Kvantová mechanika atomů

Bohr: $E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_\mathrm{e}}{\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{E_\mathrm{h}}{2}\frac{1}{n^2} = -\frac{13.6\,\mathrm{eV}}{n^2}$

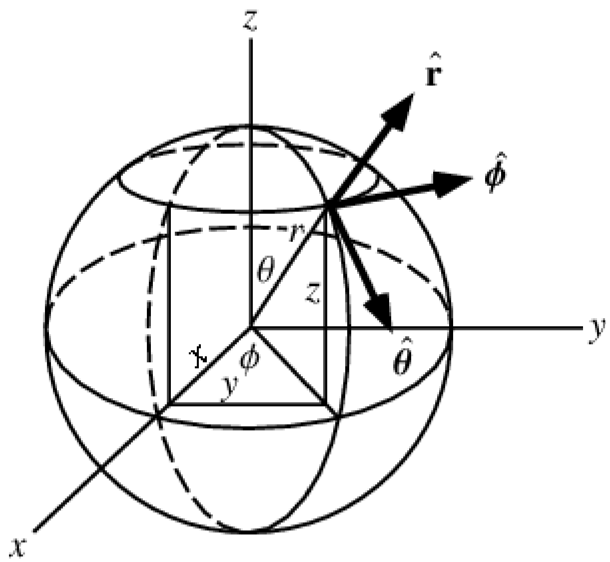
Schrödinger: $\hat{H}\psi = E\psi$, $\psi = \psi(\vec{r})$, $\vec{r} = (x,y,z)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_\mathrm{e}} + V(r), \qquad \hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}}$$

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

Sférické souřadnice:

$$\begin{aligned} x &= r\cos\phi\sin\theta \\ y &= r\sin\phi\sin\theta \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}$$



Laplaceův operátor a řešení pro H

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

Interpretace: gradient toku – viz rovnice pro vedení tepla

Ve sférických souřadnicích:

moment hybnosti

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

Důsledek (separace proměnných):

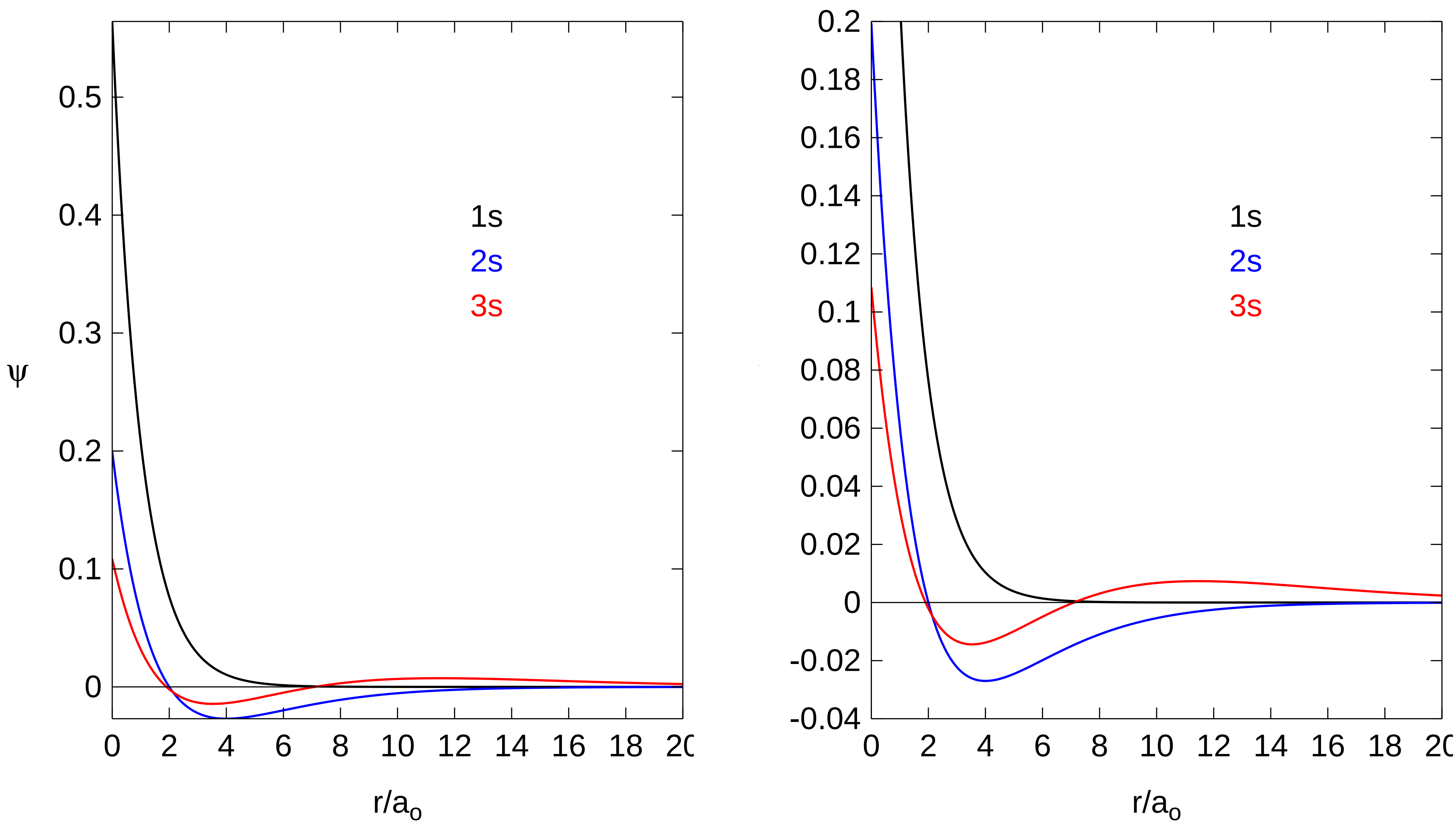
$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Řešení: E_n to samé co Bohr ($n = 1,2,\ldots$)
Vlastní funkce: $\psi = \psi_{n,l,m}$, $l = 0,1,\ldots,n-1$, $m = -l,\ldots,l$

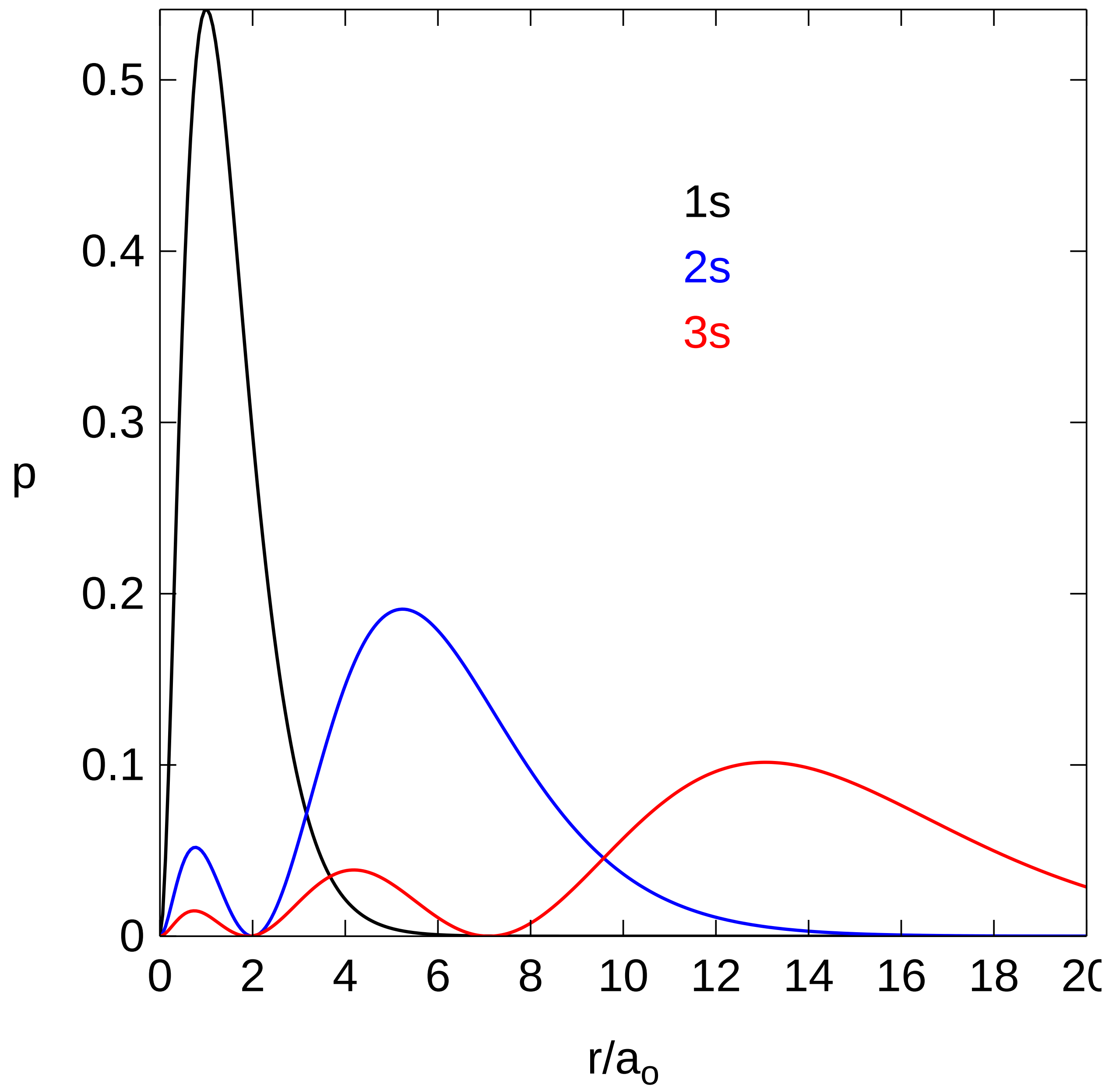
Příklad: $\psi_{1,0,0} = u_{1s} = \text{const}\exp(-r/a_0)$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e}\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = 0.52918\,\text{Å}$

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

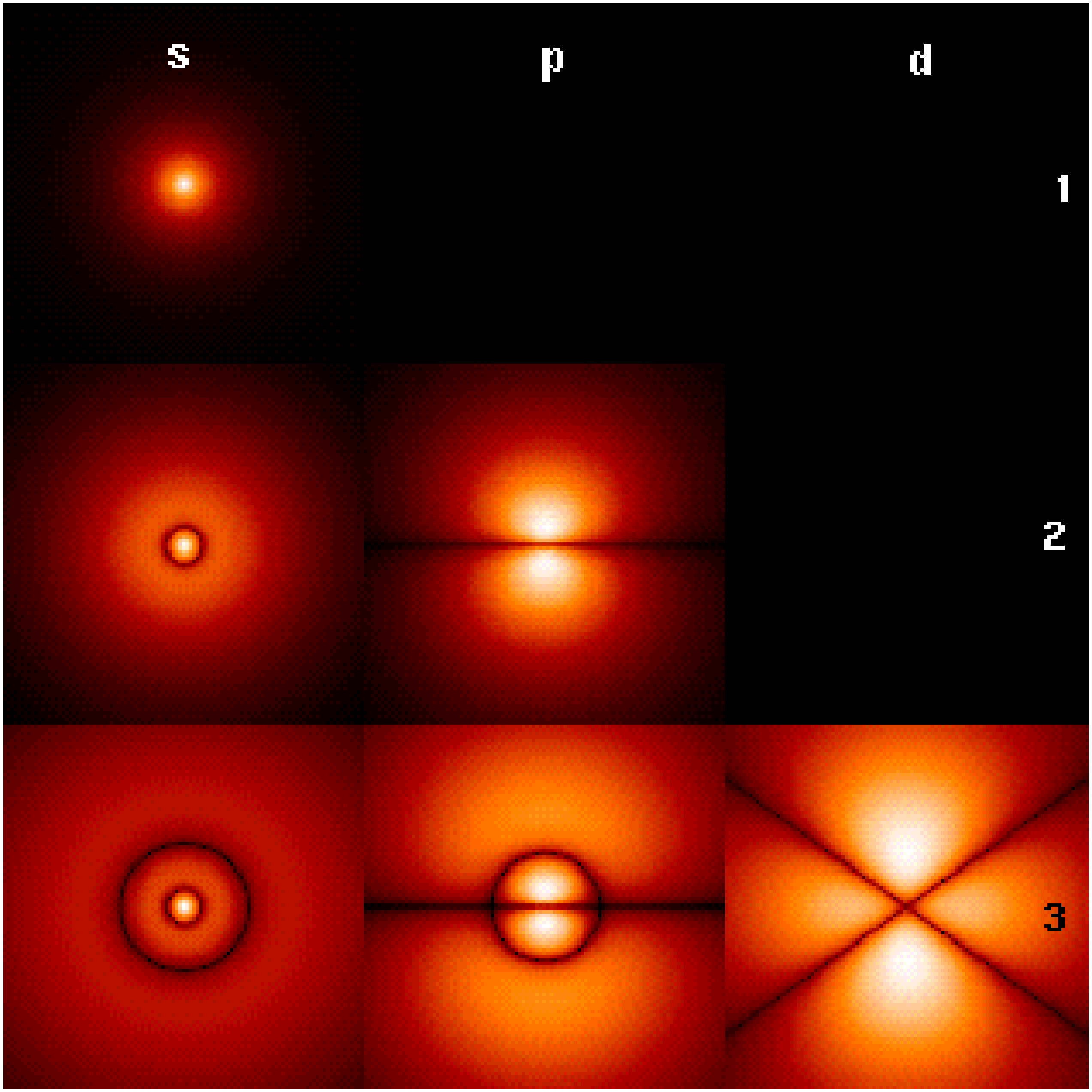
s-orbitaly – $\psi(r)$



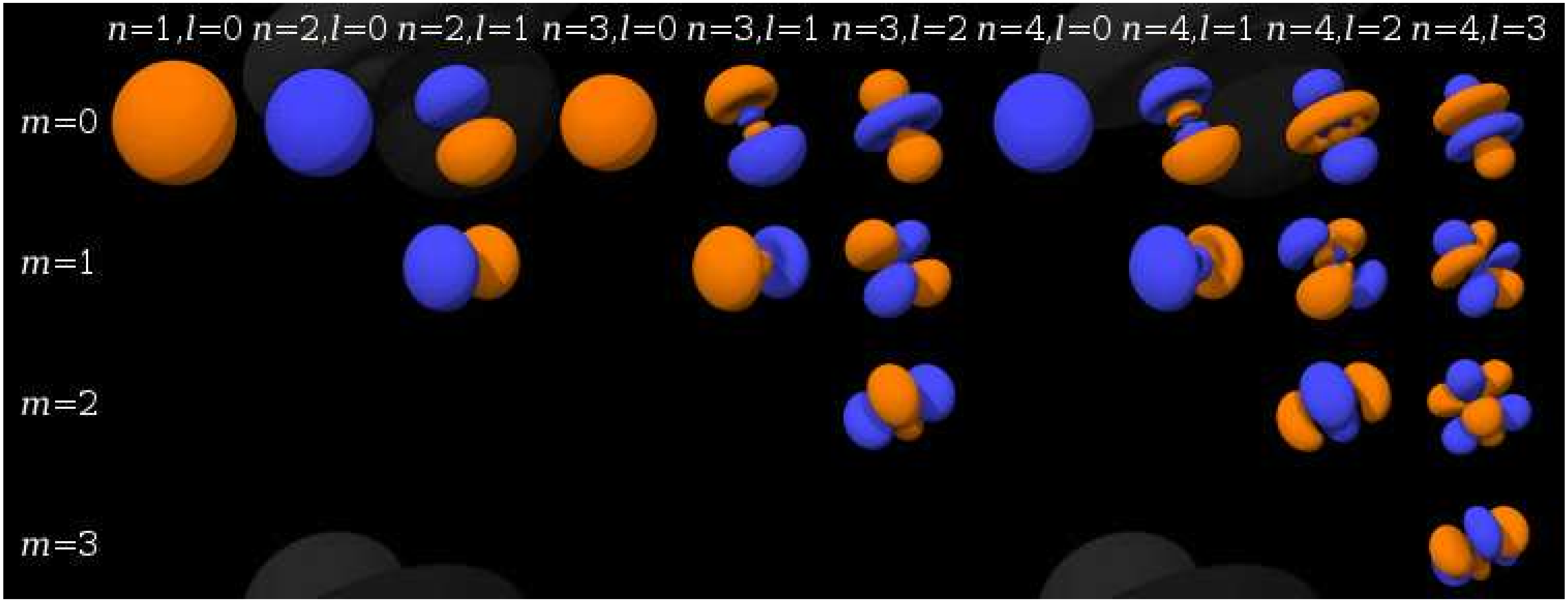
s-orbitaly − prob(r)



Orbitaly



Orbitaly



Atom hélia

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$$

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

- Aproximace 0:
  – zanedbáme $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$
  – zanedbáme korelace $\psi = u_{1s}(1)u_{1s}(2)$

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

$\Rightarrow$

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

Atom helia

- Aproximace 1:
  nezanedbáme $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$ $\Rightarrow$

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -2.75E_{\mathrm{h}}$$

- Aproximace 2 (variační metoda; Hartree):
  Z' = odstíněný efektivní náboj

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

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

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

Aproximace 0–2 = orbitální (zanedbávají korelace)

- Přesně: $E = -2.906E_{\mathrm{h}}$

Nerozlišitelnost částic

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

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

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

Interpretace: částice se spinem s se nezmění po rotaci o 360°$/s$,

Pauliho vylučovací princip:

> Vlnová funkce elektronů je antisymetrická vůči záměně částic

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

Spin elektronu

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

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

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

Hélium – excitované stavy 1s+2s

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

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

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

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

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

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

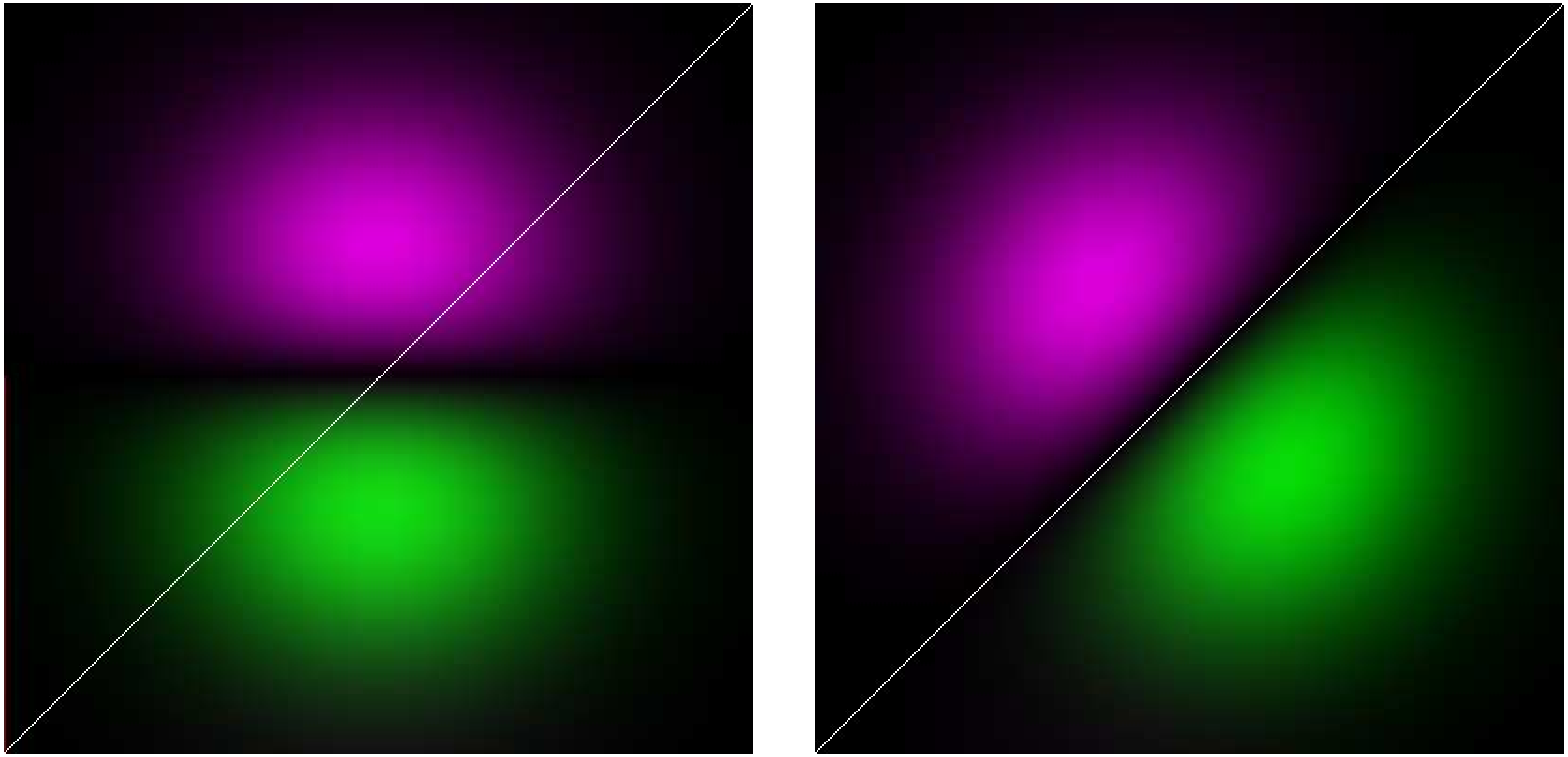
Hundovo pravidlo: $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

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

Ilustrace Hundova pravidla

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

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



Hartree–Fock

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

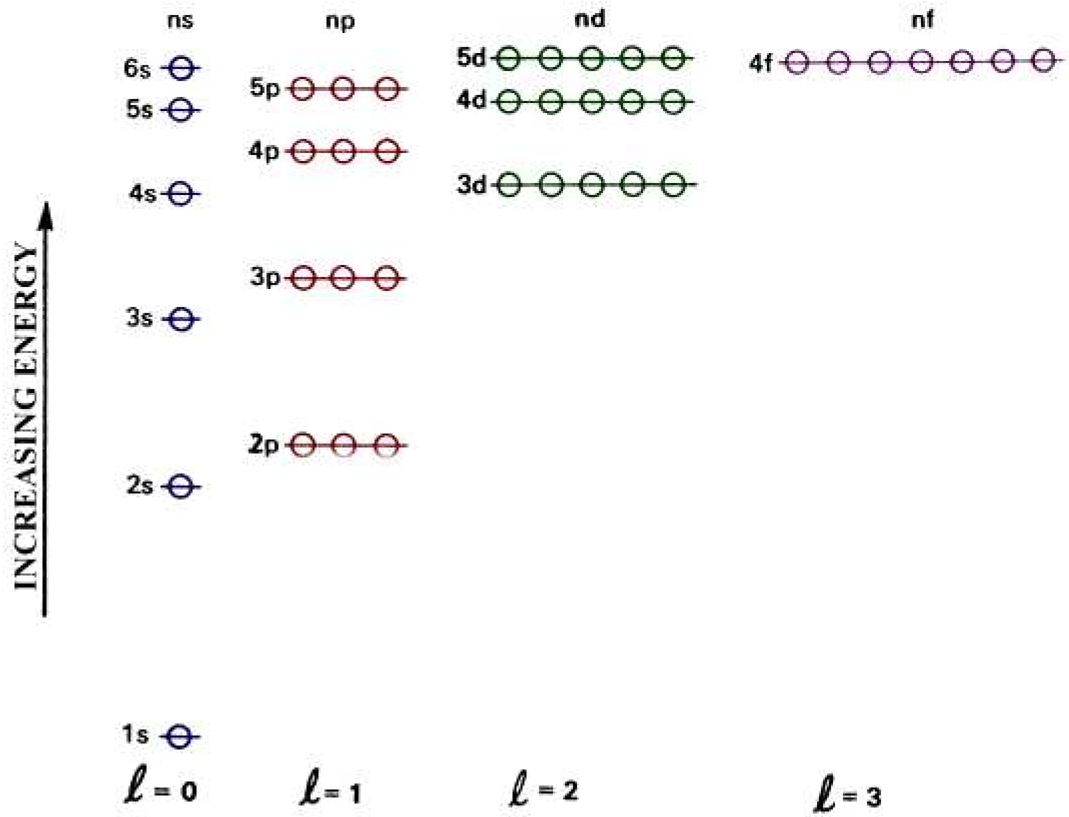
kde ϕ_i, $i = 1,\ldots,n/2$ řeší rovnici

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\vec{\nabla}_i + V_i^{\mathrm{eff}}(\vec{r}_i)\right)\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_i)$$

kde $V_i^{\mathrm{eff}}(\vec{r}_i)$ je efektivní sféricky 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

Výstavbový princip

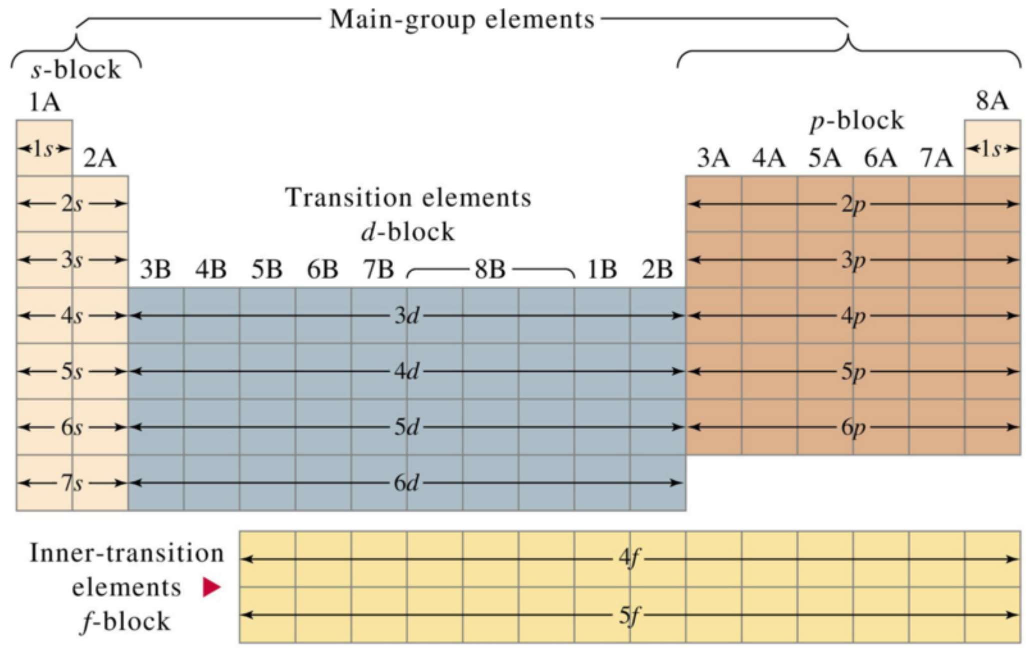


Pauliho princip

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

Stínění – vnitřní elektrony stíní efektivněji

Periodická tabulka



Periodicita

- Ionizační potenciál (první): $X \to X^+ + e^-$
- Elektronová afinita: $X + e^- \to X^-$
- Mullikenova elektronegativita:

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

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