

Kvantová mechanika atomů

s.1
tg1

Bohr: $E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_h}{2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$

Schrödinger: $\hat{H}\psi = E\psi$, $\psi = \psi(\vec{r})$, $\vec{r} = (x, y, z)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r), \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

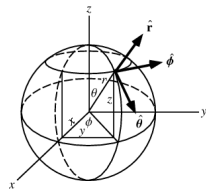
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Sférické souřadnice:

$$x = r \cos \phi \sin \theta$$

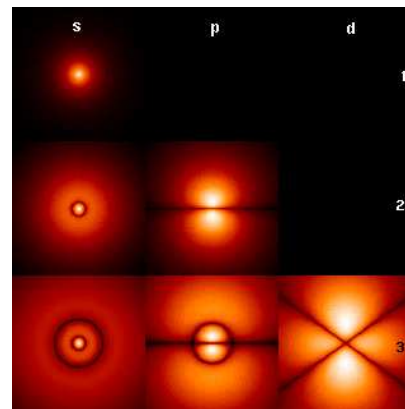
$$y = r \sin \phi \sin \theta$$

$$z = r \cos \theta$$



Orbitály

s.5
tg1



Laplaceův operátor a řešení pro H

s.2
tg1

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

Interpretace: gradient toku – viz rovnice pro vedení tepla

Ve sférických souřadnicích:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Důsledek (separace proměnných):

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Řešení: E_n to samé co Bohr ($n = 1, 2, \dots$)

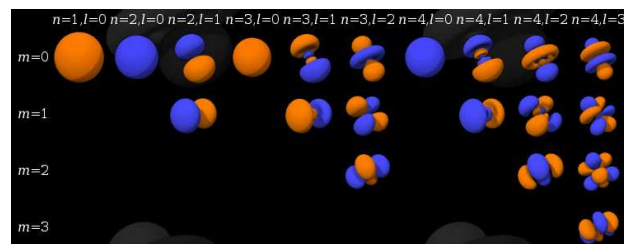
Vlastní funkce: $\psi = \psi_{n,l,m}$, $l = 0, 1, \dots, n-1$, $m = -l, \dots, l$

Příklad: $\psi_{1,0,0} = u_{1s} = \text{const} \exp(-r/a_0)$, $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 0.52918 \text{ Å}$

Grafické znázornění orbitalů: <http://www.falstad.com/qmatom/>

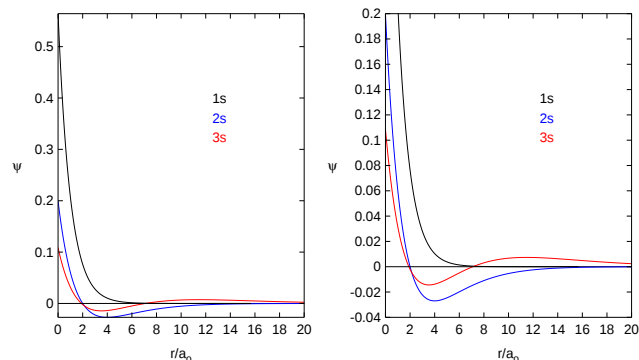
Orbitály

s.6
tg1



s-orbitály – $\psi(r)$

s.3
tg1



Atom hélia

s.7
tg1

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Hledáme základní stav; $\hat{H}_i$ jsou s $Z = 2$

● Aproximace 0:

- zanedbáme $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
- zanedbáme korelace $\psi = u_{1s}(1)u_{1s}(2)$

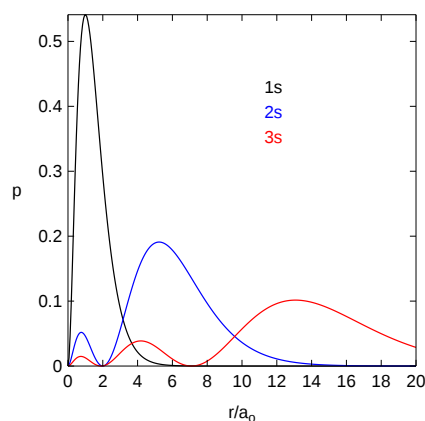
$$u_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

$\Rightarrow$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 2Z^2 E_{1s, \text{vodík}} = -4E_h$$

s-orbitály – $\text{prob}(r)$

s.4
tg1



Atom hélia

s.8
tg1

● Aproximace 1:

nezanedbáme $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Rightarrow$

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75E_h$$

● Aproximace 2 (variační metoda; Hartree):

Z' = odstíněný efektivní náboj

$$u'_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Z'r/a_0)$$

$$E = \min_{Z'} \left\{ Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \right\}$$

$$\Rightarrow Z' = \frac{27}{16}, \quad E = -2.84765625E_h$$

Aproximace 0–2 = orbitální (zanedbávají korelace)

● Přesně: $E = -2.906E_h$

Nerozlišitelnost částic

s.9
tg1

$$|\psi(2,1)|^2 = |\psi(1,2)|^2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi(2,1) = +\psi(1,2) & \text{bosony (celočíslný spin)} \\ \psi(2,1) = -\psi(1,2) & \text{fermiony (poločíslný spin)} \end{cases}$$

Experiment: elektrony jsou fermiony, $s = \frac{1}{2}$

Interpretace: částice se spinem s se nezmění po rotaci o $360^\circ/s$,

Pauliho vylučovací princip:

Vlnová funkce elektronů je antisymetrická vůči záměně částic

To ovšem $\psi = u_{1s}(1)u_{1s}(2)$ není...

Hartree-Fock

s.13
tg1

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

kde ϕ_i , $i = 1, \dots, n/2$ řeší rovnici

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i)$$

kde $V_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ je efektivní sférický symetrický potenciál zprůměrovaný přes všechny elektrony + potenciál jádra

- hledáme self-konzistentní řešení
- $\Rightarrow n, l, m, m_s$ jsou „dobrá kvantová čísla“
- Pauliho vylučovací princip: elektrony mají alespoň 1 číslo různé
- Koopmans: ε_i jsou ionizační energie; cf. HOMO, LUMO

Spin elektronu

s.10
tg1

Vlastní funkce operátoru spinu $\hat{S}_z$: $\hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$

$$||\alpha|| = ||\beta|| = 1, \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

Základní stav vodíku: $\psi = u_{1s}(\vec{r})\alpha = 1s(1)\alpha(1)$ (nebo $1s(1)\beta(1)$)

Základní stav hélia:

$\psi_1 = 1s(1)\alpha(1), \psi_2 = 1s(2)\beta(2)$: $\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)$ nevyhovuje!

Slaterův determinant:

$$\psi(1,2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Pro základní stav hélia:

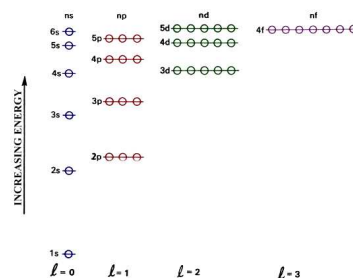
$$\psi(1,2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

$\Rightarrow$ základní stav jsme počítali dobře (zde Hartree = Hartree-Fock)

- Je to singletní stav

Výstavbový princip

s.14
tg1



Pauliho princip

Hundovo pravidlo: $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

Stínění – vnitřní elektrony stíní efektivněji

Hélium – excitované stavy 1s+2s

s.11
tg1

Singletní stav $\uparrow\downarrow$ (nenormalizovaný):

$$[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Tripletní stavy $\uparrow\uparrow$ ($l = 1$)

$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2) \quad (m = -1)$$

$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (m = 0)$$

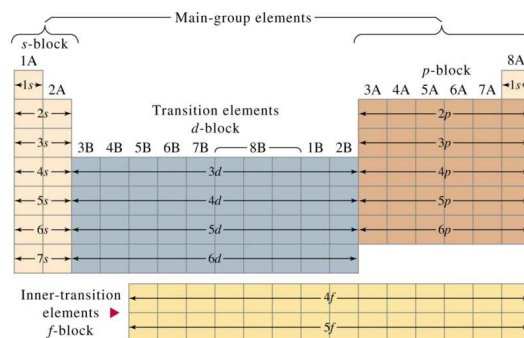
$$[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (m = 1)$$

Hundovo pravidlo: $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

Důvod: $\psi(\uparrow\uparrow)$ má antisymetrickou r část $\Rightarrow$ vlnová funkce ≈ 0 pro $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ (při stejném $|\psi|$) $\Rightarrow$ menší repulze elektronů

Periodická tabulka

s.15
tg1



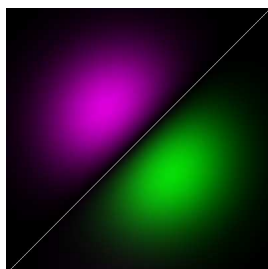
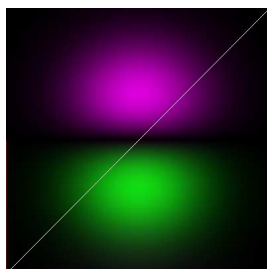
Ilustrace Hundova pravidla

s.12
tg1

$$\psi_1 = \exp(-x^2), \psi_2 = x \exp(-x^2)$$

$$\psi_1(x)\psi_2(y)$$

$$2^{-1/2}[\psi_1(x)\psi_2(y) - \psi_1(y)\psi_2(x)]$$



Periodicita

s.16
tg1

- Ionizační potenciál (první): $X \rightarrow X^+ + e^-$

- Elektronová afinita: $X + e^- \rightarrow X^-$

- Mullikenova elektro-negativita:

$$\chi = \frac{EA + IP}{2} \quad (\text{v eV})$$

- van der Waalsovy poloměry def. jako 98% elektronové hustoty

