

# Elektron v atomu

Verze MŠ-2013-10-22, menší upgrade 2019-10-20.

Výpočet přípustných energií elektronu **v jednoelektronovém atomu**, za použití řady aproximací, využití převzatých odvození, ale přesto se jedná o reálnou ukázkou řešení Schrödingerovy rovnice.

Pro lepší pochopení matematiky stojící za tímto odvozením je vhodné si nejprve přečíst jednodušší případ řešení Schrödingerovy rovnice = předchozí příklad = **elektron v krychli**.

Toto odvození shrnuje hlavní body, postup krok-za-krokem lze najít ve čtyřech naskenovaných papírech A4 = **JPG souborech** = stránkách [JPG1-JPG2-JPG3-JPG4](#).

Dalším doplňkem jsou výpočty pomocí Jupyter/Python, které zahrnují: sestavení zde odvozené Schrödingerovy rovnice, dosazení známých řešení = atomových orbitalů do rovnice, a vyjádření energie  $E$  ze sestavené rovnice. Tím nakonec získáme obecný vzorec pro energii orbitalů v jednoelektronovém atomu ( $E = -\text{const} \cdot Z^2/n^2$ ) a také hodnotu konstanty ( $\text{const} = 13.6 \text{ eV}$ ). Viz [NB.HTML soubor](#) vyexportovaný z Jupyteru.

## Obsah

|          |                                                      |          |
|----------|------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Obecný popis systému</b>                          | <b>2</b> |
| <b>2</b> | <b>Energie systému v CM</b>                          | <b>2</b> |
| <b>3</b> | <b>Energie systému v QM</b>                          | <b>3</b> |
| <b>4</b> | <b>Sestavení Schrödingerovy rovnice</b>              | <b>3</b> |
| <b>5</b> | <b>Vyřešení Schrödingerovy rovnice</b>               | <b>4</b> |
| 5.1      | Zjednodušení použita při řešení . . . . .            | 4        |
| 5.2      | Vlastní řešení . . . . .                             | 5        |
| 5.3      | Výsledky . . . . .                                   | 5        |
| <b>6</b> | <b>Závěry</b>                                        | <b>5</b> |
| <b>7</b> | <b>Analogie s případem <i>elektron v krychli</i></b> | <b>6</b> |

# 1 Obecný popis systému

**Postulát:** Stav elektronu v atomu je zcela popsán Schrödingerovou rovnicí (eq. 1). Zde jde o postulát kvantové mechaniky (QM), takže není co řešit. Pro úplnost lze konstatovat, že dle QM je možné *každý systém* popsat tzv. časovou Sch. rovnicí, a toto je speciální případ – bezčasová Sch. rovnice pro atom (kde  $\Psi$  je vlnová funkce, *spinorbital*):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

**Aproximace 1:** budeme uvažovat bezspinovou rovnici, tj. zanedbáme spin elektronu a dostaneme (formálně stejnou) rovnici eq. 2 (kde  $\chi$  je bezspinová vlnová funkce, *orbital*):

$$\widehat{H}\chi = E\chi \quad (2)$$

## 2 Energie systému v CM

Zcela analogicky jako u **elektronu v krychli** vyjádříme energii systému nejprve pomocí klasické mechaniky (CM). Přitom uvážíme, že celková energie se skládá ze tří příspěvků – kinetické energie jádra  $E_k^{\text{nucl}}$ , kinetické energie elektronu  $E_k^{\text{eln}}$  a potenciální energie v důsledku interakce kladného jádra a záporného elektronu  $E_p^{\text{n-e}}$ :

$$E = E_k + E_p = E_k^{\text{nucl}} + E_k^{\text{eln}} + E_p^{\text{n-e}} \quad (3)$$

Kinetická energie závisí na rychlosti  $v$ , rychlost souvisí s hybností  $p$  (pro elektron  $p = m_e v$ , pro jádro  $p = M_n v$  – rovnice 4, 5). Potenciální energie závisí na poloze elektronu  $(x, y, z)$ , konkrétně na vzdálenosti  $r$  mezi kladně nabitým jádrem a záporně nabitým elektronem, a to dle *Coulombova zákona* (pokud počítáme v atomových jednotkách, je konstanta v Coulombově zákoně  $k = 1$  – rovnice 6).

$$E_k^{\text{nucl}} = T(v) = \frac{1}{2}M_n v^2 = \frac{M_n v^2}{2} = \frac{p^2}{2M_n} \quad (4)$$

$$E_k^{\text{eln}} = T(v) = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} \quad (5)$$

$$E_p^{\text{n-e}} = V(r) = k \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{(Ze)(-e)}{r} = -\frac{Ze^2}{r} \quad (6)$$

Kombinací rovnic 3–6 tedy dostáváme pro celkovou energii:

$$E = H = T(v) + V(r) = \frac{p^2}{2M_e} + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (7)$$

Poznámka: rovnici (7) jsme si rovnou zavedli značení [ $E = H$ ,  $E_k = T$ ,  $E_p = V$ ], které se pak běžně používá v kvantové mechanice (QM).

**Aproximace 2:** zanedbáme pohyb jádra (tj. příspěvek pohybu jádra  $E_k^{\text{nucl}}$  k celkové energii systému  $E = H$ ). Matematické zdůvodnění: velké číslo ve jmenovateli zlomku v rovnici 4 vede k nepatrné hodnotě energie. Fyzikálně-logické zdůvodnění: hmotnost jádra je vůči elektronu obrovská ( $M_n \gg m_e$ ) a těžší věci se hůř rozpohybují. Zanedbání pohybů jader se v QM nazývá *Born-Oppenheimerova aproximace*. Výsledkem je zjednodušení rovnice 8 na následující tvar:

$$E = H = T + V = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (8)$$

### 3 Energie systému v QM

Zcela analogicky jako u **elektronu v krychli** nyní přejdeme z CM (rovnice 8=9) do QM (rovnice 10=11) pomocí *principu korespondence*. Podrobné vysvětlení principu korespondence viz výše zmíněné odvození pro elektron v krychli. Podrobnosti jsou též v souboru **JPG1**. Zde uvádíme rovnou výsledek:

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (9)$$

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta + -\frac{Ze^2}{r} \quad (10)$$

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + -\frac{Ze^2}{r} \quad (11)$$

Za připomínku stojí následující:

- *princip korespondence* není nic jiného než předpis (návod, postup), podle kterého se veličiny CM mění na operátory QM
- v tomto konkrétním případě došlo podle *principu korespondence* k následujícím změnám:

- $H \rightarrow \widehat{H}$ ,  $T \rightarrow \widehat{T}$ ,  $V \rightarrow \widehat{V}$
- $p^2 \rightarrow \widehat{p}^2 = -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ ,
- $m_e, r, e \rightarrow$  zůstávají beze změn

### 4 Sestavení Schrödingerovy rovnice

Zcela analogicky jako u **elektronu v krychli** nyní přímočaře sestavíme Schrödingerovu rovnici. Prostě a pouze dosadíme do obecné Sch. rovnice (= do rovnice 1,

přesněji do rovnice 2) výše odvozený výraz pro QM energii našeho systému (= Hamiltonián =  $\widehat{H}$  = rovnici 11):

$$\widehat{H}\chi = E\chi \quad (12)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + -\frac{Ze^2}{r} \right] \chi = E\chi \quad (13)$$

## 5 Vyřešení Schrödingerovy rovnice

Zcela analogicky jako u **elektronu v krychli** jsme dospěli ke Schrödingerově rovnici: (i) vyjádřili jsme energii systému v CM, (ii) použili jsme princip korespondence, kterým jsme převedli výraz pro energii do QM, (iii) tím jsme získali Hamiltonián  $\widehat{H}$ , (iv) Hamiltonián jsme dosadili do obecné Sch. rovnice  $\widehat{H}\chi = E\chi$  a tím jsme získali Sch. rovnici našeho systému (rovnice 13).

Nyní stačí Sch. rovnici vyřešit a máme hotovo. Řešení je v tomto případě matematicky o dost komplikovanější, než u elektronu v krychli, ale principiálně jde o stejnou věc – prostě řešíme diferenciální rovnici. Stejně jako u elektronu v krychli bychom měli řešením získat vlastní funkce a vlastní hodnoty, přičemž vlastní funkce jsou povolené stavy systému (zde orbitaly) a vlastní energie jsou povolené energie systému (zde energie orbitalů).

### 5.1 Zjednodušení použita při řešení

Pro jednoduchost si řešení podstatně usnadníme dvěma věcmi:

- **Aproximace 3:** budeme uvažovat jen sféricky symetrická řešení. V praxi to odpovídá stavu, že uvažujeme jen sféricky symetrické orbitaly (tj. uvažujeme jen  $\chi = 1s, 2s, \dots$ ) a nikoli komplikovanější nesférické orbitaly (např.  $2p, 3d, \dots$ ). Toto ovšem v našem případě víceméně nevádí, protože z QM je známo, že u jednoelektronového atomu jsou energie všech orbitalů s hlavním kvantovým číslem stejné (např.  $E(3s) = E(3p) = E(3d)$ ). Čili i když vypočítáme jen energii  $s$ -orbitalů, bude výsledek platit i pro  $p$ -orbitaly,  $d$ -orbitaly,  $f$ -orbitaly,...
- **Využití známého řešení.** Vlastní funkce  $\chi$  (tj. atomové orbitaly) nebudeme ve skutečnosti vůbec počítat, ale prostě je vezmeme z tabulek (přičemž se omezíme jen na *sféricky symetrické orbitaly*  $1s, 2s, 3s$ . Dosazením známých funkcí  $\chi$  do Sch. rovnice jednak ověříme, že jsme rovnici sestavili správně (řešením Sch. rovnice pro atom musí být atomové orbitaly, jinak je někde chyba), jednak získáme hodnoty vlastních energií  $E$  (tj. energie elektronových orbitalů, které jsou mimo jiné potřebné pro výpočty energií EDX přechodů).

## 5.2 Vlastní řešení

Celý postup výpočtu zde neuvádíme, lze jej nalézt v ručně psaných a naskenovaných poznámkách – JPG souborech:

- **JPG1** – sestavení Sch. rovnice
- **JPG2** – převod Sch. rovnice do sférických souřadnic
- **JPG3** – vyřešení Sch. rovnice s použitím všech zmíněných aproximací/fint
- **JPG4** – doplněk: výpočet numerické hodnoty Rydbergovy konstanty

## 5.3 Výsledky

Ačkoli výpočet v předchozí sekci je relativně zdlouhavý, výsledky jsou jasné:

- Energie atomových orbitalů v jednoelektronovém atomu závisí pouze na atomovém čísle  $Z$  a hlavním kvantovém čísle  $n$ :

$$E(n) = -\text{const} \frac{Z^2}{n^2} \quad (14)$$

- Hodnota konstanty (= Rydbergovy konstanty pro výpočet energií) ve výše uvedené rovnici je:

$$\text{const} = \text{Ry} = 13.6 \text{ eV} \quad (15)$$

## 6 Závěry

- Ukázali jsme **řešení Schrödingerovy rce pro 1-elektronový atom**. Na základě podobnosti s jednodušším problémem (elektron v krychli) jsme demonstrovali, že ukázaný postup je v QM obecně platný. Při řešení jsme použili řadu aproximací a zjednodušení, ale princip výpočtu se tím nezměnil.
- Hlavním výsledkem výpočtu jsou dvě rovnice (14 a 15), pomocí kterých můžeme (v rámci daných aproximací) počítat energie atomových orbitalů.
- Víme, že energie EDX přechodů odpovídají právě rozdílům energií mezi orbitaly, přičemž energie orbitalů umíme (přibližně) vypočítat. **Umíme tedy vypočítat i energetické rozdíly mezi orbitaly  $\equiv$  energie SEM/EDX přechodů.** Přitom jasně chápeme, jak vypočtené energie souvisí se strukturou atomu (viz rovnice 16):

$$E(\text{EDX}) = E_2 - E_1 = E(n_2) - E(n_1) = 13.6Z^2 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (16)$$

## 7 Analogie s případem *elektron v krychli*

- V obou případech (elektron v krychli, elektron v atomu) jsme řešili Schr. rovnici postupem: CM  $\rightarrow$  princip korespondence  $\rightarrow$  QM.
- Schr. rovnice ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ) je tzv. *rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty*. Vlastními funkcemi jsou funkce popisující polohu elektronu (zde  $\Psi$ , resp.  $\chi$ ; protože kvadrát absolutní hodnoty těchto funkcí je úměrný pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě). Vlastními hodnotami jsou hodnoty energií ( $E$ ), které získáme jako konstanty (závislé na kvantových číslech) po dosazení nalezených vlastních funkcí do Schr. rovnice. Přitom každé vlastní funkci ( $\Psi$ ,  $\chi$ ) odpovídá určitá vlastní hodnota energie ( $E$ ).
- V prvním, jednodušším případě (elektron v krychli) jsme řešení Schr. rovnice (funkce  $\Psi$ ) získali odhadem. V druhém, složitějším případě (elektron v atomu) jsme řešení Schr. rovnice (funkce  $\chi$ ) převzali z tabulek, protože se jedná o známé řešení – orbitály  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ . V obou případech jsme řešení ověřili dosazením funkcí do původní rovnice. Za připomínku stojí, že Schr. rovnice je diferenciální, přičemž řešením normálních (ne-diferenciálních) rovnic jsou čísla, zatímco řešením diferenciálních rovnic jsou funkce (zde  $\Psi$ ,  $\chi$ ).
- V obou případech nám po dosazení vlastních funkcí ( $\Psi$ ,  $\chi$ ) zpět do Schr. rovnice vyšly vlastní hodnoty ( $E$ ), které zde mají význam energií elektronu v daném stavu. V případě *elektron v krychli* se to byly energie, kterých může nabývat elektron uvnitř malé krychličky, z níž nemůže vyskočit. V případě *elektron v atomu* šlo o energie, kterých může nabývat elektron pohybující se kolem atomového jádra. V obou případech byly energie kvantované, tj. elektron nemůže mít energii libovolnou, ale může být jen v určitých, pevně daných energetických stavech (a v žádných jiných). V obou případech vyšlo kvantování (a příslušná kvantová čísla) z okrajových podmínek. V prvním případě (elektron v krychli) jsme kvantování přímo odvodili matematicky, v druhém případě (elektron v atomu) jsme kvantování převzali jako hotovou věc z tabelovaných řešení (atomové orbitály).