvou identických částic a začněme použitím normalizované vlnové funkce $\psi(\xi_1, \xi_2)$, můžeme ji použít k vytvoření symetrické funkce ($1/\sqrt{2}$ je normalizační faktor):

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_1) \right]$$

nebo antisymetrické funkce: $\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_2, \xi_1) \right]$, jak to funguje?

Obdobně pro systém tří částic pak můžeme takové funkce vytvořit následovně:

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) + \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1) \right],$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) - \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1) \right].$$

V případě systému N neinteragujících identických částic se stejnou hmotností m a které všechny „zažívají“ stejný potenciál $\hat{V}_i(\xi_i) = \hat{V}(\xi_i)$ můžeme psát, že se systém rozdělí na N oddělených rovnic:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}(\xi_i) \right] \psi_{n_i}(\xi_i) = \varepsilon_{n_i} \psi_{n_i}(\xi_i).$$

Zatímco energie je dána, stejně jako v případě rozlišitelných částic, sumou energií jednotlivých částic $E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i}$, tak vlnová funkce již nemůže být dána pouhým součinem jednotlivých vlnových funkcí: $\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{n_i}(\xi_i)$

A to z následujících důvodů:

- částice nejsou identifikovatelné, takový součin by znamenal, že můžeme říci, že částice 1 má vlnovou funkci ψ_{n_1} atd., ale my můžeme jen říci, že jedna částice má takovou vlnovou funkci, ale ne která. Pokud by ale částice byly rozlišitelné, pak tento součin platí.
- uvedený součin vlnových funkcí nemá definitní, jednoznačnou symetrii, což je vyžadováno symetrizačním postulátem – my už jsme si ale ukázali, jak bychom takové symetrizované či antisymetrizované funkce mohli vystavět...

Dvoučásticový systém identických neinteragujících částic:

Můžeme jej popsat pomocí jedné vlnové funkce – určující stav systému – symetrické a antisymetrické:

$$\begin{aligned}\psi_s(\zeta_1, \zeta_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\zeta_1) \psi_{n_2}(\zeta_2) + \psi_{n_1}(\zeta_2) \psi_{n_2}(\zeta_1) \right], \\ \psi_a(\zeta_1, \zeta_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\zeta_1) \psi_{n_2}(\zeta_2) - \psi_{n_1}(\zeta_2) \psi_{n_2}(\zeta_1) \right],\end{aligned}$$

Zde předpokládáme, že $n_1 \neq n_2$. Pokud by bylo $n_1 = n_2 = n$ pak symetrická vlnová funkce by byla dána $\psi_s(\zeta_1, \zeta_2) = \psi_n(\zeta_1) \psi_n(\zeta_2)$ a antisymetrická by byla nulová. Touto vlastností se budeme zabývat později (tedy když $n_1 = n_2$ tak $\psi_a(\zeta_1, \zeta_2) = 0$).

$$\text{Můžeme také psát: } \psi_s(\zeta_1, \zeta_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\zeta_1) \psi_{n_2}(\zeta_2) \quad \psi_a(\zeta_1, \zeta_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \psi_{n_1}(\zeta_1) \psi_{n_2}(\zeta_2)$$

Kde P je permutační operátor (suma je přes všechny možné permutace, zde pouze dvě).

$$\text{Pro } N \text{ identických neinteragujících částic pak: } \psi_s(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\zeta_1) \psi_{n_2}(\zeta_2) \cdots \psi_{n_N}(\zeta_N),$$

$$\psi_a(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\zeta_1) & \psi_{n_1}(\zeta_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\zeta_N) \\ \psi_{n_2}(\zeta_1) & \psi_{n_2}(\zeta_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\zeta_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\zeta_1) & \psi_{n_N}(\zeta_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\zeta_N) \end{vmatrix}$$

Kde determinantu v poslední vztahu říkáme Slaterův determinant, kde záměna dvou částic odpovídá záměně dvou sloupců.

Dvoučásticový systém identických neinteragujících částic, pro zopakování:

Uvažujme v tomto případě fermiony, tedy částice s polovičním spinem a antisymetrickou vlnovou funkcí.

Že částice neinteragují znamená, že můžeme napsat vlnovou funkci pro dvoučásticový systém jako součin vlnových funkcí pro jednotlivé částice. Tedy:

$$\Psi_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \quad \text{a nebo} \quad \Psi_{II}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)$$

Kde a a b značí dva různé jednočásticové stavy.

Protože neumíme jednotlivé částice od sebe rozlišit, tak nevíme, která z výše uvedených funkcí popisuje náš systém. Uvažujeme o stavu systému tedy jako o lineární kombinaci těchto dvou funkcí, po normalizaci pro symetrické funkce (bosony):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]$$

A nebo pro antisymetrické (fermiony):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]$$

V případě fermionů, pokud $a=b$, pak $\Psi = 0$, což znamená, že žádné dva fermiony nemohou být v tomtéž stavu. A tedy úvahami o symetrii a antisymetrii vlnových funkcí jsme došli k **Pauliho vylučovacímu principu!**

Jak už jsme zmínili, pokud se dvě identické částice nachází ve stejném jednočásticovém stavu, pak Slaterův determinant (a tím také celá vlnová funkce) je roven nule, protože dva řádky v determinantu budou stejné.

Můžeme z toho tedy vyvodit, že: v systému N identických částic, žádné dva fermiony se nemohou nacházet ve stejném jednočásticovém stavu ve stejném čase. Každý jednočásticový stav může být obsazen pouze/maximálně jediným fermionem.

Pauliho princip byl prezentován v roce 1925 aby vysvětlil periodickou tabulku.

Tedy žádné dva elektrony se nemohou nacházet v témž stavu v jednom atomu. Můžeme mít pouze jeden elektron, který se nachází v stavu s kvantovými čísly $n_i l_i m_l m_s$: $\psi_{n_i l_i m_l m_s}(\vec{r}_i, \vec{S}_i)$. Tento princip určuje stavbu atomů, má rozhodující vliv na prostorové rozmístění fermionů.

Pro bosony takovéto omezení neplatí. Oproti fermionům, bosony mají tendenci “kondenzovat“ všechny do jednoho stavu a to stavu základního, tomu se říká bosonová kondenzace. Např. částice tekutého helia ${}^4\text{He}$ (bosony) se nachází ve stejném stavu. Tomuto materiálu se říká Bose-Einstein kondenzát. A samozřejmě se chová úplně jinak než ${}^3\text{He}$, protože to je fermionový systém.

Říkali jsme si také, že SR také pracuje se spinem. Vlnová funkce je pak součinem prostorové a spinové složky: $\Psi(\vec{r}, \vec{S}) = \psi(\vec{r})\chi(\vec{S})$. Vlnová funkce systému N částic se spinem je součinem prostorové a spinové složky:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N).$$

Takto vytvořená vlnová funkce ovšem musí splňovat požadavky na symetrii pro identické částice. Pro případ N identických bosonů, musí být vlnová funkce symetrická a tedy prostorová a spinová složka musí mít stejnou paritu (symetričnost/antisymetričnost):

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N), \\ \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N). \end{cases}$$

Proč?

Ovšem pro fermiony musí mít prostorové a spinové části paritu opačnou, vedoucí ve výsledku k antisymetrické funkci:

$$\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N), \\ \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N). \end{cases}$$

Použití SR k vysvětlení periodické tabulky je jeden z největších úspěchů kvantové mechaniky. Pokud se SR zkombinuje s Pauliho vylučovacím principem pak nám umožňuje nahlédnout do struktury víceelektronových atomů.

Dříve jsme si ukázali, jak je stav elektronu v atomu vodíku (pod vlivem sféricky symetrického potenciálu) popsán čtyřmi kvantovými čísly n, l, m_l , a m_s : $\Psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{m_s}$, kde $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ je vlnová funkce elektronu, když zanedbáme spin a $\chi_{m_s} = \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ popisuje spinový stav. Tento popis je vhodný i pro popis víceelektronových atomů.

V mnohaelektronovém atomu se každý elektron pohybuje v jiném potenciálu – my víme, že na něj působí nejen Coulombovský potenciál jádra, ale také ostatní elektrony, mají také náboj. Ale i přes to: sférická symetrie je dobrá aproximace. Můžeme tedy stejnými kvantovými čísly popsat i víceelektronové atomy, n, l, m_l , a m_s : tedy hlavní kvantové číslo, orbitální kvantové číslo, magnetické/azimutální kv. číslo (m_l popisuje z-ovou komponentu magnetického momentu elektronu) a spinové kv. číslo (m_s popisuje z-ovou složku vnitřního/vlastního magnetického momentu elektronu).

Jak už víte, elektronový obal atomu se skládá ze slupek:

- každý atom má několik slupek, které jsou definovány radiálním/hlavním kvantovým číslem n
- slupky se dělí na podslupky, které popisujeme vedlejším/orbitálním kvantovým číslem l
- podslupky se dělí dále na orbitály, které značíme magnetickým kvantovým číslem m_l

A tedy elektronový orbital je plně popsán třemi kvantovými čísly, stavem: $|nlm_l\rangle$.

- každá slupka má n podslupek, které odpovídají číslům $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
- každá podslupka má $2l + 1$ orbitalů, odpovídající číslům $m_l = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, l - 2, l - 1, l$

n	1	2	3	4	5	6	7
slupka	K	L	M	N	O	P	Q

Podslupka	s	p	d	f
Hodnota vedlejšího čísla	0	1	2	3
Hodnota magnetického čísla	0	-1,0,1	-2,-1,0,1,2	-3,-2,-1,0,1,2,3

Značení pak vypadá následovně: 1s odpovídá $(n, l) = (1, 0)$, 2s pak $(n, l) = (2, 0)$, 2p pak $(n, l) = (2, 1)$, 3s pak $(n, l) = (3, 0)$.

Jak tedy zaplňují elektrony možné slupky a podslupky v atomu? Pokud by to byly bosony, pak by všechny skončili v základním stavu popsaném: $|nlm_l\rangle = |100\rangle$ a to by určitě neumožnilo bohatost prvků, které známe z přírody.

Elektrony jsou ale fermiony a řídí se Pauliho vylučovacím principem a tedy daný orbitální stav $|nlm_l\rangle$ může být populován nanejvýše dvěma elektrony s rozdílným spinem, jedním se spinem nahoru $m_s = +\frac{1}{2}$ a jedním se spinem dolů $m_s = -\frac{1}{2}$. Každý stav nl může obsahovat $2(2l + 1)$ elektronů. Viz obrázek níže:

Element	1s	2s	2p			Configuration
H	\uparrow					$(1s)^1$
He	$\uparrow\downarrow$					$(1s)^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow				$(1s)^2(2s)^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$(1s)^2(2s)^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

orbital, pro n=1 i slupka a podslupka
 jedna podslupka
 další podslupka
 slupka

Pro atom v základním stavu elektrony obsazují orbitály podle rostoucí energie orbitalu, od nejnižší po nejvyšší. Jakmile je podslupka zaplněna, tak další elektron obsadí podslupku s nejbližší vyšší energií.

Když se zaplní všechny orbitály v dané slupce říkáme jí slupka uzavřená. A další elektron jde do další energeticky vyšší. Tímto procesem, tedy postupným plněním orbitalů elektrony tak dostaneme periodickou tabulku prvků.

Prvky s protonovým/atomovým číslem $1 < Z < 18$:

- jak je vidět vpravo, první řádek periodické tabulky obsazuje vodík a helium, jde o první periodu. Druhá a třetí perioda mají shodně 8 prvků.

- orbitály prvních 18 prvků následují pravidlo plnění podle sekvence: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p. Elektronový stav atomu, specifikovaný podle obsazených orbitalů, se nazývá elektronová konfigurace.

- jak určujeme celkový moment hybnosti atomu? Používá se tzv. spin-orbitální vazba, kdy se sčítají celkový orbitální moment hybnosti a celkový spinový moment hybnosti: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, kde $\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{l}_i$ a $\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i$. Kde malá l_i a s_i jsou orbitální a spinové momenty hybnosti jednotlivých elektronů.

- používají se následující čtyři kvantová čísla k popisu této interakce: L, S, J a M , pak $|L - S| \leq J \leq L + S$ a $-J \leq M \leq J$. Máme tedy $2S + 1$ hodnot J pro $L \geq S$ nebo $2L + 1$ hodnot pro $L < S$.

- protože energie závisí na celkovém momentu hybnosti J , tak stavy, které se skládají z L a S se dělí na tzv. $(2J + 1)$ -multiplet.

Shell	Z	Element	Ground state configuration	Spectroscopic description	Ionization energy (eV)
1	1	H	(1s) ¹	² S _{1/2}	13.60
	2	He	(1s) ²	¹ S ₀	24.58
2	3	Li	[He](2s) ¹ = (1s) ² (2s) ¹	² S _{1/2}	5.39
	4	Be	[He](2s) ²	¹ S ₀	9.32
	5	B	[He](2s) ² (2p) ¹	² P _{1/2}	8.30
	6	C	[He](2s) ² (2p) ²	³ P ₀	11.26
	7	N	[He](2s) ² (2p) ³	⁴ S _{3/2}	14.55
	8	O	[He](2s) ² (2p) ⁴	³ P ₂	13.61
	9	F	[He](2s) ² (2p) ⁵	² P _{3/2}	17.42
	10	Ne	[He](2s) ² (2p) ⁶	¹ S ₀	21.56
3	11	Na	[Ne](3s) ¹	² S _{1/2}	5.14
	12	Mg	[Ne](3s) ²	¹ S ₀	7.64
	13	Al	[Ne](3s) ² (3p) ¹	² P _{1/2}	5.94
	14	Si	[Ne](3s) ² (3p) ²	³ P ₀	8.15
	15	P	[Ne](3s) ² (3p) ³	⁴ S _{3/2}	10.48
	16	S	[Ne](3s) ² (3p) ⁴	³ P ₂	10.36
	17	Cl	[Ne](3s) ² (3p) ⁵	² P _{3/2}	13.01
	18	Ar	[Ne](3s) ² (3p) ⁶	¹ S ₀	15.76
4	19	K	[Ar](4s) ¹	² S _{1/2}	4.34
	20	Ca	[Ar](4s) ²	¹ S ₀	6.11
	21	Sc	[Ar](3d) ¹ (4s) ²	² D _{3/2}	6.54
	22	Ti	[Ar](3d) ² (4s) ²	³ F ₂	6.83
	23	V	[Ar](3d) ³ (4s) ²	⁴ F _{3/2}	6.74
	24	Cr	[Ar](3d) ⁴ (4s) ²	⁷ S ₃	6.76
	25	Mn	[Ar](3d) ⁵ (4s) ²	⁶ S _{3/2}	7.43
	26	Fe	[Ar](3d) ⁶ (4s) ²	⁵ D ₄	7.87
	27	Co	[Ar](3d) ⁷ (4s) ²	⁴ F _{9/2}	7.86
	28	Ni	[Ar](3d) ⁸ (4s) ²	³ F ₄	7.63
	29	Cu	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ¹	² S _{1/2}	7.72
	30	Zn	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ²	¹ S ₀	9.39
	31	Ga	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ¹	² P _{1/2}	6.00
	32	Ge	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ²	³ P ₀	7.88
	33	As	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ³	⁴ S _{3/2}	9.81
	34	Se	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁴	³ P ₂	9.75
	35	Br	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁵	² P _{3/2}	11.84
	36	Kr	[Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ⁶	¹ S ₀	9.81

Předtím, než využijeme spin-orbitální vazby k popisu a rozeznání energetických hladin, tak si vysvětlíme spektroskopickou notaci:

$$2S+1 L_J$$

Kde jak již dříve řečeno, čísla $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ se značí S, P, D, F, \dots , (velká písmena značí celkový orbitální moment hybnosti atomu, zatímco malá s, p, d, f, \dots jen pro jednotlivé elektrony).

Například: celkový moment hybnosti beryllia (Be) je $J = 0$, protože $L = 0$ (všechny elektrony jsou v s-stavech, $l_i = 0$) a platí $S = 0$, protože oba elektrony jsou v obou orbitalech spárované.

Základní stav beryllia můžeme tedy zapsat jako 1S_0 .

Z čehož nám logicky vyplývá, že všechny atomy s uzavřenými posledními orbitaly jako helium, neon, argon (vzácné plyny) mají základní stav značen 1S_0 .

Shell	Z	Element	Ground state configuration	Spectroscopic description	Ionization energy (eV)
1	1	H	(1s) ¹	² S _{1/2}	13.60
	2	He	(1s) ²	¹ S ₀	24.58
2	3	Li	[He](2s) ¹ = (1s) ² (2s) ¹	² S _{1/2}	5.39
	4	Be	[He](2s) ²	¹ S ₀	9.32
	5	B	[He](2s) ² (2p) ¹	² P _{1/2}	8.30
	6	C	[He](2s) ² (2p) ²	³ P ₀	11.26

Další příklad: uvažujme boron, kde uzavřené orbitaly 1s a 2s mají $L = S = J = 0$. Takže moment hybnosti tohoto atomu je dán 2p elektronem, kdy $S = 1/2$ a $L = 1$. Skrze spin-orbitální vazbu pak získáme $J = 1/2$ nebo $3/2$. A máme tedy dva možné stavy: $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$.

A ještě jeden: uvažujme uhlík, s konfigurací $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, celkový moment hybnosti je dán dvěma 2p elektrony.

Vazba dvou elektronů se spinem $1/2$ nám dá celkový spin $S = 1$ nebo $S = 0$. p elektrony mají $l = 1$, pak celkový orbitální moment hybnosti může být $L = 0, 1, 2$. Vylučovací princip říká, že fermiony musí mít celkovou vlnovou funkci antisymetrickou, čili spinová a orbitální vlnová funkce musí mít jiné symetrie. Stav spinového singletu $S = 0$ je antisymetrický, spinového tripletu $S = 1$ (Proč triplet?) je symetrický, orbitalový moment $L=1$ je antisym., $L=2$ sym., $L=0$ sym, pak možné jsou: 1S_0 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ;

Element	1s	2s	2p			Configuration
H						(1s) ¹
He						(1s) ²
Li						(1s) ² (2s) ¹
Be						(1s) ² (2s) ²
B						(1s) ² (2s) ² (2p) ¹
C						(1s) ² (2s) ² (2p) ²

Pro beryllium je vše jasné, ovšem pro boron a uhlík nevíme stále, které z možných stavů mají nejnižší energii a budou tedy základní. To nám pomohou rozhodnout tzv. **Hundova pravidla**, ta jsou tři:

1. Nejnižší energetický stav odpovídá stavu s největším celkovým spinem S , jinak: stav s maximálním číslem nespárovaných elektronů
2. Mezi stavy s daným S , nejnižší energetický stav odpovídá tomu s největší hodnotou L
3. Pro podslupku, která je méně než z poloviny plná odpovídá nejnižší stav stavu s $J = |L - S|$ a pro podslupku, která je více než z poloviny plná, odpovídá nejnižší stav $J = L + S$.

Hundovo třetí pravidlo nám vyřeší **problém s boronem**, kde musíme rozhodnout mezi stavy $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$.

Protože 2p podslupka je méně než z poloviny plná, pak hodnota J odpovídající nejnižší energii je dána $J = |L - S| = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, a tedy energeticky nižší stav je stav $^2P_{1/2}$.

Hundova pravidla také řeší **problém uhlíku**, Hundovo první pravidlo říká, že to je stav $S = 1$. A protože je tento tripletový stav symetrický, pak pro orbitální/prostorovou vlnovou funkci potřebujeme antisymetrickou vlnovou funkci, ta je dána pro $L = 1$. A my máme tři možnosti jak poskládat celkové J , $J = 0, 1, 2$. Hundovo třetí pravidlo vylučuje možnosti $J = 1$ a 2 . Protože 2p stav je méně než z poloviny plná, pak hodnota J odpovídající nejnižší energii je dána $J = |L - S| = 1 - 1 = 0$; tedy energeticky nejnižší stav je 3P_0 . To znamená, že elektrony jsou v různých orbitalech – je zřejmé, že kdyby byly spárované u sebe v jednom orbitalu s opačným spinem, pak by jejich odpudivá síla (coulombovský potenciál) byla mnohem větší než pokud jsou rozmístěny „dále“ od sebe v různých prostorových koordinátech, v různých orbitalech.

Element	1s	2s	2p			Configuration
H						$(1s)^1$
He						$(1s)^2$
Li						$(1s)^2(2s)^1$
Be						$(1s)^2(2s)^2$
B						$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C						$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

Prvky s protonovým/atomovým číslem $Z \geq 18$:

Pokud se naplní podslupka 3p, očekávali bychom, že další se bude naplňovat 3d podslupka. To se ale nestane a naplňuje se prvně 4s podslupka, protože má nižší energii.

Jak je to možné?

Ve vodíkovém atomu (nezapomeňme hlavní kvantové číslo je pro centrální pole) mají stavy 3s, 3p a 3d stejnou energii, ale v mnohaelektronových atomech mají tyto stavy jinou energii.

Při zvyšování kv. čísla l způsobuje odpudivý potenciál více elektronů, že d-elektrony jsou vysunuty dále od jádra a s-elektrony se přiblíží více k jádru – mají tedy nižší energii. Tomuto jevu se říká odstínění potenciálu (screening effect) jádra s-elektrony, které jsou blíže jádru a odstíní přitažlivou sílu jádra působící na d-elektrony.

Elektrické stínění má také za následek fakt, že 5s elektrony mají nižší energii než 4d elektrony.

Všechny tyto výsledky samozřejmě plynou z řešení SR, ovšem jak už víme, tato řešení jsou mnohem více náročná.

Chemické vlastnosti prvků jsou většinou dány jejich poslední/vnější pod/slupkou. A tedy elektrony s podobnou vnější slupkou mají podobné chemické vlastnosti. Což je znázorněno periodickou tabulkou prvků – prvky ve stejném sloupci mají podobné chemické vlastnosti.

Např. prvky posledního sloupce s kompletně zaplněnými p-podslupkami (kromě helia) jsou velmi stabilní, říkáme jim inertní plyny, protože reagují málo a s atomy dalších prvků nevytváří lehce molekuly.

Každý řádek v tabulce po směru doprava postupně zaplňuje vnější pod/slupku, a končí inertním plynem. Pro zaplnění dalšího orbitalu je potřeba mnohem vyšší energie, inertní plyny mají také vysokou ionizační energii.

Oproti vzácným plynům, alkalické kovy s jedním s-elektronem mají nejnižší vazebnou energii. Je dobré si uvědomit, že prvky s elektronem více či méně než vzácný plyn jsou vysoce reaktivní, protože lehce ztrácí či nabývají elektron.

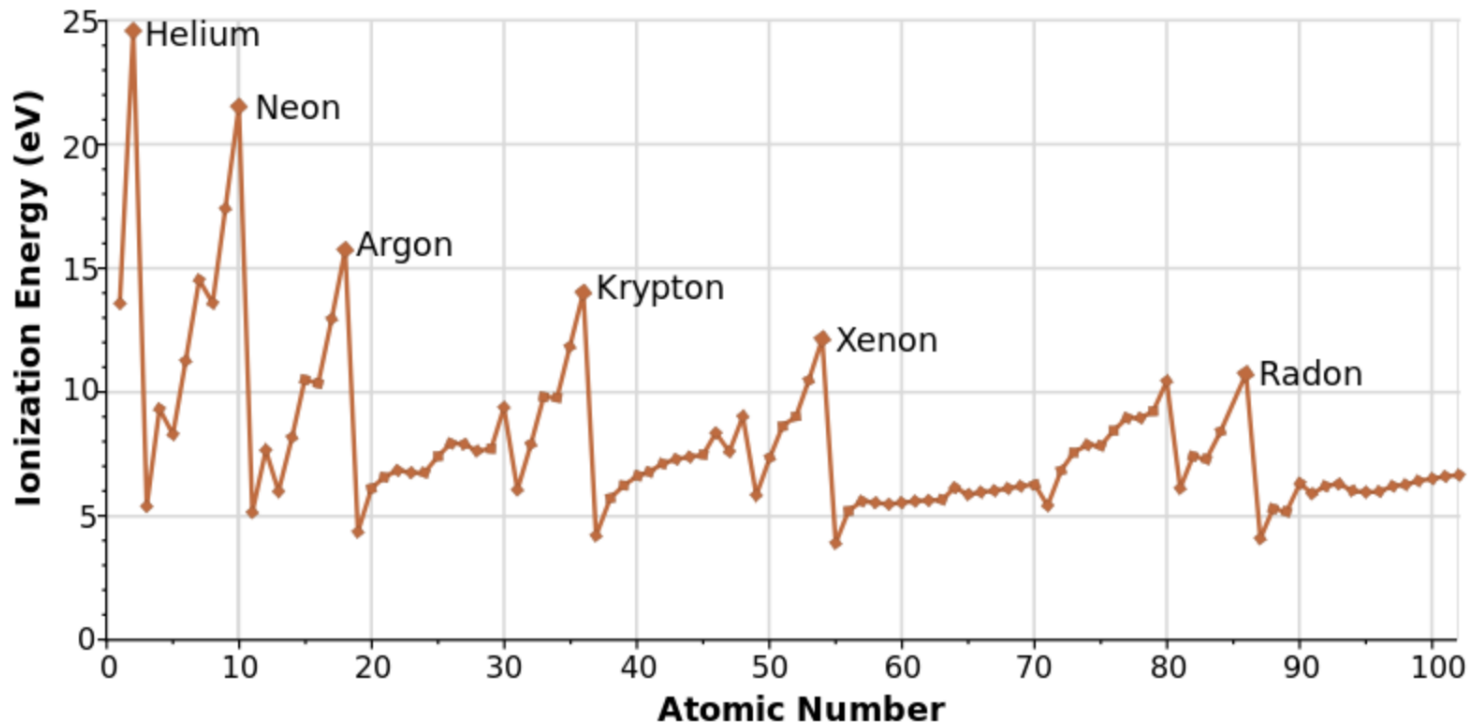
Periodická soustava prvků

1	1,0079 1H Vodík	2											13	14	15	16	17	18
													III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A
2	6,94 3Li Lithium	9,01 4Be Berylium											10,81 5B Bor	12,01 6C Uhlík	14,01 7N Dusík	16,00 8O Kyslík	19,00 9F Fluor	4,00 10Ne Neon
													26,98 13Al Hliník	28,09 14Si Křemík	30,97 15P Fosfor	32,06 16S Síra	35,45 17Cl Chlor	39,95 18Ar Argon
3	22,99 11Na Sodík	24,31 12Mg Hořčík	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	69,72 31Ga Gallium	72,61 32Ge Germanium	74,92 33As Arsen	78,96 34Se Selen	79,90 35Br Brom	83,80 36Kr Krypton
			III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII. B	VIII. B	VIII. B	I. B	II. B						
4	39,10 19K Draslík	40,08 20Ca Vápník	44,96 21Sc Skandium	47,88 22Ti Titan	50,94 23V Vanad	52,00 24Cr Chrom	54,94 25Mn Mangan	55,85 26Fe Železo	58,93 27Co Kobalt	58,69 28Ni Nikl	63,55 29Cu Měď	65,38 30Zn Zinek	114,82 49In Indium	118,71 50Sn Cín	121,75 51Sb Antimon	127,60 52Te Tellur	126,90 53I Jod	131,29 54Xe Xenon
5	85,47 37Rb Rubidium	87,62 38Sr Stroncium	88,91 39Y Yttrium	91,22 40Zr Zirkonium	92,91 41Nb Niobium	95,94 42Mo Molybden	~98 43Tc Technecium	101,07 44Ru Ruthenium	102,91 45Rh Rhodium	106,42 46Pd Palladium	107,87 47Ag Stříbro	112,41 48Cd Kadmium	204,38 81Tl Thallium	207,20 82Pb Olovo	208,98 83Bi Bismut	~209 84Po Polonium	~210 85At Astat	~222 86Rn Radon
6	132,91 55Cs Cesium	137,33 56Ba Baryum		178,49 72Hf Hafnium	180,95 73Ta Tantal	183,85 74W Wolfram	186,21 75Re Rhenium	190,20 76Os Osmium	192,22 77Ir Iridium	195,08 78Pt Platina	196,97 79Au Zlato	200,59 80Hg Rtuť	~286 113Nh Nihonium	~289 114Fl Flerovium	~288 115Mc Moscovium	~293 116Lv Livermorium	~294 117Ts Tennesine	~294 118Og Oganesson
7	~223 87Fr Francium	226,03 88Ra Radium		~267 104Rf Rutherfordium	~268 105Db Dubnium	~269 106Sg Seaborgium	~270 107Bh Bohrium	~269 108Hs Hassium	~278 109Mt Meitnerium	~281 110Ds Darmstadtium	~281 111Rg Roentgenium	~285 112Cn Copernicium						



6	Lanthanoidy	138,91 57La Lanthan	140,12 58Ce Cer	140,91 59Pr Praseodym	144,24 60Nd Neodymium	~145 61Pm Promethium	150,36 62Sm Samarium	151,96 63Eu Europium	157,25 64Gd Gadolinium	158,93 65Tb Terbium	162,50 66Dy Dysprosium	164,93 67Ho Holmium	167,26 68Er Erbium	168,93 69Tm Thulium	173,04 70Yb Ytterbium	174,04 71Lu Lutetium
7	Aktinoidy	227,03 89Ac Aktinium	232,04 90Th Thorium	231,04 91Pa Protaktinium	238,03 92U Uran	237,05 93Np Neptunium	{244} 94Pu Plutonium	~243 95Am Americium	~247 96Cm Curium	~247 97Bk Berkelium	~251 98Cf Kalifornium	~252 99Es Einsteinium	~257 100Fm Fermium	~258 101Md Mendelevium	~259 102No Nobelium	~260 103Lr Lawrencium

symboly a pozice prvků dle IUPAC, © Ladislav Nádherný 05.10.2023



SR pro vícečásticový systém: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$. Kde Hamiltonián je dán následujícím vztahem:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t),$$

Pro atom s Z elektrony:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}),$$

Symetrie a antisymetrie vlnových funkcí vzhledem k záměně částic: $\psi_s(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \psi_s(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)$,
 $\psi_a(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\psi_a(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)$.

Experimenty ukazují, že v přírodě se vyskytující částice můžeme rozdělit do dvou tříd:

- částice s celočíselným spinem $S_i = 0, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$, jako fotony, piony, alfa částice, ..., těmto říkáme **bosony – symetrická vlnová funkce**

- částice s poločíselným spinem $S_i = \hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, 7\hbar/2, \dots$, kvarky, elektrony, positrony, protony a neutrony, tedy **fermiony – antisymetrická vlnová funkce**

a Fermi-Diracova a Bose-Einsteinova statistika.

Konstrukce symetrických a antisymetrických funkcí: $\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_1)]$ a $\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_2, \xi_1)]$,

Pauliho vylučovací princip: v systému N identických částic, žádné dva fermiony se nemohou nacházet ve stejném jednočásticovém stavu ve stejném čase. Každý jednočásticový stav může být obsazen pouze/maximálně jediným fermionem. Jinak řečeno: Můžeme mít pouze jeden elektron, který se nachází v stavu s kvantovými čísly $n_i l_i m_l m_{s_i}$: $\psi_{n_i l_i m_l m_{s_i}}(\vec{r}_i, \vec{S}_i)$. Tento princip určuje stavbu atomů, má rozhodující vliv na prostorové rozmístění fermionů.

Slupky, podslupky, orbitály a **spin-orbitalová vazba** pro vytvoření víceelektronových atomových obalů - vliv Pauliho vylučovacího principu na periodickou soustavu prvků.

Hundova pravidla a elektrostatické stínění potenciálu.