[redacted]

# Obsah přednášky

1. Počátky kvantové mechaniky, vlny vs. částice
2. Operátory a matematický aparát, reprezentace a vzájemné transformace
3. Postuláty kvantové mechaniky
4. Schrödingerova rovnice a její 1D řešení
5. Moment hybnosti, 3D problematika a atom vodíku
6. Identické částice
7. Elementarizace pro střední školy

[redacted]

Shrnutí

**Diskrétní spektrum:**
**Vázané stavy** se vyskytují vždy, pokud částice nemůže uniknout do nekonečna. Čili **částice je uvězněna/vázána** v omezeném prostoru, Pohyb částice je tzv. **limitní**. V takovém případě **jsou řešení SR pouze ta diskrétní**. Toto platí např. pro harmonický oscilátor či nekonečnou potenciálovou jámu. Jejich **vlnové funkce jsou konečné/nulové** pro x jdoucí do +- nekonečna. Tyto stavy pak mají energie menší než daný potenciál.
**Kontinuální spektrum:**
Nevázané, čili **volné stavy** nastávají, pokud není pohyb částice **potenciálem omezen/vázán** - typicky jde třeba o volnou částici. Pohyb takové částice je **infinitní.**

**Řešení 1D problémů:**
- Rozdělíme x-ový 1D prostor do význačných intervalů
- Zapíšeme Schrödingerovu rovnici a vyřešíme ji pro dané intervaly
- Aplikujeme fyzikální intuici, standardní podmínky na vlnové funkce, a řešení specifikujeme
- Normalizujeme vlnové funkce
- Aplikujeme okrajové podmínky (podmínky spojitosti) a řešení dále specifikujeme
- Spočítáme koeficient reflexe či transmise, pokud bylo v zadání

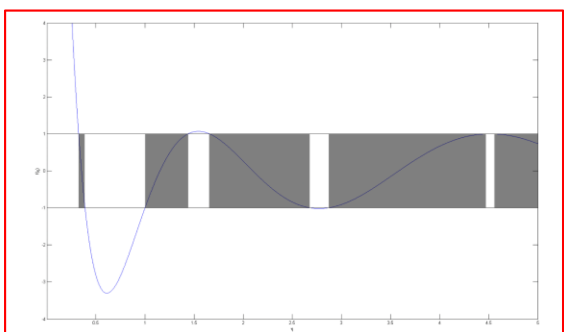
$$R = \left|\frac{\text{reflected current density}}{\text{incident current density}}\right| = \left|\frac{J_{reflected}}{J_{incident}}\right|, \qquad T = \left|\frac{J_{transmitted}}{J_{incident}}\right|$$

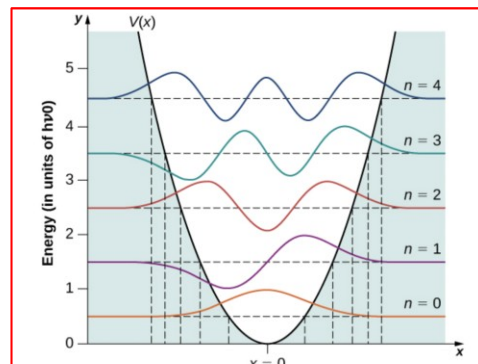
$$J_{incident} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi_i(x)\frac{d\psi_i^*(x)}{dx} - \psi_i^*(x)\frac{d\psi_i(x)}{dx}\right)$$

Řešení pro harmonický oscilátor:

$$\boxed{E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots).}$$

Řešením SR pro periodický potenciál je pásová struktura:





[redacted]

## Moment hybnosti

V předchozích přednáškách jsme se zabývali 1D problémy z kvantové teorie. Logickým **dalším krokem je řešení problémů v 3D**, jako například atom vodíku, ovšem k tomu je zapotřebí pochopení momentu hybnosti a práce s ním.

Moment hybnosti je zapotřebí hlavně k pochopení pohybu v centrálním, kulově symetrickém potenciálovém poli, $V(\vec{r}) = V(r)$ , neboť zůstává zachován – je integrálem pohybu. Vzpomeňme, již Bohrův model atomu byl založen na kvantifikaci momentu hybnosti. <u>Moment hybnosti je tak zásadním pro popis pohybu elektronů v atomech, rotaci molekul a jaderných systémech</u>.

Klasická mechanika definuje moment hybnosti jako: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k}.$

Jak už vlastně víme, lze jej přepsat pro kvantovou mechaniku použitím operátorů $\hat{\vec{R}}$ a $\hat{\vec{P}} = -i\hbar\vec{\nabla}$:

$$\boxed{\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{R}} \times \hat{\vec{P}} = -i\hbar\hat{\vec{R}} \times \vec{\nabla}\ .}$$


V kartézských souřadnicích tedy:

$$\hat{L}_x = \hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y = -i\hbar\left(\hat{Y}\frac{\partial}{\partial z} - \hat{Z}\frac{\partial}{\partial y}\right),$$

$$\hat{L}_y = \hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z = -i\hbar\left(\hat{Z}\frac{\partial}{\partial x} - \hat{X}\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$\hat{L}_z = \hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x = -i\hbar\left(\hat{X}\frac{\partial}{\partial y} - \hat{Y}\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

[redacted]



Uvědomme si, že jak komponenty $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z,$ tak i mocnina momentu na druhou $\hat{\vec{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2,$ jsou operátory Hermiteovské.

Protože $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ vzájemně komutují a $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ také, a protože $[\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar, [\hat{Y}, \hat{P}_y] = i\hbar, [\hat{Z}, \hat{P}_z] = i\hbar,$
Pak můžeme psát:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{Y}\hat{P}_z - \hat{Z}\hat{P}_y,\ \hat{Z}\hat{P}_x - \hat{X}\hat{P}_z] \\
&= [\hat{Y}\hat{P}_z, \hat{Z}\hat{P}_x] - [\hat{Y}\hat{P}_z, \hat{X}\hat{P}_z] - [\hat{Z}\hat{P}_y, \hat{Z}\hat{P}_x] + [\hat{Z}\hat{P}_y, \hat{X}\hat{P}_z] \\
&= \hat{Y}[\hat{P}_z, \hat{Z}]\hat{P}_x + \hat{X}[\hat{Z}, \hat{P}_z]\hat{P}_y = i\hbar(\hat{X}\hat{P}_y - \hat{Y}\hat{P}_x) \\
&= i\hbar\hat{L}_z.
\end{aligned}$$

Jmenovitě tedy:

$$\boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \qquad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y.}$$


Složky momentu hybnosti tedy nekomutují a nejsou současně měřitelné.

Výše uvedené platí pro operátory které jsou odvozeny ze souřadnicové reprezentace, ovšem platí pro jakoukoliv, jak už víme. V dalším výkladu se budeme soustředit na práci s momentem hybnosti bez vztahu k reprezentacím.

Uvažujme nyní obecně operátor momentu hybnosti $\hat{\vec{J}}$, který je definován následujícími (identickými, viz výše) relacemi:

$$\boxed{[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \qquad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \qquad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y,}$$

Druhá mocnina: $\hat{\vec{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2,$ ovšem s jednotlivými složkami komutuje: $[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_k] = 0,$ a je dobré si uvědomit, že všechny čtyři operátory jsou Hermiteovské, jejich vlastní hodnoty jsou reálné.

[redacted]

## Moment hybnosti - vlastní hodnoty

Protože $\hat{\vec{J}}^2$ komutuje s každou komponentou $\hat{J}_x, \hat{J}_y$ a $\hat{J}_z$, ale komponenty vzájemně nekomutují, vezměme vztah kvadrátu a komponenty $\hat{J}_z$ a uvažujme jejich vlastní stavy (které jsou sdílené) a vlastní hodnoty.

Označme sdílené vlastní stavy: $|\ \alpha,\ \beta\rangle$ a sdílené vlastní hodnoty $\hbar^2\alpha$ a $\hbar\beta$, následujícím způsobem:

$$\hat{\vec{J}}^2 \mid \alpha,\ \beta\rangle = \hbar^2\alpha \mid \alpha,\ \beta\rangle,$$
$$\hat{J}_z \mid \alpha,\ \beta\rangle = \hbar\beta \mid \alpha,\ \beta\rangle.$$

Redukovaná Planckova konstanta je zde uvedena pro bezrozměrnost vlastních stavů.
Planckova konstanta má rozměr momentu hybnosti, a tedy: $[\hbar] = \text{energy} \times \text{time}$. Uvažujme také, že tyto sdílené vlastní stavy jsou ortogonální: $\langle\alpha',\ \beta' \mid \alpha,\ \beta\rangle = \delta_{\alpha',\alpha}\delta_{\beta',\beta}$.

Vlastní hodnoty můžeme získat výpočtem pomocí dvou operátorů, podobně jako pro harmonický oscilátor, které zvyšují či snižují stav systému, tyto operátory jsou následující: $\boxed{\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\,\hat{J}_y.}$

Výpočet vede na:

$$m = \beta \qquad \alpha = j(j+1).$$

Ve výsledku tedy: $\boxed{-j \leq m \leq j.}$

Tato kvantová čísla znáte již z mikrosvěta, celkově tedy:

$$\boxed{\hat{\vec{J}}^2 \mid j,\ m\rangle = \hbar^2 j(j+1) \mid j,\ m\rangle \quad \text{a} \quad \hat{J}_z \mid j,\ m\rangle = \hbar m \mid j,\ m\rangle,}$$

Vrátíme se k tomuto výpočtu při řešení momentu hybnosti v centrálním poli…

[redacted]

## 3D problematika

Nyní se budeme zabývat s problémy v 3D prostoru. Provedeme několik výpočtů pro kartézské souřadnice, abychom pak přešli k prostoru popsanému sférickými souřadnicemi.

V 3D kartézském prostoru pouze generalizujeme naše předešlé výpočty k porozumění reálnějších situací. Na rozdíl od 1D problémů, <u>v 3D již budou výsledné stavy degenerované – což nastává, když uvažovaný potenciál vykazuje symetrii</u>.

Obecný postup je následující: nejdříve budeme separovat proměnné.

Časově závislá SR ve 3D pro částici bez spinu o hmotnosti *m* vypadá následovně:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi(x,y,z,t)+\hat{V}(x,y,z,t)\Psi(x,y,z)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t},$$

Kde operátor $\vec{\nabla}^2$ je Laplacián definovaný následovně: $\vec{\nabla}^2=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$. Pro časově nezávislý potenciál *V* je řešením následující vlnová funkce, jak už jsme si ukázali:

$$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)e^{-iEt/\hbar},$$

Kde $\psi(x,y,z)$ je řešení časově nezávislé SR: $-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(x,y,z)+\hat{V}(x,y,z)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z),$

Kterou známe ve tvaru: $\hat{H}\psi=E\psi.$

Obecné řešení této rovnice je náročné, ovšem pro případ, kdy můžeme rozdělit potenciál do součtu tří nezávislých členů:

$$V(x,y,z)=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z),$$

můžeme použít techniku separace proměnných. Tedy rozdělíme SR do tří nezávislých 1D SR rovnic:

$$\left[\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z),$$

[redacted]



V této rovnici pak jednotlivé členy můžeme zapsat následovně (pro všechny prostorové složky):

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_x(x);$$

A protože jsme rozdělili potenciál do tří členů, můžeme výslednou vlnovou funkci zapsat následovně:

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z).$$

Vložením tohoto předpokládaného řešení do původní 3D SR pak:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + V_x(x)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + V_y(y)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + V_z(z)\right] = E.$$


A jako vždy při separaci proměnných: každý výraz v hranatých závorkách je vždy závislý jen na jedné prostorové proměnné. A protože celý výraz je roven energii E, pak každá hranatá závorka je rovna složce energie, např.:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_x(x)\right]X(x) = E_xX(x).$$

Ve výsledku: $E_x + E_y + E_z = E.$

V následujícím výkladu si tak zobecníme některé dříve uvažované 1D případy.

Případ volné částice:

Pro tento případ je potenciál pro všechny složky v prostoru nulový a tedy pro x-ovou složku můžeme psát:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -k_x^2 X(x),$$

Kde $k_x^2 = 2mE_x/\hbar^2$ a tedy $E_x = \hbar^2 k_x^2/(2m)$. Normalizované řešení jsou planární vlny: $X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_x x}$.

Vyjdeme-li z předchozích vztahů pro obecné 3D problémy, pak:

$$\psi_{\vec{k}}(x, y, z) = (2\pi)^{-3/2} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}},$$

Celková energie pak je:

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2.$$

Přičemž platí:

$$|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = constant$$

A protože, celkový počet možných orientací výsledného vlnového vektoru pro danou velikost je nekonečný, tak i energie této částice je nekonečně degenerována.

Celkové řešení, i s časově závislým faktorem, je pak: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\omega t} = (2\pi)^{-3/2} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ ( $\omega = E/\hbar$ )

[redacted]



Případ volné částice:

Uvedená vlnová funkce $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})e^{-i\omega t} = (2\pi)^{-3/2}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$ samozřejmě není normalizovatelná na jedničku, ale na delta funkci:

$$\int \Psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r},t)\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t)\,d^3r = \int \psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,d^3r = (2\pi)^{-3}\int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}d^3r = \delta(\vec{k}-\vec{k}'),$$

Což v Diracově symbolice můžeme napsat jako:

$$\langle\Psi_{\vec{k}'}(t)|\Psi_{\vec{k}}(t)\rangle = \langle\psi_{\vec{k}'}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}').$$

Normalizovatelnou vlnovou funkci částice, kterou lze popsat v limitě i klasický případ jsme si již dříve uváděli ve formě vlnového klubka, pro 3D případ zde tedy:

$$\Psi(\vec{r},t) = (2\pi)^{-3/2}\int A(\vec{k},t)\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t)\,d^3k = (2\pi)^{-3/2}\int A(\vec{k},t)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}d^3k,$$

Kde $A(\vec{k},t)$ je Fourierova transformace $\Psi(\vec{r},t)$ :

$$A(\vec{k},t) = (2\pi)^{-3/2}\int \Psi(\vec{r},t)e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}d^3r.$$

[redacted]



<u>Případ pravoúhlé dutiny:</u>

Uvažujme opět částici beze spinu o hmotnosti *m* uvězněnou v pravoúhlém potenciálu tvaru:

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a,\ 0 < y < b,\ 0 < z < c, \\ \infty, & \text{jinde} \end{cases}$$

Pro 1D jej můžeme přepsat pomocí $V(x,y,z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$, jako: $V_x(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{jinde} \end{cases}$
A pro ostatní souřadnice obdobně (jako nekonečná jáma).

Vlnová funkce musí být nulová na hranicích dutiny a my již víme, že řešení bude:

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right), \quad n_x = 1, 2, 3, \ldots,$$

S odpovídajícími vlastními hodnotami energie: $E_{n_x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n_x^2.$

Můžeme pokračovat v řešení dle obecného předpisu dříve a získáme:

$$\boxed{\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right),}$$

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right).}$$

Pro symetrickou krychlovou dutinu, kde $a = b = c = L$:

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \qquad n_x,\ n_y,\ n_z = 1, 2, 3, \ldots.}$$

[redacted]



<u>Případ krychlové dutiny:</u>

Pokud konkretizujeme řešení:

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \qquad n_x,\ n_y,\ n_z = 1, 2, 3, \ldots .}$$

Pro základní stav, kdy $n_x = n_y = n_z = 1$, pak:

$$E_{111} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = 3E_1,$$

Kde energie $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ je energie základního stavu v 1D potenciálu. Čili pro 3D potenciálovou krychli je základní stav energeticky třikrát vyšší, to souvisí s omezením částice právě ve všech třech dimenzích.

První excitovaný stav může mít tři různé sady kvantových čísel $(n_x,\ n_y,\ n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ odpovídající třem různým stavům $\psi_{211}(x, y, z), \psi_{121}(x, y, z)$, a $\psi_{112}(x, y, z)$, kde:

$$\psi_{211}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}z\right);$$

Podobně je to pro ostatní kombinace. Uvědomme si, že všechny tyto stavy mají stejnou energii: $E_{211} = E_{121} = E_{112} = 6\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = 6E_1.$

Říkáme tedy, že tato vlastní hodnota energie je třikrát degenerovaná. Toto se neděje v 1D případech, ani v 3D případu nesymetrického potenciálu, jako pro obecný pravoúhlý potenciál dříve. Druhý excitovaný stav je také třikrát degenerovaný se třemi vlnovými funkcemi s energií: $E_{221} = E_{212} = E_{122} = 9E_1.$ Energetické spektrum je uvedeno v následující tabulce, kde $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$ :

| $E_{n_x n_y n_z}/E_1$ | $(n_x,\ n_y,\ n_z)$ | $g_n$ |
|---|---|---|
| 3 | (111) | 1 |
| 6 | (211), (121), (112) | 3 |
| 9 | (221), (212), (122) | 3 |
| 11 | (311), (131), (113) | 3 |
| 12 | (222) | 1 |
| 14 | (321), (312), (231), (213), (132), (123) | 6 |

[redacted]



Případ harmonického oscilátoru:

Začněme s případem anisotropického oscilátoru, bez symetrie. Uvažujme tedy následující potenciál:

$$\hat{V}(\hat{x},\hat{y},\hat{z}) = \frac{1}{2}m\omega_x^2\hat{X}^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2\hat{Y}^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2\hat{Z}^2.$$

SR se pak dělí na složky, podobně jako dříve:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_x x^2 X(x) = E_x X(x),$$

Vlastní hodnoty energie pak můžeme vyjádřit:


$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z,}$$

Odpovídající stacionární stavy jsou pak: $\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = X_{n_x}(x)Y_{n_y}(y)Z_{n_z}(z),$

Kde výše uvedené složky jsou vlnové funkce 1D harmonického oscilátoru. Tyto stavy nejsou degenerované, protože potenciál nemá symetrii. Isotropický harmonický oscilátor lze pak definovat dle $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega,$ a potom platí:

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega.}$$

Kde jakákoliv stejná suma kvantových čísel může dát stav se stejnou energií, tedy degeneraci a to díky symetrii kruhové frekvence.

[redacted]



Případ harmonického oscilátoru:

Vlastní hodnoty energií tedy:

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega.}$$

Základní stav s energií $E_{000} = 3\hbar\omega/2$ není degenerovaný.

První excitovaný stav je třikrát degenerovaný, protože jsou to tři stavy $\psi_{100}, \psi_{010}, \psi_{001}$, které odpovídají stejné energii $5\hbar\omega/2.$

Lze ukázat, že stupeň degenerace $g_n$ *n*-tého excitovaného stavu, který je dán počtem způsobů jak uspořádat nulu a positivní celá čísla aby v součtu daly *n*, je dán:

$$\boxed{g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2),}$$

Kde samozřejmě platí: $n = n_x + n_y + n_z$

V následující tabulce jsou uvedeny první excitované stavy a jejich stupeň degenerace:

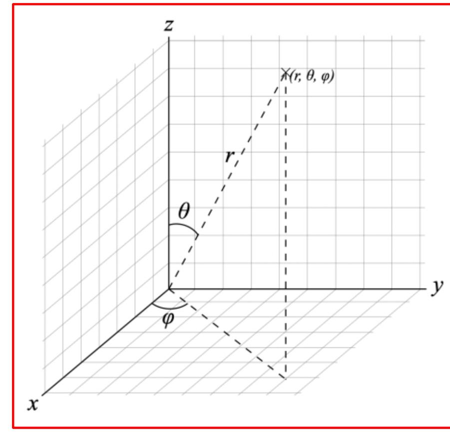
| $n$ | $2E_n/(\hbar\omega)$ | $(n_x n_y n_z)$ | $g_n$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 3 | (000) | 1 |
| 1 | 5 | (100), (010), (001) | 3 |
| 2 | 7 | (200), (020), (002) | 6 |
| | | (110), (101), (011) | |
| 3 | 9 | (300), (030), (003) | 10 |
| | | (210), (201), (021) | |
| | | (120), (102), (012) | |
| | | (111) | |

[redacted]

## 3D problematika ve sférických souřadnicích

V této části se vrátíme k momentu hybnosti a ukážeme si jak jej kvantovat ve 3D ve sférických souřadnicích – což nám dále pomůže při řešení SR pro atom vodíku – fyzikální systém popsatelný ještě analyticky, a tedy pro nás ještě přístupný.

Pro tyto účely je třeba přepsat operátor momentu hybnosti do sférických souřadnic:




$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}, \quad \Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Jak již jsme si uvedli dříve:

$$[\hat{L}_x, \hat{H}] = [\hat{L}_y, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0 \quad \text{a} \quad [\hat{L}^2, \hat{H}] = 0.$$


Operátory $\hat{L}_z, \hat{L}^2$ a $\hat{H}$ vzájemně komutují, a existuje tedy společný systém vlastních funkcí těchto operátorů. Mohli jsme vzít i další složky jako význačný směr, ovšem s vybraným souřadnicovým systémem nám z-osa vyhovuje nejlépe.

Než se pustíme do vodíku, budeme ovšem potřebovat vyřešit jinou úlohu, totiž vlastní hodnoty/čísla a vlastní funkce operátorů $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$
Ve sférických souřadnicích: $\hat{L}_z\chi = \mu\hbar\chi$ a $\hat{L}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi,$

Vzpomeňme na nástin předchozích výpočtů:

$$\hat{\vec{J}}^2 \mid \alpha,\ \beta\rangle = \hbar^2\alpha \mid \alpha,\ \beta\rangle, \qquad \alpha = j(j+1).$$

$$\hat{J}_z \mid \alpha,\ \beta\rangle = \hbar\beta \mid \alpha,\ \beta\rangle. \qquad m = \beta$$

Budeme také hledat vlastní funkce $\chi = \chi(\theta, \varphi)$ a získat vlnovou funkci v separovaném tvaru: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\chi(\theta, \varphi).$

[redacted]

## 3D problematika ve sférických souřadnicích

Vyjádřeme vlastní problém $\hat{L}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi,$ pomocí $\hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi},$ a $\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$

A získáme rovnici:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\chi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\chi}{\partial\varphi^2} + \lambda\chi = 0.$$

Separací proměnných $\chi(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ a vydělením rovnice součinem $\chi = \Theta\Phi$ získáme:

$$\frac{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)}{\Theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}}{\Phi} + \lambda = 0. \qquad \text{(i)}$$

A protože tato rovnice musí platit pro všechny úhly $\theta$ a $\varphi,$ pak: $\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = \text{konst.}$

Funkce $\Phi(\varphi)$ musí být také jednoznačná v tom smyslu, že nesmí změnit hodnotu při otočení o úhel $2\pi$ okolo osy z:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi).$$

Pro danou podmínku a řešením jednoduché dif. rovnice pak (příklad z cvičení):

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm1, \pm2, \ldots.$$

Faktor $1/\sqrt{2\pi}$ plyne z normování fce při integraci $\Phi(\varphi)$ přes $\langle 0, 2\pi)$ . Výslednou funkci dosadíme do rovnice (i) a dostaneme:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta + \lambda\Theta = 0.$$

A provedeme substituci: $\xi = \cos\theta,$ kde $-1 \le \xi \le 1.$ A kde pro diferenciál platí: $\mathrm{d}\xi = -\sin\theta\,\mathrm{d}\theta.$ A dostaneme:

$$(1-\xi^2)\Theta'' - 2\xi\Theta' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0,$$

Kde čárka značí derivaci vzhledem k $\xi.$ Tato rovnice má dva singulární body v $\xi = \pm1.$

Diskutujme nejdříve řešení pro $\xi = 1.$ Pomocí substituce $z = \xi - 1$ a po úpravě dostaneme (kde čárka značí derivaci dle *z*):

$$\Theta'' + \frac{2}{z}\frac{z+1}{z+2}\Theta' - \left[\frac{\lambda}{z(z+2)} + \frac{m^2}{z^2(z+2)^2}\right]\Theta = 0. \qquad \text{(i)}$$

Řešení budeme hledat ve tvaru:

$$\Theta = z^\gamma \left(a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots\right).$$

Pro singulární bod ( $\xi \to 1,$ tj. $z \to 0$ ) budeme určovat koeficient v exponentu aproximovanou funkcí: $\Theta = a_0 z^\gamma.$

Po dosazení tohoto vztahu do rovnice (i) a zanedbáním členů vyššího řádu než $z^{\gamma-2}$ dostaneme po úpravě:

$$\left[\gamma(\gamma-1) + \gamma - \frac{m^2}{4}\right] z^{\gamma-2} = 0.$$

Z toho plyne: $\gamma = \pm\dfrac{m}{2}.$ Podobně lze postupovat i pro druhý singulární bod, dojdeme ke stejnému výsledku.

A tedy řešení (i) je tedy ve tvaru: $\Theta = (1-\xi)^{\frac{|m|}{2}}(1+\xi)^{\frac{|m|}{2}}v = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}v,$ a *v* je funkce ve tvaru $v = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu.$

Dosazením tohoto řešení do rovnice $(1-\xi^2)\Theta'' - 2\xi\Theta' + \left(\lambda - \dfrac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0,$ z předchozí stránky (nezapomínejme,

řešíme rovnici pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru kvadrátu momentu hybnosti) i s funkcí *v*, pak dostáváme:

$$b_{\nu+2} = \frac{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \lambda + |m| + |m|^2}{(\nu+2)(\nu+1)} b_\nu. \qquad \text{(ii)}$$

Pro $\nu \to \infty$ vidíme, že $b_{\nu+2} \approx b_\nu.$ Řada v se tedy chová stejně jako geometrická řada s kvocientem $\xi^2$ jejíž součet je úměrný $1/(1-\xi^2).$ To ovšem změní chování funkce $\Theta$ v okolí bodů $\xi = \pm 1$ , kde by divergovala.

Abychom tedy splnili požadavky na vlnovou funkci, musíme předpokládat, že se řada *v* redukuje na polynom, tj. existuje *k*, pro nějž je koeficient $b_{k+2}$ roven nule. Ze vztahu (ii) tak plyne:

$$k(k-1) + 2(|m|+1)k - \lambda + |m| + |m|^2 = 0.$$

[redacted]



Z předešlého vztahu pro *k, m* a $\lambda$ (opět připomeňme si, že vycházíme z rovnice $\boxed{\hat{L}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi}$) je zjevné, že naše hledané $\lambda$ nemůže být libovolné, ale může nabývat jen určitých kvantovaných hodnot (kde $k = 0, 1, 2, \ldots$ ):

$$\lambda = (k + |m|)(k + |m| + 1),$$

Toto kvantování opět vzešlo z podmínek kladených na vlnovou funkci. Položíme-li: $k + |m| = l,$ dostaneme vlastní čísla $\lambda$ v obvyklém tvaru: $\lambda = l(l+1),$ kde nové kvantové číslo *l* může nabývat hodnot: $l = 0, 1, 2, \ldots$ a zároveň platí:

$$\mu = m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l.$$

Vidíme tedy, že vlastní čísla operátoru kvadrátu momentu hybnosti a jeho *z*-ové komponenty $\hat{L}_z\chi = \mu\hbar\chi$ jsou v centrálním pole kvantovány.

Z matematického hlediska se ukazuje, že funkce $\Theta$ jsou přidružené Legendrovy polynomy $\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi),$ kde $\xi = \cos\theta.$

Přidružené Legendrovy polynomy lze vyjádřit pomocí obyčejných Legendrových polynomů $P_l(\xi) = \dfrac{1}{2^l l!}\dfrac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\xi^l}\left(\xi^2 - 1\right)^l$ pomocí vztahu:

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

Tyto polynomy nejnižšího řádu vypadají následovně: $P_0(\xi) = 1,\ P_1(\xi) = \xi,\ P_2(\xi) = \dfrac{1}{2}\left(3\xi^2 - 1\right),\ P_3(\xi) = \dfrac{1}{2}\left(5\xi^3 - 3\xi\right)$

Přitom platí normovací podmínka: $P_l(1) = 1.$ A také: $P_l^0(\xi) = P_l(\xi).$ $P_4(\xi) = \dfrac{1}{8}\left(35\xi^4 - 30\xi^2 + 3\right).$

Shrneme-li, vlastními funkcemi operátorů kvadrátu momentu hybnosti a jeho *z*-ové složky jsou tzv. <u>kulové funkce</u>:

$\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi},}$ kde normovací faktor je dán: $N_{lm} = \sqrt{\dfrac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}.$ Ve výsledku tedy:

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \ldots} \qquad \boxed{\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l, \ldots, l.}$$


Kulové funkce tvoří úplný ortonormální systém – jsou bází:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta,\varphi) Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'},$$ a obecnou vlnovou funkci můžeme psát: $$\psi(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{m=l} c_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

[redacted]



Z předešlého vztahu pro *k, m* a $\lambda$ (opět připomeňme si, že vycházíme z rovnice $\hat{L}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi$,) je zjevné, že naše hledané $\lambda$ nemůže být libovolné, ale může nabývat jen určitých kvantovaných hodnot (kde $k = 0, 1, 2, \ldots$.):

Adrien-Marie Legendre


$$\ldots |)(k + |m| + 1),$$

Toto kvanto… …nkci. Položíme-li: $k + |m| = l,$ dostaneme vlastní čísla $\lambda$ v obvyklém tv… …nabývat hodnot: $l = 0, 1, 2, \ldots$ a zároveň platí:

$$\mu = m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l.$$

Vidíme tedy… …sti a jeho *z*-ové komponenty $\hat{L}_z\chi = \mu\hbar\chi$ jsou v centrálním pole kvantovány.

Z matemati… …né Legendrovy polynomy $\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi)$, kde $\xi = \cos\theta$.

Přidružené … **Legendrových polynomů** $P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\xi^l}\left(\xi^2 - 1\right)^l$ pomocí vztahu:

$P$ …

Tyto polyno… $\ldots 1,\ P_1(\xi) = \xi,\ P_2(\xi) = \frac{1}{2}\left(3\xi^2 - 1\right),\ P_3(\xi) = \frac{1}{2}\left(5\xi^3 - 3\xi\right)$

Přitom platí … $(\xi) = P_l(\xi).$

$$P_4(\xi) = \frac{1}{8}\left(35\xi^4 - 30\xi^2 + 3\right).$$

Shrneme-li, … …nosti a jeho *z*-ové složky jsou tzv. kulové funkce:

$Y_{lm}(\theta, \varphi$ … …r je dán: $N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}$. Ve výsledku tedy:

$$\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \ldots} \qquad \boxed{\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l, \ldots, l.}$$


Kulové funkce tvoří úplný ortonormální systém – jsou bází:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta,\varphi) Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'},$$ a obecnou vlnovou funkci můžeme psát: $\psi(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{m=l} c_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi).$

## Vodíku podobný atom

Jak již víte z fyziky mikrosvěta, tak podle klasické mechaniky by atom vodíku neměl být stabilní. Při pohybu elektronů kolem jader mají tyto nenulové zrychlení a tedy by měly vyzařovat elektromagnetické záření (Larmorův vztah) a během času kratšího než jedna pikosekunda by elektron spadl na jádro. Existenci stabilních elektronových stavů nám dá teprve kvantová mechanika.

Nyní budeme zkoumat stacionární stavy vodíku podobného atomu s Hamiltoniánem: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$, kde $Z = 1$ pro atom vodíku a $Z = 2$ pro ion helia $\mathrm{He}^+$.

Předpokládáme pro začátek, že elektron s nábojem *e*- a hmotnosti *m* se pohybuje v coulombovském poli nehybného jádra o náboji $Ze$. Spin elektronu a jádra nyní neuvažujeme a k popisu pohybu použijeme nečasovou SR.

Pokud bychom chtěli započítat pohyb jádra, zavedli bychom polohu těžiště soustavy a relativní polohu elektronu a jádra. Příslušnou dvou-částicovou SR lze pak separovat na dvě nezávislé SR pro nekvantovaný pohyb soustavy jádro a elektron v těžišťovém systému a vzájemnému pohybu v relativních souřadnicích. Hamiltonián má pak tvar jako výše, jen elektronovou hmotnost nahradíme redukovanou hmotností soustavy jádro a elektron.

Vzhledem k tomu, že coulombovský potenciál jde k nule pro $r \to \infty$ , je zřejmé že:
- stacionární stavy pro $E \geq 0$ jsou nekvantované stavy odpovídající spojitému spektru
- stavy s $E < 0$ jsou díky přitažlivému coulombovskému potenciálu vázanými stavy a jsou kvantované, platí $\psi(r) \to 0 \text{ pro } r \to \infty$

Při řešení SR s výše uvedeným Hamiltoniánem je vhodné použít sférické souřadnice $r,\ \theta \text{ a } \varphi$. Coulombovský potenciál závisí pouze na *r* a jde tedy o pohyb v centrálním poli. Zjevně můžeme pohyb klasifikovat pomocí kvantových čísel *l* (moment hybnosti na druhou) a *m* (z-ová složka momentu hybnosti), dále také pomocí kvantového čísla *n* (kvantování v radiálním směru, které je dáno coulombovským potenciálem): $\psi(r,\theta,\varphi) = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi).$

Vzhledem k faktu, že coulombovský potenciál závisí pouze na *r*, tak energie vázaných stavů nebudou závislé na *l* a *m*: $E = E_n.$

V centrálním poli úhlová část pohybu nepřispívá ke kvantování energií. Všimněme si, že pro 3D případ kvantujeme pomocí tří kvantových čísel.

Diskrétní spektrum atomu vodíku:

Hamiltonián ve sférických souřadnicích má tvar:


$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2}\right] - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}, \qquad \Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.}$$

Tento operátor vytváří společně s $\hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi}$ a s $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$, systém tří vzájemně komutujících operátorů, tak existuje společný systém/sada vlastních funkcí těchto operátorů.

Vezmeme-li v úvahu, že poslední dvě proměnné nezávisí na *r*, pak můžeme psát vlnovou funkci v separovaném tvaru: (i)

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

Kde $R(r)$ je dosud neurčená radiální část vlnové funkce a kulové funkce $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ jsou vlastní funkce operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$, jak již jsme spočítali dříve:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{lm} &= \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}, \quad l = 0,1,2,\ldots \\ \hat{L}_z Y_{lm} &= \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l,\ldots,l. \end{aligned}}$$

Dosadíme-li předpoklad (i) do nečasové SR s výše uvedeným Hamiltoniánem, a výšeuvedeného stavu pro kvantování $\hat{L}^2$ pak:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}R = ER,$$

Kde *E* je vlastní hodnota energie. Řešíme tedy tuto jednorozměrnou Schrödingerovu rovnici s proměnnou *r.*

[redacted]



SR pro *r:* $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}R=ER,$ si ještě zjednodušíme substitucí: $R(r)=\frac{u(r)}{r}.$

A dostaneme:
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}u-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}u=Eu.$$

Dalším zjednodušení bude zavedení bezrozměrných délek: $\rho=\frac{r}{a_B},$ kde $a_B=4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ je Bohrův poloměr.

Číselně vyjádřeno je $a_B\approx 0,0529177\times 10^{-9}$ m . Energii budeme podobně vyjadřovat bezrozměrně: $\epsilon=\frac{E}{\mathrm{Ry}},$

Kde jeden Rydberg je roven:
$$\mathrm{Ry}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_B}=\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}.$$
Číselně pak $1\ \mathrm{Ry}\approx 2,17991\times 10^{-18}\ \mathrm{J}=13{,}605\ \mathrm{eV}.$

Jak se ukáže dále (a jak už také víte z mikrosvěta), Bohrův poloměr je vzdálenost od jádra, v níž je největší pravděpodobnost nalézt elektron v základním stavu atomu vodíku. Podobně Rydberg (až na znaménko) udává jeho energii. Čili pro atomární stavy jde o přirozené jednotky.

Dostáváme se tedy k rovnici (i): $\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left[\epsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0,$ tuto rovnici budeme řešit podobně jako pro kvadrát momentu hybnosti dříve.

Určíme asymptotické chování funkce $u$ pro $r\to\infty$, tj. $\rho\to\infty$. Dostáváme tak rovnici $\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\epsilon u=0,$ jejíž řešení splňující podmínku $u\to 0$ pro $\rho\to\infty$ zapíšeme: $u(\rho)=\mathrm{konst}\ \mathrm{e}^{-\alpha\rho},$ kde $\alpha=\sqrt{-\epsilon}$ .

To se nám hodí, protože pro vázané stavy s energií *E* < 0 platí: $\epsilon<0.$

Na celém intervalu pak hledáme řešení ve tvaru: $u(\rho)=\mathrm{e}^{-\alpha\rho}f(\rho),$ kde $f(\rho)$ je obecně nějaká nová funkce. Dosazením do rovnice (i) dostaneme:
$$\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2}-2\alpha\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}+\left[\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f=0.$$

[redacted]

Vodíku podobný atom

Řešeni rovnice $\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\rho^2} - 2\alpha \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho} + \left[ \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0.$ (i) Budeme hledat ve formě řady: $f(\rho) = \rho^\gamma \left( a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \cdots \right),$

Kde $\gamma$ a $a_i$ jsou dosud neurčené konstanty. Ovšem potřebujeme aby byla splněna normovací podmínka: $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 \,\mathrm{d}r = 1,$

Kde $r^2 \,\mathrm{d}r$ je radiální část objemového elementu ve sférických souřadnicích.

Konstantu $\gamma$ určíme z podmínky konečnosti funkce $f$ pro $\rho \to 0.$ Pro $\rho \to 0$ můžeme tedy předpokládat: $f(\rho) = a_0\rho^\gamma.$

Dosazením do rovnice (i) dostaneme s přesností nejnižšího řádu v $\rho$ pak: $\gamma(\gamma - 1) = l(l+1),$ což vede na $\gamma = l + 1$
(pro jinou možnost $\rho \to 0$ diverguje). A tedy:

$$f(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu.$$

Dosadíme-li zpět do rovnice (i), pak:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \left[ a_{\nu+1} \left( (\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1) \right) + \right.$$

$$\left. + a_\nu \left( 2Z - 2\alpha(\nu + l + 1) \right) \right] \rho^{\nu+l} = 0.$$

Pro libovolná $\rho$ pak musí platit (ii):

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots .$$

Požadavek $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 \,\mathrm{d}r = 1,$ nám říká, že $R(\rho) = \frac{\mathrm{e}^{-\alpha\rho} f(\rho)}{\rho}$ musí jít pro $\rho \to \infty$ k nule.

To opět splní požadavek na nahrazení řady polynomem. To se splní, když čitatel (ii) půjde k nule, tedy pro toto $\nu = n_r$ pak:
$2\alpha(n_r + l + 1) = 2Z,$ a $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ je celé nezáporné číslo.

[redacted]

# Vodíku podobný atom

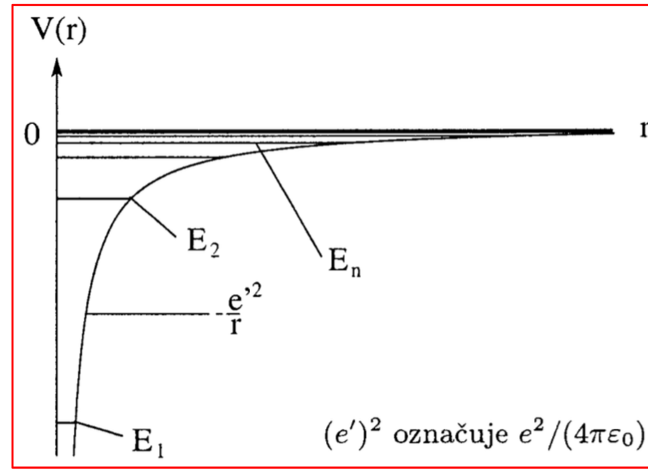
Předchozí výsledek $2\alpha(n_r + l + 1) = 2Z,$ ve spojení se vztahem $\alpha = \sqrt{-\epsilon}$ dává kvantovací podmínku pro hodnoty energie:

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1}.$$

Místo kvantového čísla $n_r$ se obvykle zavádí tzv. hlavní kvantové číslo: $n = n_r + l + 1,$ kde $n = 1, 2, 3, \ldots.$

Pro možné hodnoty energie pak dostáváme:

$$\epsilon = -\alpha^2 = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots.$$




A vrátíme-li se k původním jednotkám skrze vztahy:

$$\epsilon = \frac{E}{\mathrm{Ry}}, \quad \mathrm{Ry} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_\mathrm{B}} = \frac{m_\mathrm{e} e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}.$$

Pak pro vázané stacionární stavy vodíku platí:


$$\boxed{E_n = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^2 e^2}{2a_\mathrm{B}}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots.}$$

Tyto energie, jak už víme, jsou záporné. Možné hodnoty tzv. orbitálního kvantového čísla *l* vyplývají z rovnice $n = n_r + l + 1,$ tedy: $\boxed{l = 0, \ldots, n-1.}$

Současně, tzv. magnetické kvantové číslo může nabývat hodnoty: $\boxed{m = -l, \ldots, l.}$

Energie základního stavu $E_1$ není degenerována, přísluší jí jeden stav s kvantovými čísly $n = 1$ a $l = m = 0$. Naproti tomu vyšší energie jsou degenerované, protože jim přísluší několik různých stavů s rozdílnými kvantovými čísly $l$ a $m$.

Degenerace každé energiové hladiny je rovna (počítali jste v mikrosvětě): $\displaystyle\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2.$

[redacted]



Použijeme-li rovnici $\alpha = \dfrac{Z}{n_r + l + 1}$. A kvantové číslo n, pak předchozí vztah:

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots .$$

Dostane tvar (i):

$$a_{\nu+1} = -\frac{2Z}{n} \frac{n - (l + \nu + 1)}{(\nu + 1)(2l + \nu + 2)} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots .$$

Hodnota $a_0$ je dána normovací podmínkou $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 \, \mathrm{d}r = 1,$ a po dosazení (i) do $f(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu$ dostaneme

delší výraz:

$$f(\rho) = a_0 \rho^{l+1} \left[ 1 - \frac{n - l - 1}{1!(2l + 2)} \frac{2Z\rho}{n} + \frac{(n - l - 1)(n - l - 2)}{2!(2l + 2)(2l + 3)} \left( \frac{2Z\rho}{n} \right)^2 + \cdots \right.$$

$$\left. \cdots + (-1)^{n-l-1} \frac{(n - l - 1)(n - l - 2) \cdots 1}{(n - l - 1)!(2l + 2)(2l + 3) \cdots (n + l)} \left( \frac{2Z\rho}{n} \right)^{n-l-1} \right].$$

Normované radiální části vlnových funkcí lze psát ve tvaru: $\boxed{R_{nl}(\xi) = N_{nl} \mathrm{e}^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi),}$ kde $\xi = \dfrac{2Z\rho}{n} = \dfrac{2Zr}{n a_\mathrm{B}}$ a

Členy $L_k^s(\xi)$ jsou přidružené Laguerrovy polynomy, které lze získat z obyčejných Laguerrových polynomů $L_k(\xi)$ :

$L_k(\xi) = \mathrm{e}^\xi \dfrac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}\xi^k} \left( \mathrm{e}^{-\xi} \xi^k \right)$ pomocí vztahu $L_k^s(\xi) = \dfrac{\mathrm{d}^s}{\mathrm{d}\xi^s} L_k(\xi).$

Normovací koeficient je roven:

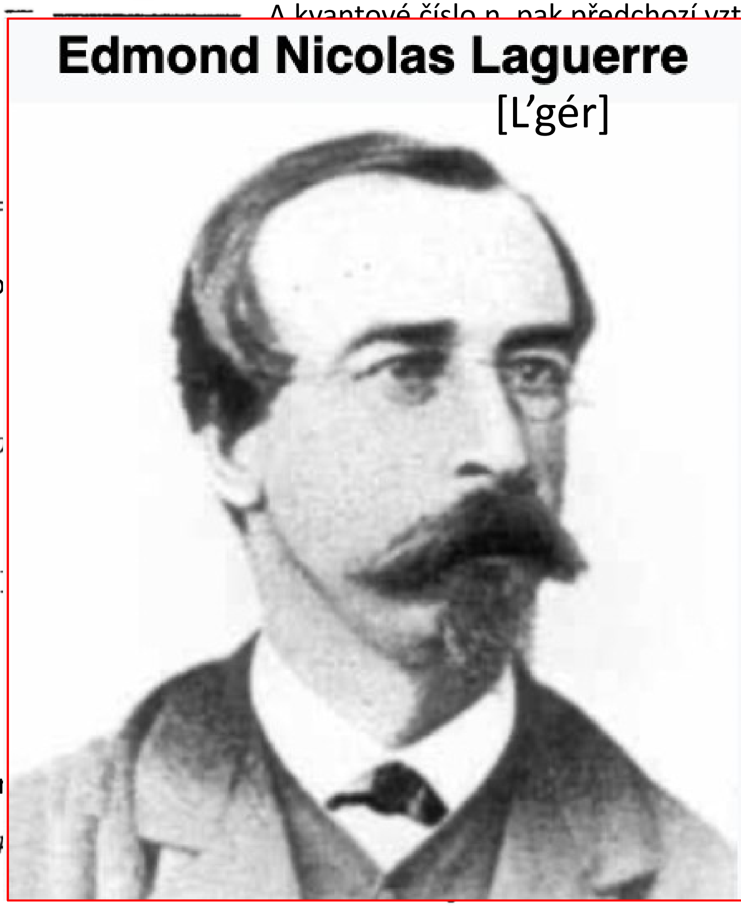
$$\boxed{N_{nl} = \left[ \left( \frac{2Z}{n a_\mathrm{B}} \right)^3 \frac{(n - l - 1)!}{2n[(n + l)!]^3} \right]^{1/2}}.$$

[redacted]



Použijeme-li rovnici $\alpha = \frac{Z}{\phantom{xx}}$ A kvantové číslo n, pak předchozí vztah:

$$\frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{\ldots + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots.$$




Dostane tvar (i):

$$a_{\nu+1} = \ldots$$

Hodnota $a_0$ je dána no… …sazení (i) do $f(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu$ dostaneme

delší výraz:

$$f(\rho) = a_0 \rho \ldots \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^2 + \cdots$$

$$\cdots + (-\ldots \left.\frac{Z\rho}{n}\right)^{n-l-1} \Bigg] .$$

Normované radiální části … $\xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$, kde $\xi = \frac{2Z\rho}{n} = \frac{2Zr}{na_\mathrm{B}}$ a

Členy $L_k^s(\xi)$ jsou přidr… **Laguerrových polynomů** $L_k(\xi)$ **:**

$$L_k(\xi) = \mathrm{e}^\xi \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}\xi^k} \left(\mathrm{e}^{-\xi} \xi^{k} \ldots\right.$$

Normovací koeficient je roven:

$$N_{nl} = \left[ \left(\frac{2Z}{na_\mathrm{B}}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} .$$

[redacted]

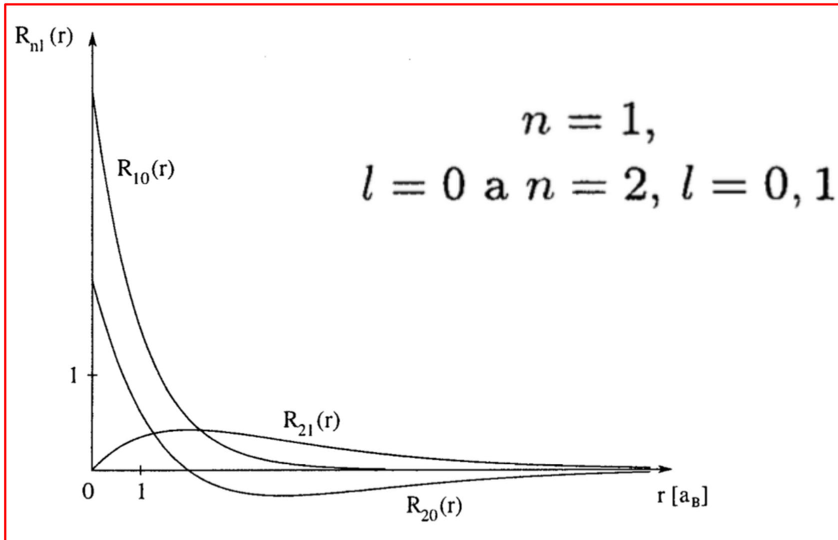


Ukažme si tedy jak vypadají tyto normované radiální vlnové funkce:

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_B},$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) e^{-Zr/(2a_B)}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B\sqrt{3}} e^{-Zr/(2a_B)}.$$




Pro úplnost si uveďme i některé normované (přes celý prostorový úhel $4\pi$) úhlové části vlnové funkce:

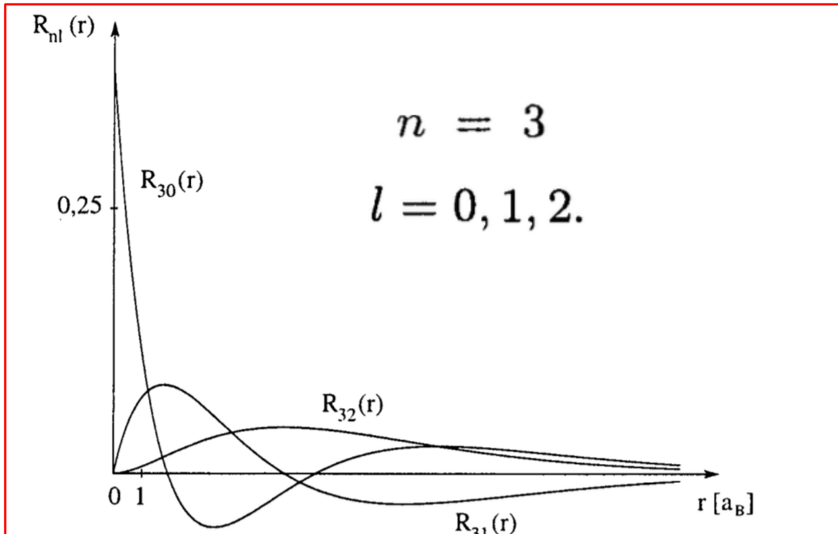
$$\boxed{Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi},} \quad N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}.$$

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2},$$

$$Y_{1,-1}(\theta,\varphi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\, e^{-i\varphi},$$

$$Y_{10}(\theta,\varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_{11}(\theta,\varphi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\, e^{i\varphi}.$$



[redacted]

Vodíku podobný atom

Celkové vlnové funkce vázaných stavů vodíku podobných atomů pak vypadají následovně:

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

A pro $n = 1, 2, 3, \ldots,\ l = 0, \ldots, n-1$ a $m = -l, \ldots, l$ tvoří úplný ortonormální systém funkcí, do něhož lze rozvinout obecné řešení nečasové SR pro vázané stavy.

IMPORTANT

Pravděpodobnost nalezení elektronu v objemovém elementu $(r, r+\mathrm{d}r)$, $(\theta, \theta+\mathrm{d}\theta)$ a $(\varphi, \varphi+\mathrm{d}\varphi)$ je rovna:

$$\mathrm{d}p(r,\theta,\varphi) = |\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2 r^2\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\Omega, \quad \text{kde } \mathrm{d}\Omega = \sin\theta\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi.$$

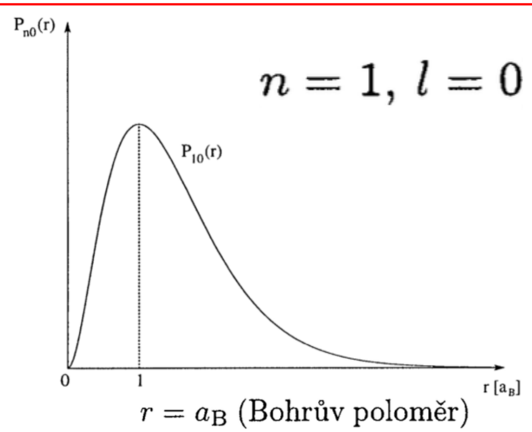
Integrací tohoto vztahu přes celý prostorový úhel dostaneme pravděpodobnost nalezení elektronu v intervalu $(r, r+\mathrm{d}r)$ tedy:

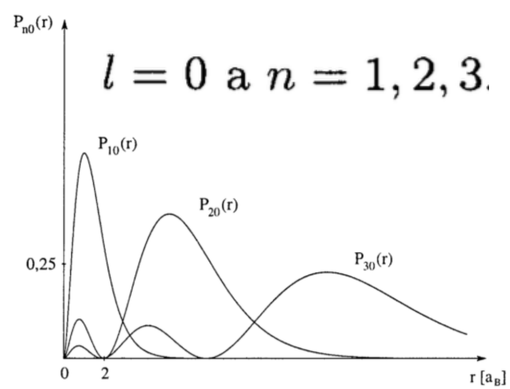
$$\mathrm{d}p(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2\ \mathrm{d}r.$$

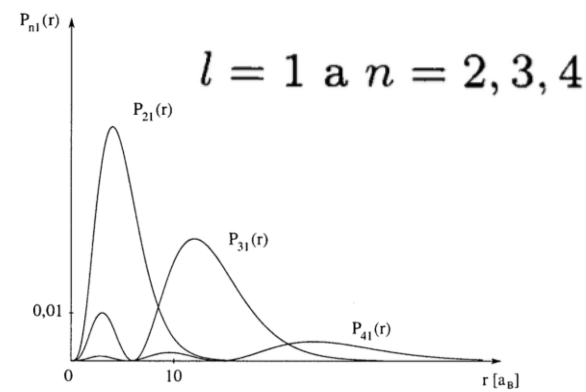
Podobně pravděpodobnost nalezení elektronu v daném prostorovém úhlu $(\theta, \theta+\mathrm{d}\theta)$ a $(\varphi, \varphi+\mathrm{d}\varphi)$ je rovna:

$$\mathrm{d}p(\theta,\varphi) = |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\ \mathrm{d}\Omega.$$

Radiální hustoty pravděpodobnosti $P_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2$ jsou zobrazeny níže, co z toho můžeme říci? Pro vyšší excitované stavy mají pravděpodobnosti celkem $n-l-1$ nulových bodů. S větší vzdáleností od jádra se maxima hustot pravděpodobnosti rozšiřují. S rostoucí energií se bod maxima hust. pravděpodobnosti vzdaluje od jádra. Pro velmi vysoká *n* mluvíme o Rydbergových stavech. S rostoucím nábojem jádra Z se maxima posunují k jádru a $|E_n|$ roste.

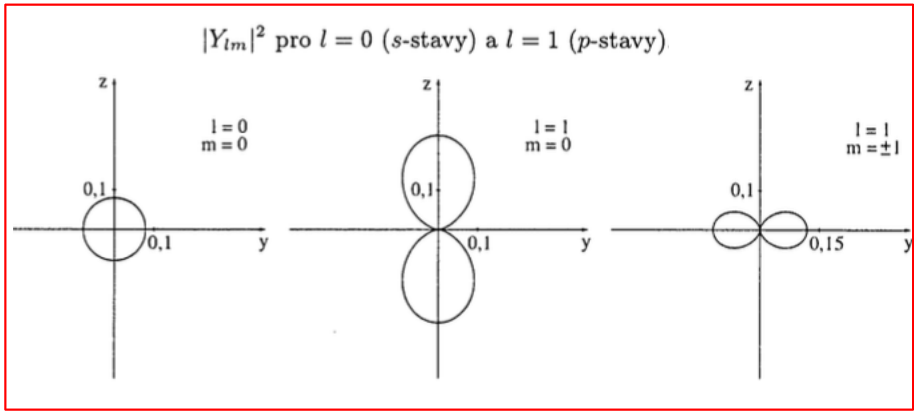


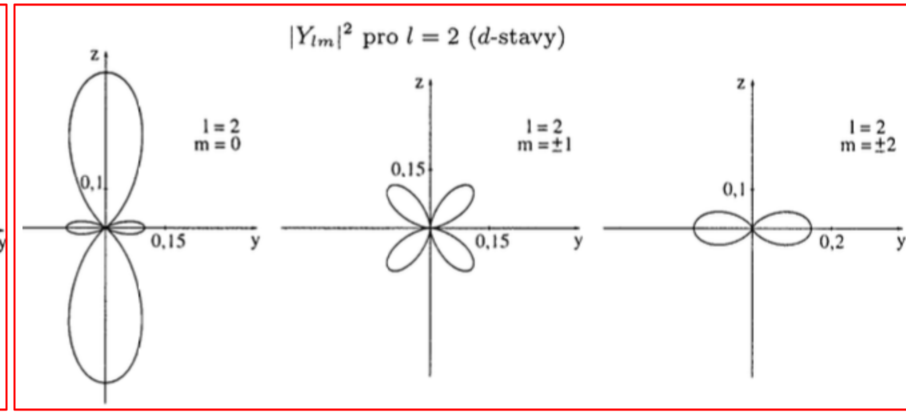



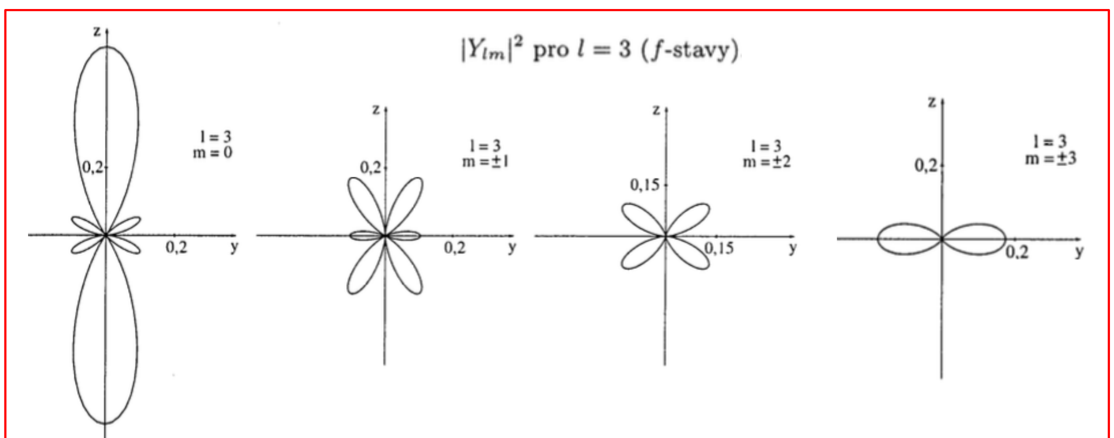



Z fyziky mikrosvěta již víte, že stacionární stavy atomu vodíku s kvantovým číslem *l* = 0 se nazývají *s*-stavy, podobně *l* = 1 jsou *p*-stavy a *l* = 2 jsou *d*-stavy, a dále *f-, g-, h*-stavy.

Na obrázcích níže jsou uvedeny kvadráty velikosti kulových funkcí $|Y_{lm}|^2$ pro *s-, p-* a *d*-stavy. Jsou zobrazeny v tzv. polárních diagramech.



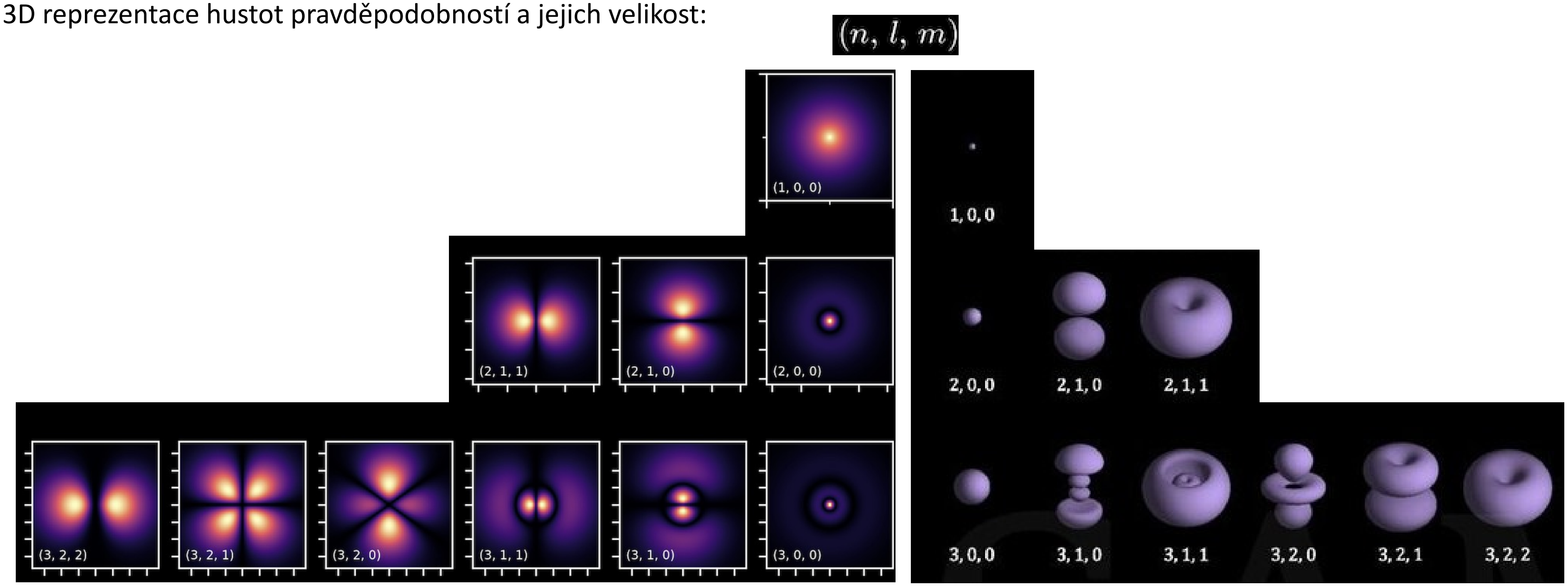



[redacted]

# Vodíku podobný atom

3D reprezentace hustot pravděpodobností a jejich velikost:




O existenci diskrétních energiových hladin samozřejmě referovala experimentální fyzika dávno před vznikem kvantové mechaniky. Jak již víme z mikrosvěta. Teprve kvantově mechanické výpočty ale dokázali uspokojivě vysvětlit naměřená spektra. Ta se řídila vztahem:

$$\nu = \frac{|E_m - E_n|}{h}.$$

A pro vodík pak znáte jednotlivé série:

- $n = 1$ Lymanova série (v ultrafialové oblasti),
- $n = 2$ Balmerova série (ve viditelné oblasti),
- $n = 3$ Ritzova–Paschenova série (v infračervené oblasti),
- $n = 4$ Brackettova série (v infračervené oblasti),
- $n = 5$ Pfundova série (v infračervené oblasti).

Magnetický moment a moment hybnosti:

Při pohybu elektronu okolo jádra atomu vzniká podle klasické fyziky proudová smyčka a tedy lze očekávat vznik magnetického momentu. Kvantově mechanicky můžeme zapsat celkovou hybnost pomocí vektorových potenciálů:

$$(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2 = -\hbar^2\Delta - 2ie\hbar\mathbf{A}\nabla - ie\hbar\,\mathrm{div}\,\mathbf{A} + e^2\mathbf{A}^2.$$

Kde: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}\,,\quad \mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\,,$ a pro konstantní magnetické pole mířící podél osy z můžeme vzít vektorový potenciál ve tvaru:

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0).$$

Pro slabá magnetická pole vynechejme člen $\mathbf{A}^2$ a pro dané podmínky také $\mathrm{div}\,\mathbf{A} = 0$ , Hamiltonián pak vypadá následovně:

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} - \frac{ie\hbar B}{2m_e}\left(-y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y}\right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z.\end{aligned}}$$


Osamostatníme-li energiovou složku pro dodatečné působení magnetického pole a zapíšeme ji: $-\mathbf{B}\,\hat{\mathbf{M}} = -B\,\hat{M}_z$ pak pro operátor z-ové složky magnetického momentu souvisejícího s jeho orbitálním momentem hybnosti platí:

$$\hat{M}_z = -\frac{e}{2m_e}\hat{L}_z.$$

Pro stacionární stavy popsané fcemi $\psi_{nlm}$ platí $\hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm},\ m = -1, \ldots, l,$ a magnetický moment nabývá hodnot $-m\mu_B$ kde $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ je Bohrův magneton. Obecně:

$$\boxed{\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{2m_e}\hat{\mathbf{L}}.}$$

Dodatečná energie vodíku ve stavu popsaném funkcí $\psi_{nlm}$ závisí na magnetickém kvantovém čísle m: $\Delta E = mB\mu_B, \quad m = -l, \ldots, l.$

Přidáme-li výběrové pravidlo (spočítané z přechodových pravděpodobností, viz dříve) $\Delta m = 0, \pm 1$ uvidíme, že původní spektrální čára odpovídající přechodu mezi dvěma energetickými hladinami $E_n$ se v magnetickém poli štěpí na tři hladiny – tzv. normální Zeemanův jev.

[redacted]



Spin elektronu:

Stern-Gerlachův experiment ukázal, že svazek atomů vodíku v základním stavu, s nulovým momentem hybnosti $l = 0,$ a tedy i nulovým magnetickým momentem $\hat{\mathbf{M}}$ se v nehomogenním magnetickém poli štěpí na dva svazky.

Podle vztahu $m = -l, \ldots, l.$ víme, že *z*-ová složka momentu hybnosti má celkem $2l + 1$ možných hodnot, kde tato hodnota je buď nula nebo liché číslo.

Z tohoto je pak jasné, že kromě orbitálního momentu má elektron ještě nějaký další moment – vlastní magnetický, který souvisí s jeho vnitřním momentem hybnosti a pro který musí platit: $l = 1/2, \text{ kdy } 2l + 1 = 2.$

Tento vnitřní moment hybnosti se nazývá spin a příslušný operátor je $\hat{\mathbf{S}}.$

Proto kromě kvantových čísel $n,\ l$ a $m$ zavádíme i čtvrté spinové kvantové číslo $m_s = \pm 1/2.$

Z Einstein-de Haasova experimentu pak plyne relace mezi magnetickým momentem a spinem: $\boxed{\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{m_\mathrm{e}}\hat{\mathbf{S}}.}$

Srovnáním s $\boxed{\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{2m_\mathrm{e}}\hat{\mathbf{L}}.}$ vidíme, že poměr velikosti magnetického momentu a spinu elektronu je dvakrát větší než v případě orbitálního momentu hybnosti.

Pro nalezení operátoru spinu vyjdeme z podobných vztahů jako pro orbitální moment hybnosti:

$$\boxed{[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y.}$$

A v souladu s předešlým víme, že hodnota průmětu spinu na libovolnou osu měření je rovna $\pm\hbar/2$ . Operátory $\hat{S}_x,\ \hat{S}_y$ a $\hat{S}_z$ tak můžeme reprezentovat hermiteovskými maticemi řádu dvě:

$$\boxed{\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z,}$$

kde nové hermiteovské matice $\sigma_x,\ \sigma_y$ a $\sigma_z$ mají vlastní čísla rovny $\pm 1.$

[redacted]



Spin elektronu:

Pro kvadráty matic $\sigma_x, \sigma_y$ a $\sigma_z$ obecně platí: $\sigma_x^2 = 1, \quad \sigma_y^2 = 1, \quad \sigma_z^2 = 1.$ (i)

Z rovnic $\boxed{[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y.}$ pak plyne $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x, \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y.$

A využitím vztahu (i) pak $2i(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = (\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\sigma_y + \sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = 0.$

Platí tedy: $\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x, \quad \sigma_x\sigma_z = -\sigma_z\sigma_x, \quad \sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y$ - matice tedy spolu antikomutují $\{A, B\} = AB + BA = 0$

A dále dostáváme: $\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2\sigma_x\sigma_y = 2i\sigma_z.$ A tedy: $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z, \quad \sigma_y\sigma_z = i\sigma_x, \quad \sigma_z\sigma_x = i\sigma_y.$

Těmto vztahům pak vyhovují matice:

$$\boxed{\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}} \quad \boxed{\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}} \quad \boxed{\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},}$$

Tzv. Pauliho matice.

Tyto se používají pro reprezentaci spinu v kvantové mechanice.

Lze ukázat, že vlastní funkce operátoru z-ové komponenty spinu $\hat{S}_z$ odpovídající vlastním číslům $\hbar/2$ a $-\hbar/2$ jsou rovny:

$\uparrow \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ spin „nahoru“ a $\downarrow \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ spin „dolů“

Pokud Hamiltonián obsahuje operátor spinu, pak vlnovou funkci píšeme ve tvaru dvousložkové funkce $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$

Kde $\psi_1$ odpovídá částici s kladnou z-ovou složkou spinu $\hbar/2$ a $\psi_2$ složce opačné s $-\hbar/2.$
Hustota pravděpodobnosti nalezení částice v libovolném ze dvou spinových stavů je rovna:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^+\psi.$$

[redacted]



<u>Spin elektronu:</u>

Vezmeme-li v úvahu vztah $\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{m_\mathrm{e}}\hat{\mathbf{S}}$ můžeme pak pro pohyb elektronu v konstantním magnetickém poli $\mathbf{B}$ a skalárním potenciálu V napsat:

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[\frac{(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m_\mathrm{e}} - eV + \frac{e}{m_\mathrm{e}}\hat{\mathbf{S}}\mathbf{B}\right]\psi,}$$

Což je Pauliho rovnice pro vlnovou funkci $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ .

Podle této rovnice tedy závisí energie vodíku podobného atomu v magnetickém poli nejen na jeho orbitálním momentu hybnosti, ale i na jeho spinu.

## Shrnutí

Zobecnění 1D řešení SR do 3D pomocí separace proměnných vlnové funkce $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$. S výslednou energií, která je součtem energií $E_x + E_y + E_z = E$.

Výsledkem pro 3D pravoúhlou dutinu je $\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \qquad n_x,\ n_y,\ n_z = 1, 2, 3, \ldots .}$ a pro 3D anisotropický harmonický oscilátor pak relace: $\boxed{E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z,}$

Při řešenírovnic pro vlastní hodnoty a vlastní funkce operátorů: $\hat{L}_z \chi = \mu\hbar\chi$ a $\hat{L}^2\chi = \lambda\hbar^2\chi$, které komutují s Hamiltoniánem a tedy nám pomohou při řešení SR ve sférických souřadnicích pro centrální pole: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\chi(\theta, \varphi)$.
Kde: $\chi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ a při použití standardních podmínek pak: $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, a $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots .$ Pro úhel théta pak získáváme separovanou funkci $\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi)$, která je dána Legendreovými polynomy. A je spolu s funkcemi $\Phi(\varphi)$ základem pro vyjádření úhlových vlnových funkcí ve formě funkcí kulových, které spolu s normalizačním faktorem jsou: $\boxed{Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi},}$ $\boxed{N_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!(2l + 1)}{(l + |m|)! 4\pi}}.}$

A určují nám tak vlastní funkce a hodnoty pro výše uvedené operátory: $\boxed{\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l + 1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \ldots}$ $\boxed{\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l, \ldots, l.}$

Což jsou také orbitální/vedlejší kvantové číslo a magnetické kvantové číslo.
SR nám pak dá radiální složku vlnové funkce $R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$, s Laguerreovými polynomy a normou $N_{nl} = \left[\left(\frac{2Z}{n a_B}\right)^3 \frac{(n - l - 1)!}{2n[(n + l)!]^3}\right]^{1/2}.$

Celková vlnová funkce pro vodíku podobné atomy je pak: $\boxed{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)}$

Vlastní hodnoty pro Hamiltonián centrálního pole $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$, pak jsou $\boxed{E_n = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^2 e^2}{2a_B}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots .}$

Kvantová čísla jsou: $n = 1, 2, 3, \ldots .\quad l = 0, \ldots, n - 1.\quad m = -l, \ldots, l.$

Pro magnetický moment a moment hybnosti platí $\boxed{\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{2m_e}\hat{\mathbf{L}}.}$ A pokud uvažujeme spin, pak: $\boxed{\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e}{m_e}\hat{\mathbf{S}}.}$