

Kapitola 5

Atom vodíku

V této kapitole prozkoumáme nejjednodušší atom v přírodě – atom vodíku. Jak víme, atom vodíku se skládá z kladně nabitého jádra a jednoho elektronu, který se nachází v jeho okolí, kde působí coulombická elektrostatická síla, tj. budeme uvažovat coulombický potenciál. Stejnou úlohu jsme již řešili v teoretické mechanice – nejprve jsme tzv. *problém dvou těles* převedli na řešení pohybu jediného tělesa, jehož pohybem jsme pak zabývali. Zde budeme postupovat stejně.

5.1 Problém dvou těles

Připomeňme si problém dvou těles nejprve klasicky z pohledu teoretické mechaniky. Uvažujme dva hmotné body o hmotnostech m_1 a m_2 , které na sebe vzájemně působí, žádné další vnější silové působení neuvažujeme. Jejich polohové vektory označme \vec{r}_1 a \vec{r}_2 jako na obrázku 5.1a. Jak bude vypadat hamiltonián takového systému? Z teoretické mechaniky víme, že Hamiltonián systému, ve kterém se zachovává celková energie, je dán součtem kinetické a potenciální energie

$$H = T + V. \quad (5.1)$$

Celkovou kinetickou energii dostaneme jako součet kinetických energií obou hmotných bodů, potenciální energie¹ obou hmotných bodů bude záviset jen na jejich vzájemné vzdálenosti, tedy na velikosti rozdílu polohových vektorů \vec{r}_1, \vec{r}_2 .

¹V teoretické mechanice jsme uvažovali potenciální energii v gravitačním poli (šlo o tzv. *Keplerovu úlohu*), zde je pro popis vzájemného působení protonu a elektronu významnější potenciální energie jejich elektrostatického přitahování. Gravitační působení je zcela zanedbatelné. Obě interakce ale mají stejnou závislost na vzdálenosti, proto jsou výpočty v podstatě totožné.

Hamiltonián našeho systému bude mít tvar

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2}}_{\text{kinetická energie}} + \underbrace{V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}_{\text{potenciální energie vzájemného působení}}, \quad (5.2)$$

kde \vec{p}_1 a \vec{p}_2 jsou hybnosti obou hmotných bodů. Vidíme, že tento hamiltonián není *separovaný*, tj. nelze jej rozdělit na dvě části, z nichž každá by závisela pouze na proměnných jednoho hmotného bodu, tj. na \vec{r}_1 a \vec{p}_1 , nebo \vec{r}_2 a \vec{p}_2 , a to kvůli potenciální energii vzájemného působení $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

Přejdeme do jiného systému souřadnic a najdeme takové proměnné, které nám umožní hamiltonián zapsat v separované podobě. Již jsme zmínili, že potenciální energie závisí na *vzájemné vzdálenosti* obou těles. Vezměme tedy vektor relativní vzdálenosti obou těles

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (5.3)$$

za novou souřadnici. Druhou souřadnicí bude polohový vektor hmotného středu soustavy

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.4)$$

Tyto nové souřadnice představují jiný pohled – místo zkoumání pohybu každého hmotného bodu zvlášť budeme zkoumat pohyb systému jako celku a pohyb „uvnitř systému.“

Potenciální energie V má v nových souřadnicích \vec{r} a \vec{R} jednoduché vyjádření, ale kinetickou energii T musíme pomocí těchto souřadnic teprve vyjádřit.

Ze vztahů (5.3), (5.4) vyjádříme polohové vektory \vec{r}_1 , \vec{r}_2 a jejich první časové derivace

$$\vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{m_2\vec{r}}{m_1 + m_2} \quad \dot{\vec{r}}_1 = \dot{\vec{R}} - \frac{m_2\dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2}, \quad (5.5)$$

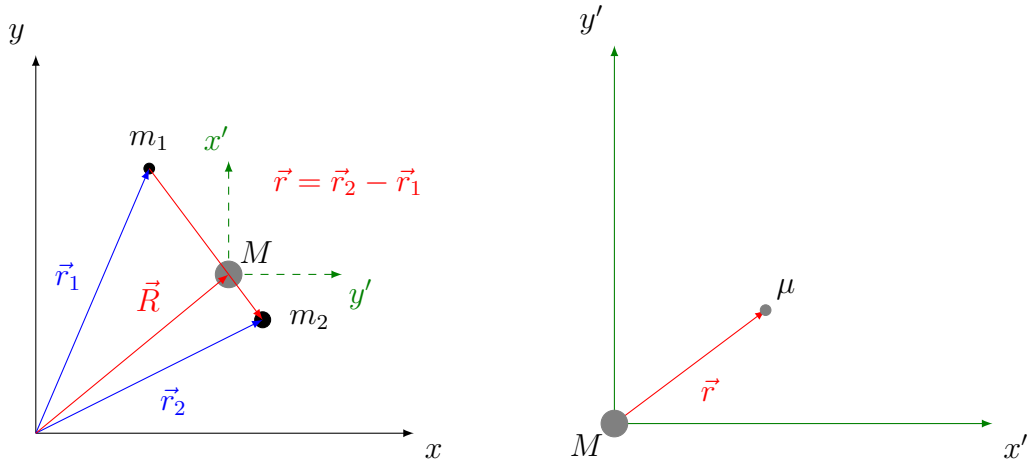
$$\vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{m_1\vec{r}}{m_1 + m_2} \quad \dot{\vec{r}}_2 = \dot{\vec{R}} + \frac{m_1\dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2} \quad (5.6)$$

a hybnosti² obou hmotných bodů

$$\vec{p}_1 = m_1\dot{\vec{r}}_1 = m_1 \left(\dot{\vec{R}} - \frac{m_2\dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2} \right), \quad (5.7)$$

$$\vec{p}_2 = m_2\dot{\vec{r}}_2 = m_2 \left(\dot{\vec{R}} + \frac{m_1\dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2} \right). \quad (5.8)$$

²Skutečně jde o zobecněné hybnosti příslušné k zobecněným souřadnicím \vec{r} a \vec{R} . Lze to ověřit krátkým výpočtem s využitím definice zobecněné hybnosti $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$, kde $L = T - V$ je lagrangián systému dvou hmotných bodů v původním systému souřadnic a $(q_1, q_2, q_3) = \vec{r}_1$, $(q_4, q_5, q_6) = \vec{r}_2$.



(a) Původní soustava souřadnic.

(b) Nová soustava souřadnic reprezentující pohyb fiktivního hmotného bodu s hmotností μ v poli centrální síly fiktivního hmotného bodu o hmotnosti M .

Obrázek 5.1: Problém dvou těles.

Dosadíme do vztahu pro kinetickou energii

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} \\
 &= \frac{1}{2} m_1 \left(\dot{\vec{R}} - \frac{m_2 \dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\dot{\vec{R}} + \frac{m_1 \dot{\vec{r}}}{m_1 + m_2} \right)^2 \\
 &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{\vec{r}}^2.
 \end{aligned}$$

Ve vztahu pro kinetickou energii nyní vystupují dvě nové hmotnosti. Označíme $M = m_1 + m_2$ celkovou hmotnost a $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ je tzv. *redukovaná hmotnost*. Přejdeme-li od časových derivací nových souřadnic \vec{R} , \vec{r} k novým hybnostem, tj. položíme-li

$$\vec{P} = M \dot{\vec{R}}, \quad (5.9)$$

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}}, \quad (5.10)$$

můžeme kinetickou energii psát ve tvaru

$$T = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu}. \quad (5.11)$$

Hamiltonián tedy finálně můžeme zapsat v separovaném tvaru

$$H = \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2M}}_{\text{pohyb hmotného středu}} + \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r)}_{\text{pohyb v poli centrální síly}} . \quad (5.12)$$

První člen (5.12) můžeme interpretovat jako pohyb hmotného středu jakožto volného hmotného bodu (nepůsobí na něj žádná síla, nemá žádnou potenciální energii). Druhý a třetí člen můžeme interpretovat jako pohyb hmotného bodu o hmotnosti μ v poli centrální (radiální) síly s potenciálem $V(r)$. Centrum síly, resp. počátek souřadného systému, ve kterém popisujeme pohyb tohoto fiktivního hmotného bodu, je v těžišti celé soustavy, tj. je popsán polohovým vektorem \vec{R} , jak ukazuje obrázek 5.1b.

Hamiltonián původního problému dvou hmotných bodů o hmotnostech m_1 a m_2 , které se navzájem ovlivňují, se nám povedlo upravit na separovaný tvar, kdy každou jeho část můžeme chápat jako pohyb fiktivního hmotného bodu. Tyto dva fiktivní hmotné body o hmotnostech M a μ se navzájem neovlivňují, jejich pohyb lze řešit nezávisle.

Tím jsme vyřešili klasický problém dvou hmotných bodů. V kvantové mechanice lze postupovat úplně stejně, takže můžeme přepsat získaný výsledek pomocí principu korespondence. Prostým „ostříškováním“ tak dostaneme hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) . \quad (5.13)$$

5.1.1 Hamiltonián atomu vodíku

Vraťme se nyní k původnímu problému, kdy našimi hmotnými body jsou jádro atomu vodíku a elektron v poli centrální síly – coulombického potenciálu jádra.

Úkol 5.1 Jakou mají hodnotu veličiny M a μ v případě lehkého a těžkého atomu vodíku? Jak se bude lišit redukovaná hmotnost μ od hmotnosti elektronu? A jak se bude lišit celková hmotnost M od hmotnosti jádra?

Úkol 5.2 Určete redukovanou hmotnost a celkovou hmotnost pro tzv. *pozitronium*. Jak se tyto hmotnosti liší od hmotnosti elektronu, resp. od jádra pozitronia?

Pozitronium je vázaný systém elektronu a pozitronu (pozitron je antičástice elektronu, má opačný náboj a stejnou hmotnost jako elektron). Tento exotický vázaný stav, který se podobá atomu vodíku, je velmi nestabilní.

Hamiltonián atomu vodíku pro relativní pohyb elektronu v poli jádra

V úkolu 1 jsme se přesvědčili, že v případě atomu vodíku můžeme v hamiltoniánu (5.13) pro jednoduchost nahradit redukovanou hmotnost hmotností elektronu m_e a celkovou hmotnost hmotností jádra m_J .

Jak jsme ukázali v předchozí podkapitole, můžeme řešit zvlášť pohyb „jádra“ a zvlášť pohyb „elektronu“ a pak obě řešení složit dohromady. „Jádro“ zde nahrazuje pohyb atomu jako celku a „elektron“ vzájemný pohyb elektronu a jádra. Dále se budeme zabývat pouze částí hamiltoniánu, která odpovídá vzájemnému pohybu elektronu a jádra, pohyb atomu jako celku uvažovat nebudeme.

Hamiltonián atomu vodíku v tomto přiblížení tak bude mít tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{r}). \quad (5.14)$$

S využitím vztahu pro operátor hybnosti a vztahu pro potenciální energii elektronu v poli jádra můžeme hamiltonián přepsat jako

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta}_{\text{kinetická energie elektronu}} - \underbrace{k \frac{Ze^2}{r}}_{\text{potenciální energie elektronu v poli jádra}}, \quad (5.15)$$

kde e označuje velikost náboje elektronu, $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ elektrostatickou konstantu a Z je protonové číslo. V případě atomu vodíku je $Z = 1$. Při řešení jiných atomů s jedním elektronem, tzv. vodíku podobných atomů, (např. He^+ , Li^{2+} , ...) můžeme použít stejný výpočet jako u atomu vodíku, jen dosadíme jinou hodnotu protonového čísla (tj. náboje jádra).

Pro atomy s více elektrony v atomovém obalu (např. He , Li^+ , Li , Be ...) je situace mnohem složitější, protože se elektrony vzájemně odpuzují. Museli bychom tak řešit problém tří a více těles, který není řešitelný analyticky. Existují ale i jiné metody, jak získat alespoň přibližné řešení i pro tyto atomy, jak uvidíme v kapitole 7.

5.2 Schrödingerova rovnice pro atom vodíku

Získali jsme hamiltonián pro elektron v atomu vodíku (5.15), který nezávisí explicitně na čase, stačí tedy vyřešit stacionární Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Protože coulombický potenciál $\hat{V}(r)$ závisí pouze na vzdálenosti elektronu od jádra $|\vec{r}| = r$ a ne na směru, je celý problém sféricky symetrický. Proto bude výhodné přejít při jeho řešení do sférických souřadnic.

5.2.1 Odvození tvaru některých operátorů ve sférických souřadnicích

Jak již bylo naznačeno v kapitole 2.2.1, klíčovým operátorem pro popis sféricky symetrického systému je operátor momentu hybnosti \hat{L} a operátor velikosti momentu hybnosti \hat{L}^2 , nyní odvodíme jejich tvar ve sférických souřadnicích.

Vztah kartézského a sférického systému souřadnic je znázorněn na obrázku 5.2, odkud snadno odvodíme vztahy mezi kartézskými souřadnicemi⁴ (x, y, z) a sférickými souřadnicemi (r, θ, ϕ)

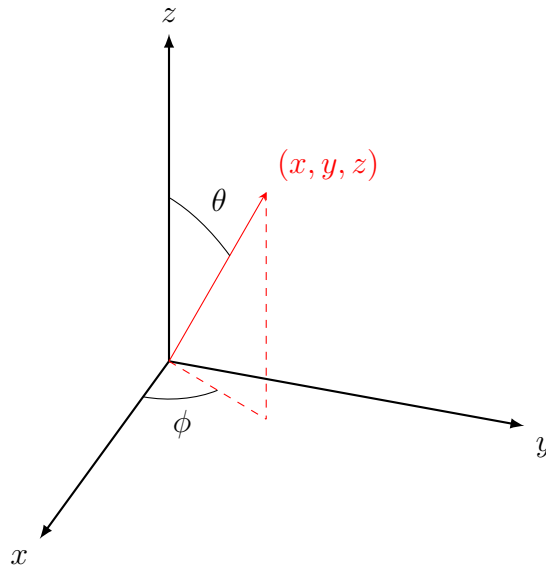
$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi, \\ y &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \tag{5.16}$$

a pro inverzní transformaci

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \\ \theta &= \arccos \frac{z}{r} = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \\ \phi &= \begin{cases} \arctan \frac{y}{x} & \dots \quad x > 0, y \geq 0 \\ \arctan \frac{y}{x} + \pi & \dots \quad x < 0, y > 0 \\ \arctan \frac{y}{x} + \pi & \dots \quad x < 0, y < 0 \\ \arctan \frac{y}{x} + 2\pi & \dots \quad x > 0, y < 0. \end{cases} \end{aligned} \tag{5.17}$$

⁴V kapitole 5.1 na obrázku 5.1 jsou souřadnice našeho systému označeny čárkovaně (x', y', z') . Protože zde nebudeme používat jiné kartézské souřadnice, nemůže dojít k záměně, a proto čárky vynecháme.

Funkční hodnoty funkce $\arctan \frac{y}{x}$ neodpovídají bodům (x, y) roviny xy jednoznačně, pro každý kvadrant, ve kterém se bod (x, y) nachází, je potřeba předpis inverzní funkce definovat zvlášť přičtením vhodné hodnoty z intervalu $[0, 2\pi]$.



Obrázek 5.2: Sférické souřadnice

Operátor momentu hybnosti

Operátor momentu hybnosti je dán vektorovým součinem

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar (\hat{\vec{r}} \times \nabla) .$$

Provádět vektorový součin v kartézských souřadnicích je mnohem jednodušší než ve sférických, proto nejprve rozepíšeme jednotlivé složky momentu hybnosti v kartézských souřadnicích a až po té je převedeme do sférických. Dostaneme tedy

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) , \\ \hat{L}_2 &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) , \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) . \end{aligned} \tag{5.18}$$

Zbývá nám vyjádřit derivace $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ pomocí sférických souřadnic. Využijeme řetízko-
vého pravidla pro derivaci složené funkce:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}\tag{5.19}$$

Tímto způsobem určíme všech devět parciálních derivací sférických souřadnic podle kartézských $\frac{\partial r}{\partial x}$, $\frac{\partial r}{\partial y}$, \dots , $\frac{\partial \theta}{\partial z}$, $\frac{\partial \phi}{\partial z}$ ze vztahů (5.17).

Derivace sférických souřadnic podle x vypočteme jako

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{r \sin \theta \cos \phi}{r} = \sin \theta \cos \phi, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \frac{zx}{r^3} = \frac{1}{\sqrt{r^2 - z^2}} \frac{zx}{r^2} \\ &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{r \cos \theta r \sin \theta \cos \phi}{r^2} = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi, \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\arctan \frac{y}{x} \right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x}\right)^2} \left(-\frac{y}{x^2} \right) = -\frac{y}{x^2 + y^2} \\ &= -\frac{r \sin \theta \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta},\end{aligned}\tag{5.20}$$

derivace podle ostatních kartézských souřadnic vypočteme analogicky a dostaneme

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi, & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi, & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi, & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi, & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{1}{r} \sin \theta, \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0.\end{aligned}\tag{5.21}$$

Operátory derivací podle kartézských souřadnic tedy budou mít tvar

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.\end{aligned}\tag{5.22}$$

Nyní už stačí jen dosadit výrazy (5.16) a (5.22) do vztahu pro složky momentu hybnosti (5.18) a (poměrně dlouhými) úpravami získáme složky momentu hybnosti vyjádřené ve sférických souřadnicích:

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_2 &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}\quad (5.23)$$

Povšimněme si, že složky momentu hybnosti nezávisí na vzdálenosti od počátku r , ale pouze na úhlových souřadnicích θ , ϕ . Moment hybnosti má stejnou jednotku jako redukovaná Planckova konstanta \hbar , proto musí být zbytek výrazu pro složky momentu hybnosti bezrozměrný. To ještě nutně neznamená, že tyto výrazy musí být nezávislé na vzdálenosti r . Protože ale ve sférických souřadnicích jiná vzdálenost než r nevystupuje, musí být tyto výrazy opravdu nezávislé na r a mohou záviset pouze na bezrozměrných úhlových souřadnicích θ a ϕ .

Operátor druhé mocniny velikosti momentu hybnosti

Operátor druhé mocniny velikosti momentu hybnosti \hat{L}^2 je dán součtem druhých mocnin⁵ jednotlivých složek

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2. \quad (5.24)$$

Dosadíme do něj jeho složky vyjádřené ve sférických souřadnicích,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 + \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (5.25)$$

Nejprve rozepíšeme první kulatou závorku

$$\begin{aligned}& \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 = \\ &= \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \\ &= \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \\ &+ \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) =\end{aligned}\quad (5.26)$$

⁵Jde o druhou mocninu ve smyslu složení operátorů, tj. $\hat{L}_z^2 \psi = \hat{L}_z(\hat{L}_z \psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \phi}) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi$, nikoli $(\hat{L}_z \psi)^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right)^2$.

Výrazy, které nezávisí na proměnných, podle kterých je derivujeme, můžeme přesunout před derivace,

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \\
&+ \cot^2 \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) =
\end{aligned} \tag{5.27}$$

a derivace vypočítat,

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \phi \cos \phi \left(-\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right) + \\
&+ \cot \theta \cos \phi \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} \right) + \\
&+ \cot^2 \theta \cos \phi \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) =
\end{aligned} \tag{5.28}$$

což můžeme s využitím toho, že díky spojitosti funkcí můžeme zaměnit pořadí parciálních derivací upravit na

$$\begin{aligned}
&= \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} - \\
&- \sin \phi \cos \phi \left(\cot^2 \theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \cos^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Analogickými úpravami pro druhou kulatou závorku rovnice (5.25) dostaneme

$$\begin{aligned}
&\left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 = \\
&= \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2 \cot \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} + \\
&+ \sin \phi \cos \phi \left(\cot^2 \theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Nyní můžeme obě vypočtené závorky (5.26) a (5.30) dosadit do rovnice (5.25). Vidíme, že členy s opačnými znaménky se odečtou a pomocí goniometrické identity $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$

můžeme sloučit členy u odpovídajících si parciálních derivací,

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \cot \theta^2) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right].
\end{aligned} \tag{5.31}$$

S využitím pravidla pro derivování součinu dostaneme tvar druhé mocniny operátoru velikosti momentu hybnosti

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right). \tag{5.32}$$

Laplaceův operátor

V kinetické energii vystupuje Laplaceův operátor $\Delta = \nabla^2$. Odvození jeho tvaru ve sférických souřadnicích je zcela analogické odvození tvaru \hat{L}^2 . Výsledkem je

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}_{\Delta_{\theta, \phi}} \right). \tag{5.33}$$

Jako $\Delta_{\theta, \phi}$ zde označujeme tu část Laplaceova operátoru, ve které se vyskytují oba úhly a derivace podle nich

$$\Delta_{\theta, \phi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \tag{5.34}$$

Všimněme si, že operátor \hat{L}^2 můžeme zapsat krátce jako

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \phi}. \tag{5.35}$$

5.2.2 Hamiltonián atomu vodíku ve sférických souřadnicích

Úkol 5.3 Napište hamiltonián atomu vodíku ve sférických souřadnicích.

Stacionární Schrödingerova rovnice pro atom vodíku má tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \Delta_{\theta, \phi} \right] \psi - k \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi, \quad (5.37)$$

což je diferenciální rovnice druhého řádu pro funkci tří proměnných s nekonstantními koeficienty, jejíž řešení vyžaduje poměrně náročný matematický aparát. Mohli bychom se pustit přímo do jejího řešení, ale je to dosti dlouhý a komplikovaný výpočet. Místo toho nejprve provedeme několik „přípravných prací,“ podobně jako když v matematice nejprve dokážeme několik drobných lemmat pro důkaz stěžejní věty, a celkové řešení Schrödingerovy rovnice se nám tak rozdělí na menší snadněji řešitelné části.

5.2.3 Hledání společného systému vlastních funkcí operátorů \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z

Místo přímého řešení rovnice (5.37) využijeme našich znalostí o komutujících operátorech. Z kapitoly 2.3.1 víme, že dva operátory komutují právě tehdy, když mají společný systém vlastních funkcí. Toto tvrzení můžeme snadno rozšířit na více než dva navzájem komutující operátory.

Víme, že řešení stacionární Schrödingerovy rovnice je vlastně hledání vlastních čísel operátoru celkové energie \hat{H} . Najdeme-li tedy další operátory, které komutují s hamiltoniánem \hat{H} i spolu navzájem, musí existovat jejich společný systém vlastních funkcí. Získáme tak více rovnic pro hledání vlastních funkcí. Jedna z nich je naše stacionární Schrödingerova rovnice (5.37) a u dalších budeme doufat, že se alespoň některé budou řešit jednodušeji a nalezneme tak některé části vlnové funkce ještě před řešením samotné Schrödingerovy rovnice.

Oněmi vhodnými operátory jsou operátory druhé mocniny velikosti momentu hybnosti \hat{L}^2 a z -ové složky momentu hybnosti \hat{L}_z .

Úkol 5.4 Ověřte, že operátory \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z navzájem komutují (za předpokladu sféricky symetrického pole, tj. $\hat{V} = \hat{V}(r)$).

Ověřili jsme, že v našem případě operátory \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z navzájem komutují. Podívejme se tedy na jejich společný systém vlastních funkcí $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$. Tento systém tvoří takové

funkce, které splňují rovnice

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (5.40)$$

$$\hat{L}^2\psi = \lambda\psi, \quad (5.41)$$

$$\hat{L}_z\psi = \mu\psi, \quad (5.42)$$

kde E je vlastní číslo hamiltoniánu, λ je vlastní číslo operátoru druhé mocniny velikosti momentu hybnosti a μ je vlastní číslo⁶ operátoru průmětu momentu hybnosti do osy z .

1. Rovnice pro \hat{L}_z

Začneme poslední z rovnic (5.42), která je nejjednodušší a již jsme ji řešili v kapitole 2.2 v úloze 2.8, proto zde jen stručně shrneme výsledky. Rovnice má tvar

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = \mu\psi. \quad (5.43)$$

Její řešení je komplexní exponenciála v proměnné ϕ

$$\psi(r, \theta, \phi) = \tilde{\psi}(r, \theta) e^{im\phi}.$$

Funkce $\tilde{\psi}(r, \theta)$ musí být konstantní v proměnné ϕ , tj. může to být libovolná funkce proměnných r, θ . Z požadavku na 2π -periodičnost v proměnné ϕ dostaneme podmínku pro vlastní čísla operátoru L_z a příslušná kvantová čísla⁷ m

$$\frac{\mu}{\hbar} = m \in \mathbb{Z} \implies m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Kvantovému číslu m se z důvodů, které se ukážou až později, říká tzv. *magnetické kvantové číslo*.

2. Rovnice pro \hat{L}^2

Teď budeme řešit druhou z rovnic (5.41), tedy rovnici pro vlastní čísla operátoru druhé mocniny velikosti momentu hybnosti

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) \psi = \lambda \psi. \quad (5.44)$$

⁶Je zvykem vlastní číslo operátoru \hat{L}_z označovat μ , ačkoli se běžně používá také k označení redukované hmotnosti, jako např. v kapitole 5.1.

⁷Vlastním číslem operátoru \hat{L}_z je μ , zatímco m je pouze bezrozměrné číslo (tzv. kvantové číslo zde s přídomkem magnetické), které „očíslovává“ jednotlivé stavy. Protože se μ a m liší pouze násobením konstantou a vztahují se k témuž fyzikálnímu stavu, často dochází k záměně obou pojmů.

Místo obecné funkce $\psi(r, \theta, \phi)$ využijeme výše nalezené řešení rovnice (5.43), protože i řešení této rovnice musí mít uvedený tvar,

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) \tilde{\psi}(r, \theta) e^{im\phi} = \lambda \tilde{\psi}(r, \theta) e^{im\phi}.$$

Členy konstantní vůči derivacím podle θ , resp. ϕ , vytkneme před derivace a upravíme

$$-\hbar^2 \left(\frac{e^{im\phi}}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \tilde{\psi}(r, \theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{\tilde{\psi}(r, \theta)}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 e^{im\phi}}{\partial \phi^2} \right) \right) = \lambda \tilde{\psi}(r, \theta) e^{im\phi}.$$

V posledním členu na levé straně provedeme naznačenou derivaci

$$\frac{\partial^2 e^{im\phi}}{\partial \phi^2} = -m^2 e^{im\phi} \quad (5.45)$$

a celou rovnici vydělíme nenulovým výrazem $e^{im\phi}$.

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \tilde{\psi}(r, \theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \tilde{\psi}(r, \theta) \right) = \lambda \tilde{\psi}(r, \theta).$$

Dostali jsme tak diferenciální rovnici (druhého řádu o dvou proměnných s nekonstantními koeficienty) pro funkci $\tilde{\psi} = \tilde{\psi}(r, \theta)$. Postup řešení této rovnice je podobný jako v případě lineárního harmonického oscilátoru (myšlenkou i délkou, viz kapitolu 3.8).

Pro vlastní číslo λ operátoru \hat{L}^2 dostáváme podmínku

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad (5.46)$$

kde tzv. *vedlejší kvantové číslo* l musí kvůli normovatelnosti řešení splňovat podmínku

$$l = |m| + \text{nějaké nezáporné celé číslo}, \quad (5.47)$$

což můžeme společně s podmínkou pro magnetické kvantové číslo m přepsat jako

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad \wedge \quad |m| \leq l. \quad (5.48)$$

Vidíme tedy, že magnetické kvantové číslo může nabývat hodnot

$$m = -l, \dots, 0, \dots, l. \quad (5.49)$$

Řešení má tvar

$$\tilde{\psi}(r, \theta) = R(r) N_{lm} P_{lm}(\cos \theta), \quad (5.50)$$

kde $R(r)$ je libovolná funkce proměnné r (tj. konstanta vůči θ a ϕ), N_{lm} je normovací konstanta a $P_m(\cos \theta)$ jsou tzv. *přídružené Legendreovy polynomy*⁸ v proměnné $\cos \theta$.

Celkovým řešením rovnice (5.44) jsou pak funkce

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R(r)}_{\text{radiální část}} \underbrace{N_{lm} P_m(\cos \theta) e^{im\phi}}_{\text{sférická část } Y_{lm}(\theta, \phi)}, \quad (5.53)$$

kteřé se skládají z tzv. radiální části $R(r)$ závislé pouze na vzdálenosti od počátku a úhlové části

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (5.54)$$

kteřou bývá zvykem označovat jako tzv. *kulové funkce* nebo *sférické harmoniky*.

Až dosud jsme při řešení nepoužili rovnici (5.40), v níž jediné je obsažen konkrétní tvar potenciálu $V(r)$, který určuje, že se jedná konkrétně o atom vodíku. Kulové funkce jsou tedy řešením každého sféricky symetrického problému. Z toho plyne, že jediná část vlnové funkce, kterou může potenciál ovlivnit, je radiální část.

3. Rovnice pro \hat{H}

Nyní nám zbývá vyřešit první rovnici (5.40), tedy stacionární Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \psi - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \psi + V(r) \psi = E \psi. \quad (5.55)$$

Zde poprvé použijeme konkrétní, a to coulombický potenciál $V(r)$, řešení konkrétně atomu vodíku tak vlastně začíná až tady.

Obecnou funkci $\psi(r, \theta, \phi)$ opět nahradíme výše nalezeným řešením rovnice (5.41), tj.

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

⁸Přídružené Legendreovy polynomy stupně l a řádu m definujeme např. jako

$$P_{lm}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^{|m|} P_l(\xi). \quad (5.51)$$

Funkce $P_l(\xi)$ se nazývají *Legendreovy polynomy* stupně l a definujeme je jako

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^l (\xi^2 - 1)^l. \quad (5.52)$$

a využijeme toho, že operátor kvadrátu velikosti momentu hybnosti \hat{L}^2 lze zapsat jako

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \phi}. \quad (5.56)$$

Po dosazení těchto skutečností dostaneme rovnici (5.40) ve tvaru

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} RY + \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2 RY - k \frac{Ze^2}{r} RY = ERY. \quad (5.57)$$

Členy konstantní vůči derivacím podle r , resp. θ a ϕ , vytkneme před příslušné derivace a využijeme toho, že kulové funkce jsou vlastními funkcemi operátoru \hat{L}^2 , tj. že

$$\hat{L}^2 Y = \lambda Y. \quad (5.58)$$

Dostaneme

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} Y \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R + \frac{R}{2m_e r^2} \underbrace{\hat{L}^2 Y}_{\lambda Y} - k \frac{Ze^2}{r} RY = ERY. \quad (5.59)$$

Vydělením rovnice Y a s využitím vztahu (5.46) dostáváme diferenciální rovnici pro funkci $R = R(r)$ již jen o jediné proměnné r (ovšem stále druhého řádu s nekonstantními koeficienty)

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e} \frac{1}{r^2} R - k \frac{Ze^2}{r} R = ER.$$

Postup při jejím řešení je opět podobný jako u lineárního harmonického oscilátoru. Řešení lze zapsat pomocí tzv. *přídružených Laguerrových polynomů*⁹ $L_{nl} \left(\frac{2r}{na} \right)$, kde n je tzv. *hlavní kvantové číslo*, l označuje Bohrovu poloměr

$$a = \frac{\hbar^2}{k m_e e^2} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (5.63)$$

⁹Přídružený Laguerrov polynom řádu p a stupně $q - p$ definujeme např. jako

$$L_{q-p}^p(\xi) = (-1)^p \left(\frac{d}{d\xi} \right)^p L_q(\xi), \quad (5.60)$$

kde

$$L_q(\xi) = e^\xi \left(\frac{d}{d\xi} \right)^q (e^{-\xi} \xi^q) \quad (5.61)$$

je tzv. q -tý Laguerrov polynom.

Přídružený Laguerrov polynom pro kvantová čísla n, l stupně $n - l - 1$ označujeme jako

$$L_{nl} \equiv L_{n-l-1}^{2l+1} = (-1)^{2l+1} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^{2l+1} L_{n+l}(\xi). \quad (5.62)$$

Řešením rovnice (5.40) je funkce

$$R(r) = \widetilde{N}_{nl} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{nl} \left(\frac{2r}{na}\right) e^{-\frac{r}{na}}, \quad (5.64)$$

kde \widetilde{N}_{nl} je normovací konstanta. Z podmínky normovatelnosti vlnové funkce dostaneme během výpočtu pro hlavní kvantové číslo podmínku

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad \wedge \quad n > l. \quad (5.65)$$

Dále dostáváme vztah pro energii

$$E_n = -k \frac{Z^2 e^2}{2a} \frac{1}{n^2} = Z^2 \frac{E_1}{n^2}, \quad (5.66)$$

kde

$$E_1 \doteq -13,6 \text{ eV}$$

je energie základního stavu atomu vodíku.

5.2.4 Celkové řešení

Celkovým řešením soustavy rovnic (5.40–5.42) jsou vlnové funkce, které tvoří společný systém vlastních funkcí operátorů \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z a mají tvar

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{nlm} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{nl} \left(\frac{2r}{na}\right) e^{-\frac{r}{na}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (5.67)$$

Konstanta N_{nlm} je celková normovací konstanta, která je součinem normovacích konstant sférické a radiální části

$$N_{nlm} = N_{lm} \widetilde{N}_{nl}.$$

Ač řešením nejsou pěkné a jednoduché funkce, lze je analyticky zapsat. V kapitole 7 uvidíme, že to zdaleka není samozřejmostí, naopak u většiny systémů (třeba už jen o něco málo složitějšího atomu He) přesné řešení analyticky zapsat nelze.

Kvantová čísla n, l, m musí splňovat podmínky

$$\begin{aligned} n &\in \mathbb{N}, \\ l &\in \mathbb{N}_0, & l < n, \\ m &\in \mathbb{Z}, & |m| \leq l. \end{aligned}$$

Pro vlastní čísla operátorů \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z platí vztahy

$$\begin{aligned} E &= -13,6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}, \\ \lambda &= \hbar^2 l(l+1), \\ \mu &= \hbar m. \end{aligned}$$

Připomeňme, že jsme získali *stacionární stavy* atomu vodíku, tedy stavy s ostrou hodnotou energie. Pokud by nás zajímaly *nestacionární stavy* atomu vodíku, museli bychom vzít řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice, které získáme jako lineární kombinaci stacionárních řešení

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = \sum_{n, l, m} c_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) e^{\frac{E_n t}{i\hbar}}, \quad (5.68)$$

v tomto textu se ale omezíme pouze na stacionární řešení.

Úkol 5.5 Načrtněte na svislou energetickou osu hodnoty povolených energií, tzv. energetické hladiny atomu vodíku. Jak je možné, že je energie záporná?

5.3 Vlnové funkce stacionárních stavů atomu vodíku

V předchozí kapitole jsme vyřešili stacionární Schrödingerovu rovnici pro atom vodíku a našli jsme tak analytický zápis příslušných stacionárních vlnových funkcí.

Vlnová funkce samotná nemá fyzikální význam, ten má až druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce, který je roven hustotě pravděpodobnosti nalezení elektronu v prostoru. Proto nás bude zajímat nejen geometrické znázornění vlnových funkcí samotných, ale především průběh hustoty pravděpodobnosti.

Na tomto místě se často setkáváme s pojmem *orbital*, který můžeme chápat jako část prostoru, ve které se elektrony nacházejí s velkou pravděpodobností nebo přímo jako označení

pro prostorový průběh hustoty pravděpodobnosti. Dále tedy budeme zkoumat tvar orbitalů atomu vodíku.

Díky vztahu (5.67) víme, že stacionární vlnovou funkci atomu vodíku ψ_{nlm} můžeme zapsat jako součin radiální části R_{nl} a sférické části Y_{lm} ,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Podívejme se nyní na každou část zvlášť.

5.3.1 Sférická část vlnové funkce

Sférická část vlnové funkce říká, jak se vlnová funkce mění v závislosti na zvoleném směru, který je určen úhly θ a ϕ a popisují ji tzv. kulové funkce $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Připomeňme, že ji můžeme zapsat jako součin dvou dílčích funkcí, z nichž každá závisí jen na jedné úhlové souřadnici

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi), \quad (5.69)$$

kde

$$\begin{aligned} \Theta_{lm}(\theta) &= N_{lm} P_{lm}(\cos \theta), \\ \Phi_m(\phi) &= e^{im\phi}. \end{aligned}$$

Závislost na ϕ je jednoduchá, jedná se o komplexní exponenciálu a je to zároveň jediná komplexní část vlnové funkce. Její absolutní hodnota je rovna jedné pro všechna ϕ , proto spočítáme-li hustotu pravděpodobnosti, závislost na ϕ zmizí. Rozložení hustoty pravděpodobnosti tak bude vždy rotačně symetrické kolem osy z .

Přidružené Legendreovy polynomy

Závislost sférické části vlnové funkce na úhlu θ popisují funkce $P_{lm}(\cos \theta)$, což jsou tzv. přidružené Legendreovy polynomy definované v předchozí sekci vztahem (5.51).

Úkol 5.6 Napište první čtyři Legendreovy polynomy.

Úkol 5.7 Napište přidružené Legendreovy polynomy v proměnné $\cos \theta$ pro $l = 0, 1, 2, 3$ a druhou mocninu jejich absolutní hodnoty. Pro některé z nich zkuste načrtnout polární graf nebo si ho zobrazte na počítači.

Kulové funkce

Kulové funkce jsou společnými vlastními funkcemi operátorů L_z a L^2 . Závisí na proměnných θ, ϕ a označujeme je kvantovými čísly l a m . Pro ilustraci vypíšeme několik prvních kulových funkcí.

všude: $Y = Y(\theta, \phi)$

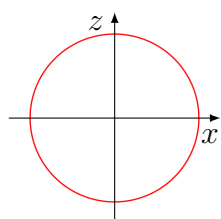
$$\begin{array}{ll}
 Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} & Y_{30}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\
 Y_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta & Y_{3\pm 1}(\theta) = \pm \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} \\
 Y_{1\pm 1}(\theta) = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} & Y_{3\pm 2}(\theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi} \\
 Y_{20}(\theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_{3\pm 3}(\theta) = \pm \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \\
 Y_{2\pm 1}(\theta) = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} & \vdots \\
 Y_{2\pm 2}(\theta) = \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} &
 \end{array}$$

V tabulce 5.2 je vykreslena reálná a imaginární část prvních čtyř kulových funkcí a také druhá mocnina jejich absolutní hodnoty.

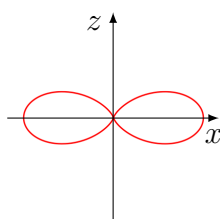
Sférická část hustoty pravděpodobnosti $|Y_{lm}|^2$

Sférickou část hustoty pravděpodobnosti vypočteme jako druhou mocninu absolutní hodnoty kulových funkcí

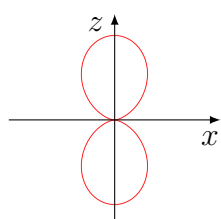
$$|Y_{lm}|^2 = |N_{lm} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi}|^2 = |N_{lm}|^2 |P_{lm}(\cos \theta)|^2. \quad (5.70)$$



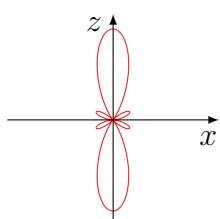
$$|P_{00}|^2 = 1$$



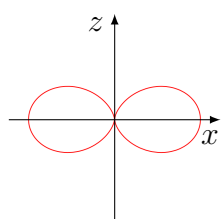
$$|P_{22}|^2 = 9 \sin^4 \theta$$



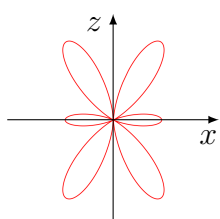
$$|P_{10}|^2 = \cos^2 \theta$$



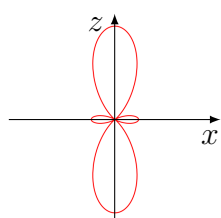
$$|P_{30}|^2 = \frac{1}{4} (25 \cos^6 \theta - 30 \cos^4 \theta + 9 \cos^2 \theta)$$



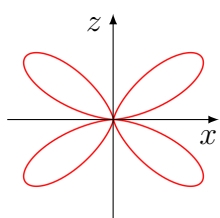
$$|P_{11}|^2 = \sin^2 \theta$$



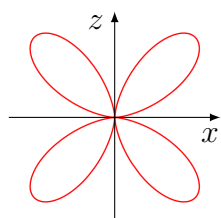
$$|P_{31}|^2 = \frac{9}{4} \sin^2 \theta (25 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1)$$



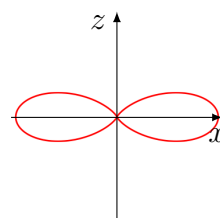
$$|P_{20}|^2 = \frac{1}{4} (9 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 1)$$



$$|P_{32}|^2 = 225 \sin^4 \theta \cos^2 \theta$$

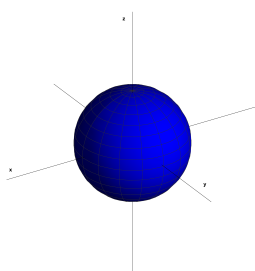
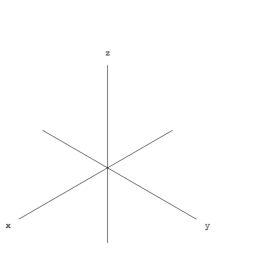
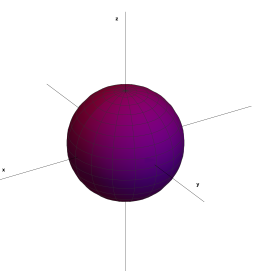
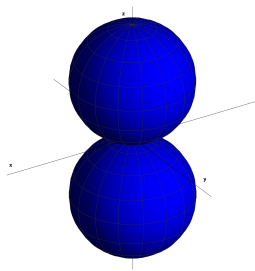
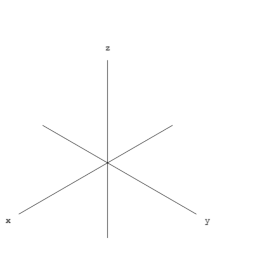
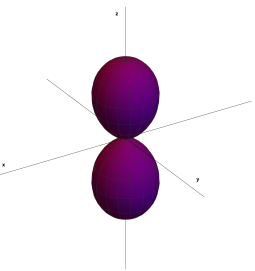
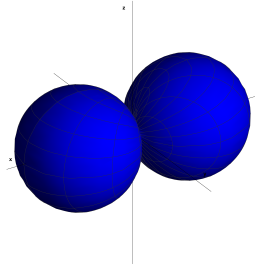
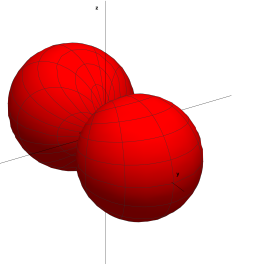
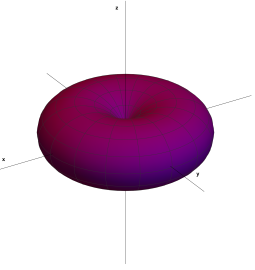
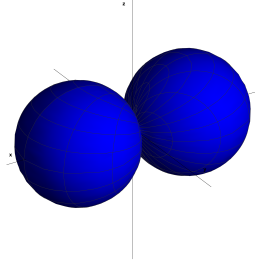
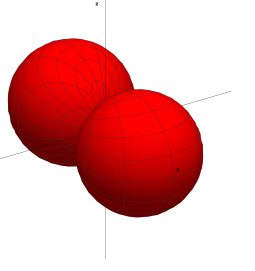
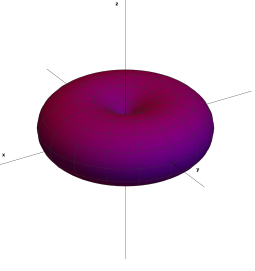


$$|P_{21}|^2 = 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$

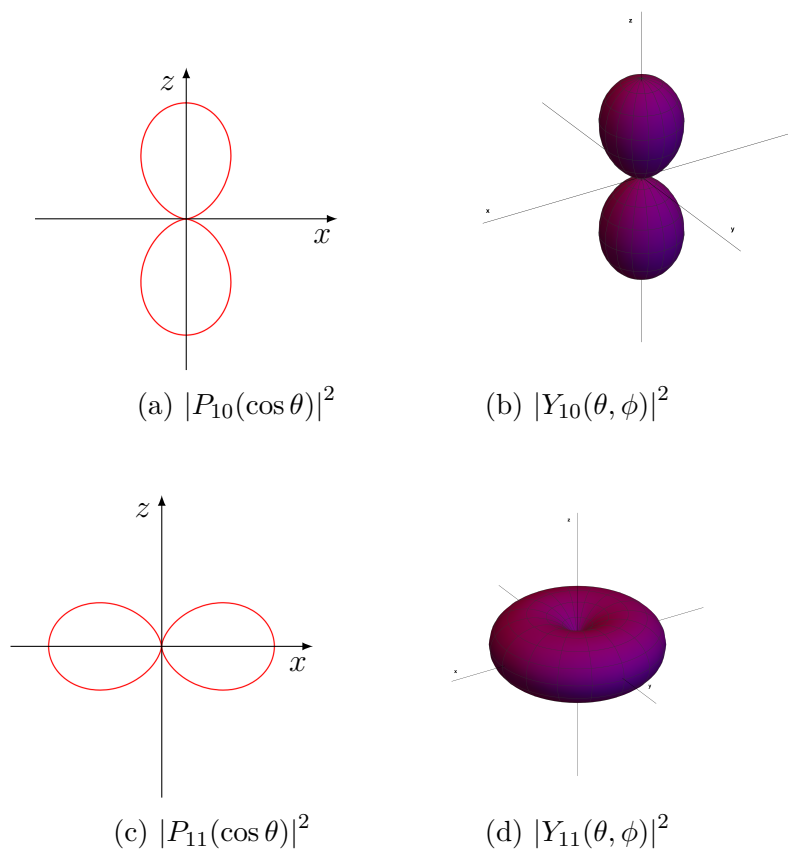


$$|P_{33}|^2 = 225 \sin^6 \theta$$

Tabulka 5.1: Znázornění druhé mocniny absolutní hodnoty přidružených Legendreových polynomů v proměnné $\cos \theta$ v polárním grafu pro nízká kvantová čísla l, m . Pro přehlednost není měřítko v jednotlivých obrázcích stejné.

	$\text{Re}(Y_{nl})$	$\text{Im}(Y_{nl})$	$ Y ^2$
Y_{00}	 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}$	 0	 $\frac{1}{4\pi}$
Y_{10}	 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	 0	 $\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$
Y_{11}	 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \phi$	 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \phi$	 $\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$
$Y_{1(-1)}$	 $-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \phi$	 $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \phi$	 $\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$

Tabulka 5.2: Prostorové znázornění reálné a imaginární části kulových funkcí a druhé mocniny jejich absolutní hodnoty pro nízká kvantová čísla l, m .



Obrázek 5.3: Znáznornění sférické části hustoty pravděpodobnosti pro kvant. číslo $l = 1$.

Protože sférická část hustoty pravděpodobnosti nezávisí na úhlu ϕ , její celkový prostorový průběh dostaneme, pokud vezmeme polární graf druhé mocniny absolutní hodnoty Legendreových polynomů a zarotujeme jej kolem osy z .

Pro lepší představu jsou na obrázku 5.3 vedle sebe znázorněny druhé mocniny absolutní hodnoty přidružených Legendreových polynomů v proměnné $\cos \theta$ pro kvantové číslo $l = 1$ a druhá mocnina absolutní hodnoty příslušných kulových funkcí. Stejnou úvahou si lze na základě polárních grafů druhých mocnin přidružených Legendreových polynomů z tabulky 5.1 představit tvar kulových funkcí pro jiná kvantová čísla.

5.3.2 Radiální část vlnové funkce

Radiální část vlnové funkce udává, jak se vlnová funkce mění v závislosti na vzdálenosti od počátku. Můžeme ji zapsat jako součin přidruženého Laguerrova polynomu a klesající

reálné exponenciály a výrazu obsahujícího výraz r^l

$$R(r) = \widetilde{N}_{nl} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{nl} \left(\frac{2r}{na} \right) e^{-\frac{r}{na}}. \quad (5.71)$$

Ze vztahu (5.71) vidíme, že pro velká r převáží exponenciální část nad polynomiální částí a funkce bude exponenciálně klesat k nule. Naopak pro malá r bude podstatný průběh Laguerrova polynomu a výrazu $\left(\frac{2r}{na} \right)^l$.

Přidružené Laguerrovy polynomy

Pro ilustraci uvádíme tvar několika přidružených Laguerrových polynomů vypočtených podle definičního vztahu (5.60).

$$\begin{array}{ll} L_0^0(\xi) = 1 & L_0^1(\xi) = 1 \\ L_1^0(\xi) = -\xi + 1 & L_1^1(\xi) = -2\xi + 4 \\ L_2^0(\xi) = \xi^2 - 4\xi + 2 & L_2^1(\xi) = 3\xi^2 + 18\xi - 18 \\ L_3^0(\xi) = -\xi^3 + 9\xi^2 - 18\xi + 6 & \vdots \end{array}$$

Pomocí nich určíme průběh radiálních vlnových funkcí pro nízká kvantová čísla n, l

$$\begin{array}{ll} R_{10} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, & R_{30} = \frac{1}{3\sqrt{3\pi a^3}} \left(1 - \frac{2}{3a}r + \frac{2}{27a^2}r^2 \right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\ R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-\frac{r}{2a}}, & R_{31} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{3\pi a^3}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{1}{6a}r \right) e^{-\frac{r}{3a}}, \\ R_{21} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}}, & R_{32} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi a^3}} \left(\frac{r}{a} \right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}. \end{array}$$

Průběh radiální části hustoty pravděpodobnosti

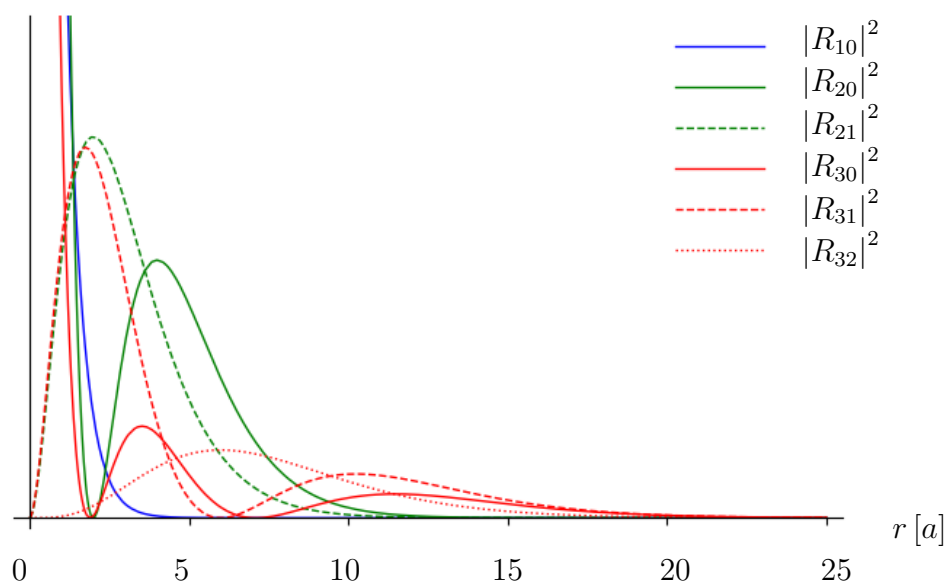
Více než průběh samotné radiální části vlnové funkce nás bude zajímat průběh její druhé mocniny, tedy radiální části hustoty pravděpodobnosti $|R_{nl}|^2$. Podívejme se nyní na to, kolik má nulových bodů a lokálních maxim.

Reálná exponenciála $e^{-\frac{r}{na}}$ je kladná na celém \mathbb{R} , proto počet nulových bodů ovlivňuje pouze polynomiální část obsahující $\left(\frac{2r}{na} \right)^l$ a přidružený Laguerrovův polynom $L_{nl} \left(\frac{2r}{na} \right)$.

Člen $\left(\frac{2r}{na} \right)^l$ má nulový bod pouze v počátku pro stavy s kvantovým číslem $l \neq 0$. Tyto stavy tak mají v počátku nulovou hustotu pravděpodobnosti, zatímco pro stavy s kvantovým

číslem $l = 0$ má radiální část hustoty pravděpodobnosti v počátku maximum, jak ukazuje obrázek 5.4.¹¹

Dalšími nulovými body přispívají přidružené Laguerrovy polynomy svými kořeny. Přidružený Laguerrovův polynom stupně k má právě k různých reálných kořenů, Laguerrovy polynomy vystupující ve vlnové funkci jsou stupně $n - l - 1$, mají tedy $n - l - 1$ nulových bodů. Počet maxim radiální části hustoty pravděpodobnosti tak je $n - l$ (počítáno včetně maxima v $r = 0$ pro $l = 0$).



Obrázek 5.4: Druhá mocnina radiální části vlnové funkce $|R_{nl}|^2$ pro nízká kvantová čísla n, l .

Radiální vs. bodová hustota pravděpodobnosti

Pozorovali jsme, že pro stavy s kvantovým číslem $l = 0$ má radiální část hustoty pravděpodobnosti maximum v počátku, tedy ve středu atomu. Mohlo by se zdát, že je tedy nejpravděpodobnější najít elektron ve středu atomu, tedy v jádře a jeho blízkosti, což neodpovídá realitě.

Musíme si ale dát pozor, jestli nás zajímá *bodová hustota pravděpodobnosti* (resp. její radiální část), což je pravděpodobnost, že elektron nalezneme v nějakém konkrétním místě o

¹¹Měřítka na svislé ose je pro přehlednost pro jednotlivé funkce různé, aby byl patrný jejich průběh. Funkční hodnota funkcí pro $l = 0$ je v počátku tak velká, že ji nelze v obrázku zachytit, aby byl zároveň patrný průběh dalších lokálních maxim, je ale konečná.

souřadnicích (r, θ, ϕ) , nebo *radiální hustota pravděpodobnosti*, což je pravděpodobnost, že elektron nalezneme v určité vzdálenosti od středu atomu.

Bodovou hustotu pravděpodobnosti spočítáme jako druhou mocninu absolutní hodnoty vlnové funkce

$$\rho(r, \theta, \phi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|^2, \quad (5.72)$$

radiální část bodové hustoty pravděpodobnosti je tedy

$$|R_{nl}(r)|^2. \quad (5.73)$$

Radiální hustotu pravděpodobnosti $\rho_{\text{rad}}(r)$ spočítáme tak, že „posčítáme pravděpodobnosti“ nalezení elektronu ve všech místech se stejnou vzdáleností od počátku, tj. zintegrujeme bodovou hustotu pravděpodobnosti přes povrch koule s požadovaným poloměrem r

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rad}}(r) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= r^2 |R_{nl}(r)|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= r^2 |R_{nl}(r)|^2. \end{aligned} \quad (5.74)$$

Při výpočtu jsme využili toho, že jsou kulové funkce normované, takže integrál na druhém řádku je roven jedné. Vidíme, že se v radiální hustotě pravděpodobnosti objevil další faktor, a to kvadratický výraz r^2 , který roste stejně rychle jako povrch koule.

Hledáme-li elektron na povrchu koule s velmi malým poloměrem, tj. $r \approx 0$, faktor r^2 způsobí, že bude $\rho_{\text{rad}}(r) \approx 0$. Ve velmi malých vzdálenostech od středu atomu tak elektron nalezneme jen s malou pravděpodobností. Pokud hledáme elektron na povrchu koule s velkým poloměrem, exponenciální pokles výrazu $e^{-\frac{2r}{na}}$ v $R_{nl}(r)$ převáží nad Laguerrovým polynomem i nad faktorem r^2 , takže pravděpodobnost nalezení elektronu ve velkých vzdálenostech je také velmi malá.

Elektron tedy s určitou nezanedbatelnou pravděpodobností můžeme nalézt jen v určitém intervalu vzdáleností.

V prostředním sloupečku grafů v tabulce 5.3 je radiální část bodové hustoty pravděpodobnosti vykreslena modře a radiální hustota pravděpodobnosti zeleně (měřítko na svislé ose není pro obě funkce stejné, aby byl dobře viditelný průběh obou funkcí). Na prvních dvou obrázcích vidíme, že i když má bodová hustota pravděpodobnosti v počátku maximum, radiální hustota pravděpodobnosti je v počátku skutečně nulová a ve velmi malých vzdálenostech relativně malá.

5.3.3 Tvar orbitalů atomu vodíku

Již víme, jak vypadá sférická i radiální část vlnové funkce a z nich vypočtené hustoty pravděpodobnosti, můžeme je tedy složit dohromady a podívat se na průběh celkové hustoty pravděpodobnosti v prostou, tedy na tvar orbitalů atomu vodíku.

V tabulce 5.3 je v prvním sloupci v polárním grafu červeně zobrazena sférická část hustoty pravděpodobnosti, tj. druhá mocnina absolutní hodnoty kulových funkcí, v řezu svislou rovinou. V prostředním sloupci jsou grafy radiální části bodové hustoty pravděpodobnosti (modře) a radiální hustoty pravděpodobnosti (zeleně). Celková bodová hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v daném místě, zkonstruovaná pomocí grafů sférické a radiální části bodové hustoty pravděpodobnosti, je znázorněna ve třetím sloupci tabulky (v řezu rovinou obsahující svislou osu z). Pro znázornění celkové bodové hustoty pravděpodobnosti je použita barevná škála s různou intenzitou červené barvy. Jasně červená barva znamená vysokou hodnotu hustoty pravděpodobnosti, tmavší odstíny červené nižší hustotu pravděpodobnosti a černá nulovou.¹²

Obrázky na prvních dvou řádcích znázorňují hustotu pravděpodobnosti pro stavy $(1,0,0)$ a $(3,0,0)$. Tyto stavy mají stejná kvantová čísla $l = 0$, $m = 0$ a liší se pouze v hlavním kvantovém čísle n . Protože sférická část hustoty pravděpodobnosti závisí pouze na kvantových číslech l , m , mají stavy se stejnými kvantovými čísly l a m stejný úhlový tvar. V případě stavů s $l = 0$ jde o kulový tvar.

Radiální část hustoty pravděpodobnosti závisí na kvantových číslech n , l , která určují počet jejích maxim a nulových bodů. Jak jsme viděli v sekci věnované Laguerrovým polynomům, počet nulových bodů radiální hustoty pravděpodobnosti je $n - l - 1$ a počet jejích maxim je $n - l$. Maxima radiální části hustoty pravděpodobnosti odpovídají na obrázku celkové hustoty pravděpodobnosti kulovým vrstvám s vysokou hustotou pravděpodobnosti (místa s jasně červenou, příp. bílou barvou) a jsou navzájem oddělena kulovými plochami s nulovou hustotou pravděpodobnosti (místa s černou barvou), které odpovídají nulovým bodům radiální části hustoty pravděpodobnosti. Kvantová čísla n a l tak vlastně udávají počet „vrstev“ orbitalu.

Na dalších obrázcích je hustota pravděpodobnosti pro jiné kombinace kvantových čísel. Pro stavy s vedlejším kvantovým číslem $l \neq 0$ už tvar orbitalu není sféricky symetrický, ale má složitější tvar.

¹²Měřítko barevné škály není na všech obrázcích stejné, bílá místa znamenají vyšší hodnotu hustoty pravděpodobnosti než zobrazuje barevná škála, která byla nastavena tak, aby byla dobře viditelná i místa s nízkou hustotou pravděpodobnosti.

Poznámka o popisu orbitalů v chemii

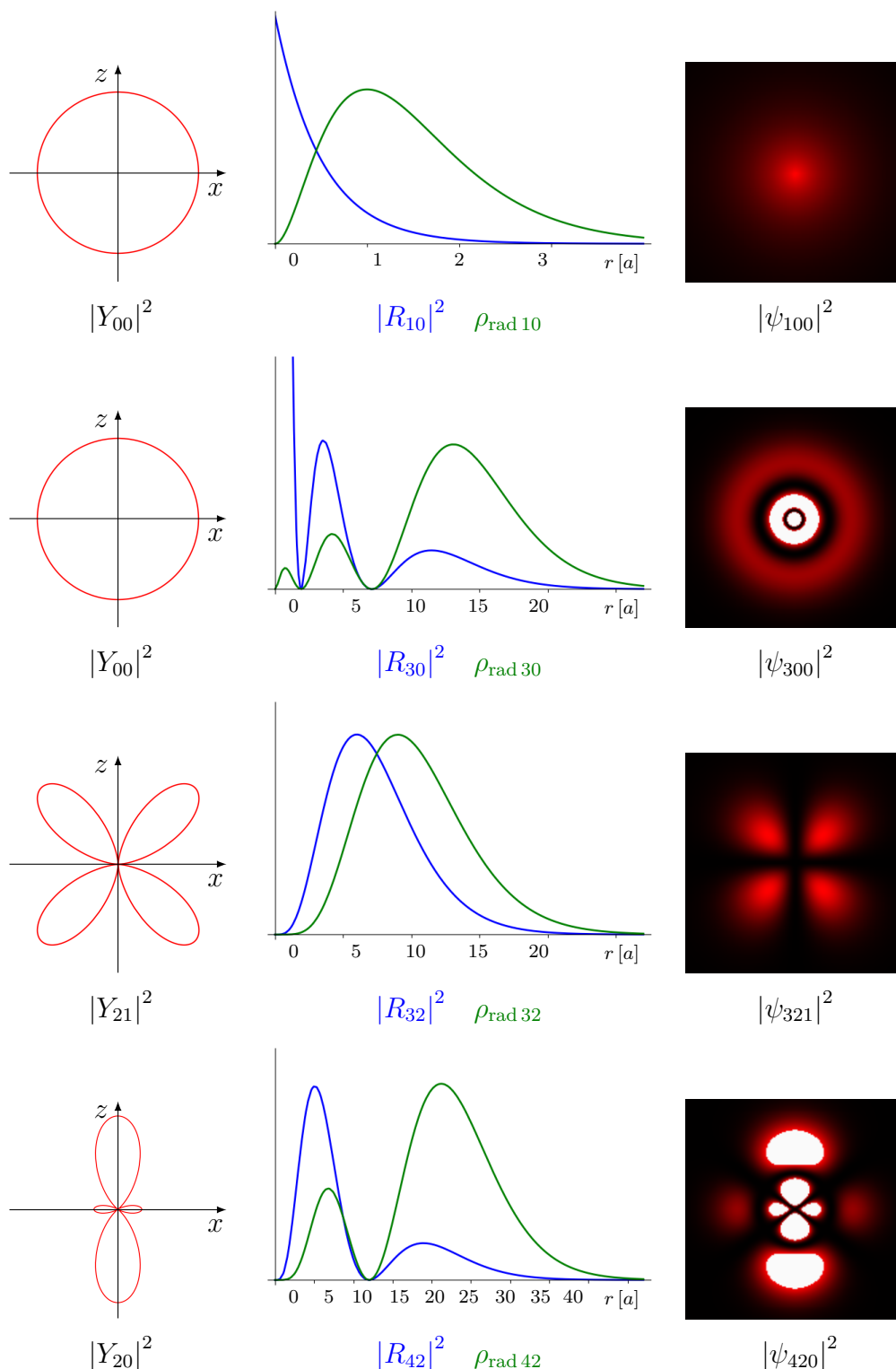
S popisem orbitalů se často setkáme také v chemii. Popis a konvence, které používají chemici, se v několika věcech liší od těch fyzikálních, proto je třeba je mít při nahlížení do učebnic chemie na paměti.

1. V chemii bývá zvykem orbitaly označovat písmeny podle vedlejšího kvantového čísla l . Orbitaly s kvantovým číslem $l = 0, 1, 2, 3, 4$ se tak po řadě nazývají orbitaly s, p, d, f, g.
2. V učebnicích chemie bývá často vyobrazována pouze sférická část hustoty pravděpodobnosti, musíme dát pozor na záměnu s celkovou hustotou pravděpodobnosti.
3. Při nahlédnutí do učebnic chemie můžeme zjistit, že tvar sférické části hustoty pravděpodobnosti je jiný než s jakým jsme dosud pracovali. Díky tomu, že stacionární stavy atomu vodíku, které se liší pouze kvantovými čísly l a m (tj. mají stejné hlavní kvantové číslo n), mají stejnou energii. Můžeme proto vytvořit jejich lineární kombinaci, která bude také stacionárním stavem (tj. bude se také jednat o stav s ostrou hodnotou energie). Můžeme tak přejít k jiné bázi stacionárních funkcí. Ve fyzice je výhodné pracovat s funkcemi, které jsou vlastními funkcemi operátoru \hat{L}_z . V chemii se pro popis chemické vazby lépe hodí funkce, které mají „stejný tvar“ a různou prostorovou orientaci.

5.3.4 Kvantová čísla

Shrňme nyní ještě jednou význam kvantových čísel n , l , m , která se postupně objevovala v průběhu řešení atomu vodíku.

Kvantová čísla slouží k očíslování stacionárních stavů elektronu v atomu vodíku. Každá trojice kvantových čísel (n, l, m) tak odpovídá jednomu stavu, který je popsán vlnovou funkcí ψ_{nlm} odvozenou výše. Tento způsob volby kvantových čísel je všeobecně používaný, není však jediný možný. Stavby by bylo možné seřadit za sebe (např. podle energie) a očíslovat je pomocí jediného kvantového čísla, ale vztahy pro energii a ostatní vlastní čísla by pak byly mnohem komplikovanější.



Tabulka 5.3: Znázornění sférické části bodové hustoty pravděpodobnosti (vlevo), radiální části bodové hustoty pravděpodobnosti (uprostřed, modře), radiální hustoty pravděpodobnosti (uprostřed, zeleně) a celkové bodové hustoty pravděpodobnosti (vpravo) pro několik vybraných stacionárních stavů atomu vodíku.

Hlavní kvantové číslo n

Hlavní kvantové číslo n jsme dostali při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice z podmínky na normovatelnost řešení. Určuje energii stavu¹³ a jeho hodnota ovlivňuje radiální část vlnové funkce, ne však úhlovou část. Může být rovno libovolnému přirozenému číslu $n \in \mathbb{N}$.

Spolu s vedlejším kvantovým číslem určuje také „vrstevnatost“ orbitalu, tedy počet maxim radiální části vlnové funkce.

Vedlejší kvantové číslo l

Vedlejší kvantové číslo l opět souvisí požadavkem normovatelnosti, tentokrát řešení rovnice pro vlastní čísla operátoru \hat{L}^2 . Povolené hodnoty vedlejšího kvantového čísla jsou přirozená čísla včetně nuly, $l \in \mathbb{N}_0$, pro které platí podmínka $l < n$. Spoluurčuje tvar jak úhlové, tak i radiální části vlnové funkce.

Magnetické kvantové číslo m

Magnetické kvantové číslo souvisí s požadavkem na 2π -periodičnost vlnové funkce v proměnné ϕ při řešení rovnice pro vlastní čísla operátoru \hat{L}_z . Povolené hodnoty pro magnetické kvantové číslo jsou celá čísla, $m \in \mathbb{Z}$, pro něž platí podmínka $|m| \leq l$.

Určuje tvar sférické části vlnové funkce, ne však radiální části.

Úkol 5.8 Jaký je stupeň degenerace n -té energetické hladiny atomu vodíku?

5.4 Další přiblížení modelu atomu vodíku

Pojďme se nyní znovu podívat na předpoklady a zjednodušení, které jsme v průběhu řešení atomu vodíku přijali a zamyslet se nad tím, jaké další efekty bychom mohli brát v úvahu, kdybychom chtěli naše řešení zpřesňovat.

¹³To, že energie stavu E_n závisí pouze na hlavním kvantovém čísle, je specifické pro atom vodíku. Tento jev bývá označován jako tzv. *náhodná degenerace*. Pro jiné sféricky symetrické problémy, které mají stejné řešení úhlové části, závisí energie na hlavním i vedlejším kvantovém čísle n a l .

Připomeňme znovu, že jsme se celou dobu zabývali *stacionárními stavy* atomu vodíku, tedy stavy s ostrou hodnotou energie. Také tvar orbitalů atomu vodíku jsme si znázorňovali pouze pro tyto stavy. Pokud bychom chtěli zjišťovat, jak je to s tvarem orbitalů pro nestacionární stavy atomu vodíku, museli bychom vzít řešení nestacionární Schrödingery rovnice a průběh hustoty pravděpodobnosti vypočítat z něj. Pozor, nejedná se o součet hustot pravděpodobností (orbitalů). Navíc hustota pravděpodobnosti nestacionárních stavů není na rozdíl od stacionárních stavů v čase konstantní, tvar orbitalů nestacionárních stavů se tak s časem vyvíjí.

Redukovaná hmotnost

První zpřesnění, které můžeme do našeho řešení snadno zahrnout, je nahrazení hmotnosti elektronu redukovanou hmotností, kterou jsme určili v úkolu 1. Tato oprava je v řádu desetiny promile, tedy 10^{-4} .

Spin elektronu

V našich úvahách jsme dosud neuvažovali spin elektronu. Elektron má dvě možné hodnoty průmětu spinu $\pm \frac{\hbar}{2}$, každý stav popsaný trojicí kvantových čísel (n, l, m) tak můžeme odlišit podle toho, jestli má elektron „spin nahoru“ nebo „spin dolů.“ Zavádíme proto další kvantové číslo, tzv. *spinové kvantové číslo* m_s , které popisuje průmět vnitřního momentu hybnosti elektronu – spinu. Nabývá dvou různých hodnot $m_s = \pm 1$.

Naproti tomu magnetické kvantové číslo m popisuje průmět momentu hybnosti (označovaného jako *orbitální moment hybnosti*), který souvisí s „pohybem“ elektronu v poli centrální síly.

Při přidání spinu tak musíme pro jednoznačné rozlišení jednotlivých stavů použít čtveřici čísel (n, l, m, m_s) . Stupeň degenerace energetických hladin atomu vodíku se spinem tak bude $2n^2$.

Spin-orbitální interakce a relativistické efekty

Z experimentů vyplývá, že hodnota energie dvou stavů lišících se pouze spinovým kvantovým číslem se mírně liší (řádově asi o 10^{-4} eV). V porovnání s rozdílem energie základního stavu a excitovaných stavů (který se pohybuje v desítkách eV) je to rozdíl malý, nicméně měřitelný.

K tomuto rozštěpení energetické hladiny přispívá interakce orbitálního momentu hybnosti s vnitřním momentem hybnosti elektronu, tzv. *spin-orbitální interakce*. Orbitální moment hybnosti vytváří uvnitř atomu magnetické pole,¹⁴ se kterým interaguje spin elektronu. Vznik tohoto magnetického pole si můžeme představit dvěma způsoby, z pohledu jádra nebo z pohledu elektronu. V prvním případě se elektron pohybuje v elektrickém poli jádra a jakožto nabitá částice vytváří magnetické pole. Z pohledu elektronu vidíme, že se kolem něj pohybuje kladně nabitý proton a vytváří proudovou smyčku, která generuje magnetické pole. Energie stavu elektronu pak bude záviset na orientaci jeho spinu v tomto magnetickém poli.¹⁵

Další efekty, které musíme vzít v úvahu, souvisejí s relativistickým chováním částic. Místo klasického vztahu pro kinetickou energii bychom měli použít relativistický vztah pro energii

$$E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}. \quad (5.77)$$

Korekce energetických hladin, které získáme tímto způsobem, jsou řádu 10^{-4} eV, tedy stejného řádu jako příspěvek spin-orbitální interakce.

Spojení obou korekcí dohromady se říká tzv. *jemná struktura spektra atomu vodíku*. Při započtení těchto korekcí se ve vztahu pro energii objevují kromě hlavního kvantového čísla n také další kvantová čísla a degenerace energetických hladin vůči n a l tak mizí.

Spin jádra

Dalším jevem, který jen stručně zmíníme je tzv. *spin-spinová interakce*, kdy budeme uvažovat i spin jádra. Máme tak vlastně dvoučásticový systém, kdy spin jádra interaguje se spinem elektronu. Korekce na energie, které takto získáme, jsou přibližně řádu 10^{-6} eV, což je výrazně méně než korekce pro jemnou strukturu atomu vodíku. Proto bývá tato korekce označována jako tzv. *hyperjemná struktura atomu vodíku* nebo *hyperjemné rozštěpení*.

Průběh potenciálu

Drobné nepřesnosti jsme se dopustili, když jsme předpokládali, že potenciál jádra můžeme popisovat pomocí coulombického potenciálu bodového náboje, který má průběh $V(r) \sim \frac{1}{r}$.

¹⁴Jde opravdu o „vnitřní“ pole vytvořené atomem samotným, nikoli o vnější magnetické pole, do kterého by atom mohl být vložen, jak uvidíme u Zeemanova jevu v 7.

¹⁵Pomocí klasické představy proudové smyčky můžeme pomocí Biotova-Savartova zákona odhadnout velikost tohoto magnetického pole přibližně na 2 T.

Ve skutečnosti jádro není bodové, ale má rozměr asi 10^{-15} m, měli bychom tedy uvažovat průběh potenciálu jako u homogenně nabitě koule. Oprava energie, kterou takto dostaneme, je v řádu 10^{-9} eV (viz úloha č. 2299 ve Sbírce řešených úloh), což je při běžné přesnosti měření zanedbatelné, ale při přesném měření se tento rozdíl projeví.

Navíc interakce mezi elektronem a jádrem není čistě elektrostatická (zanedbali jsme např. gravitační přitahování i krátkodosahovou slabou interakci, která má dosah cca 10^{-17} m). Tato zanedbání ale v porovnání s ostatními opravdu nejsou významná.

Řešení úkolů z kapitoly 5

Řešení 5.1

Jádro lehkého vodíku ${}^1_1\text{H}$ tvořené jedním protonem má asi dvoutisíckrát větší hmotnost než elektron, tedy $m_p \approx 2000 m_e$. Prostým dosazením tedy dojdeme k závěru, že redukovaná hmotnost pro lehký vodík bude přibližně hmotnost elektronu

$$\mu_H = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{2000 m_e^2}{2001 m_e} \approx m_e$$

a celková hmotnost bude přibližně hmotnost jádra,

$$M_H = m_p + m_e = 2001 m_e \approx 2000 m_e \approx m_p.$$

Jádro těžkého vodíku ${}^2_1\text{H}$ (někdy označovaného D jako deuterium) je tvořeno jedním protonem a jedním neutronem. Hmotnost neutronu je přibližně stejná jako hmotnost protonu (liší se asi o jedno promile), tedy $m_p \approx m_n$. Hmotnost jádra je dána součtem³ těchto hmotností

$$m_J = m_p + m_n \approx 2 m_p \approx 4000 m_e.$$

Stejně jako v předchozím případě můžeme vypočítat redukovanou hmotnost pro deuterium

$$\mu_D = \frac{m_J m_e}{m_J + m_e} = \frac{4000 m_e^2}{4001 m_e} \approx m_e$$

a celkovou hmotnost

$$M_D = m_J + m_e = 4000 m_e + m_e \approx 4000 m_e \approx m_J.$$

Je tedy zřejmé, že pro první přiblížení se tyto nové hmotnosti (celková hmotnost, redukovaná hmotnost) od původních hmotností (hmotnosti jádra, hmotnosti elektronu) nijak výrazně neliší ani v případě lehkého vodíku, ani v případě deuteria.

Můžeme tedy s vědomím této malé nepřesnosti v hamiltoniánu (5.13) místo M a μ uvažovat hmotnost jádra m_p a hmotnost elektronu m_e . Kdybychom chtěli přesnější výsledek, ponechali bychom v hamiltoniánu hodnoty M a μ a na celém výpočtu by se nic nezměnilo.

³Vazebnou energii systému proton-neutron neuvažujeme.

Přesný výpočet

Pokud by nás zajímaly přesné hodnoty redukované a celkové hmotnosti, můžeme provést podrobnější výpočet.

$$\begin{aligned}m_e &= 548,579909 \times 10^{-6} \text{ u}, \\m_p &= 1,007276467 \text{ u}, \\m_D &= 2,013553213 \text{ u}.\end{aligned}$$

Pro lehký vodík, resp. deuterium, dostaneme hmotnosti

$$\begin{aligned}\mu_H &= 548,281306 \times 10^{-6} \text{ u}, \\M_H &= 1,007825047 \text{ u},\end{aligned}$$

resp.

$$\begin{aligned}\mu_D &= 548,430669 \times 10^{-6} \text{ u}, \\M_D &= 2,014101792 \text{ u}.\end{aligned}$$

Relativní rozdíl redukované hmotnosti a hmotnosti elektronu a rozdíl celkové hmotnosti a hmotnosti jádra vypočteme jako

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mu_H}{m_e} &= \frac{|\mu_H - m_e|}{m_e} = 0,00054, \\ \frac{\Delta M_H}{m_p} &= \frac{|M_H - m_p|}{m_p} = 0,00054,\end{aligned}$$

resp.

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mu_D}{m_e} &= \frac{|\mu_D - m_e|}{m_e} = 0,00027, \\ \frac{\Delta M_D}{m_D} &= \frac{|M_D - m_D|}{m_D} = 0,00027.\end{aligned}$$

Vidíme, že relativní rozdíly redukované hmotnosti a hmotnosti elektronu jsou v řádu desítiny promile. Pro deuterium, jehož jádro má větší hmotnost než jádro atomu vodíku, je shoda lepší. Pokud by byla hmotnost jádra nekonečná, pak by se redukovaná hmotnost limitně blížila hmotnosti elektronu. Pro první přiblížení tedy můžeme použít přibližné hodnoty redukované hmotnosti z předchozího přibližného výpočtu. Tyto rozdíly v hmotnostech jsou opravdu malé, ale měřitelné. Ovlivní například systém energetických hladin atomu vodíku, což bylo pozorováno při zkoumání vodíkového spektra.

Řešení 5.2

Pozitron budeme považovat za „jádro“ pozitronia. Potom jádro i elektron mají stejnou hmotnost.

Redukovanou hmotnost μ_P vypočteme jako

$$\mu_P = \frac{m_e \cdot m_e}{m_e + m_e} = \frac{m_e^2}{2m_e} = \frac{m_e}{2},$$

celková hmotnost M_P je

$$M_P = 2m_e.$$

Relativní rozdíl redukované hmotnosti a hmotnosti elektronu, resp. celkové hmotnosti a hmotnosti jádra, vypočteme jako

$$\frac{\Delta\mu_P}{m_e} = \frac{|\mu_P - m_e|}{m_e} = \frac{\frac{m_e}{2}}{m_e} = \frac{1}{2},$$

$$\frac{\Delta M_P}{m_e} = \frac{|M_P - m_e|}{m_e} = \frac{m_e}{2m_e} = \frac{1}{2}.$$

Vidíme, že redukovaná hmotnost μ_P je poloviční v porovnání s hmotností elektronu a celková hmotnost M_P je dvojnásobná v porovnání s hmotností jádra. Tento rozdíl již rozhodně není zanedbatelný a při určování spektra pozitronia je potřeba jej brát v úvahu.

Řešení 5.3

Do hamiltoniánu (5.15) dosadíme tvar Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích (5.33). S využitím označení (5.34) můžeme hamiltonián zapsat jako

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \Delta_{\theta, \phi} \right] - k \frac{Ze^2}{r}. \quad (5.36)$$

Řešení 5.4

Komutační relaci $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$, která platí bez ohledu na to, v jakých souřadnicích jsou operátory vyjádřeny, jsme již ověřili v kapitole 2.2 v úloze 2.6.

Pro nalezení komutátorů $[\hat{H}, \hat{L}_z]$ a $[\hat{H}, \hat{L}^2]$ využijme zkráceného zápisu hamiltoniánu a operátoru \hat{L}^2 pomocí operátoru $\Delta_{\theta, \phi}$. Navíc tu část hamiltoniánu, která závisí pouze na

proměnné r , pro větší přehlednost označíme jako $\hat{F}(r)$,

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \Delta_{\theta, \phi}, \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \right) + \hat{V}(r) \\ &= \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{V}(r) \right)}_{\hat{F}(r)} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \\ &= \hat{F}(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi}.\end{aligned}$$

Dosadme do komutátoru

$$\begin{aligned}[\hat{H}, \hat{L}_z] &= \hat{H} \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{H} \\ &= -i\hbar \left[\left(\hat{F}(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\hat{F}(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \right) \right].\end{aligned}$$

Proměnné r, θ, ϕ jsou na sobě nezávislé, proto můžeme zaměnit pořadí derivací. Oba členy v závorce jsou tedy stejné a odečtou se. Dostáváme hledaný výsledek

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (5.38)$$

Podobně

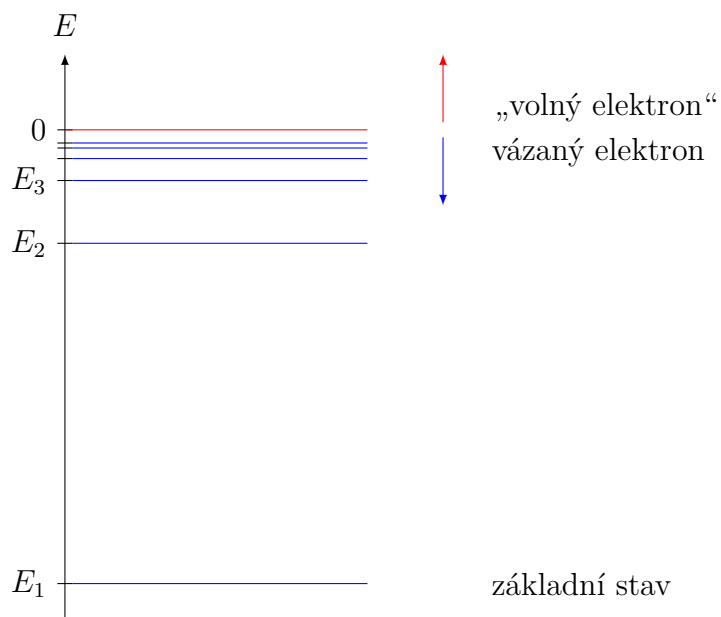
$$\begin{aligned}[\hat{H}, \hat{L}^2] &= \hat{H} \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{H} \\ &= -\hbar^2 \left[\left(\hat{F}(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \right) \Delta_{\theta, \phi} - \Delta_{\theta, \phi} \left(\hat{F}(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \right) \right]\end{aligned}$$

a i druhý komutátor je

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0. \quad (5.39)$$

Řešení 5.5

Energie elektronu v atomu vodíku je dána vztahem (5.66), závisí na hlavním kvantovém čísle jako $\frac{1}{n^2}$. Energie E_1, E_2, E_3, \dots na obrázku odpovídají vázaným stavům elektronu v atomu vodíku. Je vidět, že se s rostoucím n „zahušťují“ a limitně se přibližují k nulové hladině. Stav s nezápornou energií by pak odpovídaly rozptylovým stavům elektronu, který „prolétá kolem.“ Tato energie už by nebyla kvantovaná, „volný“ elektron by mohl mít libovolnou (kladnou) energii.



Energie vázaných stavů elektronu v atomu vodíku je záporná díky tomu, že jsme zvolili nulovou hodnotu potenciální energie v nekonečnu. Jde o vazebnou energii elektronu v atomu, tedy energii, kterou je nutno dodat pro vytržení elektronu z atomu.

Řešení 5.6

Legendreovy polynomy pro $l = 1, 2, 3, 4$ vypočteme podle vztahu (5.52). Např. pro $l = 1$ dostaneme

$$P_1(\xi) = \frac{1}{2} \frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1)^1 = \frac{1}{2} \cdot 2\xi = \xi.$$

Pro další kvantová čísla l dostaneme polynomy

$$\begin{aligned} P_0(\xi) &= 1, \\ P_1(\xi) &= \xi, \\ P_2(\xi) &= \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1), \\ P_3(\xi) &= \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi). \end{aligned}$$

Řešení 5.7

Pro výpočet přidružených Legendreových polynomů použijeme definiční vztah (5.51) a využijeme již vypočtené Legendreovy polynomy z úkolu 6. Místo proměnné ξ teď dosadíme

$\cos \theta$. Díky tomu, že se ve vztahu (5.51) kvantové číslo m vyskytuje pouze v absolutní hodnotě, je $P_{lm}(\xi) = P_{l(-m)}(\xi)$.

Např. pro $l = 1$, $m = \pm 1$ dostaneme

$$P_{11} = (1 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{d\xi} P_1(\xi) = \sqrt{1 - \xi^2} \frac{d}{d\xi}(\xi) = \sqrt{1 - \xi^2}.$$

Pro kombinace nízkých hodnot kvantových čísel l a m dostaneme polynomy

$P_{00}(\xi) = 1$	$P_{00} = 1$
$P_{10}(\xi) = \xi$	$P_{10} = \cos \theta$
$P_{11}(\xi) = \sqrt{1 - \xi^2}$	$P_{11} = \sin \theta$
$P_{20}(\xi) = \frac{1}{2} (3\xi^2 - 1)$	$P_{20} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$P_{21}(\xi) = 3\xi \sqrt{1 - \xi^2}$	$P_{21} = 3 \sin \theta \cos \theta$
$P_{22}(\xi) = 3(1 - \xi^2)$	$P_{22} = 3 \sin^2 \theta$
$P_{30}(\xi) = \frac{1}{2} (5\xi^3 - 3\xi)$	$P_{30} = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$P_{31}(\xi) = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \xi^2} (15\xi^2 - 3)$	$P_{31} = \frac{3}{2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 3 \sin \theta)$
$P_{32}(\xi) = 15\xi (1 - \xi^2)$	$P_{32} = 15 \sin^2 \theta \cos \theta$
$P_{33}(\xi) = 15(1 - \xi^2)^{\frac{3}{2}}$	$P_{33} = 15 \sin^3 \theta$

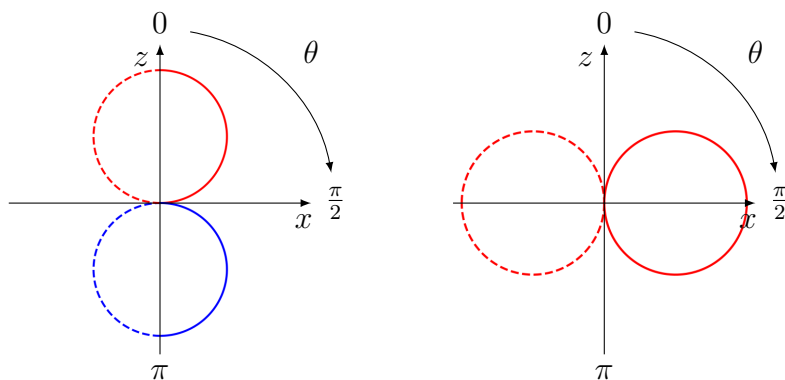
a druhé mocniny jejich absolutní hodnoty

$ P_{00} ^2 = 1$	$ P_{30} ^2 = \frac{1}{4} (25 \cos^6 \theta - 30 \cos^4 \theta + 9 \cos^2 \theta)$
$ P_{10} ^2 = \cos^2 \theta$	$ P_{31} ^2 = \frac{9}{4} \sin^2 \theta (25 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1)$
$ P_{11} ^2 = \sin^2 \theta$	$ P_{32} ^2 = 225 \sin^4 \theta \cos^2 \theta$
$ P_{20} ^2 = \frac{1}{4} (9 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 1)$	$ P_{33} ^2 = 225 \sin^6 \theta$
$ P_{21} ^2 = 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$ P_{22} ^2 = 9 \sin^4 \theta$

Polární graf získáme tak, že pro daný úhel θ nakreslíme na polopřímku svírající s osou z úhel θ bod grafu, jehož vzdálenost od počátku se rovná velikosti funkční hodnoty zobrazované

funkce. Úhel θ měříme v záporném smyslu od osy z . Pokud je funkční hodnota záporná, zakreslíme bod např. jinou barvou.¹⁰

Na obrázku vlevo je znázorněn polární graf funkce $P_{10} = \cos \theta$ a vpravo graf funkce $P_{11} = \sin \theta$. Pro funkci $\cos \theta$ je ve směru osy z ($\theta = 0$) funkční hodnota rovna jedné, protože $\cos 0 = 1$. S rostoucím úhlem θ funkční hodnoty klesají, až při $\theta = \frac{\pi}{2}$ je funkční hodnota nulová, protože $\cos \frac{\pi}{2} = 0$. Funkční hodnoty pro $\theta \in (0, \frac{\pi}{2})$ odpovídají na obrázku plně červené linii. Při dále se zvětšujícím úhlu $\theta \in (\frac{\pi}{2}, \pi)$ budou funkční hodnoty záporné, pro $\theta = \pi$ je $\cos \theta = -1$. Body grafu pro $\theta \in (\frac{\pi}{2}, \pi)$ jsou zakresleny modrou plnou linií, která značí zápornou hodnotu. Funkce $\sin \theta$ má v intervalu $[0, \pi]$ kladné hodnoty, které opět odpovídají plně červené linii.



Ve sférických souřadnicích je úhel θ definován jako úhel z intervalu $[0, \pi]$. Proto v polárním grafu pro úhly z intervalu $(\pi, 2\pi)$ nevykreslujeme funkční hodnoty, ale pouze zrcadlový obraz funkce z intervalu $(0, \pi)$, jak je v obrázku naznačeno přerušovanou čarou. Tento zrcadlový obraz nepřináší žádnou novou informaci, pouze nám pomáhá vytvořit si lepší představu o tvaru funkce.

Pro zkoumání hustoty pravděpodobnosti nás více než samotné přidružené Legendreovy polynomy budou zajímat druhé mocniny jejich absolutní hodnoty, které jsou vykresleny v polárních grafech v tabulce 5.1. (Zde již funkce a její zrcadlový obraz nejsou odlišeny přerušovanou čarou.)

Řešení 5.8

Degenerace energetické hladiny znamená, že různé vlastní stavy mají stejnou energii. Počet různých vlastních stavů se stejnou energií označujeme jako tzv. *stupeň degenerace* g_n . Energie stavu atomu vodíku je určena hlavním kvantovým číslem n , ale nezávisí na vedlejším

¹⁰Alternativním způsobem zakreslení bodů pro zápornou funkční hodnotu je zakreslení bodů do grafu na opačnou polopřímku, než na které by byla kladná funkční hodnota stejné velikosti.

kvantovém čísle l ani na magnetickém kvantovém čísle m . To znamená, že dva stavy, které mají stejné hlavní kvantové číslo n , mají stejnou energii, i když se liší v kvantových číslech l a m . Naše otázka je tedy stejná, jako kdybychom se ptali, kolik různých stavů atomu vodíku existuje pro dané n .

Pro pevné n může vedlejší kvantové číslo nabývat hodnot $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ a pro každé vedlejší kvantové číslo l existuje $2l + 1$ možných hodnot magnetického kvantového čísla m (protože magnetické kvantové číslo může nabývat hodnot $-l, \dots, 0, \dots, l$). Chceme-li zjistit, kolik existuje celkem možných stavů pro pevné n , musíme sečíst počet možností kvantového čísla m pro všechna možná l , což můžeme zapsat jako

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1). \quad (5.75)$$

Jedná se o aritmetickou posloupnost, jejíž součet je

$$g_n = \frac{n}{2}(1 + 2(n - 1) + 1) = n^2. \quad (5.76)$$

Zjistili jsme tedy, že stupeň degenerace každé energetické hladiny je n^2 .

