Atom vodíku

Kvantová chemie

Lekce 3

Osnova

1. Klasická teorie atomu vodíku a její semikvantová rozšíření
2. Kvantová teorie atomu vodíku
3. Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku, energetické spektrum
4. Využitelnost řešení pro další (atomové) systémy

Klasická teorie atomu vodíku ...

Klasická Hamiltonova funkce

$$H\left(\vec{p}_\mathrm{p},\vec{p}_\mathrm{e},\vec{r}_\mathrm{p},\vec{r}_\mathrm{e}\right)=\frac{1}{2m_\mathrm{p}}\vec{p}_\mathrm{p}^{\,2}+\frac{1}{2m_\mathrm{e}}\vec{p}_\mathrm{e}^{\,2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left\|\vec{r}_\mathrm{p}-\vec{r}_\mathrm{e}\right\|}$$

- přechod do těžišťové soustavy

$$\vec{R}=\frac{m_\mathrm{p}\vec{r}_\mathrm{p}+m_\mathrm{e}\vec{r}_\mathrm{e}}{m_\mathrm{p}+m_\mathrm{e}},\quad \vec{r}=\vec{r}_\mathrm{e}-\vec{r}_\mathrm{p}\qquad \left[M=m_\mathrm{p}+m_\mathrm{e},\mu=\frac{m_\mathrm{p}m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{p}+m_\mathrm{e}}\right]$$

$$H\left(\vec{P},\vec{p},\vec{R},\vec{r}\right)=\frac{1}{2M}\vec{P}^2+\frac{1}{2\mu}\vec{p}^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

- redukovaná hmotnost

$$\mu=\frac{m_\mathrm{p}m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{p}+m_\mathrm{e}}=m_\mathrm{e}\frac{m_\mathrm{p}/m_\mathrm{e}}{1+m_\mathrm{p}/m_\mathrm{e}}\approx 0{,}9995m_\mathrm{e}\approx m_\mathrm{e}$$

[wiki]

Klasická teorie atomu vodíku ...

Řešený problém

- problém dvou těles s „gravitačním“ potenciálem
- analytické řešení, pohyb po kuželosečkách (v případě vázaných stavů po elipsách)

… a její semikvantová rozšíření

Principiální nedostatek klasické teorie

- elektron pohybující se po zakřivené dráze vyzařuje elektromagnetické záření (energii)
- musí se tedy zhroutit do atomového jádra

Bohrův model

- kruhové dráhy (kvantování momentu hybnosti / interferenční rušení de Broglieho vln)
- bez vyzařování

Sommerfeldův model

- eliptické dráhy

[wiki]

Kvantová teorie atomu vodíku

Hamiltonův operátor (*X*-reprezentace)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

Stacionární Schrödingerova rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

[wiki]

Kvantová teorie atomu vodíku

Přechod do sférických souřadnic

- $x = r\sin\theta\cos\phi,\ y = r\sin\theta\sin\phi,\ z = r\cos\theta$
- $\Delta = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial^2\phi}\right] = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\hat{L}^2$

Důležité důsledky

- $[\Delta, \hat{L}^2] = 0,\ [\Delta, \hat{L}_z] = 0$
- stejné komutační relace platí i pro Hamiltonův operátor: $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0,\ [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$
- energie, velikost momentu hybnosti a průmět momentu hybnosti na osu z elektronu v atomu vodíku (E, L^2, L_z) jsou kompatibilními pozorovatelnými (dynamickými proměnnými)

Řešení Schrödingerovy rovnice (v odrážkách)

Separace proměnných

- $\Psi_{klm}(r,\theta,\phi) = R_{klm}(r) Y_{lm}(\theta,\phi)$ $\qquad [l = 0,1,2,\dots,\ m = -l, -l+1, \dots, l-1, l]$
- $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} R_{kl\cancel{m}}(r)\right] + \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right] R_{kl\cancel{m}}(r) = E_{kl\cancel{m}} R_{kl\cancel{m}}(r)$

Řešený problém

- $R''_{kl} + \frac{2}{r} R'_{kl} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E_{kl} - \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]\right\} R_{kl}(r) = 0$
- $\int_0^{+\infty} r^2\, R_{kl}^2(r)\mathrm{d}r < +\infty$

Řešení Schrödingerovy rovnice (v odrážkách)

Poznámky

- po substituci $R_{kl}(r) = \chi_{kl}(r)/r$ máme
  - $\chi''_{kl}(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E_{kl} - \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]\right\}\chi_{kl}(r) = 0$, neboli $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi''_{kl} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]\chi_{kl} = E_{kl}\chi_{kl}$
  - $\int_0^{+\infty} \chi_{kl}^2(r)\mathrm{d}r < +\infty$
- efektivní potenciál
  - $V_{\mathrm{ef}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$
  - interpretace rovnice pro χ_{kl}: $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi''_{kl} + V_{\mathrm{ef}}\chi_{kl} = E_{kl}\chi_{kl}$

Řešení Schrödingerovy rovnice (v odrážkách)

Řešení (radiální rovnice)

- $E_{nl} = -\frac{\mu\gamma^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$, kde
  - $\gamma = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$
  - $n = 1,2,3, \ldots$ $(n = n_r + l + 1, n_r \geq 0)$
- $R_{nl} \sim \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) e^{-\frac{r}{na_0}}$, kde
  - $a_0 = \frac{\hbar^2}{\gamma\mu} \approx 0{,}53 \times 10^{-10}$ m (Bohrův poloměr)
  - $l = 0, 1, \ldots, n-1$
  - L_{n-l-1}^{2l+1} je zobecněný Laguerrův polynom, $L_r^s(x) = \frac{1}{r!} e^x x^{-s} \frac{\mathrm{d}^r}{\mathrm{d}x^r}\left(e^{-x} x^{r+s}\right)$

[wiki]

Shrnutí

Vlastní vlnové funkce

- $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \sim \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) e^{-\frac{r}{na_0}} P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$

Energetické spektrum

- $E_n = -\frac{I_p}{n^2}, \quad I_p = \frac{\mu\gamma^2}{2\hbar^2} \approx 13{,}6\ \mathrm{eV}$
- degenerované, pro zadané *n* celkem $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$ různých (orbitálních) stavů (×2 – spinové stavy – viz Mendělejevova tabulka prvků)
- notace nl, $n = 1, 2, 3, \ldots$ a $l = \mathrm{s}, \mathrm{p}, \mathrm{d}, \ldots$ (1s, 2s, 2p, ...)

Využitelnost řešení pro další systémy

Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku je možno přímočaře využít pro

- atomové ionty s jediným elektronem v atomovém obalu (He^{+}, Li^{2+}, ...)
  - $E_n = -\frac{\mu\gamma_Z^2}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$, kde $\gamma_Z = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$
  - $R_{nl} \sim \left(\frac{2r}{na_{0Z}}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_{0Z}}\right) e^{-\frac{r}{na_{0Z}}}$, kde $a_{0Z} = \frac{\hbar^2}{\gamma_Z\,\mu} \approx \frac{0{,}53\times10^{-10}}{Z}$ m (poloměr základní Bohrovy orbity pro konkrétní iont)
- izotopy vodíku
- další dvojčásticové systémy interagující prostřednictvím Coulombova potenciálu (elektron-pozitronový pár, mionový atom)

Konec lekce 3.