

## Problémy se sférickou / kruhovou symetrií

- tvar řešení 'stacionární' Schrödingerovy rovnice

A) 2D problém s **kruhovou symetrií**

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \rightarrow \text{vlastní stavy } \hat{H} \text{ hledáme ve tvaru vlastních stavů } \hat{L}_z$$

$$\text{vlastní stavy } \hat{L}_z: \Psi(r, \varphi) = R(r) e^{im\varphi} \text{ s } m \in \mathbb{Z}$$

$$\hat{L}_z \Psi = \hbar m \Psi \text{ pro libovolnou radiační funkci } R(r)$$

B) 3D problém se **sférickou symetrií**

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \rightarrow \text{vlastní stavy } \hat{H} \text{ hledáme ve tvaru vlastních stavů } \hat{L}^2 \text{ a } \hat{L}_z$$

$$\text{vlastní stavy } \hat{L}^2 \text{ a } \hat{L}_z: \Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \text{ s } l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, -l+1, \dots, +l$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi &= \hbar^2 l(l+1) \Psi \\ \hat{L}_z \Psi &= \hbar m \Psi \end{aligned} \right\} \text{ pro libovolnou radiační funkci } R(r)$$

- se zařazením uhlou zavislosti se stac. Sch.r. promění na 1D rovnici pro  $R(r)$

### 1) Radiační Schrödingerova rovnice pro kruhově symetrické problémy

- Hamiltonián v polárních souřadnicích získáme použitím  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}_z^2 + V(r)$$

(zjevně: operátory  $\hat{H}$  a  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  komutují)

- dosazením vlastního stavu  $\hat{L}_z$  ve tvaru  $\Psi(r, \varphi) = R(r) e^{im\varphi}$  do  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  vznikne **radiační Schr. rovnice**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{odstředivý potenciál daný vl. hodnotou } \hat{L}_z \text{ rovnou } \hbar m \end{array} \right.$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \left[ V(r) + \frac{(\hbar m)^2}{2\mu r^2} \right] R = ER$$

řešením pro každé  $m$  zvlášť dostaneme soubory dvojic **radiačních vlnových funkcí** + energie

$$R_{nm}(r), E_{nm} \quad (n \text{ je pořadové číslo řešení pro dané } m)$$

- výsledná řešení  $\Psi_{nm}(r, \varphi) = R_{nm}(r) e^{im\varphi}$  s energií  $E_{nm}$

Pozn.: stavy pro  $m$  a  $-m$  jsou degenerované a mají stejnou  $R(r)$ , můžeme je různě kombinovat např. podle vzoru  $e^{im\varphi} \pm e^{-im\varphi} \rightarrow \cos m\varphi$  a  $\sin m\varphi$

$$\rightarrow \left. \begin{aligned} \Psi &= R_{nm}(r) \cos m\varphi \\ \Psi &= R_{nm}(r) \sin m\varphi \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{stále vlastní stavy } \hat{H} \text{ ale už ne } \hat{L}_z \\ \text{(výhodou ovšem může být reálná funkce v } \varphi \text{-závislosti)} \end{array}$$

**Př.** 2D jáme s kruhovou symetrií

## 2) Radia'lní Schrödingerova rovnice pro sféricky symetrické problémy

centra'lní potenciál = sféricky symetrický potenciál  $V(r)$  závislý jen na vzdálenosti od „centra“

Př. coulombovský potenciál  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$  pro elektron v atomu vodíku

- Laplacián ve sférických souřadnicích

$$\nabla^2 \Psi = \Delta \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta\varphi} \Psi \quad \Delta_{\vartheta\varphi} \Psi = \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2}$$

úhlová část splývá (až na multiplikatívni faktor) s působením operátoru  $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta\varphi} \rightarrow \text{operátor kinetické energie } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

- Schrödingerova rovnice se sféricky symetrickým potenciálem

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \Psi + V(r) \Psi = E \Psi \quad \text{pro vlnovou funkci } \Psi(r, \vartheta, \varphi)$$

Hamiltonián komutuje s  $\hat{L}^2$ , řešení hledáme ve tvaru vlastní funkce  $\hat{L}^2$  a  $\hat{L}_z$ :  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta)$

Pozn.:  $\hat{L}_z$  je konvenční volba kvůli zavedení sférických souřadnic, posloužila by libovolná složka  $\hat{L}$

radia'lní funkci  $R(r)$  získáme řešením radia'lní Sch. r.:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R) + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R = E R \quad \begin{array}{l} \text{(vznikne dosazením za } \Psi \\ \text{a vynecháním společně } Y_{lm}) \end{array}$$

kinetický člen odpovídající  
radia'lnímu pohybu

odstředivý potenciál

ze členu s  $\hat{L}^2$  - daný vl. hodnotou  $\hbar^2 l(l+1)$   $l=0, 1, 2, \dots$

vyjádřením pomocí alternativní funkce  $u(r) = r R(r)$  vede na zjednodušení kinet. členu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u = E u \quad \text{Formálně 1D Sch.r. pro } u(r) \text{ vstupující do}$$

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{\frac{u(r)}{r}}_{R(r)} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

okrajové podmínky pro  $u(r)$ :  $u(0) = 0$ ,  $u(\infty) = 0$

řešením zvlášť pro každé  $l$  získáme sadu vlastních funkcí

$u$  (a tedy  $R$ ) a příslušných vlastních energií

→ kompletní spektrum  $\hat{H}$ :  $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  s energií  $E_{nl}$  (nezáv. na  $m$ )

↑ obvykle nazýváno radia'lní kvantové číslo

- normování radia'lních funkcí

$$1 = \iiint |\Psi|^2 d^3\vec{r} = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad \overset{\text{jakobián sférických souřadnic}}{r^2 \sin\vartheta} |R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$$

$$= \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2}_{\iint |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1} \underbrace{\int_0^\infty r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr}_{\text{musí být rovno 1}}$$

$$\int_0^\infty r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = 1$$

nebo ekvivalentně

$$\int_0^\infty |u_{nl}(r)|^2 dr = 1$$

• **radiační distribuční funkce (RDF)**

význam: hustota pravděpodobnosti nalezení částice v různých vzdálenostech od centra  
 odvození přes střední hodnotu libovolné funkce  $F(r)$  závislé jen na vzdálenosti od centra

$$\langle F \rangle = \iiint F(r) |\Psi(r)|^2 d^3r = \int_0^\infty dr F(r) \underbrace{r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi}_{\text{radiační distribuční funkce } \rho(r)} |\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 = \int_0^\infty F(r) \rho(r) dr$$

↑  
hustota pravděp. pro r

z porovnání  $\langle F \rangle = \int F(r) \rho(r) dr$  plyne, že  $\rho(r)$  má význam hustoty pravděpodobnosti pro vzdálenosti r

- pro vlastní stav je podle předchozího  $\rho(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 = |u_{nl}(r)|^2$

- v ostatních případech je třeba vyčíslit úhlové integrály

RDF umožní zavešt: 1) **střední vzdálenost** od centra  $\langle r \rangle = \int_0^\infty r \rho(r) dr$

2) **střední kvadratickou vzdálenost** od centra  $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty r^2 \rho(r) dr}$

3) **nejpravděpodobnější vzdálenost** od centra = poloha maxima  $\rho(r)$

3) Atom vodíku

• Schrödingerove rovnice

coulombovský potenciál  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$  (přitahování mezi -e elektronu a +e protonu)

redukovaná hmotnost  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$

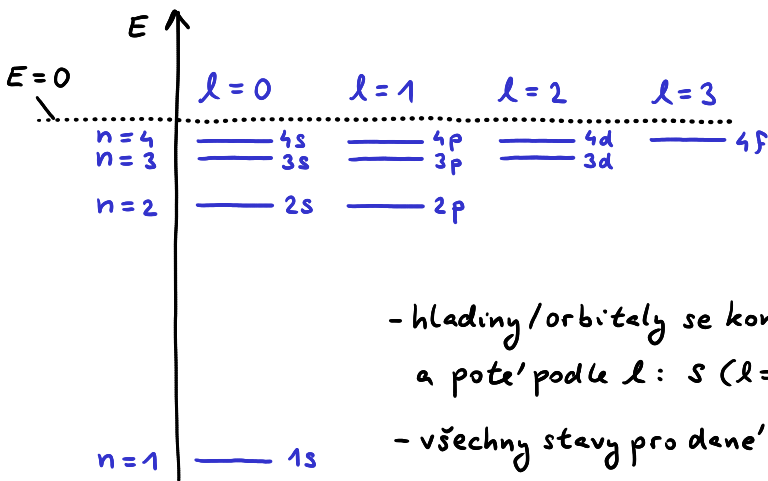
vlastní stavy tvaru  $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  s radiační funkcí splňující

radiační Schr. rovnici:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R = ER$$

řešení je tvaru (polynom v r)  $\times e^{-\frac{r}{na}}$ , kde  $n=1,2,3,\dots$  a  $a$  označuje Bohrovu poloměr

• struktura hladin



$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \approx -13.606 \text{ eV} \frac{1}{n^2}$$

$n$  - hlavní kvantové číslo

(není pořadové číslo hladiny pro dané l!)

- hladiny/orbitely se konvenčně značí hlavním kvantovým číslem n a poté podle l: s (l=0), p (l=1), d (l=2), f (l=3) ...

- všechny stavy pro dané n tvoří slupku (viz výstavbový princip ze SŠ chemie)

její degenerace je  $\text{deg } E_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$  (nehlédě na spin)

- degenerace hladin pro různá l je speciálitou coulombovského potenciálu a souvisí se skrytým zachovávající se veličinou - Rungeův - Lenzův vektor  $\hat{A} = \frac{1}{2m} (\hat{p} \times \hat{L} - \hat{L} \times \hat{p}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{r}}{r}$

• vlastnosti:  $R_{nl}$

- 1) pro malé  $r$  je  $R_{nl} \sim r^l$     2) exponenciální pokles  $e^{-\frac{r}{na}}$     3)  $R_{nl}$  má  $n-l-1$  uzlů

• reálné kombinace orbitalů

- energie nezávisí na  $m$ , je tedy možné kombinovat  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \sim e^{im\varphi}$  a  $Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi) \sim e^{-im\varphi}$   
 opatřené stejnou  $R_{nl}$  do reálných kombinací  $\frac{e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}}{\sqrt{2}} \sim \cos m\varphi$  a  $\frac{e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}}{\sqrt{2}i} \sim \sin m\varphi$

- zůstávají vlastními stavy  $\hat{H}$  a  $\hat{L}^2$  se stejnými vl. hodnotami,  $\hat{L}_z$  už ne, ale za odměnu je  $\Psi$  reálná

• příklady nejjednodušších orbitalů

1s:  $\Psi_{100} = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$     2s:  $\Psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} (1 - \frac{r}{2a}) e^{-\frac{r}{2a}}$     2p:  $\Psi_{21m} = \frac{1}{\sqrt{6a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$

2p orbitály obsahují  $e^{-\frac{r}{2a}} r Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$  přičemž

$r Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z \rightarrow 2p_z$  orbital

$r Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} r \sin\vartheta e^{i\varphi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x + iy)$

$r Y_{1,-1} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} r \sin\vartheta e^{-i\varphi} = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x - iy)$

} kombinací vzniknou orbitály  $2p_x, 2p_y$

④ rotačně-vibrační spektrum dvonatomové molekuly  $(\text{Cl})\text{---}(\text{H})$

- dvoučásticová soustava - pohyb částice s  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  ve sfér. sym. potenciální interakce  $V(r)$

→ vlastní energie z řešení radiační Sch.r. s efektivním potenciálem  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$

- rovnovážná délka vazby odpovídá minimu  $V_{\text{eff}}(r)$  a závisí na  $l \rightarrow r_l$  splňující  $V'_{\text{eff}}(r_l) = 0$

• harmonická aproximace

- Taylorův rozvoj kolem rovnovážné polohy

$$V_{\text{eff}}(r) \approx V_{\text{eff}}(r_l) + \frac{1}{2} V''_{\text{eff}}(r_l) (r - r_l)^2 = V(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2} + \frac{1}{2} \overbrace{m \omega_l^2}^{V''_{\text{eff}}(r_l)} (r - r_l)^2$$

- vlastní energie vzniklého HO:  $E_{nl} = V(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2} + \hbar \omega_l (n + \frac{1}{2})$

rotační příspěvek do  $E = \frac{1}{2} \frac{(\text{mom. hybnosti})^2}{\text{mom. setrvačnosti}}$     vibrační příspěvek do  $E$

- lze aproximovat  $r_l \approx r_0$  a  $\omega_l \approx \omega_0$ , potom závisí  $E_{nl}$  na rotačním stavu jen skrze  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}$

• spektrální čáry v rotačně-vibračním spektru

- v optickém spektru pozorovatelné přechody  $E_{nl} \rightarrow E_{n'l'}$  splňující výběrová pravidla

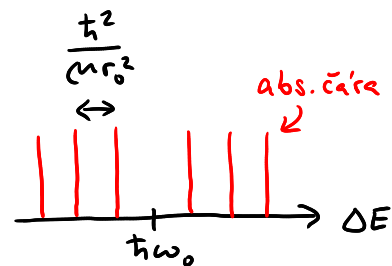
- výběrová pravidla pro absorpci fotonu tzv. dipólovým přechodem:  $n \rightarrow n+1, l \rightarrow l \pm 1$

- energie absorbovaného fotonu (při vybuzení vibrate)

$$\Delta E = E_{n+1, l+1} - E_{nl} \approx \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} (l+1) \quad l \geq 0$$

$$\Delta E = E_{n+1, l-1} - E_{nl} \approx \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} l \quad l \geq 1$$

→ vzhled absorpčního spektra:



- spadá do IR oboru kvůli  $\hbar\omega_0$ , čistě rotační přechody jsou pozorovatelné v mikrovlnné oblasti

- na  $\hbar\omega_0$  i  $\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}$  se projeví izotopový jev, v HCl se vyskytnou  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  a  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$

Pozn. (historické): vodík algebraicky - 1926 Wolfgang Pauli

rotačně-vibrační spektrum - 1926 Lucy Mensing

} první testy maticové kvant. mechaniky