

Elektron v kostce

Verze MŠ-2010-11-02, malé aktualizace 2013-10-22, 2019-10-19.

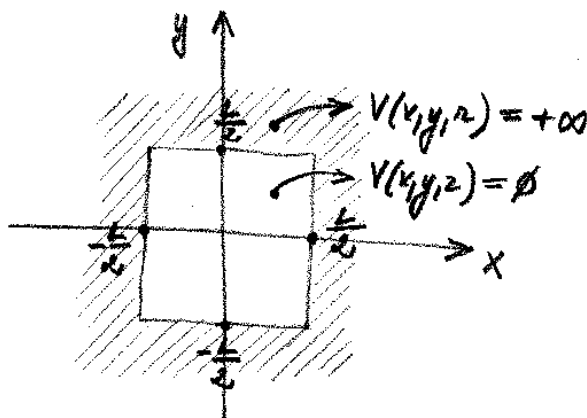
Výpočet přípustných energií a stavů elektronu v krychli. Taková situace by zhruba odpovídala zcela volnému elektronu v kubickém monokrystalu [1].

Obsah

1	Model	2
2	Popis energie systému	2
2.1	Energie systému v CM	3
2.2	Princip korespondence	3
2.3	Energie systému v QM	4
3	Sestavení Schrödingerovy rovnice	5
4	Vyřešení Schrödingerovy rovnice	5
4.1	Nalezení obecného řešení	6
4.2	Započtení okrajových podmínek	8
4.3	Vypočtení celkové energie systému E	9
4.4	Sestavení celkové vlnové funkce systému Ψ	11
4.5	Ověření celkového řešení dosazením	11
4.6	Co jsme vlastně spočítali?	12
5	Souhrn	14
A	Postuláty kvantové mechaniky	15
B	Doplňkové soubory	15

1 Model

- elektron v krychli o hraně L
- uvnitř se může volně pohybovat: $E_p = V = 0$
- ven se nemůže vůbec dostat: $E_p = V = +\infty$
- cíl: vypočítat přípustné stavy a energie elektronu uvnitř krychle



Obrázek 1: Elektron uzavřený v krychli o hraně L .

2 Popis energie systému

- Zde systém = elektron.
- Energie systému = energie elektronu.
- Nejprve popíšeme energii systému/elektronu v CM = Classical Mechanics.
- Potom popíšeme energii systému/elektronu v QM = Quantum Mechanics, přičemž k přechodu CM \rightarrow QM použijeme *princip korespondence*.
- Poznámka: postup [CM \rightarrow *princip korespondence* \rightarrow QM] je zcela obecný a aplikovatelný i na složitější systémy v QM, například atom.

2.1 Energie systému v CM

Celková energie = kinetická energie + potenciální energie.

$$E = E_k + E_p \quad (1)$$

Kinetická energie závisí na rychlosti, rychlost souvisí s hybností ($p = m_e v$).

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

Potenciální energie závisí na poloze elektronu (x, y, z) ; uvnitř krychle $V(x, y, z) = 0$, vně krychle $V(x, y, z) = +\infty$.

$$E_p = V = V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{pro } |x| < L/2 \wedge |y| < L/2 \wedge |z| < L/2 \\ +\infty & \text{pro } |x| > L/2 \vee |y| > L/2 \vee |z| > L/2 \end{cases} \quad (3)$$

Pro celkovou energii v CM tedy máme:

$$E = H = T + V = \frac{p^2}{2m_e} + V(x, y, z) \quad (4)$$

Poznámka: rovnici (4) jsme si rovnou zavedli značení [$E = H$, $E_k = T$, $E_p = V$], které se pak běžně používá v QM.

2.2 Princip korespondence

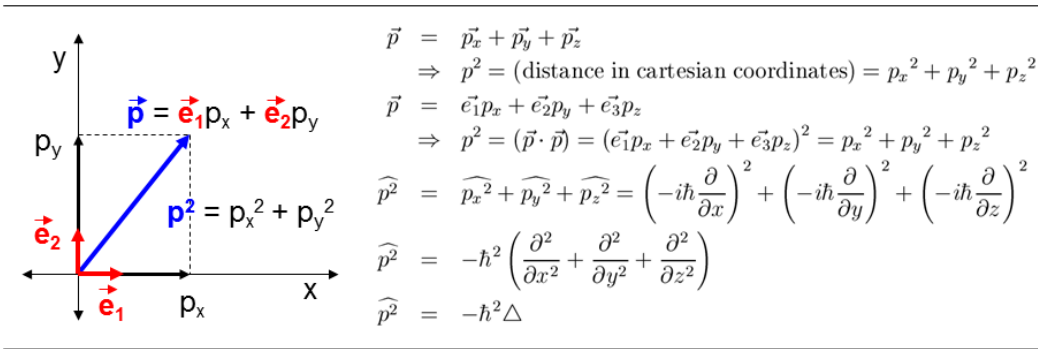
Při přechodu z CM do QM se běžně používá *princip korespondence*, což je jeden s *postulátů* kvantové mechaniky. Postulát je fakt, kterému musíme věřit; jeho pravdivost je dokázána skutečností, že všechny dosavadní experimenty jsou s ním ve shodě.

CM	QM	CM	QM
x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} = x, y, z$	p_x	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
t	$\hat{t} = t$	p_y	$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$
m	$\hat{m} = m$	p_z	$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

Tabulka 1: Princip korespondence - převod základních veličin.

Princip korespondence spočívá v tom, že všechny veličiny ve vzorcích z CM nahradíme odpovídajícími veličinami platnými v QM podle tabulky 1.

Shora uvedená tabulka nám poskytuje návod, jak převést základní veličiny z CM do QM. V našem případě ale potřebujeme kromě základních veličin ($\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{m}$) převést



Obrázek 2: Odvození vztahu pro $\widehat{p^2}$. Odvození je založeno na elementárních geometrických úvahách a základních vztazích pro p_x, p_y, p_z z tabulky 1.

ještě složitější veličinu $\widehat{p^2}$. Převodní vzorec pro $\widehat{p^2}$ musíme odvodit pomocí známých převodních vzorců pro jednoduché veličiny a geometrických úvah, jak je ukázáno na obrázku 2.

Nakonec tedy dostáváme:

$$\widehat{p^2} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta \quad (5)$$

Kde $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ označuje *Laplaceův operátor*, který lze dále formálně vyjádřit jako skalární součin dvou operátorů *nabla* $\Delta = \nabla \cdot \nabla$, přičemž $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right)$. Zkratky (Δ, ∇) se v QM často používají. Přesnější popis a definice lze najít například na cs.wikipedia.org při hledání výrazu **operátor nabla**.

2.3 Energie systému v QM

Nyní jednoduše a přímočaře přejdeme z CM do QM. Máme odvozenou energii systému v CM (rovnice 4) a definované vztahy pro převod do QM (princip korespondence). Takže pouze dosadíme do výrazu pro energii z CM (rovnice 6) převodní vztahy dle principu korespondence (tab. 1, rce. 5) a dostaneme výraz pro energii v QM (rovnice 7):

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m_e} + V(x, y, z) \quad (6)$$

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (7)$$

Celkový výraz pro energii v QM se nazývá *Hamiltonián*. Všimneme si, že Hamiltonián obsahuje derivace, takže nejde o funkci (funkce převádí čísla na jiná čísla),

ale jde o operátor (operátor převádí funkce na jiné funkce). V případě CM tedy dosadíme do *funkce* H číslo a dostaneme energii systému. V případě QM nelze do *operátoru* H přímo dosadit čísla, takže musíme postupovat jinak: podle postulátů QM sestavíme Schrödingerovu rovnici a energii systému E získáme jejím vyřešením – viz dále.

3 Sestavení Schrödingerovy rovnice

Podle postulátů QM je stav systému plně popsán Schrödingerovou rovnicí (SchR; podrobněji viz dodatek A):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (8)$$

V rovnici 8 je Hamiltonián \widehat{H} operátor energie systému, E je energie systému a Ψ je příslušná vlnová funkce/stav systému. Pro *sestavení SchR* tedy stačí vytvořit Hamiltonián \widehat{H} pro daný systém, protože Ψ a E jsou zatím obecné, neznámé funkce a hodnoty. Tudíž pouze dosadíme \widehat{H} z rovnice 7 do 8:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi = E\Psi \quad (9)$$

Fyzikální úvaha #1 – elektron uvnitř krychle: rovnice 9 se ještě dále zjednoduší, protože řešíme případ kdy elektron je uvnitř krystalu, čili $V(x, y, z) = 0$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (10)$$

Fyzikální úvaha #2 – elektron na okraji krychle: (a) Z QM i z rovnice 10 plyne, že vlnová funkce $\Psi(x, y, z)$ musí být derivovatelná a tudíž spojitá. (b) Z QM je známo, že kvadrát absolutní hodnoty vlnové funkce $\Psi(x, y, z)$ udává hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě (x, y, z) . (c) Dle našeho modelu pro elektron vně krystalu platí $V(x, y, z) = +\infty$, takže pravděpodobnost výskytu elektronu vně krystalu je nulová $\Psi(x, y, z) = 0$. (d) Jelikož podle (b,c) je vně krystalu $\Psi = 0$ (rovnice 11) a podle (a) musí být Ψ spojitá funkce, musí být i na okraji krystalu $\Psi = 0$ (rovnice 12) – to je důležitá *okrajová podmínka*.

$$\Psi(x, y, z) = 0 \quad \text{pro} \quad |x| > L/2 \vee |y| > L/2 \vee |z| > L/2 \quad (11)$$

$$\Psi(x, y, z) = 0 \quad \text{pro} \quad |x| = L/2 \vee |y| = L/2 \vee |z| = L/2 \quad (12)$$

4 Vyřešení Schrödingerovy rovnice

V předchozích sekcích jsme sestavili výraz pro energii našeho modelového systému \widehat{H} (rovnice 8), který prostým dosazením dává SchR ($\widehat{H}\Psi = E\Psi$, rovnice 9). Na

základě dalších fyzikálních úvah a znalosti našeho modelu jsme SchR zjednodušili (rovnice 10) a odvodili jsme okrajové podmínky pro funkci Ψ (rovnice 12). Nyní tedy můžeme přistoupit k vlastnímu řešení finální SchR, které už kupodivu není nijak obtížné.

4.1 Nalezení obecného řešení

Nejprve si výslednou rovnici ještě jednou opíšeme a v klidu se na ní podíváme z čistě matematicky:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

1. Jedná se o *parciální diferenciální rovnici 2.řádu*.
2. Jde o speciální typ diferenciální rovnice, kterou nazýváme *rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty*, v níž operátor na levé straně (LS) udělá z funkce Ψ tu samou funkci na pravé straně (PS), která se liší jen konstantou E .
3. Jelikož je operátor na LS relativně jednoduchý, lze tuto diferenciální rovnici řešit odhadem. Na konci pak odhadnuté řešení ověříme dosazením.
4. Na LS se vyskytují jen druhé derivace, nejsou smíšené, jsou v součtu \Rightarrow můžeme použít metodu *separace proměnných*, při které předpokládáme:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x) * \Psi(y) * \Psi(z) \quad (13)$$

5. Pokud platí předchozí bod, rovnice rozpadne na tři části, což už budou obyčejné diferenciální rovnice:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E_x \Psi(x) \quad (14)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dy^2} \Psi(y) = E_y \Psi(y) \quad (15)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) = E_z \Psi(z) \quad (16)$$

Budeme přitom logicky předpokládat, že celková energie E by měla být součtem dílčích energií E_x, E_y, E_z :

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (17)$$

6. Jelikož jsou všechny tři rovnice zcela shodné, můžeme funkci Ψ určit z kterékoli z nich. Vezmeme například první rovnici (rce 14 \equiv 18):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E_x \Psi(x) \quad (18)$$

Zavedeme substituci:

$$k_x^2 = \frac{2m_e E_x}{\hbar^2} \quad (k_x > 0) \quad (19)$$

A máme:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -k_x^2 \Psi(x) \quad (20)$$

Tuto diferenciální rovnici lze řešit odhadem. Je zřejmé, že řešením rovnice musí být funkce, která je po dvojnásobném zderivování stejná. Tomu vyhovují např. funkce sinus a cosinus. Takže dostáváme dvě nezávislá řešení:

$$\Psi_1(x) = A \sin(k_x x) \quad (21)$$

$$\Psi_2(x) = B \cos(k_x x) \quad (22)$$

7. O platnosti obou řešení se snadno přesvědčíme dosazením libovolného ze dvou řešení (rce 21, 22) do původní rovnice (rce 20). Například pro první řešení dostaneme:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} [A \sin(k_x x)] &= -k_x^2 [A \sin(k_x x)] \\ A \frac{d^2}{dx^2} [\sin(k_x x)] &= -A k_x^2 [\sin(k_x x)] \\ A k_x \frac{d}{dx} [\cos(k_x x)] &= -A k_x^2 [\sin(k_x x)] \\ -A k_x^2 [\sin(k_x x)] &= -A k_x^2 [\sin(k_x x)] \end{aligned}$$

8. Nalezli jsme tedy řešení naší SchR – vlnové funkce $\Psi(x)$ (rce 21, 22). Za zmínku stojí ještě pár dalších skutečností:

- (a) Celkové řešení Schr, $\Psi(x, y, z)$, lze získat dle rovnice 13. Zatím ale celkové řešení odložíme, protože jsme ještě neuvažovali okrajové podmínky, což napravíme v následující sekci.
- (b) Řešením SchR je i libovolná lineární kombinace obou nezávislých řešení. Zde existuje analogie s AO a HAO (atomové orbitály a hybridizované atomové orbitály) – AO a HAO jsou *ekvivalentní* řešení SchR, přičemž HAO jsou LCAO (lineární kombinace atomových orbitalů) na jednom atomovém jádře.
- (c) Konstanty A a B v obou řešeních jsou libovolné. Existence konstant plyne přímo z matematického řešení diferenciálních rovnic. Konstant se lze zbavit například pomocí vhodné normalizace; typicky můžeme požadovat, aby celková pravděpodobnost výskytu elektronu v počítaném prostoru (zde uvnitř krychle) byla = 1.

4.2 Započtení okrajových podmínek

Z předchozí sekce máme dvě nezávislá obecná řešení SchR. Obě řešení ale ještě musí splňovat *okrajovou podmínku* (viz rce 12), která má pro proměnnou x tvar:

$$[\Psi(x) = 0 \quad \text{pro} \quad |x| = L/2] \Rightarrow \Psi(\pm L/2) = 0 \quad (23)$$

1. Dosazením okrajové podmínky do prvního nezávislého řešení (rce 21) dostáváme:

$$\Psi(\pm L/2) = A \sin(k_x(\pm L/2)) = 0 \quad (24)$$

$$A \sin(k_x(\pm L/2)) = 0 \quad (25)$$

Protože $[\sin(x) = -\sin(x)]$, můžeme ± 1 vytknout z funkce ven:

$$\pm A \sin(k_x L/2) = 0 \quad (26)$$

Vydělením obou stran rovnice $\pm A$ se zbavíme konstanty:

$$\sin(k_x L/2) = 0 \quad (27)$$

Protože $[\sin(x) = 0 \text{ pro } x = n\pi]$, kde n je celé číslo, dostáváme:

$$k_x L/2 = n\pi \quad (28)$$

$$k_x L = 2n\pi \quad (29)$$

Nyní provedeme několik věcí:

- (a) Zavedeme kvantové číslo $n_x = 2n$.
- (b) Uvědomíme si, že n musí být nejen celé, ale i kladné, protože v předchozí rovnici 29 obsahuje LS jen kladná čísla
- (c) Pro první nezávislé řešení (rce 21) vyjádříme okrajovou podmínku (rce 29) pomocí kvantového čísla n_x , pro které platí $n = 1, 2, 3 \dots$ a $n_x = 2n$:

$$k_x L = n_x \pi \quad \text{pro } n_x = 2, 4, 6 \dots \quad (30)$$

2. Zcela analogicky můžeme dosadit okrajovou podmínku do druhého nezávislého řešení (rce 22) a dostaneme:

$$k_x L = n_x \pi \quad \text{pro } n_x = 1, 3, 5 \dots \quad (31)$$

3. Kombinací výsledků (řešení 21, 22; okrajové podmínky 30, 31) dostáváme:

$$k_x L = n_x \pi \quad \text{pro } n_x = 1, 2, 3 \dots \quad (32)$$

4. Pro obě nezávislá řešení (rce 22, 21) jsme našli okrajové podmínky (rce 30, 31). Za zmínku stojí ještě několik dalších skutečností:
 - (a) Okrajovou podmínku lze vyjádřit zvlášť pro první řešení (rce 30), zvlášť pro druhé řešení (rce 31) nebo pro obě řešení dohromady (rce 32).
 - (b) Pokud vyjádříme okrajovou podmínku pro obě řešení dohromady (rce 32), pak v okrajové podmínce platí sudá kvantová čísla $n_x = 2, 4 \dots$ pouze pro první nezávislé řešení Ψ_1 a lichá kvantová čísla $n_x = 1, 3 \dots$ pouze pro druhé řešení Ψ_2 .
 - (c) Obecnou okrajovou podmínku (rce 32) nicméně můžeme využít k výpočtení energie – viz následující sekce.

4.3 Výpočtení celkové energie systému E

V tuto chvíli máme:

- nezávislou část SchR pro náš systém (rce 18)
- dvě nezávislá řešení zmíněné části SchR (rce 21, 22)
- okrajové podmínky pro obě řešení zvlášť (rce 30, 31)
- okrajovou podmínku spojenou pro obě řešení dohromady (rce 32)
- rovnici pro výpočet celkové energie $E = E_x + E_y + E_z$ (rce 17)

Nyní chceme vypočítat celkovou energii systému E :

1. Dosadíme do původní rovnice (rce 18) libovolné řešení (například první \rightarrow rce 21) a s využitím vztahu $[\frac{d^2}{dx^2} \sin(x) = \frac{d}{dx} \cos(x) = -\sin(x)]$ dostaneme výraz pro energii E_x :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E_x \Psi(x) \quad (33)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} [A \sin(k_x x)] = E_x [A \sin(k_x x)] \quad (34)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} (-k_x^2) [A \sin(k_x x)] = E_x [A \sin(k_x x)] \quad (35)$$

$$\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} = E_x \quad (36)$$

2. Dosadíme do vypočteného výrazu pro energii (rce 36) okrajovou podmínku (rce 32) a máme energii E_x se zauvažováním okrajových podmínek:

$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} \quad (37)$$

$$E_x = \frac{\hbar^2 ((n_x^2 \pi^2)/L^2)}{2m_e} \quad (38)$$

$$E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} \cdot n_x^2 \quad (39)$$

3. Vrátime k našemu původnímu předpokladu, že celková energie je součtem dílčích energií (rce 17) a získáme výraz pro celkovou energii systému E :

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} n_y^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} n_z^2 \quad (40)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (41)$$

4. Nyní máme celkovou energii systému (rce 41), která je až na úvodní konstanty funkcí tří kvantových čísel n_x, n_y, n_z . Za zmínku stojí ještě několik dalších skutečností:

- (a) V průběhu řešení se ukázalo, že kvantová čísla mohou být pouze celá kladná čísla. To znamená, že energie elektronu v krychli je *kvantovaná* neboli může nabývat pouze určitých hodnot. Existence kvantových čísel jednoznačně a přímo vyplynula z okrajových podmínek při popisu našeho systému.
- (b) Z finální rovnice je vidět, že kvantová čísla n_x, n_y, n_z by šlo nahradit pouze jedním kvantovým číslem $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Pak by ovšem některé stavy byly *degenerované* neboli realizovatelné více způsoby. Například přípustný energetický stav s $n^2 = 6$ by byl $3 \times$ degenerovaný, realizovatelný třemi kombinacemi $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2) \vee (1, 2, 1) \vee (2, 1, 1)$.
- (c) Zde máme analogii s QM popisem atomu, kde platí v podstatě totéž:
 - Energie stavů je kvantovaná (u atomu také, přičemž stavy = AO: 1s, 2s, 2p...).
 - Existence kvantových čísel plyne z okrajových podmínek (u atomu také).
 - Kvantová čísla lze sloučit do jednoho a dostáváme degenerované stavy (u atomu také, např. třikrát degenerovaný stav = tři ekvivalentní orbitály 2p_x, 2p_y, 2p_z).

4.4 Sestavení celkové vlnové funkce systému Ψ

V tuto chvíli máme:

- nezávislou část SchR pro náš systém (rce 18)
- dvě nezávislá řešení zmíněné části SchR (rce 21, 22)
- rovnici pro výpočet celkového řešení $\Psi(x, y, z) = \Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$ (rce 13)

Nyní jednoduše sestavíme celkové řešení SchR, tj. funkci $\Psi(x, y, z)$, podle rovnice 13 \equiv 42, přičemž pro dosazení použijeme např. první nezávislé řešení části SchR (rce 21, 43) a za konstanty k_x, k_y, k_z dosadíme podle shora odvozených vztahů (rce 30–32, 44):

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x) * \Psi(y) * \Psi(z) \quad (42)$$

$$\Psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) * A \sin(k_y y) * A \sin(k_z z) \quad (43)$$

$$\Psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right) \quad (44)$$

Zcela analogickým způsobem bychom získali i řešení složené z cosinových funkcí (druhé nezávislé řešení části SchR – rce 22). Obě nezávislá řešení bychom mohli dokonce libovolně kombinovat, tj. mohli bychom mít řešení např. ze dvou sin-funkcí a jedné cos-funkce. Jediná věc, na kterou bychom si následně museli dát pozor je, že pro každou složku pak platí jiná přípustná kvantová čísla n_x, n_y, n_z : pro sin-funkce $n_x, n_y, n_z = 2, 4 \dots$ (rce 30) a pro cos-funkce $n_x, n_y, n_z = 1, 3 \dots$ (rce 31).

4.5 Ověření celkového řešení dosazením

Správnost celkového řešení lze potvrdit dosazením do SchR (rce 10):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi$$

Za hamiltonián \widehat{H} dosadíme z rovnice 8:

$$\widehat{H} = \frac{-\hbar}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Za celkovou vlnovou funkci Ψ dosadíme z rovnice 44:

$$\Psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right)$$

Za celkovou energii E dosadíme z rovnice 41:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

A po na-délku-dlouhých, ale matematicky-jednoduchých výpočtech nakonec zjistíme, že levá strana SchR ($\widehat{H}\Psi$) se rovná pravé ($E\Psi$).

4.6 Co jsme vlastně spočítali?

Schrödingerova rovnice. Zvolili jsme velmi jednoduchý systém – elektron uzavřený v krychli. Pro tento systém jsme *úplně od začátku* sestavili kompletní SchR (rce 8, 10):

$$\begin{aligned}\widehat{H}\Psi &= E\Psi \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Psi &= E\Psi\end{aligned}$$

Dovolené energie systému E . Ze SchR jsme vypočítali dovolené energie systému, v tomto případě elektronu. Ukázalo se, že elektron nemůže mít energii zcela libovolnou. Naopak, energie elektronu může nabývat jen zcela určitých hodnot – je *kvantovaná* kvantovými čísly n_x, n_y, n_z (rce 41):

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Dovolené stavy systému Ψ . Ze SchR jsme vypočítali též dovolené stavy systému, v tomto případě elektronu. Stavy elektronu jsou dle postulátů QM popsány vlnovou funkcí $\Psi(x, y, z)$, přičemž hodnota $|\Psi(x, y, z)|^2$ je úměrná pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě (x, y, z) . Ukázalo se, že elektron se nevyskytuje ve všech místech krychle se stejnou pravděpodobností. Naopak, pro každou dovolenou energetickou hladinu je pravděpodobnost výskytu jiná, popsaná jinou vlnovou funkcí (vlnové funkce se liší jednak tím, jestli obsahují siny nebo cosiny nebo jejich kombinaci, jednak kvantovými čísly n_x, n_y, n_z (rce 44):

$$\Psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) * A \sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right)$$

Příklad: Nejnižší dovolený stav elektronu odpovídá kvantovým číslům $n_x = n_y = n_z = 1$. Pro energii tohoto stavu dostáváme:

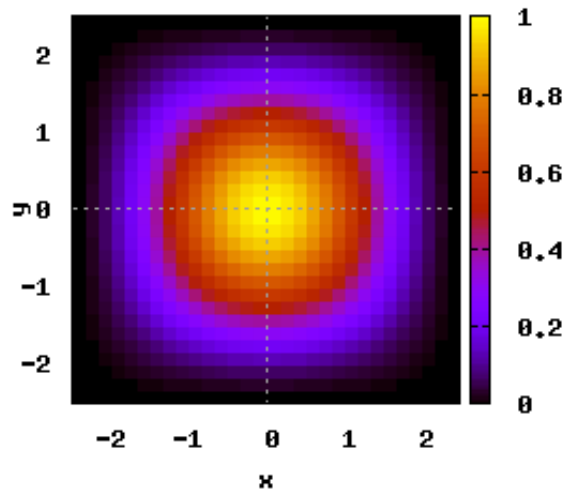
$$\begin{aligned}E &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ E &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} (1^2 + 1^2 + 1^2) \\ E &= \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2}\end{aligned}$$

Pro sestavení vlnové funkce si musíme nejdřív uvědomit, že se musí skládat ze samých cosinů. Důvodem je skutečnost, že máme všechna kvantová čísla rovna 1, což podle

výše odvozených okrajových podmínek odpovídá právě druhému nezávislému řešení SchR obsahujícímu cosinus. Takže vlnová funkce odpovídající tomuto stavu je:

$$\begin{aligned}\Psi(x, y, z) &= A \cos\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) * A \cos\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) * A \cos\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right) \\ \Psi(x, y, z) &= A \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) * A \cos\left(\frac{\pi}{L}y\right) * A \cos\left(\frac{\pi}{L}z\right)\end{aligned}$$

Graficky můžeme pravděpodobnost výskytu elektronu uvnitř krychle v námi zvoleném stavu, tj. ve stavu popsaném shora uvedenou funkcí s kvantovými čísly n_x, n_y, n_z znázornit například v programu Jupyter/Python; přitom využijeme shora uvedený fakt, že pravděpodobnost výskytu elektronu v daném místě je úměrná $|\Psi(x, y, z)|^2$:



Obrázek 3: Pravděpodobnost výskytu elektronu uvnitř krychle, odpovídající nejnižšímu energetickému stavu elektronu, tj. kvantovým číslům $n_x = n_y = n_z = 1$. Další energie a stavy si můžeme vypočítat jednoduchou modifikací přiložených skriptů pro program Jupyter/Python - viz dodatek B.

5 Souhrn

1. Vytvořili jsme jednoduchý model - elektron uzavřený v kostce.
2. Pro tento model jsme **sestavili a vyřešili Schrödingerovu rovnici**.
3. Při řešení jsme si demonstrovali obecný postup:
 - (a) Vyjádření energie v CM.
 - (b) Přejít do QM pomocí *principu korespondence*.
 - (c) Sestavení SchR.
 - (d) Vyřešení SchR.
4. Tento postup je využitelný i pro analogické složitější systémy, jako jsou atomy; u nich jde o elektrony v blízkosti kladně nabitého jádra.
5. Při výpočtu SchR jsme získali dvě věci:
 - Dovolené energie systému E .
 - Vlnové funkce systému Ψ .
6. Pro energie jsme ukázali, že dovolené hodnoty E jsou kvantované, celými kladnými kvantovými čísly n_x, n_y, n_z , přičemž existence kvantového čísla vyplynula z okrajových podmínek.

U atomů je situace analogická, také tam jsou dovolené energie systému = energetické hladiny, kvantovány pomocí známých kvantových čísel n, l, m, s .
7. Pro vlnové funkce jsme demonstrovali, že absolutní hodnoty jejich kvadrátů $|\Psi(x, y, z)|^2$ jsou úměrné hustotě pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě (x, y, z) .

U atomů je situace opět analogická, také tam výsledné vlnové funkce (neboli atomové orbitály) udávají hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronů.

A Postuláty kvantové mechaniky

Stručná a značně zjednodušená forma několika prvních postulátů QM dle [2]:

Postulát I. Stav systému je plně popsán vlnovou funkcí Ψ .

Postulát II. Každé pozorovatelné veličině A je přiřazen operátor \hat{A} , který lze konstruovat pomocí *principu korespondence*.

Postuláty III, IV, V. Hodnoty veličiny A a příslušející stavy Ψ lze získat vyřešením rovnice $\hat{A}\Psi = A\Psi$. Speciálně energie E a energetické stavy Ψ lze získat vyřešením bezčasové Schrödingerovy rovnice: $\hat{H}\Psi = E\Psi$.

B Doplnkové soubory

Další informace lze najít v doplňkových souborech:

- Podrobnější ručně psané odvození \Rightarrow JPG-soubory.
- Ověření a výpočty v programu Jupyter/Python \Rightarrow HTML-soubory.

Reference

- [1] Úlehla I, Suk M, Trka Z: Atomy, jádra, částice. Kapitola 3.3, str. 54. Academia, Praha, 1990.
- [2] Fišer J: Úvod do kvantové chemie. Kapitola 8.1, str. 103. Academia, Praha, 1983.

Seznam obrázků

1	Elektron v krychli o hraně L	2
2	Odvození vztahu pro $\widehat{p^2}$	4
3	Nejnižší energetický stav elektronu v krychli.	13

Seznam tabulek

1	Princip korespondence.	3
---	--------------------------------	---