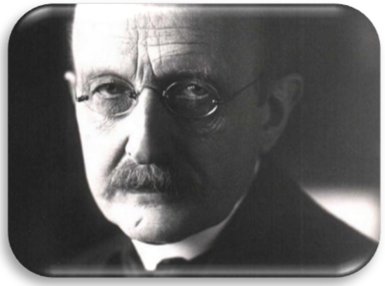
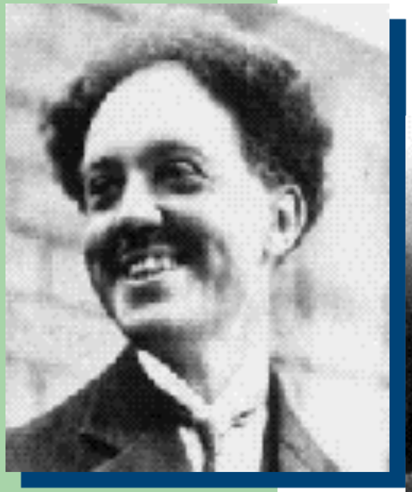
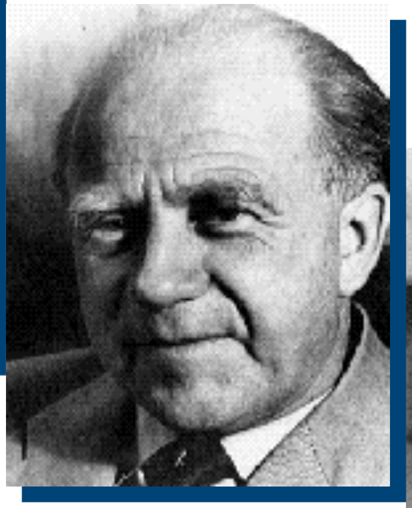
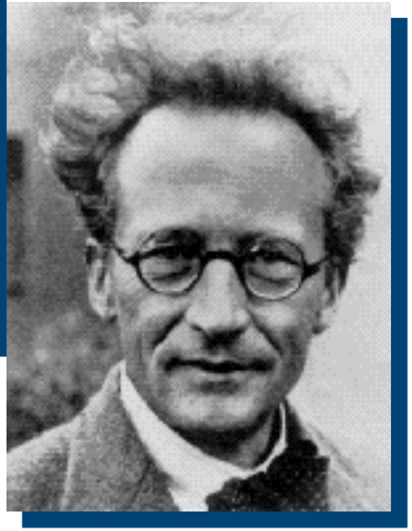


Kvantová teorie elementární základy

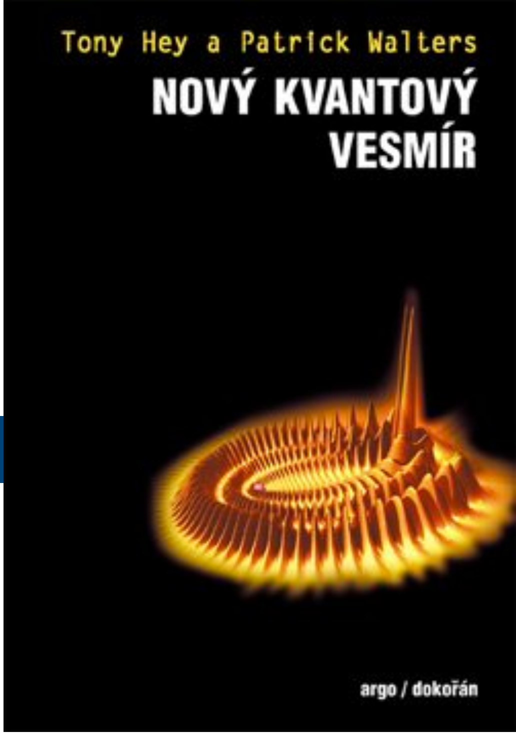






Tony Hey, Patrick Walters
Nový kvantový vesmír

Překlad Martin Žofka, váz. s přebalem, 430 stran, ISBN 80-7363-000-1, řada zip



Co byste měli znát

- Záření černého tělesa
  - by Jeff Justice
  - https://www.youtube.com/playlist?list=PLPpmoO9v2RoNcJECApRYxEGybehs6_tTv
- Čárová spektra atomů, Rydbergův vzorec
  - https://www.youtube.com/watch?v=Kv-hRvEOjuA
- Vlnově-částicový dualismus
  - Nový kvantový vesmír, viz výše

Vlnově-částicový dualismus

- L. de Broglie [čti de Broj] (1924), NC 1929

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

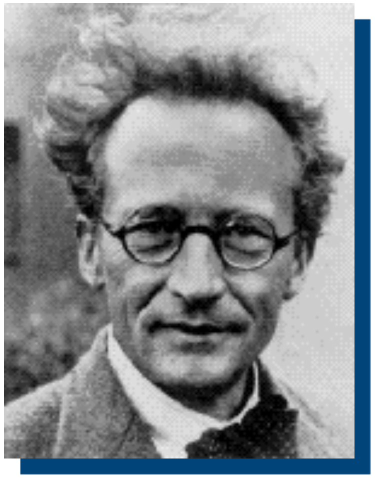
$$E = mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mc}$$ de Broglieho vlnová délka

Pandořina skříňka je dokořán ...

- W. Heisenberg (1925) maticová mechanika
- a přichází I. Schrödinger (1926) – vlnová m.
  - inspirace de Broglieho vlnami – zavedení vlnové rovnice (po přednášce na ETH u Debyeho)

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$



... částice jsou jen pěnou na hřebenech vln ... I. Schrödinger

Operátor

- každé měřitelné fyzikální veličině přísluší (lin. herm.) operátor

operátor $$\hat{o} f_i = o_i \, f_i$$

vlastní (charakteristická) funkce
eigenfunction

vlastní (charakteristické) číslo (hodnota)
eigenvalue

(vlastní čísla jsou reálná)

Operátory

$$\hat{x}f(x) = xf(x)$$ operátor souřadnice

$$\hat{p}_x f(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(x)$$ operátor impulsu

Vlastní funkce QM operátorů

- Jsou ortogonální (kolmé)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x = 0, \quad m \neq n$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{mn}, \quad \delta_{\mathrm{mn}} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$$

Diracova notace

$$\hat{L}|L\rangle = L|L\rangle$$

ortonormální

Relace neurčitosti

- W. Heisenberg 1927
- nelze současně měřit polohu a hybnost částice
  - střední kvadratická odchylka souřadnice a impulsu se nemohou současně rovnat nule
  - důsledek: např. ohyb světla na štěrbině

$$\Delta x^2 \Delta p_x^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

podobně: energie a čas (důsledek např. tunelový jev)

Relace neurčitosti

- Heisenbergovy relace neurčitosti jsou obecné a vztahují se na libovolný nekomutující pár operátorů pozorovatelných veličin

$$\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O}$$ komutují

$$\left[\hat{O},\hat{P}\right] = \hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O}$$

komutátor

$$\hat{O}\hat{P} \neq \hat{P}\hat{O}$$ nekomutují

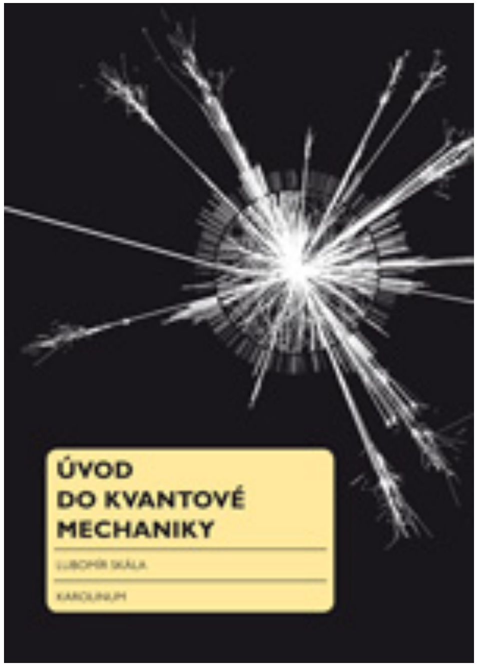
$$\left[\hat{x},\hat{p}_x\right] = -\frac{\hbar}{i}$$

$$x\frac{\hbar}{i}\frac{df(x)}{dx} - \frac{\hbar}{i}\frac{d\left(f(x)x\right)}{dx} = x\frac{\hbar}{i}\frac{df(x)}{dx} - \frac{\hbar}{i}f(x) - x\frac{\hbar}{i}\frac{df(x)}{dx}$$

Postuláty QM – velká šestka

- QM může být formulována v šesti postulátech

Úvod do kvantové mechaniky
Skála Lubomír
Karolinum 2012
vázaná, 300 str.
ISBN 9788024620220



Postulát I.

- Stav QM systému je kompletně popsán vlnovou funkcí (komplexní funkce). Kvadrát absolutní hodnoty vl. fce. udává hustotu pravděpodobnosti výskytu částice. Pravděpodobnost nalezení částice v čase t_0 a intervalu dx (s centrem v x) je dána výrazem

$$\left|\psi^*(x_0, t_0)\psi(x_0, t_0)\right| = \left|\psi^2\right|$$

$$\left|\psi^*(x_0, t_0)\psi(x_0, t_0)\right|\mathrm{d}x$$

Postulát II.

- Každé měřitelné vlastnosti systému přísluší QM operátor (lineární a hermitovský). Akt měření v teorii odpovídá působení příslušného operátoru na vlnovou funkci.

$$\hat{A}\left(c_1\psi_1 + c_2\psi_2\right) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2$$

$$\left\langle \psi \middle| \hat{A}\varphi \right\rangle = \left\langle \hat{A}\psi \middle| \varphi \right\rangle$$

$$\hat{A}\psi$$

$$\left\langle \psi \middle| \varphi \right\rangle = \int \psi^*(\mathbf{r},t)\varphi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}V$$

Postulát III.

- V jednotlivých experimentech pozorujeme takové hodnoty příslušného operátoru, které patří do množiny jeho vlastních hodnot.

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

Postulát IV.

- Pokud je systém ve stavu popsaném vlnovou funkcí a měříme-li hodnotu *a* jednou u řady nezávisle připravených systémů, střední hodnota je daná výrazem:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\mathrm{d}x}$$

Postulát V.

- Vývoj QM systému v čase je popsán rovnicí

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

Postulát VI.

- Vlnová funkce popisující mnoha-elektronový systém musí měnit znaménko při záměně dvou elektronů.

Odvození stacionární Sch. rov.

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\psi(x,t)}{\mathrm{d}t} = \hat{H}\psi(x,t)$$ časově závislá

$$\psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$$ *separace, pozn. H je čas. nez.*

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$ časově nezávislá

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\varphi(t)}{\mathrm{d}t} = E\varphi(t)$$ řešení časové vl. fce

$$\varphi(t) = Ne^{E_n t/i\hbar}, \quad \text{kdy } N = 1$$

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

Volná částice

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

stacionární stavy

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

k .... vlnový vektor

$$\psi(x) = e^{\pm ikx}$$

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} = \pm\hbar k\psi(x)\ldots\ldots p = \pm\hbar k$$

$$\psi(x) = e^{-px/i\hbar}$$

Volná částice

$$\psi\left(x\right)=e^{-px/i\hbar}$$

$$\varphi\left(t\right)=e^{Et/i\hbar}$$

$$\psi\left(x,t\right)=\psi\left(x\right)\varphi\left(t\right)=e^{\left(Et-px\right)/i\hbar}$$

časové řešení - kombinace stacionárních stavů s časovou vl. fcí

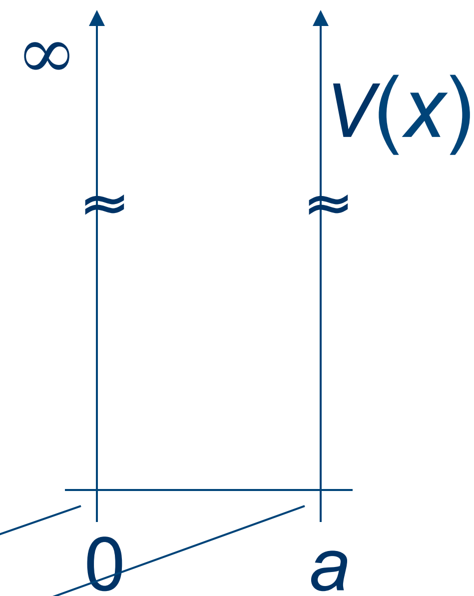
planární vlny

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$$

$$e^{-ix} = \cos(x) - i\sin(x)$$

Elektron v jámě

- nekonečně hluboká jáma



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = E\psi(x)$$

$$k^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}; -\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = k^2\psi(x)$$

$$\psi(x) = ae^{ikx} + be^{-ikx}$$

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$$

okrajové podmínky

$$\psi(0) = 0 \ldots\ldots \Rightarrow B = 0 \ldots\ldots \psi(x) = N\sin(kx)$$ diskretizace!

$$\psi(a) = 0 \ldots\ldots \Rightarrow \sin(ka) = 0 \ldots\ldots ka = \pi n,\ \mathrm{n} = 1,2,3\ldots$$

Elektron v jámě

$$k_n = \frac{\pi}{a} n, \quad n = 1,2,3\ldots \qquad k^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}$$

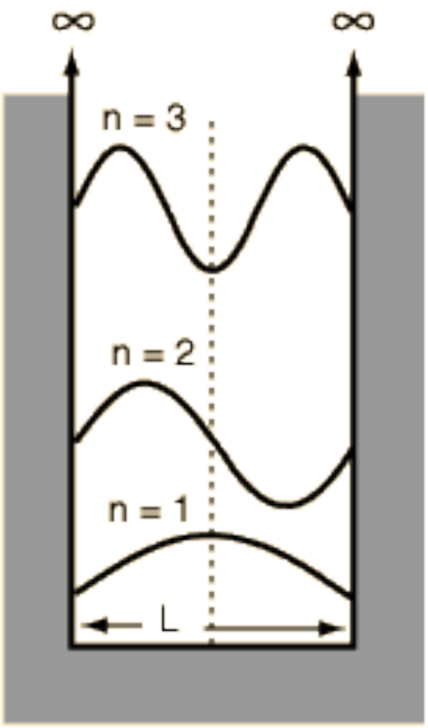
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} n^2, \quad n = 1,2,3\ldots$$

energie jednotlivých stavů el. v jámě

$$\psi_n(x) = N \sin\frac{\pi x n}{a}, \quad n = 1,2,3\ldots$$

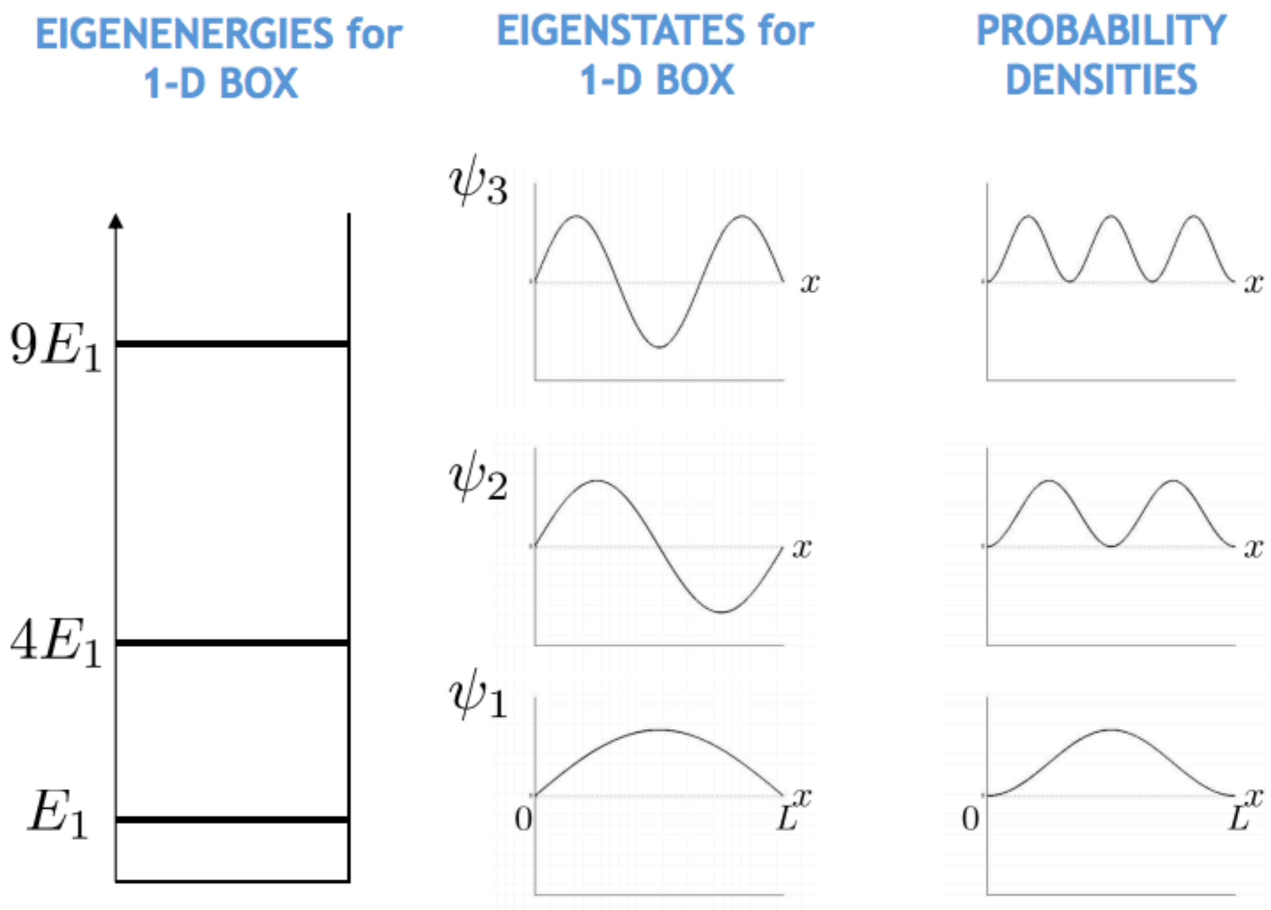
$$\int_0^a |N|^2 \sin^2 \frac{\pi x n}{a} \mathrm{d}x = 1$$

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{i\alpha}$$

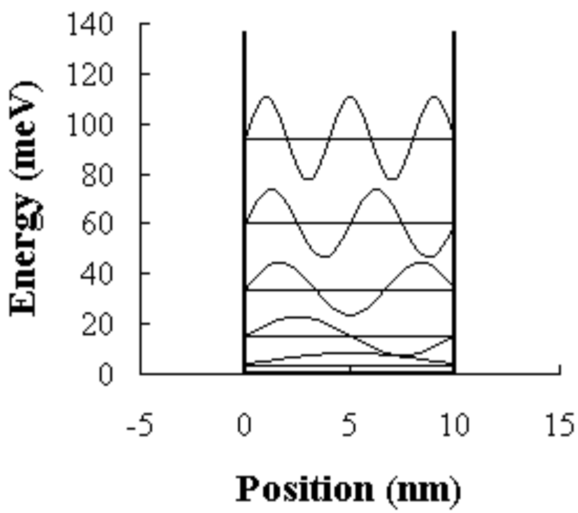


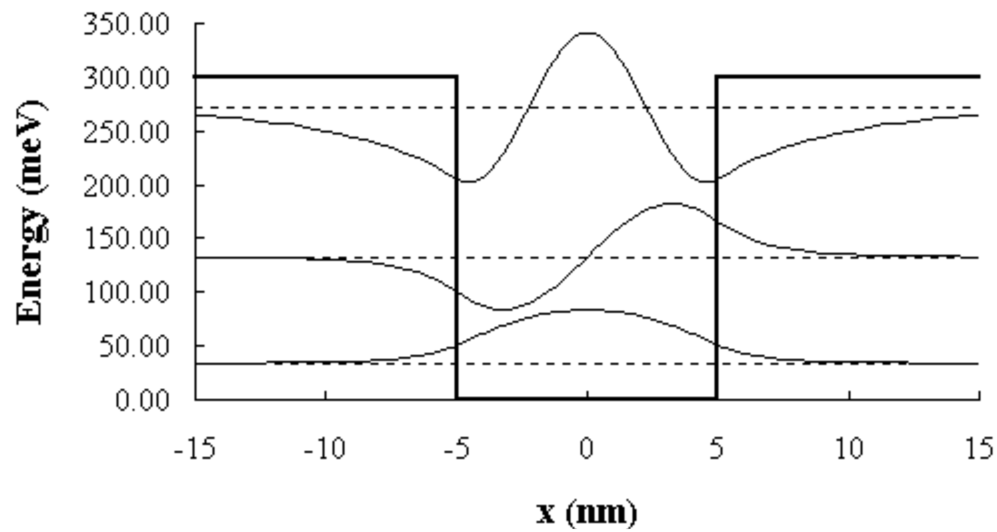
x = 0 at left wall of box.

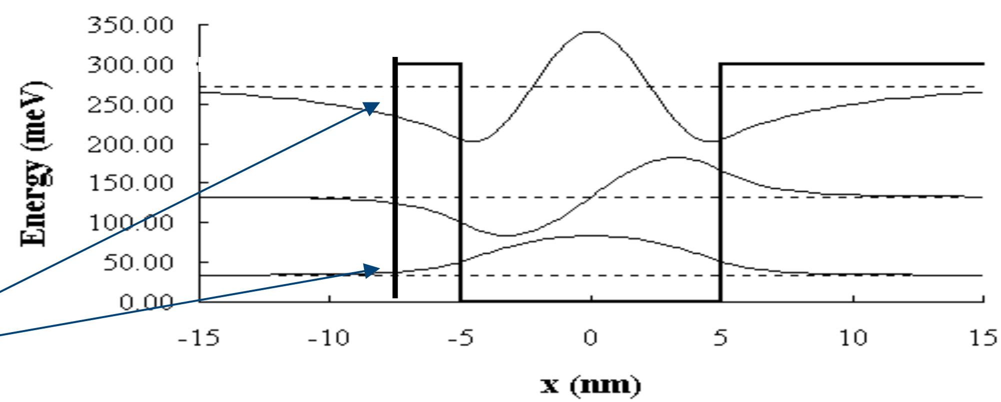
Elektron v jámě



Nekonečná vs. konečná jáma







tunelování

Elektron v jámě

$$\int_0^a \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{mn}$$ ortonormalita vlnových fcí.

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$$ v Diracově notaci

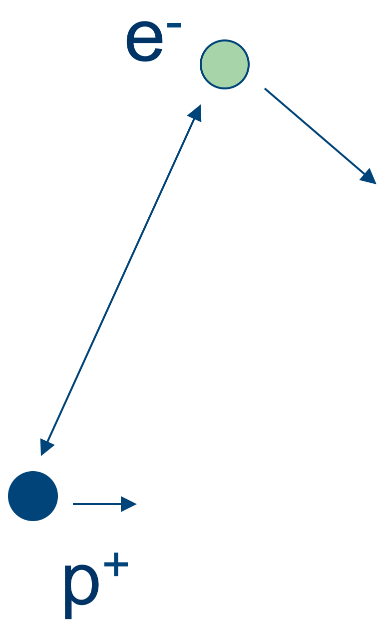
$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$ Kroneckerovo delta

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Laplaceův operátor

Atom vodíku

- celková energie = kinetická p⁺ + kinetická e⁻ + interakce (p⁺ vs. e⁻)



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_p + \hat{V}_{ep}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2$$

$$\hat{T}_p = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla^2$$

$$V_{ep} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -k\frac{e^2}{r}$$

Analogie s klasickou fyzikou

- kinetická energie

kvantově

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

klasicky

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2$$

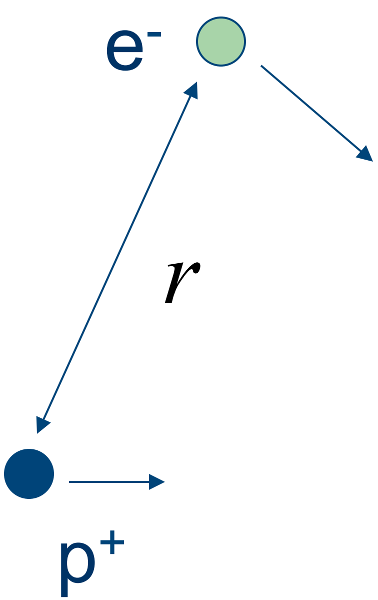
- interakce dvou nabitých částic – Coulombův z.

$$E = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Atom vodíku

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

zajímají nás el. stavy, kin. en. protonu můžeme zanedbat
- princip Born-Oppenheimerovy aproximace



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

zavedení atomových jednotek, a.u.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$$

Atom vodíku

- H atom je exaktně analyticky řešitelný

$$\Psi_{nlm}(r,\phi,\theta)=R_{nl}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\phi,\theta)$$

kvantová čísla

$$E_n=-\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2}, \qquad n=1,2,\ldots$$

$$a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$$ Bohrův poloměr

$$E_n=f\left(n^{-2}\right)$$

The Spherical Harmonics

$Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi)$

s-orbital $l=0$

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

p-orbital $l=1$

$$Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos\theta$$

$m = \pm 1$

$$Y_1^{\pm1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \boxed{\sin\theta}\,\boxed{e^{\pm i\phi}}$$

d-orbital $l=2$

$$Y_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$$

f-orbital $l=3$

$$Y_3^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_3^{\pm1} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \sin\theta \cdot (5\cos^2\theta - 1) \cdot e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^{\pm3} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \sin^3\theta \cdot e^{\pm 3i\phi}$$

Complete Wave Function $\psi_{n,l,m}$

$n = 1$ $l = 0$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$n = 2$ $l = 0,1$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$n = 3$ $l = 0,1,2$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0}\cos\theta$$

$$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\boxed{\left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0}}\,\boxed{\sin\theta}\,\boxed{e^{\pm i\phi}}$$

$l = 1$ $m = \pm 1$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$$

Interpretace vlnové funkce

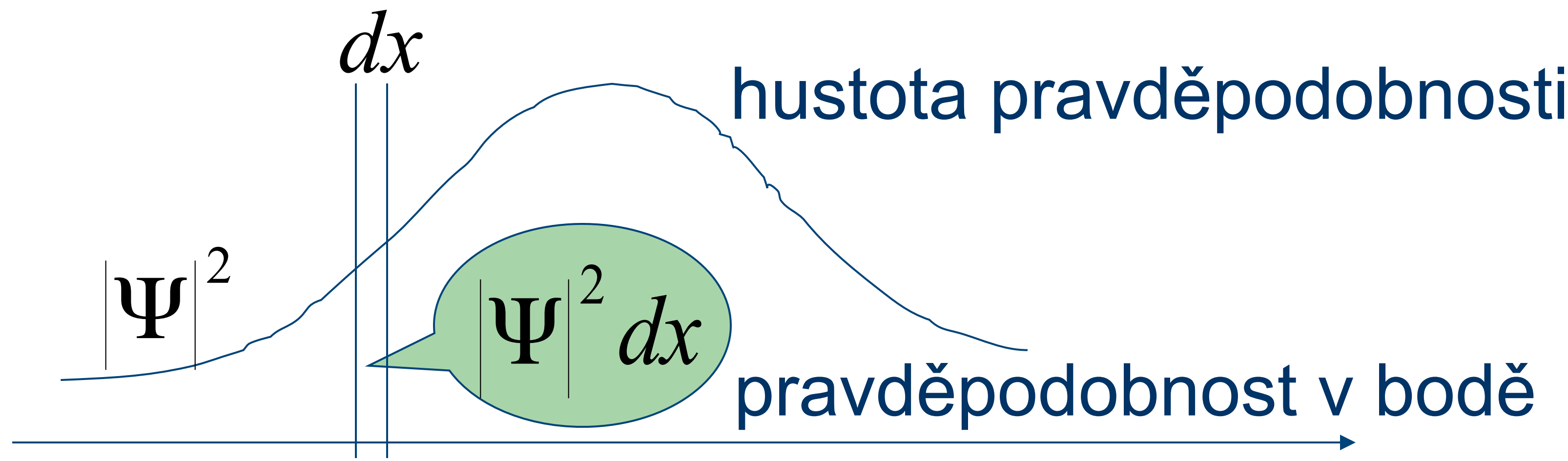
- stav elektronu popisuje – vlnová funkce

$$\Psi(x, y, z)$$

- hustota pravděpodobnosti nalezení částice v místě x_i, y_i, z_i – Born (1926)

$$p(x_i, y_i, z_i) = \left|\Psi^2(x_i, y_i, z_i)\right| = \left|\Psi^* \Psi\right|$$

Interpretace vlnové funkce

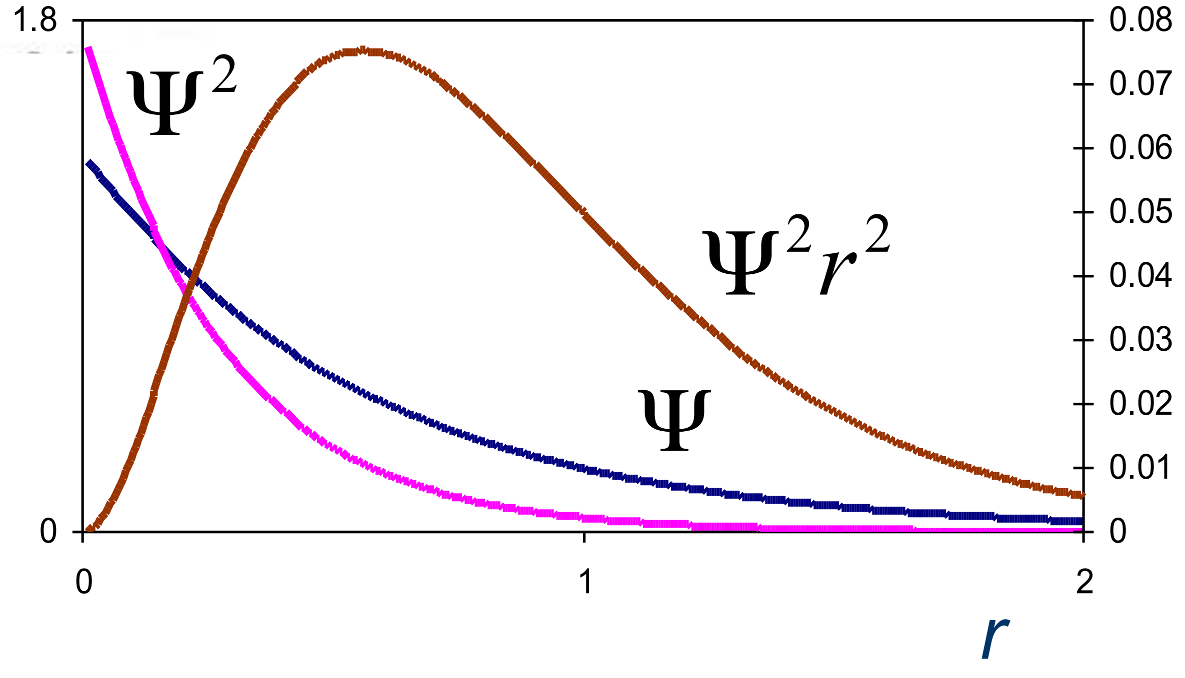


- ... a někde prostě je (normovací podmínka)

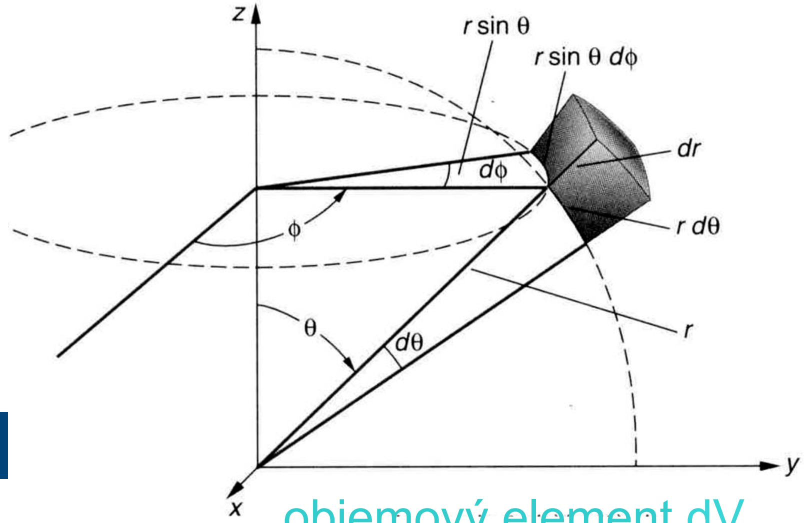
$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^2(x,y,z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1$$

1s orbital v detailech

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$



Hledejte elektron ...



objemový element dV

- pravděpodobnost

$$P = \int \psi^* \psi(r,\theta,\phi) dV$$

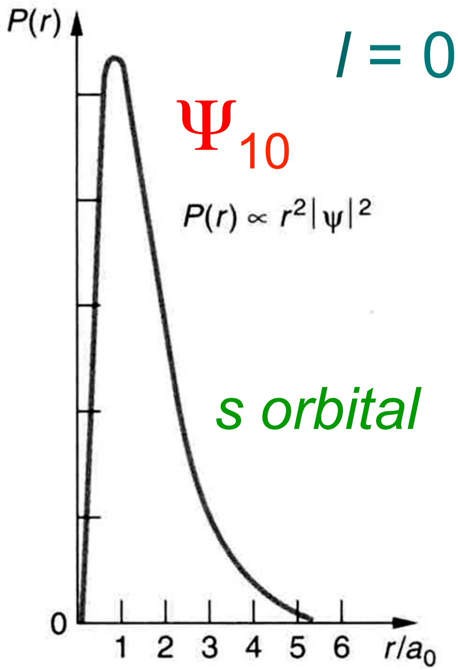
$$= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^* \psi \; \boxed{r^2 \sin\theta d\varphi d\theta dr}$$

pro sféricky symetrické ψ

$$P = 4\pi \int_0^\infty \psi^* \psi r^2 dr$$

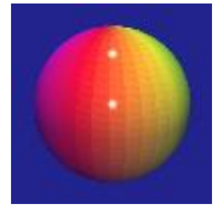
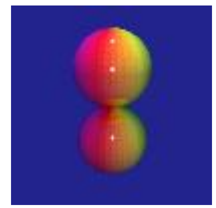
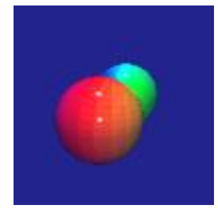
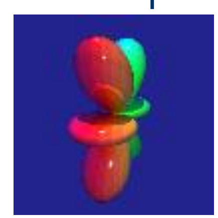
$n = 1$

$l = 0$

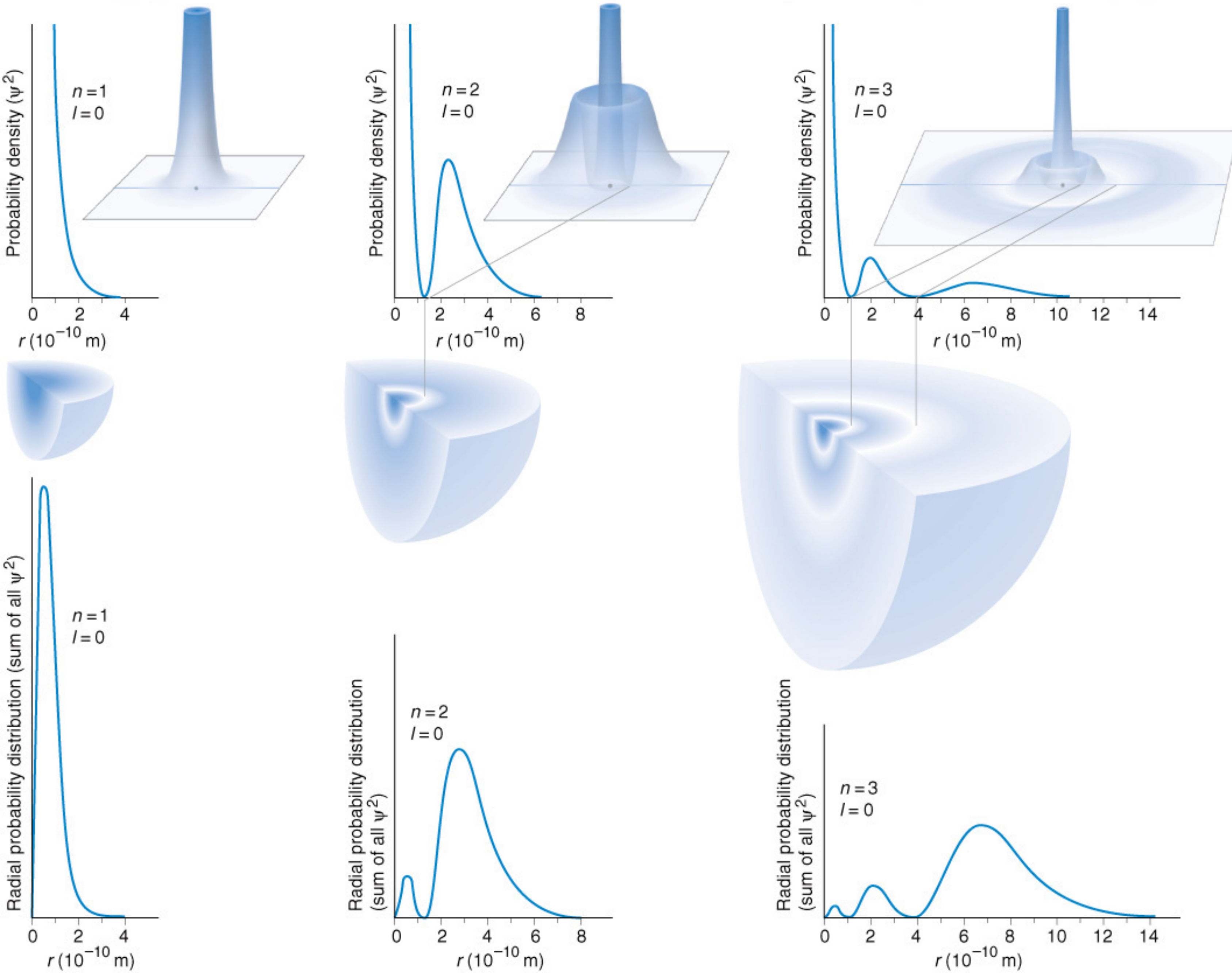


s orbital

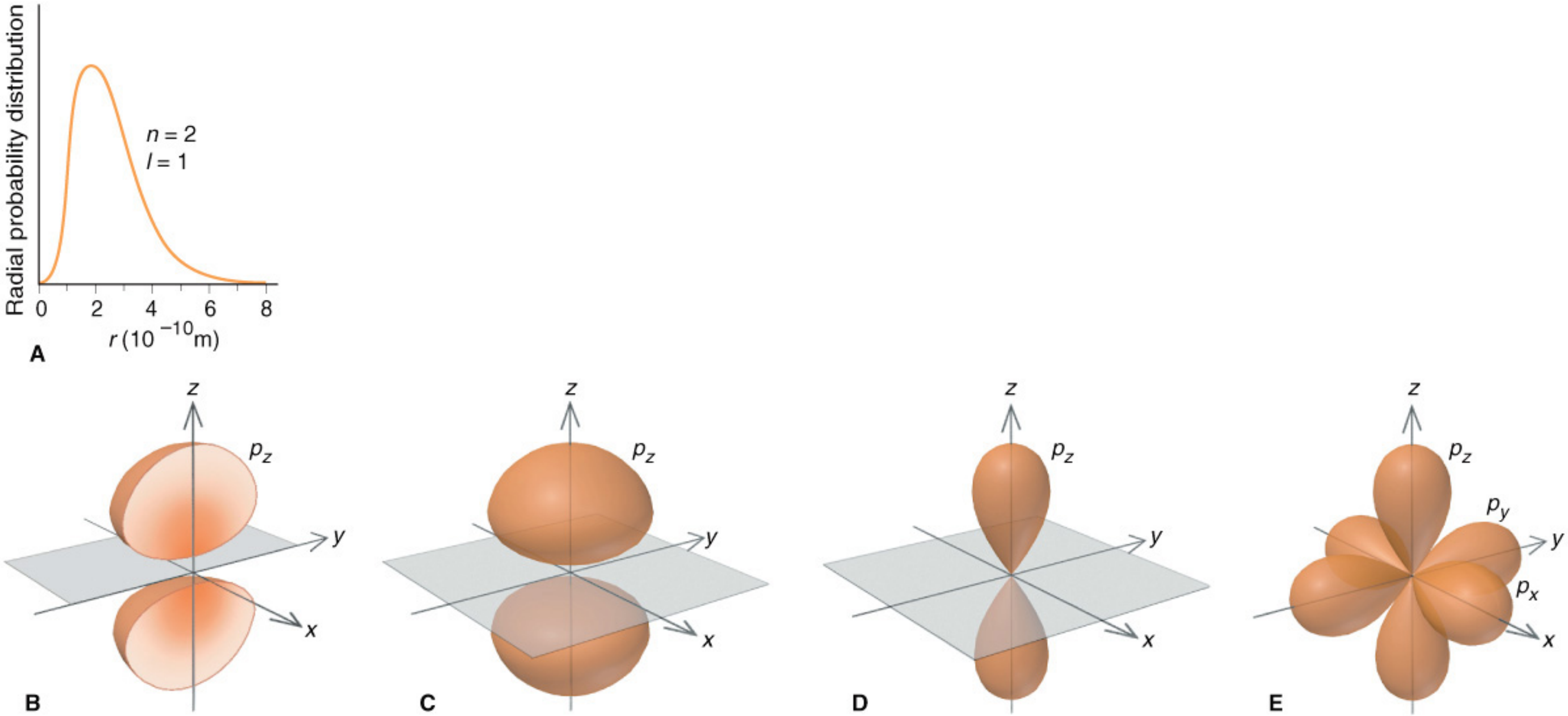
http://www.uniovi.es/~quimica.fisica/qcg/harmonics/charmonics.html

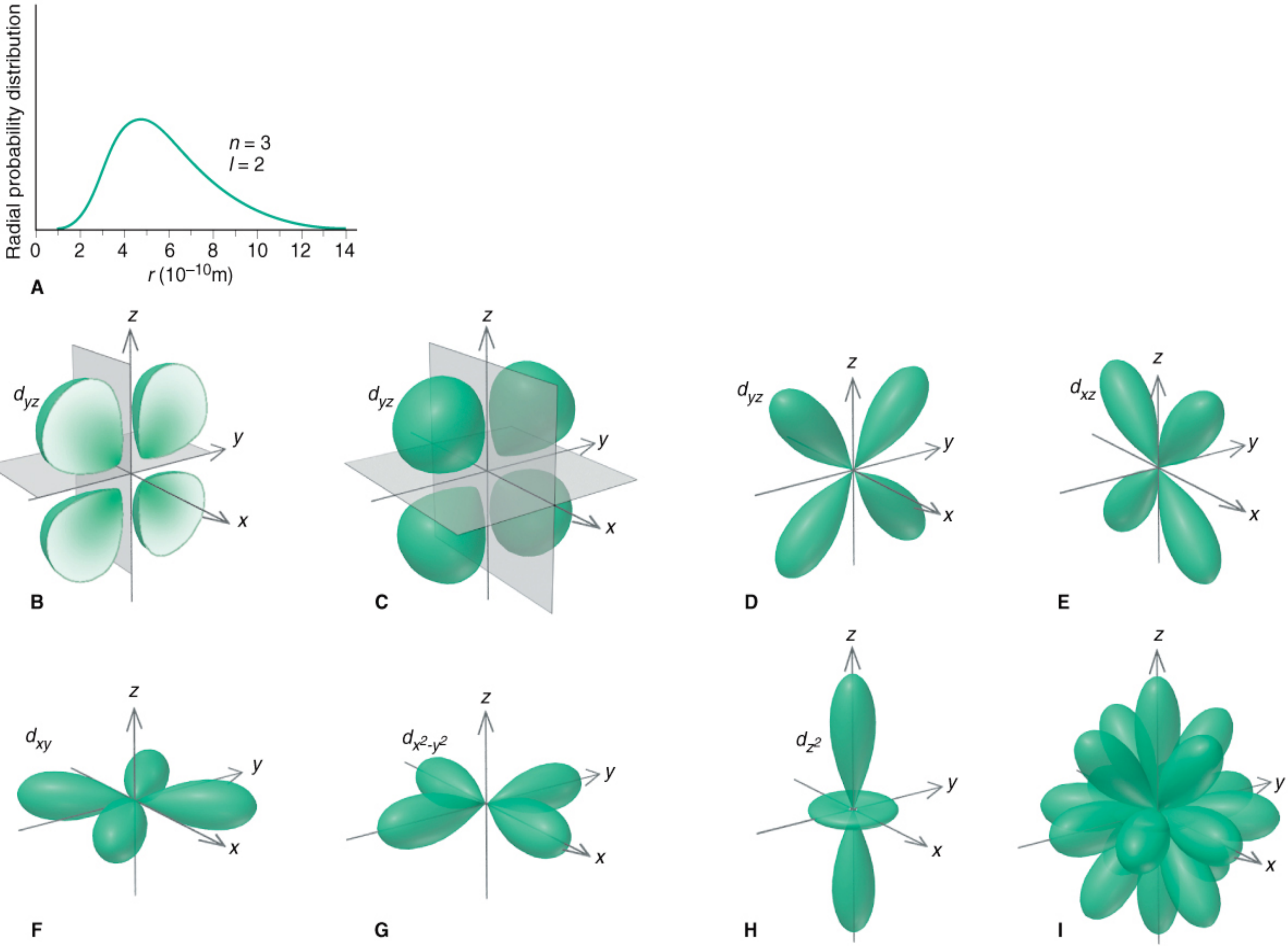
	$m = -3$	$m = -2$	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
$l = 0$ *s-orbital*							
$l = 1$ *p-orbitals* 2 lobes			 $\sin\theta \sin\phi$	 $\cos\theta$	 $\sin\theta \cos\phi$		
$l = 2$ *d-orbitals* 4 lobes		 $\sin^2\theta \sin 2\phi$	 $\sin\theta\cos\theta \sin\phi$	 $3\cos^2\theta - 1$	 $\sin\theta\cos\theta \cos\phi$	 $\sin^2\theta \cos 2\phi$	
$l = 3$ 6 lobes	 $\sin^3\theta \sin 3\phi$	 $\sin^2\theta \cos\theta \sin 2\phi$	 $\sin\theta(5\cos^2\theta - 1) \sin\phi$	 $5\cos^3\theta - 3\cos\theta$	 $\sin\theta(5\cos^2\theta - 1) \cos\phi$	 $\sin^2\theta \cos\theta \cos 2\phi$	 $\sin^3\theta \cos 3\phi$

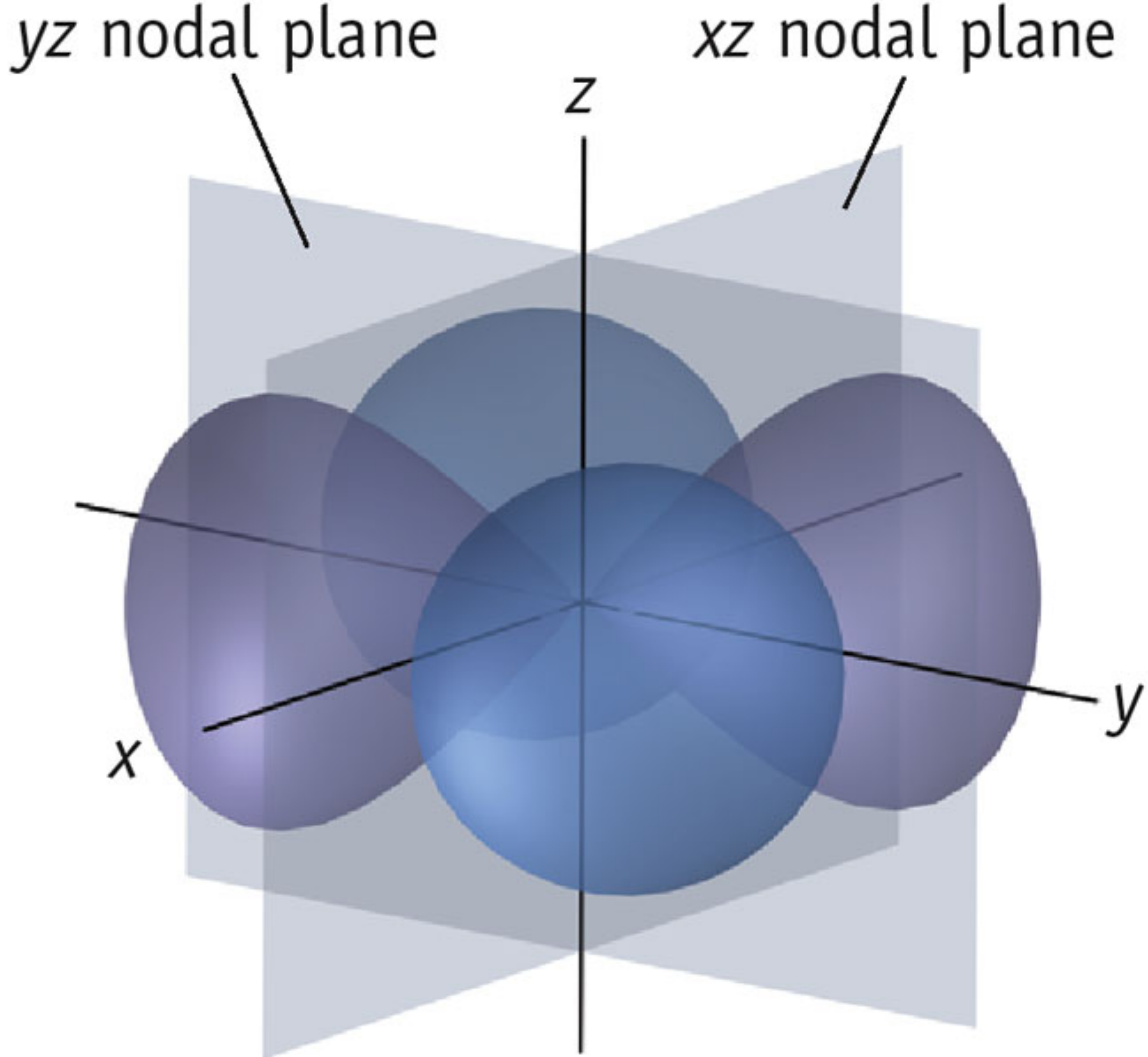
Plot real combs: $S_{lm} = (Y_{lm} + Y_{l,-m}) / \sqrt{2}$, $S_{l0} = Y_{l0}$, $S_{l,-m} = (Y_{lm} - Y_{l,-m}) / i\sqrt{2}$



A 1*s* orbital **B 2*s* orbital** **C 3*s* orbital**


Radial probability distribution
$n = 2$
$l = 1$
0
2
4
6
8
r (10^{-10} m)
A
z
y
x
p_z
B
C
D
p_y
p_x
E


Radial probability distribution
0 2 4 6 8 10 12 14
r (10^−10 m)
n = 3
l = 2
A
d_yz
z
y
x
B
d_yz
z
y
x
C
d_yz
z
y
x
D
d_xz
z
y
x
E
d_xy
z
y
x
F
d_x²-y²
z
y
x
G
d_z²
z
y
x
H
z
y
x
I



d_{xy}

$$E = hc\tilde{\nu} = hcR\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Energetické hladiny H atomu

Energie

4s 4p 4d 4f

3s 3p 3d

degenerace

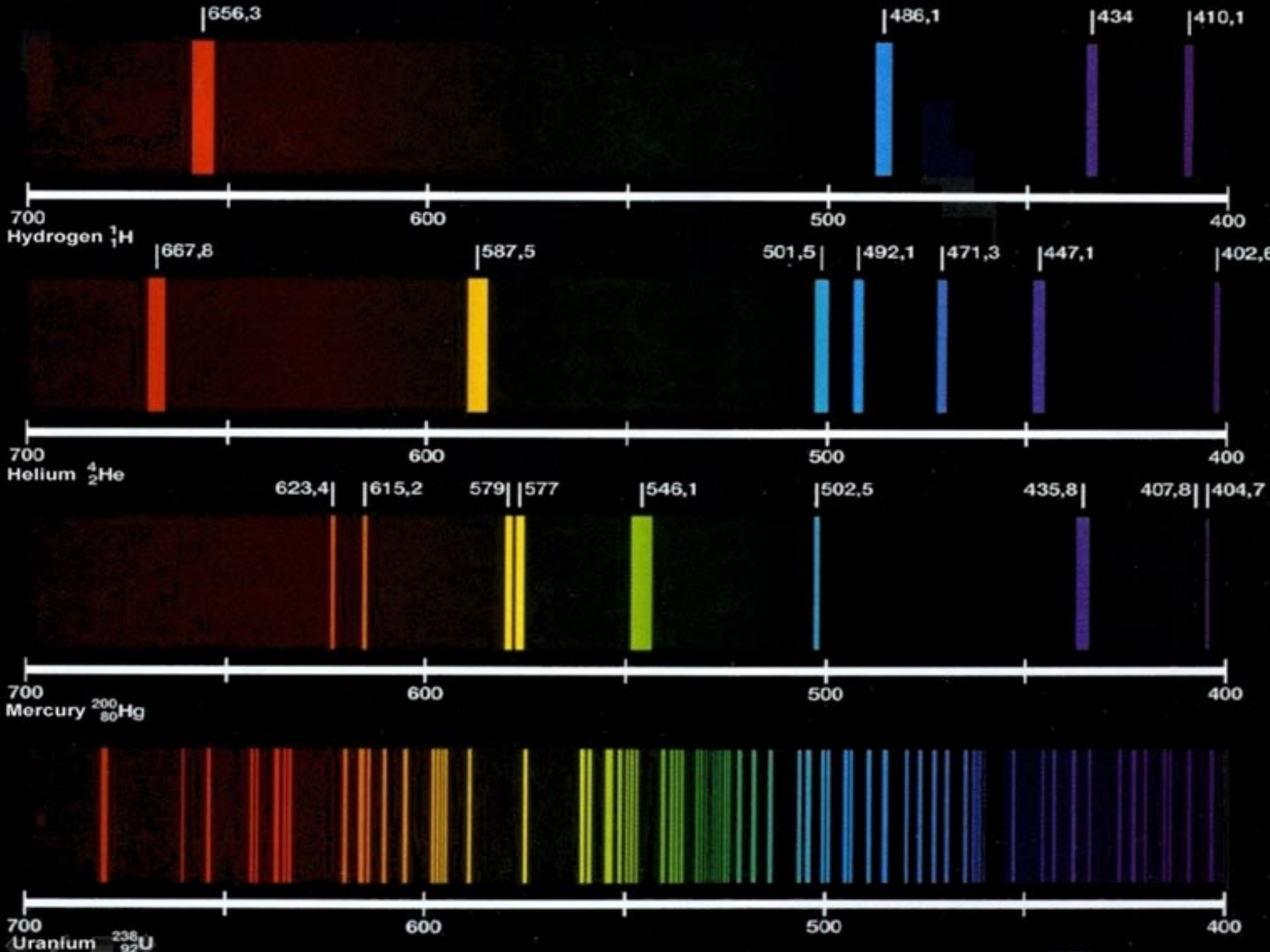
2s 2p

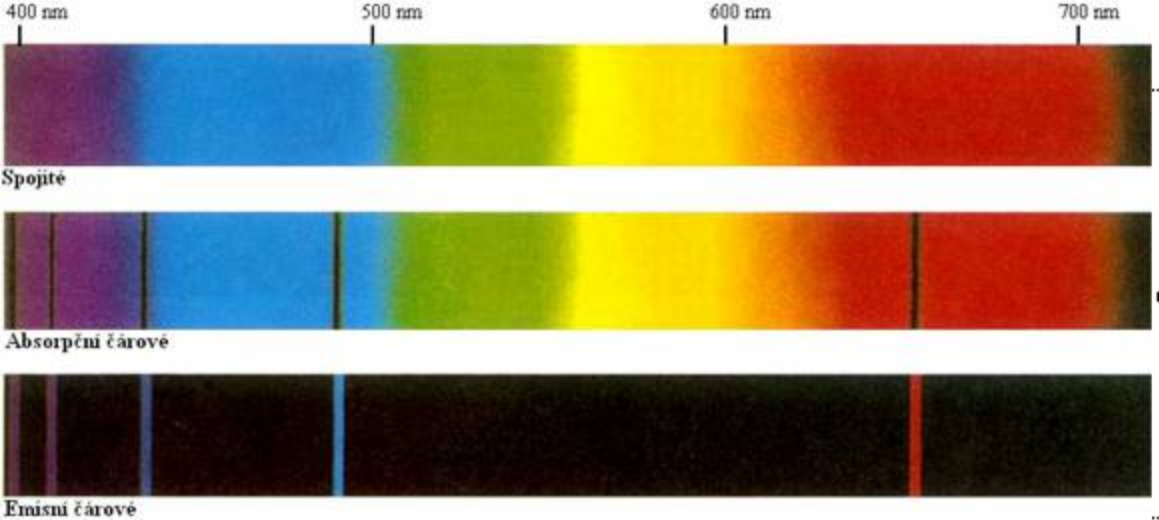
1s

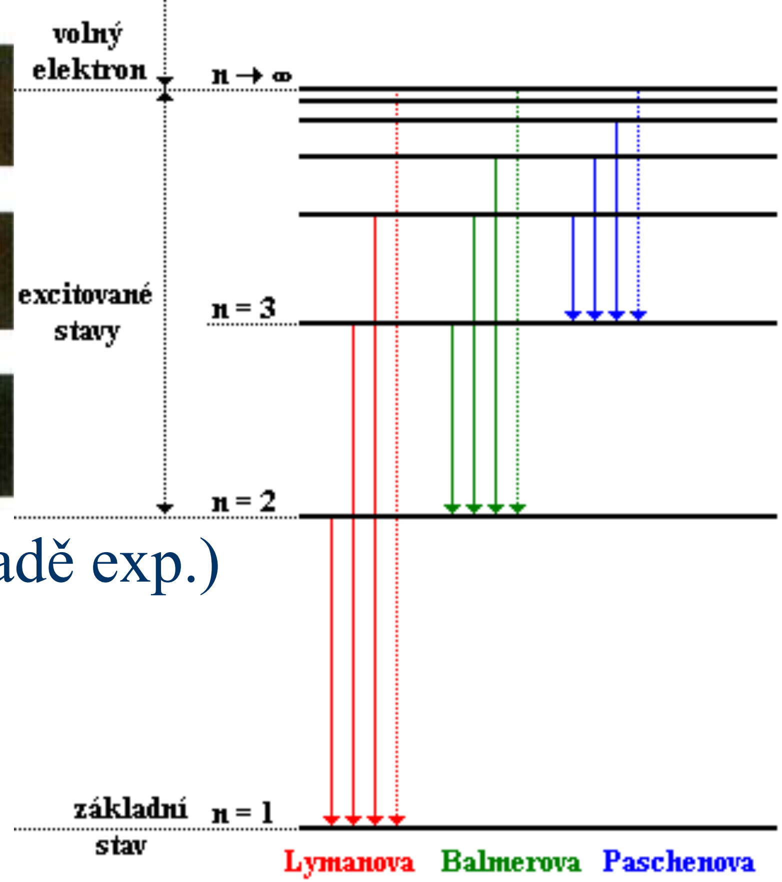
$$E = -\left(\frac{13.60}{n^2}\right) eV$$

Můžeme to nějak exp. ověřit?

- Spektra atomů
  - přechody mezi stavy
- Ionizační potenciál


656,3
486,1
434
410,1
700
600
500
400
Hydrogen $^{1}_{1}H$
667,8
587,5
501,5
492,1
471,3
447,1
402,6
700
600
500
400
Helium $^{4}_{2}He$
623,4
615,2
579
577
546,1
502,5
435,8
407,8
404,7
700
600
500
400
Mercury $^{200}_{80}Hg$
700
600
500
400
Uranium $^{238}_{92}U$





Rydbergův vztah (empirický na základě exp.)

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\Delta E = hc\tilde{\nu} = hcR_H\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$R_H = 109\,677.57\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$R_\infty = 109\,737.31\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Z QM - Schrödinger

$$\Delta E = E_{n_i} - E_{n_j} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$R_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} R_\infty$$

korekce na hmotnost (experiment je s atomem ne s elektronem)

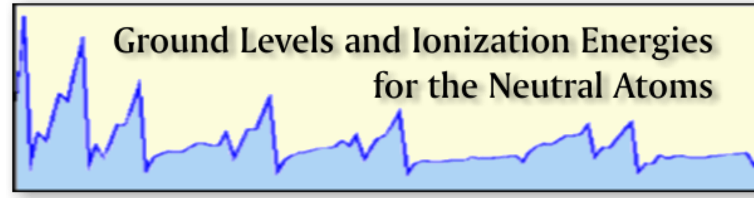
$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

Rydberg – jednotka E

$$1\ \mathrm{Ry} = hcR_\infty = 13.60569253(30)\ \mathrm{eV}$$

EXP: 1 H Hydrogen 1s $^2S_{1/2}$ 13.5984

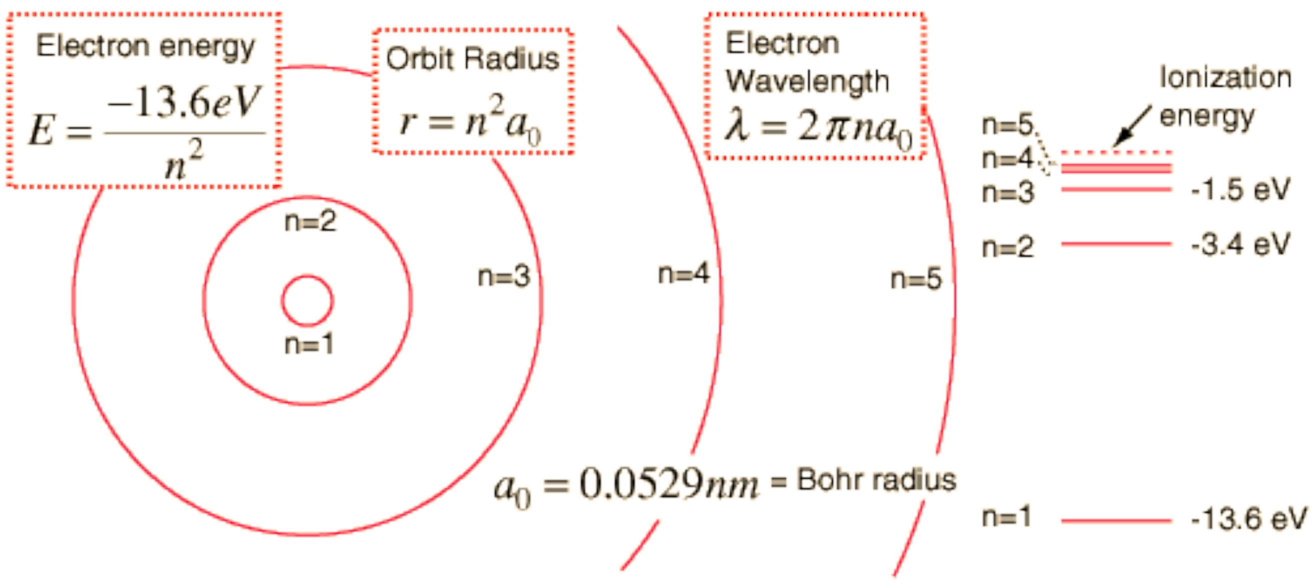
http://www.nist.gov/pml/data/ion_energy.cfm



Energie

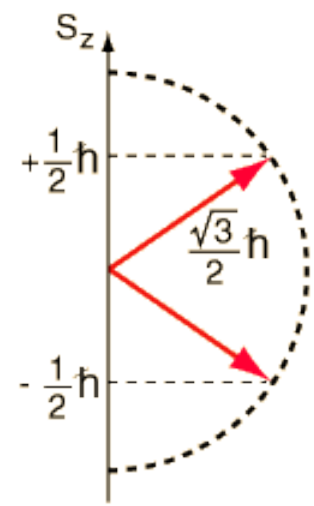
$$E = -\frac{Z^2}{n^2}\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = -\frac{Z^2}{n^2}13.60eV$$

$$a_0 = 0.0529nm$$



Spin elektronu

- vnitřní moment hybnosti – spinning
  - důsledek: elektron je malý magnet
  - S, spinový moment hybnosti
  - lze měřit jen průmět do osy např. *z*
  - $\mathbf{m}_s$, magnetický moment elektronu



$$S = \sqrt{(s(s+1))}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar; \qquad s = \pm\frac{1}{2}$$

$$\left|\mathbf{m}_{S_z}\right| = \gamma_S S_z = \frac{e\hbar}{2m} \qquad \left|\mathbf{m}_{S_z}\right| = 2s\mu_B$$

Elektronový obal

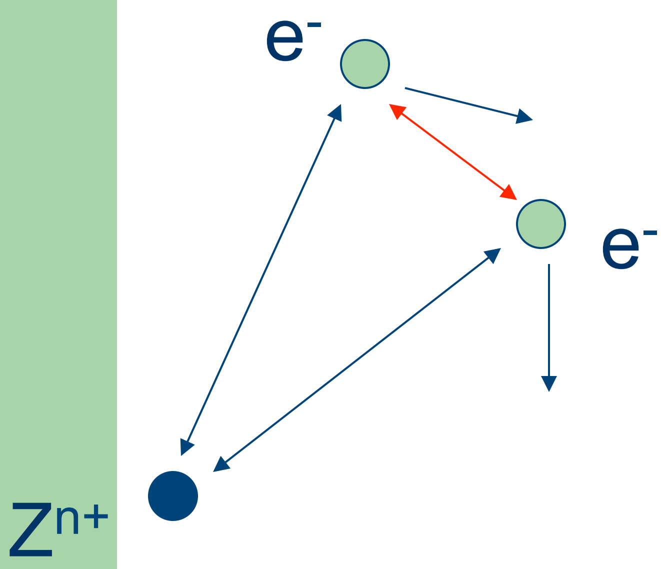
- elektronové sféry – atomové orbitaly

$$\Psi_{nlms}(r,\phi,\theta,s) = R_{nl}(r)\Upsilon_{lm}(\phi,\theta)s_s$$

- stavy elektronů popisují kvantová čísla
  - *n* – hlavní 1, 2, 3, 4 ... velikost
  - *l* – vedlejší 0, 1, ..., *n*–1 (s, p, d, f, g ...) tvar
  - *m* – magnetické –*l*, ..., 0, ... *l*
  - s – spinové –½, ½
  - počet orbitalů ve slupce je n^2

Víceelektronové atomy - poznámka

- přímé rozšíření výsledků získaných řešením H atomu na víceelektronové atomy je velmi lákavé má však dva háčky



$$\hat{H} = \sum_{i}^{n} \hat{T}_{e_i} + \frac{1}{2}\sum_{i}^{n} \hat{V}_{e_i Z} + \boxed{\frac{1}{2}\sum_{j}^{n}\sum_{i}^{n} \hat{V}_{e_i e_j}}$$

relativistické vlivy u těžkých atomů

Energetické hladiny atomu

4d

5s

4p

3d

4s

Energie

3s

3p

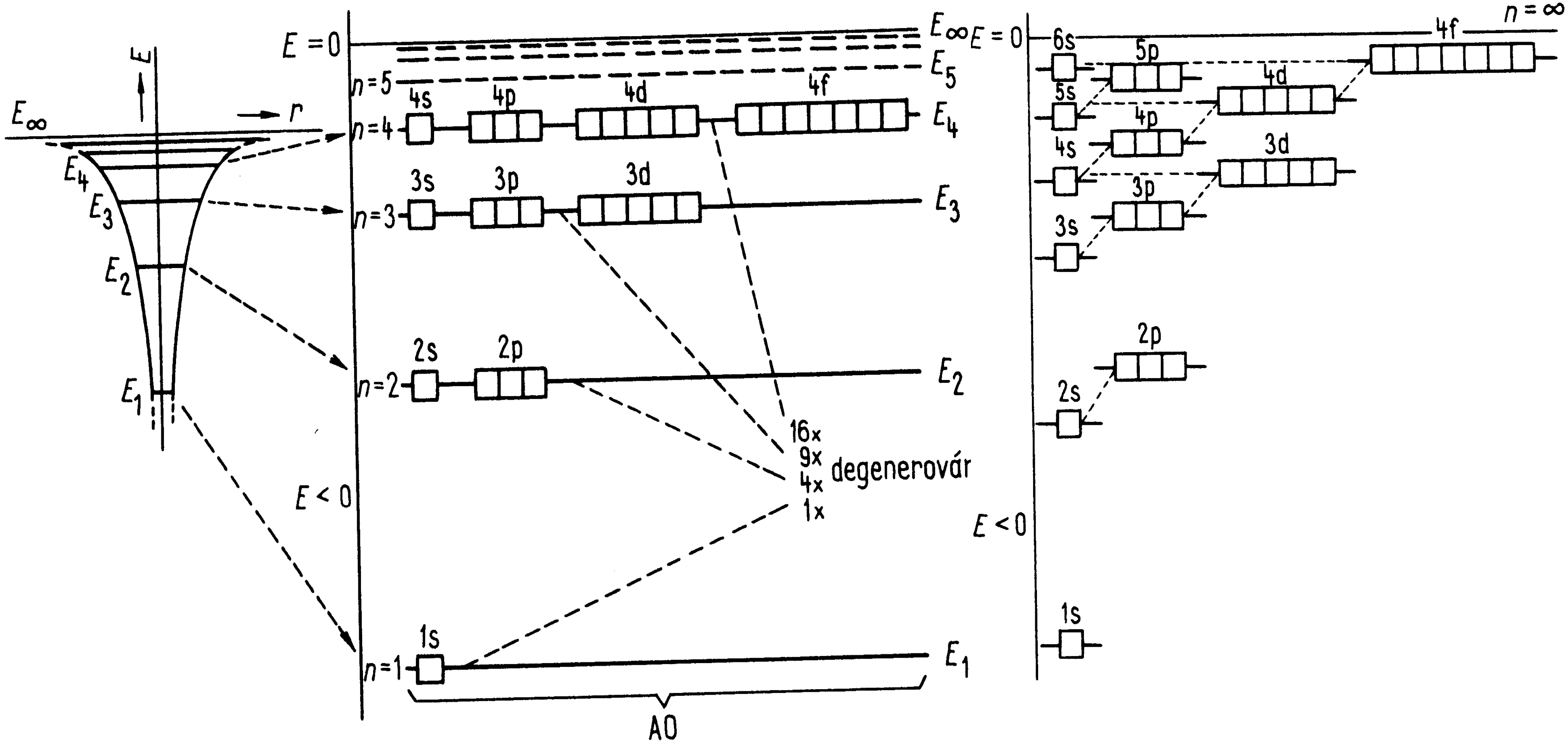
2p

2s

$$E \approx f(n,l)$$

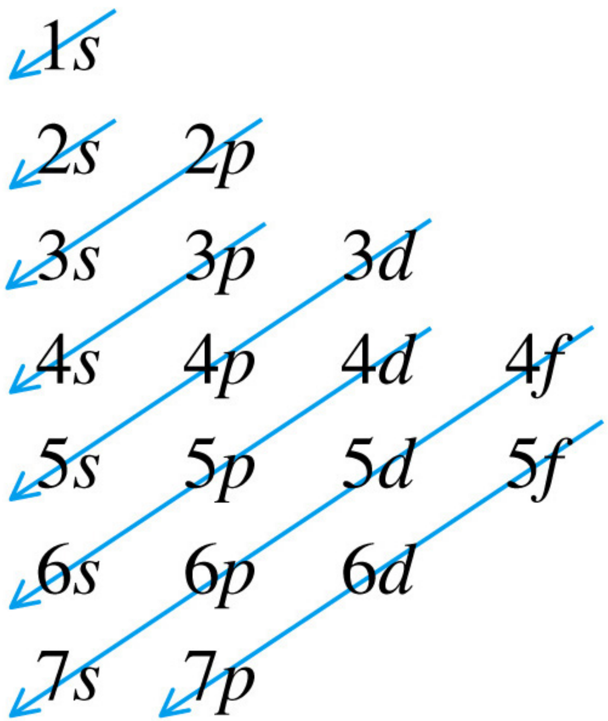
1s

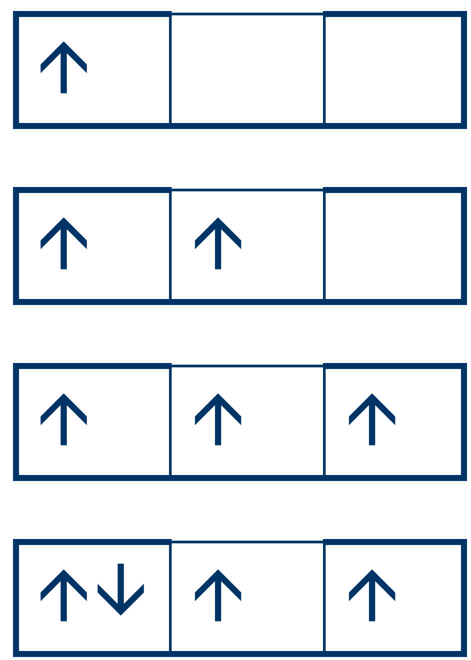
Energetické hladiny atomu



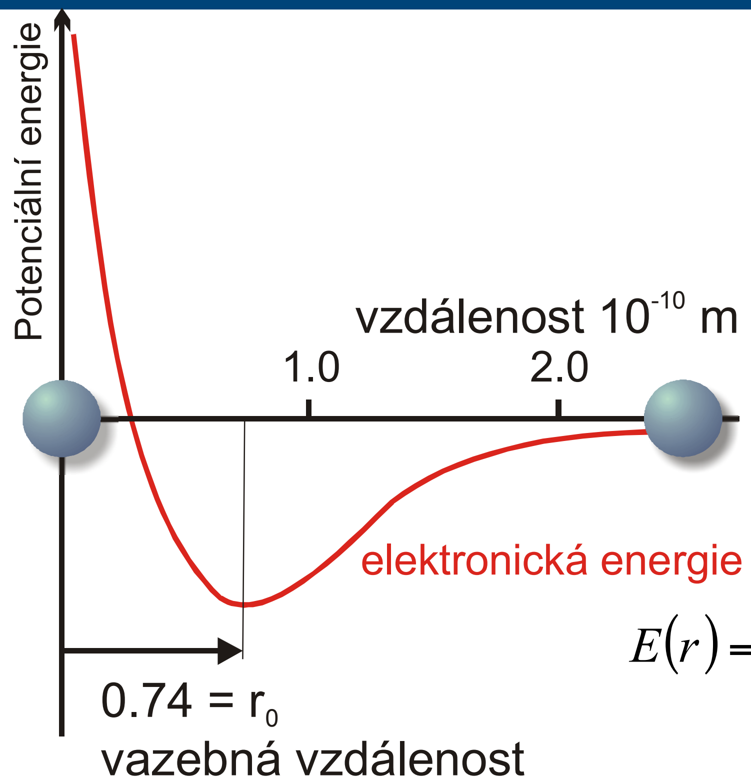
Zaplňování orbitalů

- výstavbový princip – Aufbau principle
- maximální multiplicita – Hundovo pravidlo





Harmonický oscilátor



využijeme Taylorův rozvoj energie v minimu

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n.$$

$$E(r) = E(r_o) + \frac{1}{1!}\frac{\partial E(r_0)}{\partial r}(r - r_0) + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 E(r_0)}{\partial r^2}(r - r_0)^2 + \dots$$

$$E(r) = \frac{k}{2}(r - r_o)^2$$

Harmonický oscilátor

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2$$

analogie

$$\left(a^2 - b^2\right) = (a+b)(a-b)$$

$$\left(a^2 + b^2\right) = (a+ib)(a-ib), \quad i^2 = -1$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(\hat{p} - i\omega m\hat{x}\right)$$ anihilační operátor

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(\hat{p} + i\omega m\hat{x}\right)$$ kreační operátor

Harmonický oscilátor

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

stačí najít řešení: $\hat{a}^+\hat{a},\ \hat{a}^+\hat{a}\left|\psi_\lambda\right\rangle = \lambda\left|\psi_\lambda\right\rangle$

$$\left\langle\psi_\lambda\right|\hat{a}^+\hat{a}\left|\psi_\lambda\right\rangle = \left\langle\hat{a}\psi_\lambda\middle|\hat{a}\psi_\lambda\right\rangle = \lambda \geq 0$$

$$\hat{a}\hat{a}^+\hat{a}\left|\psi_\lambda\right\rangle = \left(\hat{a}^+\hat{a} + 1\right)\hat{a}\left|\psi_\lambda\right\rangle = \lambda\hat{b}\left|\psi_\lambda\right\rangle \qquad \left[\hat{a}^+, \hat{a}\right] = \hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+ = 1$$

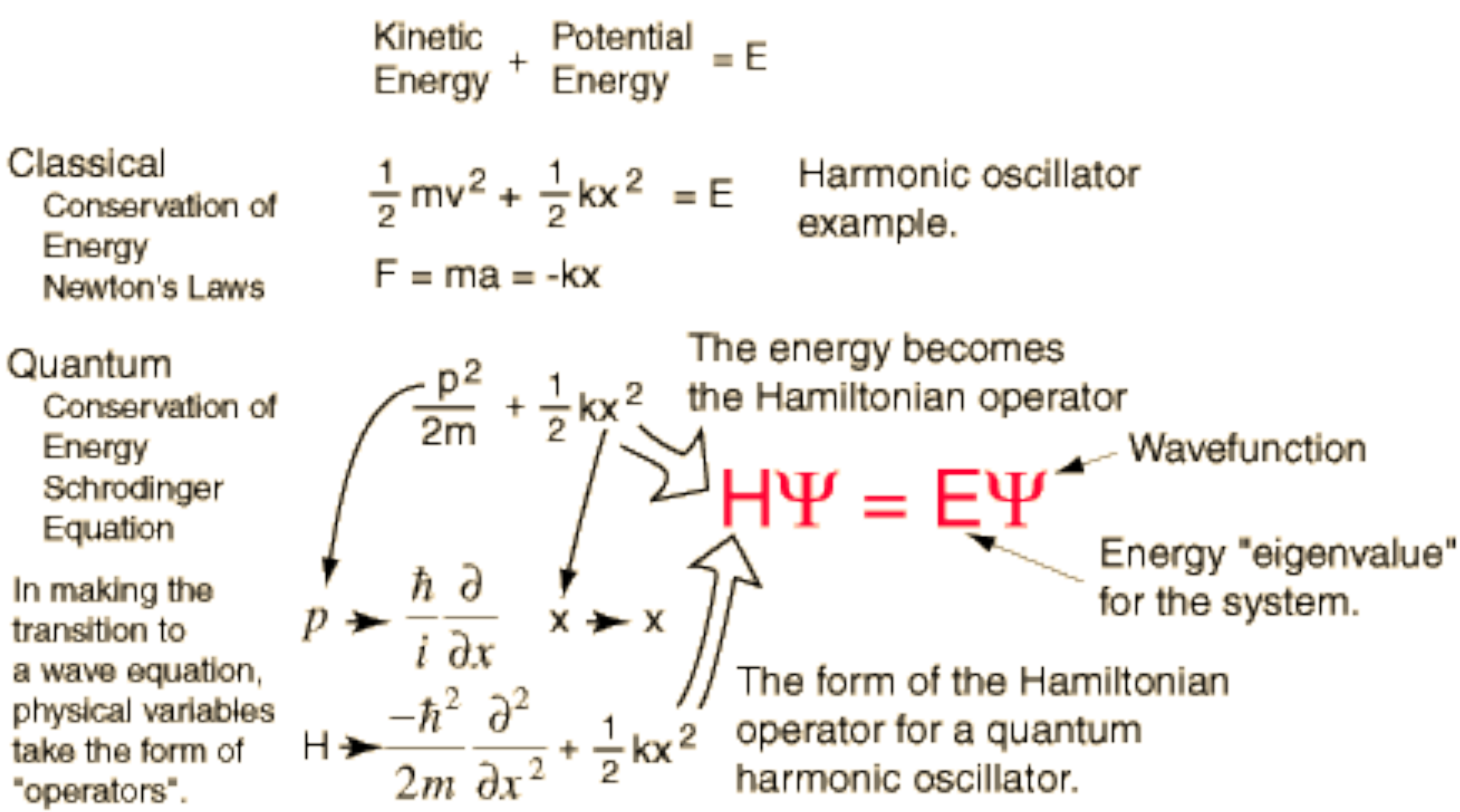
$$\hat{a}^+\hat{a}\left|\hat{a}\psi_\lambda\right\rangle = (\lambda - 1)\left|\hat{a}\psi_\lambda\right\rangle$$

stav $\left|\psi_\lambda\right\rangle$ vlastní číslo λ

$\left|\hat{a}\psi_\lambda\right\rangle$ $\lambda - 1$

anihilační operátor

Harmonický oscilátor lehčeji



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/hframe.html

Harmonický oscilátor

$$\lambda = 0, 1, \ldots$$

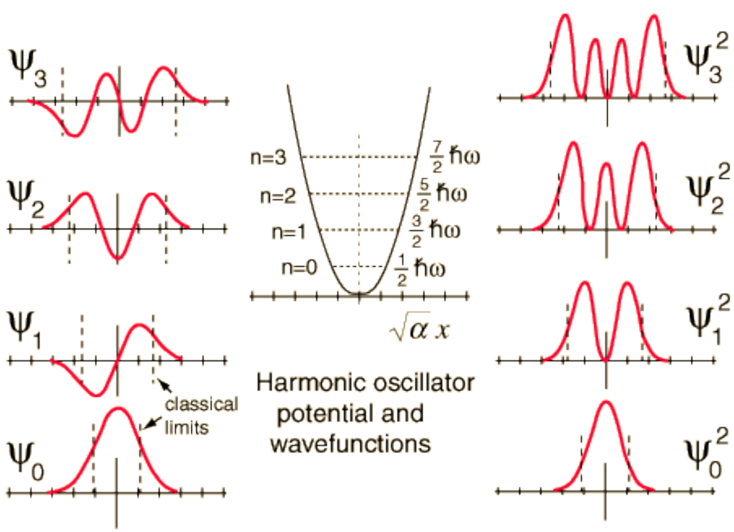
$$\boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, \ldots}$$

kvantování

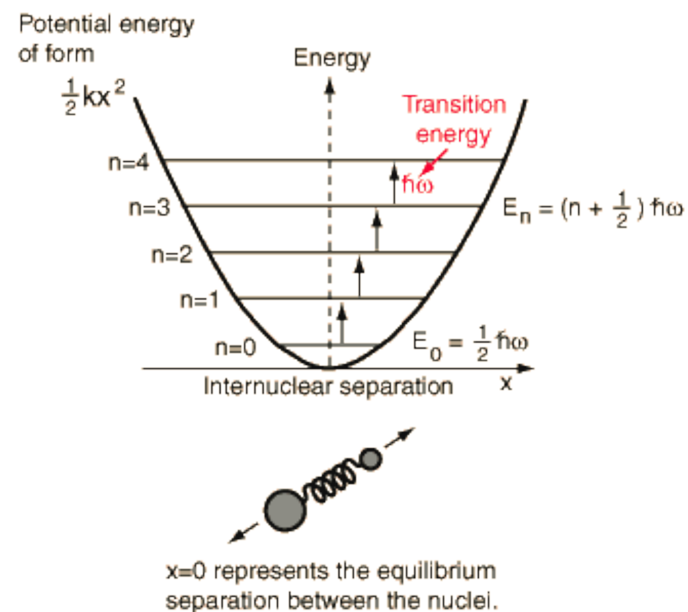
$$\lambda = 0$$

$$E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\nu$$

energie zákl. vibračního stavu



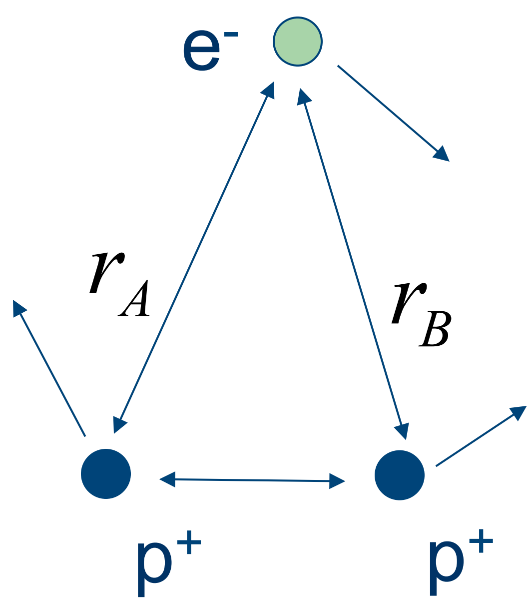
Harmonic oscillator potential and wavefunctions



H_2^+ - první „molekula“

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{AB}}$$

uplatníme Born-Oppenheimerovu aproximaci



$$\Psi_{tot}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi_{jad}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

parametr

$$H_{el}\Psi_{el} = E\Psi_{el}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r'}$$

Variační princip

- zkusmá funkce f

$$\int_{(V)} f^* f dv = 1$$

$$\int_{(V)} f^* H f dv \geq E_0$$

lepší zkusmá funkce f dává nižší energii, resp. dokud např. iterační procedurou získáváme nižší energii, zlepšujeme vlnovou funkci popisující systém

Jak na molekuly?

- zkusmá funkce ve tvaru LCAO

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i$$

atomové orbitaly - báze

rozvojové koeficienty - hledáme

ale nemusí to být jen AO

$$\min \int_{(V)} \Phi^* H \Phi dv$$

$$\frac{d}{dc_i} \int_{(V)} \left(\sum_j c_j \varphi_j \right)^* H \left(\sum_i c_i \varphi_i \right) dv = 0$$

normování

$$\int_{(V)} \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_j c_j \varphi_j \, dv = \sum_{i,j=1} c_i^* c_j \int_{(V)} \varphi_i^* \varphi_j \, dv = 1$$

MO-LCAO

$$\mathbf{c}^H \mathbf{S} \mathbf{c} = 1, \; S_{ij} = \int_{(V)} \varphi_i^* \varphi_j \, dv$$

v Diracově notaci

$$\frac{d}{dc_i} \frac{\left\langle \sum_i c_i \phi_i \middle| H \middle| \sum_j c_j \phi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_i c_i \phi_i \middle| \sum_j c_j \phi_j \right\rangle} = \frac{d}{dc_i} \frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} = 0$$

$$\frac{A}{B} = E, \; \left(\frac{A}{B}\right)' = \frac{A'B - AB'}{B^2} = \frac{A' - EB'}{B} = 0 \Rightarrow A' - EB' = 0$$

$$A' = \frac{d}{dc_k} \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}, \; B' = \frac{d}{dc_k} \sum_{ij} c_i c_j S_{ij}$$

$$A' = \frac{d}{dc_k} \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} = \frac{d}{dc_k} \sum_i c_i \sum_j c_j H_{ij} = 2 \sum_i c_i H_{ik}$$

MO-LCAO

$$\sum_j c_j \left(H_{ij} - ES_{ij}\right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots n$$

$$S_{ii} = 1, \; c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0 \text{ (nefyzikální)}$$

$$\det\left\|H_{ij} - ES_{ij}\right\| = \begin{vmatrix} H_{11} - E & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{1n} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1, E_2, \dots, E_n$$

sekulární rovnice

$$\left(\mathbf{H} - E\mathbf{S}\right)\mathbf{c} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{c}^H \mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}^H \mathbf{S}\mathbf{c} = E$$

v maticovém zápise

H_2^+

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \chi_\mu$$

$$\det \left\| H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right\| = 0$$

$H_{\mu\mu} = \alpha$ Coulombický integrál < 0, J

$H_{\mu\nu} = \beta$ Rezonanční integrál < 0, K

$S_{\mu\nu}$ překryv, S

$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ zanedbání překryvu, Hückelova verze

H_2^+

tvar MO ve formě LCAO

$$\phi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2$$

hledáme rozvojové koef.

řešíme sekulární rovnice

$$(H_{11} - S_{11}\varepsilon_i)c_{i1} + (H_{12} - S_{12}\varepsilon_i)c_{i2} = 0$$

$$(H_{21} - S_{21}\varepsilon_i)c_{i1} + (H_{22} - S_{22}\varepsilon_i)c_{i2} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}\varepsilon_i & H_{12} - S_{12}\varepsilon_i \\ H_{21} - S_{21}\varepsilon_i & H_{22} - S_{22}\varepsilon_i \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - 1\varepsilon_i & \beta - 0\varepsilon_i \\ \beta - 0\varepsilon_i & \alpha - 1\varepsilon_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_i & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon_i \end{vmatrix}$$

$$(\alpha - \varepsilon_i)^2 - \beta^2 = 0$$

$$\varepsilon_i = \alpha \pm \beta$$

H_2^+

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

obdobně i pro druhé řešení

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2$$

$$(\alpha - \varepsilon_1)c_{11} + \beta c_{12} = -\beta c_{11} + \beta c_{12} = 0 \Rightarrow c_{11} = c_{12}$$

$$\beta c_{11} + (\alpha - \varepsilon_1)c_{12} = \beta c_{11} - \beta c_{12} = 0 \Rightarrow c_{11} = c_{12}$$

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2$$

už jsme blízko rozvojovým koef.

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 = \langle c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2 | c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2 \rangle =$$

$$= c_{11}^2\left(\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle^2 + 2\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle^2\right) = c_{11}^2 2$$

pomůže normovací podmínka

$$c_{11} = \sqrt{\frac{1}{2}}, \quad \phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

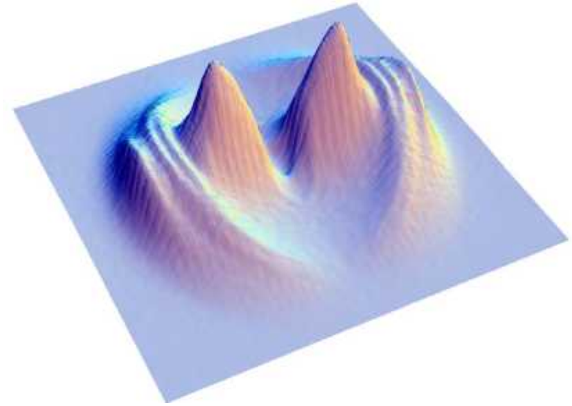
vypočtené rozvojové koef.

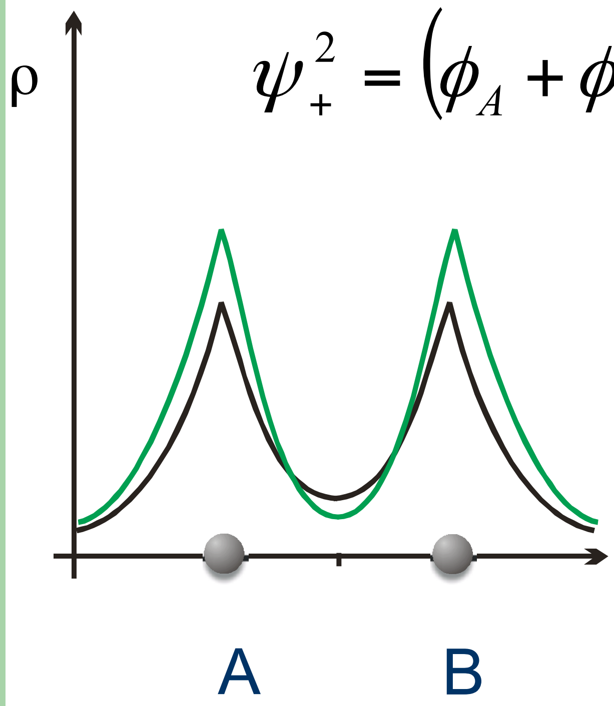
H_2^+ přesněji

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2\left(1+S_{AB}\right)}}\left(\chi_1 + \chi_2\right), \varepsilon_1 = \frac{\alpha+\beta}{1+S_{AB}}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2\left(1-S_{AB}\right)}}\left(\chi_1 - \chi_2\right), \varepsilon_2 = \frac{\alpha-\beta}{1-S_{AB}}$$

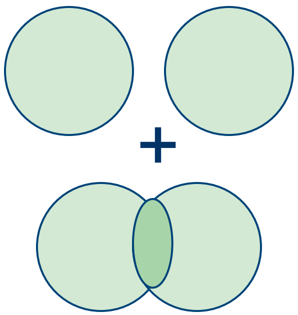
Ion H_2^+ - „vazba“





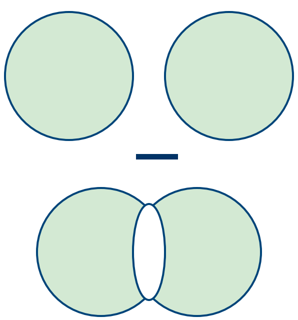
$$\psi_+^2 = (\phi_A + \phi_B)^2 = \phi_A^2 + 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2 \qquad \psi_+ = \phi_A + \phi_B$$

vazebný orbital



$$\psi_-^2 = \phi_A^2 - 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2 \qquad \psi_- = \phi_A - \phi_B$$

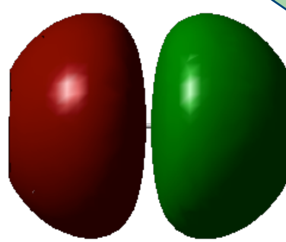
protivazebný orbital



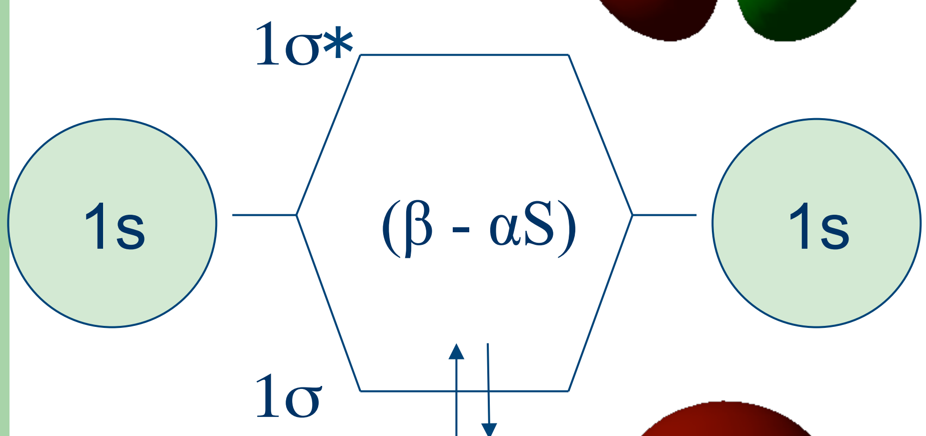
MO - LCAO

uzlová rovina,
tady elektron
nenajdeme

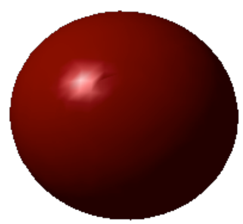
protivazebný orbital

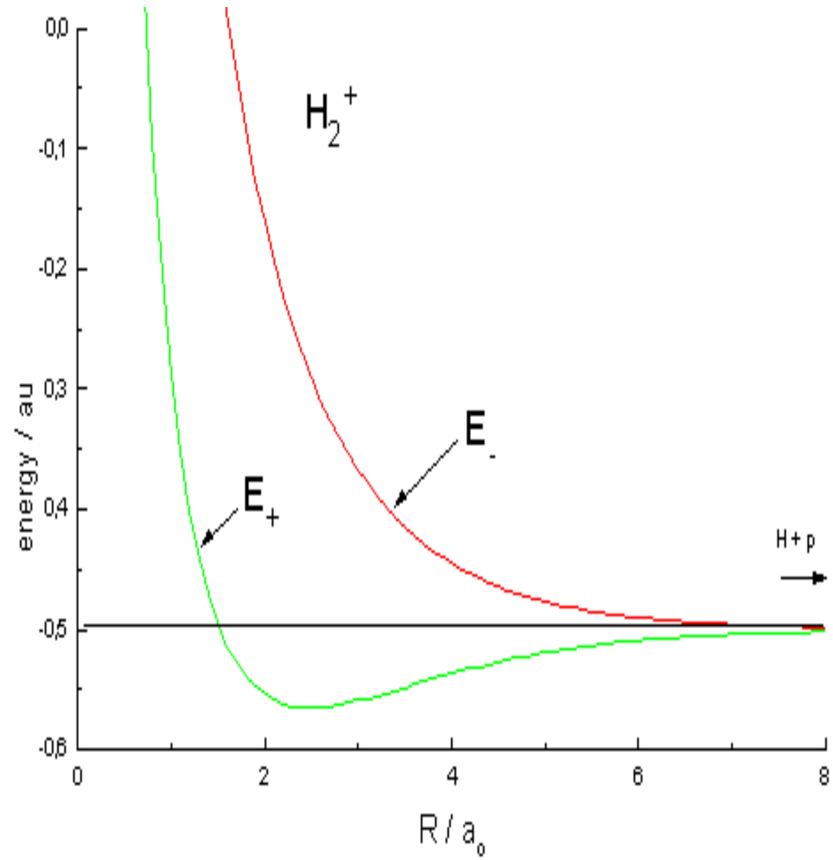


Energie



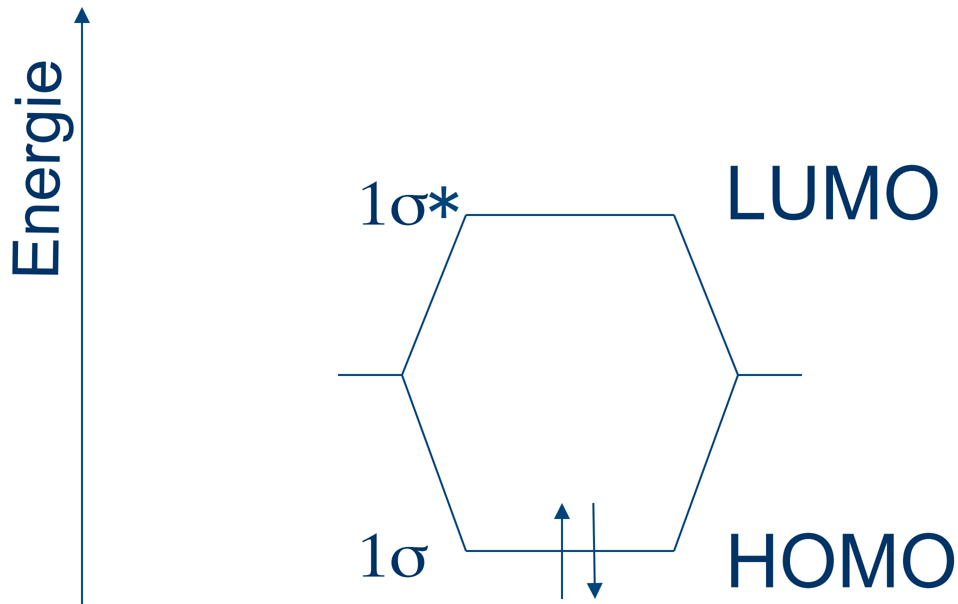
vazebný orbital





HOMO - LUMO

- highest occupied (lowest unoccupied) MO



$E_{HOMO} \cong -IP$ **Koopmansův teorém**