

UNIwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Małgorzata Jeziorska, Aleksandra Tucholska
Michał Hapka, Tomasz Grining

Chemia kwantowa - proste modele

SKRYPT DLA STUDENTÓW
ZAINTERESOWANYCH RACZEJ INNYMI DZIAŁAMI CHEMII

Warszawa, wrzesień 2014

©2014
Wszelkie prawa zastrzeżone

PRZEDMOWA

Mamy nadzieję, że ten skrypt ułatwi opanowanie wiedzy z chemii kwantowej studentom, którzy nie przepadają za teoretycznymi modelami i są zainteresowani raczej innymi działami chemii. Przedstawiając wybrany, niezbędny materiał, nie zakładaliśmy biegłości czytelnika w stosowaniu metod matematycznych. Znacznie szersze omówienie przedstawionych tu zagadnień można znaleźć w podręcznikach chemii kwantowej (między innymi^{1,3,5}).

Ten skrypt powstał z przeznaczeniem dla studentów Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, uczestniczących w kursie Chemia kwantowa A-laboratorium. Na zajęciach tych, mających charakter laboratorium komputerowego, wykorzystywany jest m.in. program MAXIMA⁴, dlatego w skrypcie pojawiają się odwołania do poleceń tego programu.

Mamy też nadzieję, że uda nam się zachęcić przynajmniej część czytelników do korzystania z metod chemii kwantowej i pogłębienia wiedzy z tej dziedziny.

Autorzy

Spis treści

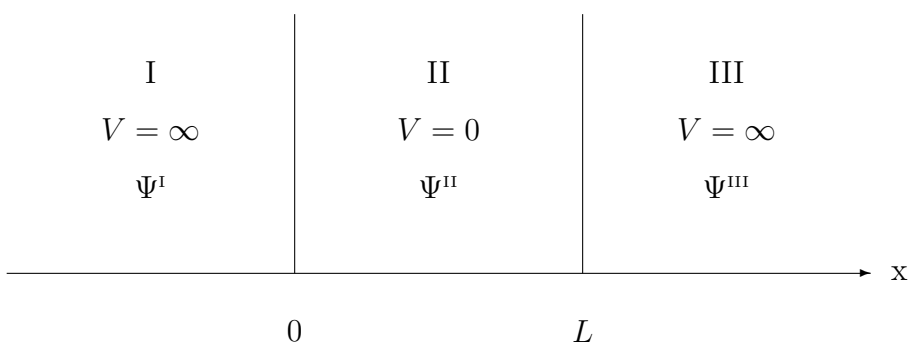
1	Cząstka w pudle	1
1.1	Opis problemu	1
1.2	Rozwiązanie problemu cząstki w pudle	3
1.3	Warunki brzegowe i kwantowanie energii	4
1.4	Wykresy funkcji falowych i ich kwadratów	7
1.5	Do czego może służyć chemikowi model cząstki w pudle?	10
2	Oscylator harmoniczny	11
2.1	Oscylator harmoniczny klasycznie	11
2.2	Kwantowy oscylator harmoniczny	14
2.2.1	Energie i funkcje falowe kwantowego oscylatora harmonicznego	15
3	Rotator sztywny	19
3.1	Obrazowe przedstawienie problemu	19
3.2	Rotator sztywny w mechanice klasycznej	20
3.3	Rotator sztywny w mechanice kwantowej	20
3.4	Funkcje falowe rotatora sztywnego	22
3.5	Energia kwantowego rotatora sztywnego	24
3.6	Moment pędu w mechanice kwantowej	24
4	Atom wodoru i jon wodoropodobny	28
4.1	Obrazowe przedstawienie problemu	28
4.2	Funkcje falowe i energie atomu wodoru oraz jonu wodoropodobnego	29
4.3	Orbitale	33
4.4	Orbitale s	33
4.5	Kontury orbitali	34
4.6	Orbitale p	35
4.6.1	Orbitale rzeczywiste i orbitale zespolone	36
4.7	Orbitale d	38
4.7.1	Orbitale rzeczywiste i orbitale zespolone	39
4.8	Wykresy gęstości prawdopodobieństwa	41
4.9	Radialna gęstość prawdopodobieństwa	43
4.9.1	Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali s atomu wodoru	45

4.9.2	Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali p atomu wodoru	46
4.9.3	Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali d atomu wodoru	47
4.9.4	Porównanie radialnych gęstości prawdopodobieństwa dla różnych orbitali	48
A	Funkcje, funkcjonały, operatory	51
A.1	Pojęcia wstępne	51
A.2	Przemienność operatorów	53
A.3	Zagadnienie własne	54
B	Oddzielenie ruchu środka masy	55
B.1	Dla rotatora sztywnego	55
B.2	Dla atomu wodoru i jonu wodoropodobnego	59

1 Cząstka w pudle

1.1 Opis problemu

Rozważmy cząstkę, która może poruszać się tylko w jednym wymiarze (wzdłuż osi x). Mówimy, że cząstka znajduje się w nieskończonym pudle potencjału, jeśli jej energia potencjalna (potencjał) jest nieskończenie wielka poza pewnym przedziałem, w którym jest równa zero. Jeśli przyjmiemy, na przykład, że dla x z przedziałów $(-\infty, 0)$ oraz (L, ∞) energia potencjalna cząstki jest nieskończenie wielka, natomiast w przedziale $(0, L)$ jest równa 0, to dodatnią liczbę L nazywamy długością pudła. Poniższy rysunek jest ilustracją tego problemu:



Rysunek 1: Model cząstki w pudle.

Aby znaleźć funkcję falową, opisującą stan układu, którego energia nie zależy od czasu, należy rozwiązać równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

gdzie $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ to operator całkowitej energii układu (hamiltonian, operator Hamiltona), będący sumą operatorów: energii kinetycznej \hat{T} i potencjalnej \hat{V} , E to energia układu, a ψ oznacza funkcję falową.

W wyniku działania operatora Hamiltona na funkcję falową otrzymuje się tę samą funkcję pomnożoną przez liczbę (tu E). Oznacza to, że funkcja falowa jest funkcją własną operatora Hamiltona, a liczba E wartością własną tego operatora.

W mechanice kwantowej przyjmuje się, że wartości własne operatora, reprezentującego jakąś wielkość mechaniczną, określają wartości, które można uzyskać w wyniku pomiaru tej wielkości. Wartości własne operatora Hamiltona określają wartości całkowitej energii układu. Rozwiązanie równania Schrödingera polega na znalezieniu funkcji własnych (i wartości własnych) operatora Hamiltona.

Postać operatora \hat{H} zależy od tego, z jakim układem fizycznym mamy do czynienia. Zgodnie z założeniami przyjętymi w mechanice kwantowej, aby otrzymać ten operator należy w klasycznym wyrażeniu na sumę energii kinetycznej i potencjalnej, zamienić pęd na operator pędu i położenie na operator położenia.

Całkowita energia cząstki w pudle potencjału (obszar II, na rysunku 2.1) równa jest jej energii kinetycznej, ponieważ energia potencjalna wynosi zero. Poza pudłem energia potencjalna cząstki byłaby nieskończenie wielka i dlatego cząstki tam nie ma (funkcja falowa równa jest zero dla każdego x przedziałów: $(-\infty, 0)$ oraz (L, ∞)). Dla cząstki w pudle wystarczy zatem rozważyć energię kinetyczną E_{kin}

$$E_{kin} = \frac{mv_x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} \quad (1.2)$$

gdzie v_x oznacza prędkość, a p_x - pęd cząstki (oczywiście, pęd cząstki, poruszającej się wzdłuż osi x równy jest składowej pędu wzdłuż osi x).

W wyrażeniu tym należy dokonać podstawienia:

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (1.3)$$

gdzie p_x - składowa x pędu, \hat{p}_x - operator składowej x pędu, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - zredukowana stała Plancka, równa stałej Plancka dzielonej przez 2π , $i = \sqrt{-1}$ - jednostka urojona, $\frac{d}{dx}$ - pochodna po zmiennej x .

Wynikiem działania operatora \hat{p}_x na funkcję $f(x)$ jest pochodna tej funkcji względem x pomnożona przez liczbę $-i\hbar$ (albo $\frac{\hbar}{i} = \frac{-\hbar}{-i} = \frac{i^2\hbar}{-i} = -i\hbar$).

Operator energii kinetycznej \hat{T} dla tej cząstki ma postać:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (1.4)$$

Operator Hamiltona dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału

jest równy \hat{T} , zatem należy rozwiązać równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1.5)$$

pamiętając przy tym, że poza pudłem funkcja falowa jest równa zero.

1.2 Rozwiązanie problemu cząstki w pudle

Po przekształceniu zapisanego wyżej równania Schrödingera do wygodniejszej postaci (takiej, że wszystkie liczby są po prawej stronie):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \quad (1.6)$$

widać, że rozwiązanie takiego równania można otrzymać, zastanawiając się, dla jakiej funkcji po dwukrotnym jej zróżniczkowaniu otrzymuje się tę samą funkcję pomnożoną przez liczbę.

Jak wiadomo:

$$\frac{d \sin kx}{dx} = k \cos kx \quad (1.7)$$

Można to sprawdzić wpisując w programie wxMAXIMA polecenie:

```
diff(sin(k*x), x)
```

Druga pochodna funkcji $\sin kx$ po zmiennej x jest równa

$$\frac{d^2 \sin kx}{dx^2} = -k^2 \sin kx \quad (1.8)$$

co można otrzymać w MAXIMIE wpisując

```
diff(sin(k*x), x, 2)
```

gdzie trzecim argumentem komendy `diff(., ., .)` jest krotność pochodnej.

Podobnie jest dla funkcji $\cos kx$. Zatem funkcja:

$$\psi = \psi(x) = a \sin kx + b \cos kx, \quad (1.9)$$

gdzie a i b są dowolnymi liczbami, jest rozwiązaniem ogólnym równania (1.6), o ile oznaczymy $\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$.

Taką samą postać rozwiązania ogólnego można otrzymać przy pomocy programu MAXIMA, wpisując polecenia:


```
rownr: 'diff(psi,x,2)=-k**2*psi
ode2(rownr,psi,x)
```

gdzie w pierwszym poleceniu została zadana postać równania różniczkowego, oznaczonego etykietą `rownr`, a drugie polecenie, którego nazwa jest skrótem od *Ordinary Differential Equation 2nd order*, powoduje rozwiązanie równania różniczkowego zwyczajnego drugiego rzędu. To drugie polecenie ma trzy argumenty oddzielone przecinkami: równanie, które ma zostać rozwiązane (jego postać została wcześniej zapisana w pamięci programu jako `rownr`), zmienną zależną, czyli funkcję oraz zmienną niezależną, od której funkcja zależy. (Na pytanie programu o wartość k : `Is k zero or nonzero?` należy odpowiedzieć `nonzero`, czyli niezerowa)

1.3 Warunki brzegowe i kwantowanie energii

Kwadrat modułu funkcji falowej (a dla funkcji rzeczywistej po prostu kwadrat funkcji), opisującej stan cząstki, jest w mechanice kwantowej interpretowany jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w przestrzeni. Z tego powodu funkcjami falowymi mogą być tylko te spośród poprawnych matematycznie rozwiązań równania Schrödingera, którym można nadać taką interpretację. Funkcje falowe muszą być zatem (między innymi) funkcjami ciągłymi.

Jak wcześniej wyjaśniono, funkcja falowa $\psi(x)$, opisująca stan cząstki w rozważanym przez nas pudle potencjału, musi być równa zero w obszarze poza pudłem, a więc dla x z przedziałów $(-\infty, 0)$ oraz (L, ∞) . Funkcja $\psi(x)$ będzie zatem ciągła tylko wtedy, gdy będzie mieć wartość zero także na brzegach pudła, czyli gdy $\psi(0) = 0$ i $\psi(L) = 0$

$$\psi(0) = a \sin 0 + b \cos 0 = b \quad (1.10)$$

czyli warunek $\psi(0) = 0$ będzie spełniony tylko, jeśli przyjmiemy $b = 0$, a więc $\psi(x) = a \sin kx$.

$$\psi(L) = a \sin kL \quad (1.11)$$

Jak wiadomo, funkcja sinus ma wartość zero tylko dla takich wartości argumentu tej funkcji, które są całkowitymi wielokrotnościami liczby π , czyli $\psi(L) = 0$ tylko dla $kL = n\pi$, gdzie n jest liczbą całkowitą. Stąd wniosek, że liczba k nie może mieć dowolnej wartości. Musi być $k = \frac{n\pi}{L}$, gdzie n jest liczbą całkowitą.

Trzeba jednak pamiętać, że rozwiązując problem cząstki w pudle oznaczyliśmy jako k^2 liczbę $\frac{2mE}{\hbar^2}$. Zatem musi być $\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{L^2}$, czyli

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2} \quad (1.12)$$

Dla uproszczenia zapisu można wykorzystać definicję zredukowanej stałej Plancka $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Ostatecznie energia cząstki w pudle wyraża się wzorem:

$$E = E_n = \frac{h^2n^2}{8mL^2} \quad (1.13)$$

gdzie $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Funkcja falowa ma postać:

$$\psi(x) = \psi_n(x) = a \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1.14)$$

Okazuje się zatem, że zarówno energia E jak i funkcja falowa $\psi(x)$, zależą od pewnego parametru n , który może przyjmować tylko niektóre wartości. Dla podkreślenia zależności energii i funkcji falowej od parametru n , zwanego liczbą kwantową, oznacza się je odpowiednio jako E_n i $\psi_n(x)$. Warto zwrócić uwagę, że n nie może być równe 0, bo wówczas byłoby $\psi_n(x) = \sin \frac{0\pi x}{L} = 0$ dla dowolnych x (czyli zerowe prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek w przestrzeni).

Zależność energii od n oznacza, że wartość energii cząstki nie może być dowolna i nie może zmieniać się w sposób ciągły. Mówimy, że energia jest skwantowana.

Stan o najniższej energii (dla cząstki w pudle jest to stan odpowiadający liczbie kwantowej $n=1$) nazywany jest stanem podstawowym danego układu. Stany o energiach wyższych niż energia stanu podstawowego nazywane są stanami wzbudzonymi układu.

Nie jest jeszcze znana wartość stałej a występującej w funkcji falowej. Ze względu na statystyczną interpretację funkcji falowej, prawdopodobieństwo znalezienia w danym przedziale, np. od $x = a$ do $x = b$, cząstki, której stan opisuje funkcja $\psi_n(x)$, należy obliczyć jako:

$$\int_a^b |\psi_n(x)|^2 dx \quad (1.15)$$

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek na osi x (dla $-\infty < x < \infty$) powinno być równe 1 (prawdopodobieństwo zdarzenia pewnego), a

zatem $\psi_n(x)$ musi spełniać warunek:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx = 1 \quad (1.16)$$

gdzie $\psi^*(x)$ oznacza funkcję sprzężoną zespolenie do funkcji $\psi(x)$. Dla funkcji o wartościach rzeczywistych (jaką jest funkcja sinus) $\psi^*(x) = \psi(x)$.

Funkcję spełniającą warunek (1.16) nazywa się znormalizowaną. Warunek ten można wykorzystać do wyznaczenia wartości stałej a .

Podstawiając postać (1.14), jaką ma funkcja falowa w przedziale $(0, L)$ (poza tym przedziałem ma wartość zero), do równania (1.16) otrzymujemy warunek:

$$a^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad (1.17)$$

DLA ZAINTERESOWANYCH - obliczanie całki bez pomocy programu

Przy obliczaniu całki typu $\int \sin^2(kx) dx$ należy wykorzystać znane z trygonometrii wzory:

$$1 = \cos^2(kx) + \sin^2(kx). \quad (1.18)$$

czyli tzw. jedynkę trygonometryczną oraz

$$\cos 2kx = \cos^2 kx - \sin^2 kx. \quad (1.19)$$

czyli wzór na cosinus podwojonego kąta. Odjęcie od pierwszego z tych równań drugiego (stronami) i podzielenie obu stron otrzymanego równania przez 2 prowadzi do zależności:

$$\frac{1 - \cos 2kx}{2} = \sin^2 kx. \quad (1.20)$$

czyli

$$\int \sin^2(kx) dx = \int \frac{1}{2} dx - \int \frac{\cos 2kx}{2} dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2kx}{4k}. \quad (1.21)$$

Teraz trzeba obliczyć wartość całki oznaczonej, pamiętając przy tym, że $k = \frac{n\pi}{L}$ i $n=1, 2, 3, \dots$. Granicami całkowania są 0 i L i natychmiast widać, że $\frac{L \sin 2\frac{n\pi L}{L}}{4n\pi} - \frac{L \sin 0}{4n\pi} = 0$, czyli

$$\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{L}{2} \quad (1.22)$$

Wartość całki występującej w warunku (1.17) można obliczyć przy pomocy dwóch poleceń programu MAXIMA

```
declare(n,integer)
```

w którym podajemy informację, że zmienna n jest całkowita i

```
integrate(sin(n*pi*x/L)**2,x,0,L)
```

gdzie polecenie `integrate(.,.)`, czyli całkuj, ma cztery argumenty: funkcję, którą należy scałkować (tu $\sin(n\pi x/L)^2$), zmienną całkowania (tu x), dolną granicę całkowania (tu 0) i górną granicę całkowania (tu L). Jeśli nie przyjęliśmy wcześniej, że $L > 0$, to program zapyta: `Is L positive, negative, or zero?` na co należy odpowiedzieć `positive`. Program poda odpowiedź $\frac{L}{2}$.

Równanie (1.17) prowadzi zatem do warunku:

$$a^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (1.23)$$

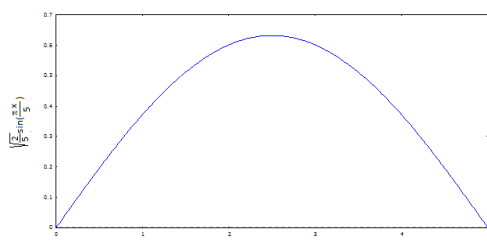
a zatem $a^2 = \frac{2}{L}$ i ostatecznie znormalizowana funkcja falowa dla cząstki w pudle potencjału ma postać:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1.24)$$

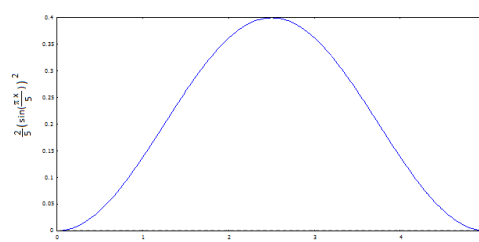
gdzie $n=1, 2, 3, \dots$

1.4 Wykresy funkcji falowych i ich kwadratów

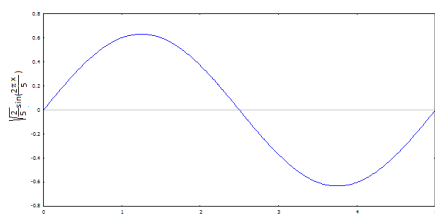
Na rysunkach w tym podrozdziale przedstawiono wykresy funkcji falowych i ich kwadratów (czyli gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki) dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału o długości $L=5$.



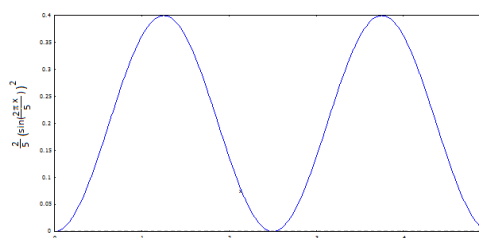
Rysunek 2: Wykres funkcji falowej dla stanu podstawowego ($n=1$) cząstki w pudle.



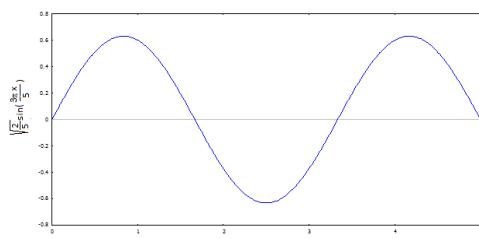
Rysunek 3: Wykres kwadratu funkcji falowej dla stanu podstawowego cząstki w pudle.



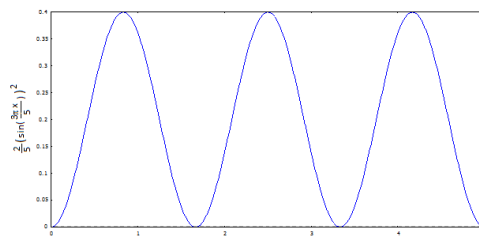
Rysunek 4: Wykres funkcji falowej dla pierwszego stanu wzbudzonego ($n=2$) cząstki w pudle.



Rysunek 5: Wykres kwadratu funkcji falowej dla pierwszego stanu wzbudzonego cząstki w pudle.

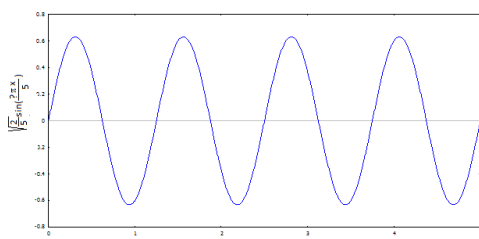


Rysunek 6: Wykres funkcji falowej dla drugiego stanu wzbudzonego ($n=3$) cząstki w pudle.

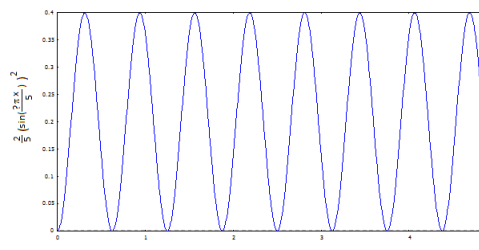


Rysunek 7: Wykres kwadratu funkcji falowej dla drugiego stanu wzbudzonego cząstki w pudle.

Jak łatwo zauważyć, funkcja falowa, opisująca stan podstawowy cząstki w pudle, nie ma miejsc zerowych wewnątrz pudła, czyli funkcja falowa dla stanu podstawowego cząstki w pudle nie jest równa zero dla żadnej wartości x , takiej że $0 < x < L$ (oczywiście, każda funkcja falowa, opisująca stan cząstki w pudle, jest równa zero dla $x=0$ i $x=L$). Funkcja falowa dla pierwszego stanu wzbudzonego ($n=2$) ma jedno miejsce zerowe wewnątrz pudła, funkcja falowa dla drugiego stanu wzbudzonego ($n=3$) ma dwa takie miejsca zerowe itd. Funkcja falowa, opisująca kolejny stan, ma o jedno miejsce zerowe więcej niż funkcja falowa, opisująca stan poprzedni. Podobne prawidłowości występują także dla innych układów.



Rysunek 8: Wykres funkcji falowej dla stanu wzbudzonego cząstki w pudle dla $n=?$.



Rysunek 9: Wykres kwadratu funkcji falowej dla stanu wzbudzonego cząstki w pudle dla $n=?$.

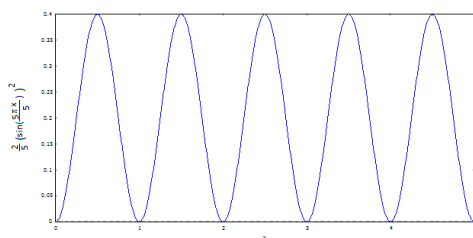
Pytanie pomocnicze 1. Jakiej liczbie kwantowej n odpowiadają wykresy funkcji falowej i kwadratu funkcji falowej przedstawione na rysunkach

8 i 9?

Odpowiedź 1. Wykresy te odpowiadają liczbie kwantowej $n = 8$, czyli siódmemu stanowi wzbudzonemu cząstki w pudle.

Graficzne przedstawienia funkcji falowych i ich kwadratów pozwalają często na lepsze zrozumienie właściwości opisywanego układu.

Pytanie pomocnicze 2. Na podstawie zamieszczonego na rys.10 wykresu kwadratu funkcji falowej dla $n = 5$, określić prawdopodobieństwo znalezienia między $x = 1$ a $x = 2$ cząstki, poruszającej się w jednowymiarowym pudle potencjału o długości $L = 5$, jeśli stan tej cząstki opisuje funkcja falowa, odpowiadająca liczbie kwantowej $n = 5$.



Rysunek 10: Wykres kwadratu funkcji falowej dla czwartego stanu wzbudzonego cząstki w pudle ($n=5$).

Odpowiedź 2. Prawdopodobieństwo to jest równe $\frac{1}{5}$.

1.5 Do czego może służyć chemikowi model cząstki w pudle?

Na pierwszy rzut oka wydaje się, że model cząstki w pudle jest bardzo odległy od problemów interesujących chemików. Okazuje się jednak, że zastosowanie tego modelu do przybliżonego opisu tzw. elektronów π w cząsteczkach zawierających sprzężone układy wiązań podwójnych (polienów, barwników cyjaninowych) pozwala wyjaśnić niektóre prawidłowości obserwowane w widmach elektronowych tych związków (zad.4.4, str. 58³, str. 65-67²).

Model cząstki w trójwymiarowym pudle potencjału, który jest prostym uogólnieniem modelu cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału, jest wykorzystywany do obliczania translacyjnego wkładu do entropii gazu.

2 Oscylator harmoniczny

W poprzednio omawianym modelu cząstka poruszała się w pudle o stałym potencjale $V = 0$. Cząstka ta nie mogła znaleźć się poza pudłem, ponieważ poza granicami pudła jej energia byłaby nieskończenie wielka. Tym razem cząstka poruszać się będzie w obszarze, w którym potencjał zależy od jej położenia x .

W mechanice klasycznej potencjał oscylatora harmonicznego ma postać

$$V = \frac{kx^2}{2}, \quad (2.1)$$

stąd siła działająca na cząstkę jest równa

$$F = -kx, \quad (2.2)$$

a stała proporcjonalności k nosi nazwę stałej siłowej.

W przypadku kwantowym operator energii potencjalnej \hat{V} dla oscylatora harmonicznego ma postać

$$\hat{V} = \frac{k\hat{x}^2}{2} = \frac{kx^2}{2}, \quad (2.3)$$

gdzie druga równość wynika z faktu, że działanie operatora położenia \hat{x} na funkcję $f(x)$ polega na pomnożeniu tej funkcji przez funkcję $g(x) = x$, tj.

$$\hat{x}(f(x)) = xf(x). \quad (2.4)$$

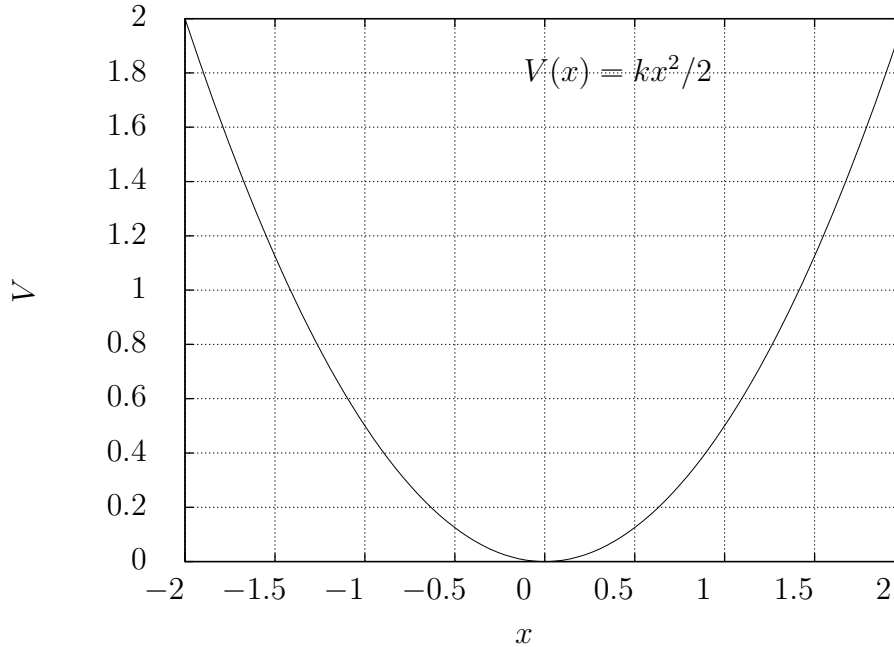
Postać potencjału oscylatora harmonicznego przedstawia rysunek 11

2.1 Oscylator harmoniczny klasycznie

W mechanice klasycznej oscylator harmoniczny można sobie wyobrazić jako cząstkę o masie m , która oscyluje pomiędzy punktami maksymalnego wychylenia (np. wahadło matematyczne).

Ze względu na związek (2.2) zależność położenia oscylatora harmonicznego od czasu można znaleźć, rozwiązując równanie różniczkowe:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \quad (2.5)$$



Rysunek 11: Potencjał oscylatora harmonicznego

Zmiany położenia oscylatora harmonicznego w czasie można przedstawić, na przykład, przy pomocy funkcji:

$$x(t) = A \sin(2\pi\nu_0 t + \varphi), \quad (2.6)$$

gdzie A i φ , to pewne stałe zależne od warunków początkowych, a $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ oznacza częstotliwość drgań oscylatora.

Rozważmy ruch oscylatora klasycznego na osi x . Punkty maksymalnego wychylenia oznaczone będą jako $-x_m$ i x_m . Cząstka rusza np. z $x = -x_m$ w kierunku dodatnich wartości x , aż do $x = x_m$, a następnie wraca do $x = -x_m$ itd. Energia potencjalna jest proporcjonalna do kwadratu wychylenia z położenia równowagi, zatem największą wartość osiąga dla największego wychylenia, czyli w punktach zwrotu $x = x_m$ i $x = -x_m$. Dla tych punktów energia potencjalna ma wartość:

$$E_{\text{pot}} = \frac{kx_m^2}{2}. \quad (2.7)$$

W punkcie równowagi, czyli dla $x = 0$, energia potencjalna ma, oczywiście, wartość zero.

Energia kinetyczna klasycznie wyraża się wzorem

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.8)$$

czyli zależy od kwadratu prędkości. W punktach zwrotu prędkość cząstki jest równa zero, ponieważ cząstka musi wyhamować i ruszyć w przeciwną stronę. Stąd wynika, że także energia kinetyczna cząstki w punktach zwrotu jest równa zero. Największą energię kinetyczną ma cząstka w punkcie równowagi, gdyż tam ma największą prędkość:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv_{\text{równ}}^2}{2}. \quad (2.9)$$

Całkowita energia cząstki jest sumą energii kinetycznej i energii potencjalnej i chociaż obydwie te wielkości zmieniają się w czasie, to całkowita energia jest stała i równa

$$E_c = \frac{kx_m^2}{2}. \quad (2.10)$$

Wnioski te przedstawione zostały na rysunku 12.

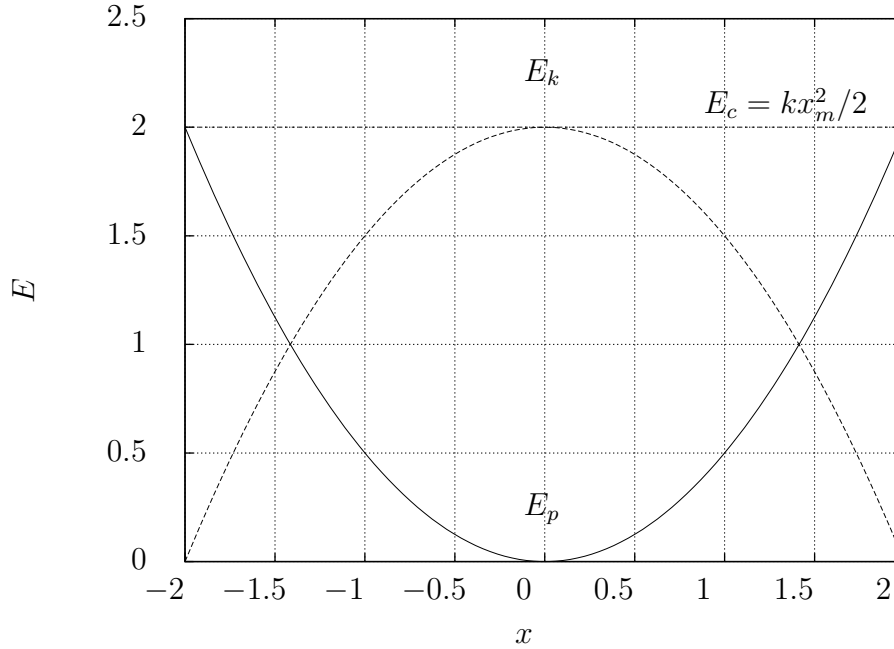
Pytanie pomocnicze 1: Czy jest możliwe, aby cząstka klasyczna, której energia potencjalna jest równa $\frac{1}{2}kx^2$, znalazła się np. w położeniu $x_m + \epsilon$? (ϵ – jakaś mała liczba dodatnia)

Odpowiedź: Widać z rysunku, że energia kinetyczna musiałaby mieć wtedy wartość ujemną! Jest to, oczywiście, niemożliwe, bo wszystkie wielkości, które występują w ogólnym wzorze na energię kinetyczną (masa i kwadrat prędkości) są liczbami dodatnimi.

Wniosek: Klasyczny oscylator harmoniczny nie może znaleźć się poza punktami zwrotu.

Pytanie pomocnicze 2: Dla jakiego położenia prawdopodobieństwo znalezienia cząstki (w przypadku klasycznym) jest największe?

Odpowiedź: W punktach zwrotu, ponieważ tam cząstka ma najmniejszą prędkość - musi zwolnić do zera, a następnie zmienić kierunek ruchu na przeciwny. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest największe tam, gdzie porusza się ona najwolniej.



Rysunek 12: Energia kinetyczna i potencjalna klasycznego oscylatora harmonicznego.

2.2 Kwantowy oscylator harmoniczny

Aby znaleźć energie i funkcje falowe oscylatora harmonicznego nalezy, podobnie jak w przypadku czastki w pudle, rozwiżać równanie Schrödingera

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.11)$$

Tym razem jednak, oprócz operatora energii kinetycznej, musimy dodać do Hamiltonianu operator energii potencjalnej, zgodnie z równaniem (2.3),

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}. \quad (2.12)$$

Równanie, które nalezy rozwiązać, ma zatem postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.13)$$

Studentów zainteresowanych szczegółami wyprowadzenia rozwiązań tego równania odsyłamy do podręczników fizyki. Tutaj ograniczymy się do podania rozwiązań.

2.2.1 Energie i funkcje falowe kwantowego oscylatora harmonicznego

Energie kwantowego oscylatora harmonicznego są równe:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.14)$$

gdzie n oznacza liczbę kwantową oscylacji, która może przyjmować wartości: $0, 1, 2, \dots, \infty$, h to stała Plancka, a ν_0 - częstość drgań klasycznego oscylatora harmonicznego $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Funkcje falowe, opisujące stany kwantowego oscylatora harmonicznego, mają postać:

$$\Psi_n(u) = N_n H_n(u) e^{-u^2/2}, \quad (2.15)$$

gdzie $u = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{4}} x$, $H_n(u)$ to wielomiany, zwane wielomianami Hermite'a, zaś N_n oznacza stałą normalizacyjną (czyli liczbę, która ma wartość wynikającą z warunku, że funkcja falowa jest znormalizowana)

DLA ZAINTERESOWANYCH – *Wielomiany Hermite'a*

Wielomiany Hermite'a są zdefiniowane w następujący sposób:

$$H_n(u) = (-1)^n e^{u^2} \frac{d^n}{du^n} e^{-u^2} \quad (2.16)$$

Dla $n = 1$

$$H_1(u) = (-1)^1 e^{u^2} \frac{d}{du} e^{-u^2} = -1(-2u)e^{u^2} e^{-u^2} = 2u. \quad (2.17)$$

Wielomiany Hermite'a dla kolejnych n otrzymuje się, znajdując coraz wyższe pochodne.

Zgodnie ze wzorem (2.14) energie kilku najniższych poziomów energetycznych kwantowego oscylatora harmonicznego dla liczby kwantowej $n =$

$0, 1, 2, \dots$ są równe:

$$\begin{aligned} E_0 &= h\nu_0 \left(0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{h\nu_0}{2}, & E_1 &= h\nu_0 \left(1 + \frac{1}{2}\right) = \frac{3h\nu_0}{2}, \\ E_2 &= h\nu_0 \left(2 + \frac{1}{2}\right) = \frac{5h\nu_0}{2}, & E_3 &= h\nu_0 \left(3 + \frac{1}{2}\right) = \frac{7h\nu_0}{2}. \end{aligned}$$

Różnica między dowolnymi dwoma kolejnymi poziomami energetycznymi:

$$E_{n+1} - E_n = h\nu_0 \left((n+1) + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \quad (2.18)$$

Różnica ta nie zależy od liczby kwantowej n i jest liczbą stałą, równą $h\nu_0$.

Wniosek: Poziomy energetyczne kwantowego oscylatora harmonicznego są od siebie jednakowo oddalone.

Zauważmy również, że energia poziomu zerowego nie jest równa zero! $E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$. Oznacza to, że oscylator kwantowy nigdy się nie zatrzyma! Drgania (oscylacje) nigdy nie ustają. Gdyby energia oscylatora kwantowego była równa zero, to cząstka znajdowałaby się dokładnie na dnie studni potencjału i miałyby pęd równy 0. Oznaczałoby to jednoczesną dokładną znajomość wartości pędu i położenia cząstki. Z zasady nieoznaczoności Heisenberga wiadomo, że jest to niemożliwe - zgodnie z równaniem

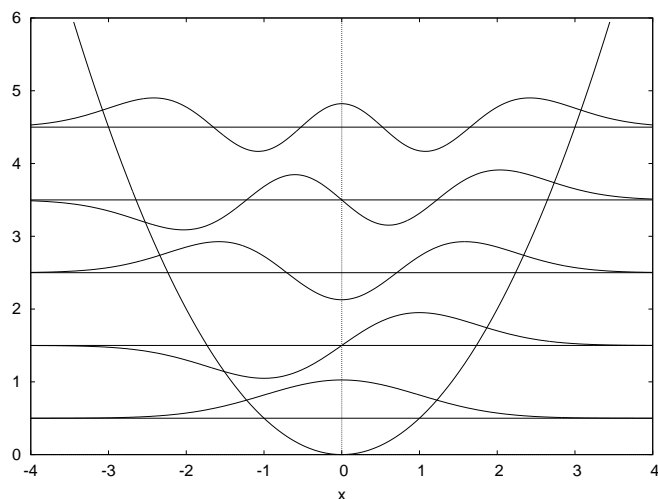
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.19)$$

gdzie Δx i Δp to niepewności pomiarów pędu i położenia.

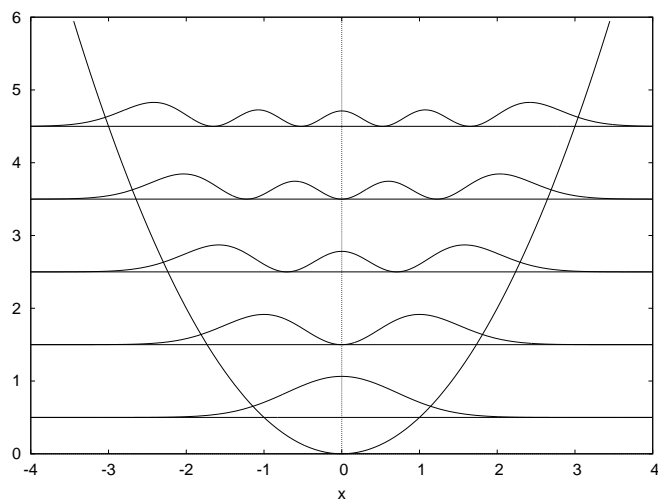
Rysunek 13 przedstawia wykres energii potencjalnej dla oscylatora harmonicznego (krzywa paraboliczna), poziomów energetycznych (przerwane poziome linie) oraz wykresy funkcji falowych dla kolejnych poziomów energetycznych.

Rysunek 14, który przedstawia energię potencjalną oscylatora harmonicznego, poziomy energetyczne oraz wykresy, odpowiadających tym poziomom, kwadratów funkcji falowych (czyli gęstości prawdopodobieństwa), pozwala na wyciągnięcie bardzo ważnych wniosków, dotyczących kwantowego oscylatora harmonicznego. Przypomnijmy, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w jakimś obszarze jest obliczane jako odpowiednia całka oznaczona z gęstości prawdopodobieństwa, czyli jako pole pod krzywą, odpowiadającą gęstości prawdopodobieństwa na interesującym nas obszarze.

Na podstawie rysunku (14) można stwierdzić, że:



Rysunek 13: Wykres funkcji falowych i poziomów energetycznych dla kilku najniższych stanów kwantowego oscylatora harmonicznego.



Rysunek 14: Wykres kwadratów funkcji falowych i poziomów energetycznych dla kilku najniższych stanów kwantowego oscylatora harmonicznego.

- Dla stanu podstawowego ($n = 0$), największe jest prawdopodobieństwo znalezienia kwantowego oscylatora harmonicznego w położeniu równowagi. Warto zwrócić uwagę, że jest to zupełnie inna sytuacja niż w przypadku klasycznego oscylatora harmonicznego. Prawdopodo-

bieństwo znalezienia oscylatora klasycznego jest największe w punktach zwrotu, dla oscylatora kwantowego w stanie podstawowym w punktach zwrotu prawdopodobieństwo to jest bardzo małe.

- W miarę wzrostu liczby kwantowej n rośnie prawdopodobieństwo znalezienia oscylatora kwantowego w pobliżu punktów zwrotu. Dla bardzo dużych n oscylator kwantowy zachowuje się tak jak oscylator klasyczny, jeśli chodzi o prawdopodobieństwo znalezienia go w położeniu równowagi i w pobliżu punktów zwrotu.
- W przypadku oscylatora kwantowego istnieje niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia oscylatora poza punktami zwrotu, czyli w obszarze niedostępnym dla oscylatora klasycznego. Jest to czysto kwantowe zjawisko, które nosi nazwę *efektu tunelowego*.

DLA ZAINTERESOWANYCH – *Kwantowanie energii oscylatora*

Skąd się bierze kwantowanie energii w kwantowym oscylatorze harmonicznym? W przypadku cząstki w pudle, kwantowanie (czyli fakt, że energia nie może przyjmować dowolnych wartości, a jedynie te określone przez dozwolone wartości liczby kwantowej) wynikało z warunków brzegowych nałożonych na funkcję falową. Warunki brzegowe wynikały z przesłanek fizycznych. Kwadrat modułu funkcji falowej interpretowany jest jako gęstość prawdopodobieństwa, a nie każde matematycznie poprawne rozwiązanie równania Schrödingera ma właściwości, które pozwalają na taką interpretację. W przypadku cząstki w pudle spełnienie warunków brzegowych sprawia, że funkcja jest ciągła. W przypadku oscylatora kwantowego, warunkiem, z którego wynika kwantowanie energii, jest konieczność zapewnienia, żeby funkcja falowa była całkowalna z kwadratem. Oznacza to, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w całym przedziale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \quad (2.20)$$

musi mieć wartość skończoną (nie może być równa nieskończoności) i różną od zera

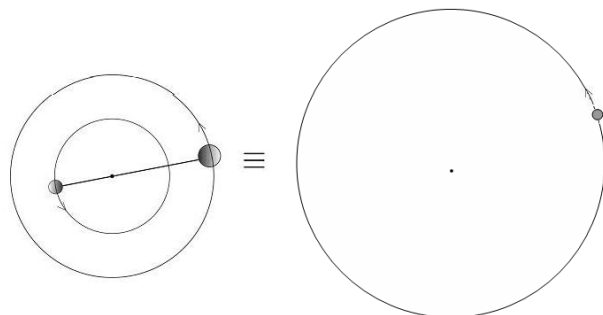
3 Rotator sztywny

3.1 Obrazowe przedstawienie problemu

Rotatorem sztywnym nazywany jest układ dwóch cząstek, które mogą obracać się w przestrzeni w taki sposób, że odległość między nimi nie zmienia się.

Układ taki można potraktować jako model obracającej się dwuatomowej cząsteczki (np. N_2 , HCl itp.), o ile założymy, że odległość między jądrami w takiej cząsteczce jest stała (czyli nie ma oscylacji).

Problem opisu ruchu dwóch cząstek o masach m_1 i m_2 , poruszających się na płaszczyźnie dwuwymiarowej (np. xy) i pozostających w stałej odległości R od siebie, jest matematycznie równoważny problemowi opisu ruchu jednej masy poruszającej się po okręgu o promieniu R .



W przestrzeni trójwymiarowej taki problem jest matematycznie równoważny problemowi opisu ruchu jednej masy poruszającej się po sferze o promieniu R (patrz Dodatek B.1). Masa, pojawiająca się w takim równoważnym modelu, nosi nazwę **masy zredukowanej** i można ją wyrazić przy pomocy mas m_1 i m_2 jako:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

Jednostką masy zredukowanej w układzie SI jest [kg]. Energia potencjalna takiego układu jest stała (i można przyjąć dla wygody, że jest równa zero), zatem energia całkowita to energia kinetyczna ruchu obrotowego.

3.2 Rotator sztywny w mechanice klasycznej

Opisując ruch obrotowy w mechanice klasycznej, należy wyrazić energię kinetyczną przy pomocy prędkości kątowej ω . W tym celu należy w znanym wyrażeniu na energię kinetyczną cząstki:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} \quad (3.2)$$

uwzględnić zależność prędkości liniowej v od prędkości kątowej: $v = R\omega$. Otrzymuje się wówczas wyrażenie:

$$E_{\text{kin}} = \frac{m\omega^2 R^2}{2} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I} \quad (3.3)$$

gdzie

- $I = mR^2$ to moment bezwładności
- $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ to wektor momentu pędu
- $L^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = I^2\omega^2$ to kwadrat momentu pędu

Po zapisaniu obok siebie wzorów na energię kinetyczną w ruchu prostoliniowym i w ruchu po okręgu:

$$E_{\text{kin}}^{\text{prost}} = \frac{p^2}{2m} \quad E_{\text{kin}}^{\text{okręg}} = \frac{L^2}{2I} \quad (3.4)$$

łatwo jest dostrzec pewne podobieństwo. W wyrażeniu na energię ruchu po okręgu zamiast pędu p pojawia się moment pędu L , a zamiast masy m , pojawia się moment bezwładności I .

3.3 Rotator sztywny w mechanice kwantowej

Tak jak w przypadku poprzednio rozważanych modeli, wartości energii całkowitej i funkcje falowe, opisujące stany rotatora sztywnego, znaleźć można rozwiązując niezależne od czasu równanie Schrödingera:

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

Jak wspomniano w rozdziale 3.1, należy opisać ruch cząstki o masie równej masie zredukowanej μ po sferze o promieniu R . Operator całkowitej energii, czyli hamiltonian \hat{H} , jest równy operatorowi energii kinetycznej, ponieważ przyjęto, że energia potencjalna jest równa zero. Cząstka porusza się w przestrzeni trójwymiarowej, zatem jej położenie określają trzy współrzędne: x , y i z .

Operator energii kinetycznej dla cząstki o masie m w przestrzeni jednowymiarowej wyraża się wzorem: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$. Dla cząstki w przestrzeni trójwymiarowej operator energii kinetycznej musi zawierać trzy pochodne cząstkowe, czyli pochodne po jednej zmiennej (np. x) z funkcji wielu zmiennych (tu x , y i z). (Dla oznaczenia pochodnej cząstkowej stosowany jest znak ∂ zamiast d).

Równanie Schrödingera dla rotatora sztywnego ma zatem postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi = E \Psi \quad (3.5)$$

gdzie

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.6)$$

Operator Δ zwany jest operatorem Laplace'a lub laplasjanem.

Należy jednak pamiętać, że cząstka musi poruszać się po sferze o promieniu R . Współrzędne określające położenie cząstki muszą zatem spełniać warunek:

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = R$$

Warunek, który musi być spełniony, aby cząstka poruszała się po sferze, ma znacznie prostszą postać, jeśli do określenia położenia cząstki w przestrzeni trójwymiarowej stosuje się, zamiast współrzędnych kartezjańskich x , y , z , współrzędne sferyczne r , θ , φ . Współrzędna r oznacza odległość opisywanej cząstki od początku układu współrzędnych, θ - kąt, jaki tworzy z osią z wektor łączący cząstkę z początkiem układu współrzędnych, a φ - kąt, jaki tworzy z osią x rzut tego wektora na płaszczyznę xy . Cząstka porusza po sferze o promieniu R , jeśli zmienna r ma stałą wartość $r = R = \text{const}$.

Wykorzystując związki między współrzędnymi kartezjańskimi a sferycznymi:

$$x = r \sin \theta \sin \varphi \quad (3.7)$$

$$y = r \sin \theta \cos \varphi \quad (3.8)$$

$$z = r \cos \theta \quad (3.9)$$

otrzymuje się (po wyrażeniu pochodnych względem x, y, z przez pochodne względem r, θ, φ i dość żmudnych przekształceniach) laplasjan we współrzędnych sferycznych:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.10)$$

Uwzględnienie warunku, że zmienna r ma stałą wartość R , sprowadza się do pominięcia w laplasjanie pochodnej po r i podstawienia R zamiast r . Zatem dla rotatora sztywnego operator całkowitej energii, \hat{H} (hamiltonian) wyraża się we współrzędnych sferycznych jako:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (3.11)$$

a równanie Schrödingera ma postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi = E\Psi \quad (3.12)$$

Rozwiązanie tego równania jest znane, ale nietrywialne. Zachęcamy zainteresowanych do zapoznania się z problemem rotatora sztywnego, przedstawionym w podręcznikach poleconych w tym skrypcie.

Rozwiązania tego równania są funkcjami porządnymi (funkcjami klasy Q) tylko wtedy, gdy energia rotatora sztywnego przyjmuje wartości wyrażone wzorem:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (3.13)$$

gdzie J to rotacyjna liczba kwantowa o wartościach: $0, 1, 2, \dots, \infty$, a $I = \mu R^2$ oznacza moment bezwładności rotatora sztywnego.

3.4 Funkcje falowe rotatora sztywnego

Funkcje falowe rotatora sztywnego mają postać:

$$Y_J^M(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{J|M|} P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\varphi}, \quad (3.14)$$

gdzie

- J - rotacyjna liczba kwantowa, która przyjmuje wartości $0, 1, 2, \dots, \infty$

- M - magnetyczna liczba kwantowa, która przyjmuje wartości całkowite o wartościach bezwzględnych $|M| < J$
- $P_J^{|M|}(\cos \theta)$ - stowarzyszone wielomiany Legendre'a
- $N_{J|M|}$ - stała normalizacyjna

Funkcje $Y_J^M(\theta, \varphi)$ nazywane są harmonikami sferycznymi lub funkcjami kulistymi. Warto zapisać je w bardziej zwartej formie, która pozwoli łatwiej dostrzec najważniejsze cechy:

$$Y_J^M(\theta, \varphi) = \widetilde{N}_{JM} \Theta_{JM}(\theta) \Phi_M(\varphi) \quad (3.15)$$

Funkcja $Y_J^M(\theta, \varphi)$ jest iloczynem stałej normalizacyjnej \widetilde{N}_{JM} i dwóch funkcji: funkcji Θ zależnej od dwóch liczb kwantowych J i M i zmiennej θ oraz funkcji Φ zależnej tylko od jednej liczby kwantowej i od zmiennej φ . Zatem harmoniki sferyczne zależą od dwóch zmiennych θ i φ oraz od dwóch liczb kwantowych J i M . Proszę zwrócić uwagę, że w poprzednich problemach mieliśmy do czynienia z zależnością funkcji falowych i energii od jednej i tej samej liczby kwantowej. Tutaj energia zależy jedynie od rotacyjnej liczby kwantowej J , natomiast funkcje falowe zależą zarówno od J jak i od M . Konsekwencje takiej zależności widać wyraźnie w tabeli zawierającej kilka kolejnych wartości liczb kwantowych J i M oraz odpowiadające im poziomy energetyczne i funkcje falowe.

Tablica 1: Harmoniki sferyczne i energie rotatora sztywnego

J	M	$Y_J^M(\theta, \varphi)$	E_J
0	0	Y_0^0	$E_0 = 0$
1	-1, 0, 1	Y_1^{-1}, Y_1^0, Y_1^1	$E_1 = \frac{\hbar^2}{I}$
2	-2, -1, 0, 1, 2	$Y_2^{-2}, Y_2^{-1}, Y_2^0, Y_2^1, Y_2^2$	$E_2 = \frac{3\hbar^2}{I}$
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$Y_3^{-3}, Y_3^{-2}, Y_3^{-1}, Y_3^0, Y_3^1, Y_3^2, Y_3^3$	$E_3 = \frac{6\hbar^2}{I}$

Jak widać poziomowi energetycznemu (wartości energii) E_J odpowiada $2J + 1$ funkcji falowych. Rzeczywiście, dla $J = 0$ mamy $2 \cdot 0 + 1 = 1$ funkcję falową, dla $J = 1$ mamy $2 \cdot 1 + 1 = 3$ funkcje falowe itd. Mówimy, że J -ty poziom energetyczny jest $2J + 1$ krotnie **zdegenerowany**.

3.5 Energia kwantowego rotatora sztywnego

Jak wynika ze wzoru 3.13 energia rotatora sztywnego jest skwantowana (nie może mieć dowolnej wartości, ponieważ zależy od liczby kwantowej J , a ta liczba przyjmuje tylko wartości całkowite dodatnie lub zero). Wyrażenie, określające energię rotatora sztywnego, podaje się często w postaci:

$$E = BJ(J + 1) \quad (3.16)$$

gdzie $J = 0, 1, 2, \dots$, a wielkość $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ nazywana jest stałą rotacji.

Jak zmieniają się ze wzrostem energii różnice ΔE_J między kolejnymi poziomami energetycznymi rotatora sztywnego?

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = B(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1) = 2B(J + 1) \quad (3.17)$$

Dla kilku najniższych wartości J otrzymujemy:

$$\Delta E_0 = 2B \quad (3.18)$$

$$\Delta E_1 = 4B \quad (3.19)$$

$$\Delta E_2 = 6B \quad (3.20)$$

$$\dots \quad (3.21)$$

Jak widać różnice energii między kolejnymi poziomami są coraz większe.

3.6 Moment pędu w mechanice kwantowej

Moment pędu (\vec{L}), zdefiniowany jako iloczyn wektorowy położenia i pędu cząstki: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, jest wektorem o składowych L_x , L_y i L_z ($\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$).

We współrzędnych kartezjańskich operatory składowych momentu pędu mają zatem postać:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.22)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.23)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.24)$$

Funkcje falowe rotatora sztywnego są funkcjami współrzędnych θ i φ , a zatem bardziej przydatne jest wyrażanie operatora we współrzędnych sferycznych.

Jak przypomniano we wzorze 3.4, w ruchu obrotowym energia kinetyczna (E_{kin}) równa jest ilorazowi kwadratu momentu pędu (L^2) przez podwojoną wartość momentu bezwładności (I). Stąd wynika, że $L^2 = E_{kin} \cdot 2I$. Zatem dla rotatora sztywnego, dla którego całkowita energia równa jest energii kinetycznej, operator kwadratu momentu pędu \hat{L}^2 można otrzymać, mnożąc operator energii całkowitej (hamiltonian, wzór 3.11) przez $2I$:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (3.25)$$

Co ważniejsze jednak, z faktu, że harmoniki sferyczne $Y_J^M(\theta, \varphi)$ są funkcjami własnymi operatora całkowitej energii dla rotatora sztywnego, czyli, że spełnione jest równanie:

$$\hat{H}Y_J^M(\theta, \varphi) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.26)$$

wynika także, że:

$$2I \cdot \hat{H}Y_J^M(\theta, \varphi) = 2I \cdot \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.27)$$

a zatem

$$\hat{L}^2 Y_J^M(\theta, \varphi) = J(J+1)\hbar^2 Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.28)$$

Harmoniki sferyczne $Y_J^M(\theta, \varphi)$ są zatem także funkcjami własnymi operatora kwadratu momentu pędu \hat{L}^2 , a wartości własne tego operatora (czyli dozwolone wartości kwadratu momentu pędu) wyrażają się jako $J(J+1)\hbar^2$, gdzie rotacyjna liczba kwantowa J może przyjmować wartości $0, 1, 2, \dots$

Operator składowej z momentu pędu \hat{L}_z można przekształcić, wykorzystując związki między współrzędnymi kartezjańskimi i sferycznymi (można posłużyć się programem MAXIMA, jak podano w instrukcji do ćwiczeń). Okazuje się, że we współrzędnych sferycznych operator składowej z momentu pędu (albo inaczej rzutu momentu pędu na oś z) ma postać:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.29)$$

zatem jego działanie na funkcję polega na obliczeniu pochodnej tej funkcji względem zmiennej φ , a następnie pomnożeniu wyniku przez $-i\hbar$. Łatwo sprawdzić, że wobec tego harmoniki sferyczne są także funkcjami własnymi operatora składowej z momentu pędu \hat{L}_z , a wartość własna, odpowiadająca funkcji własnej $Y_J^M(\theta, \varphi)$ to $\hbar M$.

Podsumowując dla rotatora sztywnego operatory: energii całkowitej (\hat{H} , hamiltonian), kwadratu momentu pędu (\hat{L}^2) i składowej z momentu pędu (\hat{L}_z) mają wspólny zbiór funkcji własnych - harmoniki sferyczne $Y_J^M(\theta, \varphi)$, przy czym:

$$\hat{H}Y_J^M(\theta, \varphi) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)}_{\text{W. wł. } \hat{H}: \text{ Energia E}} Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.30)$$

$$\hat{L}^2Y_J^M(\theta, \varphi) = \underbrace{\hbar^2J(J+1)}_{\text{Wartość własna } \hat{L}^2} Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.31)$$

$$\hat{L}_zY_J^M(\theta, \varphi) = \underbrace{\hbar M}_{\text{Wartość własna } \hat{L}_z} Y_J^M(\theta, \varphi) \quad (3.32)$$

Przykładowo:

$$\hat{L}^2Y_0^0(\theta, \varphi) = \hbar^2 0(0+1)Y_0^0(\theta, \varphi) = 0 \quad (3.33)$$

$$\hat{L}^2Y_1^0(\theta, \varphi) = \hbar^2 1(1+1)Y_1^0(\theta, \varphi) = 2\hbar^2Y_1^0(\theta, \varphi) \quad (3.34)$$

$$\hat{L}^2Y_1^1(\theta, \varphi) = \hbar^2 1(1+1)Y_1^1(\theta, \varphi) = 2\hbar^2Y_1^1(\theta, \varphi) \quad (3.35)$$

$$\hat{L}^2Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \hbar^2 2(2+1)Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = 6\hbar^2Y_2^{-2}(\theta, \varphi) \quad (3.36)$$

$$\hat{L}_zY_0^0(\theta, \varphi) = 0 \cdot \hbar Y_0^0(\theta, \varphi) = 0 \quad (3.37)$$

$$\hat{L}_zY_1^0(\theta, \varphi) = 0 \cdot \hbar Y_1^0(\theta, \varphi) = 0 \quad (3.38)$$

$$\hat{L}_zY_1^{-1}(\theta, \varphi) = -1 \cdot \hbar Y_1^{-1}(\theta, \varphi) \quad (3.39)$$

$$\hat{L}_zY_3^2(\theta, \varphi) = 2\hbar Y_3^2(\theta, \varphi) \quad (3.40)$$

Pytanie pomocnicze: Czy w stanie opisywanym przez funkcję falową $Y_5^1(\theta, \varphi)$ rotatorowi sztywnemu odpowiadają takie same wartości energii, kwadratu momentu pędu i składowej z momentu pędu jak w stanie opisywanym przez funkcję falową $Y_5^{-4}(\theta, \varphi)$. Jeśli nie, to które z tych wielkości

mają dla tych dwóch stanów rotatora sztywnego różne wartości?

Odpowiedź: Tylko wartości składowej z momentu pędu są różne dla tych dwóch stanów.

Pytanie kontrolne: Jakie wartości energii, kwadratu momentu pędu i składowej z momentu pędu odpowiadają rotatorowi sztywnemu o stałej rotacji B w stanie opisywanym przez funkcję falową $Y_4^{-3}(\theta, \varphi)$?

4 Atom wodoru i jon wodoropodobny

4.1 Obrazowe przedstawienie problemu

Zarówno atom wodoru jak i jon wodoropodobny to układ dwóch poruszających się cząstek, z których każda obdarzona jest ładunkiem. Jedną z tych cząstek jest elektron o ładunku $-e$, a drugą dodatnie, punktowe jądro o ładunku $+Ze$, gdzie Z to liczba atomowa. Dla atomu wodoru $Z = 1$, dla jonu He^+ $Z = 2$, dla jonu litu Li^{2+} $Z = 3$, dla jonu Be^{+3} $Z=4$, itd.

Jak zwykle, opis układu znajdziemy, rozwiązując równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

więc należy zacząć od podania postaci operatora energii całkowitej (hamiltonianu, \hat{H}), będącego sumą operatorów energii kinetycznej \hat{T} i potencjalnej \hat{V} .

Dla rozważanego układu występuje oddziaływanie kulombowskie (nazwane tak od prawa Coulomba) między naładowanymi cząstkami. Energia potencjalna dla cząstek o ładunkach $-e$ i $+Ze$, znajdujących się w odległości r od siebie, wyraża się (w układzie jednostek SI) wzorem

$$E_{pot} = \frac{-Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.2)$$

gdzie ϵ_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni.

Zatem dla atomu wodoru i jonu wodoropodobnego

$$\hat{V} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.3)$$

czyli działanie operatora energii potencjalnej \hat{V} na dowolną funkcję polega na mnożeniu tej funkcji przez $\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Oczywiście, ze względu na obecność w operatorze \hat{V} odległości

$$r = \sqrt{(x_j - x_e)^2 + (y_j - y_e)^2 + (z_j - z_e)^2},$$

gdzie x_j, y_j, z_j i x_e, y_e, z_e oznaczają współrzędne kartezjańskie odpowiednio dla jądra i elektronu, wygodniej będzie wykorzystać współrzędne sferyczne (r, θ, φ) do określenia względnego położenia tych cząstek.

4.2 Funkcje falowe i energie atomu wodoru oraz jonu wodoropodobnego 29

Po oddzieleniu ruchu środka masy (patrz Dodatek B) i przejściu do współrzędnych sferycznych, otrzymuje się hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.4)$$

gdzie Δ oznacza laplasjan we współrzędnych sferycznych, którego postać podano we wzorze 3.10.

4.2 Funkcje falowe i energie atomu wodoru oraz jonu wodoropodobnego

Łatwo zauważyć, że ta część laplasjanu we współrzędnych sferycznych (3.10), w której występują pochodne po zmiennych θ i φ , równa jest $\frac{\hat{L}^2}{-\hbar^2 r^2}$, gdzie \hat{L}^2 to operator kwadratu momentu pędu o postaci podanej we wzorze 3.25. Równanie Schrödingera dla atomu wodoru lub jonu wodoropodobnego można zatem zapisać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi). \quad (4.5)$$

DLA ZAINTERESOWANYCH - Część radialna funkcji falowej dla atomu wodoru-zależność dozwolonych wartości l od n

W operatorze, występującym po lewej stronie równania (4.5), wszystkie człony poza \hat{L}^2 zależą wyłącznie od r , zatem funkcja falowa $\psi(r, \theta, \varphi)$ musi być iloczynem jakiejś funkcji zależnej tylko od r (zwanej radialną) i funkcji własnej operatora kwadratu momentu pędu. Jak wiadomo z rozdziału na temat rotatora sztywnego, funkcjami własnymi \hat{L}^2 są harmoniki sferyczne, $Y_J^M(\theta, \varphi)$. Zatem poszukiwana funkcja $\psi(r, \theta, \varphi)$ musi mieć postać:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.6)$$

przy czym dla tego problemu stosowane są dla liczb kwantowych oznaczenia: l zamiast J i m zamiast M .

Wystarczy podstawić (4.6) do równania (4.5), a otrzymamy odpowiednie równanie na radialną funkcję $R(r)$. Jak się okazuje, jej postać to:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}. \quad (4.7)$$

Występujący tu symbol a_0 ma wymiar długości i nosi nazwę zredukowanego promienia Bohra:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (4.8)$$

N_{nl} jest stałą normalizacyjną, natomiast n to tzw. główna liczba kwantowa, która przyjmuje wartości $n = 1, 2, 3, \dots$

\mathcal{L}_p^q oznacza stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, :

$$\mathcal{L}_p^q(u) = \frac{d^q}{du^q} \mathcal{L}_p(u), \quad (4.9)$$

będące pochodnymi wielomianów Laguerre'a:

$$\mathcal{L}_p(u) = e^u \frac{d^p}{du^p} (u^p e^{-u}). \quad (4.10)$$

Jak łatwo sprawdzić dla kilku najniższych wartości p : $L_1(u) = 1 - u$; $L_2(u) = u^2 - u + 2$; $L_3(u) = -u^3 + 9u^2 - 18u + 6$, wielomian Laguerre'a $\mathcal{L}_p(u)$ jest wielomianem stopnia p . Wobec tego dla $q > p$, q -ta pochodna tego wielomianu jest równa zero, czyli $\mathcal{L}_p^q = 0$. We wzorze (4.7) $p = n + l$, natomiast $q = 2l + 1$. Występujący w tym wzorze wielomian Laguerre'a będzie zatem różny od zera tylko pod warunkiem, że:

$$2l + 1 \leq n + l \rightarrow l \leq n - 1. \quad (4.11)$$

Z definicji (4.7), a także z postaci harmoniki sferycznej (3.14) wynika również, że najniższą wartością l jest zero, zatem:

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (4.12)$$

Rozwiązaniami równania Schrödingera dla atomu wodoru i jonu wodoropodobnego są funkcje falowe postaci:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.13)$$

czyli funkcje, które zależą od współrzędnych sferycznych r , θ , φ oraz od trzech liczb kwantowych: głównej n , pobocznej l i magnetycznej m , przy czym:

4.2 Funkcje falowe i energie atomu wodoru oraz jonu wodoropodobnego 31

- $n = 1, 2, 3, \dots$
- $l = 0, \dots, n - 1$ (i przyjmuje tylko całkowite wartości)
- $m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$ (i przyjmuje tylko całkowite wartości)

Energia atomu wodoru (i jonu wodoropodobnego) wyraża się dość skomplikowanym wzorem:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}. \quad (4.14)$$

Jeśli jednak (zamiast jednostkami układu SI) posłużymy się często stosowanymi w chemii kwantowej tzw. jednostkami atomowymi, to otrzymamy znacznie prostsze wyrażenie. W jednostkach atomowych: $\hbar = 1$, $e = 1$, $(4\pi\varepsilon_0)^{-1} = 1$, a także masa elektronu $m_e = 1$. W jednostkach tych wzór (4.14) przybiera łatwą do przyswojenia postać:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2}{2n^2}. \quad (4.15)$$

Warto pamiętać, że $\mu = \frac{M_j m_e}{M_j + m_e}$, gdzie M_j oznacza masę jądra atomowego, która jest znacznie większa od masy elektronu m_e . Można zatem przyjąć, że masa zredukowana dla układu, składającego się z elektronu i jądra, jest w przybliżeniu równa masie elektronu ($\mu = \frac{M_j m_e}{M_j + m_e} \approx \frac{M_j m_e}{M_j} = m_e$). Przy takim założeniu:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (4.16)$$

Jednostką energii w tym układzie jednostek jest 1 hartree (E_h) o wymiarze:

$$\begin{aligned} E_h &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \\ &\approx 27.21 \text{ eV} \\ &\approx 2625.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\approx 627.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.18)$$

natomiast jednostką odległości jest 1 bohr (a_0), równy promieniowi pierwszej orbity w modelu Bohra atomu wodoru z nieskończenie ciężkim jądrem:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.52917721 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (4.19)$$

4.2 Funkcje falowe i energie atomu wodoru oraz jonu wodoropodobnego 32

Jak widać, energia atomu wodoru (i jonu wodoropodobnego) zależy tylko od jednej liczby kwantowej n , a funkcje falowe zależą od trzech liczb kwantowych: n, l, m . Podobnie jak dla rotatora sztywnego, jednej wartości energii może zatem odpowiadać więcej niż jedna funkcja falowa, czyli poziomy energetyczne są **zdegenerowane**.

Ile wynosi krotność degeneracji poziomu energetycznego tego układu? Dla ustalonej wartości n mamy liczby l o wartościach od 0 do $n - 1$, przy czym każdej liczbie l odpowiada $2l + 1$ funkcji falowych o różnych wartościach m . Dla danej wartości energii jest zatem:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = 1 + 3 + 5 + 7 \dots = \frac{1 + 2n - 2 + 1}{2} n = n^2 \quad (4.20)$$

różnych funkcji falowych (czyli różnych stanów). Do obliczenia powyższej sumy wykorzystano wzór na sumę ciągu arytmetycznego ($S_n = \frac{(a_1 + a_n)}{2} n$, gdzie a_1, a_n - pierwszy i ostatni wyraz ciągu, n - liczba wyrazów w ciągu). Krotność degeneracji wynosi zatem n^2 , co można łatwo sprawdzić dla trzech najmniejszych wartości n :

$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$			
Ψ_{100}	Ψ_{200}	Ψ_{210}	Ψ_{300}	Ψ_{310}	Ψ_{322}
		Ψ_{211}		Ψ_{311}	Ψ_{321}
		Ψ_{21-1}		Ψ_{31-1}	Ψ_{320}
					Ψ_{32-1}
					Ψ_{32-2}

Funkcje falowe (4.13) są nie tylko funkcjami własnymi operatora Hamiltona, ale także operatorów: kwadratu momentu pędu \hat{L}^2 i składowej z momentu pędu \hat{L}_z (ponieważ każda z funkcji falowych jest iloczynem funkcji radialnej i harmoniki sferycznej, czyli funkcji własnej \hat{L}^2 i \hat{L}_z). Jeśli wyrazimy wartości własne w jednostkach atomowych i dodatkowo przyjmiemy, że masa zredukowana atomu lub jonu wodoropodobnego równa jest masie elektronu ($\mu = m_e$), to można zapisać:

$$\hat{H}\Psi_{nlm} = \frac{-Z^2}{2n^2}\Psi_{nlm} \quad (4.21)$$

$$\hat{L}^2\Psi_{nlm} = l(l+1)\Psi_{nlm} \quad (4.22)$$

$$\hat{L}_z\Psi_{nlm} = m\Psi_{nlm} \quad (4.23)$$

4.3 Orbitale

Funkcja falowa zależąca od współrzędnych przestrzennych jednego elektronu nazywana jest **orbitalem**. Funkcje falowe Ψ_{nlm} , będące rozwiązaniami równania Schrödingera dla atomu wodoru nazywamy także orbitalami. Funkcje te można oznaczać, podając jako indeks dolny wartości liczb kwantowych, na przykład: $\Psi_{000}, \Psi_{100}, \Psi_{21-1}, \dots$. Jednakże w chemii kwantowej przyjęło się stosowanie oznaczeń o postaci nl_m , w których podawane są liczbowe wartości głównej liczby kwantowej n i magnetycznej liczby kwantowej m , ale zamiast wartości pobocznej liczby kwantowej l stosowane są symbole literowe, zgodnie z tabelą:

$l =$	0	1	2	3
	s	p	d	f

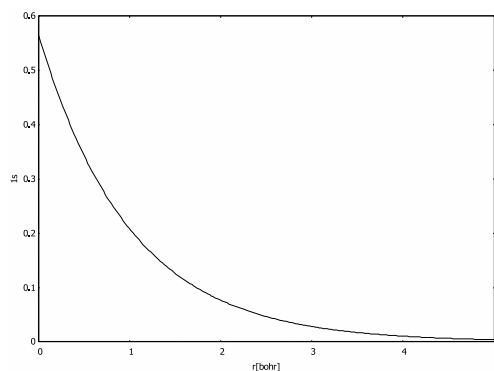
W tych oznaczeniach przykładowe orbitale wyglądają następująco:

$$\begin{aligned}\Psi_{100} &= 1s_0 \\ \Psi_{200} &= 2s_0 \\ \Psi_{21-1} &= 2p_{-1} \\ &\dots\end{aligned}$$

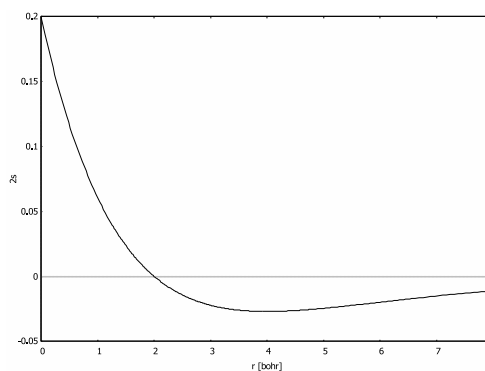
Dla orbitali s można pominąć wartość magnetycznej liczby kwantowej m , ponieważ może ona być tylko równa zero.

4.4 Orbitale s

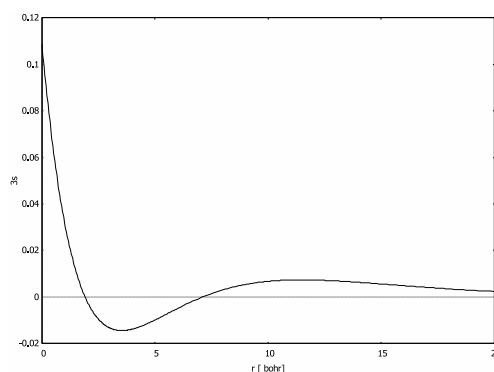
Orbitale s , są to wszystkie orbitale, które mają wartość pobocznej liczby kwantowej l równą 0, niezależnie od wartości głównej liczby kwantowej. Są zatem orbitale: $1s, 2s, 3s$ itd. Jak widać na wykresach funkcji $1s, 2s, 3s$ i $4s$ wzdłuż osi z ($\theta = 0, \varphi = 0$), orbitale s mają maksimum na jądrze (czyli dla $r=0$), oraz $n - 1$ węzłów (wartości r , dla których wartość funkcji jest równa zero).



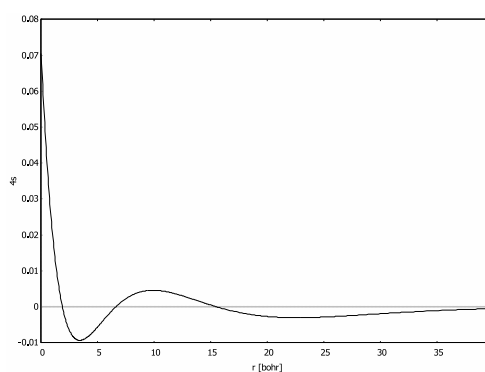
Rysunek 15: Wykres funkcji falowej 1s wzdłuż osi z.



Rysunek 16: Wykres funkcji falowej 2s wzdłuż osi z.



Rysunek 17: Wykres funkcji falowej 3s wzdłuż osi z.

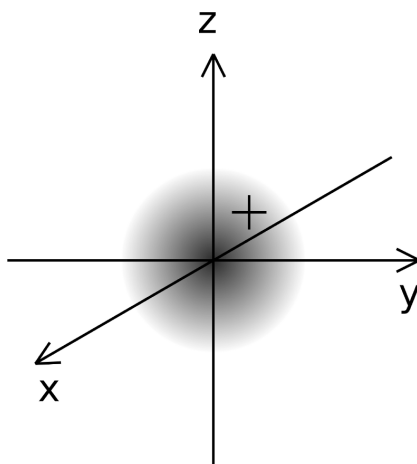


Rysunek 18: Wykres funkcji falowej 4s wzdłuż osi z.

4.5 Kontury orbitali

Bardziej znanym sposobem graficznego przedstawienia orbitalu jest narysowanie jego konturu. Kontur funkcji jest to zbiór punktów, dla których funkcja ma określoną (tę samą) wartość. Orbitale s są kulistosymetryczne (tzn. zbiór punktów, dla których orbital s ma tę samą (konkretną) wartość, jest sferą - powierzchnią kuli). Często szkicuje się przekrój konturu orbitalu jakąś płaszczyzną, przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Przekroje konturów orbitali s to okręgi. Znak "+" umieszczony na jakiejś części konturu orbitalu oznacza, że dla tego obszaru wartości orbitalu (wartości funkcji) są

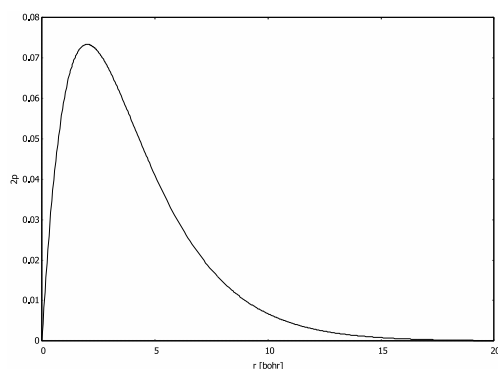
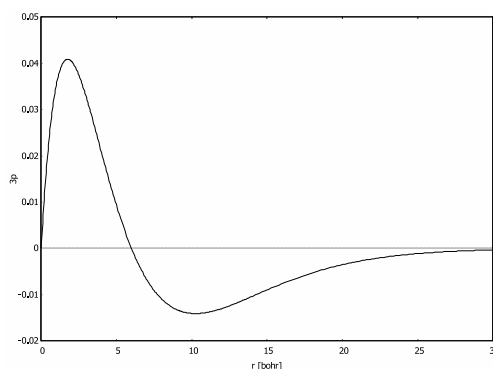
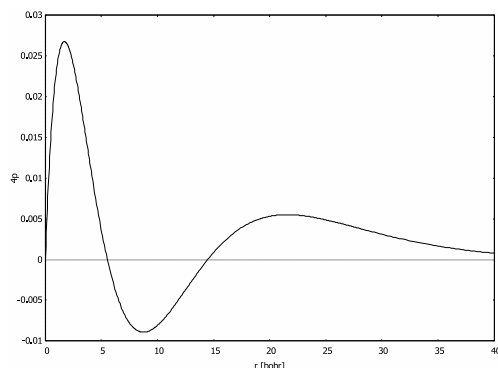
dotądnie; znak "-" oznacza, że te wartości są ujemne. Orbital $1s$ ma wartości dodatnie dla całego konturu.



Rysunek 19: Kontur orbitalu $1s$

4.6 Orbitale p

Orbitale p, to wszystkie orbitale, dla których wartość pobocznej liczby kwantowej l równa jest 1, niezależnie od wartości głównej liczby kwantowej. Są zatem orbitale: $2p$, $3p$, $4p$ itd. Jak widać na wykresach funkcji $2p$, $3p$ i $4p$ wzdłuż osi z ($\theta = 0, \varphi = 0$), funkcje te (w przeciwieństwie do orbitali s) mają na jądrze wartość zero, a poza tym dla $r \neq 0$ i posiadają $n - l - 1 = n - 2$ węzłów. Na przykład: dla funkcji $4p$ $n = 4$, $l = 1$, stąd liczba jej węzłów to $4 - 1 - 1 = 4 - 2 = 2$.

Rysunek 20: Wykres funkcji falowej $2p$ wzdłuż osi z .Rysunek 21: Wykres funkcji falowej $3p$ wzdłuż osi z .Rysunek 22: Wykres funkcji falowej $4p$ wzdłuż osi z .

Skoro dla orbitali p liczba kwantowa l ma wartość jeden, to dla każdej wartości $n = 2, 3, 4, \dots$ są trzy orbitale p : $np_{+1} = \Psi_{n11}$, $np_0 = \Psi_{n10}$, $np_{-1} = \Psi_{n1-1}$, różniące się wartością magnetycznej liczby kwantowej.

4.6.1 Orbitale rzeczywiste i orbitale zespolone

W przeciwieństwie do wartości własnych, odpowiadających operatorom \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z , które muszą być rzeczywiste (bo wyznaczają wyniki pomiarów zmiennych dynamicznych, a w wyniku pomiaru nie można otrzymać wartości zespolonej), funkcje falowe atomu wodoropodobnego - orbitale, mogą mieć wartości zespolone. Postać matematyczna tych orbitali, to:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.24)$$

Część radialna R_{nl} jest rzeczywista, ale harmoniki sferyczne mogą mieć wartości zespolone, ponieważ zawierają (patrz wzór 3.14) czynnik:

$$e^{im\varphi} \quad (4.25)$$

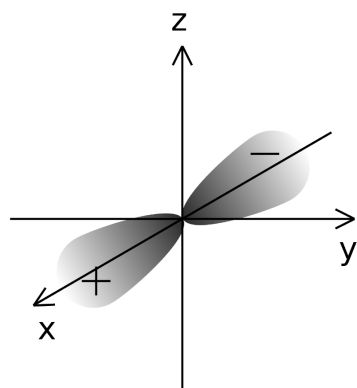
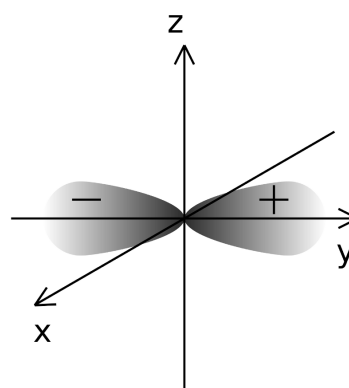
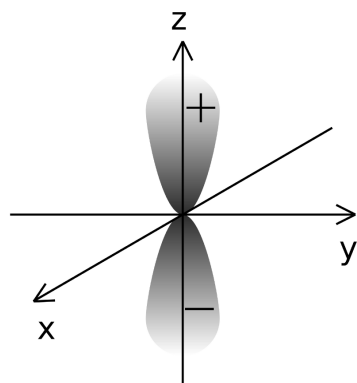
gdzie m jest magnetyczną liczbą kwantową, a i jest jednostką urojoną. Jeśli $m=0$, to $e^{0 \cdot i\varphi} = 1$, ponieważ w wyniku podniesienia do potęgi zero jakiegokolwiek liczby (oprócz liczby 0) otrzymuje się jeden. Zatem dla $m=0$ harmonika sferyczna ma wartość rzeczywistą, a więc orbitale, dla których liczba kwantowa $m = 0$ są funkcjami o wartościach rzeczywistych. Natomiast wszystkie orbitale, dla których $m \neq 0$ nie mają już wartości rzeczywistych. Stanowi to utrudnienie wtedy, gdy chcemy narysować kontury tych orbitali. W przypadku orbitali p , orbital np_0 jest rzeczywisty, ale orbitale np_{-1} i np_1 mają wartości zespolone. Można jednak łatwo utworzyć z orbitali np_{-1} i np_1 dwa inne orbitale, których wartości są już rzeczywiste. Nazywamy je np_x i np_y .

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_{-1}) = xf(r) \quad (4.26)$$

$$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}}(p_1 - p_{-1}) = yf(r) \quad (4.27)$$

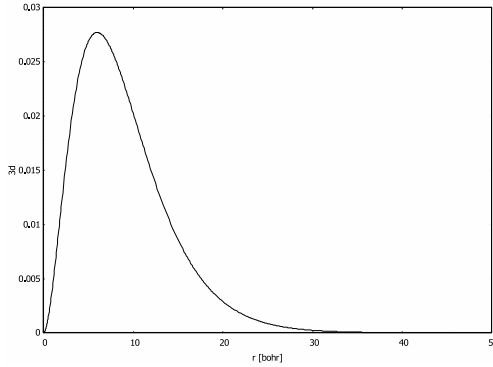
gdzie np. $xf(r)$ oznacza, że orbital p_x jest po prostu iloczynem x przez jakąś funkcję radialną (zależną tylko od r). Warto zauważyć, że o ile orbitale p_1 i p_{-1} są funkcjami własnymi operatora \hat{L}_z (z wartościami własnymi odpowiednio \hbar i $-\hbar$), to orbitale p_x i p_y już nie są funkcjami własnymi \hat{L}_z , ponieważ mają nieokreślone wartości liczby kwantowej m . Orbitale p_x i p_y są natomiast, tak samo jak orbitale p_1 i p_{-1} funkcjami własnymi operatorów \hat{H} i \hat{L}^2 .

Indeksy orbitali rzeczywistych zawierają informacje, dla jakich wartości współrzędnych x , y , z wartości orbitalu są dodatnie, dla jakich ujemne, a dla jakich równe zero. Na przykład, orbital p_x jest równy zero, dla $x = 0$, czyli na płaszczyźnie yz , jest dodatni dla $x > 0$ i ujemny dla $x < 0$.

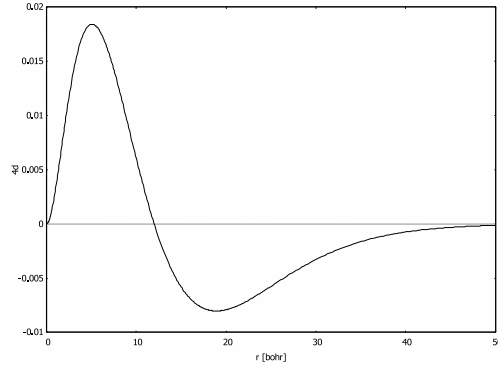
Rysunek 23: Kontur orbitalu p_x Rysunek 24: Kontur orbitalu p_y Rysunek 25: Kontur orbitalu p_z

4.7 Orbitale d

Orbitale d , to wszystkie orbitale, dla których wartość pobocznej liczby kwantowej l równa jest 2, niezależnie od wartości głównej liczby kwantowej. Są zatem orbitale: $3d$, $4d$, $5d$ itd. Jak widać na wykresach funkcji $3d$ i $4d$ wzdłuż osi z ($\theta = 0, \varphi = 0$), funkcje te, podobnie jak orbitale p , mają na jądrze wartość zero, a poza tym dla $r \neq 0$ posiadają $n - l - 1 = n - 3$ węzłów. Na przykład: funkcji $4d$ odpowiadają wartości liczb kwantowych $n = 4$, $l = 2$, stąd liczba węzłów tej funkcji to $4 - 2 - 1 = 4 - 3 = 1$.



Rysunek 26: Wykres funkcji falowej 3d wzdłuż osi z.



Rysunek 27: Wykres funkcji falowej 4d wzdłuż osi z.

4.7.1 Orbitale rzeczywiste i orbitale zespolone

Dla $l = 2$ dozwolonych jest pięć różnych wartości liczby kwantowej m ($m = 0, \pm 1, \pm 2$). Już wiemy, że dla $m = 0$ orbitale mają rzeczywiste wartości, natomiast dla pozostałych wartości m , wartości orbitali to liczby zespolone. Aby uzyskać z nich orbitale o wartościach rzeczywistych, trzeba utworzyć pewne kombinacje liniowe orbitali zespolonych. Po utworzeniu kombinacji liniowych orbitali d_1 i d_{-1} otrzymuje się orbitale oznaczane d_{xz} i d_{yz} , a po utworzeniu kombinacji liniowych orbitali d_2 i d_{-2} otrzymuje się orbitale oznaczane d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$

$$d_{z^2-r^2} = d_0 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(3z^2 - r^2)g(r) \quad (4.28)$$

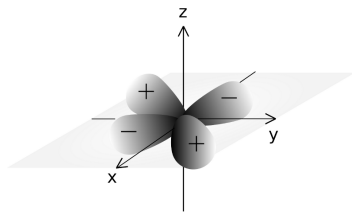
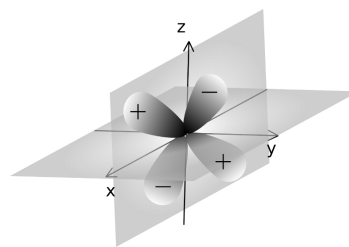
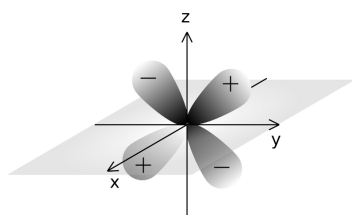
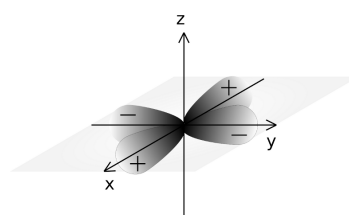
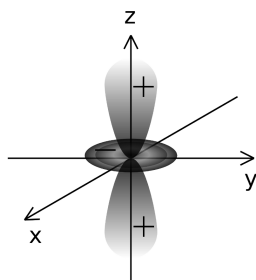
$$d_{xy} = xy \cdot g(r) \quad (4.29)$$

$$d_{yz} = yz \cdot g(r) \quad (4.30)$$

$$d_{zx} = xz \cdot g(r) \quad (4.31)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \cdot g(r) \quad (4.32)$$

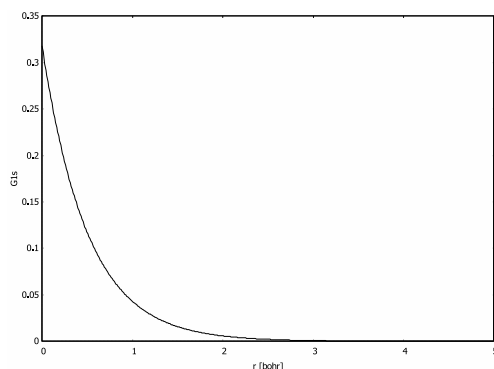
gdzie $g(r)$ oznacza jakąś funkcję zależną od r .

Rysunek 28: Kontur orbitalu d_{xy} Rysunek 29: Kontur orbitalu d_{xz} Rysunek 30: Kontur orbitalu d_{yz} Rysunek 31: Kontur orbitalu $d_{x^2-y^2}$ Rysunek 32: Kontur orbitalu $d_{3z^2-r^2}$

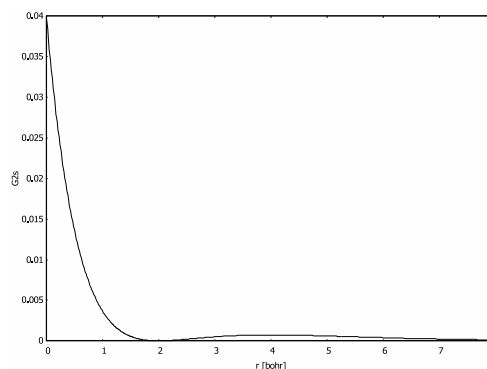
Indeksy orbitali rzeczywistych d także zawierają informacje, na temat tego, dla jakich wartości zmiennych x , y , z wartości tych orbitali są dodatnie (jest to zaznaczone na konturze orbitalu jako "+"), ujemne (znak "-" na konturze), a dla jakich zero. Na przykład, indeks orbitalu d_{xy} oznacza, że orbital ten ma wartość zero, kiedy $xy = 0$, czyli dla $x = 0$ (na płaszczyźnie yz) i dla $y = 0$ (na płaszczyźnie xz). Orbital ten ma wartości dodatnie, kiedy $xy > 0$, czyli wtedy, gdy zarówno $x > 0$ jak i $y > 0$ albo gdy zarówno $x < 0$ jak i $y < 0$. Analogicznie orbital $d_{x^2-y^2}$ ma wartość zero, kiedy $x^2 - y^2 = 0$, czyli dla $y = \pm x$, jest dodatni, kiedy $x^2 > y^2$, czyli dla punktów leżących bliżej osi x niż osi y , a ujemny, kiedy $y^2 > x^2$, czyli dla punktów na osi y i blisko tej osi.

4.8 Wykresy gęstości prawdopodobieństwa

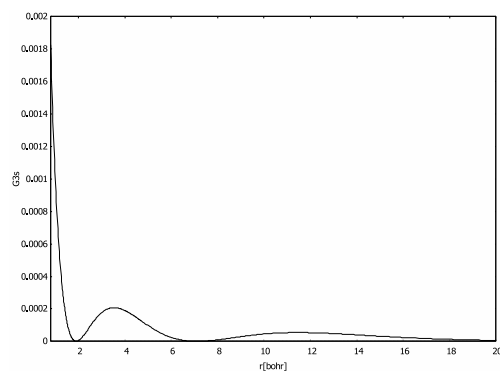
Znając postać funkcji falowych dla atomu wodoru, można narysować także wykresy gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu $\rho(r, \theta, \varphi) = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$. Wykresy takie bardzo łatwo można naszkicować, znając wykresy funkcji falowych. Oczywiście, kwadrat funkcji falowej nie będzie miał wartości ujemnych i będzie równy zero dla tych punktów, dla których funkcja falowa ma wartość zero. Nanosząc na rysunku wartości $\rho(r, \theta, \varphi)$ dla $\theta = 0$, $\varphi = 0$ i różnych wartości r , otrzymuje się wykres gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu wzdłuż osi z . Na rysunkach poniżej przedstawiono wykresy gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu wzdłuż osi z , $\rho(r, 0, 0)$, dla różnych stanów atomu wodoru.



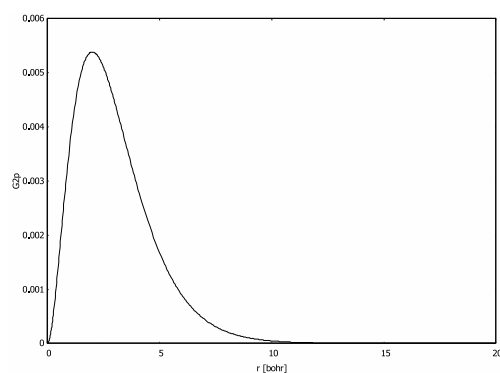
Rysunek 33: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 1s wzdłuż osi z .



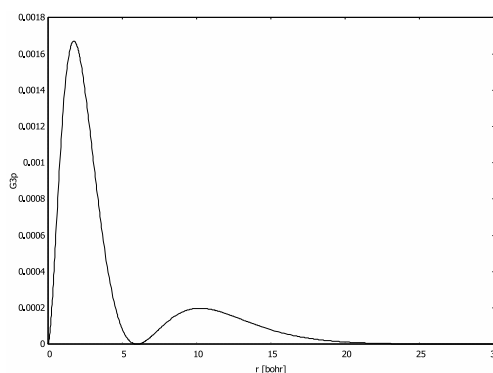
Rysunek 34: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 2s wzdłuż osi z .



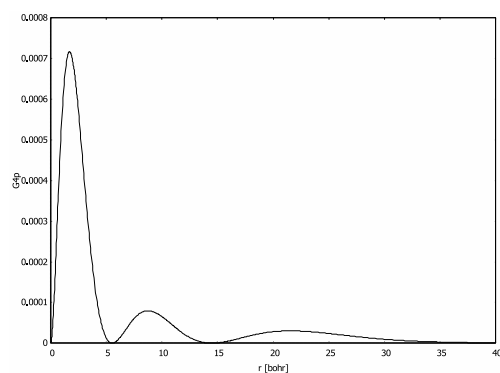
Rysunek 35: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 3s wzdłuż osi z.



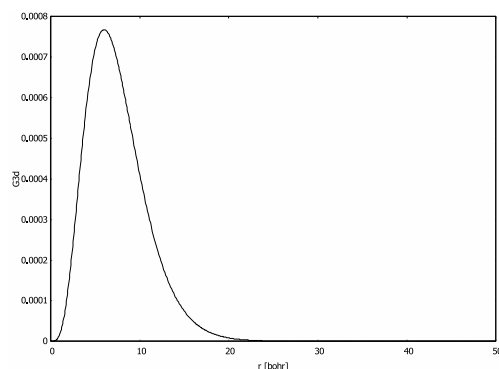
Rysunek 36: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 2p wzdłuż osi z.



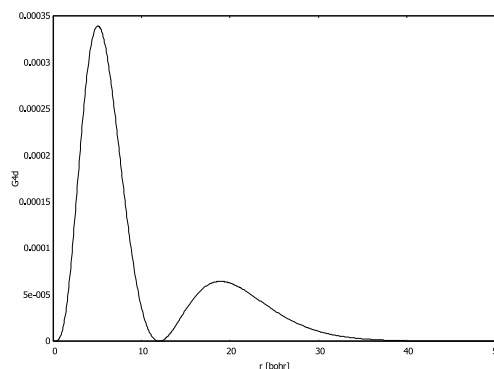
Rysunek 37: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 3p wzdłuż osi z.



Rysunek 38: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 4p wzdłuż osi z.



Rysunek 39: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 3d wzdłuż osi z.



Rysunek 40: Wykres gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 4d wzdłuż osi z.

4.9 Radialna gęstość prawdopodobieństwa

Ważna dla zrozumienia struktury elektronowej atomu jest również znajomość gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w określonej odległości od jądra (niezależnie od wartości kątów θ i φ), czyli tak zwanej radialnej gęstości prawdopodobieństwa.

DLA ZAINTERESOWANYCH - Wyprowadzenie radialnej gęstości prawdopodobieństwa

Dla atomu wodoru lub jonu wodoropodobnego prawdopodobieństwo $P(r, \theta, \varphi)$ znalezienia elektronu w bardzo małej objętości dV wokół punktu o określonych współrzędnych r, θ, φ określa wzór:

$$P(r, \theta, \varphi) = |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \varrho(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr, \quad (4.33)$$

w którym wykorzystano postać $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$ we współrzędnych sferycznych (we współrzędnych kartezjańskich $dV = dx dy dz$). Aby znaleźć prawdopodobieństwo $P_r(r)$ znalezienia elektronu w warstwie sferycznej o promieniu r i grubości dr , trzeba scałkować powyższe wyrażenie po kątach θ oraz φ ("sumując" w ten sposób prawdopodobieństwa dla

wszystkich wartości tych kątów):

$$P_r(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \sin \theta \varrho(r, \theta, \varphi) d\varphi d\theta dr = \quad (4.34)$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \sin \theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 |R_{nl}(r)|^2 d\varphi d\theta dr = \quad (4.35)$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \underbrace{\sin \theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\varphi d\theta}_{=1} r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = \quad (4.36)$$

$$= r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = \varrho_r(r) dr \quad (4.37)$$

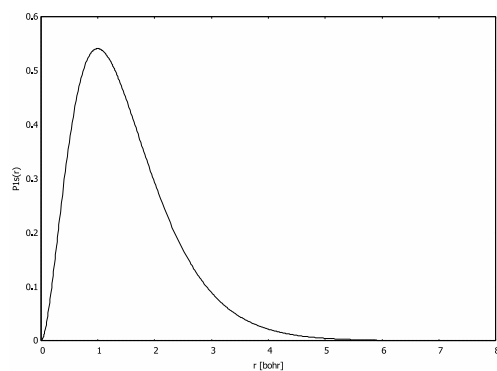
W otrzymanym wyrażeniu pojawia się nowa gęstość prawdopodobieństwa, zależna tylko od r – radialna gęstość prawdopodobieństwa, $\varrho_r(r)$.

Radialna gęstość prawdopodobieństwa $\varrho_r(r)$ wyraża się wzorem:

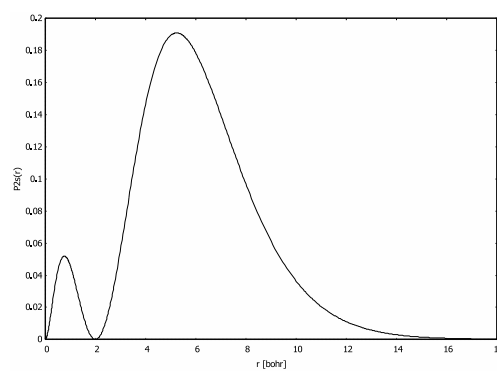
$$\varrho_r(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (4.38)$$

Z powyższej postaci wynika, że dla $r = 0$ radialna gęstość prawdopodobieństwa zawsze wynosi 0, $\varrho_r(0) = 0$, a dla $r \rightarrow \infty$ wykładniczo dąży do zera. Radialna gęstość prawdopodobieństwa $\varrho_r(r)$ dla funkcji falowej, opisującej atom wodoru w stanie podstawowym (Ψ_{100} , czyli $1s$), zawiera rosnący ze wzrostem r czynnik r^2 , ale także $|R_{10}(r)|^2$, który w miarę wzrostu r zanika wykładniczo. Zatem $\varrho_r(r)$ dla stanu podstawowego atomu wodoru będzie początkowo rosnać z r , a potem maleć, czyli musi mieć maksimum. Jak widać na wykresie, maksimum to przypada na odległość równą promieniowi Bohra, a_0 . Oznacza to, że w tym stanie najbardziej prawdopodobne jest znalezienie elektronu w tej właśnie odległości od jądra. Odległość, dla której przypada maksimum radialnej gęstości prawdopodobieństwa nazywana jest **promieniem najbardziej prawdopodobnym** i oznaczana często jako r_{max} .

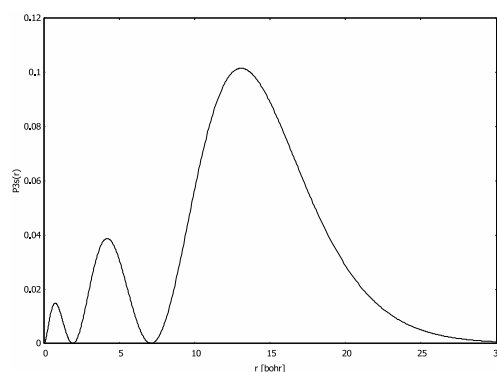
4.9.1 Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali s atomu wodoru



Rysunek 41: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali 1s atomu wodoru.

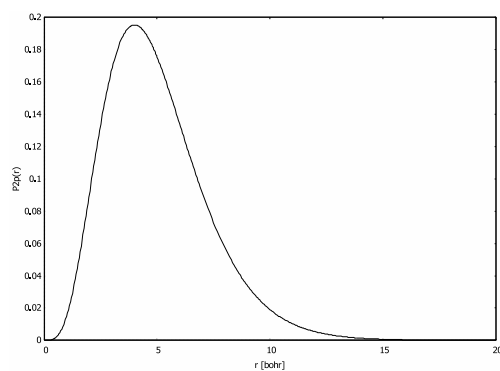


Rysunek 42: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali 2s atomu wodoru.

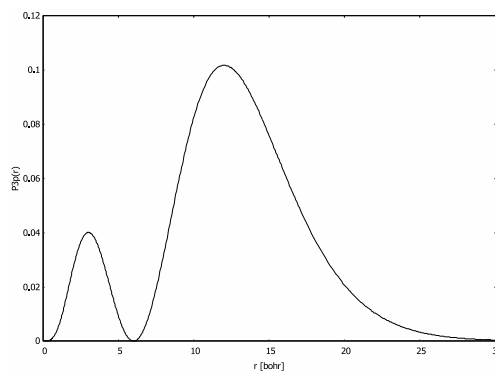


Rysunek 43: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali 3s atomu wodoru.

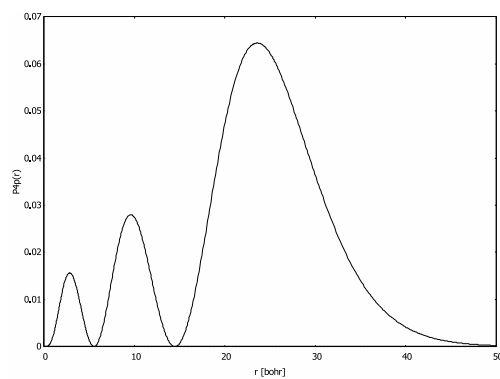
4.9.2 Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali p atomu wodoru



Rysunek 44: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu $2p$ atomu wodoru.

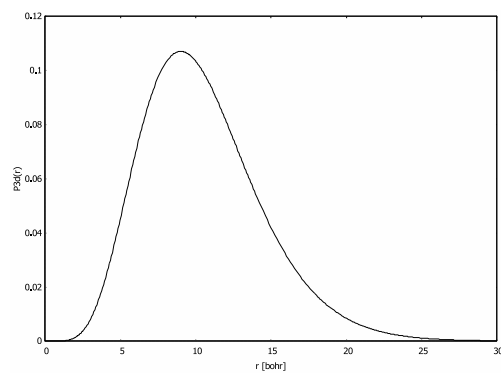


Rysunek 45: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu $3p$ atomu wodoru.

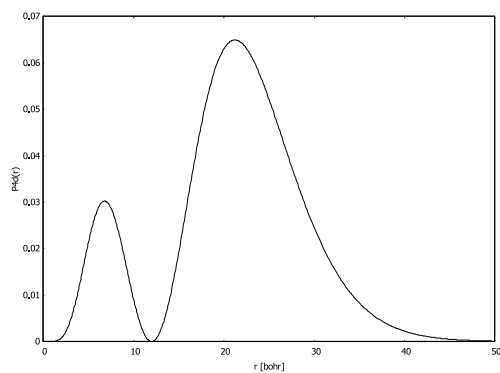


Rysunek 46: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu $4p$ atomu wodoru.

4.9.3 Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitali d atomu wodoru

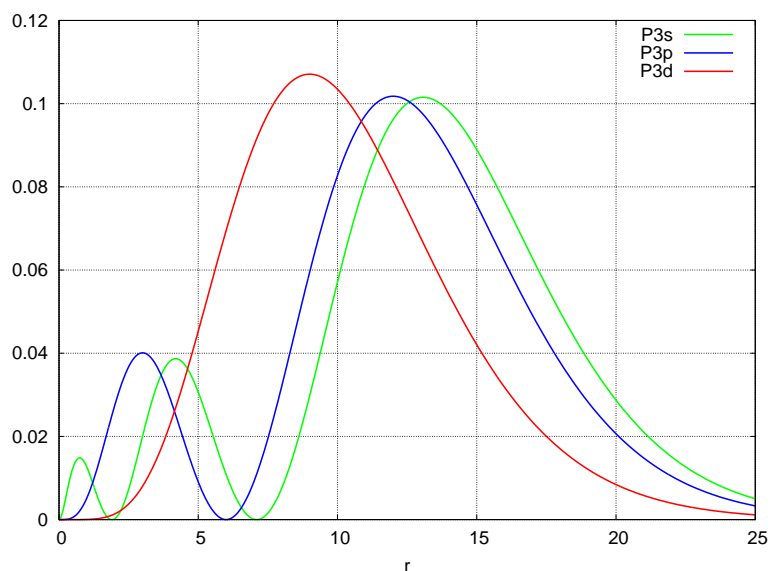


Rysunek 47: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu $3d$ atomu wodoru.



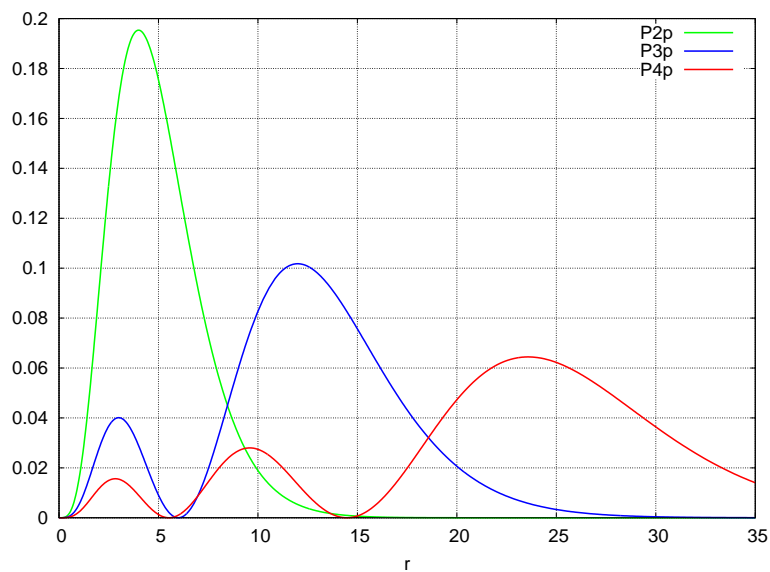
Rysunek 48: Wykres radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu $4d$ atomu wodoru.

4.9.4 Porównanie radialnych gęstości prawdopodobieństwa dla różnych orbitali



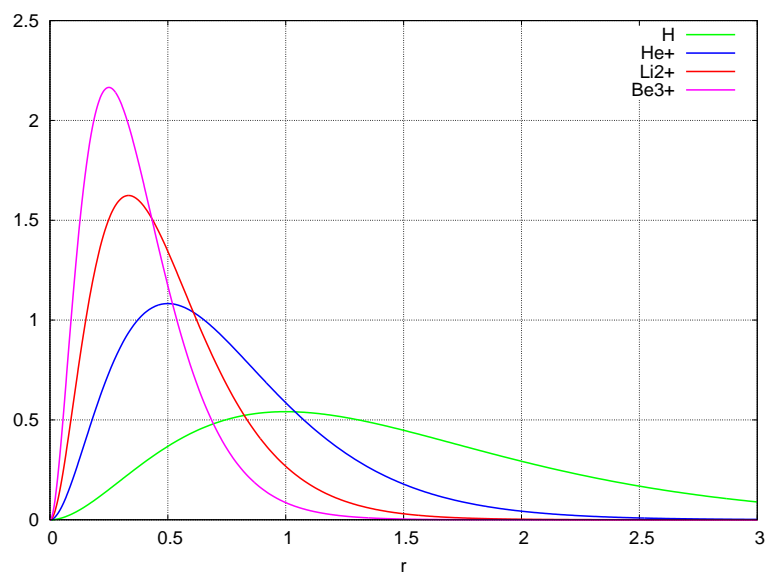
Rysunek 49: Radialne gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali $3s$ (P3s), $3p$ (P3p) i $3d$ (P3d) atomu wodoru. Odległość r w jednostkach atomowych [bohr].

Pytanie kontrolne 1: Dla jakiej wartości liczby kwantowej l najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od jądra dla stanów atomu wodoru o liczbie kwantowej $n=3$ jest największa ?



Rysunek 50: Radialne gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali $2p$ (P2p), $3p$ (P3p) i $4p$ (P4p) atomu wodoru. Odległość r w jednostkach atomowych [bohr].

Pytanie kontrolne 2: Jak zmienia się w miarę wzrostu liczby kwantowej n najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od jądra dla stanów atomu wodoru, którym odpowiada taka sama wartość liczby kwantowej l ?



Rysunek 51: Radialne gęstości prawdopodobieństwa dla stanów podstawowych (orbitali $1s$) układów o liczbach atomowych $Z=1$ (atom H), $Z=2$ (jon He^+), $Z=3$ (jon Li^{2+}) oraz $Z=4$ (jon Be^{3+}). Odległość r w jednostkach atomowych [bohr].

Pytanie kontrolne 3: Jak zmienia się w miarę wzrostu liczby atomowej Z najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od jądra o ładunku $+Ze$?

A Funkcje, funkcjonały, operatory

Zachęcamy studentów do zapoznania się z omówionymi w podręcznikach chemii kwantowej (np.³ Uzupełnienie D,¹ Uzupełnienie 6.2), ważnymi twierdzeniami, dotyczącymi właściwości operatorów i ich funkcji własnych. W tym skrypcie przypominamy tylko najbardziej podstawowe informacje na ten temat, wykorzystywane w czasie kursu Chemii kwantowej A.

A.1 Pojęcia wstępne

Funkcja to odwzorowanie, określające sposób, w jaki każdemu elementowi zbioru A został przyporządkowany dokładnie jeden element zbioru B . Dla funkcji, które są omawiane w tym skrypcie, zbiorem A (dziedziną funkcji, czyli zbiorem jej argumentów) jest zwykle zbiór współrzędnych punktów w przestrzeni (jedno- albo trójwymiarowej), a zbiorem B (zbiorem wartości funkcji) jest zbiór liczb (rzeczywistych albo zespolonych).

Przykłady:

- Niech dziedziną funkcji f będzie zbiór liczb rzeczywistych \mathbb{R} i niech $x \in \mathbb{R}$. Zapis $f(x) = x^2$ oznacza, że funkcja f przyporządkowuje każdej liczbie rzeczywistej x jej kwadrat, np. liczbie -3.21 przyporządkowuje liczbę 10.3041 , ponieważ $f(-3.21) = (-3.21)^2 = 10.3041$.
- Dla funkcji, którą jest orbital $1s$ atomu wodoru (i każdy orbital), dziedziną jest zbiór współrzędnych punktów w przestrzeni trójwymiarowej, czyli trójek liczb rzeczywistych (x, y, z) , jeśli posłużymy się układem współrzędnych kartezjańskich albo trójek liczb (r, θ, φ) , gdzie $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ i $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, jeśli posłużymy się układem współrzędnych sferycznych. Jak wiadomo, r to odległość punktu od początku układu współrzędnych i wyraża się wzorem: $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, a kąty θ i φ określają orientację w przestrzeni wektora \vec{r} , wskazującego położenie danego punktu: θ jest kątem między wektorem \vec{r} a osią z , a φ jest kątem między rzutem wektora \vec{r} na płaszczyznę xy a osią x .

Posługując się jednostkami atomowymi do wyrażenia odległości, można zapisać:

$$1s(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} e^{-r} \quad (\text{A.1})$$

Orbital $1s$ przyporządkowuje punktowi w przestrzeni trójwymiarowej liczbę, znaną według podanego wzoru. Na przykład, punktowi

o współrzędnych kartezjańskich $(0, 0, -1)$ odpowiadają współrzędne sferyczne $(1, \pi, 0)$, ponieważ punkt ten leży na ujemnej części osi z ($\theta = \pi$, $\varphi = 0$) i $r = \sqrt{0^2 + 0^2 + (-1)^2} = 1$. Zatem orbital $1s$ przyporządkowuje temu punktowi liczbę, obliczoną jako $1s(1, \pi, 0) = \frac{1}{2\pi}e^{-1}$, która równa jest w przybliżeniu 0.058549831 . Oczywiście, ze wzoru A.1 wynika, że wartość liczby, którą orbital $1s$ przyporządkowuje jakiemuś punktowi, zależy tylko od odległości r tego punktu od początku układu współrzędnych. Orbital $1s$ przyporządkuje zatem taką samą wartość $\frac{1}{2\pi}e^{-1}$ każdemu punktowi leżącemu na sferze o promieniu $r=1$ (w jednostkach atomowych), czyli, na przykład, punktom o współrzędnych kartezjańskich $(1, 0, 0)$, $(0, -1, 0)$, $(0, 0.8, -0.6)$, itp. Z tego właśnie powodu kontur orbitalu $1s$ ma kształt sfery.

Funkcjonał, to funkcja, której argumentami są funkcje. Zapis:

$$\mathcal{I}[f] = u$$

oznacza, że funkcyjonał \mathcal{I} przyporządkowuje funkcji f liczbę u .

Przykład:

$$\mathcal{E}[\Phi] = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau},$$

to funkcyjonał energii \mathcal{E} , stosowany w metodzie wariacyjnej (argumentem tego funkcyjonału jest funkcja Φ).

Operator to odwzorowanie, określające sposób, w jaki każdej funkcji f ze zbioru funkcji F przyporządkowana została funkcja g ze zbioru funkcji G . Zapis :

$$\hat{\alpha}f = g$$

oznacza, że operator $\hat{\alpha}$ przyporządkowuje funkcji f funkcję g .

Operator $\hat{\beta}$ jest równy operatorowi $\hat{\alpha}$, jeśli wynik działania operatora $\hat{\beta}$ na dowolną funkcję f jest taki sam, jak wynik działania operatora $\hat{\alpha}$ na tę funkcję, czyli $\hat{\beta}f = \hat{\alpha}f$, dla dowolnej funkcji f .

Operator $\hat{\alpha}$ nazywamy **operatorem liniowym**, jeśli:

$$\hat{\alpha}(a \cdot f + b \cdot g) = a \cdot \hat{\alpha}f + b \cdot \hat{\alpha}g, \quad (\text{A.2})$$

gdzie f i g oznaczają dowolne funkcje, natomiast a i b oznaczają dowolne liczby.

A.2 Przemienność operatorów

Działanie iloczynu operatorów $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ na dowolną funkcję f zdefiniowane jest jako:

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}f = \hat{\alpha}(\hat{\beta}f) \quad (\text{A.3})$$

czyli wynikiem działania iloczynu operatorów $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ na funkcję f jest wynik działania operatora $\hat{\alpha}$ na wynik działania operatora $\hat{\beta}$ na funkcję f .

Jak wiadomo, mnożenie liczb rzeczywistych jest przemienne, czyli wartość iloczynu liczb rzeczywistych nie zależy od kolejności mnożenia tych liczb

$$a \cdot b = b \cdot a \quad \text{dla } a, b \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.4})$$

Nie musi tak być, gdy mamy do czynienia z innymi obiektami. Mnożenie macierzy nie musi być przemienne, np.:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ 2 & 4 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 1 & 6 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Podobnie wynik działania iloczynu operatorów może zależeć od kolejności tych operatorów.

Przykłady:

- Niech $\hat{\alpha}f = f^2$, czyli operator $\hat{\alpha}$ przyporządkowuje funkcji f jej kwadrat oraz $\hat{\beta}f = x \cdot f$, czyli operator $\hat{\beta}$ przyporządkowuje funkcji f wynik mnożenia tej funkcji przez funkcję $g(x) = x$.

Łatwo sprawdzić, przyjmując, np. $f = f(x) = x^3$, że $\hat{\alpha}\hat{\beta}f(x) = (x \cdot x^3)^2 = x^8$, natomiast $\hat{\beta}\hat{\alpha}f(x) = x \cdot (x^3)^2 = x^7$, czyli w tym przypadku $\hat{\alpha}\hat{\beta} \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}$

- Niech $\hat{\alpha}f(x) = f'(x)$, czyli operator $\hat{\alpha}$ przyporządkowuje funkcji $f(x)$ pierwszą pochodną tej funkcji względem x oraz $\hat{\beta}f = x \cdot f$, czyli operator $\hat{\beta}$ przyporządkowuje funkcji f wynik mnożenia tej funkcji przez funkcję $g(x) = x$.

Sprawdźmy:

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}f(x) = \hat{\alpha}(\hat{\beta}(f(x))) = \hat{\alpha}(xf(x)) = (xf(x))' = f(x) + xf'(x), \quad (\text{A.6})$$

gdzie skorzystaliśmy ze znanego wyrażenia na pochodną iloczynu funkcji: $(f(x)g(x))' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$. Tymczasem

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}f(x) = \hat{\beta}f'(x) = xf'(x) \neq f(x) + xf'(x) = \hat{\alpha}\hat{\beta}f(x). \quad (\text{A.7})$$

Pokazaliśmy, że różniczkowanie jest nieprzemienne z mnożeniem przez zmienną, po której różniczkujemy.

A.3 Zagadnienie własne

Zagadnieniem własnym operatora liniowego nazywamy równanie:

$$\hat{\alpha}f = af \quad (\text{A.8})$$

Po lewej stronie równania zapis $\hat{\alpha}f$ oznacza **działanie operatora** ($\hat{\alpha}$) na **funkcję** (f). Prawa strona równania oznacza **mnożenie liczby** (a) przez **funkcję** (f). Funkcję f spełniającą powyższe równanie nazywamy **funkcją własną** operatora $\hat{\alpha}$, natomiast liczbę a nazywamy **wartością własną** operatora $\hat{\alpha}$.

Przykłady:

Niech operator $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$. Zatem operator $\hat{\alpha}$ przyporządkowuje funkcji jej pochodną względem zmiennej x (wynik działania tego operatora na funkcję $f(x)$ jednej zmiennej x zapisuje się inaczej jako $\frac{d}{dx}f(x) = f'(x)$). Sprawdźmy, czy $g(x) = e^{2x}$ jest funkcją własną tego operatora i jeśli tak, to jaka odpowiada jej wartość własna.

$$\frac{d}{dx}e^{2x} = e^{2x} \cdot \frac{d}{dx}(2x) = 2 \cdot e^{2x}, \quad (\text{A.9})$$

czyli w wyniku działania operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$ na funkcję $g(x) = e^{2x}$ otrzymuje się funkcję e^{2x} pomnożoną przez liczbę 2. Zatem funkcja $g(x) = e^{2x}$ jest funkcją własną operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$, a odpowiadająca tej funkcji wartość własna to 2.

A czy funkcja $h(x) = e^{x^2}$ jest także funkcją własną operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$? Sprawdźmy, jaki jest wynik działania operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$ na funkcję $h(x)$.

$$\frac{d}{dx}e^{x^2} = e^{x^2} \cdot \frac{d}{dx}(x^2) = 2x \cdot e^{x^2}, \quad (\text{A.10})$$

W wyniku działania operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$ na funkcję $h(x) = e^{x^2}$ otrzymuje się funkcję $h(x)$ pomnożoną przez **funkcję** $2x$, czyli otrzymuje się funkcję **inną** niż $h(x)$. Zatem $h(x) = e^{x^2}$ **nie** jest funkcją własną operatora $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$.

Niech a i b oznaczają pewne liczby, natomiast f , g i h jakieś funkcje. Załóżmy, że:

$$\hat{\alpha}f = af \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{\alpha}g = ag \quad (\text{A.12})$$

$$\hat{\alpha}h = bh \quad (\text{A.13})$$

czyli funkcje f , g i h są funkcjami własnymi operatora $\hat{\alpha}$, z tym, że funkcjom f i g odpowiada taka sama wartość własna a , natomiast funkcji h odpowiada wartość własna $b \neq a$.

Utwórzmy funkcję u , która jest tzw. kombinacją liniową funkcji f i g , czyli $u = c_1f + c_2g$, gdzie c_1 i c_2 oznaczają dowolne liczby oraz funkcję v , która jest kombinacją liniową funkcji f i h : $v = c_1f + c_2h$. Sprawdźmy, czy funkcje u i v są funkcjami własnymi operatora $\hat{\alpha}$.

$$\hat{\alpha}u = \hat{\alpha}(c_1f + c_2g) = c_1\hat{\alpha}f + c_2\hat{\alpha}g = c_1af + c_2ag = a(c_1f + c_2g) = au \quad (\text{A.14})$$

Funkcja u , czyli **kombinacja liniowa funkcji własnych operatora $\hat{\alpha}$, odpowiadających tej samej wartości własnej, jest także funkcją własną operatora $\hat{\alpha}$.**

$$\hat{\alpha}v = \hat{\alpha}(c_1f + c_2h) = c_1\hat{\alpha}f + c_2\hat{\alpha}h = c_1af + c_2bh \quad (\text{A.15})$$

Funkcja v , czyli **kombinacja liniowa funkcji własnych operatora $\hat{\alpha}$, odpowiadających różnym wartościom własnym, nie jest funkcją własną tego operatora.**

B Oddzielenie ruchu środka masy

B.1 Dla rotatora sztywnego

Dla rotatora sztywnego, czyli układu dwóch cząstek o masach m_1 i m_2 , poruszających się w taki sposób, że ich odległość pozostaje stała, operator całkowitej energii (hamiltonian) ma następującą postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 \right) \Phi = \varepsilon\Phi, \quad (\text{B.1})$$

gdzie

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}; \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \quad (\text{B.2})$$

Aby odległość między cząstkami była stała, musi być spełniony warunek:

$$\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} = R, \quad (\text{B.3})$$

gdzie R oznacza odległość cząstek.

Interesuje nas jednak ruch cząstek względem siebie, a nie przemieszczanie się całego układu w przestrzeni. Wprowadzimy zatem współrzędne środka masy układu dwóch cząstek:

$$X_s = \frac{m_1}{m_1+m_2}x_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}x_2;$$

$$Y_s = \frac{m_1}{m_1+m_2}y_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}y_2;$$

$$Z_s = \frac{m_1}{m_1+m_2}z_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}z_2$$

i współrzędne ich ruchu względnego:

$$x = x_1 - x_2;$$

$$y = y_1 - y_2 ;$$

$$z = z_1 - z_2$$

Trzeba teraz zastąpić drugie pochodne względem x_1, y_1, z_1 i x_2, y_2, z_2 przez pochodne względem X_s, Y_s, Z_s oraz x, y i z . Jak wiadomo:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X_s}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X_s} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X_s}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X_s} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{B.5})$$

czyli

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial X_s} + \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial X_s} - \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{B.7})$$

Zatem

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_s^2} + \frac{2m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial X_s \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_s^2} - \frac{2m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial X_s \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (\text{B.9})$$

Podobnie:

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial Y_s \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial Y_s \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial Z_s \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial Z_s \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{B.13})$$

Po podstawieniu do równ. (B.1):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} \right) \right] \Phi + \left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (\text{B.14})$$

co można zapisać jako

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (\text{B.15})$$

gdzie $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - masa zredukowana

Jak widać Hamiltonian składa się z dwóch części, z których każda zależy od innych zmiennych:

$$\left(\hat{H}_1(X_s, Y_s, Z_s) + \hat{H}_2(x, y, z) \right) \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (\text{B.16})$$

\hat{H}_1 zależy tylko od współrzędnych środka masy: X_s, Y_s, Z_s , a \hat{H}_2 zależy tylko od współrzędnych ruchu względnego: x, y, z .

Warunek (B.3) ma teraz postać:

$$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = R, \quad (\text{B.17})$$

gdzie R oznacza odległość cząstek. Nie ma żadnej zależności łączącej współrzędne X_s, Y_s, Z_s ze współrzędnymi x, y, z .

Można zatem założyć, że funkcja falowa Φ ma postać iloczynu dwóch funkcji, z których jedna zależy tylko od X_s, Y_s, Z_s , a druga tylko od x, y, z :

$$\Phi = F(X_s, Y_s, Z_s)\Psi(x, y, z).$$

Po podstawieniu do równania (B.16):

$$\Psi(x, y, z)\hat{H}_1(X_s, Y_s, Z_s)F(X_s, Y_s, Z_s) + F(X_s, Y_s, Z_s)\hat{H}_2(x, y, z)(\Psi(x, y, z) = \varepsilon F(X_s, Y_s, Z_s)\Psi(x, y, z)$$

Po podzieleniu obu stron tego równania przez $F(X_s, Y_s, Z_s)\Psi(x, y, z)$ otrzymuje się:

$$\frac{\hat{H}_2(x, y, z)\Psi(x, y, z)}{\Psi(x, y, z)} = \varepsilon - \frac{\hat{H}_1(X_s, Y_s, Z_s)F(X_s, Y_s, Z_s)}{F(X_s, Y_s, Z_s)} \quad (\text{B.18})$$

Dwa wyrażenia, z których każde zależy od innych zmiennych niezależnych, mogą być sobie równe dla dowolnych wartości tych zmiennych tylko wówczas, gdy każde z tych wyrażeń jest równe tej samej stałej wartości liczbowej, oznaczonej tu jako E .

Musi być zatem:

$$\varepsilon - \frac{\hat{H}_1(X_s, Y_s, Z_s)F(X_s, Y_s, Z_s)}{F(X_s, Y_s, Z_s)} = E \quad (\text{B.19})$$

oraz

$$\frac{\hat{H}_2(x, y, z)\Psi(x, y, z)}{\Psi(x, y, z)} = E, \quad (\text{B.20})$$

gdzie E to pewna stała.

Zależność (B.19) prowadzi do równania:

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} \right) F(X_s, Y_s, Z_s) = (\varepsilon - E)F(X_s, Y_s, Z_s), \quad (\text{B.21})$$

opisującego **ruch translacyjny środka masy**, który nas nie interesuje.

Z zależności (B.20) wynika natomiast równanie Schrödingera dla ruchu wewnętrznego (względny) w układzie środka mas:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z), \quad (\text{B.22})$$

gdzie μ - masa zredukowana, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Spełniony musi być przy tym warunek: $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = R$. Równanie (B.22) opisuje zatem ruch cząstki o masie μ , poruszającej się w stałej odległości R od początku układu współrzędnych, czyli po powierzchni sfery.

B.2 Dla atomu wodoru i jonu wodoropodobnego

W laboratoryjnym układzie współrzędnych operator Hamiltona dla jonu wodoropodobnego ma postać:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_j + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_j}\Delta_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (\text{B.23})$$

gdzie \hat{T}_e to operator energii kinetycznej elektronu, \hat{T}_j - operator energii kinetycznej jądra, \hat{V} - operator energii potencjalnej; $\Delta_e = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}$, gdzie x_e, y_e, z_e oznaczają współrzędne opisujące położenie elektronu, $\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$, gdzie x_j, y_j, z_j oznaczają współrzędne opisujące położenie jądra; ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, natomiast

$$r = \sqrt{(x_e - x_j)^2 + (y_e - y_j)^2 + (z_e - z_j)^2}$$

jest odległością między jądrem a elektronem. Postać \hat{V} odpowiada klasycznemu oddziaływaniu kulombowskiemu między jądrem o ładunku $+Ze$ a elektronem.

Podobnie jak w przypadku rotatora sztywnego nie interesuje nas ruch translacyjny atomu jako całości tylko ruch względny jądra i elektronu. Należy zatem dokonać przejścia od laboratoryjnego układu odniesienia: $(x_j, y_j, z_j, x_e, y_e, z_e)$ do układu współrzędnych (X_s, Y_s, Z_s, x, y, z) , gdzie X_s, Y_s, Z_s opisują położenie środka masy, a x, y, z opisują względne położenie elektronu i jądra. W tym celu należy wykonać przekształcenia analogiczne do opisanych w równaniach (B.4)-(B.15) z Dodatku B.1.

Hamiltonian wyrażony w zmiennych (X_s, Y_s, Z_s, x, y, z) przybiera postać:

$$\hat{H} = \hat{T}_{X_s, Y_s, Z_s} + \hat{T}_{x, y, z} + \hat{V}, \quad (\text{B.24})$$

gdzie

$$\hat{T}_{X_s, Y_s, Z_s} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_s^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_s^2} \right),$$

$$\hat{T}_{x, y, z} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right),$$

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

przy czym $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Jak łatwo zauważyć, całkowity hamiltonian \hat{H} składa się z części \hat{T}_{X_s, Y_s, Z_s} zależnej tylko od współrzędnych (X_s, Y_s, Z_s) oraz części $\hat{T}_{x, y, z} + \hat{V}$ zależnej wyłącznie od (x, y, z) . Można zatem przyjąć, że funkcję własną \hat{H} spełniającą równanie:

$$\hat{H}\Phi = \mathcal{E}\Phi, \quad (\text{B.25})$$

można przedstawić w postaci iloczynu dwóch funkcji, z których jedna zależy tylko od współrzędnych X_s, Y_s, Z_s , a druga tylko od współrzędnych x, y, z :

$$\Phi = F(X_s, Y_s, Z_s)\Psi(x, y, z). \quad (\text{B.26})$$

Po podstawieniu iloczynowej postaci Φ do równania (B.25) można (postępując analogicznie jak w Dodatku B.1) uzyskać dwa niezależne równania:

$$\hat{T}_{X_s, Y_s, Z_s} F(X_s, Y_s, Z_s) = (\mathcal{E} - E)F(X_s, Y_s, Z_s), \quad (\text{B.27})$$

które opisuje ruch postępowy jonu wodoropodobnego, oraz

$$\left(\hat{T}_{x, y, z} + \hat{V}\right)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (\text{B.28})$$

które opisuje wewnętrzną dynamiką układu (ruch elektronu i jądra względem siebie).

Zatem, aby opisać ruch elektronu i jądra względem siebie należy rozwiązać równanie o postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z), \quad (\text{B.29})$$

gdzie $\mu^{-1} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_j}$ (gdzie m_e to masa elektronu, a M_j masa jądra) oznacza masę zredukowaną, a $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Oczywiście, ze względu na zależność operatora energii potencjalnej od r wygodniej jest zastosować do opisu względnego położenia elektronu i jądra współrzędne sferyczne (r, θ, φ) zamiast współrzędnych (x, y, z) .

Literatura

- [1] Włodzimierz Kołos, Joanna Sadlej. *Atom i cząsteczka*. WNT, Warszawa, 2007.
- [2] Roger Grinter. *The Quantum in Chemistry. An Experimentalist's View*. John Wiley, & Sons, Ltd., 2005.
- [3] Włodzimierz Kołos. *Chemia kwantowa*. PWN, Warszawa, 1978.
- [4] Maxima. Maxima, a computer algebra system. version 5.25.1, 2011. URL <http://maxima.sourceforge.net/>.
- [5] Lucjan Pielą. *Idee chemii kwantowej*. PWN, Warszawa, 2003.