

## IX. ČÁSTICE VE SFÉRICKY SYMETRICKÉM POLI

V této kapitole si blíže všimneme kvantověmechanických stavů částice nacházející se v centrálně (sféricky) symetrickém poli, tj. v poli, v němž potenciální energie částice  $V(r)$  závisí pouze na její vzdálenosti  $r$  od zvoleného počátku. Tato úloha velice úzce souvisí s problémem momentu hybnosti, který jsme řešili v předchozí kapitole. Skutečnost, že  $V(r)$  je invariantní (nemění se) vzhledem k libovolné rotaci soustavy kolem počátku, vede totiž k tomu, že hamiltonián částice komutuje se všemi složkami operátoru  $\hat{L}$ . To ale znamená, že operátory  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  musí mít společný soubor vlastních funkcí a tudíž úhlová část vlastních funkcí  $\mathcal{H}$  bude rovna již známým sférickým funkcím  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Zbývá proto určit závislost vlastních funkcí  $\mathcal{H}$  na proměnné  $r$ .

### 1. Obecné charakteristiky řešení

#### 1.1) Zopakování poznatků z klasické mechaniky

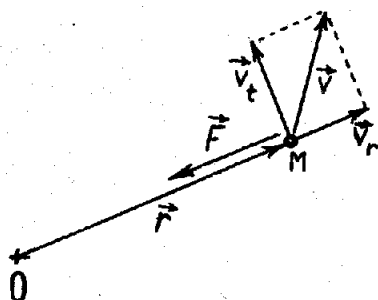
Síla působící na částici v bodě  $M$  ( $\vec{OM} = \vec{r}$ ) potenciálního pole  $V(\vec{r})$  je dána vztahem (gradient potenciálu viz dod.E)

$$\vec{F} = - \nabla V(\vec{r})$$

V našem případě ( $V=V(r)$ )

$$\vec{F} = - \nabla V(r) = - \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (1)$$

takže síla  $\vec{F}$  vždy míří do počátku  $O$  (obr.28).



Obr.28

Částice v potenciálovém poli sféricky symetrickém vzhledem k počátku  $O$ .  $\vec{v}_t$  je tangenciální a  $\vec{v}_r$  radiální složka rychlosti částice  $\vec{v}$ .

Moment hybnosti částice  $\vec{L}$  vzhledem k bodu  $O$  je  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ; v VIII.1 jsme si již ukázali, že v centrálním poli je  $d\vec{L}/dt=0$  a pohyb částice se proto děje v rovině kolmé k  $\vec{L}$ .

Rozložme nyní rychlost částice  $\vec{v}$  na složku tangenciální  $\vec{v}_t$  a radiální  $\vec{v}_r$  (obr.28). Velikost  $\vec{v}_r$  je

$$v_r = \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

Velikost tangenciální složky  $v_t$  je možné vyjádřit takto:

$$r |\vec{v}_t| = |\vec{r} \times \vec{v}| \quad (3)$$

S přihlédnutím k (3) je možné velikost  $\vec{L}$  psát ( $\mu$  je hmotnost částice)

$$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \mu \vec{v}| = \mu \vec{r} |\vec{v}_t| \quad (4)$$

Celková energie částice je

$$E = \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2 + V(r) = \frac{1}{2} \mu \vec{v}_r^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}_t^2 + V(r) \quad (5)$$

Využijeme-li (4), můžeme ji zapsat takto

$$E = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (6)$$

takže klasický hamiltonián soustavy je

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (7)$$

kde

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt} \quad (8)$$

Je hybnost sdružená s  $r$  a  $L^2$  se musí vyjádřit v proměnných  $r, \theta, \varphi$  a s nimi sdružených hybnostech  $p_r, p_\theta, p_\varphi$ . Ukáže se, že (viz např. [8]; zde odvození neprovádíme, protože vyjádření operátoru  $L^2$  ve sférických souřadnicích jsme již získali v (VIII.7))

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \quad (9)$$

V hamiltoniánu (7) je kinetická energie vyjádřena součtem dvou členů: radiální kinetické energie a kinetické energie spojené s rotací kolem  $O$ . Využijeme-li toho, že v centrálním poli je  $\vec{L}$  integrálem pohybu ( $d\vec{L}/dt=0$  takže  $\vec{L}=\text{konst}$ ), je v (7)  $L^2$  pouze parametrem a  $H$  pak závisí pouze na proměnné  $r$ . Dostáváme se tím k jednorozměrné úloze (s  $r$  měnícím se od  $0$  do  $+\infty$ ) o pohybu částice s hmotností  $\mu$  v "efektivním potenciálovém poli"

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (10)$$

## 1.2) Kvantověmechanická formulace

Stacionární Schrödingerova rovnice pro naši úlohu je

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (11)$$

Vyjádříme-li Laplaceův operátor  $\nabla^2$  ve sférických souřadnicích, dostaneme (viz např. [13])

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (12)$$

S  $\mathcal{L}^2$  ve sférických souřadnicích podle (VIII.7) je kvantověmechanický hamiltonián roven

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathcal{L}^2 + V(r) \quad (13)$$

Úhlová závislost (určovaná  $\theta, \varphi$ ) tohoto hamiltoniánu je zcela obsažena v operátoru  $\mathcal{L}^2$ . Zavedeme-li vhodně operátor  $\hat{p}_r$ , je přechod od (7) k (13) zřejmý.

Ukážeme nyní, jak postupovat při řešení Schrödingerovy rovnice

$$\left[ - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathcal{L}^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14)$$

Protože operátor  $\mathcal{L}^2$  působí pouze na úhlové proměnné  $\theta, \varphi$ , musí komutovat s každým operátorem, který působí pouze na proměnnou  $r$  (totéž platí o operátorech  $\mathcal{L}_x, \mathcal{L}_y, \mathcal{L}_z$  - viz (VIII.6)). Protože samozřejmě komutuje sám se sebou, je z (13) vidět, že

$$[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] = 0 \quad (15a)$$

$$[\mathcal{H}, \mathcal{L}_z] = 0 \quad (15b)$$

Jelikož operátory  $\mathcal{H}, \mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$  vzájemně komutují, musí mít společný systém vlastních funkcí, které budou společným řešením rovnic

$$\mathcal{H} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16a)$$

$$\mathcal{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16b)$$

$$\mathcal{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16c)$$

Při psaní (16b), (16c) jsme využili toho, že vlastní hodnoty  $\mathcal{L}^2$  a  $\mathcal{L}_z$  již známe (srov. (VIII.8), (VIII.11) a (VIII.20)). Protože již známe i obecný tvar společných vlastních funkcí  $\mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$  (jsou to sférické funkce  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ), musí být společné řešení rovnic (16) pro pevné  $l$  a  $m$  součinem funkce závislé jen na  $r$  a sférické funkce  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , tj.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (17)$$

Ať je  $R(r)$  jakékoliv,  $\psi(r, \theta, \varphi)$  bude řešením (16b), (16c), neboť  $\mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$  nepůsobí na  $r$ . Zbývá tedy jen určit radiální funkci  $R(r)$  tak, aby  $\psi(r, \theta, \varphi)$  byla i vlastní funkcí hamiltoniánu  $\mathcal{H}$  (tj. řešením (16a)). Rovnici pro  $R(r)$  získáme takto: do (16a) dosadíme  $\mathcal{H}$  z (13) a funkci  $\psi$  ve tvaru (20); protože  $\psi$  je vlastní funkcí  $\mathcal{L}^2$ , nahradíme  $\mathcal{L}^2 \psi$  pravou stranou z (16b) a rovnicí dělíme  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Pro radiální funkci  $R(r)$  tak obdržíme rovnici

$$\left[ - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r) \quad (18)$$

Ze zápisu rovnice (18) je zřejmé, že jde o rovnici pro vlastní funkce (  $R(r)$  ) a vlastní hodnoty (  $E$  ) operátoru v hranatých závorkách; rozlišovat je budeme indexem (kvantovým číslem)  $k$ . Protože ale sám operátor obsahuje kvantové číslo  $l$  coby parametr, bude na  $l$  záviset i  $R(r)$  a  $E$ , takže bude nutné psát  $R_{kl}(r)$  a  $E_{kl}$  a

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{kl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) .$$

K diskusi a řešení rovnice (18) je výhodné provést ještě substituci

$$R_{kl}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r} , \quad (19)$$

která po dosazení do (18) a úpravě dá rovnici pro funkce  $u_{kl}(r)$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (20)$$

Všimněte si, že jsme získali rovnici zcela analogickou těm, které jsme měli pro jednorozměrné úlohy v kap.III s tím, že (20) by odpovídala stavům částice s hmotností  $\mu$  v poli s potenciálem (srov.klasický výsledek (10))

$$V_{ef} = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (21)$$

Nesmíme ovšem zapomenout, že, na rozdíl od úloh v kap.III, je v (20) proměnná  $r$  pouze z intervalu  $0 \leq r < +\infty$ .

Nebudeme zde provádět rozbor podmínek pro fyzikálně přijatelná řešení rovnice (20) s obecným potenciálem  $V(r)$  (viz např. [3]). Pouze si uvědomme, že singulárním bodem, v jehož okolí bude třeba řešení především vyšetřit, je  $r=0$ . Protože normalizační podmínka pro funkce  $u_{kl}(r)$  je<sup>1)</sup>

$$\int_0^\infty u_{kl}^*(r) u_{kl}(r) dr = 1 , \quad (22a)$$

bude muset funkce  $u_{kl}(r)$  klesat, pro  $r \rightarrow 0$ , k nule alespoň tak rychle jako  $r^{-1}$ , má-li integrál v (22a) konvergovat.

<sup>1)</sup> Potřebujeme nakonec normalizaci (17), tj. splnění

$$\int \psi_{klm}^* \psi_{klm} d\tau = 1 .$$

Sférické funkce jsou však již normalizovány podle (VIII.33), takže zbývá aby platilo (  $d\tau$  je dáno (VIII.5))

$$\int_0^\infty R_{kl}^*(r) R_{kl}(r) r^2 dr = 1 , \quad (22b)$$

což s (19) dá (22a) (viz ještě dále (48)).

Z druhé strany, pro  $r \rightarrow \infty$ , přejde (20) v rovnici

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{kl}}{dr^2} = [V(r) - E_{kl}] u_{kl}(r) \quad (23)$$

a mají-li existovat vázané stavy, musí být pro rostoucí  $r$  rozdíl  $(V(r) - E_{kl}) > 0$ . Funkce  $u_{kl}(r)$  bude tedy pro  $r \rightarrow \infty$  exponenciálně růst nebo klesat, přičemž rostoucí řešení je opět třeba odmítnout jako fyzikálně nepřijatelné.

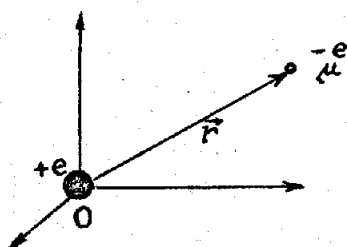
## 2. Atom vodíku

### 2.1) Řešení rovnice pro radiální část vlnové funkce

Nejjednodušší atomový systém - atom vodíku - je tvořen elektrostaticky vázanou dvojicí proton-elektron. Z odst.VIII.5.1.2 již víme, že problém dvou částic lze vždy rozdělit na dvě nezávislé úlohy: pohyb těžiště soustavy a pohyb fiktivní částice s redukovanou hmotností  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$  vzhledem k počátku, který je v těžišti soustavy. V našem případě je hmotnost protonu  $m_p$  mnohem větší než hmotnost elektronu  $m_e$ . Potom ale

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left( 1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (23)$$

kde korekční člen  $m_e/m_p \approx 1/1800$ , takže těžiště soustavy je prakticky v témže místě kde proton a zmíněná fiktivní částice může být s velmi dobrou přesností ztotožněna s elektronem. To je také důvod, proč v dalším budeme (mírně nepřesně) mluvit o částici s hmotností  $\mu$  jako o elektronu a proton budeme považovat za pevný v počátku souřadnic (obr.29).



Obr.29

K řešení atomu vodíku. Proton s hmotností  $m_p$  a nábojem  $+e$  považujeme za pevný v počátku a fiktivní částici s hmotností  $\mu \approx m_e$  a nábojem  $-e$  v dobrém přiblížení ztotožníme s elektronem.

Potenciální energie vzájemného elektrostatického působení v soustavě

$$V(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \quad (24)$$

má sférickou symetrii, takže jde o konkrétní případ systémů uvažovaných v předchozím odstavci. Stačí se proto omezit jen na řešení rovnice (18), resp.(20), pro radiální část vlnové funkce.

S potenciální energií (24) dostaneme pro  $u_{kl}(r)$  rovnici

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1(1+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (25)$$

s okrajovou podmínkou

$$u_{kl}(0) = 0 \quad (26)$$

Další postup řešení je v hlavních rysech shodný s postupem, který jsme uplatnili u harmonického oscilátoru a stručněji zopakovali v předchozí kapitole při řešení úlohy o momentu hybnosti; zde ho proto uvedeme jen heslovitě.

Je výhodné přepsat (25) tak, aby délka byla měřena v jednotkách

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (27a)$$

a energie v jednotkách

$$E_I = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (27b)$$

Tyto veličiny jsme získali v kap. I (vztahy (I.18), (I.19)) při řešení Bohrova modelu atomu vodíku;  $a_0$  je poloměr 1. Bohrovy orbity a  $E_I = -E_1$  je ionizační energie pro elektron v základním stavu atomu H.

Zavedeme tedy bezrozměrné veličiny

$$\rho = r / a_0 \quad (27c)$$

$$\lambda_{kl} = \sqrt{-E_{kl}/E_I} \quad (27d)$$

(výraz pod  $\sqrt{\phantom{x}}$  je kladný, neboť se zajímáme o vázané stavy pro něž je  $E_{kl} < 0$ ).

V těchto proměnných přejde rovnice (25) v

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1(1+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2 \right] u_{kl}(\rho) = 0 \quad (28)$$

Pro  $\rho \rightarrow \infty$  se tato rovnice redukuje na (zanedbáme členy  $\sim \rho^{-2}$  a  $\rho^{-1}$ )

$$\frac{d^2 u_{kl}}{d\rho^2} = \lambda_{kl}^2 u_{kl} \quad (29)$$

s řešením  $\exp(\pm \lambda_{kl} \rho)$ . Exponentu se znaménkem + musíme vyloučit, neboť nevyhovuje požadavkům kladeným na vlnové funkce.

Úplné řešení rovnice (28) potom hledáme ve tvaru

$$u_{kl}(\rho) = f_{kl}(\rho) \exp(-\lambda_{kl} \rho) \quad (30)$$

kde funkce  $f_{kl}(\rho)$  musí být taková, aby pro  $\rho \rightarrow \infty$  platilo  $u_{kl} \rightarrow 0$ . Dosazením (30) do (28) obdržíme pro  $f_{kl}(\rho)$  rovnici

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{kl} \frac{d}{d\rho} + \left( \frac{2}{\rho} - \frac{1(1+1)}{\rho^2} \right) \right] f_{kl}(\rho) = 0 \quad (31)$$

K rovnici (31) nutno ještě dodat okrajovou podmínku (26) ve tvaru

$$f_{kl}(0) = 0 \quad (32)$$

Funkce  $f_{kl}(\rho)$  se nyní hledá ve tvaru řady

$$f_{kl}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} a_q \rho^q, \quad (33)$$

v níž předpokládáme  $a_0 \neq 0$ . Z podmínky (32) dále vyplývá, že musí být  $s > 0$ . Řadu (33) dosadíme do rovnice (31) a levou stranu uspořádáme podle mocnin proměnné  $\rho$ ; má-li být rovnice splněna pro všechna  $\rho$ , musí být koeficienty u všech mocnin  $\rho$  rovny nule. Koeficient u nejnižší mocniny (tj. u  $\rho^{s-2}$ ) tak dá

$$[-1(1+1) + s(s-1)] a_0 = 0 \quad (34)$$

Pro  $a_0 \neq 0$  má rovnice dvě řešení:

$$s = 1 + 1, \quad s = -1;$$

přítom pouze první z nich splňuje požadavek  $s > 0$ . Dosadíme hodnotu  $s = 1+1$  do výrazů pro koeficienty u všech zbývajících mocnin  $\rho$  a z požadavku rovnosti nule koeficientu u obecné mocniny  $\rho^{q+s-2}$ , získáme rekurentní formuli pro  $a_q$

$$a_q = \frac{2[(q+1)\lambda_{kl} - 1]}{q(q+2+1)} a_{q-1} \quad (35)$$

Pro dané  $a_0$  z ní lze vypočítat všechna zbývajících  $a_q$ . Koeficient  $a_0$  stanovíme na konec tak, aby byla splněna normalizační podmínka (22).

Pro velká  $q$  je poměr následujících koeficientů

$$a_q/a_{q-1} \sim 1/q.$$

Protože stejný poměr dává Taylorův rozvoj funkce  $e^\rho$ , je možné předpokládat, že by se  $f_{kl}(\rho)$ , vyjádřená nekonečnou řadou (33), chovala pro velká  $\rho$  jako  $e^\rho$ . To je však v rozporu s požadavkem, který jsme na ni kladli. Obtíž zmizí, když řada bude konečná (bude polynomelem). K tomu je třeba takové přirozené číslo  $k$ , aby čitatel v (35) byl roven nule pro  $q=k$ ; potom budou všechny koeficienty řady, počínaje  $a_k$ , rovny nule.

Pro dané  $l$  budeme rozlišovat odpovídající hodnoty  $\lambda_{kl}$  právě tímto  $k$  (musí být  $k=1,2,\dots$ , neboť vždy je  $a_0 \neq 0$ ).

Tak dostáváme

$$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+1} \quad (36)$$

Pro dané  $l$  jsou pak podle (27d) možné pouze tyto hodnoty energie vázaných stavů

$$E_{kl} = - \frac{E_I}{(k+1)^2} \quad (37)$$

Funkce  $f_{kl}(\rho)$  je polynomem s nejnižší mocninou  $\rho^{l+1}$  a nejvyšší  $\rho^{k+1}$ ; jeho koeficienty se vypočtou pomocí formule (35). Snadno dokážete, že

$$a_q = (-1)^q \left( \frac{2}{k+1} \right)^q \cdot \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \cdot \frac{(2l+1)}{q!(q+2l+1)!} \cdot a_0 \quad (38)$$

$u_{kl}(\rho)$  je potom dána vztahem (30) a  $a_0$  se stanoví z normalizační podmínky (22a) (předtím se ovšem musíme vrátit k proměnné  $r$ ). Konečným výsledkem jsou radiální funkce  $R_{kl}(r)$ , které získáme z (19). Tak obdržíme např.

$$R_{k=1,l=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2} \exp(-r/a_0) \quad (39a)$$

$$R_{k=2,l=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) \exp(-r/2a_0) \quad (39b)$$

$$R_{k=1,l=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0) \quad (39c)$$

Získané výsledky ukazují, že pro vodíkový atom hrají veličiny  $E_I$  (ionizační energie),  $a_0$  (Bohrův poloměr) významnou roli, neboť udávají řád velikosti energií a prostorového rozložení hustoty pravděpodobnosti pro vázané stavy elektronu. Přepíšeme je takto:

$$E_I = \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \quad (40a)$$

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \lambda_c, \quad (40b)$$

kde bezrozměrná veličina

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (41)$$

je tzv. konstanta jemné struktury a veličina  $\lambda_c$  definovaná vztahem

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{\mu c} \quad (42)$$

je velmi blízká ( $\mu \approx m_e$ ) Comptonově vlnové délce pro elektron:

$$\frac{\hbar}{m_e c} \approx 0,386 \text{ pm}$$

Výraz (40b) ukazuje, že  $a_0$  je řádově stokrát větší než  $\lambda_c$ , zatímco z formule (40a) vyplývá, že vazební energie elektronu v atomu H leží mezi  $10^{-4} \mu c^2$  až  $10^{-5} \mu c^2$ , kde  $\mu c^2$  je prakticky rovno klidové energii elektronu

$$m_e c^2 \approx 0,511 \text{ MeV}.$$

Provedené odhady ospravedlňují užití nerelativistické Schrödingery rovnice pro řešení atomu vodíku. Nicméně, relativistické efekty, byť malé, existují (jsou např. pozorovatelné ve spektrech) a jejich vliv na získané řešení může být započten pomocí poruchového počtu.



## 2.2) Energiové hladiny s vlnové funkce

Pro dané  $l$  existuje nekonečně mnoho možných energiových hladin, které odpovídají  $k = 1, 2, 3, \dots$  (srov.(37)). Každá z nich je minimálně  $(2l + 1)$ -násobně degenerovaná; tato degenerace je důsledkem sférické symetrie potenciálového pole, které se při řešení promítla do faktu, že radiální rovnice (18), resp.(20), závisí na  $l$ , nikoliv však na kvantovém čísle  $m$ . V coulombovském poli (24) se navíc ukázala náhodná degenerace: energie (37) závisí pouze na součtu  $(k+l)$ , takže vlastní hodnoty energie  $E_{k,l}$ ,  $E_{k',l'}$ , odpovídající různým radiálním rovnicím ( $l \neq l'$ ) jsou stejné, jestliže  $k+l = k' + l'$ . Položíme-li

$$n = k + l, \quad (43)$$

budou různé energiové stavy indexovány  $n = 1, 2, 3, \dots$  a (37) přejde v

$$E_n = - \frac{4}{n^2} E_I \quad (44)$$

Podle (43) je ekvivalentní specifikace vlastních funkcí dvojicemi  $(k, l)$ ,  $(n, l)$ ; ve shodě s běžnou konvencí, budeme dále užívat kvantová čísla  $n, l$ . Energie je podle (44) určena číslem  $n$ , které se nazývá hlavní kvantové číslo;  $n$  také určuje tzv. elektronovou slupku.

Protože platilo, že  $k=1, 2, \dots$ , může  $l$  podle (43) nabývat pro dané  $n$  pouze konečného počtu hodnot

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (45)$$

Kvantové číslo  $l$  se nazývá vedlejší kvantové číslo a určuje, jak již víme, velikost momentu hybnosti elektronu. Ke každému  $l$  ještě přísluší  $(2l + 1)$  různých hodnot tzv. magnetického kvantového čísla  $m$  ( $\equiv m_l$ ), které určuje průmět momentu hybnosti do zvolené osy.

Souhrnně: stavům s vlnovými funkcemi

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

přísluší vlastní hodnota energie (44), která je pro dané  $n$  celkem  $n^2$ -násobně degenerovaná, neboť

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (46)$$

Vezmeme-li ještě v úvahu spin elektronu, jehož průmět do zvolené osy se charakterizuje kvantovým číslem  $m_s = \pm 1/2$ , budou stavy elektronu určeny vlnovými funkcemi (vrátíme se k  $m_l = m$ )

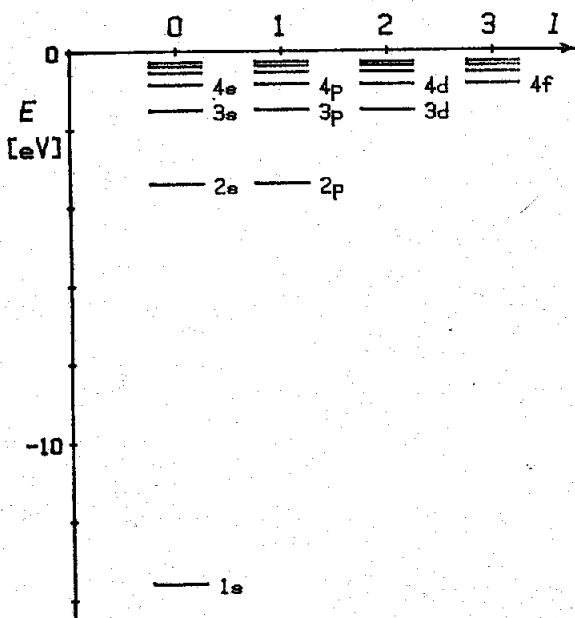
$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$$

a vlastní hodnoty  $E_n$  budou  $2n^2$ -násobně degenerované.

Připomeňme si ještě spektroskopické značení stavů s různým  $l$  (viz (VIII.20)), které se kombinuje s číselným vyjádřením hlavního kvantového čísla  $n$ .

Stav:	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...
n	1	2	2	3	3	3	...
l	0	0	1	0	1	2	...

Energiové hladiny pro několik prvních stavů jsou znázorněny v obr.30.



Obr.30

Energiové hladiny pro elektron v atomu vodíku. Ke každému  $l$  ( $l=0,1,\dots,n-1$ ) přísluší ještě  $(2l+1)$  možných hodnot  $m_l$  ( $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$ ). Znázorněny jsou jen hladiny pro  $n \leq 7$  (popsány do  $n=4$ ), neboť pro další  $n$  by se zobrazující úsečky silně zhušťovaly (pro  $n \rightarrow \infty$  jde  $E_n \rightarrow 0$ ).

### Vlnové funkce

mají tvar (17) a s příslušnými kvantovými čísly jsou (spin zatím neuvažujeme)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (47)$$

Sférické funkce  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  známe již z předchozí kapitoly, takže zbývá určit jen radiální vlnové funkce  $R_{nl}(r)$ . Postup jsme již ukázali při psaní (39) (tam to bylo pro kvantová čísla  $k, l$ ); pro elektronové sloupky  $n=1,2,3$  jsou uvedeny v tab. 6. Grafy těchto funkcí jsou v obr.31.

Obecný výraz pro normalizované radiální vlnové funkce je

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left( \frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \times e^{-r/na_0} \times \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l \times L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) \quad (48a)$$

$$\text{kde} \quad L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \cdot x^k \quad (48b)$$

jsou tzv. přidružené Laguerrovy polynomy [12,13].

Protože funkce  $R_{nl}(r)$  jsou vlastními funkcemi hermitovského operátoru  $\mathcal{H}$ , jsou ortonormální, takže pro ně platí

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (49)$$

(Protože jsou reálné, je zbytečné vyznačovat komplexní sdružení  $R_{nl}$ ; vzpomeňte si, že automaticky ortogonální jsou pouze vlastní funkce příslušející různým vlastním hodnotám; proto je v (49)  $n$  a  $n'$ , ale nikoliv  $l$  a  $l'$ !)

Uvedené funkce  $R_{nl}(r)$  však netvoří úplný systém (viz odst.IV.1.3), neboť jsou to vlastní funkce pouze pro část spektra operátoru  $\mathcal{H}$  (jen pro  $E < 0$ ).

Tabulka 6 Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro atom vodíku ( $a_0$ je Bohrov poloměr)		
$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 a_0^{-3/2} \exp(-r/a_0)$
2	0	$2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp(-r/2a_0)$
	1	$\frac{1}{\sqrt{3}} (2a_0)^{-3/2} \times \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0)$
3	0	$2(3a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp(-r/3a_0)$
	1	$\frac{8}{9\sqrt{2}} (3a_0)^{-3/2} \times \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \exp(-r/3a_0)$
	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}} (3a_0)^{-3/2} \times \frac{r^2}{a_0^2} \exp(-r/3a_0)$

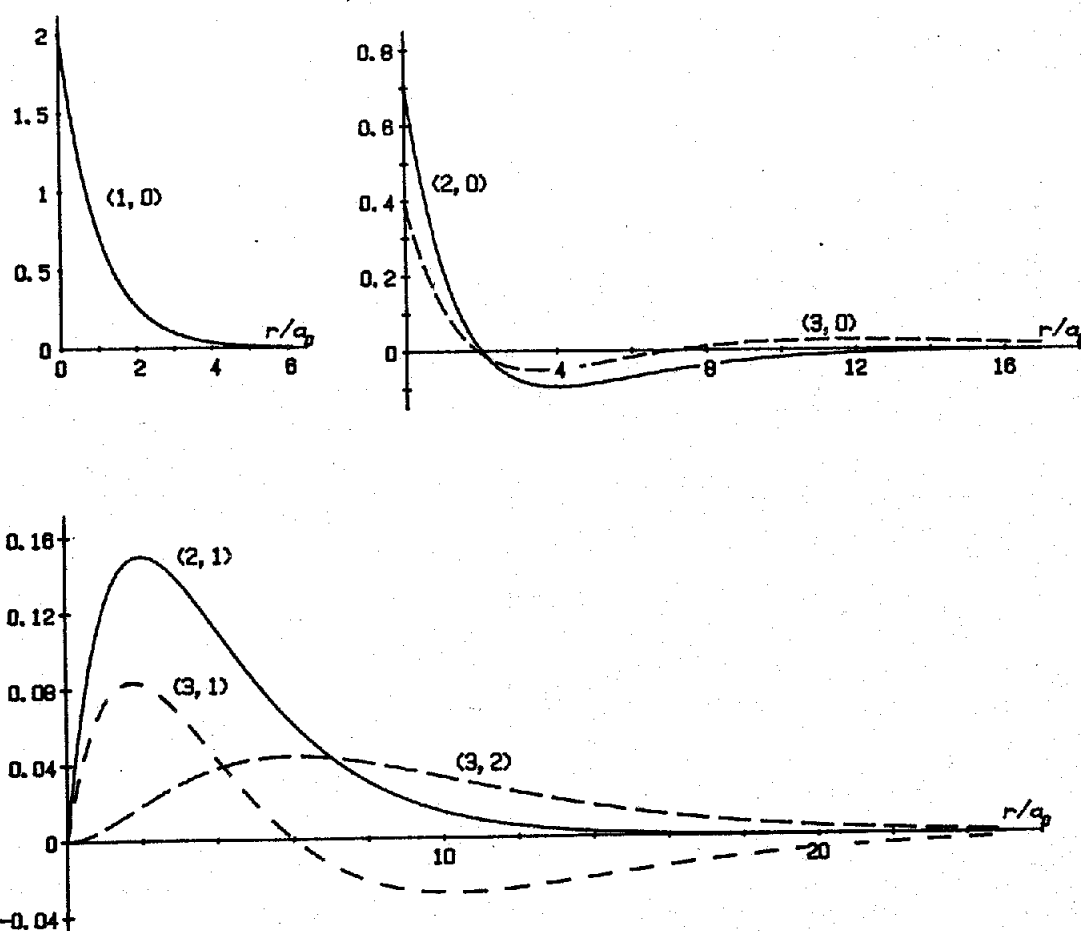
Radiální vlnové funkce  $R_{nl}(r)$  se normalizují podle (22), což zde znamená požadavek

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (50)$$

Dojdeme k němu takto: obecná normalizační podmínka žádá, aby

$$\iiint |\psi_{nlm}(x,y,z)|^2 dx dy dz = 1$$

Přejdeme-li ke sférickým souřadnicím, nesmíme zapomenout přetransformovat i element  $dx dy dz$  (přejde v  $d\tau$  podle (VIII.5)).



Obr.31

Radiální vlnové funkce  $R_{nl}(r)$  pro  $n=1,2,3$  (v závorkách u křivek jsou uvedeny dvojice  $(n,l)$ ).

Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty  $a_0^{3/2} R_{nl}$  (všimněte si, že v grafech jsou na ordinátách různá měřítka).

Pro funkce (47) dostaneme normalizační podmínku

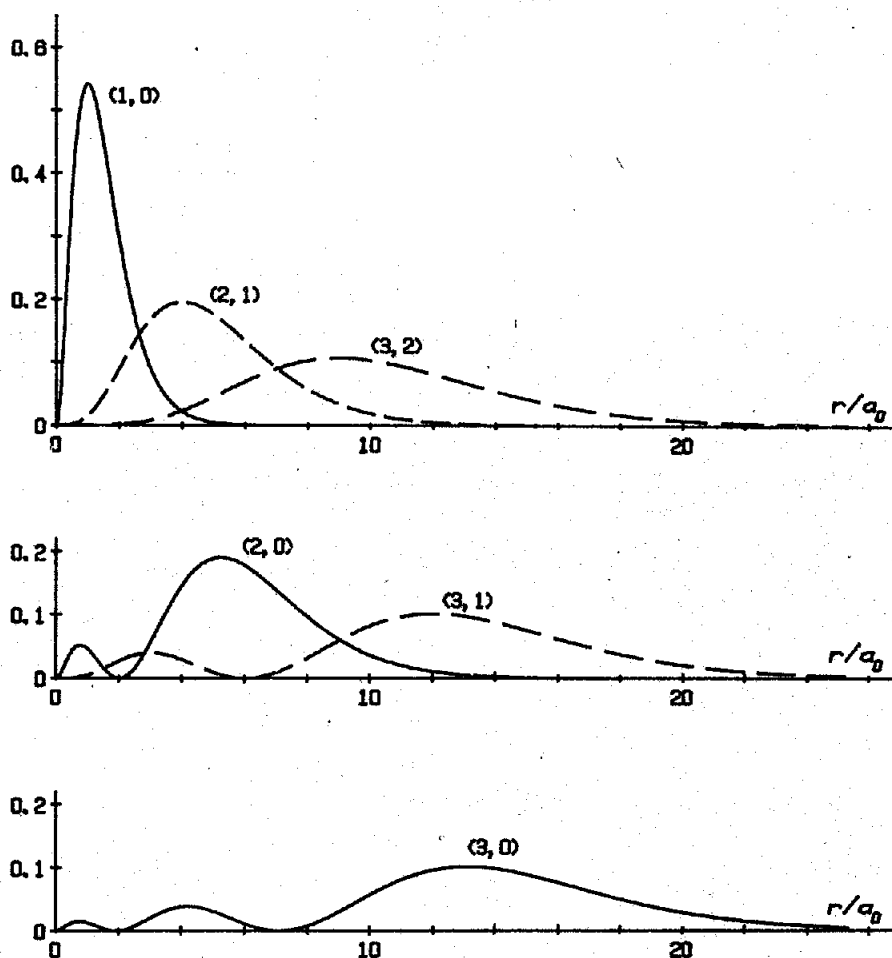
$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (51)$$

podmínka (50)      = 1 podle (VIII.33)

Pravděpodobnost, že elektron ve stavu  $\psi_{nlm}$  bude nalezen v infinitesimálním objemu  $d\tau$  v okolí bodu se sférickými souřadnicemi  $r, \theta, \varphi$  je

$$dP_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \quad (52)$$

kde  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ .



Obr.32

Radiální hustoty pravděpodobnosti výskytu  $|R_{nl}(r)|^2 r^2$  pro funkce  $R_{nl}$  z obr.31. Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty  $a_0 R_{nl}^2 r^2$ .

Provedeme-li integraci přes celý interval  $\theta$  a  $\varphi$  (přes celý prostorový úhel), dostaneme pravděpodobnost, že elektron bude nalezen ve sférické vrstvě mezi  $r$  a  $r+dr$ ; vzhledem k (51) to bude

$$dP_{nlm}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (53)$$

Jestliže naopak provedeme integraci přes  $r$  od 0 do  $+\infty$ , získáme pravděpodobnost  $dP_{nlm}(\theta, \varphi)$ , že elektron bude nalezen v prostorovém úhlu  $d\Omega$  ve směru určeném úhly  $\theta, \varphi$ ; vzhledem k (50) je

$$dP_{nlm}(\theta, \varphi) = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (54)$$

Tento výraz jsme však už diskutovali v odst.3.3 předchozí kapitoly, kde jsou také uvedeny grafy  $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$  (připomeňme znovu, že tyto veličiny nezávisí na  $\varphi$ , takže funkce (54) jsou rotačně symetrické kolem osy z).

### 2.3) Soustavy podobné vodíku

V řešení provedeném pro atom vodíku je podstatný fakt, že jde o soustavu dvou částic (elektron+proton) jejichž vzájemná přitažlivá interakce je nepřímo úměrná čtverci vzdálenosti mezi nimi. Proto řešení provedené pro vodík bude bez problémů aplikovatelné i na jiné soustavy, které mají tuto vlastnost. Všimneme si zde několika z nich s tím, že se zaměříme především na změnu Bohrova poloměru  $a_0$  a ionizační energie  $E_I$ . Připomeňme si, že

$$a_0 = \chi_c \frac{1}{\alpha} = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} ; E_I = \frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \quad (55)$$

kde  $\mu$  byla redukovaná hmotnost systému elektron+proton

$$\mu \equiv \mu(H) = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left( 1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (56)$$

Pro vodík dostáváme

$$a_0(H) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} , \quad E_I(H) = 13,606 \text{ eV}$$

Budeme-li mít soustavu tvořenou dvěma částicemi s hmotnostmi  $m_1, m_2$  a s přitažlivou interakční energií

$$V(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (57)$$

kde  $Z$  je bezrozměrný parametr, potom vše co je potřebné udělat, je nahradit redukovanou hmotnost výrazem  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  a  $e^2$  nahradit  $Ze^2$ .

#### a) Deuterium a tritium

V těchto izotopech je proton nahrazen jádrem v němž je kromě protonu ještě jeden, resp. dva, neutrony. Hmotnost deuteriového jádra je přibližně  $2m_p$  a tritiového  $3m_p$ , takže

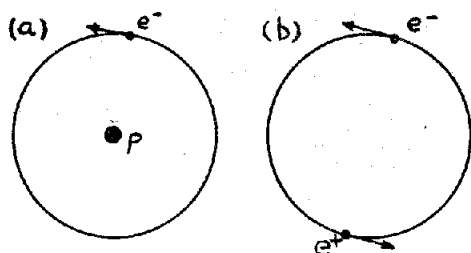
$$\mu(\text{deuterium}) \approx m_e (1 - m_e / 2m_p) , \quad \mu(\text{tritium}) \approx m_e (1 - m_e / 3m_p)$$

Protože  $m_e / m_p \approx 1/1836 \ll 1$ , je jasné, že redukované hmotnosti deuteria a tritia jsou velmi blízké  $\mu(H)$ . Přesto je možné spektroskopicky zjistit malé posuny spektrálních čar: vlnové délky vodíkových čar jsou nepatrně větší než deuteriových a ty pak větší než u odpovídajících čar tritiových.

#### b) Positronium

je soustava tvořená elektronem  $e^-$  a positronem  $e^+$ . Zde se situace výrazně liší od atomu H v tom, že positron (který nahrazuje proton) má stejnou hmotnost jako elektron a nelze tedy předpokládat, že je v klidu (obr.33). Platí

$$\mu(\text{positronium}) = m_e / 2 ; a_0(\text{positronium}) \approx 2a_0(H) ; E_I(\text{positronium}) \approx E_I(H) / 2$$



Obr.33

Schematické znázornění (a) H a (b) positronia. Jelikož  $m_p \gg m_e$ , je proton prakticky lokalizován v těžišti a elektron "obíhá" kolem něho ve vzdálenosti  $a_0(H)$ . U positronia obě částice ( $e^-, e^+$ ) "obíhají" kolem těžiště s tím, že  $a_0(\text{positronia}) = 2a_0(H)$

Pro daný stav positronia je tedy střední vzdálenost elektronu od positronu rovna dvojnásobku střední vzdálenosti mezi protonem a elektronem v atomu H. Vzdálenosti energetických hladin jsou poloviční proti H, takže vlnové délky pro čáry v positroniovém spektru jsou dvojnásobkem vlnových délek odpovídajících čar ve spektru H. Positronium je ovšem útvar nestabilní. V základním stavu lze přijde elektron do kontaktu s positronem, takže dochází k anihilaci spojené s emisí fotonů.

#### c) Ionty podobné vodíku

jsou např.:  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ ,  $\text{Be}^{+++}$ , ... .

Je-li hmotnost jádra M a jeho náboj  $+Ze$ , potom

$$a_0(Z) \approx a_0(H)/Z \quad a \quad E_I(Z) \approx Z^2 E_I(H) \quad (58)$$

Protože  $M \gg m_e$ , můžeme zanedbat rozdíl mezi redukovanými hmotnostmi  $\mu(H)$ ,  $\mu(Z)$ . Ionty podobné vodíku jsou vždy menší než atom H (což je pochopitelné, neboť elektron je silněji přitahován k jádru) a jejich ionizační energie rychle (kvadraticky) roste se Z. Vlnové funkce pro jediný elektron pohybující se v poli jádra s nábojem  $+Ze$  dostaneme pouhou záměnou  $a_0$  v (48) za  $a_0/Z$  ( $a_0 \equiv a_0(H)$ ).

#### d) Mezonové atomy

Jsou tvořeny atomovým jádrem v jehož poli se místo elektronu nachází  $\mu^-$  nebo  $\pi^-$  mezon. Doba života takových systémů je omezena dobou života mezonů, nicméně je možné je na urychlovačích vytvořit a studovat jejich vlastnosti.

Uvažujme např. nejjednodušší mezoatom tvořený  $\mu^-$  mezonem a protonem (jádreem H). Náboj mezonu je  $-e$ , jeho hmotnost  $m_\mu \approx 207m_e$ , takže

$$a_0(\mu^-, p^+) \approx \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mu e^2} \approx \frac{a_0(H)}{200} \quad (59a)$$

a ionizační energie

$$E_I(\mu^-, p^+) \approx \frac{m_\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \approx 200 E_I(H) \quad (59b)$$

V takovém mezoatomu se  $\mu^-$  mezon nachází mnohem blíže jádru než elektron. Existence jaderné interakce mezi mezonem a jádrem vede ke změně energiových hladin (44), které byly získány pro čistě coulombovské elektrostatické pole. Experimentální studium těchto změn dovoluje dělat určité závěry právě o charakteru jaderných sil, působících mezi jádrem a mezonem. Ještě výraznější bude tento jev u mezoatomů s jádrem s velkým  $Z$ .

### 3. Atomy s více elektrony

Řešení atomu vodíku se výrazně zjednodušilo díky dvěma skutečnostem: i) v atomu H je pouze jeden elektron, takže nebylo třeba brát do úvahy Pauliho princip; ii) přechodem k souřadné soustavě spojené s těžištěm se úloha redukuje na problém jedné částice. U atomů s více elektrony tato zjednodušení mizí. Problém mnohaelektronových atomů je možné řešit pouze aproximativně, a to i v případě nejjednoduššího z nich - atomu helia. V tomto odstavci si, spíše jen kvalitativně, všimneme hlavních problémů a cest k jejich řešení. Navážeme přitom na poznatky, které jsme o souborech stejných částic získali v kap. VI.

#### 3.1) Jednoelektronová aproximace a přiblížení centrálního pole

Uvažujme atom se  $Z$  elektrony. Protože hmotnost jádra je mnohem větší než elektronu, splývá těžiště atomu prakticky s jádrem, které proto budeme pokládat za nepohyblivé v počátku souřadnic. Označíme-li polohové vektory elektronů  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z$  a zanedbáme-li relativistické korekce (speciálně pak členy závislé na spinu), je hamiltonián souboru elektronů v poli jádra

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (60)$$

První člen reprezentuje celkovou kinetickou energii souboru  $Z$  elektronů. Druhá suma vyjadřuje elektrostatickou interakční energii elektronů s jádrem, které má náboj  $+Ze$ . Poslední člen je coulombovská elektro-elektronová interakční energie.

Přesné (analytické) řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) \quad (61)$$

nelze najít ani pro atom He, tj. pro  $Z=2$ . Důvodem je právě třetí, elektron-elektronový, člen v (60). Kdyby v hamiltoniánu nebyl, šlo by o soubor  $Z$  nezávislých elektronů a řešení by bylo snadné: energie souboru by byla prostě součtem energií jednotlivých elektronů v poli vytvořeném nábojem  $+Ze$  a výsledná vlnová funkce  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$  by se zapsala jako Slaterův determinant z vlnových funkcí elektronů (viz odst. VI.2).



Pokus chápat třetí člen v (60) jako poruchu k řešení bez elektron-elektronové interakce, nemůže dát uspokojivé výsledky, neboť zde není splněn základní předpoklad teorie poruch, požadující aby poruchový člen byl mnohem menší než neporušený hamiltonián (viz kap.X). Přesvědčí nás o tom následující odhad. Předpokládejme, že střední vzdálenost mezi elektrony  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  je řádově shodná se vzdáleností  $|\vec{r}_i|$  elektronů od jádra. Poměr třetího členu v (60) ke druhému pak je

$$\rho = \frac{\frac{1}{2} Z(Z-1)}{Z^2} \quad (62)$$

a  $\rho$  se mění mezi  $1/4$  (pro  $Z=2$ ) a  $1/2$  (pro  $Z \gg 1$ ). Ještě přijatelný výsledek bychom snad mohli získat pro  $Z=2$  (tj. pro He), nikoliv však pro ostatní atomy. Je proto třeba vypracovat nějaké jiné přibližné metody řešení.

K objasnění koncepce jednoelektronové aproximace a přiblížení centrálního pole uijeme poloklasický pohled. Uvažujme o jednom, řekněme  $i$ -tém, elektronu. V prvním přiblížení ho zbývajících  $Z-1$  elektronů ovlivňuje pouze tak, že vytvářejí nějaké prostorové rozložení záporného náboje, který částečně odstíní působení jádra. Vybraný  $i$ -tý elektron se tak pohybuje v jakémsi efektivním elektrostatickém poli, v němž jeho potenciální energie závisí pouze na souřadnici  $\vec{r}_i$ . Označme tento potenciál, o němž můžeme předpokládat, že závisí pouze na  $|\vec{r}_i|$ , takže je centrálně symetrický, jako  $V_c(r_i)$ . Hlavní důvody proč jde pouze o aproximaci jsou následující. Protože pohyb  $i$ -tého elektronu ovlivňuje zbývajících  $(Z-1)$  elektrony, není možné ignorovat korelace v jejich pohybu. Navíc, je-li  $i$ -tý elektron v těsné blízkosti jiného, řekněme  $j$ -tého, elektronu, bude odpudivá interakce ze strany tohoto elektronu značná a výsledná síla nebude mít centrální charakter. Skutečnost, že v kvantové mechanice nepracujeme s bodovými náboji ale s nábojem rozloženým úměrně  $|\psi|^2$ , poněkud oslabuje tuto poloklasickou argumentaci a činí tak zavedené přiblížení (potenciál  $V_c$ ) nadějnější.

Provedené úvahy vedou k přepsání hamiltoniánu (60) do tvaru

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] + W \quad (63)$$

kde

$$W = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^Z V_c(r_i) \quad (64)$$

Jestliže potenciál  $V_c(r_i)$  vhodně vybereme, potom energie  $W$  může být tak malá, že ji lze v (63) považovat za korekční (poruchový) člen.

Aproximace nyní spočívá v zanedbání členu  $W$  v (63), takže nám zůstane hamiltonián

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] \quad (65)$$

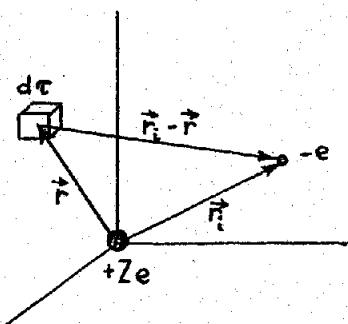
Tím jsme  $Z$ -částicový problém převedli na  $Z$  jednočásticových úloh (srov. odst.VI.2), neboli, provedli jsme tzv. jednoelektronovou aproximaci. K řešení nyní zbývá již jen jednoduchá jednočásticová Schrödingerova rovnice (viz (VI.23))

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(r) \right) \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}) \quad (66)$$

( $i=1,2,\dots,Z$ )

Ze získaných jednočásticových vlnových funkcí  $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_k(\vec{r}), \dots$  by se potom sestavovaly Slaterovy determinanty, tak jak to bylo popsáno v odst.VI.2.

Věc však není tak jednoduchá, jak se může na první pohled zdát. Zatím jsme totiž vůbec neuvažovali o tom, jak najít potenciál  $V_c(r)$ . Z provedené úvahy je jasné, že  $V_c(r)$  sám závisí na stavu soustavy elektronů, tj. na vlnových funkcích, které z (66) chceme určit. Ukážeme to následující poloklasickou úvahou. Předpokládejme, že každému elektronu v soustavě je možné připsat individuální (jednoelektronovou) normalizovanou vlnovou funkci  $\varphi(r)$ , která je řešením (66). Dále předpokládejme, že s každým elektronem lze spojit hustotu náboje rovnou náboji elektronu  $-e$  násobenému hustotou pravděpodobností jeho výskytu  $|\varphi(r)|^2$ ;  $-e |\varphi(r_j)|^2 d\tau$  je tedy náboj, kterým do infinitesimálního elementu  $d\tau$  přispívá  $j$ -tý elektron (obr.34).



Obr.34

K úvaze vedoucí k efektivnímu potenciálu (67). Bodový elektron s nábojem  $-e$  v místě  $\vec{r}_i$  interaguje elektrostaticky s nábojem zbývajících  $Z-1$  elektronů. Náboj v  $d\tau$  je

$$-e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z |\varphi_j(r)|^2 d\tau$$

Coulombovská interakční energie  $i$ -tého elektronu v bodě  $\vec{r}_i$  s nábojem v elementu  $d\tau$  v místě  $\vec{r}$  je

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \frac{e^2 |\varphi_j(r)|^2 d\tau}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}|}$$

kde  $\psi_j(\vec{r})$  je vlnová funkce (získaná řešením (66)) pro  $j$ -tý elektron ( $j$  zastupuje soubor kvantových čísel určujících stav tohoto elektronu). Integrací přes celý prostor (přes  $\vec{r}$ ) obdržíme interakční energii  $i$ -tého elektronu se zbývajících  $Z-1$  elektrony. Přidáme-li ještě interakci  $i$ -tého elektronu s jádrem, máme celkem

$$V(\vec{r}_1) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int d\tau \frac{e^2 |\psi_j(\vec{r})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (67)$$

Tak jsme dospěli k jednoelektronovému efektivnímu poli, které však nemusí být centrálně symetrické.

Přiblížení centrálně symetrického pole spočívá v záměně potenciálu (67) potenciálem  $V_c(r_1)$ , který získáme z  $V(\vec{r}_1)$  středováním přes celý prostorový úhel

$$V_c(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}_1) d\Omega_1 \quad (68)$$

Úvahy, které jsme právě provedli, jsou blízké Hartreeho přístupu k řešení mnohaelektronových atomů (v letech 1926-27). Rovnice (66) s potenciálem (68) představují tzv. Hartreeho aproximaci. Dnes se k ní v učebnicích dochází zpravidla přes variační princip (viz dále odst.X.2). Tento přístup pochází od Foka, který Hartreeho řešení navíc doplnil v tom, že bral v úvahu Pauliho princip. V Hartreeho aproximaci jsou vlnové funkce souboru prostým součinem

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_Z(\vec{r}_Z),$$

který není obecně antisymetrický. V nejobecnější jednoelektronové aproximaci, tj. v Hartreeho-Fokově aproximaci, se hledají vlnové funkce  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$  ve tvaru Slaterových determinantů (VI.28). Důsledkem započtení spinu (Pauliho principu) je, že v Hartreeho-Fokově aproximaci se ve  $V_c(r)$  objeví, vedle členu (68), navíc tzv. výměnná energie. Její původ je snadno pochopitelný. Pauliho princip totiž nedovoluje, aby elektrony se stejně orientovaným spinem byly v témže bodě (odst.VI.2) a jen s malou pravděpodobností mohou být blízko sebe. Každý z elektronů je proto obklopen okolím, v němž je snižená koncentrace záporného náboje (tato oblast se nazývá výměnná díra). Je přirozené, že coulombovská interakční energie pro takto přerозdělenou hustotu náboje bude jiná, než v původní úvaze bez započtení Pauliho principu. V tomto smyslu je původ výměnné energie kvantový; v podstatě jde ovšem zase o známou elektrostatickou interakci.

Hartreeho a Hartreeho-Fokovu aproximaci je samozřejmě možné použít na libovolný soubor stejných fermionů: soubor elektronů v molekule, soubor elektronů v krystalové mřížce, soubor fermionů v atomovém jádře atd. Pochopitelně v těchto případech se již neprovede aproximace

centrálního pole (68), ale využije se naopak jiných symetrií systému. Podrobné odvození Hartreeho a Hartreeho-Fockovy aproximace najdete v literatuře, např. v [18,19] .

Nyní je již zřejmé, že rovnice (66) jsou integrodiferenciální (hledané funkce  $\psi$  vystupují za  $\int$  v (67) a také na ně působí diferenciální operátor  $\nabla^2$  v (66)) a navíc jsou i nelineární (v (67) je  $|\psi|^2$ ); výměnná energie má z matematického hlediska strukturu ještě komplikovanější než (67). Pro řešení získaných rovnic přichází v úvahu jediné iterační postup, tvořený následujícími kroky:

- i) na základě fyzikálního rozboru předpokládáme nějaký tvar hledaných vlnových funkcí; označme je symbolicky  $\psi^{(0)}$ .
- ii) s funkcemi  $\psi^{(0)}$  vypočteme  $V_c(r)$  a dosadíme ho do (66).
- iii) najdeme řešení, nyní již jen diferenciálních, rovnic (66); označme je  $\psi^{(1)}$ .
- iv) nyní jsou dvě možnosti:
  - a) funkce  $\psi^{(1)}$  se rovnají  $\psi^{(0)}$ ; našli jsme tzv. selfkonzistentní řešení, iterační proces je ukončen.
  - b) funkce  $\psi^{(1)}$  se nerovnají funkcím  $\psi^{(0)}$ ; místo  $\psi^{(0)}$  vezmeme funkce  $\psi^{(1)}$  a vrátíme se k bodu ii).

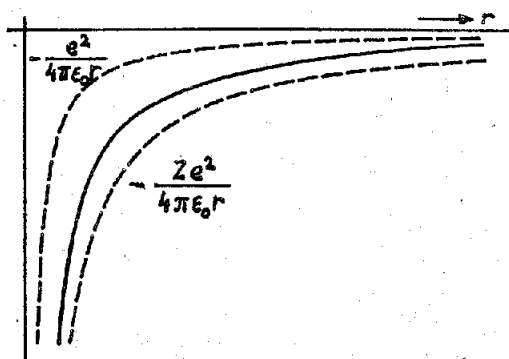
V matematice se dokazuje, že tento postup vždy konverguje. Záleží ovšem na volbě startovacích funkcí  $\psi^{(0)}$ , jak rychle bude konvergovat (kolik cyklů ii)-iv) bude třeba).

Přesný výpočet selfkonzistentního potenciálu je z výpočetního hlediska dosti náročný. Jeho chování pro  $r \rightarrow 0$  a  $r \rightarrow \infty$  však můžeme snadno předpovědět. Pro  $r \rightarrow 0$  bude sledovaný (1-tý) elektron uvnitř prostorově rozloženého náboje ostatních elektronů, takže bude "pociťovat" pouze náboj jádra. Naopak pro  $r \rightarrow \infty$  bude vně náboje ostatních elektronů, který se bude chovat jako bodový náboj (je-li sfericky symetrický)  $-(Z-1)e$  v počátku, kde je ještě náboj jádra  $+Ze$ . Z toho můžeme uzavřít, že bude platit

$$V_c(r) \approx - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro velká } r$$

$$V_c(r) \approx - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro malá } r$$
(69)

Pro ostatní hodnoty  $r$  se  $V_c(r)$  bude pohybovat mezi těmito mezemi (obr.35).



Obr.35

Schematické znázornění centrálního potenciálu  $V_c(r)$ . Čárkované křivky vyznačují meze (69) pro malá a velká  $r$ .

### 3.2) Energiové hladiny a elektronové konfigurace atomů

Protože potenciál  $V_c(r)$  v (66) je centrálně symetrický, platí pro řešení této rovnice úvahy z odst.1. Jelikož ale  $V_c(r)$  není prostě úměrný  $1/r$ , nelze očekávat náhodnou degeneraci vlastních hodnot energie vzhledem ke kvantovému číslu  $l$ . Vlastní hodnoty hamiltoniánu

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_c(r). \quad (70)$$

budou proto záviset jak na  $n$ , tak i na  $l$ . Degenerace vzhledem k číslu  $m_l$  zůstane zachována, neboť je důsledkem sférické symetrie potenciálu. I nadále charakterizuje  $l$  vlastní hodnoty  $\mathcal{L}^2$  a  $n$  (stejně jako u atomu vodíku) je definováno jako součet radiálního kvantového čísla  $k$  a čísla  $l$  podle (43); stále proto platí:

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

Radiální vlnové funkce  $R_{nl}(r)$  jsou řešením rovnice (18), resp. (20). Přitom kvantové číslo  $k$  se určí z požadavku, aby funkce  $R_{kl}$  měla  $k-1$  uzlových bodů, nepočítaje v to uzly  $r=0$  a  $r \rightarrow \infty$ ; vyjádřeno pomocí  $n=k+l$  (srov. (43)) to u funkce  $R_{nl}(r)$  znamená  $(n-l-1)$  uzlových bodů. Uvedený požadavek vede k takovému uspořádání vlastních hodnot  $E_{nl}$ , že pro danou hodnotu  $l$  roste energie  $E_{nl}$  s  $n$ :

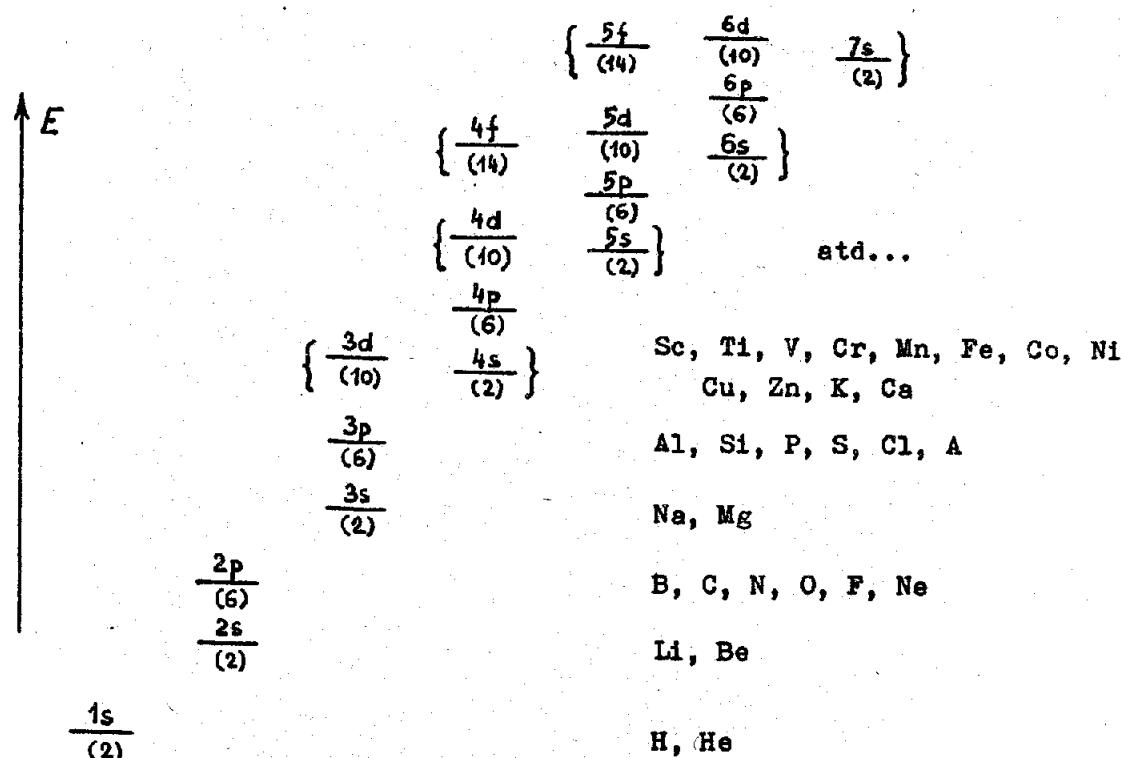
$$E_{nl} > E_{n'l} \quad \text{pro } n > n' \quad (71)$$

Pro dané  $n$  je energie nižší, jestliže odpovídající vlastní stav (resp. pravděpodobnost výskytu) více "proniká" do blízkosti jádra (stínící vliv elektronů je podle (69) menší). Proto platí

$$E_{n0} < E_{n1} < \dots < E_{n,n-1} \quad (72)$$

Schematické znázornění  $E_{nl}$  je v obr.36.

Vlastní funkce  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$  souboru  $Z$  elektronů v poli jádra jsou v Hartreeho-Fokově aproximaci Slaterovými determinanty (VI.28), vytvořenými z jednoelektronových vlastních funkcí operátoru (70).



Obr.36

Schematické znázornění energiových hladin v centrálně symetrickém poli  $V_c(r)$ . Degenerace vzhledem k  $m_l$  a  $m_s$  (tj.  $2(2l+1)$ ) je uvedena v závorkách. Hladiny uvedené v  $\{ \}$  jsou velmi blízké a jejich vzájemná poloha se může měnit od jednoho atomu k druhému. Vpravo jsou uvedeny chemické značky některých prvků, pro něž jsou tyto hladiny posledními obsazenými hladinami v základním stavu atomu. Obrázek je vskutku schematický, žádné měřítko ve svislém směru nebylo užito.

V základním stavu atomu se, v souladu s Pauliho principem, musí  $Z$  elektronů rozmístit na nejnižší možné hladiny tak, aby žádné dva neměly shodný soubor kvantových čísel  $(n, l, m_l, m_s)$ . Stavy s týmž kvantovým číslem  $n$  tvoří elektronovou slupku; tyto slupky se často označují písmeny takto:

$n$	1	2	3	4	5
písmeno	K	L	M	N	O

Maximální počet elektronů s energií  $E_{nl}$  je  $2(2l+1)$ . Soubor hladin příslušejících téže energii  $E_{nl}$  nazveme elektronovou podslupkou<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Názvosloví není jednotné. Často se mluví o elektronové slupce i v tomto případě. Velice častý je případ, kdy se elektronovou slupkou nazývá skupina stavů s blízkými energiemi, která je od sousedních obdobných skupin oddělena širším intervalem energií; jsou to skupiny:  $\longrightarrow$

Elektronovou konfigurací atomu pak rozumíme soupis obsazených slupek s uvedením počtu elektronů v každé z nich. Zápis pro slupku n, l se provádí takto:

číslo n  $\rightarrow$   $nl^p$   $\leftarrow$  počet elektronů ve slupce  
spektroskopické značení s, p, d, ...

Příklady:

He:  $1s^2$  ; Li:  $1s^2, 2s$  ; Be:  $1s^2, 2s^2$  ; C:  $1s^2, 2s^2, 2p^2$

Postupným obsazováním uvedených energií hladin v souladu s Pauliho principem a požadavkem minimální energie atomu v základním stavu, můžeme dostat elektronové konfigurace všech prvků. Ukazuje se však, že počínaje Ar je třeba určité obezřetnosti a využití experimentálních poznatků (nezapomínejte, že výpočet v jednoelektronové aproximaci je přibližný!), má-li se rozhodnout, do kterého stavu s blízkými energiemi elektron přijde. Týká se to např. již obsazování 3d stavů; tak třeba V s vnější konfigurací  $3d^3 4s^2$  je následován Cr s konfigurací  $3d^5 4s$  a nikoliv s  $3d^4 4s^2$ . Podobných případů najdete v tabulkách elektronových konfigurací mnoho.

Samotná konfigurace elektronů neurčuje jednoznačně stav atomu. Tak např. excitovaný stav Be s konfigurací  $1s^2 2s 2p$ , který leží asi 2,5 eV nad základním stavem  $1s^2 2s^2$ , může být jedním z 12 možných stavů. Je to proto, že 2s elektron může být ve dvou stavech lišících se spinem ( $m_s = \pm 1/2$ ) a 2p elektron může být v některém z 6 možných stavů lišících se  $m_l (=0, \pm 1)$  a  $m_s (= \pm 1/2)$ . Tyto stavy se obecně energeticky poněkud liší a to ze dvou důvodů: i) v těchto stavech je různá elektron-elektronová odpuzivá interakce, což je snadno pochopitelné, neboť jim odpovídá různé prostorové rozložení záporného náboje; ii) uplatní se spin-orbitální interakce. V lehkých atomech je tento vliv slabší než předchozí a dá se započíst poruchovým počtem.

Tato problematika, která úzce souvisí s otázkami tzv. jemné struktury atomových spekter (při jejím řešení se objeví známá Hundova pravidla) však již leží mimo zamýšlený plán skript a proto zbývá jen odkaz na literaturu, např. [2].

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (4s, 3d, 4p), (5s, 4d, 5p), (6s, 4f, 5d, 6p), (7s, 5f, 6d, 7p) .

Počty elektronů v těchto slupkách v uvedeném pořadí jsou:  
2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.

#### 4. Hybridní orbitály

##### 4.1) Orbitály vyjádřené reálnými vlnovými funkcemi

Jednoelektronová vlnová funkce pro elektron v atomu (neuvažujeme-li spin)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (73)$$

se často nazývá (zvláště v chemických aplikacích) atomovým orbitalem <sup>1)</sup>. Další úvahy budeme pro určitost provádět pro atom vodíku; případné modifikace pro víceelektronové atomy budou především důsledkem faktu, že energie elektronů v nich závisí i na kvantovém čísle  $l$ .

Lineární superpozicí stavů s touž energií, tj. se stejným kvantovým číslem  $n$ , můžeme podle principu superpozice (odst. II.4) vytvořit nový stav, kterému ovšem již nebude obecně příslušet přesně určená hodnota  $l$  a  $m$ . Takovou lineární kombinací atomových orbitalů se stejným  $n$ , ale různými  $l$  a  $m$ , nazveme hybridním orbitalem. Uvidíme, že hybridní orbital může odpovídat jinému prostorovému rozložení náboje (pravděpodobnosti výskytu elektronu) než výchozí atomové orbitály; to je také hlavní důvod proč je, především pro výklad chemické vazby, zavádíme.

Ve výrazu (73) je  $R_{nl}(r)$  funkce reálná. Sférické funkce  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  však jsou (vyjma pro  $m=0$ ) komplexní. Připomeňme si, že jsou součinem dvou funkcí ( $F_l^m(\theta)$  dostaneme porovnáním s (VIII.30) )

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (74)$$

kde  $F_l^m(\theta)$  je reálná funkce proměnné  $\theta$ .

Atomové orbitály jsou tedy komplexní vlivem součinitele  $e^{im\varphi}$ .

Superpozicí orbitalů  $\psi_{n,l,m}$ ,  $\psi_{n,l,-m}$  můžeme vždy dostat reálný hybridní orbital <sup>2)</sup>, jehož předností je jednoduchá úhlová závislost, kterou lze znázornit graficky.

##### s-orbitály ( $l=0$ )

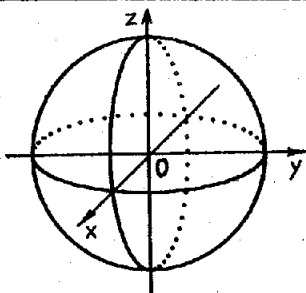
jsou reprezentovány vlnovými funkcemi s  $l=m=0$ , tj.  $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$ , které jsou reálné. Pro grafické znázornění úhlové závislosti vezmeme pevné  $r$  a v příslušném směru  $\theta, \varphi$  vyneseme od zvoleného počátku vzdálenost rovnou  $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$ . Pro s-orbital obdržíme kulovou plochu, neboť

$$\psi_{n00}(r) = (4\pi)^{-1/2} R_{n0}(r) \quad (75)$$

<sup>1)</sup> V (73) neuvažujeme spin. Vlnové funkce  $\psi_{n,l,m_1,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ , zahrnující i stav spinu, se zpravidla nazývají spinorbitály.

<sup>2)</sup> Připomeňme, že  $e^{i\alpha} - e^{-i\alpha} = 2i \sin \alpha$  a  $e^{i\alpha} + e^{-i\alpha} = 2 \cos \alpha$





Obr. 37

s-orbital je sféricky symetrický; vlnová funkce nezávisí ani na  $\theta$ , ani na  $\varphi$ .

### p-orbitaly ( $l=1$ ) $p_x, p_y, p_z$

Se sférickými funkcemi  $Y_1^0, Y_1^1, Y_1^{-1}$  z (VIII.34) máme:

$$\psi_{n,1,1}(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{i\varphi} \quad (76a)$$

$$\psi_{n,1,0}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \cos\theta \quad (76b)$$

$$\psi_{n,1,-1}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{-i\varphi} \quad (76c)$$

Vytvoříme nyní 3 lineární kombinace:

$$|np_x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) - \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77a)$$

$$|np_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) + \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77b)$$

$$|np_z\rangle = \psi_{n,1,0}(r) \quad (77c)$$

Po dosazení z (76) a z transformačních vztahů (VIII.4) pro přechod od kartézských souřadnic ke sférickým, získáme výrazy

$$|np_x\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r} \quad (78a)$$

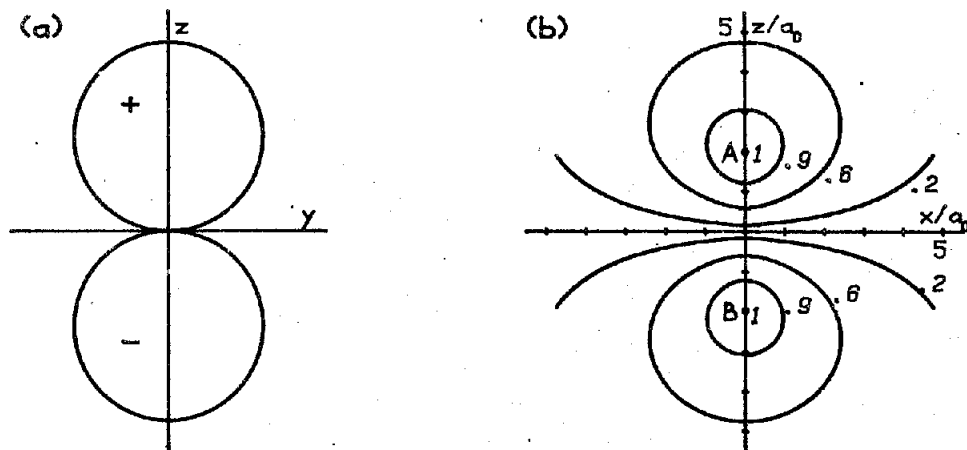
$$|np_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r} \quad (78b)$$

$$|np_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \quad (78c)$$

Tyto tři reálné orbitaly se nazývají  $p_x, p_y, p_z$  orbitaly. Pro jejich grafické znázornění se nabízejí dvě možnosti:

a) Jestliže nás zajímá úhlová závislost orbitalu, vynášíme při pevném  $r$  ve směrech určených úhly  $\theta, \varphi$ , body vzdálené od počátku o  $|\psi(r, \theta, \varphi)|$  (vynášíme absolutní hodnotu, znaménko se vyznačí v grafu).

Tak např. pro orbital  $\psi = |2p_z\rangle$  je úhlová závislost  $z/r = \cos \theta$ . Pro  $\psi \in \langle 0, 2\pi \rangle$  a  $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$  leží body vynášené popsaným způsobem na dvou kulových plochách se středy na ose  $z$ ; rovina  $xOy$  je k nim tečná a současně je rovinou symetrie (pro absolutní hodnoty  $|2p_z\rangle$ ) (obr.38(a)).



Obr.38

Dvě možnosti zobrazení  $|np_z\rangle$  orbitalu.

(a) Úhlová závislost. Pro pevné  $r$  vynášíme ve všech směrech (určených  $\theta, \varphi$ ) velikost  $|\psi_{n10}(r, \theta, \varphi)|$ ; znaménka  $+, -$  značí znaménko funkce v příslušné oblasti. Plocha je rotačně symetrická kolem osy  $z$ , zobrazen je řez rovinou  $yOz$ .

(b) Řezy ploch  $||2p_z\rangle| = \text{const}$  rovinou  $xOz$  pro  $\text{const} = 0.2, 0.6, 0.9 \times \text{max.hodnota } |\psi|$  v bodě A, resp. B.

Na rozdíl od zobrazení (a), závisí tyto grafy na radiální části orbitalu (zde to je  $R_{21}(r)$ ).

b) Druhý způsob spočívá v zobrazení skupiny ploch, z nichž každá odpovídá nějaké hodnotě  $|\psi(r, \theta, \varphi)|$ . Tyto plochy jsou geometrickým místem bodů se stejnou pravděpodobností výskytu, rovnou  $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$ . V obr.38(b) jsou řezy několika takovými plochami pro  $\psi = |2p_z\rangle$ .

Pro orbitály  $p_x, p_y$  dostaneme stejné zobrazení, pouze osou symetrie bude  $Ox$ , resp.  $Oy$ .

Lineární superpozicí orbitalů  $p_x, p_y, p_z$  můžeme získat orbital stejného tvaru, avšak s osou symetrie v libovolném směru  $\vec{u}$ :

$$|np_u\rangle = \cos\alpha |np_x\rangle + \cos\beta |np_y\rangle + \cos\gamma |np_z\rangle \quad (79)$$

kde  $\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma$  jsou směrové kosiny vektoru  $\vec{u}$ , pro něž platí

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (80)$$

Užitím vzorců (78) je možné orbital psát

$$|np_u\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x \cos\alpha + y \cos\beta + z \cos\gamma}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{u}{r} \quad (81a)$$

V (81a) značí

$$u = x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma, \quad (81b)$$

což je projekce polohového vektoru  $\vec{r}=(x,y,z)$  na osu určenou vektorem  $\vec{u}$ .

#### Orbitaly pro $l > 1$

Postup použitý pro p-orbitaly ( $l=1$ ) je možné užít i pro  $l > 1$ . Z výrazu (VIII.30) pro sférické funkce plyne platnost relace

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (82)$$

Z ní je bezprostředně zřejmé, že pro  $m \neq 0$  je vždy možné místo dvou vlnových funkcí  $\psi_{nlm}(\vec{r})$ ,  $\psi_{n,l,-m}(\vec{r})$  brát dvě reálné ortonormální funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) + (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) - (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83b)$$

Tak např. pro  $l=2$  můžeme zkonstruovat 5 reálných d-orbitalů

$$|nd_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (84a)$$

$$|nd_{zx}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi \quad (84b)$$

$$|nd_{zy}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi \quad (84c)$$

$$|nd_{x^2-y^2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi \quad (84d)$$

$$|nd_{xy}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi \quad (84e)$$

Jejich tvar je komplikovanější než pro s-, resp. p-, orbitaly, nicméně je možné s nimi provádět konstrukce zcela obdobné těm, které nyní provedeme pro s- a p-orbitaly.

#### 4.2) sp hybridizace

V atomu vodíku patří čtyři vlnové funkce (orbitaly)  $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$  stavům se stejnou energií  $E_n^{(1)}$ . Lineární superpozicí ns a np orbitalů lze vytvářet nové (reálné) orbitaly, které mají vlastnosti užitečné především pro teorii chemické vazby.

<sup>1)</sup> Uvedené funkce je možné vzít za ortonormální bázi podprostoru v prostoru stavových vektorů. Z jejich lineárních kombinací lze vytvářet jiné ortonormální báze v tomto podprostoru.

Začneme lineární kombinací  $ns$  a  $np_z$  orbitalů. To znamená, že místo dvojice  $|ns\rangle, |np_z\rangle$  vezmeme dvě jiné ortonormální funkce

$$\cos\alpha |ns\rangle + \sin\alpha |np_z\rangle \quad (85a)$$

$$\sin\alpha |ns\rangle - \cos\alpha |np_z\rangle \quad (85b)$$

Ortonormalitu jsme zajistili tím, že jsme koeficienty lineární kombinace vyjádřili jako  $\cos\alpha$  a  $\sin\alpha$  (příčemž úhel  $\alpha$  může být libovolný). Jestliže navíc budeme požadovat, aby geometrický tvar obou orbitalů (85) byl shodný, musíme zajistit, aby zastoupení  $s$ - a  $p$ -orbitalů bylo v lineárních kombinacích stejné. V našem případě to znamená požadovat  $\cos\alpha = \sin\alpha$ , což znamená  $\alpha = \pi/4$ .

Dva nové orbitály, které takto dostaneme, jsou:

$$|nsp_z\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle + |np_z\rangle) \quad (86a)$$

$$|nsp_z\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle - |np_z\rangle) \quad (86b)$$

Abychom zjistili úhlovou závislost těchto  $sp$ -hybridů, zvolíme nějaké pevné  $r_0$  a položíme

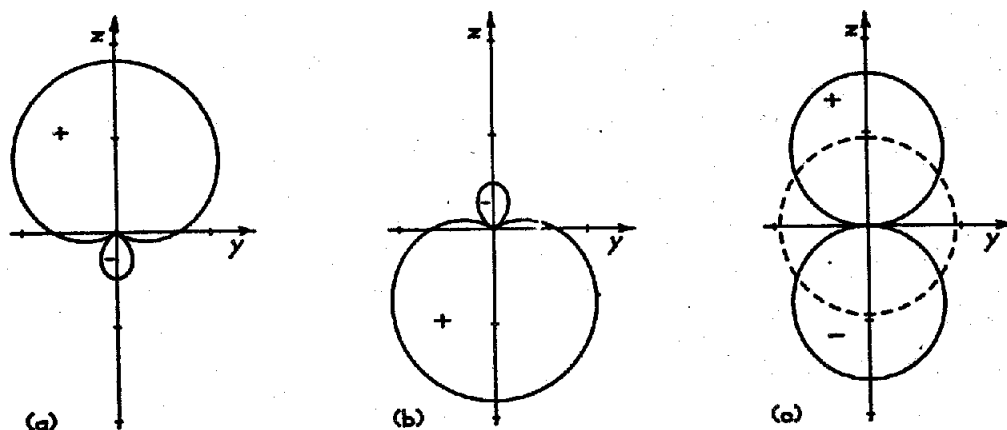
$$A = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r_0) \quad , \quad B = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r_0) \quad (87)$$

Formule (78) spolu s (86) pak dají pro úhlové závislosti funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (A + B \cos\theta) \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (A - B \cos\theta) \quad , \quad (88)$$

které můžeme graficky znázornit způsobem popsaným u obr.38a: ve směru  $\theta, \varphi$  vyneseme úsečku délky  $|A+B\cos\theta|/\sqrt{2}$  nebo  $|A-B\cos\theta|/\sqrt{2}$ ; koncové body těchto úseček pro všechna  $\theta, \varphi$  vyplní hledanou plochu (znaménkem opět vyznačíme znaménko funkce v příslušné oblasti). Řezy těmito plochami jsou v obr.39.

"Protažení"  $sp$ -orbitalů v určitém směru má základní význam v teorii chemické vazby. Nesmíme však zapomínat, za jakou cenu jsme toho dosáhli. Vytváření nejhrůznějších hybridních orbitalů nám dovoluje princip superpozice (viz odst.II.4). Získané  $sp$ -hybridy jsou podle něho možnými stavy elektronu v atomu H; nepřislují jim však už nejen určité kvantové číslo  $m$ , ale ani určité kvantové číslo  $l$  (určitá velikost momentu hybnosti), které může být se stejnou pravděpodobností rovno 0 nebo 1. Jestliže vytvoříme  $sp$ -orbital z  $|ns\rangle$  a  $|np_z\rangle$  orbitalů víceelektronových atomů, v nichž i energie závisí na kvantovém čísle  $l$ , nebuďe stavu  $|nsp_z\rangle$  příslušet již ani jedna určitá energie. Totéž platí i pro  $sp^2$  a  $sp^3$  orbitály (a ovšem obecně i jiné) o nichž se nyní krátce zmíníme.



Obr.39

Úhlová závislost pro sp-orbital: (a)  $|nsp_z\rangle_+$ , (b)  $|nsp_z\rangle_-$ .

Zakresleny jsou řezy rovinou  $yOz$  (srov. obr.38a; plochy získané popsaným postupem jsou rotačně symetrické vzhledem k ose  $Oz$ , neboť (83) nezávisí na  $\varphi$ ). V (c) jsou pro srovnání vyneseny s a  $p_z$  orbitály, z nichž jsou případy (a), (b) složeny. Srovnáním (a), (b) s (c) je zřejmé, že sp-hybridy mají v určitém směru "větší dosah" (hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu) než původní s-, p-orbitály. ( $A=1/\sqrt{4\pi}$ ,  $B=\sqrt{3/4\pi}$ ; 1 dílek=0,3)

#### 4.3) $sp^2$ hybridizace

Vraťme se ke čtyřem orbitalům  $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$  a nahraďme první tři následujícími lineárními kombinacemi:

$$|nsp_{xy}\rangle_1 = a_1|ns\rangle + b_1|np_x\rangle + c_1|np_y\rangle \quad (89a)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_2 = a_2|ns\rangle + b_2|np_x\rangle + c_2|np_y\rangle \quad (89b)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_3 = a_3|ns\rangle + b_3|np_x\rangle + c_3|np_y\rangle \quad (89c)$$

Požadujeme nyní, aby tyto 3 funkce byly ekvivalentní v tom smyslu, že při rotacích kolem osy  $Oz$  o úhly  $120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$  by přecházely v sebe (žádáme aby osa  $Oz$  byla 3-četnou osou symetrie). Protože  $|ns\rangle$  orbital je kulově symetrický, musí být ve všech třech  $sp^2$  orbitalech (89) zastoupen zřejmě stejnou měrou, tj. musí být

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad (90)$$

Dále je vždy možné zvolit orientaci souřadnic tak, aby rovina  $xOz$  byla rovinou symetrie orbitalu  $|nsp_{xy}\rangle_1$ ; to nám dovolí položit

$$c_1 = 0 \quad (91)$$

Nakonec pak požadavek, aby orbitály (89) byly normalizované a vzájemně ortogonální dá 6 rovnic pro 6 koeficientů  $a_1, b_1, b_2, b_3, c_2, c_3$  (znaménka  $a_1, b_1, c_2$  mohou být libovolná).

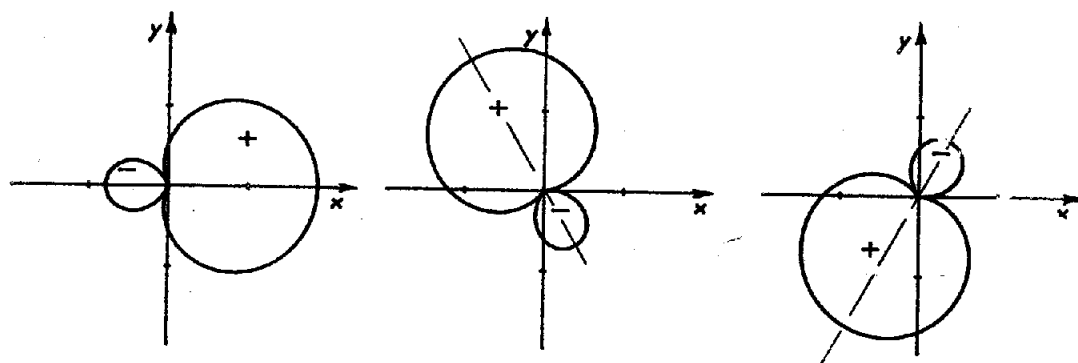
Jednoduchý výpočet dá tři výsledné  $sp^2$ -hybridy:

$$|nsp_xp_y\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|np_x\rangle \quad (92a)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92b)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92c)$$

Pro jejich grafické znázornění použijeme již známý postup (obr.40).



Obr.40

Úhlová závislost tří ortonormálních  $sp^2$  hybridních orbitalů (92).

Zakresleny jsou opět řezy ploch rotačně symetrických kolem vyznačených os, rovinou  $xOy$ . ( V (92):  $|ns\rangle = 1/\sqrt{4\pi}$ ,  $|np_x\rangle = \sqrt{3/4\pi} \cos\varphi$ ,  $|np_y\rangle = \sqrt{3/4\pi} \sin\varphi$  )

#### 4.4 $sp^3$ hybridizace

Superpozici (89) můžeme rozšířit na všechny čtyři orbitály  $|ns\rangle$ ,  $|np_x\rangle$ ,  $|np_y\rangle$ ,  $|np_z\rangle$  :

$$|nsp_xp_y p_z\rangle_j = a_j|ns\rangle + b_j|np_x\rangle + c_j|np_y\rangle + d_j|np_z\rangle \quad (93)$$

( pro  $j = 1, 2, 3, 4$  )

Znovu budeme požadovat, aby všechny čtyři hybridní orbitály (93) měly stejný geometrický tvar, což opět přivede k relaci

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 \quad (94)$$

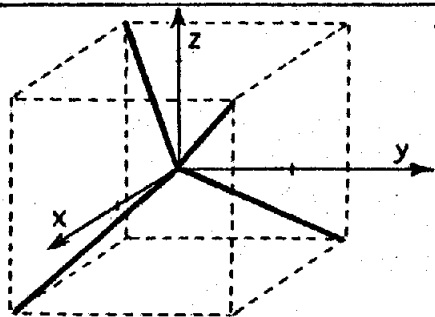
Skutečnost, že osu symetrie jednoho orbitalu můžeme zvolit libovolně a potom též rovinu obsahující tuto osu a osu symetrie druhého orbitalu (osy symetrie dvou orbitalů leží v této rovině), sníží, spolu s (94), počet neurčených koeficientů v (93) na 10; určit je můžeme opět z podmínek ortonormality hybridů (93).

Jeden z možných výsledků (ostatní se získají rotací kolem počátku) je:

$$\begin{aligned} a_1 = b_1 = c_1 = d_1 = 1/2, \quad a_2 = -b_2 = -c_2 = d_2 = 1/2 \\ a_3 = -b_3 = c_3 = -d_3 = 1/2, \quad a_4 = b_4 = -c_4 = -d_4 = 1/2 \end{aligned} \quad (94)$$

Geometrický tvar orbitalů je shodný s  $sp$ , resp.  $sp^2$ , orbitaly, osy symetrie  $sp^3$  orbitalů (93) s koeficienty (94) však jsou v prostoru určeny vektory (obr.41)

$(1,1,1)$  ,  $(-1,-1,1)$  ,  $(-1,1,-1)$  ,  $(1,-1,-1)$  .



Obr.41

Směry os symetrie  $sp^3$  orbitalů. Orbitály jsou rotačně symetrické kolem těchto os a jejich geometrický tvar je shodný s  $sp$  nebo  $sp^2$  orbitaly.

Obdobně můžeme vytvářet hybridní orbitaly i z ostatních atomových vlnových funkcí. Kombinujeme je přitom tak, aby výsledné hybridní orbitaly měly prostorové rozložení potřebné pro výklad chemické vazby v té které molekule nebo jiné chemické struktuře.

V souvislosti s uvedeným postupem může vzniknout otázka, proč elektrony v atomu přecházejí do stavů reprezentovaných hybridními orbitaly, které se na první pohled zdají energeticky méně výhodné ( např.  $E_{2s} < E_{2p}$  v atomech se  $Z > 1$ , takže přechod elektronu z s-stavu do p-stavu vyžaduje dodání energie). Nesmíme však opomenout, že ve chvíli kdy se tvoří z atomů molekula, je každý z elektronů v jednotlivých atomech nejen v poli jádra vlastního atomu, ale i v poli nábojů z ostatních atomů. To samozřejmě modifikuje řešení získané pro izolovaný atom a energie potřebná k excitaci do energeticky vyšších stavů zastoupených v hybridním orbitalu, je nejen plně kompenzována, ale je zde i přebytek určující stabilitu molekuly. Jinými slovy: vlastní stavy elektronu v izolovaném atomu nejsou vlastními stavy elektronu v poli vlastního jádra a okolních elektronů a jader. Vytvářením hybridních orbitalů z atomových vlnových funkcí pouze využíváme možnosti, které nám aparát kvantové mechaniky (jmenovitě princip superpozice) dává k aproximativnímu vyjádření nových vlnových funkcí pro elektron v molekule. S obdobným postupem jsme se ostatně již seznámili v odst. V.2.