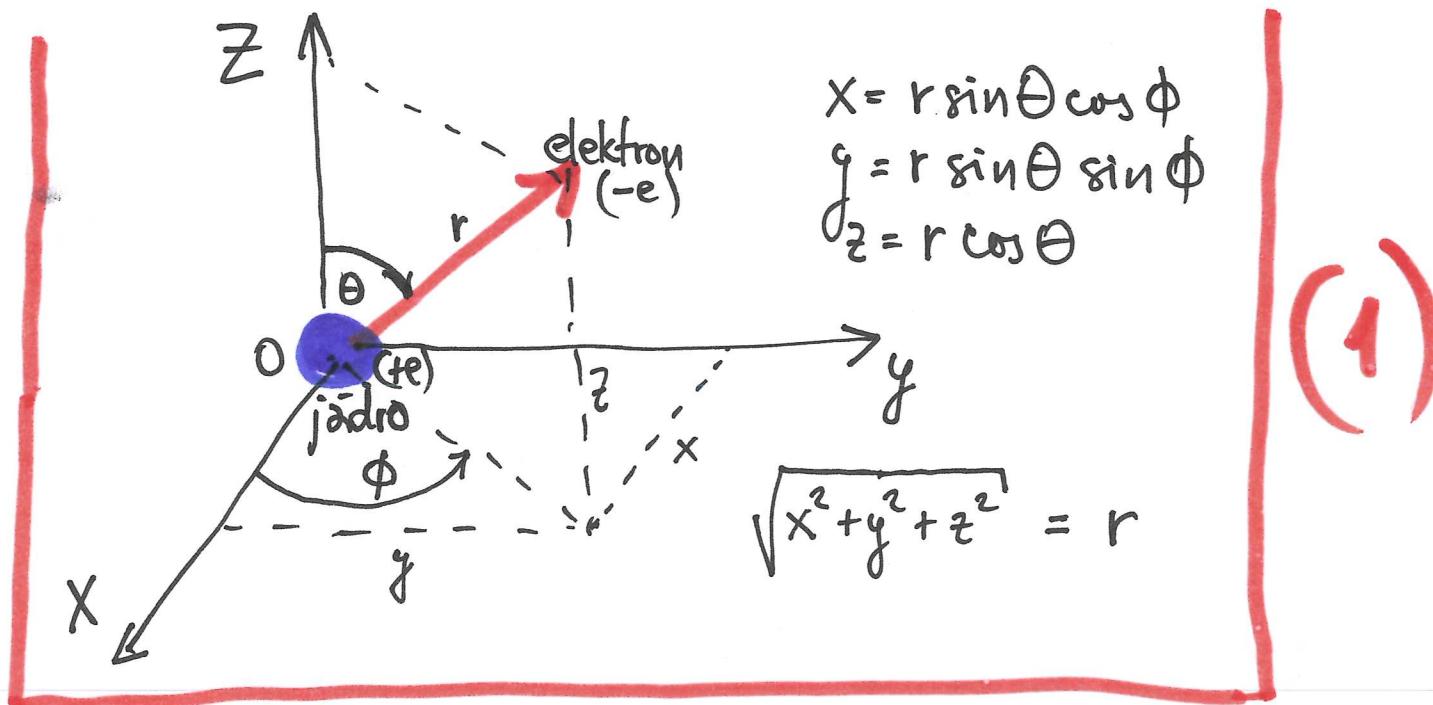


5. týden

# Aplikace Schrödingerovy rovnice na atom vodíku

Schrödingerovu rovnici jsme dosud zkoumali jen v jednodimenzionálních modelech (potenciálová jáma, lineární harmonický oscilátor).

Nyní přejdeme ke skutečně reálnému, třidimenzionálnímu kvantovému systému – **atomu vodíku** :



# Schrödingerova rovnice pro elektron

u atomu vodíku :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(-e)(+e)}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \right\} \psi(x,y,z) = E \cdot \psi(x,y,z)$$

$\psi(x,y,z)$  ... vlnová funkce stacionárních stavů elektronu,  
 $E$  ... energie těchto stacionárních stavů.

Díky sférické symetrii potenciální energie  $V$  :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(-e)(+e)}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(-e)(+e)}{r},$$

je výhodně řešit rovnici (2) ve sférických souřadnicích  $r, \theta, \phi$  (viz (1)).

Schrödingerova rovnice (2) je z matematického hlediska parciální diferenciální rovnicí 2. řádu,

jejíž obecné řešení umí najít matematika.

Fyzika musí ze všech možných řešení vybrat pouze ta, která splňují podmínky klade na vlnové funkce, tj. konečnost, spojitost a hladkost.

Aplikace těchto podmínek na obecné řešení parciální diferenciální rovnice (2) vede k výsledkům:

$$E_n = - \left( \frac{e^4 m}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad \begin{array}{l} \text{v souladu} \\ \text{s Bohrovým} \\ \text{modelem} \end{array}$$

13.6 [eV]

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{radiální část vlnové funkce}} \underbrace{Y_{lm}(\theta, \phi)}_{\text{úhlová část vlnové funkce}}$$

(3) !

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$M = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

} kvantová čísla

(2l+1) hodnot

Pro ilustraci si uvedme explicitní tvary vlnových funkcí pro  $n=1$  (základní energetická hladina) a  $n=2$  (první excitovaná energetická hladina):

$$\underline{n=1} \Rightarrow l=0 \Rightarrow M=0$$

$$\psi_{000}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

↑↑↑  
n l M

$$a = \frac{\epsilon h^2}{e^2 \pi m} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ [m]}$$

(4)

$$\underline{n=2} \Rightarrow l = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \Rightarrow M = 0 \Rightarrow M = -1, 0, +1$$

$$\psi_{200}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2}\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$$

↑↑↑  
n l M

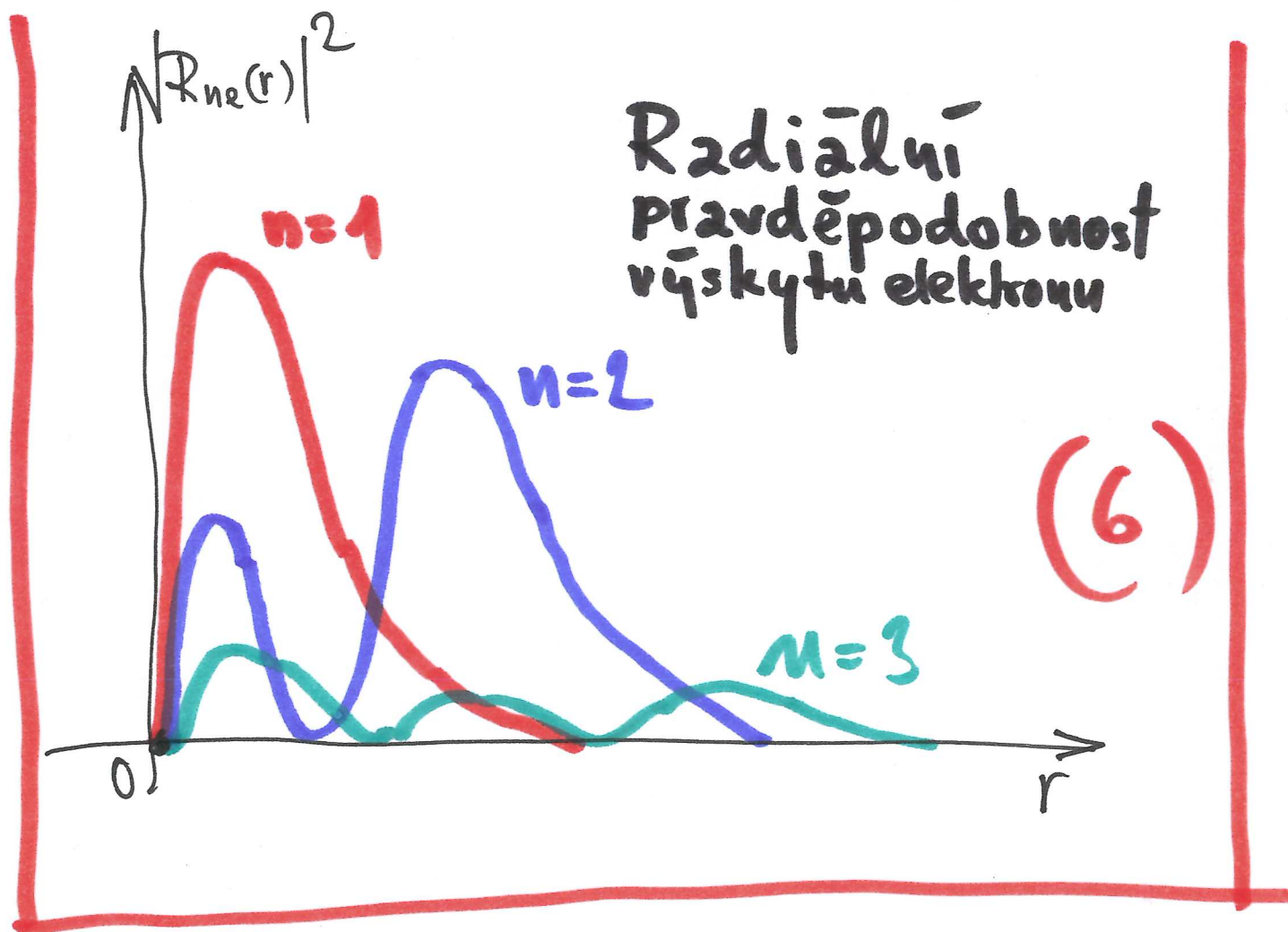
$$\psi_{210}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos\theta$$

$$\psi_{21+1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin\theta e^{i\phi}$$

$$\psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin\theta e^{-i\phi}$$

(5)

Názornější představu o vlnových funkcích elektronu v atomu vodíku dostaneme grafickým zobrazením radiální a úhlové pravděpodobnosti výskytu:



$l=0$



$l=1$



$m=-1$



$m=0$



$m=+1$

$l=2$



$m=-2$



$m=-1$



$m=0$



$m=+1$



$m=+2$

⋮

⋮

⋮

(7)

Úhlová pravděpodobnost  
výskytu elektronu.

## Význam kvantových čísel:

Kvantové číslo  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$  [viz (3)]

určuje jednoznačně energii elektronu

$$E_n = (-13.6 \text{ [eV]}) \frac{1}{n^2}, \text{ ale neurčuje úplně}$$

vlnovou funkci  $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ , neboť k její

specifikaci jsou potřeba další 2 kvantová čísla:

$$\ell = 0, 1, \dots, n-1; \quad m = -\ell, \dots, +\ell.$$

K danému kvantovému číslu  $n$  lze tedy najít

$n$  různých  $\ell$  a ke každému  $\ell$   $(2\ell+1)$  různých  $m$ .

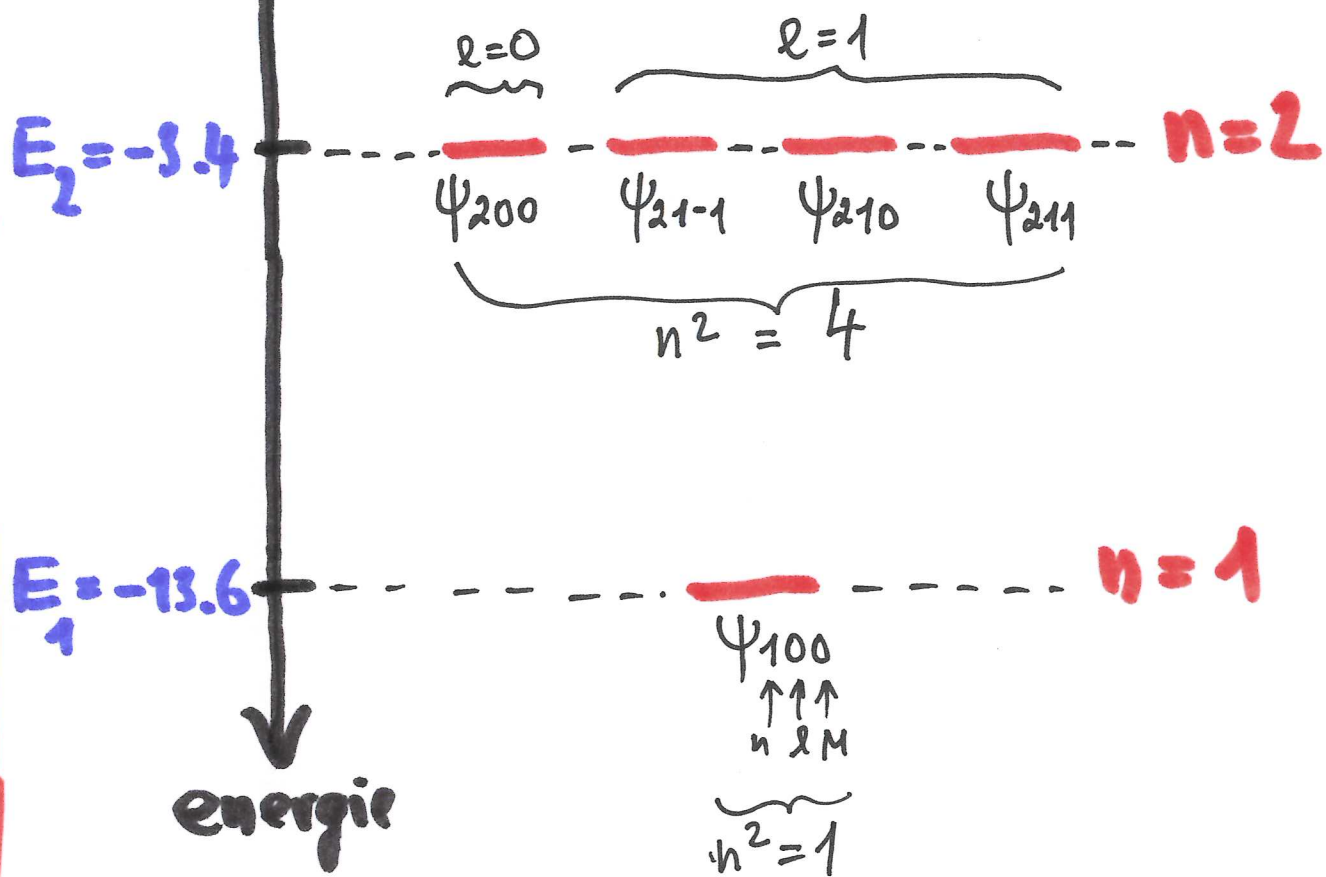
Celkem tedy máme

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$$

různých vlnových funkcí  $\psi_{n\ell m}$  s toutéž  
energii  $E_n$ .

(8)

# Grafická ukázka



(9)

● Klíčová otázka je, jaký je fyzikální význam kvantových čísel  $l$  a  $M$ .

Intuitivním vodítkem může být obr. (7) ukazující úhlovou pravděpodobnost výskytu elektronu: atd.

Detailní matematický rozbor ukazuje, že

kvantové číslo  $l$  určuje kvantované hodnoty **velikosti momentu hybnosti** elektronu při jeho pohybu v atomu:

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$
$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

(10)



kvantové číslo  $M$  určuje kvantované hodnoty **průmětu momentu hybnosti elektronu do daného směru, určeného magnetickým polem  $\vec{B}$** :

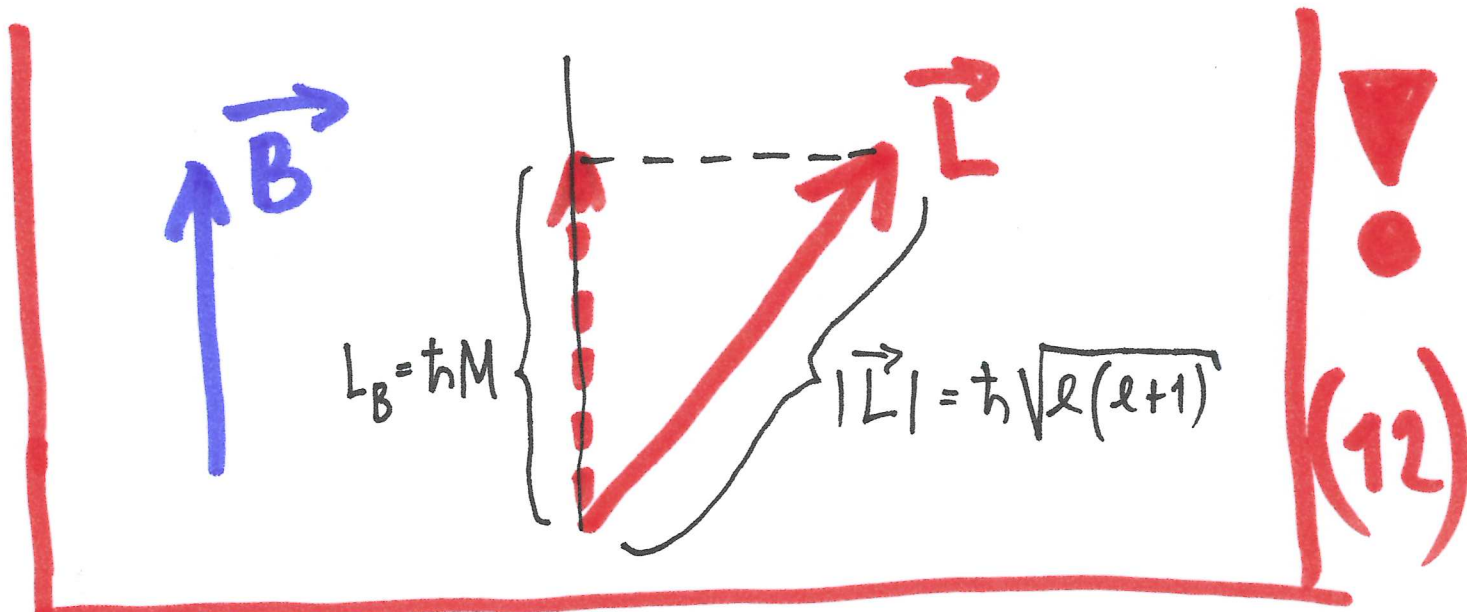
$$L_B = \hbar M$$

$$M = \underbrace{-l, \dots, 0, \dots, +l}_{2l+1}$$

(11)

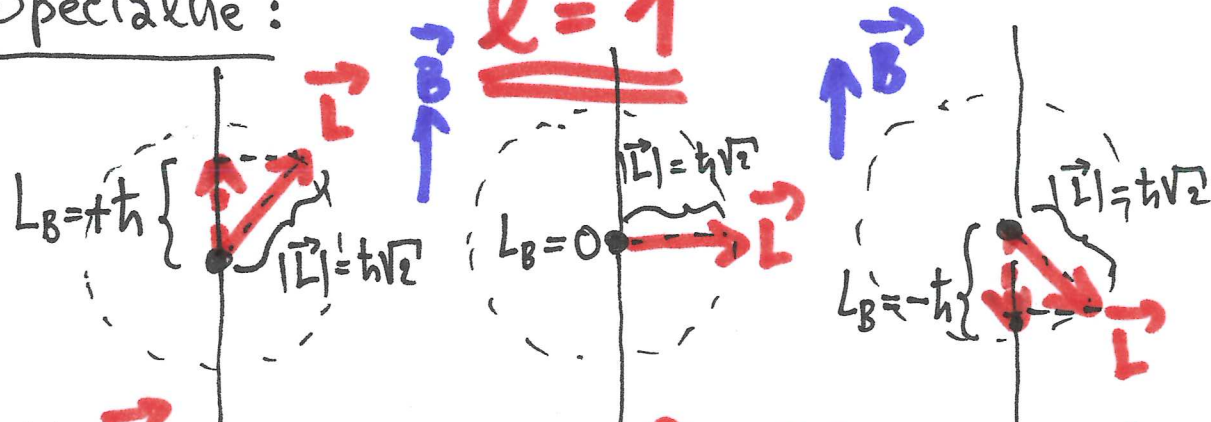


Graficky můžeme vztahy (10) (11) znázornit takto :

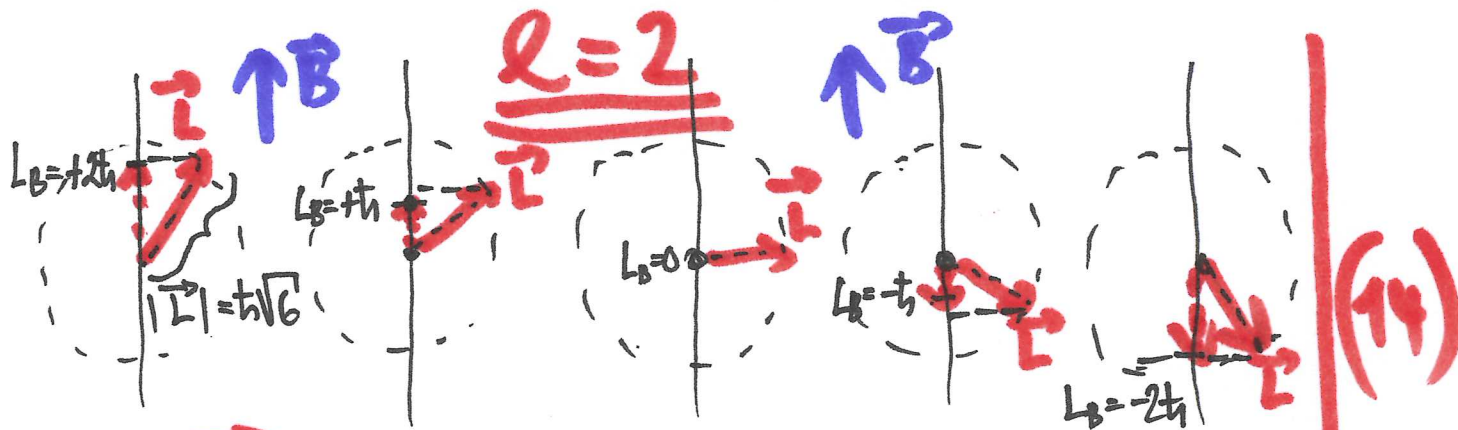


Speciálně :

$l = 1$



Vektor  $\vec{L}$  může zaujímat jen 3 polohy v prostoru.



Vektor  $\vec{L}$  může zaujímat 5 poloh v prostoru.

atd.

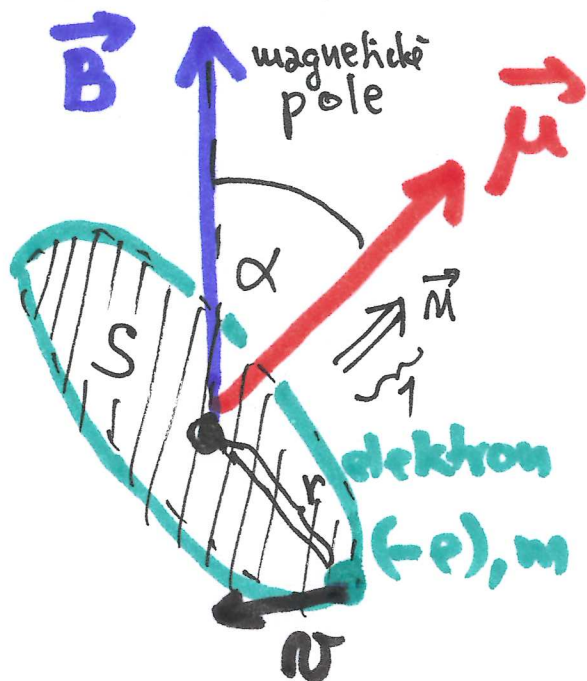
Z obrázků (12), (13), (14) vidíme, že moment hybnosti elektronu v atomu vodíku je kvantován nejen ve své velikosti, ale také ve své poloze v prostoru. Říkáme tomu **prostorově kvantování momentu hybnosti**.



(15)

# Chování elektronu v magnetickém poli

Elektron má elektrický náboj  $(-e)$ , a proto jeho pohyb v magnetickém poli vyvolává určitý magnetický moment  $\vec{\mu}$ :



$$\vec{\mu} = I S \vec{n}$$

↑  
elektrický proud  
vyvolaný pohybem  
náboje:

$$I = \frac{(-e)}{\left(\frac{2\pi r}{v}\right)}$$

$$\vec{\mu} = \frac{(-e)}{\left(\frac{2\pi r}{v}\right)} \cdot \pi r^2 \vec{n} = -\frac{e}{2} v r \vec{n} = -\frac{e}{2m} \underbrace{m v r \vec{n}}_{\text{moment hybnosti}}$$

$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$

(16)



Objekt s magnetickým momentem  $\vec{\mu}$   
 má v magnetickém poli  $\vec{B}$  energii

$$E_{\text{mag}} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}), \dots (17)$$

takže dosazením  $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}$  dostáváme:

$$E_{\text{mag}} = -\left(-\frac{e}{2m}\vec{L} \cdot \vec{B}\right) = \frac{e}{2m}(\vec{L} \cdot \vec{B}) =$$

$$= \frac{e}{2m} |\vec{L}| |\vec{B}| \cos\alpha = \frac{e}{2m} B |\vec{L}| \cos\alpha$$

$\underbrace{|\vec{B}|}_{\text{označuje } B}$ 
 $\underbrace{|\vec{L}| \cos\alpha}_{L_B}$   
 (průmět  $\vec{L}$  do směru  $\vec{B}$ )



$E_{\text{mag}} = \frac{e}{2m} B L_B$

! (18)

Průmět momentu hybnosti  $L_B$  je však kvantován podle vztahu (11), tj.

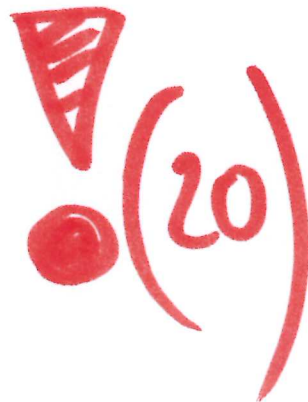
$L_B = \hbar M ; M = \underbrace{-l, \dots, +l}_{\text{...}}$

! (19)

Dosažením (19) do (18) dostáváme:

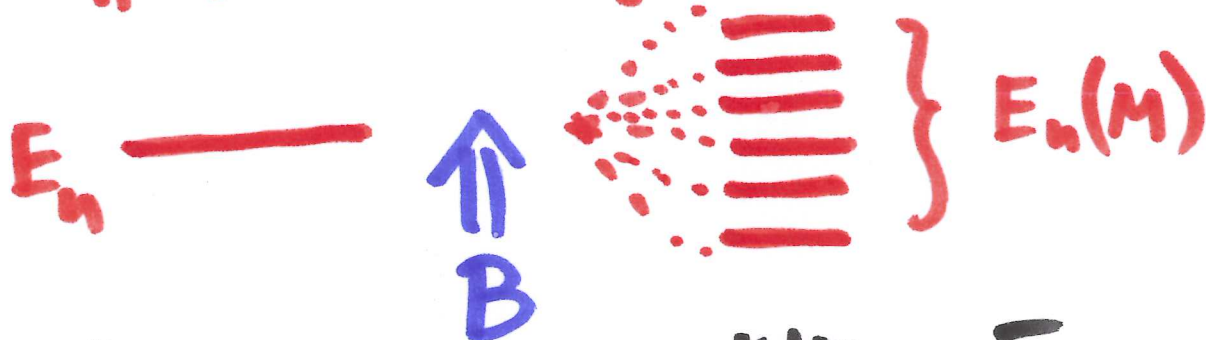
$$E_{\text{mag}}(M) = \frac{e\hbar B}{2m} \cdot M$$

$$M = \underbrace{-l, \dots, +l}_{2l+1}$$



Celková energie  $n$ -té energetické hladiny v magnetickém poli pak je:

$$E_n(M) = E_n + E_{\text{mag}}(M) = E_n + \frac{e\hbar B}{2m} M$$



**Zeemanovo rozštěpení**



# Objev a vlastnosti spinu elektronu

Uvažujme Zeemanovo rozštěpení pro základní energetickou hladinu, tj. pro  $n=1$ .

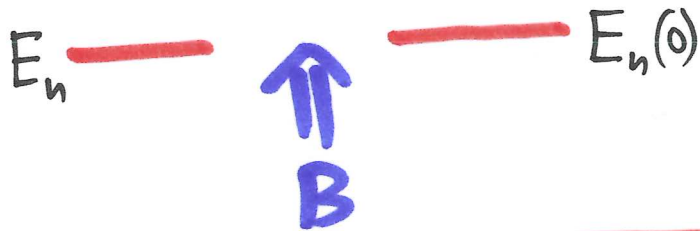
Pak  $l$  nabývá jediné možné hodnoty

$l=0$ , takže nutně platí také  $M=0$ .

Z formule (21) pak máme:

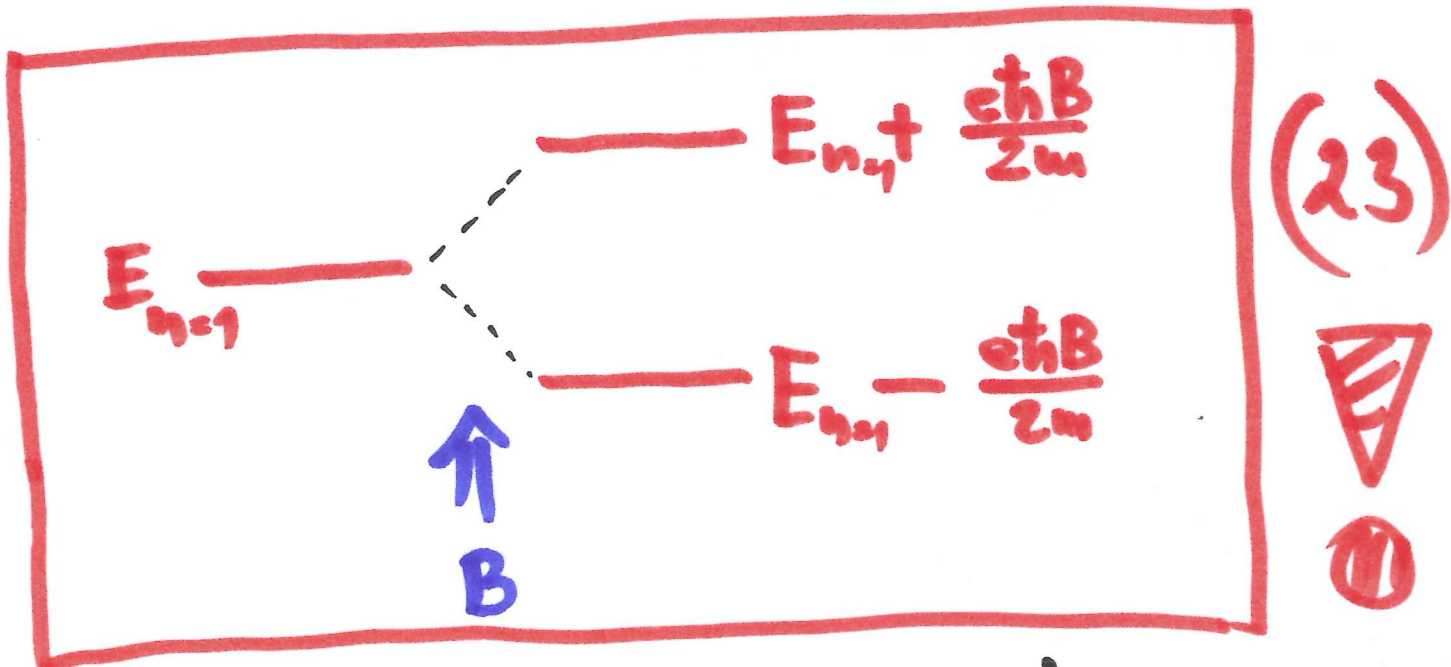
$$\underline{E_n(0)} = E_n + \frac{e\hbar B}{2m} \cdot 0 = \underline{E_n}$$

tj. energetická hladina se účinkem magnetického pole **nerozštěpí**:



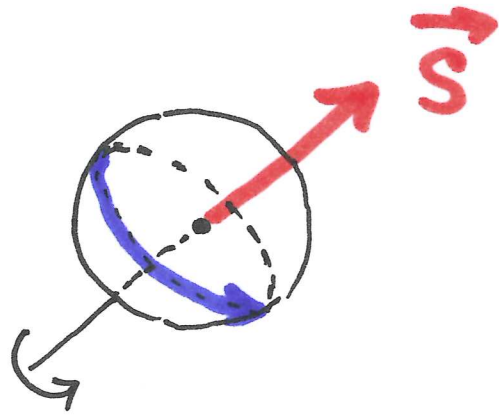
(22)

Experiment však říká něco jiného :



## Stern-Gerlachův experiment.

Tento výsledek říká, že elektron je ovlivňován magnetickým polem i tehdy, když má nulový moment hybnosti související s jeho pohybem v atomu. Znamená to, že elektron musí mít nějaký **vnitřní moment hybnosti**, nesouvisející s jeho pohybem v atomu. Tento vnitřní moment hybnosti se pro názornost začal nazývat **spin** na základě "klasické" představy elektronu jako rotujícího vřetena (spin = vřeteno (angl.)) :



**spin**  
(vnitřní moment  
hybnosti elektronu)

(24)



V analogii s kvantovými čísly  $\underline{L}$  a  $\underline{M}$ , určujícími  $|\underline{L}|$  a  $L_B$ , byla zavedena

**spinová kvantová čísla  $\underline{S}$  a  $\underline{m}$  :**

$$|\underline{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \dots \text{velikost spinu}$$

$$S_B = \hbar m \dots \text{průmět spinu do směru mag. pole}$$

$$m = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

$$2s + 1$$

(25)

Stern-Gerlachův experiment (23) říká,  
že energetická hladina  $E_{n,m}$  se v mag. poli  
rozštěpí přesně na **dvě nové hladiny**.  
Počet rozštěpených hladin podle (25) však  
musí být roven  **$2s+1$** . Platí tedy:

$$2s+1 = 2$$



$s = \frac{1}{2}$
$m = \begin{cases} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{cases}$

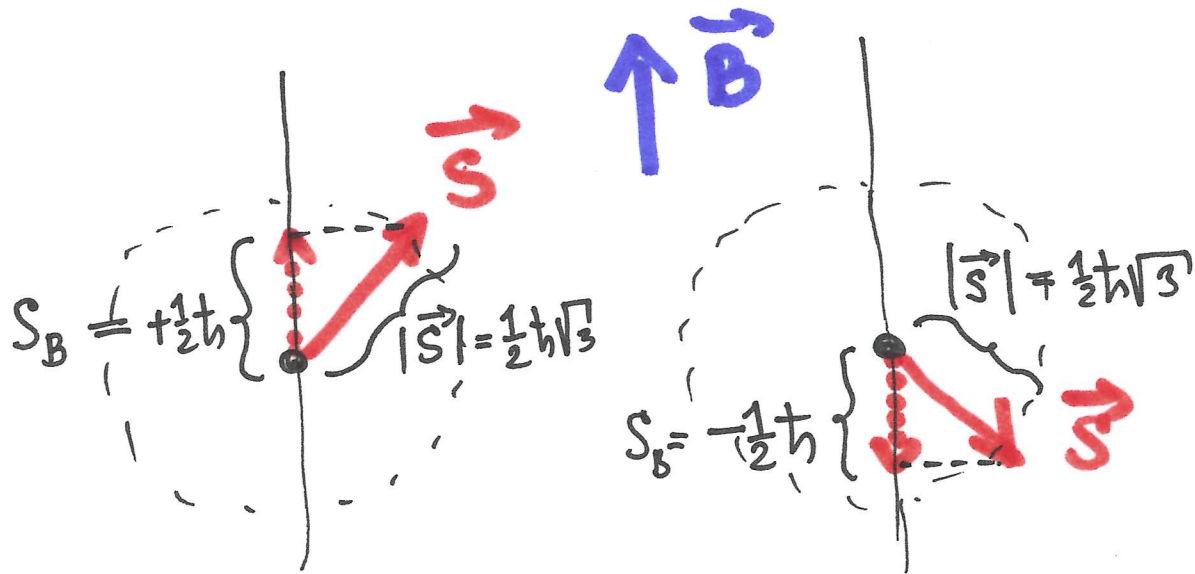


(26)

$ \vec{S}  = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{3}$ ; $S_z = \begin{cases} +\frac{1}{2}\hbar \\ -\frac{1}{2}\hbar \end{cases}$
---

Z výsledků (26) dostáváme

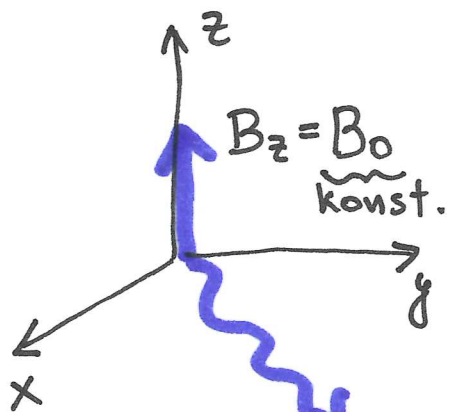
prostorové kvantování spinu :



dvě možné polohy v prostoru

(27)

Existence **dvou poloh** spinu v prostoru  
má užitečnou aplikaci v jevu zvaném  
**magnetická rezonance** :



$$B_x = B \cos \omega t$$

$$B_y = B \sin \omega t$$

(frekvence závislé  
magnetické pole  
v rovině  $xy$ )

$\uparrow +\frac{1}{2}\hbar$   
Spin elektronu

Frekvence závislé  
pole ( $B_x, B_y$ )  
dokáže **překlopit**  
spin elektronu  
do stavu

$\downarrow -\frac{1}{2}\hbar$

(28)

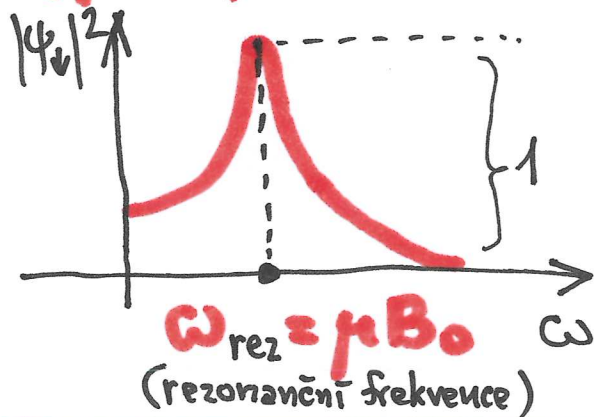
Řešením příslušné Schrödingerovy rovnice dostaneme pro pravděpodobnost tohoto překlopení:

$$|\psi_{\downarrow}|^2 = \frac{(\mu B)^2}{(\mu B)^2 + (\omega - \mu B_0)^2} \quad (29)$$

$\mu$  ... magnetický moment elektronu

Tato pravděpodobnost jako funkce frekvence  $\omega$  má

**typický rezonanční charakter:**



Při frekvenci vnějšího pole  $\omega = \mu B_0$  tedy dostáváme převrácení spinu s pravděpodobností rovnou jistotě.

(30)

Tato **metoda magnetické rezonance** má široké praktické uplatnění při vyhledávání nepravidelností materiálů, včetně organických, jako je např. rakovině bující v kostní dřevě apod.