Reforma a rozvoj výuky Biofyziky pro potřeby 21. století

Číslo výzvy: **IPo - Oblast 2.2 (výzva 15)**
Reg. č. projektu: **CZ.1.07/2.2.00/15.0215**

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
UNIVERSITAS MASARYKIANA BRUNENSIS
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Schrödingerova rovnice

- Uvažujme Schrödingerovu rovnici

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi.$$

  Především si všimněme, že rovnice nemá absolutní člen, takže je-li ψ jejím řešením, je řešením také $a\psi$ pro libovolné $a \in C$.

- Protože $\hbar$ je malá veličina, můžeme řešení výhodně napsat ve tvaru Debyeova rozvoje

$$\psi(x,t) \approx \exp\left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_{n=0}^{\infty}(\mathrm{i}\hbar)^n S_n(x,t)\right).$$

  To v nejnižším přiblížení přináší

$$n = 0: \qquad \frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2 + V = \frac{\partial S_0}{\partial t},$$

  což je klasická Hamiltonova-Jacobiho rovnice:

$$H\left(\vec{x}, \vec{\nabla} S\right) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0.$$

- Na závěr uvažujme stacionární případ, $H(\vec{x})$, kdy Schrödingerova rovnice může být separována předpokladem $\psi(\vec{x},t) = \exp(-\mathrm{i}Et/\bar{h})\psi(\vec{x})$ na tvar

$$H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}).$$

Sférické souřadnice

- Sférické souřadnice (r, ϑ, φ) jsou definovány metrikou

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2 \vartheta \end{pmatrix} \qquad g = \det |g_{ij}| = r^4 \sin^2 \vartheta.$$

  Uvedena je kovariantní forma metrického tenzoru, kontravariatní představuje její inverzi: $g^{ij} g_{jk} = \delta^i_k$; δ^i_k je Kroneckerův symbol a přes opakující se indexy se sčítá.

- Objemový element má obecný tvar $\mathrm{d}V = \sqrt{g}\, \mathrm{d}x^1\, \mathrm{d}x^2 \ldots \mathrm{d}x^n$.

- Jednotlivé difirenciální operátory jsou

$$\nabla_{\mathrm{j}}\, \psi = \psi_{,j} \qquad \operatorname{grad} \psi = \nabla^{\mathrm{i}}\, \psi = g^{ij} \psi_{,j}$$

$$\operatorname{div} \vec{U} = \vec{\nabla} \cdot \vec{U} = \frac{1}{\sqrt{g}} (\sqrt{g} U^i)_{,i}$$

$$\operatorname{rot} \vec{U} = \vec{\nabla} \times \vec{U} = \frac{1}{\sqrt{g}} e^{ijk} U^k_{,j} \qquad ,$$

  kde čárka značí parciální derivaci a e^{ijk} je permutační symbol.
  Laplasián skalární funkce se tedy v obecných souřadnicích počítá podle vztahu

$$\Delta \psi = \nabla_i \nabla^i \psi = \frac{1}{\sqrt{g}} \left(\sqrt{g} g^{ij} \psi_{,j} \right)_{,i} \ .$$

Částice v radiálních polích

Ve sférických souřadnicích s potenciálem $V(r)$ můžeme separovat Schrödingerovu rovnici s užitím předpokladu $\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y(\vartheta,\varphi)$ na složky

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0,$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{\lambda}{r^2}\right\}R = 0.$$

Pokud následně transformujeme radiální rovnici prostřednictvím substituce $R = \bar{R}/r$, obdžíme

$$\frac{\mathrm{d}^2\bar{R}}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \left(V(r) + \frac{\hbar^2\lambda}{2mr^2}\right)\right]\bar{R} = 0.$$

což je přesně tvar odpovídající Schrodingerově rovnici v jednorozměrné případu s potenciálem v kulatých závorkách. Rovnovážná poloha r_0 je definována prostřednictvím jeho extrémní hondoty,

$$\left.\frac{\partial V}{\partial r}\right|_{r=r_0} - \frac{\hbar^2\lambda}{mr_0^3} = 0.$$

Použijeme-li například Coulombův potenciál

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r},$$

obdržíme pro rovnovážnou polohu vztah

$$r_0 = -4\pi\varepsilon_0\hbar^2\lambda\frac{1}{m\,q_1 q_2},$$

potvrzující, že k rovnováze dojde pouze pokud jsou částice opačných znamének (neboť $\lambda > 0$).

Vodíku podobné atomy

Dvoučásticové soustavy je vhodné řešit v těžišťové soustavě, kde

$$-\frac{\hbar}{2\mu}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

kde $1/\mu = 1/m_p + 1/m_e$ je redukovaná homtnost a $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_{nuc}$ vzájemný polohový vektor jádra a elektronu. Interakce je v našem případě Coulombovská,

$$V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$$

což přináší separaci $\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y(\vartheta,\varphi)$ a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)\right) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}R = \left(E - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\lambda}{r^2}\right)R$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = -m^2\Phi$$

$$\lambda\sin^2\vartheta\Theta + \sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) = m^2\Theta$$

Všimněme si, že m je z důvodu kontinuity vlnové funkce celé číslo a $\lambda = l(l+1)$, přičemž $|m| \leq l$.

Orbitaly vodíku podobných atomů

Řešení úhlových rovnic má tvar

$$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = \sqrt{(2l+1)\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\vartheta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},$$

kde P_l^m jsou přidružené Legendrovy polynomy. Řešení radiální rovnice je tvaru

$$R_{n,l}(r) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{Z^3(n-l-1)!}{a_0^3(n+l)!}}\left(\frac{2rZ}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2rZ}{na_0}\right)\exp\left(-\frac{rZ}{na_0}\right),$$

kde

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

je Bohrův poloměr a $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ jsou přidružené Laguerovy polynomy,

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{i=0}^{n-l-1}(-1)^i\binom{n+l}{n-l-1-i}\frac{\rho^i}{i!}.$$

Omezený počet členů v poslední sumě je dán požadavky na vhodné chování vlnové funkce v počátku a v nekonečnu. Radiální vlnové funkce jsou ortogonální, a v uvedeném tvaru také normalizované,

$$\int R_{n',l}^* R_{n,l} r^2\,\mathrm{d}r = \delta_{nn'}.$$

Vlastnosti vodíku podobných atomů

- Energiové hladiny jsou degenerované,

$$E_{n,l} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{Z^2}{n^2} = E_{n,l} = -\mu c^2 \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2},$$

  kde $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$ je konstanta jemné struktury. Poslední vyjádření také dává nástroj na ověření platnosti nerelativistického přiblížení, kterým Schrödingerova rovnice je.

- Energiové hladiny odpovídají Bohrově modelu, který navíc předpovídá poloměry drah

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0.$$

  Ty mají v našem případě význam míst největší pravděpodobnosti výskytu elektronu, $r^2 R^*_{n,l} R_{nl}$, na nejvyšší slupce příslušné hladiny (slupky s $l = n - 1$, které nemají uzly).

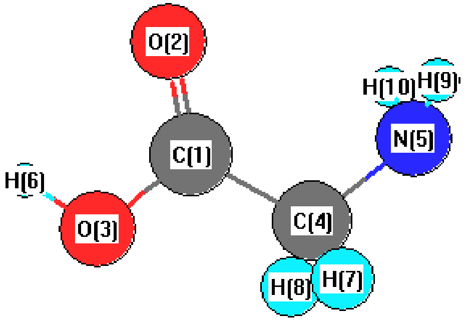
- Pro elektrony na zvolené hladině lze také spočíst střední hodnoty jejich radiální souřadnice,

$$\langle r \rangle_\psi = \int_0^\infty R^*_{nl} r R_{nl} r^2 \,\mathrm{d}r = \frac{n^2}{Z} a_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{l(l+1)}{n^2} \right).$$

Náboje v molekule glycinu, H_2NCH_2COOH

výpočet HF/3-21G*

Číslo atomu	Prvek	Náboj [e]
1	C	+0.823
2	O	-0.607
3	O	-0.720
4	C	-0.298
5	N	-0.772
6	H	+0.413
7	H	+0.268
8	H	+0.268
9	H	+0.312
10	H	+0.312



http://cccbdb.nist.gov/mulliken1.asp