

spektry. Spojitým spektrem, které odpovídá energiím $E \geq 0$, se budeme zabývat pouze okrajově.

Při řešení problému s hamiltonánem (16.1) je výhodné použít sférické souřadnice r , θ a φ . Coulombovský potenciál závisí pouze na radiální souřadnici r a jde proto o pohyb v centrálním poli. Díky tomuto poli jsou kvadrát orbitálního momentu hybnosti a jeho z -ová komponenta integrály pohybu (viz kap. 15.2). Je zřejmé, že vázané stavy vodíku podobného atomu lze klasifikovat s pomocí kvantových čísel l a m charakterizujících tyto veličiny

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi). \quad (16.2)$$

Zde jsme připsali i třetí kvantové číslo n , které odpovídá kvantování v radiálním směru a které je dané coulombovským potenciálem v rovnici (16.1). Vzhledem k tomu, že coulombovský potenciál závisí pouze na souřadnici r , energie vázaných stavů vodíku podobného atomu nebudou zřejmě záviset na kvantových číslech l a m

$$E = E_n. \quad (16.3)$$

V centrálním poli úhlová část pohybu nepřispívá ke kvantování energií. Všimněme si, že stavy vodíku podobného atomu charakterizujeme s pomocí tří kvantových čísel, což odpovídá počtu prostorových proměnných. Stejnou závislost (16.3) dostáváme i při řešení „vodíku podobného atomu“ v jednorozměrném či dvourozměrném prostoru.

16.1 Diskrétní spektrum

Hamiltonián (16.1) má ve sférických souřadnicích tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Delta_{\theta, \varphi}}{r^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (16.4)$$

kde operátor $\Delta_{\theta, \varphi}$ je dán vztahem (15.9).

Vzhledem k tomu, že tento hamiltonián vytváří společně s operátory kvadrátu momentu hybnosti (15.8)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi} \quad (16.5)$$

a jeho z -ové komponenty (15.7)

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (16.6)$$

systém tří navzájem komutujících operátorů, existuje společný systém vlastních funkcí těchto operátorů. Uvážíme-li, že poslední dva operátory nezávisí na proměnné r , můžeme předpokládat vlnové funkce ψ v separovaném tvaru

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (16.7)$$

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 , viz (15.56) a (15.57)

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (16.8)$$

a

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = -l, \dots, l. \quad (16.9)$$

Dosadíme-li předpoklad (16.7) do nečasové Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem (16.4) a využijeme-li předposledního vztahu, dostaneme po vykrácení Y_{lm} rovnici pro radiální část vlnové funkce $R(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} R = ER, \quad (16.10)$$

kde E je vlastní energie. Zbývá nalézt řešení této jednorozměrné Schrödingerovy rovnice v proměnné r .

Tato rovnice se poněkud zjednoduší, použijeme-li substituci

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}. \quad (16.11)$$

Z rovnice (16.10) pak dostaneme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} u = Eu. \quad (16.12)$$

Abychom tuto rovnici dále zjednodušili, zavedeme vhodné jednotky. Vzdálenost budeme vyjadřovat v bezrozměrných jednotkách

$$\rho = \frac{r}{a}, \quad (16.13)$$

kde a je tzv. *Bohrův poloměr*

$$a = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (16.14)$$

Číselně vyjádřeno je Bohrův poloměr roven $a \approx 0,0529177 \times 10^{-9} \text{ m} = 0,529177 \text{ \AA}$. Podobně, energii budeme vyjadřovat s pomocí bezrozměrné veličiny ϵ

$$\epsilon = \frac{E}{\text{Ry}}, \quad (16.15)$$

kde jeden *Rydberg* je roven

$$\text{Ry} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a} = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad (16.16)$$

a m zde označuje hmotnost elektronu. Redukovaná hmotnost se zde neuvažuje. Číselně je jeden Rydberg roven $1 \text{ Ry} \approx 2,17991 \times 10^{-18} \text{ J} = 13,605 \text{ eV}$. Jak se ukáže

dále, Bohrov poloměr je vzdálenost od jádra, v níž je největší pravděpodobnost nalézt elektron v základním stavu atomu vodíku. Podobně, jeden Rydberg až na znaménko udává energii základního stavu atomu vodíku. Zavedené jednotky jsou proto z hlediska atomárního světa přirozené. Kromě Rydbergu se zavádí často také jednotka 1 Hartree = 2 Ry $\approx 27,211$ eV.

Při použití těchto proměnných dostaneme Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \left[\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0, \quad (16.17)$$

kteřou budeme řešit podobným způsobem jako v případě lineárního harmonického oscilátoru nebo výpočtu vlastních funkcí operátoru momentu hybnosti.

Nejdříve určíme asymptotické chování funkce u pro $r \rightarrow \infty$, tj. $\rho \rightarrow \infty$. V tomto případě přechází rovnice (16.17) na jednodušší rovnici

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \epsilon u = 0, \quad (16.18)$$

jejíž řešení splňující podmínku $u \rightarrow 0$ pro $\rho \rightarrow \infty$ zapíšeme ve tvaru

$$u(\rho) = \text{konst} e^{-\alpha\rho}, \quad (16.19)$$

kde

$$\alpha = \sqrt{-\epsilon} \quad (16.20)$$

a pro vázané stavy s energií $E < 0$ platí

$$\epsilon < 0. \quad (16.21)$$

Řešení u na celém intervalu $0 < \rho < \infty$ budeme hledat ve tvaru

$$u(\rho) = e^{-\alpha\rho} f(\rho), \quad (16.22)$$

kde $f(\rho)$ je nová funkce. Dosazením tohoto předpokladu do rovnice (16.17) vidíme, že funkce f musí splňovat rovnici

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} - 2\alpha \frac{df}{d\rho} + \left[\frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0. \quad (16.23)$$

Řešení této rovnice budeme hledat ve tvaru mocninné řady

$$f(\rho) = \rho^\gamma (a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \dots), \quad (16.24)$$

kde γ a a_i jsou dosud neurčené konstanty. Přitom budeme požadovat, aby radiální část vlnové funkce byla normovaná, tj. aby platil vztah

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (16.25)$$

Konstantu γ určíme z podmínky konečnosti funkce f pro $\rho \rightarrow 0$. Pro $\rho \rightarrow 0$ můžeme místo (16.24) předpokládat

$$f(\rho) = a_0 \rho^\gamma. \quad (16.26)$$

Pak platí

$$f' = a_0 \gamma \rho^{\gamma-1} \quad (16.27)$$

a

$$f'' = a_0 \gamma (\gamma - 1) \rho^{\gamma-2}. \quad (16.28)$$

Dosazením těchto vztahů do diferenciální rovnice (16.23) dostaneme s přesností do nejnižšího řádu v ρ

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l + 1), \quad (16.29)$$

což vede na dvě možné hodnoty

$$\gamma = l + 1 \quad (16.30)$$

nebo

$$\gamma = -l. \quad (16.31)$$

Pro hodnotu γ podle vztahu (16.31) však funkce u pro $\rho \rightarrow 0$ diverguje, takže je nutné použít vztah (16.30). Dostáváme proto

$$f(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu. \quad (16.32)$$

Tento výsledek dosadíme do rovnice (16.23) a dostaneme

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^{\infty} [a_{\nu+1} ((\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)) + \\ + a_\nu (2Z - 2\alpha(\nu + l + 1))] \rho^{\nu+l} = 0. \end{aligned} \quad (16.33)$$

Vzhledem k tomu, že požadujeme platnost této rovnice pro libovolná ρ , musí pro koeficienty a_ν platit rekurentní vztah

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (16.34)$$

Díky požadavku (16.25) však musí jít radiální část vlnové funkce

$$R(\rho) = \frac{e^{-\alpha\rho} f(\rho)}{\rho} \quad (16.35)$$

pro $\rho \rightarrow \infty$ k nule. Ze vztahu (16.34) však pro velká ν dostáváme

$$a_{\nu+1} \approx \frac{2\alpha}{\nu} a_\nu, \quad (16.36)$$

což vede na funkci $f = \rho^{l+1}e^{2\alpha\rho}$. To ukazuje, že pokud je řada ve vztahu (16.32) nekonečná, funkce $R(\rho)$ pro $\rho \rightarrow \infty$ nejde k nule¹. Musíme proto požadovat, aby tato řada přešla na polynom, tj. aby koeficienty a_ν byly počínaje určitou hodnotou ν nulové. To se stane, pokud bude čitatel v rovnici (16.34) pro jistou hodnotu $\nu = n_r$ roven nule

$$2\alpha(n_r + l + 1) = 2Z, \quad (16.37)$$

kde

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (16.38)$$

je celé nezáporné číslo. Podmínka (16.37) je zřejmě *kvantovací podmínkou* pro možné hodnoty $\alpha = \sqrt{-\epsilon}$, a tedy i energie

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1}. \quad (16.39)$$

Místo kvantového čísla n_r se obvykle zavádí tzv. *hlavní kvantové číslo*

$$n = n_r + l + 1, \quad (16.40)$$

kde $n = 1, 2, 3, \dots$. Pro možné hodnoty energie pak dostáváme

$$\epsilon = -\alpha^2 = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16.41)$$

Vrátíme-li se k původním jednotkám, dostaneme kvantované hodnoty energie vázaných stacionárních stavů vodíku podobného atomu (viz obr. 16.1)

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16.42)$$

Energie těchto stavů jsou záporné. To je v souladu s tím, že k ionizaci atomu v takových stavech je třeba dodat energii. Speciálně, energie základního stavu s nejnižší energií $n = 1$ atomu vodíku ($Z = 1$) je rovna -1 Ry.

Možné hodnoty tzv. *orbitálního kvantového čísla* l vyplývají z rovnice (16.40)

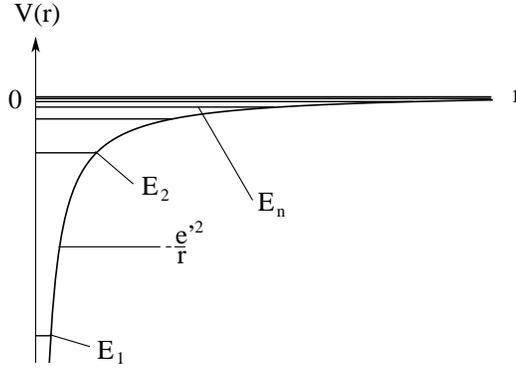
$$l = 0, \dots, n - 1. \quad (16.43)$$

Současně, tzv. *magnetické kvantové číslo* m může nabývat hodnoty (viz kap. 15)

$$m = -l, \dots, l. \quad (16.44)$$

Energie základního stavu E_1 není degenerována (přísluší jí jeden stav s kvantovými čísly $n = 1$ a $l = m = 0$). Naproti tomu, vyšší energie E_n , $n = 2, 3, 4, \dots$ jsou degenerované, neboť jim přísluší několik různých stavů s různými hodnotami l a m .

¹Podrobnější diskuze viz [15].



Obrázek 16.1: Energie E_n pro atom vodíku ($Z = 1$). $(e')^2$ označuje $e^2/(4\pi\epsilon_0)$.

Pro každé $l = 0, \dots, n-1$ máme celkem $2l+1$ hodnot $m = -l, \dots, l$. Degenerace hladiny E_n je tudíž rovna

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (16.45)$$

Použijeme-li kvantové číslo n a rovnici (16.39) pro α , rekurentní vztah (16.34) dostane tvar

$$a_{\nu+1} = -\frac{2Z}{n} \frac{n-(l+\nu+1)}{(\nu+1)(2l+\nu+2)} a_{\nu}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (16.46)$$

Hodnota koeficientu a_0 je dána normovací podmínkou (16.25). Po dosazení vztahu (16.46) do rovnice (16.32) dostaneme

$$f(\rho) = a_0 \rho^{l+1} \left[1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \frac{2Z\rho}{n} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^2 + \dots \right. \\ \left. \dots + (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2)\cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\cdots(n+l)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^{n-l-1} \right]. \quad (16.47)$$

Normované radiální části vlnových funkcí lze zapsat ve tvaru

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad (16.48)$$

kde

$$\xi = \frac{2Z\rho}{n} = \frac{2Zr}{na} \quad (16.49)$$

a $L_k^s(\xi)$ jsou *přidružené Laguerrovy polynomy* (viz příloha I), které lze získat z *obyčejných Laguerrových polynomů* $L_k(\xi)$

$$L_k(\xi) = e^\xi \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k) \quad (16.50)$$

s pomocí vztahu

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi). \quad (16.51)$$

Normovací koeficient je roven

$$N_{nl} = \left[\left(\frac{2Z}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2}. \quad (16.52)$$

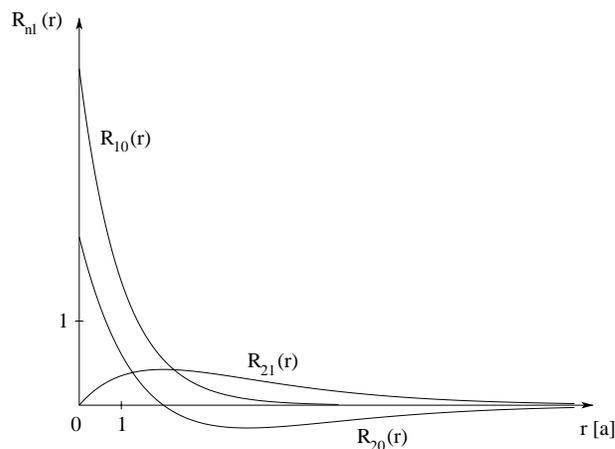
Podrobně uvedeme několik normovaných radiálních částí vlnových funkcí (viz obr. 16.2-16.3)

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} 2e^{-Zr/a}, \quad (16.53)$$

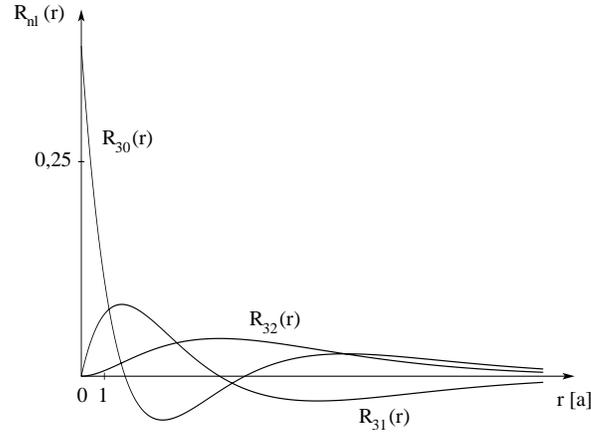
$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/(2a)} \quad (16.54)$$

a

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a\sqrt{3}} e^{-Zr/(2a)}. \quad (16.55)$$



Obrázek 16.2: Radiální části $R_{nl}(r)$ vlnových funkcí pro atom vodíku pro $n = 1$, $l = 0$ a $n = 2$, $l = 0, 1$. a označuje Bohrovu poloměr.



Obrázek 16.3: Radiální části $R_{nl}(r)$ vlnových funkcí pro atomu vodík pro $n = 3$ a $l = 0, 1, 2$.

Pro úplnost uvádíme i několik normovaných úhlových částí vlnových funkcí

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}, \quad (16.56)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}, \quad (16.57)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \quad (16.58)$$

a

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi}. \quad (16.59)$$

Tyto funkce jsou normovány vzhledem k integraci přes celý prostorový úhel 4π ve sférických souřadnicích.

Celkové vlnové funkce vázaných stavů vodíku podobného atomu mají tvar

$$\boxed{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)} \quad (16.60)$$

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

Pravděpodobnost nalézt elektron v objemovém elementu $(r, r + dr)$, $(\theta, \theta + d\theta)$ a $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ je rovna

$$dp(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega, \quad (16.61)$$

kde $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$. Integrací tohoto vztahu přes celý prostorový úhel dostaneme pravděpodobnost nalézt elektron v oblasti mezi $(r, r + dr)$

$$dp(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr. \quad (16.62)$$

Podobně, pravděpodobnost nalézt elektron v určitém prostorovém úhlu $(\theta, \theta + d\theta)$ a $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ je rovna

$$dp(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \, d\Omega. \quad (16.63)$$

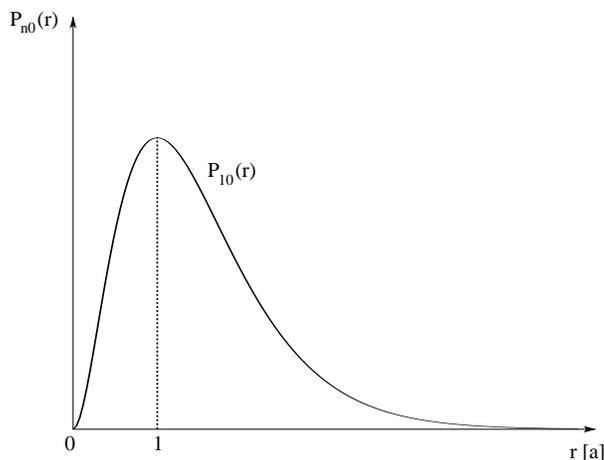
Při inverzi souřadnic $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ mají vlnové funkce ψ_{nlm} v souladu s prostorovou symetrií problému sudou či lichou paritu

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \rightarrow (-1)^l \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi). \quad (16.64)$$

Radiální hustoty pravděpodobnosti

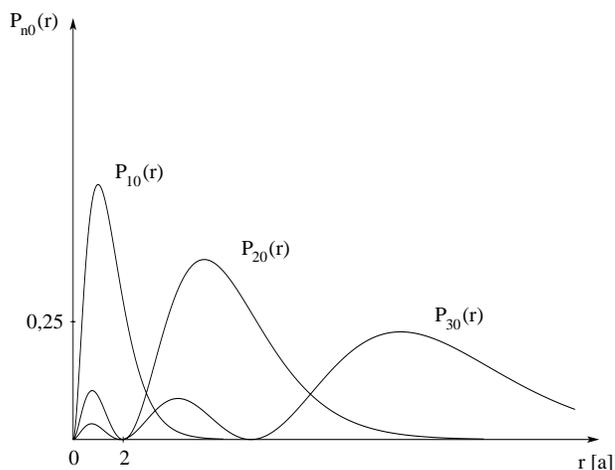
$$P_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2 \quad (16.65)$$

jsou ukázány na obr. 16.4-16.6. Vidíme, že hustota pravděpodobnosti pro základní

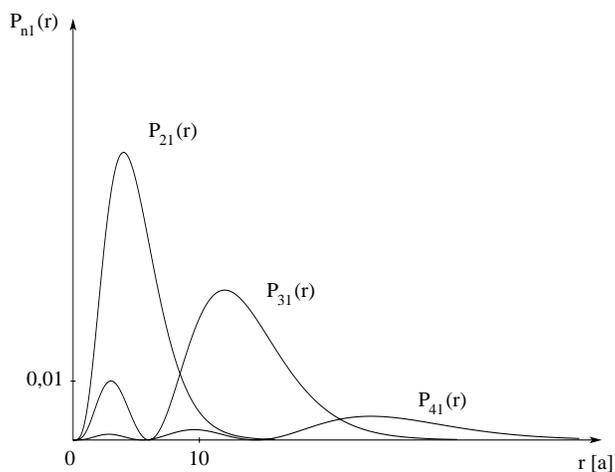


Obrázek 16.4: Radiální hustota pravděpodobnosti $P_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2$ pro základní stav atomu vodíku ($n = 1, l = 0$).

stav $P_{10}(r)$ má pro atom vodíku maximum v bodě $r = a$ (Bohrův poloměr). Maximum je v bodě odpovídajícím poloměru kruhové dráhy pro základní stav v Bohrově modelu atomu vodíku. Pro vyšší excitované stavy atomu vodíku mají hustoty pravděpodobnosti na intervalu $r \in (0, \infty)$ celkem $n - l - 1$ nulových bodů. Mezi těmito body hustota pravděpodobnosti osciluje a s rostoucí vzdáleností od jádra se maxima hustoty pravděpodobnosti rozšiřují. S rostoucí energií elektronu se bod, v němž je největší pravděpodobnost nalézt elektron, vzdaluje od jádra. Pro velmi



Obrázek 16.5: Radiální hustoty pravděpodobnosti $P_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2$ pro atom vodíku pro $l = 0$ a $n = 1, 2, 3$.



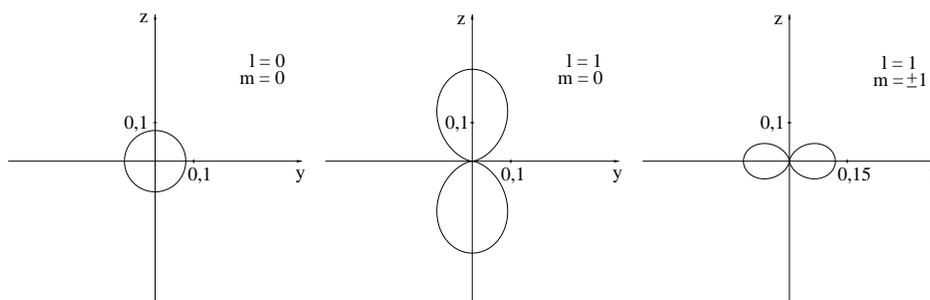
Obrázek 16.6: Radiální hustoty pravděpodobnosti $P_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2$ pro atom vodíku pro $l = 1$ a $n = 2, 3, 4$.

vysoká n (tzv. *Rydbergovy stavy*) je elektron od jádra již velmi vzdálen a stačí proto i jen poměrně malá energie k ionizaci atomu a k jeho přechodu do spojitého spektra s $E \geq 0$. S rostoucím nábojem jádra Z se maxima hustot pravděpodobnosti přesunují směrem k jádru a energie E_n klesají (zvětšují se v absolutní hodnotě).

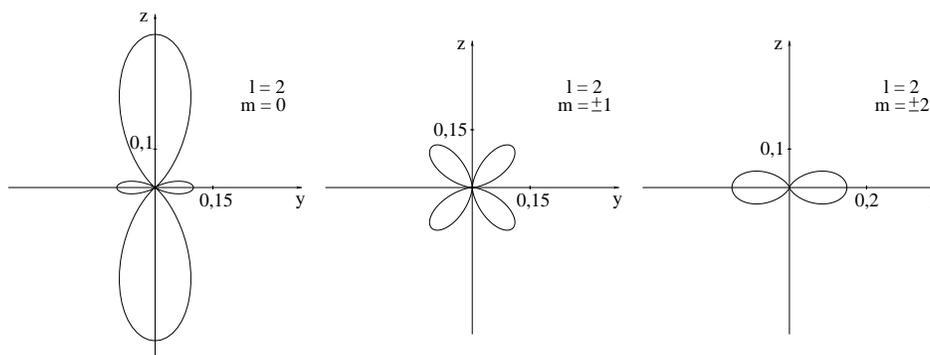
Stacionární stavy vodíku podobného atomu s kvantovým číslem $l = 0$ se nazýv-

vají *s-stavy*. Podobně, stavy s $l = 1$ se nazývají *p-stavy* a stavy s $l = 2$ *d-stavy*. Označení dalších stavů je podle abecedy (*f, g, h* atd.)².

V obr. 16.7-16.9 jsou ukázány kvadráty velikosti kulových funkcí $|Y_{lm}|^2$ pro *s*-, *p*- a *d*-stavy. Jde o tzv. *polární diagramy*, v nichž se na paprsek míří ve směru daném



Obrázek 16.7: Kvadráty kulových funkcí $|Y_{lm}|^2$ pro $l = 0$ (tzv. *s*-stavy) a $l = 1$ (*p*-stavy).



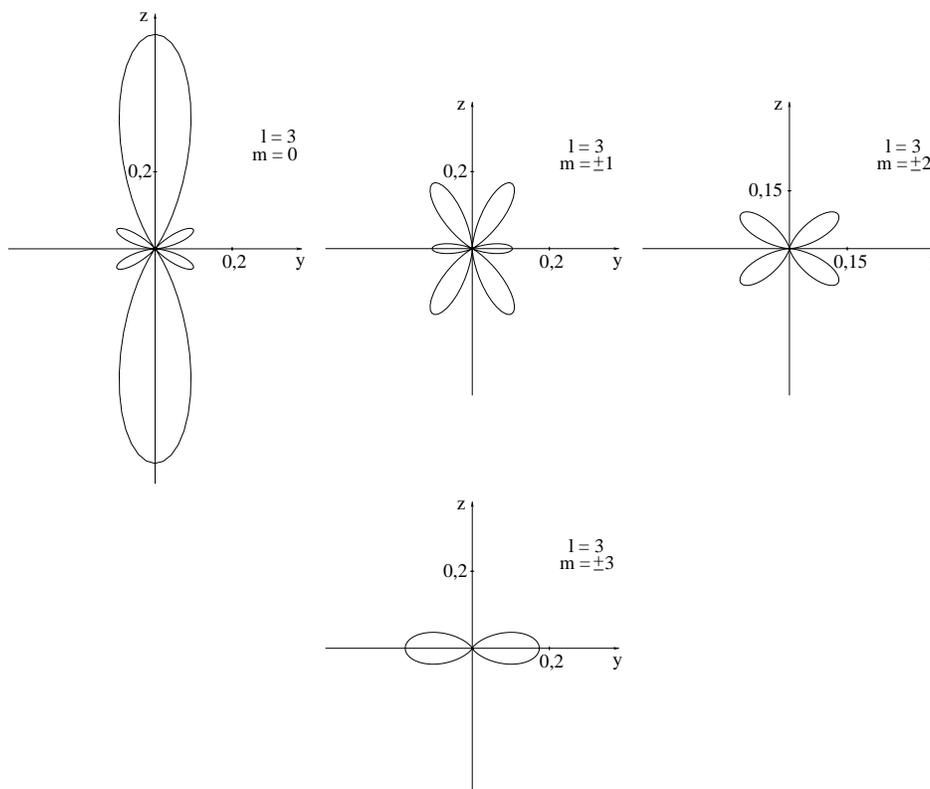
Obrázek 16.8: Kvadráty kulových funkcí $|Y_{lm}|^2$ pro $l = 2$ (*d*-stavy).

úhly θ a φ vynášejí $|Y_{lm}|^2$. Z těchto obrázků je zřejmé kvantování *z*-ové komponenty momentu hybnosti a určitá podobnost s klasickou představou o pohybu elektronu po kruhové trajektorii.

O existenci diskrétních hladin E_n svědčí spektroskopická měření³. Při přechodu elektronu mezi hladinami m a n se vyzařuje nebo absorbuje elektromagnetické

²Toto označení je přeneseno ze spektroskopie, kde byla zavedena označení Σ, Π, Δ atd.

³V souvislosti s konečnou dobou života excitovaných stavů mají experimentálně zjištěné spektrální čáry malou avšak nenulovou šířku.



Obrázek 16.9: Kvadráty kulových funkcí $|Y_{lm}|^2$ pro $l = 3$ (f -stavy).

záření o frekvenci dané zákonem zachování energie

$$\nu = \frac{|E_m - E_n|}{h}. \quad (16.66)$$

Tento výsledek souhlasí s empirickým Ritzovým kombinačním principem. Podle toho, která je výchozí hladina n , dostáváme různé série čar:

- $n = 1$ 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)