

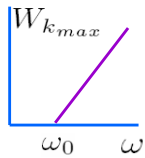
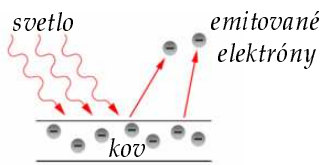


MIKROSVET A KVANTOVÁ FYZIKA

- *vlnovo-časticový dualizmus, princíp neurčitosti*
- *kvantovomechanický stav častice, vlnová funkcia*
- *stredné hodnoty, operátory a meranie fyzikálnych veličín*
- *Schrödingerova rovnica*
- *kvantovomechanická častica v elektromagnetickom poli*
- *jednoduché jednočasticové stacionárne sústavy*
- *atóm vodíka*
- *spin*
- *poruchy energetického spektra atómu vodíka*
- *mnohoelektrónové atómy*
- *atómové jadro, elementárne častice*
- *rádioaktivita a jadrové reakcie*
- *kvantová štatistika*
- *molekuly, chemická väzba*
- *molekulové spektrá*

Vlnovo-časticový dualizmus, princíp neurčitosti

fotoelektrický jav (fotoefekt) – emisia elektrónov pri dopade svetla na povrch kovu



$$W_{k_{max}} = \hbar(\omega - \omega_0)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Planckova konštanta

- fotoemisija nastáva pre frekvencie svetla **väčšie** než určitá **prahová** frekvencia ω_0
- **maximálna** kinetická energia emitovaných fotónov **rastie lineárne** s **frekvenciou** svetla
- intenzita svetla ((amplitúda)²) ovplyvňuje **počet** emitovaných elektrónov, **nie ich energiu!**

vysvetlenie: svetlo sa šíri v kvantách („časticách“ svetla) – fotónoch, energia fotónu je $\hbar\omega$

$$W_{k_{max}} = \hbar\omega - \hbar\omega_0$$

energia svetelného kvanta (fotónu)

výstupná práca – min. energia potrebná na vytrhnutie (uvoľnenie) elektrónu z povrchu kovu ($W_k = 0$)

energia fotónov je určená frekvenciou svetla - ak je menšia než výstupná práca z kovu, nestačí na uvoľnenie elektrónu z povrchu (bez ohľadu na intenzitu svetla)

intenzita svetla je daná počtom fotónov (dopadajúcich na jedn. plochu za jedn. času) - počet emitovaných elektrónov závisí od počtu dopadajúcich fotónov (nie od ich frekvencie)

brzdné žiarenie – vyžarovanie elektromagnetických (RTG) vln, tj. emisia fotónov, z povrchu látky bombardovaného rýchlymi elektrónmi (inverzný jav k fotoefektu)

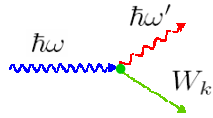
elektróny urýchlené elektrickým napätím U „brzdia“ na povrchu – vyžarujú fotóny, **frekvencia** fotónov $\sim W_k = eU$ (kinetická energia elektrónov)
intenzita žiarenia, tj. počet fotónov \sim **počtu** elektrónov (nie ich energii)

$$\omega_{max} \sim U$$

$$\hbar\omega_{max} = eU$$

$$1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$$

Comptonov jav – zmena frekvencie elektromagnetickej vlny pri rozptyle na elektrónoch



$$\hbar(\omega - \omega') = W_k \text{ - kinetická energia elektrónu}$$

fotón sa šíri rýchlosťou c – nemá pokojovú hmotnosť ($m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ je konečné pre $v = c$ len ak $m_0 = 0$)

$$W = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = pc = \hbar\omega \Rightarrow p = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar K = \frac{h}{\lambda}$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{K}$$

$$\hbar\omega = W = mc^2 \Rightarrow m = \frac{\hbar\omega}{c^2} = \frac{p}{c} \text{ hmotnosť fotónu (pri rýchlosti } c)$$

hybnosť fotónu

niektoré fyzikálne javy (napr. fotoefekt, Comptonov jav) sa dajú vysvetliť **len časticovou povahou svetla**, iné (interferencia a difrakcia) **len vlnovou povahou svetla** – oba prístupy sú **komplementárne**

de Broglieho vlny

dualistický charakter vlna-častica nie je vlastný len fotónu ale ľubovoľnej častici (telesu)!

$$p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{p}} - \text{de Broglieho vlnová dĺžka} \quad p = mv \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mv}, \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

každá častica s danou hybnosťou je de Broglieho vlna s odpovedajúcou vlnovou dĺžkou (... vlna čoho?)

$$\left. \begin{array}{l} \text{fázová rýchlosť vlny} \quad v_f = \frac{\omega}{K} = \frac{\lambda\omega}{2\pi} \\ \text{energia kvanta vlny} \quad W = mc^2 = \hbar\omega \end{array} \right\} v_f = mc^2 \frac{\lambda}{h} = \frac{mc^2}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}$$

ak $v < c \Rightarrow v_f > c$!

$$\boxed{v_f = \frac{c^2}{v}} \quad \text{rýchlosť častice}$$

realistickejšia predstava je, že de Broglieho vlna (odpovedajúca voľnej častici) nemá charakter (neko-
nečnej) monochromatickej vlny ale **vlnového balíka** - častica je **lokalizovaná** v priestore a čase, tj. nemá
„ostrú“ hodnotu ω a K) - šíri sa **grupovou** rýchlosťou

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} = \frac{\frac{d\omega}{dv}}{\frac{dK}{dv}} \left\{ \begin{array}{l} \omega = \frac{mc^2}{\hbar} = \frac{m_0c^2}{\hbar\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \frac{d\omega}{dv} = \frac{m_0v}{\hbar(1 - \frac{v^2}{c^2})^{\frac{3}{2}}} \\ K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{m_0v}{\hbar\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \frac{dK}{dv} = \frac{m_0}{\hbar\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \end{array} \right\} \quad \boxed{v_g = v = \frac{p}{m}}$$

de Broglieho vlna (vlnový balík) **sa pohybuje tou istou rýchlosťou ako** (klasická) **častica**
fázová rýchlosť nemá výraznejší fyzikálny zmysel - nepredstavuje šírenie hmoty (energie),
len šírenie fázy (pomyselného „matematického bodu“) vlny (jej veľkosť nie je teda obmedzená
postulátmi teórie relativity)

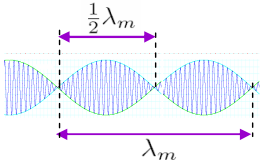
Animácia: Grupová rýchlosť

princíp neurčitosti

makroskopické teleso je **presne lokalizované** – má svoju polohu

vlnový balík – častica je „niekde v ňom“ – **neurčitosť** v lokalizácii = šírka vlnového balíka

záznej $\psi = \psi_1 + \psi_2 = A \cos(\omega t - Kx) + A \cos((\omega + \Delta\omega)t - (K + \Delta K)x) =$
 $= 2A \cos(\omega t - Kx) \cos(\frac{1}{2} \Delta\omega t - \frac{1}{2} \Delta K x)$



vlnová dĺžka
modulácie

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{K_m} = \frac{2\pi}{\frac{\Delta K}{2}} \Rightarrow \frac{\lambda_m}{2} = \frac{2\pi}{\Delta K} = \Delta x$$

šírka vlnového balíka

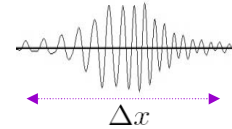
$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \Delta K = \frac{2\pi}{\Delta \lambda}$$

rozptyl vlnových
dĺžok v balíku

$$p = \hbar K \Rightarrow \Delta p = \hbar \Delta K$$

$$\Delta x \Delta K = 2\pi$$

$$\Delta x \Delta p = 2\pi \hbar = h$$



reálna neurčitosť $\Delta x \Delta p \geq h$

minimálna neurčitosť

nemôžeme súčasne zmerať polohu aj hybnosť častice s ľubovoľnou presnosťou!

ak chceme zmerať polohu telesa, musíme sa ho „dotknúť“ fotónom (musíme ho vidieť), jeho polohu určíme s presnosťou $\Delta x \cong \lambda$ (vlnová dĺžka svetla) - hybnosť fotónu $\frac{h}{\lambda}$ vnesie pri zrážke s telesom neurčitosť $\Delta p = \frac{h}{\lambda}$ do hybnosti telesa

čím **presnejšie** chceme určiť **polohu** telesa, tým **menšiu vlnovú dĺžku** svetla musíme použiť – tým **väčšia** bude **neurčitosť hybnosti** telesa !!!

neurčitosť nesúvisí s nedokonalosťou experimentu, je **principiálna!**

izolovaný vlnový balík je superpozíciou vln so spojite sa meniacou λ v intervale $\Delta\lambda$ (dve vlny s rozdielom vlnových dĺžok $\Delta\lambda$ vytvárajú reťazec vlnových balíkov), šírka izolovaného vlnového balíka je $\Delta x \cong \frac{1}{\Delta K} = \frac{\Delta\lambda}{2\pi}$ (namiesto $\Delta x \cong \Delta\lambda$ pre balík v reťazci)

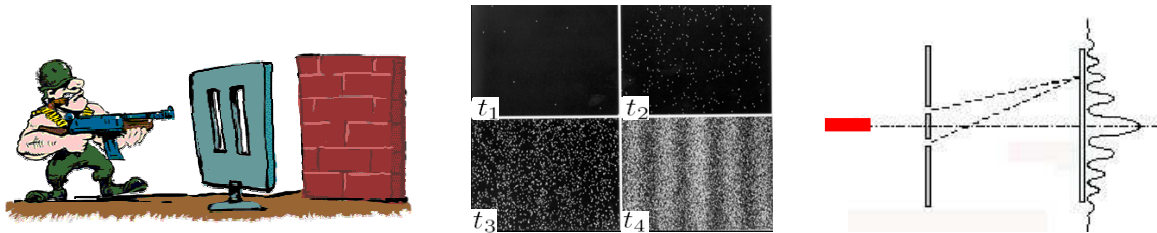
$$\Delta p = \hbar\Delta K \rightarrow \boxed{\Delta x \Delta p \geq \hbar} \text{ — Heisenbergov princíp neurčitosti}$$

neurčitosť v zmeraní frekvencie vlny $\Delta\omega \sim \frac{1}{\Delta t}$ ← doba merania

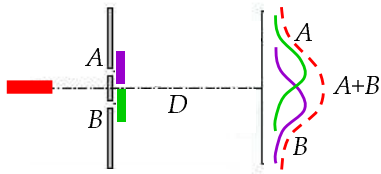
odpovedajúca neurčitosť v určení energie $\Delta W = \hbar\Delta\omega \Rightarrow \boxed{\Delta W \Delta t \geq \hbar}$

ΔW je neurčitosť v zákone zachovania energie počas doby merania Δt - fundamentálny význam – pri veľmi krátkych dejoch sa energia nemusí zachovávať!

dvojštrbinová interferencia častíc (elektrónov)



štrbinami prechádzajú jednotlivé elektróny, po čase vzniká na detektore interferenčný obrazec



predpoklad: každý elektrón preletí *bud'* otvorom A *alebo* B
pokus: zakryjeme najprv len otvor A, potom len otvor B, detektor zaznamená hustotu dopadov v oboch prípadoch
predpokladaný výsledok: hustota dopadov pri odokrytých oboch otvoroch je súčtom výsledkov A a B (veď prilietajú *jednotlivo* jedným alebo druhým otvorom)
skutočný výsledok: *interferenčný obrazec!*

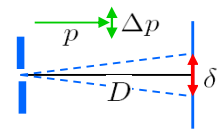
v danom okamihu prechádza sústavou dvoch štrbín vždy *len jeden* elektrón – *s čím interferuje?* – sám so sebou? – rozdelí sa na dve časti, z ktorých každá prechádza jednou štrbinou? – *kadiaľ vlastne prelietajú elektróny?*

pokus: *lokalizujeme* elektróny prelietajúce otvormi – vložíme do okolia otvorov častice, ktoré „zasvietia“ pri „stretnutí“ s prelietajúcim elektrónom – pri každom prelete budeme *vedieť*, ktorým otvorom elektrón preletel! stačí nám *neurčitosť polohy* $\Delta x < \frac{d}{2}$ (d – vzdialenosť otvorov)

výsledok: *poznáme dráhu* každého elektrónu, detektor zaznamená A+B – *žiadna interferencia!!!*

vysvetlenie: „svietiacia“ častica pri interakcii zmení pôvodnú hybnosť elektrónu $p = \frac{h}{\lambda}$ o Δp (veľkosť aj smer), t.j. spôsobí *neurčitosť polohy dopadu* elektrónu na detektor $\delta = \frac{\Delta p}{p} D$

$$\left. \begin{array}{l} p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \delta = \frac{\Delta p \lambda D}{h} \\ \Delta p \Delta x \geq \hbar \\ \Delta x < \frac{d}{2} \end{array} \right\} \Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} > \frac{2\hbar}{d} \left. \begin{array}{l} \delta > \frac{\lambda D}{\pi d} \cong \frac{\lambda D}{2d} \\ \text{vzdialenosť interfer. maxima} \\ \text{od minima} \end{array} \right\}$$



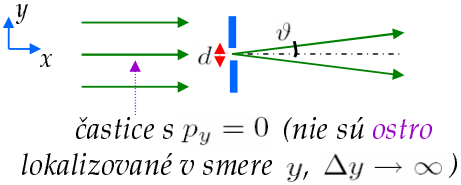
interferencia je nepozorovateľná!

ak **lokalizujeme** elektrón v jednom z otvorov, **zrušíme** interferenciu – **princiálny** záver!
(vyplýva to z princípu neurčitosti, nejde o nedokonalosť experimentu)

interferencia je vlastnosťou **vln**, **lokalizovaný** elektrón je **častica**
teleso (elektrón) **nemôže súčasne vykazovať vlnové aj časticové vlastnosti!**

interferujú aj **makroskopické** telesá ako vlny? **áno**, avšak vzdialenosť interferenčných maxim a miním $\frac{D}{2d}\lambda = \frac{D}{2d}\frac{h}{p} = \frac{D}{2d}\frac{h}{mv}$ je nemerateľne malá – **interferencia je nepozorovateľná**

difrakcia (ohyb) častíc na štrbine



v štrbine lokalizujeme častice v smere y : $\Delta y = d$, „získajú“ preto **nenulovú** neurčitosť hybnosti v tomto smere – **ohnú sa**

$$\Delta p_y \cong p_x \Delta \vartheta$$

poloha 1. difrakčného minima $d \frac{\sin \vartheta}{\Delta \vartheta} = \lambda$ $\Delta \vartheta = \frac{\lambda}{d} = \frac{\Delta p_y}{p_x}$ $\Delta y \Delta p_y = p_x \lambda = h$

zmenšením d „spresňujeme“ y -ovú polohu častice ale zväčšujeme nepresnosť jej hybnosti v tomto smere (ak uvažíme aj vyššie difrakčné minimá, neurčitosť p_y ešte **vzrastie** – rovnosť prejde na **nerovnosť**)

z klasickej teórie vln (pozri Vlnový balík, disperzia) vieme, že $\Delta x \Delta K \approx \Delta \omega \Delta t \geq 2\pi$ pre vlnový balík, v kvantovej mechanike $\Delta K \rightarrow \Delta p = \frac{\Delta K}{\hbar}$

akou vlnou je teda častica (teleso) pri interferencii?

$|\psi|^2 = \mathcal{P}$ - hustota pravdepodobnosti výskytu častice (telesá) v mieste \vec{r} a čase t

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P} dV = 1 \quad (\text{častica „určite niekde je“}) \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1 \quad \begin{array}{l} \text{normovaná} \\ \text{vlnová funkcia} \end{array}$$

vlnová funkcia ψ predstavuje amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice v danom mieste a čase

častica na úsečke dĺžky L (pokračovanie)

tvar vlnovej funkcie v základnom stave $n = 1$ (najnižší vlastný mód stojatej vlny) v danom čase, napr. $t = 0$

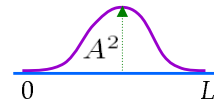
$$\psi(x, t = 0) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad \psi(x, t = 0) = 0, \quad x < 0$$

$|\psi(\vec{r}, t)|^2 dV$ - pravdepodobnosť nájdenia častice v objeme dV okolo bodu \vec{r} v čase t

podmienka normovateľnosti $\int_0^L |\psi(x, t = 0)|^2 dx = 1$

$$A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \frac{A^2}{2} \left\{ \int_0^L dx - \int_0^L \cos \frac{2\pi x}{L} dx \right\} = \frac{A^2 L}{2} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\alpha)$$



predpokladajme harmonickú časovú závislosť vlnovej funkcie na základnej harmonickej frekvencii $\omega_1 = \frac{W_1}{\hbar} = \frac{\pi \hbar}{4mL^2}$

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L} \cos \omega_1 t$$

v istých okamihoch $t_k = (2k + 1) \frac{\pi}{2\omega_1}$, $k = 0, 1, \dots$ však $\cos \omega_1 t_k = 0 \Rightarrow \psi(x, t_k) = 0$,

tj. častica tam nie je!!!

\Rightarrow neexistuje reálna funkcia (času), ktorá by spĺňala fyzikálne požiadavky (častica tam vždy niekde musí byť) - časová závislosť musí odpovedať komplexnej funkcii, napr. $e^{i\omega t}$

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L} e^{i\omega_1 t} \\ \left(\int_0^L \psi^*(x) \psi(x) dx = 1 \right)$$

vlnová funkcia *nie je* to priamo *pozorovateľná* (experimentálne merateľná) veličina - „neva-
dí“, že *je komplexná*

vlnová funkcia je *principiálne komplexná*, naproti tomu pri klasických vlnách je komplexná repre-
zentácia len matematickou pomôckou, reálny fyzikálny význam má len reálna časť vlny

hustota pravdepodobnosti $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ - *reálna veličina*
- *v stacionárnom stave nezávisí od času*

$$ss^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$$

kvantovomechanický stav častice, popísanej vlnovou funkciou, *v danom čase* je definovaný prie-
storovým rozdelením hustoty pravdepodobnosti výskytu častice a jej hybnosťou, resp. energiou v
tomto čase (stav častice v *klasickej* fyzike je určený jej polohou a hybnosťou) – *vývoj* tohto stavu *v*
čase je určený *časovou závislosťou vlnovej funkcie*

ak danému stavu častice prislúcha „ostrá“ (tj. jediná) hodnota energie, ide o *stacionárny* - *v čase sa*
nemeniaci stav (trvajúci „nekonečne“ dlho - podľa princípu neurčitosti „ostrej“ hodnote energie
prislúcha „nekonečná“ neurčitosť času)

ak ide o *volnú* časticu ($W = W_k$, $W_p = 0$), „ostrá“ hodnota *energie* (kinetickej) znamená „ostrú“
hodnotu *hybnosti*, a teda „nekonečnú“ neurčitosť *v* určení jej *polohy* (princíp neurčitosti)

„ostrej“ hodnote *energie* častice prislúcha „ostrá“ hodnota *frekvencie* pravdepodobnostnej vlny (vl-
novej funkcie) - ide o *monochromatickú* vlnu (takáto vlna vždy začína a končí „v nekonečne“) – čas-
tica teda *nie je lokalizovaná* (môže byť *všade*)

princíp superpozície – lineárne kombinácie (stavových) vlnových funkcií, popisujúcich dostupné stavy, tiež popisujú dostupné stavy

nový dostupný stav $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$

dostupné stavy
ľubovoľné komplexné koeficienty, spĺňajúce normovacia podmienku

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_m (c_m \psi_m(x))^* \sum_n (c_n \psi_n(x)) dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = 1$$

pri častici na úsečke stacionárne stavy sú (odpovedajúce vlastným módom)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, \dots$$

pre funkcie typu $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$ platí $\int_0^L \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ 1, & n = m \end{cases}$

oblasť nenulovosti vlnovej funkcie

podmienka ortonormovanosti

Kroneckerov „delta“-symbol

odtiaľ $\sum_n c_m^* c_n = 1$ pre $n = m$, teda $\sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2 = 1$

pri voľnej častici (s ostrou hodnotou energie aj hybnosti) stacionárne stavy tvoria spojité spektrum $\psi_K = C e^{iKx}$, $K = \frac{p}{\hbar}$ z intervalu $(-\infty, \infty)$

novým dostupným stavom je i „spojitá“ superpozícia $\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(K) e^{iKx} dK$

ľubovoľný stav, ktorý má nenulové aspoň 2 koeficienty c_n (superpozícia týchto 2 stavov, napr. stacionárnych stavov s ostrou hodnotou energie), má neurčitú energiu

ak je vlnová funkcia $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$ normovaná, $\sum_n |c_n|^2 = 1$, potom vlnové funkcie ψ_n tvoria úplný systém (bázu) – ľubovoľnú vlnovú funkciu, popisujúcu možný stav, možno vyjadriť ako lineárnu kombináciu báзовých vlnových funkcií

podobne ľubovoľný vektor v 3-rozmernom priestore možno vyjadriť ako lineárnu kombináciu 3 jednotkových báзовých vektorov $\vec{a} = a_x \vec{i} + a_y \vec{j} + a_z \vec{k}$, pričom báзовé vektory $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ tvoria ortogonálny (pravouhlý) systém $\vec{x}_i \cdot \vec{x}_j = \delta_{ij}$, $\vec{x}_i = \vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$

výber vektorovej bázy (tj. výber súradnicovej sústavy) je vecou praktickej voľby (napr. pri štúdiu priamočiareho pohybu telesa je „rozumnejšie“ zvoliť bázu, kde jeden z vektorov bázy má smer pohybu), prechodom z jednej bázy na inú ($\vec{i}, \vec{j}, \vec{k} \rightarrow \vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$) sa veľkosti vektorov nemenia

$$a_x \vec{i} + a_y \vec{j} + a_z \vec{k} \rightarrow a'_x \vec{i}' + a'_y \vec{j}' + a'_z \vec{k}' \quad a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = \sum_n a_n^2 = \sum_n a_n'^2, \quad n = x, y, z$$

rovnako výber bázy vlnových funkcií je otázkou fyzikálne rozumnej voľby (napr. pri častici na úsečke je prirodzenou báзой systém stacionárnych stavových funkcií – vlastných módoव stojatých vln)

vlnová funkcia a meranie

výsledkom experimentu je vždy len jedna z dostupných hodnôt ψ_n . merateľná s pravdepodobnosťou $P_n = |c_n|^2$, tj. po meraní je systém v stave ψ_n . pred meraním bol jeho stav superpozíciou všetkých dostupných stavov

v klasickej fyzike vieme vypočítať časový vývoj stavu častice (trajektóriu), ak poznáme jej pohybovú rovnicu a počiatočné podmienky – vieme teda presne vyrátať polohu a hybnosť častice v danom čase, ak ich poznáme v inom čase

v kvantovej mechanike sa „musíme uspokojiť“ s možnosťou vyrátania pravdepodobnosti „nájdienia“ častice v danom čase v danom stave, ak poznáme jej stav v inom čase

štatistický charakter pohybu klasického súboru mnohých častíc je daný našou neschopnosťou počítať v reálnom čase „príliš veľa“ závislých pohybových rovníc, naproti tomu štatistický charakter kvantovej mechaniky je principiálny

kvantovomechanická interpretácia viacštrbinovej interferencie

častice látky (napr. elektróny) alebo svetla (fotóny) prechádzajú (jednotlivo a v celistvosti) vždy len jednou zo štrbín

pokiaľ nejakým experimentom neurčíme, ktorou zo štrbín častica prešla, musíme pripustiť istú pravdepodobnosť prechodu pre každú zo štrbín – tieto pravdepodobnosti matematicky vyjadrujeme prostredníctvom vlnových funkcií – každej možnosti (štrbine) priradíme vlnovú funkciu ako amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice (v danom čase a mieste, tj. v danej štrbine), ktorá sa šíri ako vlna – jednotlivé pravdepodobnostné vlny (vyjadrujúce jednotlivé možnosti) navzájom interferujú – výsledný interferenčný obrazec (na registračnej ploche, tzn. v danej štrbine) určuje pravdepodobnosť dopadu častice na dané miesto – dopad každej jednotlivej častice (mikrostav) je náhodný, „riadi sa“ však výsledným (interferenčným) rozdelením pravdepodobnosti – pri mnohonásobnom dopade častíc je početnosť častíc dopadnutých na dané miesto (tj. intenzita dopadajúceho toku častíc) zhodná s interferenčným obrazcom pravdepodobnostných vln – hoci sú teda pravdepodobnostné vlny len matematickou abstrakciou (nie sú „reálne“), poskytujú pravdivý popis správania reálnych objektov

ak chceme určiť, ktorou zo štrbín častica prešla, musíme sa tejto častice „dotknúť“ (svetlom, inou časticou) – musíme ju nechať interagovať s naším detektorom pri danej štrbine – táto interakcia však principiálne ovplyvní (Heisenbergov princíp neurčitosti) pohyb častice natoľko, že rozptýli v polohe dopadu prevýši vzdialenosť interferenčných maxím – interferencia bude nepozorovateľná („rozmazaná“)

kvantovomechanická interpretácia Fermatovho princípu

svetlo sa šíri z miesta A do miesta B po opticky najkratšej dráhe – tej, ktorú prejde za najkratší čas fotóny (to isté platí pre voľné častice látky) sa šíria z miesta A do B po ľubovoľnej dráhe – existuje nenulová amplitúda pravdepodobnosti „pohybu“ fotónu po ľubovoľnej dráhe medzi A a B (pravdepodobnostná vlna) – výsledná intenzita svetla (prichádzajúceho z A) v B odpovedá superpozícii (interferencii) pravdepodobnostných vln po všetkých dráhach – najväčší (konštruktívny) príspevok k interferencii však dávajú dráhy blízke opticky najkratšej dráhe, príspevky dlhších dráh interferujú deštruktívne

kvantovomechanická interpretácia šírenia svetla v látkovom prostredí

svetlo sa šíri v rôznom prostredí rôznymi rýchlosťami, fotóny sa však šíria rýchlosťou c !!! šírenie svetla látkou je opakujúcim sa procesom absorpcie a emisie fotónov časticami látky (atómami, molekulami) - fotón (šíriaci sa rýchlosťou c) je absorbovaný časticou látky a následne (s istým časovým oneskorením) je touto časticou emitovaný „iný“ fotón (opäť rýchlosťou c) – stredná rýchlosť „šírenia sa“ fotónu (so zarátaním „zdržania sa“ na časticách látky) odpovedá grupovej rýchlosti šírenia svetla v danom prostredí, tj. rýchlosti šírenia sa hustoty pravdepodobnosti výskytu fotónu (rozmer vlnového balíka ako rozloženia amplitúdy pravdepodobnosti výskytu fotónu je oveľa väčšia než vzdialenosť medzi časticami v látke) – pravdepodobnostná vlna nie je materiálnou vlnou (je len matematickou „pomôckou“), „kdesi vnútri“ pravdepodobnostnej vlny (vlnového balíka šíriaceho sa rýchlosťou svetla v danom prostredí) sa šíri „reálny“ fotón rýchlosťou c

odraz svetla od povrchu látky je sledom absorpcie dopadajúcich fotónov a emisie nových fotónov časticami látky, deje sa nielen na povrchu – „odrazené“ svetlo odpovedá superpozícii (interferencii) všetkých pravdepodobnostných vln (prislúchajúcich emitovaným fotónom) vystupujúcich z povrchu látky

Stredné hodnoty, operátory a meranie fyzikálnych veličín

pravdepodobnosť výskytu častice v intervale dx okolo bodu x $\mathcal{P}(x)dx = |\psi|^2 dx$

stredná poloha $\langle x \rangle$ častice
$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x |\psi|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \mathcal{P}(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x) dx} = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi|^2 dx$$

ľubovoľná funkcia $G(x)$, jej stredná hodnota
(G môže byť $G(x, t)$, napr. $W_p(x, t)$)

$$\langle G(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* G(x) \psi dx$$

! pre W , p však neexistujú $W(x, t)$, $p(x, t)$, lebo $\Delta p \Delta x \geq \hbar$, $\Delta W \Delta t \geq \hbar$!

stav klasickej častice (sústavy) je úplne zadaný jej polohou a hybnosťou, v kvantovej mechanike je stav úplne zadaný stavovou vlnovou funkciou, obsahujúcou úplnú informáciu o polohe i hybnosti kvantovomechanickým analógom klasickej trajektórie častice je (časovo závislá) stredná poloha častice („stred“ vlnového balíka)
$$\langle \vec{r}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) dV$$

v stave $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} c_{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$, ktorý je superpozíciou (sčítaním cez všetky dostupné hodnoty \vec{p}) rovinných vln $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = C e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} / \hbar$ a spĺňa podmienku normovanosti $\sum_{\vec{p}} |c_{\vec{p}}|^2 = 1$, nameriame jednotlivé hodnoty hybnosti s pravdepodobnosťami $\mathcal{P}_{\vec{p}} = |c_{\vec{p}}|^2$, a stredná hodnota hybnosti je daná vzťahom

$$\langle \vec{p} \rangle = \sum_{\vec{p}} \mathcal{P}_{\vec{p}} \vec{p} = \sum_{\vec{p}} |c_{\vec{p}}|^2 \vec{p}$$

dá sa ukázať (pozri napr. J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý: Úvod do kvantovej mechaniky, kap. 2.9), že tento vzťah je identický so vzťahom

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi(\vec{r}) dV$$

nabla operátor

$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$, $\frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ - operátor $\frac{\hbar}{i} \nabla$ „vylúpne“ z každej de Broglieho vlny príslušnú hybnosť

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = p_x \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x \text{ - operátor } x\text{-ovej zložky hybnosti}$$

atď. atď.

formálne zosúladenie výrazov pre **stredné hodnoty súradníc a hybností** vedie k výrazom typu

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{a} \psi(\vec{r}) dV$$

kde \hat{a} je **operátor príslušný k veličine** a ($\vec{r}, x, y, z, \vec{p}, p_x, p_y, p_z$), tj. istý súbor (predpis) úkonov, ktorý pri aplikovaní na vlnovú funkciu z nej „vylúpne“ hodnotu príslušnej veličiny

operátor polohy

$$\hat{r} = \vec{r}$$

$\hat{x} = x$, atď. y, z

operátor hybnosti

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, atď. \hat{p}_y, \hat{p}_z

stredné hodnoty

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{r} \psi(\vec{r}) dV$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{x} \psi(\vec{r}) dV$$

atď.

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{p} \psi(\vec{r}) dV$$

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{p}_x \psi(\vec{r}) dV$$

každej **pozorovateľnej** veličine G charakterizujúcej systém možno priradiť **kvantovomechanický operátor** \hat{G} tým, že sa G vyjadrí pomocou r a p a potom $p \rightarrow \hat{p}$

stredná hodnota veličiny

$$\langle G \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{G} \psi(\vec{r}) dV$$

ak veličina G závisí napr. od x^n , resp. $(p_x)^n$, jej operátor bude obsahovať $(\hat{x})^n = x^n$, resp.

$$(\hat{p}_x)^n = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)^n = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n}$$

pozor na poradie!

$$\hat{x}\hat{p}_x f(x) = -i\hbar x \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x \hat{x} f(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x f(x)) = -i\hbar f(x) - i\hbar x \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

súčin operátorov
nie je komutatívny!

operátory energie

$$\hat{W}_k = \frac{(\hat{p})^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \quad \hat{W}_p = W_p(\vec{r})$$

$$\hat{H} = \hat{W}_k + \hat{W}_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W_p(\vec{r})$$

Hamiltonov (kvantový)
operátor - hamiltonián

operátory momentu hybnosti

$$(\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p})$$

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

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

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

$$(\hat{L})^2 = (\hat{L}_x)^2 + (\hat{L}_y)^2 + (\hat{L}_z)^2$$

ak pre danú funkciu $\psi(x)$ platí $\hat{G}\psi(x) = G\psi(x)$, kde G je číslo, funkcia $\psi(x)$ je *vlastnou funkciou* operátora \hat{G} a G je jeho *vlastnou hodnotou*

operátor môže mať viacero vlastných funkcií a vlastných hodnôt, *súbor* vlastných hodnôt operátora – *spektrum* – môže byť *diskrétne* i *spojité* - vlastné funkcie predstavujú *súbor možných stavov* systému

diskrétne spektrum vlastných hodnôt operátora \hat{G} predstavuje **možné experimentálne merateľné** hodnoty G_n veličiny G , ku ktorej operátor prislúcha, $\hat{G}\psi_n = G_n\psi_n$

vlastná hodnota operátora, ktorej prislúcha **viacero** vlastných funkcií, sa nazýva (viacnásobne) **degenerovaná**

lineárne hermitovské operátory

ak pre ľubovoľnú funkciu $\psi(x)$ platí $\{\int \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)dx\}^* = \int \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)dx$, potom operátor \hat{A} je **lineárnym hermitovským operátorom**

dve **navzájom komplexne združené** čísla sú si rovné len ak sú **reálne** – **všetky stredné hodnoty lineárnych hermitovských operátorov sú reálne čísla** (to je požiadavka „rozumnej“ teórie)

pre hermitovské operátory platí $\int \psi_1^*\hat{A}\psi_2dx = \int (\hat{A}\psi_1)^*\psi_2dx$

operátor \hat{A}^+ je **hermitovsky združený** k operátoru \hat{A} ak $\int (\hat{A}^+\psi_1)^*\psi_2dx = \int \psi_1^*\hat{A}\psi_2dx$

$$\text{tj. } (\hat{A}^+)^+ = \hat{A}, (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$$

vlastné hodnoty hermitovského operátora (príslušné k **normovateľným** vlastným funkciám) sú **reálne** čísla

vlastné funkcie príslušné k **rôznym** vlastným hodnotám hermitovského operátora sú navzájom **ortonormované** (ortonormované, $\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = \delta_{mn}$)

(hermitovským) operátorom dôležitých fyzikálnych veličín prislúchajú **úplné** systémy vlastných funkcií, tj. **každú z týchto veličín možno vyjadriť do radu vlastných funkcií príslušného operátora**

$$A(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

stredná hodnota veličiny G vo vlastnom stave $\psi_n(\vec{r})$ je rovná vlastnej hodnote príslušnej tomuto stavu

$$\langle G \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) \hat{G} \psi_n(\vec{r}) dV = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) G_n \psi_n(\vec{r}) dV = G_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) dV = G_n \cdot 1 \text{ (ortonormovanosť vl. f.)}$$

výsledkom merania veličiny G , ktorej prislúcha operátor \hat{G} , môže byť len jedna z vlastných hodnôt tohto operátora

ak sa systém nachádza v stave $\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r})$ (superpozícia vlastných stavov tvoriacich úplný ortonormovaný systém $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) dV = \delta_{mn}$, tj. platí $\int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) dV = \sum_n |c_n|^2 = 1$), potom

stredná hodnota veličiny G v stave $\psi(\vec{r})$ je $\langle G \rangle = \sum_n |c_n|^2 G_n$

pravdepodobnosť namerania vlastnej hodnoty G_n v tomto stave je $\mathcal{P}_n = |c_n|^2$

ak sa systém pred meraním nachádza v stave, ktorý je superpozíciou vlastných stavov, bezprostredne po meraní (ktorého výsledkom je jedna z vlastných hodnôt meranej veličiny, príslušná jednému z vlastných stavov), sa systém nachádza v konkrétnom vlastnom stave – meranie teda „ovplyvňuje“ systém (viď dvojštrbinová interferencia)

ľubovoľné meracie zariadenie na meranie danej veličiny a (matematický) operátor príslušný tejto veličine pôsobia na danú veličinu rovnako: „vylúpnu“ zo spektra jej možných hodnôt konkrétnu hodnotu, ktorá je vlastnou hodnotou operátora tejto veličiny (tj. ovplyvnia systém tak, že ho zo superpozície možných vlastných stavov „preklopia“ do konkrétneho vlastného stavu)

neurčitosť východiskového stavu kvantovomechanického objektu je principiálna, a „zbaviť sa“ jej môžeme len za cenu ovplyvnenia tohto stavu

komutujúce a nekomutujúce operátory

$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]$ - komutátor operátorov \hat{A}, \hat{B}

ak $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, operátory \hat{A}, \hat{B} navzájom komutujú

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0, \hat{x}_i = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \hat{p}_i = \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

komutujúce operátory, ktorých vlastné hodnoty jednoznačne určujú stav systému (napr. $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ pre voľnú časticu), nazývame úplným systémom komutujúcich operátorov

ak operátory \hat{A}, \hat{B} komutujú a ich spektrá sú nedegenerované, potom majú spoločné všetky vlastné funkcie

pre klasickú časticu pohybujúcu sa vo vonkajšom poli popísanom potenciálnou energiou $W_p(\vec{r})$ platí Newtonova pohybová rovnica $\frac{d}{dt}\vec{p} = -\nabla W_p(\vec{r}), \frac{d}{dt}\vec{r} = \frac{\vec{p}}{m}$

pre kvantovomechanickú časticu vo vonkajšom poli platia tieto rovnice pre stredné hodnoty odpovedajúcich veličín

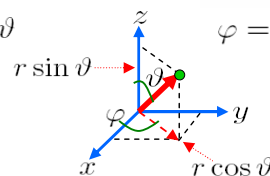
$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = -\langle\nabla W_p(\vec{r})\rangle, \frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle = \frac{\langle\vec{p}\rangle}{m} \quad \text{Ehrenfestove vety}$$

(pozri napr. J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý: Úvod do kvantovej mechaniky, kap. 3.3 a 3.4)

operátory momentu hybnosti v sférických súradniciach

moment hybnosti charakterizuje priestorový rotačný pohyb vzhľadom na určitý stred otáčania, pri štúdiu rotačných pohybov je preto často výhodné namiesto kartézskych (pravouhlých) súradníc používať **sférické** s počiatkom zhodným so stredom otáčania

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi \sin \vartheta & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \varphi \sin \vartheta & \vartheta &= \arccos \frac{z}{r} \\ z &= r \cos \vartheta & \varphi &= \arctg \frac{y}{x} \end{aligned}$$



operátory momentu hybnosti majú v sférických súradniciach tvar

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cotg \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) & \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \hat{L}_y &= i\hbar(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cotg \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) & \hat{L}^2 &= -\hbar^2 [\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}] \end{aligned}$$

komutačné vzťahy pre operátory momentu hybnosti sú

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

nekomutujúce
komutujúce

navzájom komutujúce operátory (napr. \hat{L}^2 a \hat{L}_z) majú **spoločný** systém vlastných funkcií

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) &= L^2 Y(\vartheta, \varphi) & \text{vlastné funkcie operátorov} \\ \hat{L}_z Y(\vartheta, \varphi) &= L_z Y(\vartheta, \varphi) & \text{vlastné hodnoty operátorov} \end{aligned}$$

hľadáme vlastné funkcie v tvare **separovateľných** funkcií $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ - dosadením výrazov pre operátory a úpravách (predelením 1. rovnice výrazom $\hbar^2 \Theta \Phi$) dostávame

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) \Theta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} = 0 \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = i \frac{L_z}{\hbar} \Phi \Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -(\frac{L_z}{\hbar})^2 \Phi$$

druhá rovnica $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = i \frac{L_z}{\hbar} \Phi$ má riešenie $\Phi = C e^{im_l \varphi}$, kde $m_l = \frac{L_z}{\hbar}$ } $\Rightarrow m_l$ musí byť celé číslo

podmienka jednoznačnosti funkcie pri otočení o 2π je $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$

vlastné hodnoty operátora \hat{L}_z : $L_z = m_l \hbar$, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

prvá rovnica (po dosadení z druhej) $[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} + \frac{L^2}{\hbar^2}] \Theta = 0$
 riešenie tejto rovnice je zložitejšie a vedie na Legendrovo polynómy (pozri napr. J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý: Úvod do kvantovej mechaniky, kap. 4.9)

$$\Theta(\vartheta) = C_{lm_l} P_l^{|m_l|}(\cos \vartheta), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

vlastné hodnoty operátora \hat{L}^2 : $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, \dots$ koefficienty určené normovacou podmienkou

vlastné funkcie (spoločné obom operátorom), odpovedajúce kvantovým (celým) číslam l, m_l , sú

$$Y_{lm_l} = C_{lm_l} P_l^{|m_l|}(\cos \vartheta) e^{im_l \varphi}$$

kvantovanie vlastných hodnôt oboch operátorov znamená, že pri meraní veličín L^2 a L_z môžeme získať len určité kvantované hodnoty

vlastné hodnoty L_z sa často (nie celkom presne) označujú ako priemetky vektora L do smeru osi z (pojem „smer“ v kvantovej mechanike nemá jasný zmysel)

vhodnou voľbou súradníc možno ľubovoľný smer označiť ako z - hodnoty L_z sú teda „priemetmi“ vektora L do ľubovoľného význačného (nami zvoleného) smeru

Schrödingerova rovnica

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

Schrödingerova rovnica
(SCHR)

SCHR je *postulovaná* ako *základný zákon kvantovej mechaniky*, je to *pohybová rovnica* pre *kvantovomechanickú* časticu – ak poznáme stav častice (jej vlnovú funkciu) v nejakom čase, vieme ho vypočítať v ľubovoľnom neskoršom čase
Newtonova pohybová rovnica je jej špeciálnym (limitným) prípadom pre *klasickú* časticu (teleso)

vlnová funkcia *voľnej* častice s energiou W a hybnosťou p (rovinná vlna) pohybujúcej sa v smere x

$$\psi(x, t) = A \exp\{-i\omega(t - \frac{x}{v})\} = A \exp\{-i(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda})\} = A \exp\{-\frac{i}{\hbar}(Wt - px)\}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\frac{W}{\hbar}\psi \Rightarrow W\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \Rightarrow p^2\psi = -\hbar^2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

pre *priestorovo obmedzenú* časticu (pohybujúcu sa *v potenciáli*) $W = \frac{p^2}{2m} + W_p$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W_p \quad / \cdot \psi \longrightarrow \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - W_p \psi \quad \text{jednorozmerná SCHR}$$

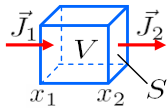
pre *voľnú* časticu možno SCHR „odvodiť“, pre *všeobecný* prípad je *postulovaná*

(postulovanie operátorov \hat{p} a \hat{W} je ekvivalentné postulovaniu SCHR)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + W_p \psi \quad / \cdot \psi^* \quad \text{odčítaním} \quad -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + W_p \psi^* \quad / \cdot \psi$$

$$i\hbar \underbrace{\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right)}_{\frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}\right)}_{\frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right)} \quad / \cdot \frac{-i}{\hbar}, \int_{x_1}^{x_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} \psi^* \psi dx = \frac{i\hbar}{2m} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial x} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}) dx = \frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}]_{x_1}^{x_2}$$



výtok pravdepodobnosti

$$\mathcal{S} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x})$$

$$-\mathcal{S} = -(J_2 - J_1)$$

toky pravdepodobnosti
(výskytu častice)

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} |\psi|^2 dx = -(J_2 - J_1) = -\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial x} J dx \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = -\frac{\partial}{\partial x} \vec{J}$$

↓(3D)

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi|^2 dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_S \int_{x_1}^{x_2} |\psi|^2 dx dS = (\int_S \vec{J} \cdot d\vec{S})_{x_1} - (\int_S \vec{J} \cdot d\vec{S})_{x_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi|^2 dV = -\oint \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\int_V \text{div} \vec{J} dV \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = -\text{div} \vec{J}$$

zákon zachovania pravdepodobnosti výskytu častice

pre voľnú časticu $\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} A \exp\{-\frac{i}{\hbar}(Wt - px)\} = \frac{ip}{\hbar} \psi$, $\frac{\partial \psi^*}{\partial x} = -\frac{ip}{\hbar} \psi^*$

$$\mathcal{S} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{2ip}{\hbar} \psi^* \psi = \frac{p}{m} \psi^* \psi = v |\psi|^2$$

ak častica nie je voľná, $v(x_1) \neq v(x_2)$,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} |\psi|^2 dx = |\psi|^2|_{x_1} v(x_1) - |\psi|^2|_{x_2} v(x_2)$$

hustota častíc

v limite klasickej fyziky $|\psi|^2 \rightarrow n$, $\int_{-\infty}^{\infty} n dV = 1$, $\vec{J} = n\vec{v}$, $\frac{\partial}{\partial t} n = -\text{div}(n\vec{v})$

prúdová nábojová hustota

ak má častica náboj ($/ \cdot q$)

$$nq\vec{v} \equiv \vec{j}, \quad nq \equiv \rho, \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho = -\text{div} \vec{j}$$

ak $W_p \neq W_p(t)$

$$\psi(x, t) = A \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(Wt - px)\right\} = A \exp\left\{-\frac{iWt}{\hbar}\right\} \exp\left\{\frac{ipx}{\hbar}\right\} = \psi(x) \exp\left\{-\frac{iWt}{\hbar}\right\}$$

dosadením do SCHR

$$-W\psi(x) \exp\left\{-\frac{iWt}{\hbar}\right\} = \frac{\hbar^2}{2m} \exp\left\{-\frac{iWt}{\hbar}\right\} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \cancel{W_p} \psi(x) \exp\left\{-\frac{iWt}{\hbar}\right\} \neq W_p(t)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p) \psi = 0} \quad \xrightarrow{3D} \quad \boxed{\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p) \psi = 0}$$

stacionárna (bezčasová) SCHR

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + W_p \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W_p\right) \psi = W \psi \quad \boxed{\hat{H} \psi = W \psi}$$

\hat{H} (hamiltonián)

riešením *stacionárnej* SCHR dostávame *stacionárne* riešenia energie (ak existujú!) – *vlastné* (charakteristické) *hodnoty energie* (resp. operátora energie), im odpovedajúce *vlnové funkcie* sú *vlastné funkcie*

$$\hat{H} \psi_n = W_n \psi_n$$

vlastným hodnotám operátora energie (riešeniam *stacionárnej* SCHR) prislúchajú *vlastné funkcie* charakterizujúce *vlastné stavy* s „ostrou“ hodnotou energie W_n , tj. *stacionárne stavy* (v čase nemenné – stav s nulovou neurčitou energiou má nekonečnú neurčitosť v trvaní), tieto *vlastné vlnové funkcie* sú *nezávislé od času*, $\phi_n(\vec{r})$, a pomocou počiatkových podmienok $\psi_n(\vec{r}, t = 0) = \phi_n(\vec{r})$ jednoznačne určujú *vlnové funkcie* $\psi_n(\vec{r}, t)$, opisujúce *časový vývoj* stavov (tj. vyhovujúce časovým SCHR $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi_n(\vec{r}, t)$) v tvare $\psi_n(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} W_n t} \phi_n(\vec{r})$

ak *stacionárne stavy* tvoria úplný systém stavov, tak pre *ľubovoľný* stav (superpozíciu *stac. stavov*) platí $\phi(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r})$, kde $c_n = \int \phi_n^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) dV$ - *časový vývoj* takéhoto stavu je potom

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} W_n t} \phi_n(\vec{r})$$

(riešenie *časovej SCHR* pri splnení uvedenej počiatkovej podmienky)

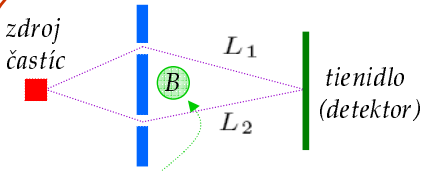
Kvantovomechanická častica v elektromagnetickom poli

sila pôsobiaca na kvantovomechanickú časticu pohybujúcu sa (rýchlosťou \vec{v}) v elektromagnetickom poli

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \neq -\text{grad}W_p(\vec{r}, t)$$

t.j. nedá sa nájsť taká funkcia $W_p(\vec{r}, t)$, lebo magnetická sila (nekonzervatívna) **nekoná prácu** - **nedá sa teda jednoducho vytvoriť operátor potenciálnej energie ako súčasť \hat{H}**

Aharonovov – Bohmov jav

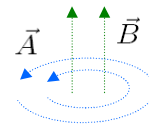


solenoid obopínajúci magnetické pole

dodatočný rozdiel fáz medzi dráhami L_1 a L_2 je teda

$$\Delta\vartheta = \frac{q}{\hbar} \int_{L_1} \vec{A} \cdot d\vec{l} - \frac{q}{\hbar} \int_{L_2} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{q}{\hbar} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{q}{\hbar} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\hbar} \Phi$$

magnetický tok plochou obopnutou uzavretou integračnou dráhou



okrem **magnetického** A-B javu existuje aj **elektrický** A-B jav, pri ktorom interferenčný obrazec závisí od rozdielu (konštantných) skalárnych potenciálov pre jednotlivé interferujúce dráhy pri **nulovej** intenzite elektrostatického poľa

$$\vec{E} = -\text{grad}\varphi \quad \varphi = \text{konst} \Rightarrow E = 0$$

(pokračovanie na ďalšej strane)

do fázového faktora $e^{-i\frac{W}{\hbar}t}$ vstupuje skalárny potenciál ako $W_p = q\varphi$, a teda dodatočný rozdiel fáz interferujúcich dráh je

$$\Delta\vartheta = -\frac{q\Delta\varphi}{\hbar}t$$

v oboch prípadoch je **výsledok experimentu** závislý od veličín φ, \vec{A} pri nulových \vec{E}, \vec{B} (pozdĺž dráh interferujúcich zväzkov) – **elektromagnetické potenciály teda predstavujú reálne fyzikálne polia** (napriek ich nejednoznačnosti danej výberom kalibrácie (pozri Elektromagnetické potenciály))

v **kvantovej** mechanike je výhodnejšie popisovať elektromagnetické pole prostredníctvom potenciálov namiesto intenzít (indukcií)

$$\vec{B} = \text{rot}\vec{A} \quad \vec{E} = -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \text{grad}\varphi$$

pre kvantovomechanickú časticu v elektromagnetickom poli je potrebné **mechanickú hybnosť** nahradiť tzv. **kánonickou** (zovšeobecnenou) **hybnosťou** a operátor $-i\hbar\nabla$ priradiť **tejto kánonickej** hybnosti

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

tzv. **elektromagnetická hybnosť** $q\vec{A}$ sa prejaví napr. pri zapínaní magnetického poľa z 0 na B_0 za čas Δt - počas zapínania je nenulové $\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$ a teda aj $\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$ (z 0 na A_0), a teda aj $\vec{E} = -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$

prírastok hybnosti náboja q za čas Δt bude teda $\Delta\vec{p} = \vec{F}\Delta t = q\vec{E}\Delta t = -q\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\Delta t \approx -qA_0$

rozdiel v hybnosti náboja pred a po zapnutí poľa je teda $-qA_0$ - **dodatočná** hybnosť spôsobená **prítomnosťou elektromagnetického poľa**

operátory **mechanickej** hybnosti a energie nabitej častice v elektromagnetickom poli

$$\hat{p}_{\text{mech}} = -i\hbar\nabla - q\vec{A}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\vec{A})^2 + q\varphi$$

SCHR pre nabitú časticu
v elektromagnetickom poli

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\vec{A})^2 + q\varphi \right] \psi$$

kalibračné transformácie potenciálov

elektromagnetické potenciály *nie sú určené jednoznačne*, ich veľkosť možno „nastaviť“ výberom kalibrácie

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \quad \vec{A}' = \vec{A} + \text{grad} \Lambda$$

kde Λ je ľubovoľná skalárna funkcia polohy

ľubovoľný výber kalibrácie *neovplyvňuje* hodnoty vektorov \vec{E} , \vec{B}

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad} \varphi \rightarrow -\frac{\partial}{\partial t}(\vec{A} + \text{grad} \Lambda) - \text{grad}(\varphi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t}) = \vec{E}$$

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A} \rightarrow \text{rot}(\vec{A} + \text{grad} \Lambda) = \text{rot} \vec{A} = \vec{B}, \quad \text{rot} \text{grad} \Lambda = 0$$

výber kalibrácie *ovplyvňuje* \hat{H} aj $\psi' = \psi e^{i\frac{q}{\hbar}\Lambda}$ - mení sa *len fáza* vlnovej funkcie $\vartheta' = \vartheta + \frac{q}{\hbar}\Lambda$, stav častice tým *nie je ovplyvnený*, a aj SCHR je kalibračne invariantnou

elektromagnetické potenciály, podobne ako vlnovú funkciu, treba chápať ako *reálne fyzikálne objekty* (A-B jav, interferencia elektrónov), *nie sú priamo merateľné* - nevadí teda, že nie sú jednoznačne určené (závisia od výberu kalibrácie), *pohybová rovnica nabitých častíc* (SCHR) *aj spektrum jej energií sú kalibračne invariantné*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\vec{A})^2 + q\varphi \right] \psi = \left[\frac{1}{2m} (-\hbar^2 \nabla^2 + \cancel{q^2 A^2} + i\hbar q \nabla \cdot \vec{A} + i\hbar q \vec{A} \cdot \nabla) + q\varphi \right] \psi =$$

člen $\sim A^2$ je zanedbateľne malý ◀ (pozor na poradie!)

$$= \frac{1}{2m} \{ -\hbar^2 \nabla^2 \psi + i\hbar q \nabla \cdot (\vec{A} \psi) + i\hbar q \vec{A} \cdot \nabla \psi \} + q\varphi \psi$$

operátor pôsobí na *všetky veličiny* napravo od neho v príslušnom člene ◀

$$\nabla \cdot (\vec{A}\psi) = (\nabla \cdot \vec{A})\psi + \vec{A} \cdot \nabla\psi \quad \rightarrow \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0 \text{ - štandardná voľba kalibrácie}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{iq\hbar}{m} \vec{A} \cdot \nabla \psi + q\varphi \psi$$

nech $\vec{B}(0,0,B)$, $\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \Rightarrow A_x = -y \frac{B}{2}$, $A_y = x \frac{B}{2}$, $A_z = 0$

vo zvolenej geometrii $i\hbar \vec{A} \cdot \nabla = \frac{i\hbar B}{2} [x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}] = -\frac{B}{2} [\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x] = -\frac{B}{2} \hat{L}_z$

z-ová zložka operátora momentu hybnosti

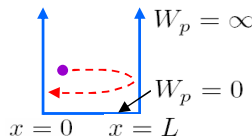
$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\varphi - \frac{q}{2m} B \hat{L}_z \right\} \psi$$

vo všeobecnej geometrii

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\varphi - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} \right\} \psi$$

Jednoduché jednočasticové stacionárne sústavy

častica v nekonečne hlbokoj jednorozmernej potenciálovej jame


$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + W_p(x)\psi(x) = W\psi(x) \quad \hbar^2 K^2 = p^2$$

vnútri jamy: $W_p = 0$, $W = \frac{p^2}{2m}$ $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mW}{\hbar^2}\psi(x)$

všeob. riešenie: $\psi(x) = A \sin Kx + B \cos Kx$

okrajové podm.: $\psi(0) = \psi(L) = 0 \Rightarrow B = 0$

($A \neq 0$, inak by tam častica nebola)

$\psi(x) = A \sin Kx$, normovacia podmienka (je tam práve 1 častica):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_0^L |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^L \sin^2 Kx dx = |A|^2 \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow |A| = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

okrajová podmienka: $\psi(L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin KL = 0 \Rightarrow K = n\frac{\pi}{L}$, $n = 1, 2, \dots$

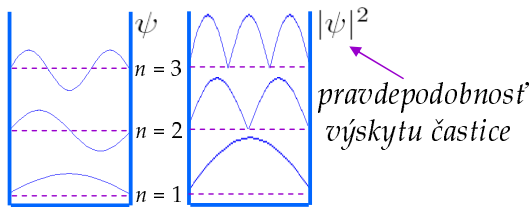
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad W_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{vlastné hodnoty energie sú kvantované}$$

tvar potenciálnej energie (potenciálová jama) spôsobuje obmedzenie pohybu častice, to má za následok **diskrétné spektrum** riešení – **kvantované** energetické hladiny

ak $n = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \psi = 0$ všade v jame \Rightarrow častica tam **nie je** $\Rightarrow n$ **nemôže byť 0** – **najnižšia možná energia** $W_1 \neq 0$

častica je **lokalizovaná** v jame nenulovej (konečnej) šírky, podľa princípu neurčitosti musí mať nenulovú neurčitosť hybnosti a teda **nenulovú energiu** (rastúcu so zmenšujúcim sa rozmerom jamy)

vlastné funkcie



klasický analóg: struna upevnená na oboch koncoch

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (\text{vlnová rovnica})$$

$$x = 0, L : y = 0 \quad (\text{okrajové podmienky})$$

$\lambda_n = \frac{2L}{n}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ riešením sú *módy stojatých vln*, tj. riešenie existuje *len pre určité hodnoty* λ

de Broglieho vlny:

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2L}$$

$$W_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

vlastné hodnoty hybnosti častice

$$\frac{p^2}{2m} = W_k = W - \underbrace{W_p}_{=0} = W \Rightarrow p_n = \pm \sqrt{2mW_n^2} = \pm \frac{nh}{2L}$$

stredná hodnota hybnosti

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p} \psi dx = \frac{\hbar}{i} \frac{2\pi n}{L^2} \int_0^L \sin \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} dx = \frac{\hbar}{iL} [\sin^2 \frac{\pi n x}{L}]_0^L = 0 \quad \langle \hat{p} \rangle = 0$$

$$\int \sin ax \cos ax dx = \frac{1}{2a} \sin^2 ax$$

$$\sin 0 = \sin n\pi = 0$$

pohyb v oboch smeroch je rovnocenný
– rovnako pravdepodobný

klasická častica sa v jame pohybuje priamočiari rovnomerne medzi (pružnými) odrazmi od stien –

pravdepodobnosť výskytu takejto častice je *rovnaká všade v jame*

pohyb *kvantovo-mechanickej* častice v jame pripomína stojatú vlnu – pravdepodobnosť výskytu častice v jame je *nerovnomerne rozdelená* (ako amplitúda stojatej vlny)

rozdiel medzi susednými energetickými hladinami $\Delta W \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \Rightarrow$ pre *makroskopické* objekty $\Delta W \rightarrow 0$ - *nezpozorujeme* kvantovanie hladín

častica v dvojrozmernej jame L_x, L_y
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial y^2} \right) = W \psi(x,y)$$

metóda separácie
premených

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_x(x)}{\partial x^2} \psi_y(y) + \frac{\partial^2 \psi_y(y)}{\partial y^2} \psi_x(x) \right) = W \psi_x(x) \psi_y(y)$$

$$\psi(x,y) = \psi_x(x) \psi_y(y) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} \right) = W \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} = W_x \psi_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} = W_y \psi_y \end{array} \right\} \quad W = W_x + W_y$$

(pri rovnakých okrajových podmienkach ako 1D jama)

$$\psi_{n_x} = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \quad \psi_{n_y} = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$$

$$\psi_{n_x, n_y} = \sqrt{\frac{4}{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \quad W_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 \right]$$

častica v trojrozmernej
(pravouhlej) jame

L_x, L_y, L_z

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

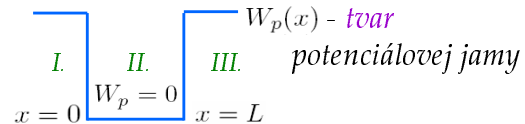
$$W_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right]$$

ak tá istá vlastná hodnota energie môže vzniknúť rôznymi kombináciami n_x, n_y, n_z , táto energetická hladina je *k-násobne degenerovaná* (k – počet možných kombinácií) tieto kombinácie majú rovnakú energiu ale odlišné hodnoty hybnosti – sú teda rozlíšiteľné

napr. ak $L_x = L_y$ v pravouhlej 2D alebo 3D jame, vlastná energia je rovnaká pre $n_x = 1, n_y = 2$ aj $n_x = 2, n_y = 1$ - táto energetická hladina je 2-násobne degenerovaná, atď.

častica v 1D jame konečnej hĺbky

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + W_p(x) \psi(x) = W \psi(x)$$



$$0 < x < L : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II.}(x)}{dx^2} = W \psi_{II.}(x)$$

$$\psi_{II.} = A \sin Kx + B \cos Kx \quad (A, B \text{ komplexné}), \quad K = \frac{\sqrt{2mW}}{\hbar}, \quad W = \frac{K^2 \hbar^2}{2m}$$

$$x < 0, x > L : -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{I.,III.}(x)}{dx^2} = (W - W_p(x)) \psi_{I.,III.}(x)$$

ak $W > W_p$, častica je „voľná“ („vyššie než vrch jamy“)

$$\frac{d^2 \psi_{I.,III.}(x)}{dx^2} = -\kappa^2 \psi_{I.,III.}(x), \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(W - W_p)}}{\hbar}$$

$$\psi_{I.,III.} = C_{I.,III.} \sin \kappa x + D_{I.,III.} \cos \kappa x$$

ak $W < W_p$, častica je viazaná („nižšie než vrch jamy“)

$$\frac{d^2 \psi_{I.,III.}(x)}{dx^2} = \alpha^2 \psi_{I.,III.}(x), \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(W_p - W)}}{\hbar}$$

$$\psi_{I.,III.} = F_{I.,III.} e^{-\alpha x} + G_{I.,III.} e^{\alpha x}$$

riešenia musia byť „fyzikálne rozumné“ $\Rightarrow F_I = G_{III} = 0$ (riešenia nesmú neobmedzene rásť)
 okrajové podmienky na rozhraniach I.-II. a II.-III. : riešenia musia byť „zošité“

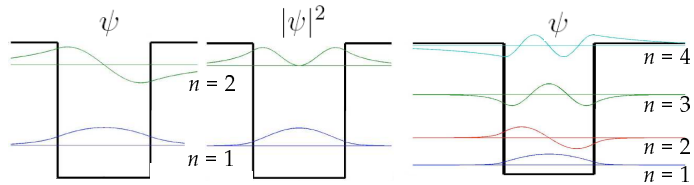
$$\psi_I(0) = \psi_{II.}(0) \qquad \psi_{II.}(L) = \psi_{III.}(L)$$

(analogické rovnosti platia aj pre derivácie vlnových funkcií)

ak $W > W_p$, častica **nie je priestorovo lokalizovaná - viazaná v jame** (môže existovať „nad“ jamou aj „mimo“ nej – priestorovo periodické (harmonické) riešenia) - jej energia **nie je kvantovaná**

ak $W < W_p$, častica je **viazaná na jamu** (priestorovo obmedzená) – energia nadobúda **len kvantované** hodnoty (stacionárne periodické riešenia odpovedajú módom stojatej vlny)

existuje **nenulová** pravdepodobnosť výskytu častice aj „za stenami“ potenciálovej jamy (aperiodické riešenia zanikajúce so vzdialenosťou od stien) táto pravdepodobnosť narastá s n (teda s energiou častice – častica „má nádej“ uniknúť z jamy)



neexistuje klasická analógia v **časticovej** interpretácii – častica sa nemôže **čistočne odraziť** od steny a **čistočne** cez ňu **peniknúť**

klasická vlnová analógia: steny s **konečnou impedanciou** – časť vlny sa odrazí a časť **prejde stenou** (nekonečne hlboká jama odpovedá nekonečnej impedancii steny – celá vlna sa odrazí)

vlna pravdepodobnosti, popisujúca výskyt kvantovomechanickej častice, sa čistočne odráža (vytvára stojatú vlnu vo vnútri jamy) a čistočne preniká za stenu jamy (a postupne zaniká)

ak $W < W_p$, potom $W_k = W - W_p < 0$ a teda $p^2 = \hbar^2 K^2 < 0$, čo je možné len ak p, K sú **imaginárne**, čo je prípad **tlmenej vlny** (imaginárna hybnosť nemá pre klasickú časticu fyzikálny zmysel, pre kvantovomechanickú časticu predstavuje tlmenú de Broglieho vlnu)

klasická vlna prechodom do prostredia s inou impedanciou (resp. indexom lomu n) mení svoju vlnovú dĺžku $\lambda = \frac{2\pi v_f}{\omega} = \frac{2\pi c}{n\omega}$

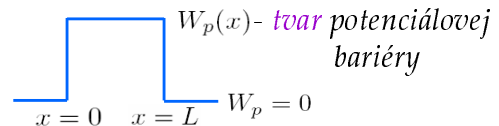
de Broglieho vlnová dĺžka **kvantovomechanickej** častice sa mení s potenciálnou energiou:

$$\lambda = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{\sqrt{2mW_n}} \text{ v jame } (W_p = 0), \quad \lambda = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{\sqrt{2m(W_n - W_p)}} \text{ mimo jamy konečnej hĺbky}$$

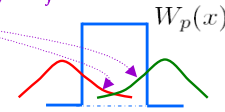
$$\lambda \rightarrow 0 \text{ mimo nekonečne hlbkej jamy } (W_p \rightarrow \infty)$$

prechod častice potenciálovou bariérou

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + W_p(x)\psi(x) = W\psi(x)$$



potenciálovú bariéru si možno predstaviť ako *stenu medzi dvoma potenciálovými jamami* – tlmené pravdepodobnostné vlny prenikajú do tejto steny z jám na *oboch* stranách – ak sa v bariére *prekrývajú* (tj. ak je hrúbka bariéry menšia než vzdialenosť, na ktorej sa vlny utlmia), existuje *nenulová pravdepodobnosť výskytu častice naprieč celou bariérou* – bariéra je čiastočne „*priezračná*“ pre šíriacu sa časticu



klasická častica nemôže prekonať („preskočiť“) potenciálovú bariéru vyššiu než je energia častice, kvantovomechanická častica však môže preniknúť *naprieč* takouto bariérou – *tunelový jav*

Animácia: 1D častica v potenciáli

lineárny kvantovomechanický harmonický oscilátor

klasický harmonický oscilátor $m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$, $x = A \cos(\omega_0 t + \varphi)$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, $W_p = \frac{1}{2} kx^2$

$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar} (W - W_p)\psi = 0$ $W_p = \frac{1}{2} kx^2$ - predstavuje *potenciálovú jamu s parabolickými stenami*

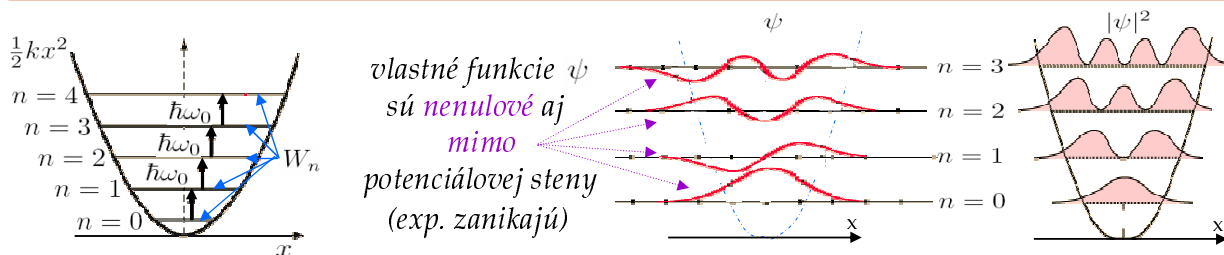
podrobné riešenie vid' napr. A. Beiser:

Úvod do modernej fyziky, kap. 8.5

$W_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$, $n = 0, 1, 2, \dots$ *kvantovanie energie oscilátora – diskkrétne spektrum*

$n = 0$: $W_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ - „*nulová*“ energia (najnižšia hodnota) $\neq 0$!

ak by mal najnižší energetický stav *nulovú* hodnotu, častica v ňom by sa *nehýbala*, tj. *neurčitosť polohy* by bola *nulová* a tým by *neurčitosť hybnosti* musela byť *nekonečná* – častica s nulovou energiou nemôže mať nekonečnú hybnosť!



pravdepodobnosť výskytu častice je v *klasickom* oscilátore *maximálna v amplitúdach* (x_{max} , nulová rýchlosť) a *minimálna v rovnovážnej polohe* ($x = 0$, max. rýchlosť), v *kvantovomechanickom* oscilátore je to presne *naopak* pre $n = 0$, pre veľké n sa pravdepodobnosť približuje ku *klasickej*

3D harmonický oscilátor

$$W_{n_1, n_2, n_3} = \hbar[\omega_1(n_1 + \frac{1}{2}) + \omega_2(n_2 + \frac{1}{2}) + \omega_3(n_3 + \frac{1}{2})]$$

častica na kružnici – tuhý rotátor

tuhým rotátorom nazývame *rotujúci hmotný bod* (časticu na kružnici) alebo *sústavu hmotných bodov s nemennými vzájomnými vzdialenosťami*, konajúcich *rotačný pohyb okolo spoločného ťažiska* (analýza pre sústavu bodov je identická ako pri častici na kružnici, len hmotnosť sa nahrádza *redukovanou hmotnosťou*)

častica je „voľná“ - $W_p = 0$, jej „priestor“ je však kružnica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = W \psi$$

vzhľadom na *kruhovú symetriu* je rozumné úlohu riešiť v *polárnych* súradniciach

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \rightarrow \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} \text{ (ak sa polomer rotácie nemení, } \frac{\partial}{\partial \varphi} \rightarrow \frac{d}{d\varphi} \text{)}$$

$$\text{stacionárna SCHR: } -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2 \psi(\varphi)}{d\varphi^2} = W \psi(\varphi)$$

$$W > 0: \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} = k^2 \psi, k = \sqrt{\frac{2mr^2 W}{\hbar^2}}, \psi(\varphi) = A e^{ik\varphi} + B e^{-ik\varphi}$$

$$W = 0: \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} = 0, \psi(\varphi) = C + D\varphi$$

$$W < 0: \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} = \kappa^2 \psi, \kappa^2 = -k^2, \psi(\varphi) = E e^{i\kappa\varphi} + F e^{-i\kappa\varphi} = E e^{k\varphi} + F e^{-k\varphi}$$

podmienka *jednoznačnosti* vlnovej funkcie v každom bode kružnice (vlnová funkcia je periodická s 2π)

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$$

podmienka *normovanosti* („častica tam niekde je“)

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\varphi)|^2 d\varphi = 1$$

$$C, E, F = 0$$

$$e^{\pm i \frac{r}{\hbar} \sqrt{2mW} \varphi} = e^{\pm i \frac{r}{\hbar} \sqrt{2mW} (\varphi + 2\pi)} \Rightarrow e^{\pm i \frac{r}{\hbar} \sqrt{2mW} 2\pi} = 1$$

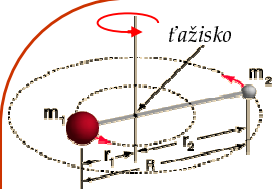
$$k = \sqrt{\frac{2mr^2 W}{\hbar^2}} = l, l = 0, 1, 2, \dots$$

stacionárne riešenie

$$\psi_l(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-il\varphi}, l = 1, 2, \dots, \psi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$W_l = \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2}$$

časovo závislé riešenie = *stacionárne* riešenie $\times e^{-\frac{i}{\hbar} W_l t}$



dvojitómová molekula rotujúca okolo ťažiska

ťažisko $m_1 r_1 = m_2 r_2$, $r_1 + r_2 = R$

moment zotrvačnosti $J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m R^2$

redukovaná hmotnosť

hmotný bod (alebo sústava) rotujúci **v rovine** (okolo stredu otáčania) má **jednoznačne určenú súradnicu** v smere kolmom na rovinu rotácie (napr. os z) – podľa princípu neurčitosti musí mať **nekonečnú neurčitosť zložky hybnosti** v tomto smere – takýto systém „nemá dosť dobrý zmysel“ v kvantovej mechanike

tuhý 3D rotátor

v **sférických súradniciach** $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2$ $\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$

pre **nemennú** radiálnu vzdialenosť $\nabla^2 \rightarrow \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{r^2} [\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}] = \frac{-1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2$

stacionárnu SCHR možno teda zapísať v tvare

$$\frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \psi = W \psi$$

riešeniami (vlastnými funkciami operátora **energie**) sú teda **sférické funkcie** $\psi(\vartheta, \varphi) = Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$ (vlastné funkcie operátora **momentu hybnosti**) a pre vlastné hodnoty energie platí

$$2mr^2 W_l = l(l+1)\hbar^2$$

každej vlastnej hodnote energie odpovedá $2l+1$ vlastných funkcií (pre všetky dostupné hodnoty m_l) - $2l+1$ -násobná **degenerácia**

častica v sférickom (3D) potenciáli

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + W_p(r)$$

potenciál(na energia) so **sférickou symetriou** (pri takomto hamiltoniáne je vlnová funkcia separovateľná vo sférických súradniciach)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \right\} \psi(r, \vartheta, \varphi) + W_p(r) \psi(r, \vartheta, \varphi) = W \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

∇^2 riešenie hľadáme v *separovateľnom* tvare $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$

po dosadení riešenia do SCHR a predelení výrazom $\frac{\hbar^2}{2mr^2} R(r)Y(\vartheta, \varphi)$ dostaneme

$$\text{závisí len od } r \quad \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (W - W_p(r)) = \frac{-1}{Y(\vartheta, \varphi)} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y(\vartheta, \varphi) \quad \text{závisí len od } \vartheta, \varphi$$

obe strany rovnice musia byť rovné konštante λ nezávislej od r, ϑ, φ ! rovnica sa rozpadne

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p(r)) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R(r) = 0$$

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y(\vartheta, \varphi) + \lambda Y(\vartheta, \varphi) = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

$$\hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \lambda Y(\vartheta, \varphi)$$

$$\text{(keďže } \hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \text{)}$$

(SCHR pre radiálnu vlnovú funkciu)

vlastné funkcie $Y(\vartheta, \varphi)$ budú sférickými funkciami $Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$ (pozri operátor momentu hybnosti) a $\lambda = l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, \dots$

rovnica pre $Y(\vartheta, \varphi)$ *nezávisí od energií* – energetické hladiny sú určené *len* „radiálnou“ SCHR

pre *sféricky symetrický* potenciál platia komutačné vzťahy

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \Rightarrow \text{operátory } \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z \text{ majú spoločný systém vlastných funkcií}$$

$$\text{odstredivá sila } F_{od} = \frac{mv^2}{r} = \frac{L^2}{mr^3} - \frac{dW_{od}(r)}{dr} \Rightarrow W_{od}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} \xrightarrow{(QM)} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad L^2 \rightarrow \hbar^2 l(l+1)$$

„odstredivá“ potenciálna energia

$$\text{radiálnu SCHR možno vyjadriť v tvare} \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (W - W_{pl}(r)) \right] R(r) = 0$$

$$W_{pl}(r) = W_p(r) + W_{od}(r)$$

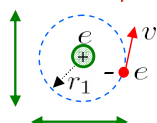
Atóm vodíka

1 protón (jadro) + 1 elektrón (obal)

$\frac{m_p}{m_e} \cong 1836 \Rightarrow$ protón je prakticky nehybný voči elektrónu



klasická predstava: odstredivá sila = coulombovská príťažlivá sila



$$\frac{mv^2}{r_1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1^2} \Rightarrow v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r_1}}$$

$$W_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$W_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$W = W_k + W_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_1} < 0$$

príťažlivá interakcia

väzbová energia elektrónu k jadrú (pre vodík $W = -13,6 \text{ eV} \Rightarrow r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$)
elektrón je viazaný k jadrú, na odtrhnutie potrebuje dodať energiu

z ľubovoľného pohľadu v rovine obehu sa kruhový pohyb elektrónu premieta do kmitavého pohybu, kmitajúci elektrón vyžaruje elektromagnetické vlny – stráca energiu (pohybovú) – po špirálovitej dráhe „padá“ na jadro – atóm je nestabilný! (klasická predstava zlyháva)

SCHR: $\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p) \psi = 0$ $W_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ sférická symetria – je vhodné riešiť SCHR v sférických súradniciach

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_p) \psi = 0$$

$$\nabla^2 \psi$$

riešenie v tvare $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$

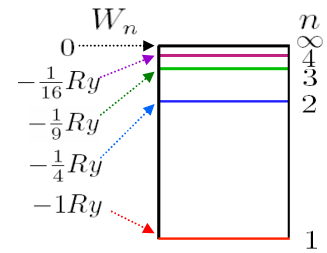
problém odpovedá častici (elektrónu) v sféricky symetrickom potenciáli (jadra) – metódou separácie premenných dostávame tri nezávislé dif. rovnice jednej premennej

(podrobné riešenie vid' napr. A. Beiser: Úvod do modernej fyziky, kap. 9.2., 9.3.)

riešením rovnice pre *radiálnu časť* vlnovej funkcie $R(r)$ dostávame *spektrum vlastných hodnôt energie* – *energetických hladín* elektrónu pohybujúceho sa okolo jadra - *základný stav* ($n = 1$) a *vzbudené (excitované) stavy* ($n > 1$)

$$W_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{hlavné kvantové číslo}$$

záporné vlastné hodnoty energie znamenajú *viazaný stav*
 - na odtrhnutie elektrónu od jadra treba *dodať* energiu,
 $W \rightarrow 0$ pre $n \rightarrow \infty$ (*voľný stav*)



$$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 1Ry = 13,6eV \quad (\text{Rydberg})$$

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = n^2 r_1 \quad \text{„polomer“ } n\text{-tej dráhy}$$

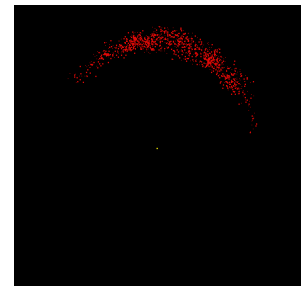
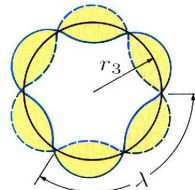
poloklasická predstava (Bohrov model): elektrón ako deBroglieho vlna obieha okolo jadra (klasickou) rýchlosťou

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

ak má byť obežná dráha elektrónu *stabilná*, musí sa „do nej zmestiť“ *celočíselný* počet elektrónových vlnových dĺžok

$$2\pi r_n = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda = 2\pi r_1 = 3,3 \cdot 10^{-10} m$$



Animácia: Bohrov model

preskoky elektrónu z hladiny W_n na hladinu $W_{n'}$ pri súčasnej **emisii** (vyžiarení) fotónu, ak $W_n > W_{n'}$ ($|W_n| < |W_{n'}|$), alebo **absorpcii** fotónu, ak $W_n < W_{n'}$ ($|W_n| > |W_{n'}|$)

$$|W_n - W_{n'}| = \hbar\omega = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left| \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right|$$

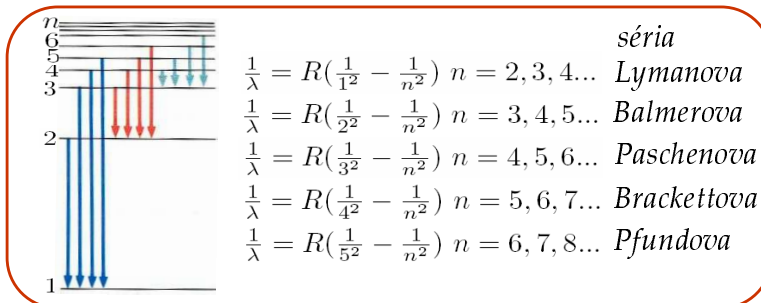
diskrétne spektrum energií atómu má za následok diskrétne – **čiarové - emisné**, resp. **absorpčné spektrum fotónov** (elektromagnetického žiarenia)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left| \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right|$$

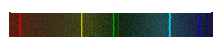
R

Rydbergova konštanta

$$R = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$$



spojité spektrum elektromagnetického vlnenia (viditeľná časť)



emisné čiarové spektrum atómu (na tmavom pozadí)



absorpčné čiarové spektrum atómu (komplementárne k emisnému spektru)
– v spojitom spektre (pozadie) chýbajú pohltené vlnové dĺžky (energia absorbovaná atómom sa prakticky okamžite opäť vyžiari, avšak všetkými smermi, tj. v pôvodnom smere ostane takmer tmavá čiara)

riešením dif. rovnice pre **orbitálnu časť** vlnovej funkcie $\Theta(\vartheta)$ dostávame **spektrum vlastných hodnôt** (operátora) **momentu hybnosti** elektrónu (pohybujúceho sa okolo jadra)

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad \text{- orbitálne kvantové číslo}$$

moment hybnosti elektrónu **sa zachováva** a jeho **veľkosť** je **kvantovaná** – môže nadobúdať len určité diskkrétne hodnoty – **stavy** momentu hybnosti

s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$), h ($l = 5$), i ($l = 6$), ...
označenie **stavu elektrónu** – napr. 2s ($n = 2, l = 0$), 4f ($n = 4, l = 3$)

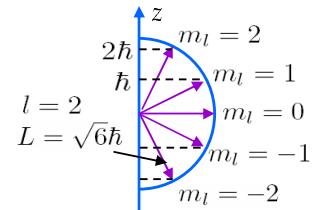
riešením dif. rovnice pre **azimutálnu časť** vlnovej funkcie $\Phi(\varphi)$ dostávame **podmienku** pre **priemet momentu hybnosti** elektrónu **do význačného smeru**

(„význačným“ smerom, označeným napr. ako smer osi z, môže byť napr. smer vonkajšieho magnetického poľa)

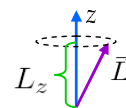
$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad \text{- magnetické kvantové číslo}$$

(2l + 1) možných hodnôt

„**smer** momentu hybnosti je **kvantovaný**“ – **priestorové kvantovanie**



klasická interpretácia: vektor \vec{L} vykonáva **precesný** pohyb okolo význačného smeru (s priemetom L_z), pri precesii sa rovina obehu elektrónu ($\perp \vec{L}$) neustále mení, tj. žiadna zo súradníc elektrónu nie je presne určená – elektrón má **konečnú** neurčitosť hybnosti (bez precesie by bola neurčitosť hybnosti nekonečná!)



$$L_z < L \quad \text{lebo} \quad m_l < \sqrt{l(l+1)} \quad (\text{vždy}) \Rightarrow \vec{L} \text{ nemôže byť paralelné s význačným smerom}$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$L_z = m_l \hbar$$

L a L_z nadobúdajú len určité hodnoty (priestorové kvantovanie momentu hybnosti) – sú to *vlastné hodnoty operátorov* \hat{L}^2 a \hat{L}_z

vlnové funkcie elektrónových stavov sú *vlastnými funkciami* operátorov \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z

$$\hat{H}\psi = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \psi$$

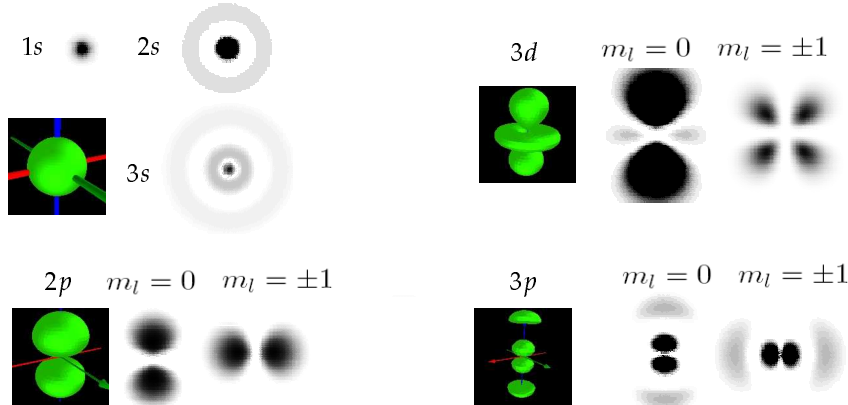
$$\hat{L}^2\psi = \frac{l(l+1)\hbar^2}{L^2} \psi$$

$$\hat{L}_z\psi = \frac{m_l \hbar}{L_z} \psi$$

hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu v elemente objemu $\mathcal{P}dV = |\psi|^2 dV$ *nezávisí na čase*

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \quad |\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 = |R_{n,l}(r)|^2 |\Theta_{l,m_l}(\vartheta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2$$

nemôžeme použiť *klasickú* predstavu elektrónu pohybujúceho sa po *určitej dráhe*, len určitú *oblasť priestoru s najväčšou pravdepodobnosťou výskytu elektrónu - orbitál*



*Animácie:
Vlnové funkcie
vodíkového atómu,
Atóm vodíka*

energia elektrónového stavu W_n v atóme vodíka je určená len hlavným kvantovým číslom

obmedzenie pohybu elektrónu v atóme vodíka v troch rozmeroch (r, ϑ, φ) vedie na tri kvantovacie podmienky (kvantové čísla n, l, m_l) – analógia s 3D potenciálovou jamou - stavy elektrónu s vlastnými energiami W_n sú degenerované – energia je pre dané n rovnaká pre podstavy určené rôznymi kombináciami kvantových čísel l a m_l (celkom n^2 kombinácií: danému n prislúcha n hodnôt orbitálneho kvantového čísla l , a každému l prislúcha $2l+1$ hodnôt magnetického kvantového čísla) n^2 -násobná degenerácia je dôsledkom špecifickej symetrie coulombovského potenciálu jadra atómu vodíka

s orbitálnym momentom hybnosti elektrónu \vec{L} je spojený orbitálny magnetický moment

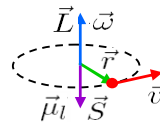
$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad \frac{e}{2m} - \text{gyromagnetický pomer}$$

elektrón (častica s nábojom $-e$) pohybujúci sa po (klasickej) uzavretej slučke okolo jadra (kruhovej dráhe o ploche S) predstavuje magnetický dipól s dipólovým momentom $\vec{\mu}_l$

$$\vec{\mu}_l = I \vec{S} = -\frac{e\omega}{2\pi} \pi r^2 \vec{\omega} = -\frac{er^2}{2} \vec{\omega} \quad \text{jednotkový vektor} \quad \frac{\omega}{2\pi} - \text{perióda obehu}$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v} = m\vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}) = mr^2 \vec{\omega}$$

$$\vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}) = \vec{\omega} \frac{(\vec{r} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{r} \frac{(\vec{r} \cdot \vec{\omega})}{0 \quad (\vec{r} \perp \vec{\omega})}$$



$$\Rightarrow \vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \Rightarrow \mu_l = |\vec{\mu}_l| = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

Bohrov magnetón

$$L_z = m_l \hbar \Rightarrow \mu_{lz} = |\vec{\mu}_l| \cos \vartheta = m_l \mu_B$$

priemet orbitálneho magnetického momentu do význačného smeru (z)

Spin

klasická predstava: nabitá častica rotujúca okolo svojej osi má moment hybnosti \vec{S} a s ním súvisiaci magnetický moment $\vec{\mu}_s$

v rámci modernej fyziky je táto predstava (napriek istým podobnostiam) **neudržateľná** – spin je chápaný ako **ďalší nezávislý** (rýdzo kvantovo-mechanický) **stupeň voľnosti častice**, vyznačujúci sa mechanickým i magnetickým momentom

spinový moment hybnosti \vec{S} danej častice môže nadobúdať veľkosti kde s je **spinové kvantové číslo** charakteristické pre daný druh častice pre **elektrón** je $s = \frac{1}{2}$ a teda $S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

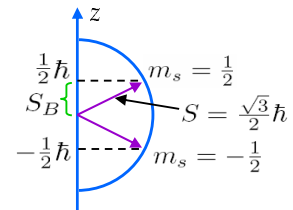
analogicky ako orbitálny moment hybnosti, aj spin je **priestorovo kvantovaný** – pre veľkosť jeho **priemetu do ľubovoľného („význačného“) smeru** (napr. smer z) platí kde $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$ je **spinové magnetické kvantové číslo**, ktoré môže nadobúdať $(2s+1)$ hodnôt (teda pre elektrón $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$)

$$S_z = m_s \hbar$$

so spinom elektrónu je spojený **spinový magnetický moment**

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m}\vec{S}$$

spinový gyromagnetický pomer je **dvojnásobkom orbitálneho gyromagnetického pomeru!**



$$\mu_s = |\vec{\mu}_s| = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

$$\mu_{sz} = |\vec{\mu}_s| \cos \vartheta = 2m_s\mu_B = \pm\mu_B$$

amplitúda pravdepodobnosti nájdenia **elektrónu** v danom čase v mieste x (v jednorozmernom prípade) $\psi(x)$ opisuje teda **dva možné stavy** elektrónu ψ_1, ψ_2 s **dvoma možnými priemetmi spinu** do význačného smeru

$$\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2 \quad |\alpha_{1,2}|^2 - \text{pravdepodobnosti nájdenia systému v stavoch 1,2}$$

$$\psi_1, \psi_2 \text{ sú normované a navzájom ortogonálne} \quad \int \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad \alpha_{1,2} = \int \psi_{1,2}^*(x)\psi(x)dx$$

ľubovoľný stav je teda **úplne** určený zadaním koeficientov $\alpha_{1,2}$, $\psi \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$, pričom $\psi_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
 $\psi_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2 = \psi \rightarrow \alpha_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

takéto dvojkomponentné výrazy sa nazývajú **spinormi** – jednotlivým spinovým stavom sú priradené spinory $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ a $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ - akási ďalšia „súradnica“ (stupeň voľnosti)

operátor priemetu spinu do význačného smeru (z) je matica $\hat{S}_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ s vlastnými hodnotami $\pm \frac{\hbar}{2}$

operátory priemetov spinu do smerov x, y, z musia spĺňať komutačné vzťahy $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z$, $[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x$, $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y$

operátory spinu sa často vyjadrujú pomocou **Pauliho matic** s vlastnými hodnotami ± 1 (spĺňajúcich komutačné vzťahy $[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z$, atď.)

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$$

operátor priemetu spinu do ľubovoľného smeru \vec{n} je $\hat{\sigma} \cdot \vec{n} = \hat{\sigma}_x n_x + \hat{\sigma}_y n_y + \hat{\sigma}_z n_z$

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$$

celková vlnová funkcia elektrónu je $\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$, kde $|\psi_{\pm}(\vec{r}, t)|^2$ sú hustoty pravdepodobnosti nájdenia elektrónu s priemetom spinu (do význačného smeru) $\pm \frac{\hbar}{2}$ v okolí \vec{r} v danom čase t

ak pohyb častice, jej interakcia s poľom, atď., *nezávisí od spinu*, možno spinovú časť vlnovej funkcie ignorovať – znamená len *dvojnásobnú degeneráciu* všetkých energetických hladín

častica so spinom $\frac{1}{2}$ v magnetickom poli

potenciálna energia spinového magnetického momentu v magnetickom poli

$$W_p = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \rightarrow \frac{-q\hbar}{2m} \hat{\sigma} \cdot \vec{B}$$

\hat{S} - operátor spinu

po zarátaní tohto príspevku do SCHR pre časticu v elektromagnetickom poli

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\varphi - \frac{q}{2m} \vec{B} \cdot (\hat{\vec{L}} + \hbar \hat{\vec{\sigma}}) \right\} \psi$$

Pauliho rovnica

$$\hat{\vec{L}} + \hbar \hat{\vec{\sigma}} \neq \hat{\vec{L}} + \frac{1}{2} \hbar \hat{\vec{\sigma}} \quad \leftarrow \text{operátor celkového magnetického momentu}$$

(príspevok potenciálnej energie orbitálneho magnetického momentu vo vonkajšom magnetickom poli je obsiahnutý už v SCHR pre bezspinovú časticu v elektromagnetickom poli)

Poruchy energetického spektra atómu vodíka

neporušený hamiltonián elektrónu

v centrálnom elektrostatickom poli jadra je

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

riešením SCHR $\hat{H}_0\psi_{nlm} = W_n\psi_{nlm}$ sú sférické vlastné funkcie $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

rozdiely medzi energetickými hladinami neporušeného hamiltoniánu (atómu bez vonkajšieho poľa) $\Delta W \approx \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 = er_1 \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_1^2} \stackrel{\text{pole na 1. Bohrovej dráhe } r_1}{E_1}$

každú poruchu reprezentuje príspevok k pôvodnému hamiltoniánu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

Starkov jav

Starkov jav je posun všetkých energetických hladín atómu vo vonkajšom elektrickom poli

atóm vodíka vo vonkajšom elektrickom poli predstavuje v prvom priblížení tuhý elektrický dipól s dipólovým momentom $p \approx er_1$

korekcie k energetickým hladinám rádovo odpovedajú energii dipólu vo vonkajšom poli

vonkajšie elektrické pole

$$W_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} \approx er_1 E = \delta W$$

$$\frac{\delta W}{\Delta W} \approx \frac{E}{E_1} \approx \frac{E}{10^{10} \text{V m}^{-1}} \quad \text{- lineárny Starkov jav (korekcie } \sim E)$$

v druhom priblížení uvažujeme implicitnú závislosť $\vec{p} \approx \alpha \vec{E}$, čo predstavuje polarizovateľnosť atómu, a teda $W_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} \sim E^2$ - kvadratický Starkov jav

v rámci takejto predstavy sú jadro a „elektrónový mrak“ v dôsledku elektrickej sily eE voči sebe posunuté o x , pričom proti tejto sile pôsobí spätná sila ich vzájomnej väzby (ako natiahnutá pružina)

$$eE = kx \Rightarrow x = \frac{eE}{k} \qquad p = -ex = -\frac{e^2 E}{k}$$

„porucha“ potenciálnej energie pozostáva teda z príspevkov v podobe energie tuhého dipólu vo vonkajšom poli $W_{pe} = -pE = -\frac{e^2 E^2}{k}$ a vnútornej energie napnutého dipólu $W_{pi} = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{e^2 E^2}{2k}$, teda

$$\delta W = -\alpha E^2 + \frac{1}{2} \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \alpha E^2$$

korekcia druhého rádu sa od lineárnej korekcie líši o faktor $\approx \frac{E}{E_1} \approx \frac{E}{10^{10} \text{V m}^{-1}}$

spin-orbitálna väzba

spin-orbitálna väzba je vzájomná interakcia orbitálneho a spinového magnetického momentu

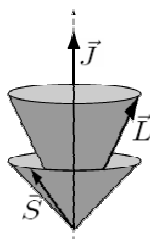
výsledný moment hybnosti atómu pri spin-orbitálnej väzbe je $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ a platia preň kvantovacie podmienky

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$$

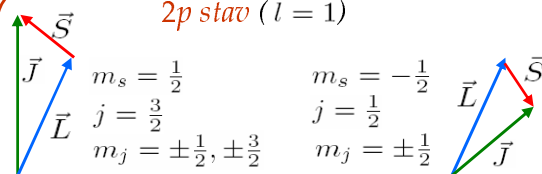
$$J_z = m_j \hbar, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

vektory \vec{L} , \vec{S} , \vec{J} nikdy nie sú navzájom paralelné (ani anti-paralelné)

\vec{L} a \vec{S} vykonávajú precesný pohyb okolo \vec{J}



2p stav ($l = 1$)



magnetické pole vytvárané orbitálnym magnetickým dipólom je $\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3\vec{r}(\vec{\mu}_l \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_l}{r^3} \right]$ ($\approx 6T!$)
 pre $r \approx r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{me^2}$)

spinový magnetický moment interagujúci s týmto poľom vyvoláva energetickú „poruchu“

$$\delta W = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_l \mu_s}{r_1^3} = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right)^2 |W_1| \approx 13,6 eV$$

$$\alpha \cong \frac{1}{137} \text{ - konštanta jemnej štruktúry}$$

posun energetických hladín oproti „neporušenému“ spektru je $\approx 10^{-4} eV$

spin-orbitálna väzba čiastočne rozštiepi degenerované hladiny („sníme“ degeneráciu) neporušeného atómu – vznikne tzv. jemná štruktúra

napr. v prípade 2p stavu dve opačné „vzájomné orientácie“ $\vec{\mu}_l$ a $\vec{\mu}_s$ (odpovedajúce $j = \frac{3}{2}$ a $j = \frac{1}{2}$) vytvárajú 2 odlišiteľné energetické hladiny, posunuté voči pôvodnej neporušenej hladine o $\pm\delta W$

interakcia magnetického momentu elektrónu s rádovo menším magnetickým momentom jadra vedie k ďalším korekciám energetických hladín – tzv. hyperjemnej štruktúre

relativistická korekcia

$$W_k = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 \rightarrow \frac{p^2}{2m_0} - \frac{(p^2)^2}{8m^3 c^2}$$

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots, x \ll 1$$

relativistická korekcia operátora kinetickej energie

veľkosť tejto korekcie je toho istého rádu ako spin-orbitálna interakcia

Zeemanov jav

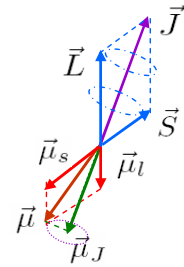
Zeemanov jav je štiepenie energetických hladín atómu vo vonkajšom magnetickom poli výsledný magnetický moment atómu $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m}(\vec{L} + 2\vec{S}) \nparallel \vec{J} !!!$

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, $\vec{\mu}_l \uparrow \downarrow \vec{L}$, $\vec{\mu}_s \uparrow \downarrow \vec{S}$, ale $\vec{\mu} \nparallel \vec{J}$ lebo $\frac{\mu_s}{\mu_l} = 2 \frac{m_l}{m_s}$

vektory \vec{L} , \vec{S} , a teda aj $\vec{\mu}_l$, $\vec{\mu}_s$ a $\vec{\mu}$ vykonávajú precesný pohyb okolo smeru \vec{J} časové stredné hodnoty vektorov \vec{L} , \vec{S} sú vlastne ich priemetmi do smeru \vec{J}

$$\langle \vec{L} \rangle = \frac{(\vec{L} \cdot \vec{J})\vec{J}}{J^2} \quad \langle \vec{S} \rangle = \frac{(\vec{S} \cdot \vec{J})\vec{J}}{J^2}$$

má zmysel uvažovať priemet $\vec{\mu}$ do smeru \vec{J} , $\vec{\mu}_J \uparrow \downarrow \vec{J}$ ako skutočný celkový atómový magnetický moment



vonkajšie magnetické pole predstavuje poruchu operátora energie

$$W_p = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m}(\langle \vec{L} \rangle + 2\langle \vec{S} \rangle) \cdot \vec{B}$$

po dosadení $W_p = \frac{\mu_B}{\hbar J^2}(\vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J})\vec{J} \cdot \vec{B}$

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \Rightarrow L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S} \cdot \vec{J}$$

$$\Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

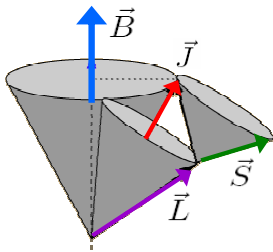
$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

analogicky $\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)]$

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$W_p = \frac{\mu_B}{\hbar} \left[1 + \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{j(j+1)} \right] \vec{J} \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} g J_z B = \mu_B g m_j B \quad \text{pre } \vec{B}(0, 0, B)$$

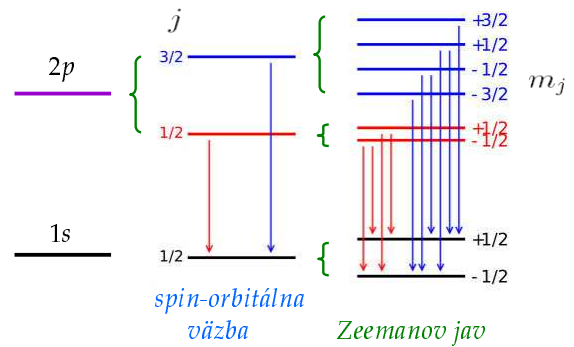
g - Landého faktor



v magnetickom poli navyše \vec{J} vykonáva precesný pohyb okolo smeru magnetického poľa

magnetické pole *sníma* („odstraňuje“) degeneráciu energetických hladín - rozdiel energií podhládín (rozštiepených vo vonkajšom magnetickom poli) je

$$\Delta W_p = g\mu_B B \quad \Delta m_j = 1$$

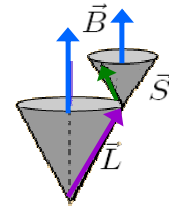


napr. 2p stav bude rozštiepený na 6 energetických hladín:

$$j = \frac{3}{2} : m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$$

$$j = \frac{1}{2} : m_j = \pm\frac{1}{2}$$

v silnom vonkajšom magnetickom poli sa rozpadá spin-orbitálna väzba väzba orbitálneho a spinového magnetického momentu na vonkajšie pole je silnejšia než spin-orbitálna väzba a vektory orbitálneho i spinového momentu interagujú s vonkajším poľom samostatne (tj. vykonávajú okolo jeho smeru precesný pohyb) - Paschenov - Backov jav



Mnohoelektrónové atómy

elektróny v atóme tvoria **elektrónový obal** okolo jadra, **stav každého elektrónu je určený kvantovými číslami** n, l, m_l, m_s

žiadne dva elektróny v atóme sa nemôžu nachádzať v rovnakom stave (nemôžu mať rovnakú kombináciu kvantových čísel) – **Pauliho vylučovací princíp** (postulát)

hlavné kvantové číslo určuje **vrstvu** elektrónového obalu $n = 1(K), 2(L), 3(M), 4(N)...$

danej vrstve (sfére) odpovedajú vedľajšie kvantové čísla

$$\left. \begin{array}{l} l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f), 4(g), \dots (n - 1) \quad n \text{ hodnôt} \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \quad (2l + 1) \text{ hodnôt} \\ m_s = \pm \frac{1}{2} \quad 2 \text{ hodnoty} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2(2l + 1) \\ \text{hodnôt} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f), 4(g), \dots (n - 1) \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \\ m_s = \pm \frac{1}{2} \end{array}} \right\} 2n^2 \text{ hodnôt} - \text{možných stavov} \\ \text{v danej vrstve (n)}$$

orbitálne kvantové číslo l (pre danú vrstvu) určuje **podvrstvu** (podsféru) s, p, d, f, g, \dots

zaplnená podvrstva obsahuje 2(s), 6(p), 10(d), 14(f), 18(g), atď. elektrónov

magnetické kvantové číslo m_l určuje **orbitál** v danej podvrstve (pre dané n a l)

zaplnený orbitál obsahuje dva elektróny s **opačnými spinmi** (rôzne m_s)

pravidlá obsadzovania elektrónových stavov (**Hundove pravidlá**)

1. elektróny obsadzujú stavy tak, aby **výsledný spinový moment hybnosti** bol **maximálny**

Pauliho vylučovací princíp + vzájomné elektrostatické odpudzovanie elektrónov \Rightarrow elektróny **prednostne** obsadzujú stavy v prázdnych orbitáloch a s **rovnako** orientovaným spinom

2. elektróny obsadzujú stavy (pri splnení 1.) tak, aby **výsledný orbitálny moment hybnosti** bol **maximálny**

zhodné smery pohybu po uzavretých dráhach okolo jadra vyhovujú podmienke maximálnej vzájomnej vzdialenosti elektrónov, tj. podmienky ich **minimálnej** elektrostatickej energie

podvrstva 4f (n = 4, l = 3) (14 stavov)		m_l							
		-3	-2	-1	0	1	2	3	
	↑	●	●	●	●	●	●	●	$\frac{1}{2} m_s$
	↓					●	●		

— 5 elektrónov v podvrstve
— 9 elektrónov v podvrstve

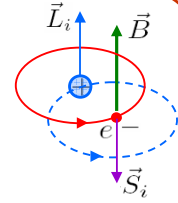
$$\sum_{i=1}^5 m_{si} = 5 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \qquad \sum_{i=1}^5 m_{li} = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 = 5$$

$$\sum_{i=1}^9 m_{si} = 7 \times \frac{1}{2} + 2 \times \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2} \qquad \sum_{i=1}^9 m_{li} = \underbrace{3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3}_{0} + 3 + 2 = 5$$

výsledný spinový moment hybnosti $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ ← momenty hybnosti jednotlivých elektrónov
výsledný orbitálny moment hybnosti $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$
výsledný moment hybnosti $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ - LS-väzba

3. ak je podvrstva zaplnená menej ako do polovice $J = |L - S|$
 ak je podvrstva zaplnená viac ako do polovice $J = L + S$
 (ak je podvrstva zaplnená do polovice $L = 0$, $J = S$)

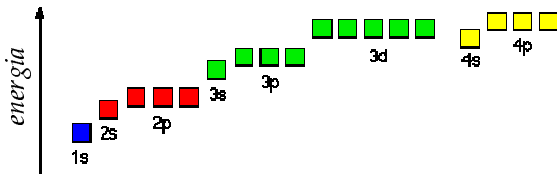
z „pohľadu“ elektrónu kladne nabité jadro obieha okolo neho – vytvára magnetické pole $\vec{B} \uparrow\uparrow \vec{L}_i \Rightarrow$ spinový magnetický moment elektrónu $\vec{\mu}_{si}$ sa orientuje $\uparrow\uparrow \vec{B}$, pritom $\vec{\mu}_{si} \uparrow\downarrow \vec{S}_i \Rightarrow \vec{S}_i \uparrow\downarrow \vec{L}_i$



ak je podvrstva zaplnená **menej** ako do polovice a $\vec{S}_i \uparrow\downarrow \vec{L}_i$ pre každý elektrón
 $\Rightarrow J = |L - S|$

ak je podvrstva zaplnená **viac** ako do polovice, zaplnená polovica dá $\sum_i \vec{L}_i = 0$, výsledné $\vec{L} \uparrow\uparrow \vec{L}_i$ nadpolovičných elektrónov ($\vec{S}_i \uparrow\downarrow \vec{L}_i$, $\vec{S}_i \uparrow\downarrow \vec{L}$), výsledné \vec{S} je dané prvou polovicou elektrónov (s opačným spinom) $\Rightarrow \vec{S} \uparrow\uparrow \vec{L} \Rightarrow J = L + S$

poradie zaplňovania podvrstiev $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d, \dots$



úplne zaplnené podvrstvy majú **nulové výsledné** orbitálne aj spinové momenty hybnosti aj magnetické momenty

pre výsledné **atómové** momenty hybnosti platí

atómové kvantové čísla

$$L = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad S = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$L_z = M_L \hbar$$

$$S_z = M_S \hbar$$

$$J_z = M_J \hbar$$

L, S, J

M_L, M_S, M_J

L a M_L **vždy celočíselné** (vrátane 0), S, J, M_S, M_J **celočíselné** (vrátane 0, pre **párny** počet elektrónov v atóme) **alebo poločíselné** (**nepárny** počet elektrónov)

v atóme teda nie sú možné ľubovoľné orientácie jednotlivých elektrónových dráh a spinov, ale len také, pre ktoré výsledné atómové momenty hybnosti spĺňajú uvedené kvantové podmienky

výsledné **atómové** magnetické momenty $\vec{\mu}_L, \vec{\mu}_S$ $\vec{\mu}_L \uparrow \downarrow \vec{L}$, $\vec{\mu}_S \uparrow \downarrow \vec{S}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad \vec{\mu} \nparallel \vec{J} \text{ lebo } \frac{\mu_s}{S} = 2 \frac{\mu_L}{L}$$

$$\mu_J = \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$$\vec{\mu}_J = g \frac{e}{2m} \vec{J}$$

g ← Landého faktor (faktor spektroskopického rozštiepenia)

$$1 < g < 2$$

vždy $\vec{\mu}_J \sim -\vec{J}$

priemet do smeru magnetického poľa $\mu_J \cos \vartheta = g M_J \mu_B$ $M_J = J, J-1, \dots, -J$

interakcia atómu s magnetickým poľom (Zeemanov jav) - energetická hladina určená kvantovým číslom J sa rozštiepi na $2J + 1$ podhladin - (rozštiepenie čiarového spektra atómu)

$$W_m = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_J = -B \mu_J \cos \vartheta = -B g M_J \mu_B$$

v ťažkých atómoch alebo v silných magnetických poliach) sa rozrušuje LS-väzba - výsledný atómový moment hybnosti

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i \quad \vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad \text{- JJ-väzba}$$

(výsledné momenty hybnosti jednotlivých elektrónov)

atómové spektrá

elektrón v atóme môže **absorbovaním** energie fotónu alebo pri zrážke s inou časticou „preskočiť“ na vyššiu energetickú hladinu – do **vzbudeného** stavu, vzápätí spätným preskokom **vyžiari** energiu vo forme fotónu – **čiarové** spektrá (emisné alebo absorpčné)

frekvencia vyžiareného alebo pohlteneho fotónu $\omega = \frac{W_{n'} - W_n}{\hbar}$

doba života vzbudeného stavu Δt je spravidla veľmi malá \Rightarrow neurčitosť rozdielu energií (daná neurčitosťou energie vzbudeného stavu) $\Delta W \geq \frac{\hbar}{\Delta t}$

\Rightarrow **neurčitosť** vo frekvencii, tj. **šírka čiary** $\Delta\omega \geq \frac{\Delta W}{\hbar} = \frac{1}{\Delta t}$

výberové pravidlá

zákony kvantovej mechaniky určujú **dovolené prechody** (preskoky elektrónov medzi stavmi)

- **výberové pravidlá** $\Delta n \geq 1$ $\Delta l = \pm 1$ $\Delta m_l = 0, \pm 1$

napr. prechody $\Delta l = 0$, pri ktorých nedochádza ku zmene momentu hybnosti (kvantové číslo l určuje veľkosť momentu hybnosti) nie sú dovolené

vid' napr. A. Beiser:
Úvod do modernej fyziky, kap. 11.2

Atómové jadro, elementárne častice

atómové jadro

je tvorené **nukleónmi**: protónmi a neutrónmi – sústreďuje prakticky všetku hmotnosť atómu

protón

hmotnosť $m_p = 1,007h.j.$

náboj $q_p = +e$

spin $S = \frac{1}{2}$

neutrón

hmotnosť $m_n = 1,008h.j.$

náboj $q_n = 0$

spin $S = \frac{1}{2}$

hmotnostná jednotka ($\frac{1}{12}$ hmotnosti atómu ${}^{12}_6\text{C}$) $1h.j. = 1,66 \cdot 10^{-27}kg$

hmotnostné číslo $A = Z + N$
 Z – atómové číslo – počet protónov v jadre
 N – neutrónové číslo – počet neutrónov v jadre

izotop – prvok s rovnakým atómovým číslom ale odlišným hmotnostným číslom (odlišný počet neutrónov pri zachovanom počte protónov v jadre) - označenie ${}^A_Z\text{X}$ (napr. ${}^1_1\text{H}$)

polomer jadra $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$, $r_0 \cong 1,3 \cdot 10^{-15}m$

hustota jadra $\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cong 2 \cdot 10^{17}kgm^{-3}$

hmotnosť jadra < súčet hmotností nukleónov, rozdiel je **hmotnostný úbytok** Δm

väzbová energia jadra $W_b = \Delta mc^2$ (záporná, treba ju **dodať** na „roztrhnutie“ jadra)

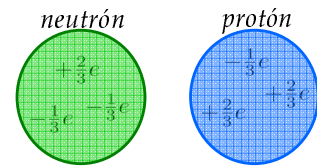
atómové jadro má **diskrétne spektrum** energetických hladín – **základný** a **vzbudené** stavy

elementárne častice

kvarky \rightarrow tvoria hadróny $\left\{ \begin{array}{l} \text{mezóny (z párneho počtu kvarkov, spin celočíselný)} \\ \text{baryóny (z nepárneho počtu kvarkov, spin poločíselný)} \end{array} \right.$
(napr. protón, neutrón)

kvarky sú častice s nábojom $+\frac{2}{3}e$ alebo $-\frac{1}{3}e$, **neexistujú izolované** - len „zabudované“ do hadrónov

leptóny $\left\{ \begin{array}{l} \text{elektrón} \\ \text{mión} \\ \text{\tau-leptón} \end{array} \right\}$ + ich neutrína $\left\{ \begin{array}{l} \text{elektrónové} \\ \text{miónové} \\ \text{\tau-leptónové} \end{array} \right.$
(náboj $\pm e$) (nulový náboj)
spin poločíselný spin poločíselný



ku každej častici existuje **antičastica** – častica s rovnakými vlastnosťami (hmotnosť, spin) ale **opačným** nábojom a vzájomnou orientáciou spinu a spinového magnetického momentu pri zrážke častice so svojou antičasticou obe **anihilujú** („zmiznú“) – premenia sa na pole (napr. fotón) - náboj, hybnosť aj energia sa pritom **zachovávajú**
pár častica-antičastica sa môže **kreovať** (vzniknúť) z kvanta poľa (fotónu)



antičastica k elektrónu je **pozitrón**, niektoré častice sú **sami sebe** antičasticami (napr. fotón)

fundamentálne fyzikálne interakcie

poznáme 4 druhy fyzikálnych interakcií:

gravitačnú – pôsobí medzi všetkými telesami, s nekonečným dosahom

elektromagnetickú – medzi elektricky nabitými telesami, s nekonečným dosahom

silnú – medzi kvarkami, s krátkym dosahom (vnútri jadra atómu, dosah $10^{-15}m$)

slabú – medzi kvarkami a leptónmi, s krátkym dosahom (v jadre atómu, dosah $10^{-18}m$)

kvantová teória popisuje interakcie medzi telesami, resp. časticami ako výmenu kvánt sprostredkujúceho poľa medzi nimi:

kvantom gravitačného poľa je gravitón (?) (pôsobí na telesá s hmotnosťou)

kvantom elektromagnetického poľa je fotón (pôsobí na elektricky nabitú telesá)

kvantom silného poľa je gluón (pôsobí na častice s tzv. „farebným nábojom“)

kvantom slabého poľa je W-bozón (pôsobí na častice s tzv. „pôvabom“)

(kvantá všetkých 4 polí sú častice s celočíselným spinom, $m_0 = 0$)

v klasickej teórii poľa sa silová interakcia medzi telesami majúcimi istú vlastnosť (hmotnosť, náboj, atď.) popisuje prostredníctvom interakcie telesa s príslušným fyzikálnym poľom, vytvoreným druhým telesom

v kvantovej teórii poľa je táto interakcia popisovaná vzájomnou výmenou kvánt príslušného poľa, šíriacich sa rýchlosťou c medzi interagujúcimi telesami

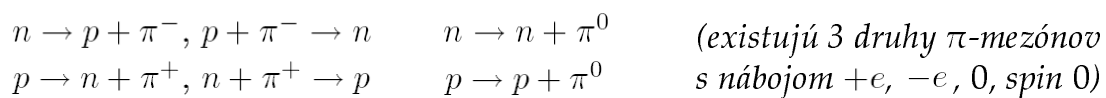
jadrové sily

silná interakcia pôsobí medzi kvarkami (časticami majúcimi farebný náboj) formou výmeny gluónov (kvánt silného poľa) a vedie na vznik hadrónov (o.i. protónov a neutrónov)

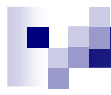
hadróny sú farebne neutrálne – majú vykompenzovaný farebný náboj – neinteragujú s gluónmi

interakcia medzi hadrónmi (o.i. protónmi a neutrónmi) v atómovom jadre je tzv. zvyšková (reziduálna) silná interakcia (oveľa slabšia než skutočná silná interakcia sprostredkovaná gluónmi) – v kvantovej teórii poľa sa popisuje prostredníctvom výmeny mezónov medzi baryónmi – v prípade nukleónov (protónov a neutrónov) ide o výmenu π -mezónov, ktorá vedie na vznik atómových jadier

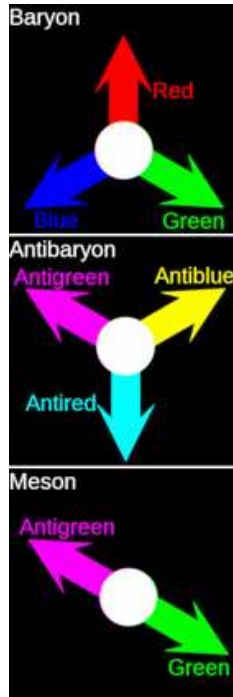
zvyšková slabá interakcia medzi (farebne vykompenzovanými) nukleónmi v atómovom jadre sa dá prirovnať ku elektromagnetickej interakcii elektroneutrálnych atómov, ktorá vedie na vznik molekúl



úbytok, resp. prírastok hmotnosti pri týchto reakciách (bilancia hmotností na oboch stranách reakcií) je nezistiteľný, lebo doba života π -mezónov (t.j. doba preletu jadrom) $\Delta t \approx \frac{\tau}{c}$ je tak malá, že odpovedajúca neurčitosť energie ΔW ohraničuje presnosť určenia hmotnostného rozdielu na $\Delta m = \frac{\Delta W}{c^2}$



Three Generations of Matter (Fermions)



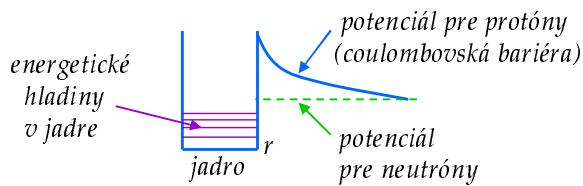
	I	II	III	
mass →	2.4 MeV	1.27 GeV	171.2 GeV	0
charge →	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0
spin →	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
name →	u up	c charm	t top	γ photon
Quarks	4.8 MeV $-\frac{1}{3}$	104 MeV $-\frac{1}{3}$	4.2 GeV $-\frac{1}{3}$	0
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
	d down	s strange	b bottom	1
Leptons	<2.2 eV 0	<0.17 MeV 0	<15.5 MeV 0	91.2 GeV
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
	ν_e electron neutrino	ν_μ muon neutrino	ν_τ tau neutrino	1
	0.511 MeV -1	105.7 MeV -1	1.777 GeV -1	80.4 GeV ±1
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
	e electron	μ muon	τ tau	Z⁰ weak force
				W[±] weak force

Bosons (Forces)

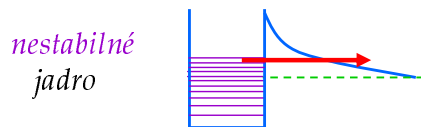
Rádioaktivita a jadrové reakcie

nestabilita jadra

elektrostatické odpudzovanie medzi protónmi je v atómovom jadre výrazne slabšie než príťažlivé sily medzi nukleónmi (krátkodosahové silné jadrové sily), v prípade ťažkých atómov ($A > 210$) však spôsobujú nestabilitu jadra – rozpad



coulombovská bariéra (elektrostatické odpudzovanie) bráni protónom nielen preniknúť k jadre zvonka ale i uniknúť von z jadra



častica môže (podľa zákonov kvantovej mechaniky) preniknúť potenciálovou bariérou konečnej výšky a šírky – tunelový jav

rozpadom sa jadro zbavuje „prebytočných“ častíc a dostáva sa do konfigurácie odpovedajúcej nižšiemu energetickému stavu – väčšej stabilite

možné typy rádioaktívneho rozpadu jadra:

spontánna emisia tzv. α -častice (jadra atómu ${}^4_2\text{He}$) - rozpad α

spontánna emisia elektrónu alebo pozitrónu (!) - rozpad β

štiepenie na dve menšie jadrá pri záchyte neutrónu

rozpad α

energia uvoľnená pri rozpade



emitovaná častica potrebuje

na prekonanie potenciálovej bariéry **čo najväčšiu** energiu \Rightarrow **čo najmenšie** $(m_2 + m)$

hmotnosť α -častice ${}^4_2\text{He}$ je výrazne **menšia** než súčet hmotností nukleónov, ktoré ju tvoria (2 protóny a 2 neutróny), lebo ${}^4_2\text{He}$ má **veľkú väzbovú energiu**

\Rightarrow pravdepodobnosť emisie α -častice je **oveľa vyššia** než pravdepodobnosť emisie samostatných nukleónov (má **dostatočnú** energiu na prekonanie potenciálovej bariéry)

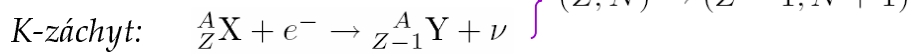
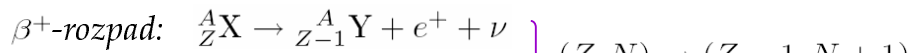
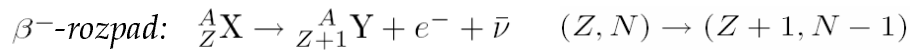
schéma rozpadu α : ${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y} + {}^4_2\alpha$ $A \rightarrow A - 4$ atómová hmotnosť odnášaná α -časticou

\Rightarrow existujú 4 základné **rozpadové rady** $A = 4n, 4n + 1, 4n + 2, 4n + 3$

kinetická energia emitovanej α -častice $W_k \approx \frac{A-4}{A}W_r$ $A \approx 200 \Rightarrow W_k \approx W_r$

spektrum energií emitovaných α -častíc je **diskrétne** (čiarové)

uvedeným 3 mechanizmom vzniku elektrónov (pozitrónov) v jadre odpovedajú základné schémy β -rozpadu:



mení sa počet
protónov na úkor
počtu neutrónov
(alebo naopak)

pri β -rozpade sa zachováva hmotnostné číslo A (nie hmotnosť jadra – klesá pri β^- , rastie pri ostatných), súčet pokojových energií výsledných produktov rozpadu je menší než pokojová energia pôvodného atómu, t.j. rozpad vedie k výhodnejšiemu energetickému stavu

uvoľnená energia sa náhodným spôsobom prerozdelení medzi kinetické energie emitovaných elektrónov a neutrín – ich energetické spektrum je spojité

jadrá sa po rádioaktívnom rozpade môžu nachádzať v excitovaných energetických stavoch, preskokmi do základného stavu vyžarujú energiu v podobe fotónov – γ -žiarenie (niekedy nazývané γ -rozpad) - čiarové spektrum

okrem toho:

pozitróny emitované pri β^+ -rozpade anihilujú s elektrónmi za vzniku fotónov (γ -žiarenie)

do uvoľnených elektrónových stavov pri K-záchyte preskakujú elektróny z vyšších vrstiev obalu za súčasného vyžiarovania prebytočnej energie v podobe fotónov (RTG)

Štatistika rádioaktívnych rozpadov

vyplýva z pravdepodobnostného charakteru tunelovania emitovaných častíc coulombovskou potenciálovou bariérou

pravdepodobnosť rozpadu jedného jadra za čas dt je λdt λ - rozpadová konštanta
za čas dt sa rozpadne dN jadier z celkového počtu N (nerozpadnutých) jadier

$$dN = -N\lambda dt \Rightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad / \int \quad \ln N - \ln N_0 = \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow N = N_0 \exp\{-\lambda t\}$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C, \quad C = \ln x_0$$

$\tau = \frac{1}{\lambda}$ - časová konštanta rozpadu - stredná doba života rádionuklidu (rádioaktívneho jadra)

rádioaktivita $R = -\frac{dN}{dt}$ - rýchlosť rozpadu [$Bq = s^{-1}$]

$$R = \lambda N = \lambda N_0 \exp\{-\lambda t\} = R_0 \exp\{-\lambda t\}$$

rádioaktivita (rýchlosť rozpadu) klesá s časom rovnako ako počet nerozpadnutých jadier

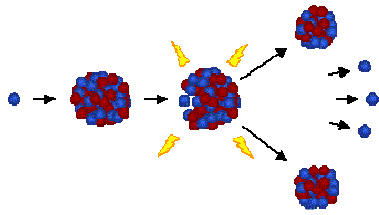
polčas rozpadu $T_{\frac{1}{2}}$ - doba poklesu rádioaktivity na polovicu ($\frac{1}{2}R_0$)

$$\frac{1}{2}R_0 = R_0 \exp\left\{-\frac{T_{\frac{1}{2}}}{\tau}\right\} \Rightarrow T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad \frac{1}{\lambda} = \tau > T_{\frac{1}{2}}$$

rozpad jadra má štatistický charakter - za čas $T_{\frac{1}{2}}$ sa rozpadne s pravdepodobnosťou 50%, jeho stredná doba života (v nerozpadnutom stave) je dlhšia

štiepenie jadra

nastáva pri **zrážke** ťažkého jadra s časticou (n , p , e , fotón, α -častica) - jadro prejde do **energeticky nevýhodnejšieho** stavu (príjme n , resp. excituje sa) a následne sa rozpadne na dve **ľahšie jadrá** za súčasnej emisie n (a následného β -rozpadu štiepných produktov)

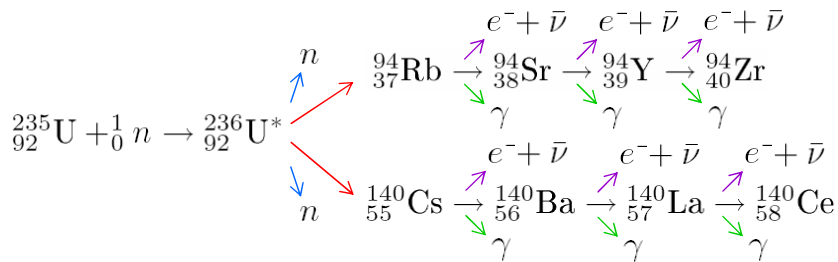


spontánne štiepenie je **zriedkavé**

(pravdepodobnejší je spontánny α -rozpad)

pri štiepení sa **uvoľňuje** obrovská **energia**,
väčšinou vo forme W_k štiepných produktov

jeden z možných
spôsobov
štiepenia ${}_{92}^{235}\text{U}$



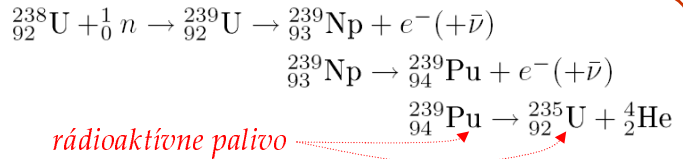
následný
 β^- -rozpad
sprevádzaný
 γ -žiarením

β^- -rozpadom sa jadrá zbavujú prebytočných neutrónov a prechádzajú do stabilnejších stavov

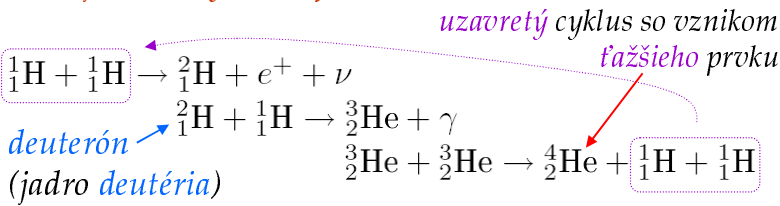
reťazová štiepna reakcia – **vyvolaná** zrážkou s neutrónom, sama **produkuje** tiež neutróny, **aspoň jeden** emitovaný neutrón vyvolá **d'alsie** štiepenie

refazovosť štiepnej reakcie možno dosiahnuť dostatočným množstvom (tzv. **nadkritická hmotnosť**) **rádioaktívneho paliva** a optimalizovaním rýchlosti neutrónov – **moderovaním** (rýchle neutróny nedokážu vyvolať štiepenie jadra)
 izotop $^{238}_{92}\text{U}$ sa pri zrážke s neutrónom **neštiepi**, preto treba zvyšovať podiel izotopu $^{235}_{92}\text{U}$ v prírodnej zmesi 238/235 oproti prirodzenému pomeru (99% izotopu 238) – tzv. **obohacovanie** uránu

transuránové prvky ($Z > 92$)
 v prírode sa **nevyskytujú** kvôli svojmu **krátkemu** polčasu rozpadu - **vyrábajú sa** umelo bombardovaním $^{238}_{92}\text{U}$ neutrónmi



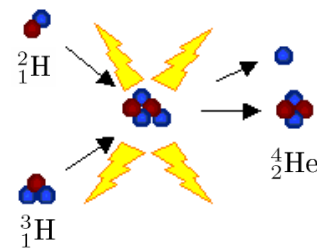
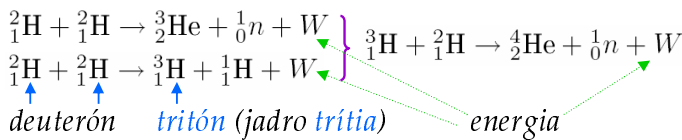
termojadrová syntéza (fúzia)



syntéza vyžaduje prekonanie potenciálovej bariéry pre splynutie nuklidov
reprodukateľnosť vyžaduje extrémne tlaky a teploty (**hviezdy** - vznik ťažších prvkov)

celková uvoľnená energia Δmc^2 je **obrovská!**
 (Δm - rozdiel hmotností vstupných a výstupných produktov)

v laboratórnych podmienkach



Kvantová štatistika

identické kvantovomechanické častice sú principiálne nerozlišiteľné

v klasickej mechanike je (pohybový) stav každej častice popísaný jej polohou a hybnosťou, identické častice vieme rozlíšiť na základe ich polohy

pri bežných hustotách kvantovomechanických častíc (mikroskopických častíc s veľkou deBroglieho vlnovou dĺžkou) sa ich vlnové funkcie prekrývajú – stávajú sa priestorovo nerozlišiteľnými – vzájomnou zámennou dvoch častíc nevzniká nový mikrostav - neplatí Maxwellovo-Boltzmannovo rozdelenie

makrostav systému je určený len obsadzovacími číslami jednotlivých energetických hladín

dvojicu identických častíc možno popísať „párovou“ vlnovou funkciou $\psi(\xi_1, \xi_2, t)$ spĺňajúcou SCHR

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi_1, \xi_2, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi_1, \xi_2, t)$$

kde ξ_1, ξ_2 sú množiny všetkých premenných popisujúcich častice 1 a 2 (napr. polohový vektor a projekcia spinu)

tejto rovnici vyhovuje aj vlnová funkcia $\psi(\xi_2, \xi_1, t) = \hat{P} \psi(\xi_1, \xi_2, t)$ (hamiltonián je symetrický voči vzájomnej zámene - permutácii identických premenných), kde \hat{P} je operátor permutácie (komutujúci s hamiltoniánom), nadobúdajúci len dve vlastné hodnoty $P = \pm 1$

$$\hat{P} \psi(\xi_1, \xi_2, t) = \psi(\xi_2, \xi_1, t) = \pm \psi(\xi_1, \xi_2, t)$$

symetrická „párová“ vlnová funkcia
antisymetrická

symetrické „párové“ funkcie popisujú častice s celočíselným spinom – bozóny

antisymetrické „párové“ funkcie popisujú častice s poločíselným spinom – fermióny

ak $\xi_2 = \xi_1$ (dve identické častice v tom istom stave), pre **fermióny** $\psi(\xi_1, \xi_1, t) = -\psi(\xi_1, \xi_1, t)$ a teda $\psi(\xi_1, \xi_1, t) = 0$ - takýto stav je (v ľubovoľnom čase) nerealizovateľný - **dva fermióny sa nemôžu súčasne nachádzať v tom istom kvantovom stave** - **Pauliho vylučovací princíp** - platí len pre fermióny, bozóny môžu obsadzovať ten istý stav v ľubovoľnom počte

rozdelenie 2 identických častíc do 3 dostupných stavov

klasické častice			bozóny			fermióny		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
AB	AA	A	A	...
...	AB	AA	...	A	...	A
...	...	AB	AA	...	A	A
A	B	...	A	A	...			
B	A	...	A	...	A			
A	...	B	...	A	A			
B	...	A						
...	A	B						
...	B	A						

rozdiel medzi symetrickou a antisymetrickou „párovou“ funkciou **vymizne** ak sa vlnové funkcie jednotlivých častíc **neprekrývajú** (častice možno považovať za **priestorovo rozlíšiteľné** v klasickom zmysle)

rovnovážny stredný počet **klasických** častíc **otvoreného** systému (tj. takého, ktorý si s okolím môže **vymieňať častice** – každá častica „prinesie do / odnesie zo“ systému energiu μ), obsadzujúcich energetickú hladinu W_i s degeneráciou g_i je

$$\langle n_i \rangle = \frac{g_i}{\exp\left\{\frac{W_i - \mu}{k_B T}\right\}}$$

Maxwellovo – Boltzmannovo rozdelenie

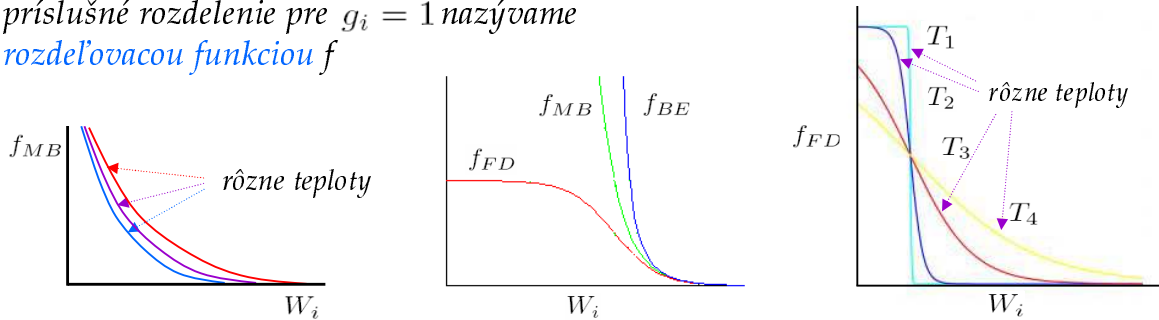
rovnovážny stredný počet **bozónov** otvoreného systému, obsadzujúcich energetickú hladinu W_i s degeneráciou g_i je

$$\langle n_i \rangle = \frac{g_i}{\exp\left\{\frac{W_i - \mu}{k_B T}\right\} - 1} \quad \text{Boseho – Einsteinovo rozdelenie}$$

rovnovážny stredný počet **fermiónov** otvoreného systému, obsadzujúcich energetickú hladinu W_i s degeneráciou g_i je

$$\langle n_i \rangle = \frac{g_i}{\exp\left\{\frac{W_i - \mu}{k_B T}\right\} + 1} \quad \text{Fermiho – Diracovo rozdelenie}$$

príslušné rozdelenie pre $g_i = 1$ nazývame **rozdeľovacou funkciou** f



s **rastúcou teplotou** rastie kinetická energia a teda aj hybnosť častíc, tj. klesá ich de Broglieho vlnová dĺžka – stávajú sa **priestorovo rozlíšiteľnými** - $f_{FD}, f_{BE} \rightarrow f_{MB}$

žiarenie absolútne čierneho telesa

prenos tepla medzi telesami sa uskutočňuje niekoľkými mechanizmami: **vedením tepla** (prenos tepelnej energie **bez prenosu látky** - postupným odovzdávaním kinetickej energie medzi časticami látky (pozri Systémy v tepelnom kontakte)), **konvekciou** (**prúdenie častíc látky** - **vynútené** alebo **prirodzené** - teplejšia (napr. ohrievaná) časť látky **zväčšuje svoj objem** (tj. znižuje svoju hustotu) - stáva sa **ľahšou** a stúpa nahor, zatiaľ čo chladnejšia ľahšia časť látky klesá (plyny a kvapaliny), a **tepelným žiarením** - **elektromagnetickým** žiarením z povrchu **každého** telesa (závislým na jeho **teplote**)

absolútne čierne teleso (AČT) - teleso, ktoré **pohltil všetko** dopadajúce žiarenie (nič neodrazí)

pojmem AČT zavádzame preto, aby sme v žiarení vychádzajúcom z povrchu telesa odlišili žiarenie **vyžarované** telesom od žiarenia **odrazeného** od jeho povrchu (pochádzajúceho z vyžarovania okolitých telies) - AČT žiadne dopadajúce žiarenie **neodráža**

AČT možno modelovať dutinou (v telese) s malým otvorom - žiarenie vnikajúce cez otvor sa po mnohonásobných dopadoch a odrazoch na stenách dutiny postupne úplne **pohltil**



vyžarovací zákon pre **reálne** teleso možno odvodiť zo zákona pre AČT, ak poznáme koeficient odrazu a index lomu daného telesa

neustále vyžarovanie a pohlcovanie fotónov stenami dutiny vedie k TD **rovnováhe** žiarenia v dutine, počet fotónov v dutine sa **nezachováva** $\Rightarrow \underline{\mu = 0}$

fotóny sú **bozóny** so spinom $s = 1$, $m_s = \pm s = \pm 1$ - **dva** priemety spinu do význačného smeru odpovedajú **dvom smerom kruhovej polarizácie** elektromagnetickej vlny

pohybový stav každej mikroskopickej častice systému je určený jeho **súradnicami a hybnosťami** (vo všetkých smeroch pohybu), tj. polohou v 6-rozmernom **fázovom priestore**

princíp neurčitosti modifikuje štruktúru fázového priestoru

$$\left. \begin{aligned} dx dp_x &\geq \hbar \\ dy dp_y &\geq \hbar \\ dz dp_z &\geq \hbar \end{aligned} \right\} dV \geq \hbar^3 \quad \begin{aligned} dV &= dx dy dz dp_x dp_y dp_z - \text{element fázového priestoru} \\ \text{„bod“} &\text{ vo fázovom priestore (určuje stav častice) je bunka} \\ &\text{s minimálnym objemom } \hbar^3 \end{aligned}$$

predpokladajme AČT ako dutinu v tvare kocky o objeme $L^3 = V$

je tiež rozumné predpokladať v dutine existenciu len takých vln, pre ktoré platí $n \frac{\lambda}{2} = n \frac{h}{2p} = L$, $n = 1, 2, \dots$ (**stojaté vlny**)

hybnosť fotónov je teda $p = \frac{h}{\lambda} n$, a to vo všetkých smeroch

$$p_{x,y,z} = \frac{h}{2L} n_{x,y,z} \quad n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4 \left(\frac{L}{h}\right)^2 p^2$$

danej hodnote hybnosti teda odpovedá toľko stavov, koľko kombinácií $n_{x,y,z}$ dáva tú istú hodnotu p , na jeden stav teda pripadá v **hybnostnom priestore** objem $\left(\frac{h}{2L}\right)^3 = \left(\frac{\pi \hbar}{L}\right)^3$

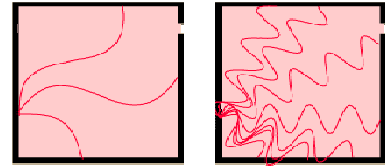
intervalu $p, p + dp$ odpovedá v hybnostnom priestore objem $4\pi p^2 dp$ (gulová vrstva hrúbky dp),

pre **fotón** $p = \frac{\hbar \omega}{c}$, a teda počet stavov v intervale $(\omega, \omega + d\omega)$ je $2 \frac{1}{8} \frac{4\pi \left(\frac{\hbar \omega}{c}\right)^2 \frac{\hbar}{c} d\omega}{\left(\frac{\pi \hbar}{L}\right)^3} = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$

dve rôzne polarizácie fotónov len 1/8 všetkých stavov odpovedá kladným hodnotám $p_{x,y,z}$ (1 oktant p-priestoru) koľkokrát sa $\left(\frac{\pi \hbar}{L}\right)^3$ zmestí do $4\pi p^2 dp$

(počet dostupných stavov (stojatých vln) rastie s frekvenciou (vid' obrázok))

rovnovážne obsadenie týchto stavov pre energie fotónov $\hbar \omega$ je určené **Boseho-Einsteinovou** rozdeľovacou funkciou (súčin počtu stavov s danou energiou a rozdeľovacej funkcie)



hustota elektromagnetickej energie na jedn. objemu AČT v intervale frekvencií $(\omega, \omega + d\omega)$

$$w(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\} - 1}$$

Planckov zákon
žiarenia AČT

(rovnovážne rozdelenie $\times \frac{\hbar\omega}{V}$)

pre nízke frekvencie $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$ platí $\frac{1}{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\} - 1} \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar\omega}$ a $w_P(\omega, T)$ prechádza na klasický

Rayleighov-Jeansov vyžarovací zákon $w_{RJ}(\omega)d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$, ktorý vyplýva z klasickej štatistiky (neobsahuje Planckovu konštantu \hbar !)

pre vysoké frekvencie však $w_{RJ}(\omega, T) \rightarrow \infty$ (celková energia vyžiarená telesom na všetkých frekvenciách je nekonečná – nezmysel!) - tzv. „ultrafialová katastrofa“

- zlyhanie klasickej a nevyhnutnosť kvantovej fyziky

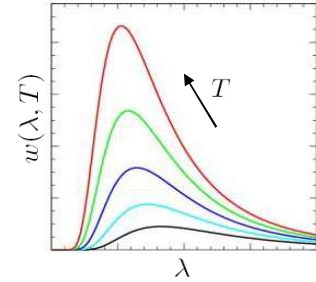
frekvencia, resp. vlnová dĺžka, pri ktorej je hustota vyžiarenej energie maximálna, závisí od teploty $\omega_m \sim T, \lambda_m \sim \frac{1}{T}$

celková intenzita žiarenia (energia vyžiarená jednotkovou plochou telesa do všetkých smerov na všetkých frekvenciách)

$$I = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4$$

Stefanov-Boltzmannov zákon

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ kg s}^{-3} \text{ K}^{-4}$
Stefanova-Boltzmannova konštanta



teleso zohriate „do žerava“ sa nám javí ako **červené** – maximum vyžiarenej elektromagnetickej energie je pri vlnovej dĺžke odpovedajúcej červenému svetlu (800 nm)
ďalším zohrievaním sa farba žeravého telesa mení do **biela** – vlnová dĺžka maxima vyžiarenej energie $\lambda_m \sim \frac{1}{T}$ sa posunula do **stredú** viditeľného spektra (600 nm) a teleso vyžaruje **celé** viditeľné spektrum, zložením jednotlivých spektrálnych zložiek vzniká vnem bielej farby svetla

vyžiarený výkon (energia za jedn. času) človeka ($37^\circ\text{C} = 310\text{ K}$, plocha tela $\approx 1\text{ m}^2$) je $\approx 500\text{ W}$,
v izbe ($20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$) pohltí človek výkon $\approx 400\text{ W}$ vyžiarený okolím (stenami, atď.), tj. výsledný vyžiarený výkon človeka je $\approx 100\text{ W}$ (oblečenie ho znižuje)

fonóny, tepelná kapacita tuhých látok

atómy v **tuhej látke** kmitajú okolo svojich rovnovážnych polôh, sila väzby atómov na **mriežku** je (Hookeov zákon) $F = -kx$, frekvencia kmitov je $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, celková energia harmonického oscilátora je $W = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$ (súčet kinetickej a potenciálnej energie)

amplitúda kmitov, a teda aj energia, **závisia od teploty** – pravdepodobnosť, že oscilátor má pri danej teplote T energiu W , je $\exp\left\{\frac{-W}{k_B T}\right\}$ (Boltzmannov faktor)

na **každý stupeň voľnosti** pripadá energia $\frac{1}{2}k_B T$, potenciálna energia **väzby** atómu na mriežku predstavuje popri kinetickej energii vibračného pohybu „nový“ stupeň voľnosti (v porovnaní s **voľnými** molekulami v plyne)

stredná energia oscilátora pri danej teplote je $\langle W \rangle = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = k_B T$

vnútorná energia kryštálu obsahujúceho N atómov, kmitajúcich v **3 nezávislých smeroch** (každý atóm odpovedá **3 nezávislým** 1D harmonickým oscilátorom), je $U = 3Nk_B T$, jeho tepelná kapacita je teda $C_V = 3Nk_B$ ($= 3R$ pre 1 mól látky)

Dulongov – Petitov zákon

podľa **klasického** Dulongovho-Petitovho zákona tepelná kapacita tuhých látok **nezávisí od teploty**, v skutočnosti však tepelná kapacita tuhých látok **pri nízkych teplotách klesá k nule** – je potrebný **kvantovomechanický prístup**

atóm v kryštáli je **kvantovomechanický** harm. oscilátor s energiami $W_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

$W_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ pre $n = 0$ je tzv. **nulová energia** (energia „nulových kmitov“), **nesúvisiaca s tepelnými kmitmi**, energie tepelných kmitov sú $(W_n)_{kmity} = n\hbar\omega$

v TD rovnováhe je oscilátor v stave n s **pravdepodobnosťou** $\sim \exp\{\frac{-W_n}{k_B T}\}$

počet oscilátorov v stave n je $N_n = N_0 \exp\{\frac{-W_n}{k_B T}\}$ počet oscilátorov v základnom stave $n = 0$

stredná energia pripadajúca na 1 oscilátor $\langle W \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\} - 1}$ (namiesto $k_B T$!)
(**Boseho-Einsteinovo rozdelenie**)

$$U = 3N\langle W \rangle = 3N \frac{\hbar\omega}{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\} - 1} \Rightarrow C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \underline{\underline{3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\}}{(\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\} - 1)^2}}}$$

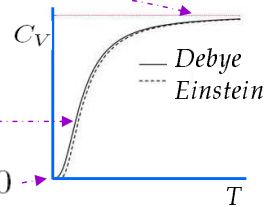
(Einsteinov vzorec)

$$k_B T \gg \hbar \omega: \exp\left\{\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right\} \cong 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} \Rightarrow C_V \rightarrow 3N k_B$$

$$e^x = 1 + x + \dots, x \ll 1$$

$$k_B T \ll \hbar \omega: \exp\left\{\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right\} \gg 1 \Rightarrow C_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left\{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right\}$$

$$T \rightarrow 0: \exp\left\{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right\} \text{ klesá k nule rýchlejšie než narastá } \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 \Rightarrow C_V \rightarrow 0$$



kmity jednotlivých atómov v mriežke kryštálu *nie sú nezávislé*, predstavujú *viazané reťazce - spriahnuté oscilátory* – kmity sa *prenášajú*, tj. *širia ako vlny*, na okrajoch kryštálu sa *odrážajú* – vznikajú *stojaté vlny* rozložené v celom kryštáli

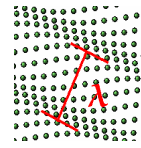
Einsteinov vzorec pre tepelnú kapacitu tuhej látky vychádza z predpokladu, že všetky atómy v kryštáli kmitajú s rovnakou frekvenciou ω , spresnenie poskytuje Debyeova teória so zložitým výrazom pre C_V

frekvencie kmitov, resp. vln tvoria *spektrum* s *maximálnou* – *Debyeovou frekvenciou*

$$\text{rýchlosť šírenia vlny v kryštáli } \omega_D = v \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}$$

\leftarrow počet atómov v kryštáli
 \leftarrow objem kryštálu

maximálnej (Debyeovej) frekvencii odpovedá *minimálna* vlnová dĺžka daná *medziatómovou vzdialenosťou* v kryštáli



$$\hbar \omega_D = k_B \theta$$

- *Debyeova teplota* θ - pod ňou začína tepelná kapacita *prudko klesať*, prejavujú sa *kvantové efekty*, energetické spektrum kmitov oscilátorov je *diskrétne*, vibračná energia sa šíri sa v podobe *energetických kvánt* - *fonónov*

fonóny sú mechanickým analógom fotónov, sú *bozóny* (celočíselný spin, Boseho-Einsteinova štatistika) na rozdiel od (len priečnej) elektromagnetickej vlny môžu byť mechanické vlny *priečne aj pozdĺžne – transverzálne aj longitudinálne* fonóny – šíria sa mierne odlišnými rýchlosťami

počet fonónov (ani fotónov) v systéme sa *nemusí zachovávať* - hodnotu ich chemického potenciálu (o.i. v rozdeľovacej funkcii) kladieme rovnú *nule*

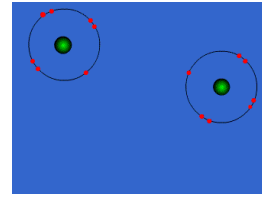
šírenie tepla *vedením* (tj. prenášaním energie a hybnosti) v *kryštáloch* sprostredkovávajú *vlny-fonóny* v *kovoch* sa *navyše* na vedení tepla podieľa aj „plyn voľných“ elektrónov (pohyb elektrónov nepredstavuje prenos látky!) – kovy sú preto dobrými vodičmi tepla

Molekuly, chemická väzba

molekuly – vznikajú *chemickou väzbou* atómov

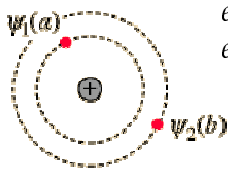
molekula je *stabilná* ak energia molekuly < súčet energii samostatných atómov

kovalentná väzba – atómy tvoriace molekulu *zdieľajú* jednu alebo viac *dvojíc* elektrónov, aby *doplnili* svoje vonkajšie elektrónové vrstvy



Animácia: Kovalentná väzba

Pauliho vylučovací princíp platí pre všetky častice s *poločíselným spinom* – *fermióny*
výsledná vlnová funkcia popisujúca súbor identických fermiónov musí byť *antisymetrická*
vzhľadom na ich vzájomnú *výmenu*
pre častice s *celočíselným* (aj nulovým) spinom – *bozóny* – *neplatí* Pauliho vylučovací princíp,
výsledná vlnová funkcia popisujúca súbor identických bozónov musí byť *symetrická* vzhľadom
na ich vzájomnú výmenu



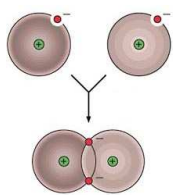
elektrón 1 v stave a
elektrón 2 v stave b

$$\psi = \psi_1(a)\psi_2(b)$$

pravdepodobnosť, že *súčasne*
1 je v stave a a 2 je v stave b

pri takomto zápise možno elektróny *rozlíšiť* na základe stavu, elektróny sú však *nerozlíšiteľné*, tj. $\psi = \psi_1(a)\psi_2(b) \pm \psi_1(b)\psi_2(a)$ - pravdepodobnosť obsadenia stavov a, b elektrónmi 1,2 (bez rozlíšenia poradia)
pre bozóny \pm pre fermióny (pre $a = b$ musí byť $\psi = 0$)

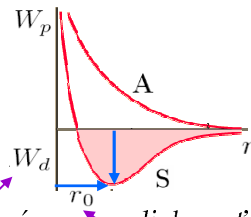
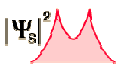
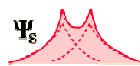
molekula H_2



symetrická
antisymetrická

priestorová časť vlnovej funkcie pred a po
priblížení atómov

celková vlnová funkcia elektrónového páru musí byť **antisymetrická**
spinová časť vlnovej funkcie môže byť { symetrická (paralelné spiny)
antisymetrická (antiparalelné spiny)
 \Rightarrow priestorová časť vlnovej funkcie musí byť opačná ako jej spinová časť



disociačná
energia

vzdialenosť
atómov

po priblížení elektrónov len **symetrická** (priestorová) vlnová funkcia dáva **stabilnú väzbovú** konfiguráciu (tj. prekrývanie vlnových funkcií jednotlivých elektrónov)

prípadný tretí elektrón (tretieho atómu) by bol **vždy** v antisymetrickej priestorovej konfigurácii voči **jednému** z elektrónov (\Rightarrow odpudzovanie) – molekula je **nasýtená**, neexistuje molekula H_3

molekulové orbitály – vznikajú **prekrývaním** atómových orbitálov, dochádza ku **zmene elektrónovej konfigurácie** (oproti izolovaným atómom) vo **vonkajšej nezaplnenej vrstve** (vnútorné vrstvy sú bližšie k jadrú a potenciál jadra je menej odtienený)

výsledkom vzájomného prekrývania atómových orbitálov je **zvýšenie** alebo **zníženie** hustoty pravdepodobnosti výskytu elektrónu – **väzbový** alebo **protiväzbový** molekulový orbitál

označenie molekulových orbitálov určuje ich **symetria**: σ , π , δ , ... na základe podobnosti (v smere väzby, tj. pozdĺž osi molekuly) s atómovými orbitálmi s, p, d,...

rotácia molekuly okolo pozdĺžnej osi – priemet momentu hybnosti \vec{L} do smeru tejto osi (z)

$$L_z = \lambda \hbar, \lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ (analóg } m_l \text{)}$$

$$\sigma : \lambda = 0 \text{ (} L_z = 0 \text{)}$$

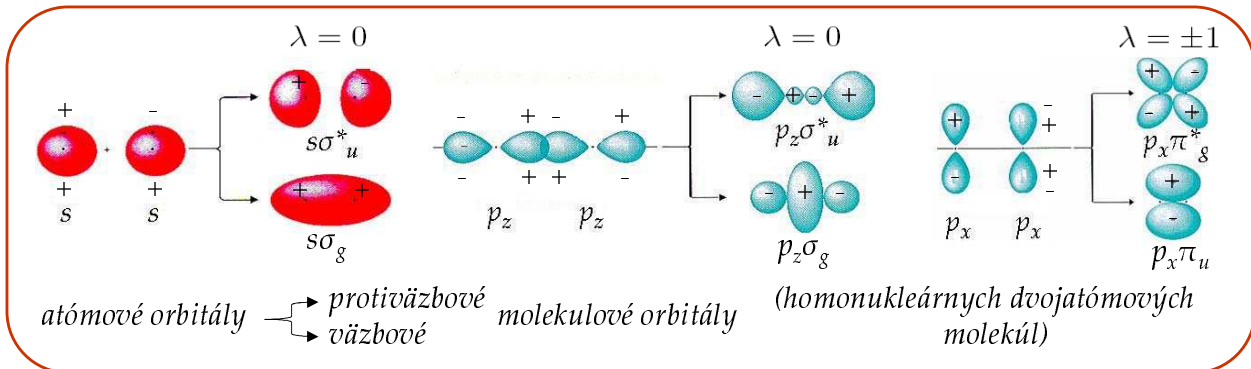
$$\pi : \lambda = \pm 1$$

$$\delta : \lambda = \pm 2$$

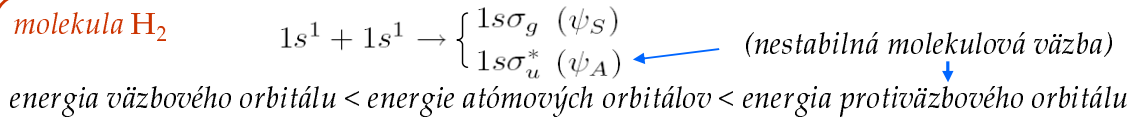
z akých atómových orbitálov vznikol $1s\sigma_{u,g}^*$ protiväzbový (*) alebo väzbový () orbitál

symetria molekulového orbitálu

či ψ mení (u – ungerade, **nepárny**) alebo nemení (g – gerade, **párny**) znamienko vzhľadom na stred molekuly - má zmysel len pre dvojatómové **homonukleárne** (obsahujúce rovnaké atómy) molekuly



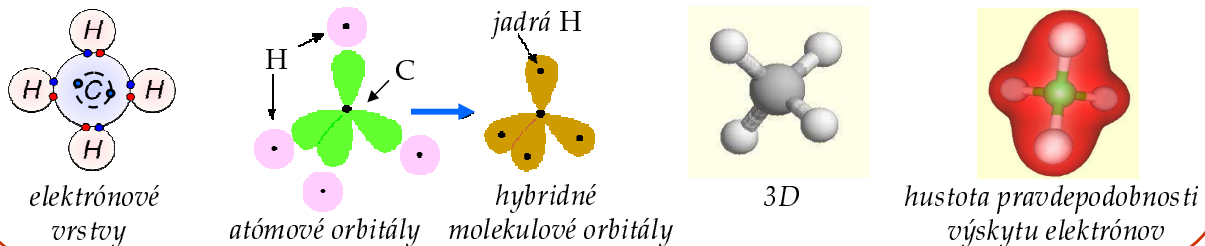
molekulová väzba je **stabilná** ak energia molekulového orbitálu < súčet energií atómových orbitálov



molekula CH_4

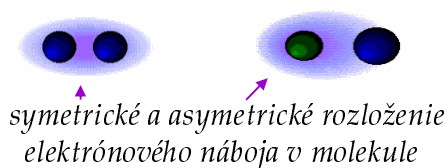
elektrónová konfigurácia v izolovanom atóme C: $1s^2 2s^2 2p^2$ (zaplnený orbitál 2s, 2 nespárené elektróny v orbitáloch $2p_x, 2p_y$)

elektrónová konfigurácia C v molekule metánu: $1s^2 2s^1 2p^3$ (4 nezaplnené hybridné orbitály $s^1 p^3$)
každá kovalentná väzba znižuje energiu molekuly, hybridizácia nastáva ak energie s a p orbitálov sa líšia nepatrne



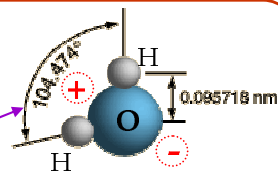
elektronegativita – miera schopnosti atómu v molekule pritiahnúť k sebe väzbové elektróny

polárna kovalentná väzba – ak atómy (v dôsledku **rozdielných** elektronegativít) **nerovnako** zdieľajú väzbové elektrónové páry - **nesymetrické nábojové rozloženie** (niektorý atóm „viac kladný“, iný „viac záporný“) – vzniká **elektrický dipól**

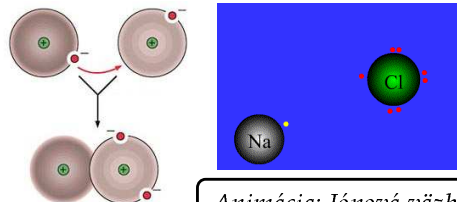


molekula H_2O

väzby H na p_y a p_z orbitály O (obsadené 1 elektrónom) – 90° + elektrostatické odpudzovanie



iónová väzba – jeden alebo viac atómov stráca elektrón (elektróny) v prospech iného atómu, aby mali **zaplnené** vonkajšie vrstvy – vznikajú **kladné a záporné ióny**, ktoré sa **elektrostaticky priťahujú**, vznikajú **polárne molekuly**



Animácia: Iónová väzba

ionizačná energia – energia **potrebná** na „odtrhnutie“ elektrónu z **neutrálneho** atómu

ionizačná energia **narastá** v chemickej tabuľke prvkov zľava doprava (v rámci **periódy**) – narastá náboj a teda potenciál jadra pri nezmenenom elektrostatickom tienení jadra, tvorenom zaplnenými elektrónovými vrstvami

ionizačná energia **klesá** v chemickej tabuľke prvkov zhora nadol (v rámci **grupy**) – narastá vzdialenosť od jadra

elektrónová afinita – energia *uvoľnená* pridaním elektrónu k *neutrálnemu* atómu (je mierou sily väzby elektrónu na neutrálny atóm)

iónová väzba vzniká medzi atómami s *malou ionizačnou energiou* a atómami s *veľkou elektrónovou afinitou*

molekula NaCl (len v plynnom skupenstve)

Na: jeden 3s elektrón mimo zaplnených vrstiev,
ionizačná energia 5,14 eV (treba dodať)

Cl: do zaplnenia vrstvy chýba 1 elektrón,
elektrónová afinita 3,62 eV (uvoľní sa)

tj. na ich ionizáciu treba dodať

$$5,14 \text{ eV} - 3,62 \text{ eV} = 1,52 \text{ eV}$$

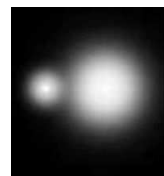
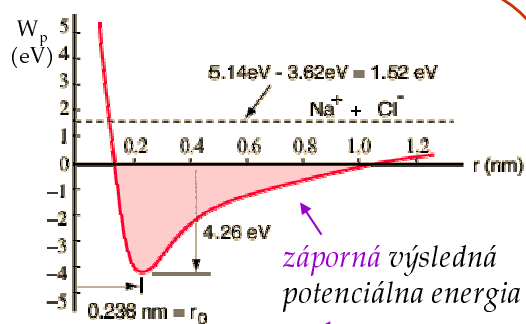
približovaním iónov Na^+ a Cl^- klesá (uvoľňuje sa)

$$\text{ich potenciálna energia } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

pre $r < 1 \text{ nm}$ „uvoľnená“ potenciálna energia prevýši energiu potrebnú na ionizáciu

pre $r < r_0$ prevláda odpudzovanie iónov v dôsledku Pauliho vylučovacieho princípu a elektrostatických síl

konfigurácie iónov s *úplne zaplnenými* elektrónovými vrstvami odpovedajú *najvýhodnejšiemu* (najnižšiemu) energetickému stavu, elektrónové orbitály iónov Na^+ a Cl^- sa navzájom *neprekrývajú* (pri prekryvaní by Pauliho vylučovací princíp vyžadoval obsadenie vyšších stavov – zvýšenie energie)

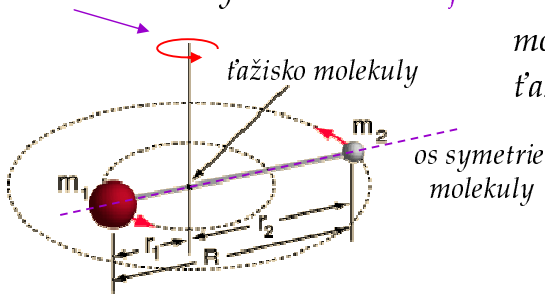


čisto iónová väzba (len elektrostatické priťahovanie bez prekryvania orbitálov, tj. bez zdieľania spoločných elektrónov) je *idealizácia*, každá iónová väzba je do istého stupňa kovalentnou (alebo kovovou) väzbou – s *rastúcim rozdielom elektronegativít* atómov narastá *iónový* charakter väzby

Molekulové spektrá

rotačné energetické hladiny molekuly

rotácia molekuly okolo osi kolmej na os symetrie molekuly (dvojatómovej)



$$\text{moment zotrvačnosti molekuly } I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$\text{ťažisko molekuly: } m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad r_1 + r_2 = R$$

$$\Rightarrow I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m' R^2$$

$$\text{moment hybnosti molekuly: } L = I\omega$$

$$L = \sqrt{J(J+1)\hbar}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{kinetická energia rotujúcej molekuly: } W_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad \text{- kvantovaná!}$$

pri rotácii molekuly okolo ťažiska pôsobí na atómy *odstredivá* sila – *rozťahuje* molekulu ($R \rightarrow R'$) – kompenzovaná je *spätanou* silou pružnosti

potenciálna (*elastická*) energia

napnutej (rozťahnutej) molekuly $\frac{1}{2} k (R' - R)^2$ – prirátava sa ku kinetickej energii

$$k(R' - R) = m'\omega^2 R' \Rightarrow R' = \frac{kR}{k - m'\omega^2}$$

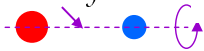
výsledné energetické hladiny

$$W_J \cong \frac{J(J+1)\hbar^2}{2m'R^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2m'R^6k} \sim \frac{1}{k} \quad \begin{array}{l} \text{čím tuhšia molekula,} \\ \text{tým menšia korekcia} \end{array}$$

↑
nedeformovaná
molekula

↑
korekcia na elastickú
deformáciu (rozťahnutie)

os symetrie molekuly



pri **lineárnych** (napr. dvojatómových) molekulách možno rotáciu molekuly okolo **svojej** osi symetrie **zanedbať** (hmotnosť molekuly je sústredená v jadrách atómov - ležia na osi, moment zotrvačnosti I pre takúto rotáciu je malý, $W_J \sim \frac{1}{I}$ sú veľmi veľké pre všetky $J > 0$ - na úrovni **disociačných energií** molekúl - nemusíme o nich uvažovať)

u **zložitejších** molekúl treba uvažovať o rotáciách okolo (navzájom kolmých) osí x, y, z

$$I_x, I_y, I_z \quad L_x, L_y, L_z \quad W_k = \frac{1}{2}(I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{L_x^2}{I_x} + \frac{L_y^2}{I_y} + \frac{L_z^2}{I_z} \right)$$

$$L = \sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_z^2} = \sqrt{J(J+1)\hbar^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

ak $L_x \neq L_y \neq L_z$ (asymetrický vlčok), **nie je definovaný význačný smer** pre priestorové kvantovanie L - neexistuje všeobecný výraz pre rotačné energetické spektrum

ak $L_x = L_y$ (symetrický vlčok), význačný smer je z , **priestorové kvantovanie**

$$\left. \begin{array}{l} L_z = M_J \hbar, \quad M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \\ L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = J(J+1)\hbar^2 \\ (I_x = I_y = I_{xy}) \end{array} \right\} W_{J, M_J} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_{xy}} + \frac{M_J^2}{2} \left(\frac{\hbar^2}{I_z} - \frac{\hbar^2}{I_{xy}} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} I_{xy} > I_z \\ I_{xy} = I_z \\ I_{xy} < I_z \end{array} \right\} \text{korekcia} \left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{array} \right.$$

vibračné energetické hladiny molekuly

elastickou deformáciou (dvojitátmovej) molekuly sa jej potenciálna energia zmení o $\frac{1}{2}k(R' - R)^2$ a spätná sila pružnosti je $-k(R' - R)$, pohybová rovnica má tvar $m' \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$, kde $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

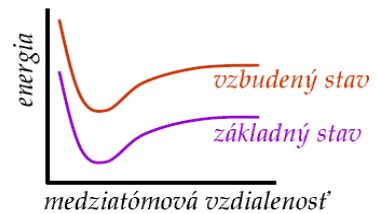
riešením klasického harmonického oscilátora dostávame frekvenciu kmitov $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m'}}$

riešením kvantového oscilátora dostávame energie $W_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$, $v = 0, 1, 2, \dots$

→ (v priblížení parabolickej potenciálovej jamy)

elektrónové energetické hladiny molekuly

rotačné a vibračné energetické hladiny sú viazané na pohyb atómových jadier (sústreďujúcich prakticky celú hmotnosť molekuly), existencia elektrónových hladín súvisí so zmenou elektrónovej konfigurácie oproti základnému stavu molekuly, vzбудené (excitované) stavy môžu byť sprevádzané zmenou väzby (molekulových orbitálov) a tým aj zmenou tvaru molekuly



molekulové spektrá

pohltením alebo vyžiarením energie (napr. elektromagnetickej vlny - fotónu) môžu nastať prechody molekuly medzi energetickými hladinami – molekulové spektrá

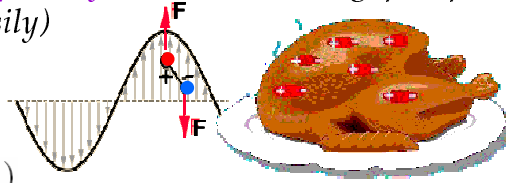
ΔW rotačných hladín	\ll	ΔW vibračných hladín	\ll	ΔW elektrónových hladín
(mikrovlnná oblasť elmag. spektra – 10^9 - 10^{10} Hz)		(infračervená oblasť spektra – 10^{13} Hz)		(viditeľná a UV oblasť spektra – 10^{14} - 10^{15} Hz)

excitované rotačné stavy vznikajú aj dodaním *tepelnej energie* (energie ekvivalentnej teplote) $k_B T$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad \text{Boltzmannova konštanta}$$

pri tzv. *izbovej* teplote $300\text{K} \cong 27^\circ\text{C}$ je $\Delta W_v > k_B T > \Delta W_J$, tj. väčšina molekúl sa nachádza v *excitovaných* rotačných stavoch a v základnom vibračnom stave

rotačné spektrum - interakcia *rotačných* hladín s elmag. žiarením (absorpcia alebo emisia fotónu) existuje *len* u *polárnych* molekúl - elmag. pole pôsobí na elektrický dipól molekuly *točivým momentom* (sily)



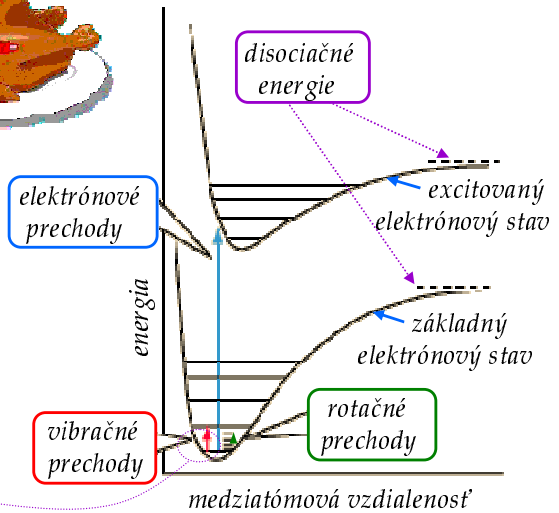
výberové pravidlá:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\Delta l = \pm 1)$$

$$\Delta M_J = 0 \quad (\Delta m_l = 0)$$

M_J určuje rotáciu okolo význačného smeru - *osi symetrie* molekuly, okolo tejto osi *neexistuje* elektrický dipól - elmag. pole nemôže interagovať s touto rotáciou, $\Delta M_J = 0$

$\Delta W_v \gg \Delta W_J$ - rotačné spektrá sú viazané na danú *vibračnú* energetickú hladinu



vibračné spektrá – elektrický dipól **oscilujúci** s frekvenciou ω_0 absorbuje alebo emituje energiu fotónu $\hbar\omega_0$

výberové pravidlo: $\Delta v = \pm 1$ (v priblížení harm. oscilátora – parabolický potenciál)
 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ (pre anharmonický oscilátor)
 † menej pravdepodobné

výsledné **rotačno-vibračné spektrum** (približne) $W_{J,v} = (v + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m'}} + J(J + 1)\frac{\hbar^2}{2I}$
 (rotačné rozložené hladiny husto pri danej vibračnej hladine – tzv. **vibračno-rotačný pás**)

elektrónové spektrá – preskoky **elektrónov** pri pohltení alebo vyžiarení energie fotónu,

1

vibračné hladiny
vzbuđené
elektrónové hladiny
základná

2

1. pohltenie fotónu – prechod molekuly do vzbuđeného elektrónového stavu, na jednu z vibračných hladín, následné **nežiarivé** vibračné prechody (odovzdávanie energie susedným molekulám) na **nižšie** hladiny

2. **žiarivý** prechod do základného stavu (z nižšej vzbudenej hladiny než pôvodná) – **fluorescencia**, vyžiarený fotón má menšiu frekvenciu než pohltený („červený“ posuv)

3

singlet
triplet

3. vibračné prechody môžu viesť ku preklopeniu spinu excitovaného elektrónu zo **singletného** do **tripletného** stavu, následný žiarivý prechod do základného (**singletného**) stavu sa deje **s časovým oneskorením** - **fosforescencia**

zaplnený molekulový orbitál v základnom stave obsahuje 2 elektróny s „opačným“ spinom (Pauliho vylučovací princíp) – *singlet* (výsledný spin $S = 0$)

prechodom do *excitovaného elektrónového* stavu -1 z elektrónov zo zaplneného orbitálu preskočí do vyššieho prázdneho orbitálu - vzniknú 2 „nespárené“ elektróny v 2 napoly zaplnených orbitáloch, pri takomto prechode sa výsledný spin musí zachovať ($\Delta S = 0$) – vzbudený stav je tiež *singlet*

vzbudený stav s 2 „nespárenými“ elektrónmi (v 2 napoly zaplnených orbitáloch) s „rovnakým“ spinom – *triplet* (výsledný spin $S = 1$)

energia excitovaného *tripletného* stavu je (o málo) nižšia než energia *singletného* stavu (elektrostatická aj magnetická dipólová interakcia) – prechod zo *singletného* excitovaného stavu do *tripletného* („preklopenie“ spinu jedného z elektrónov, v dôsledku spin-orbitálnej interakcie) je energeticky *výhodný*

prechody $\Delta S = \pm 1$ sú však „zakázané“ kvantovomechanickým výberovým pravidlom $\Delta S = 0$, „zakázané“ prechody *môžu* nastať, ale v dlhých časových škálach (tj. s *oneskorením*)

pri *fosforescencii* dochádza počas *vibračnej relaxácie* (nežiarivých *vibračných* prechodov na nižšie hladiny) k „zakázanému“ prechodu (preklopeniu spinu) zo *singletu* do energeticky výhodnejšieho *tripletu*, následný *žiarivý* prechod do základného stavu (*singlet*) je opäť „zakázaný“ – nastáva s *oneskorením* (a s „červeným“ posuvom)



← fluorescencia
fosforescencia →

