



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jana Kyšková

Studijní text k vybranému tématu předmětu Kvantová mechanika

Katedra didaktiky fyziky MFF UK

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Zdeňka Koupilová, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika se zaměřením na vzdělávání

Praha 2019

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 17. května 2019

Podpis autora

Děkuji RNDr. Zdeňce Koupilové, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce a za důvěru, se kterou mi svěřila úkol sepsat část skript ke svému kurzu kvantové mechaniky pro učitele. Patří jí dík především za pečlivost a trpělivost při opravování nepřesných formulací a při tvorbě obrázků. Děkuji také rodičům za jejich podporu po celou dobu studia a svému snoubenci za trpělivost a za dobré rady při psaní v \LaTeX .

Název práce: Studijní text k vybranému tématu předmětu Kvantová mechanika

Autor: Jana Kyšková

Katedra: Katedra didaktiky fyziky MFF UK

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Zdeňka Koupilová, Ph.D., Katedra didaktiky fyziky MFF UK

Abstrakt: Cílem této práce je vytvořit studijní text k vybraným tématům kvantové mechaniky pro studenty druhého ročníku učitelství fyziky na MFF UK, který bude svým rozsahem vyhovovat kurzu kvantové mechaniky pro učitele. Tato práce pokrývá dvě témata kurzu kvantové mechaniky – Vícečásticové systémy a Chemickou vazbu. Vytvořený text by měl studentům učitelství pomoci s pochopením matematického aparátu potřebného pro popis vícečásticových systémů a s řešením základních úloh. Zaměřuje se také na rozšíření středoškolských poznatků z chemie o atomových orbitalech a vzniku vazeb a pomocí teorie valenční vazby vysvětluje strukturu jednoduchých molekul. Práce byla napsána na základě čerstvých zkušeností autorky s kurzem kvantové mechaniky, hlavními zdroji byly zahraniční učebnice kvantové mechaniky a vlastní poznámky autorky z přednášek absolvovaných na MFF UK.

Klíčová slova: kvantová mechanika, vícečásticový systém, nerozlišitelné částice, chemická vazba, hybridizace

Title: Study text on selected topic of Quantum mechanics course

Author: Jana Kyšková

Department: Department of Physics Education FMP CU

Supervisor: RNDr. Zdeňka Koupilová, Ph.D., Department of Physics Education FMP CU

Abstract: The objective of this bachelor thesis is to prepare a study text on selected topics of quantum mechanics, which would be appropriate for the second year students of education of Physics at FMP CU attending the Quantum mechanics course. This thesis consists of two topics – Multiparticle Systems and Chemical Bond. The study text should help students understand the mathematical methods used in the field of multiparticle systems, and solve elementary problems. The text also extends secondary-school chemistry knowledge about atom orbitals and chemical bond and provides an explanation of the structure of simple molecules using the valence bond theory. The thesis is based on author's own experience of the Quantum mechanics course, the main sources are the foreign textbooks of quantum mechanics and author's own notes from lectures held on FMP CU.

Keywords: quantum mechanics, multiparticle system, identical particles, chemical bond, hybridization

Obsah

Úvod	3
1 Vícečásticové systémy	5
1.1 Rozšíření postulátů kvantové mechaniky na systém s více částicemi	5
1.1.1 Vlnová funkce vícečásticových systémů	5
1.1.2 Operátory fyzikálních veličin	6
1.1.3 Schrödingerova rovnice vícečásticových systémů	8
1.2 Nerozlišitelnost částic	15
1.2.1 Princip nerozlišitelnosti částic	15
1.2.2 Pauliho vylučovací princip	19
1.2.3 „Výměnná interakce“	20
1.3 Přidání spinu	26
1.3.1 Skládání spinu $\frac{1}{2}$	26
1.3.2 Soustava dvou nerozlišitelných částic se spinem	32
2 Chemická vazba	35
2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace	35
2.2 Shrnutí poznatků o elektronovém obalu	36
2.2.1 Přechod od fyzikální k chemické bázi u orbitalů p	39
2.3 Teorie valenční vazby	42
2.3.1 Jednoduché anorganické molekuly	43
2.3.2 Hybridizace	48
2.4 Teorie molekulových orbitalů	62
3 Zdroje	63
Zdroje	63
3.1 Zdroje ke kapitole <i>Vícečásticové systémy</i>	63
3.2 Zdroje ke kapitole <i>Chemická vazba</i>	63
Závěr	65
Seznam použité literatury	67
Seznam obrázků	69

Úvod

Téma své bakalářské práce jsem si vybrala na základě svých zkušeností s kurzem *Kvantové mechaniky* pro studenty učitelství MFF UK¹. Studenti velmi oceňovali, dostali-li k dispozici studijní text odpovídající přednášce. Podle zkušeností vedoucí mé práce pro učitelský kurz kvantové mechaniky zatím neexistuje vhodný ucelený český text, který by pokrýval rozsah přednášky, byl napsán jednoduše a srozumitelně a přitom by vyhovoval jak hloubkou poznatků požadavkům ke zkoušce, tak i přístupu k výuce budoucích učitelů fyziky. Vytváří proto vlastní studijní text, který postupně doplňuje a dává k dispozici studentům. Některé partie však ve stávajícím studijním textu dosud nebyly postiženy, rozhodla jsem se tedy některé chybějící kapitoly doplnit v rámci své bakalářské práce. Cílem mé práce tedy je vytvoření studijního textu k vybraným tématům kvantové mechaniky vhodného pro studenty učitelství a poskytnutí tohoto textu studentům jako opory pro přednášky. Vytvořený text se pak stane základem příslušných kapitol ve skriptech Zdeňky Koupilové a Petra Kácovského *Kvantová fyzika (nejen) pro budoucí učitele* [6].

Při jeho tvorbě vycházím z vlastních zkušeností získaných absolvováním tohoto předmětu. Jazykem se přizpůsobuji jazyku studentů, aby pro ně byl text co nejsrozumitelnější, ne však na úkor správnosti. Grafická úprava vychází z již existující části skript, kam se také často odkazuji, stejně jako ve skriptech se v mé práci vyskytují rámečky s úkoly a výpočtovými úlohami, se kterými se pak pracuje na přednášce. Tyto prvky jsem jako studentka ve skriptech velmi vítala, studijní text tak není jen výkladem, ale dává studentům možnost ověřit si pochopení látky.

Vzhledem k tomu, že je tělo práce samo o sobě studijním textem, neuvádím citace v samotném textu, protože by zhoršily jeho čitelnost a znesnadnily orientaci v něm. Věnuji proto na konci práce samostatný oddíl komentáři ke zdrojům jednotlivých částí textu i obrázků.

Práce je tedy rozdělena do tří kapitol. První a druhá kapitola tvoří dvě budoucí kapitoly skript, kapitolu *Vícečásticové systémy* a kapitolu *Chemická vazba*. Třetí kapitola je věnována, jak bylo uvedeno výše, komentářům ke zdrojům a nahrazuje tak citace, které nejsou uvedeny v textu.

V kapitole *Vícečásticové systémy* se nejprve rozšiřuje matematický aparát a postuláty kvantové mechaniky, které byly zavedeny pro jednu částici v předcházejících kapitolách skript, na systémy o více částicích. Přínos své práce oproti původním zdrojům [5, 4] zde vidím v podrobnějším rozepsání postulátů pro systémy o více částicích. Zatímco [4] předpokládá, že rozšíření vlnové funkce a operátorů na systémy o více částicích je zřejmé, [5] rozšiřuje vlnovou funkci, ale nezmiňuje se o rozšíření operátorů, já považuji za důležité provést toto rozšíření pečlivě, neboť studenti učitelství se s operátory setkávají pouze v kurzu kvantové mechaniky, na rozdíl od studentů obecné fyziky, kde jsou operátory zařazeny již do kurzu lineární algebry. Následuje několik řešených výpočtových úloh na řešení Schrödingerovy rovnice pro více částic, ve kterých se mohou studenti seznámit s rozšířením již známého postupu řešení Schrödingerovy rovnice pro jednu částici.

Následně je na základě principu nerozlišitelnosti částic odvozena symetrie a

¹Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy

antisymetrie vlnových funkcí nerozlišitelných částic, a odtud pak odvozen Pauliho vylučovací princip pro fermiony s antisymetrickou vlnovou funkcí. Zvláštnost chování nerozlišitelných částic, která vyplývá z požadavku na tvar vlnové funkce, je ukázána na tzv. *Výměnné interakci*, nejprve je vše popsáno kvalitativně, aby si čtenáři udělali představu, jak vlnové funkce těchto částic vypadají, a následně je vše podloženo výpočtem, který už je matematicky náročnější.

Poznatky v sekci o nerozlišitelnosti částic jsou záměrně budovány obecně bez rozlišování prostorové a spinové části vlnové funkce, stejně, jako je to v [5] a [4]. Umožňuje to snadné rozšíření již vybudovaného aparátu na popis částic se spinem. Zvolený přístup ke skládání spinu $\frac{1}{2}$ metodami lineární algebry je mírně netradiční, v učebnicích [5, 4, 11], kterými jsem při psaní textu inspirovala, se nevyskytuje. Vycházím proto z přednášek J. Dolejšího [8] a z vlastních znalostí lineární algebry. Jako studentka bych takto pojatou kapitolu ve skriptech uvítala, protože ji považuji za pěknou aplikaci lineární algebry ve fyzice. Dále se text podrobněji věnuje soustavě dvou nerozlišitelných částic se spinem $\frac{1}{2}$.

Druhá kapitola se zabývá chemickou vazbou, rozšiřuje tak středoškolské poznatky z chemie a propojuje je s nabytými znalostmi z kvantové mechaniky. Na začátku kapitoly *Chemická vazba* stojí oddíl *Shrnutí poznatků o elektronovém obalu*, který má za úkol zopakovat odpřednášenou látku týkající se orbitalů v atomu vodíku, protože bez upevnění těchto pojmů není možné chemickou vazbu studovat.

Další dva oddíly jsou věnovány dvěma přístupům k vysvětlení kovalentní vazby, a to *Teorii valenční vazby (VB)* a *Teorii molekulových orbitalů (MO)*. Vzhledem k tomu, že na přednášce je čas věnován hlavně teorii VB, zatímco teorie MO je zmíněna jen okrajově, je i v této práci hlavní pozornost zaměřena na teorii VB. Domnívám se, že to není na škodu, protože díky teorii VB mohou studenti učitelství lépe pochopit základní pojmy, které znají již ze střední školy, např. pojmy *hybridizace*, *vazba σ a π* .

Přeji všem studentům (nejen) učitelství, aby jim vzniklý studijní text usnadnil studium kvantové mechaniky a vzbudil v nich zájem o tuto část fyziky.

1. Vícečásticové systémy

Dosud jsme se zabývali jen jedinou částicí. Zkoumali jsme její chování v jedné dimenzi (viz harmonický oscilátor a 1D potenciálové jámy) a pak jsme svůj popis rozšířili i do dvou a tří dimenzí, což nám umožnilo prozkoumat nejjednodušší atom v přírodě – atom vodíku. Nyní pojďme v našem popisu světa udělat další krok a přidejme si do našeho systému další částice, abychom mohli nahlédnout třeba také atom hélia a složitější systémy.

Abychom mohli tato rozšíření provést, musíme doplnit také náš matematický aparát a přizpůsobit postuláty, ze kterých jsme dosud vycházeli. Podrobně je tedy celkové revizi.

1.1 Rozšíření postulátů kvantové mechaniky na systém s více částicemi

1.1.1 Vlnová funkce vícečásticových systémů

Jak víme, vlnová funkce jedné částice má tvar

$$\psi = \psi(\vec{r}, t) = \psi(x, y, z, t),$$

je to tedy funkce prostorových souřadnic a času. Ve vlnové funkci více částic musíme zohlednit souřadnice každé z nich, proto budeme vlnovou funkci systému o N částicích uvažovat ve tvaru

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t),$$

bude se tedy jednat o funkci souřadnic všech částic a času.

Jak víme, vlnová funkce jako taková nemá přímočarý fyzikální význam, ten má až kvadrát její absolutní hodnoty, tedy hustota pravděpodobnosti nalezení částice v určité části prostoru. Zde dostáváme

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2, \quad (1.1)$$

což vyjadřuje „pravděpodobnost, že první částici nalezneme v místě \vec{r}_1 , zároveň druhou částici nalezneme v místě \vec{r}_2, \dots a N -tou částici v místě \vec{r}_N .“

A podobně jako v případě jedné částice klademe normovací podmínku, která říká, že celková pravděpodobnost nalezení všech částic v celém prostoru, kde je zkoumám, musí být rovna 1, tedy

$$\int_{c.p.} |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \dots d\vec{r}_N^3 = 1. \quad (1.2)$$

Jinými slovy, když zavřu sedm elektronů do krabice, tak mám jistotu, že je tam najdu, a nikde jinde.

Kdyby nás zajímala pravděpodobnost nalezení jedné konkrétní částice v daném kousku prostoru a poloha ostatních částic v systému by nás nezajímala, použili bychom jednočásticovou hustotu pravděpodobnosti ve tvaru

$$\rho(\vec{r}_1) = \int_{c.p.} |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d\vec{r}_2^3 \dots d\vec{r}_N^3. \quad (1.3)$$

Zjednodušeně řečeno, $\rho(\vec{r}_1)$ vyjadřuje pravděpodobnost, že první částice naměříme na souřadnici \vec{r}_1 a ostatní částice „jsou, kde chtějí“ – a právě proto jsme přes souřadnice ostatních částic hustotu pravděpodobnosti $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ vyintegrovali.

Podobně bychom mohli zkoumat pravděpodobnost, že první a druhou částici nalezneme na souřadnicích \vec{r}_1 a \vec{r}_2 a ostatní částice naměříme kdekoliv, tedy bychom uvažovali dvoučásticovou hustotu pravděpodobnosti

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_{c.p.} |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d\vec{r}_3^3 \dots d\vec{r}_N^3. \quad (1.4)$$

1.1.2 Operátory fyzikálních veličin

K nalezení operátorů polohy a hybnosti \hat{r}_k, \hat{p}_k pro každou částici využijeme princip korespondence, takže složky operátorů budou mít stejný tvar, jako v případě jednočásticových systémů.

$$\begin{array}{lll} \hat{r}_k = \vec{r}_k & \dots & \hat{x}_k = x_k \\ & & \hat{y}_k = y_k \\ & & \hat{z}_k = z_k \\ \hat{p}_k = -i\hbar\nabla & \dots & \hat{p}_{x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \\ & & \hat{p}_{y_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_k} \\ & & \hat{p}_{z_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_k}. \end{array}$$

Indexem k označujeme, o kterou částici se jedná.

Operátor kinetické energie pro N částic pak dostaneme z výše zavedených operátorů polohy a hybnosti díky principu korespondence. V klasické mechanice má kinetická energie jednoho hmotného bodu tvar

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}.$$

Operátor kinetické energie pak dostaneme pouhým „ostříškovaním“ klasické kinetické energie jako

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Pro N částic se bude operátor kinetické energie skládat z příspěvků kinetických energií všech částic, podobně jako je tomu u kinetické energie soustavy hmotných bodů v klasické mechanice, tedy

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_N} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right) \\ &= -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k. \end{aligned}$$

Pokud bychom provedli podobné přeznačení jako při přechodu do konfiguračního prostoru v teoretické mechanice, kde

$$\begin{aligned}
 \hat{x}_1 &\equiv \hat{x}_1 & \hat{p}_{x_1} &\equiv \hat{p}_1 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1} \\
 \hat{y}_1 &\equiv \hat{x}_2 & \hat{p}_{y_1} &\equiv \hat{p}_2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2} \\
 \hat{z}_1 &\equiv \hat{x}_3 & \hat{p}_{z_1} &\equiv \hat{p}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_3} \\
 &\vdots & &\vdots \\
 \hat{x}_N &\equiv \hat{x}_{(3N-2)} & \hat{p}_{x_N} &\equiv \hat{p}_{(3N-2)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{(3N-2)}} \\
 \hat{y}_N &\equiv \hat{x}_{(3N-1)} & \hat{p}_{y_N} &\equiv \hat{p}_{(3N-1)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{(3N-1)}} \\
 \hat{z}_N &\equiv \hat{x}_{3N} & \hat{p}_{z_N} &\equiv \hat{p}_{3N} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{3N}},
 \end{aligned}$$

mohli bychom celou kinetickou energii pohodlněji zapsat jako

$$\hat{T} = - \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}.$$

Hamiltonián pro systém o více částicích má stejný tvar jako hamiltonián pro jednu částici, tedy

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V},$$

jen potenciální energie \hat{V} teď bude složitější. Pro N částic bude hamiltonián součtem kinetických a potenciálních energií každé z částic¹, ale ještě přibudou interakční členy, které jsou dány potenciální energií, kterou mají částice, pokud na sebe navzájem působí, vůči sobě

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_1 + \dots + \hat{T}_N}_{\text{kinetická energie}} + \underbrace{\hat{V}_1 + \dots + \hat{V}_N}_{\substack{\text{potenciální energie} \\ \text{každé částice ve vnějším poli}}} + \underbrace{\hat{V}_{12} + \dots + \hat{V}_{(N-1)N}}_{\text{vzájemná interakční energie}},$$

za předpokladu dvoučásticové interakce.

Úkol 1.1 Zkuste napsat hamiltonián pro systém dvou elektronů v atomu hélia.

Řešení: Hélium se skládá z jádra a dvou elektronů. Hamiltonián pro oba elektrony tedy bude obsahovat jejich kinetické energie², dále musí zahrnovat elektrostatickou potenciální energii obou elektronů vůči jádru a posledním příspěvkem bude vzájemné elektrostatické působení elektronů.

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e}}_{\text{kinetická energie elektronů}} + \underbrace{V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)}_{\substack{\text{potenciální energie} \\ \text{elektronů vůči jádru}}} + \underbrace{V(\vec{r}_{12})}_{\substack{\text{potenciální energie} \\ \text{elektronů vůči sobě}}}$$

¹Různé částice mohou mít obecně různou potenciální energii, i když se nacházejí ve stejném vnějším poli. Různě těžké balvany mají v tíhovém poli Země také různou potenciální energii!

²Hamiltonián celého atomu hélia by měl také člen pro kinetickou energii jádra, ale zůstaňme u představy, že je jádro nehybné kladně nabitě silové centrum, pak ho můžeme do našeho systému nezahrnout a tyto členy vynechat.

Když ještě rozepíšeme tvar potenciální energie, dostaneme

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|},$$

kde Z je protonové číslo (v případě atomu hélia je $Z = 2$), e označuje elementární náboj a m_e hmotnost elektronu.

1.1.3 Schrödingerova rovnice vícečásticových systémů

Nyní už víme, jak vypadá vlnová funkce pro systém více částic a známe operátory, které na takové funkce působí. Pojdme tyto poznatky nyní spojit a napsat Schrödingerovu rovnici pro systém více částic. Budeme se odkazovat na již dříve odvozené výsledky ve skriptech v kapitole 2.

Vezmeme vícečásticovou vlnovou funkci a vícečásticový hamiltonián a obojí dosadíme do Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (1.5)$$

Vidíme, že se nezměnilo nic zásadního, jen nám přibyla spousta proměnných v hledané funkci ψ . Řešení tak bude analogické tomu, které už jsme provedli pro jednočásticový systém.

Pokud hamiltonián nezávisí explicitně na čase, pak můžeme řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice hledat ve tvaru

$$\psi = R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) T(t),$$

kde $R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ je prostorová část vlnové funkce a $T(t)$ je její časový vývoj. Dosazením do nestacionární Schrödingerovy rovnice dostaneme [viz skripta, kapitola 2, výsledek (2.59) (2)] tvar časového členu

$$T(t) = e^{\frac{Et}{\hbar}}$$

a dále stacionární Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = ER(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.6)$$

což je vlastně rovnice pro hledání vlastních čísel a vlastních stavů systému. Obecné řešení rovnice (1.5) pak stejně jako pro jednu částici dostaneme jako lineární kombinaci řešení stacionárních.

Schrödingerova rovnice pro tři neinteragující částice v obecném potenciálu v jedné dimenzi

Výpočtová úloha 1.1

Napište řešení Schrödingerovy rovnice pro 3 stejné neinteragující částice vázané na přímku (tj. uvažujte, že se jedná o jednodimenzionální problém), které se nacházejí ve vnějším poli popsaném potenciální energií $\hat{V} = V(x)$, která se nemění v čase.

Řešení: Abychom se vyhnuli indexům, označíme si souřadnice částic x , y a z , i když se částice pohybují po jedné přímce. Hamiltonián bude mít tvar

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z,$$

kde

$$\hat{H}_x = \hat{T}_x + \hat{V}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

a \hat{H}_y a \hat{H}_z budou mít obdobný tvar.

Hamiltonián nezávisí explicitně na čase, proto budeme řešit stacionární Schrödingerovu rovnici.

Prostorovou část vlnové funkce uvažujme ve tvaru

$$R(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z).$$

Dosadíme tento součinnový tvar do stacionární Schrödingerovy rovnice a využijeme toho, že je hamiltonián separovatelný.

$$\begin{aligned} (\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) R(x, y, z) &= E R(x, y, z) \\ (\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) X(x)Y(y)Z(z) &= E X(x)Y(y)Z(z). \end{aligned}$$

Roznásobíme a funkce, které jsou vzhledem k dané části hamiltoniánu konstantní, vytkneme před hamiltonián.

$$\begin{aligned} Y(y)Z(z) [\hat{H}_x X(x)] + X(x)Z(z) [\hat{H}_y Y(y)] + X(x)Y(y) [\hat{H}_z Z(z)] \\ = E X(x)Y(y)Z(z) \end{aligned}$$

Celou rovnici vynásobíme výrazem $\frac{1}{X(x)Y(y)Z(z)}$:

$$\frac{Y(y)Z(z) [\hat{H}_x X(x)]}{X(x)Y(y)Z(z)} + \frac{X(x)Z(z) [\hat{H}_y Y(y)]}{X(x)Y(y)Z(z)} + \frac{X(x)Y(y) [\hat{H}_z Z(z)]}{X(x)Y(y)Z(z)} = E$$

a vytknuté funkce zkrátíme:

$$\frac{\hat{H}X(x)}{X(x)} + \frac{\hat{H}Y(y)}{Y(y)} + \frac{\hat{H}Z(z)}{Z(z)} = E = \text{konst. } \forall x, y, z.$$

Na levé straně rovnice máme tři výrazy, které závisí každý jen na jedné souřadnici a na pravé straně stojí konstanta E . Převědeme-li dva výrazy na pravou

stranu ke konstantě E a zvolíme nějaké pevné y a z , bude výraz na pravé straně nějaká konstanta nezávislá na x ,

$$\frac{\hat{H}X(x)}{X(x)} = E - \frac{\hat{H}Y(y)}{Y(y)} - \frac{\hat{H}Z(z)}{Z(z)} \equiv E_x,$$

a výraz na levé straně musí být také konstantní. Tuto konstantu označíme E_x . Obdobnou úvahu provedeme i pro zbývající dva členy. Takto se nám celá rovnice rozpadne na tři dílčí rovnice, v každé už bude jen jedna proměnná

$$\begin{aligned}\hat{H}_x X(x) &= E_x X(x), \\ \hat{H}_y Y(y) &= E_y Y(y), \\ \hat{H}_z Z(z) &= E_z Z(z)\end{aligned}$$

a platí

$$E = E_x + E_y + E_z.$$

Celkové řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice pro tři částice v 1D by tedy bylo³

$$\psi(x, y, z, t) = X(x)Y(y)Z(z) e^{\frac{(E_x + E_y + E_z)t}{i\hbar}}.$$

Tímto jsme vyřešili systém tří částic v jednodimenzionálním případě. Pro více částic by se vše provedlo analogicky.

Všimněme si, že naše řešení pro tři částice v 1D označením i způsobem řešení odpovídá řešení systému jedné částice ve 3D. Podobně řešení systému N částic v 1D odpovídá řešení systému o jedné částici v N dimenzích. Řešíme-li problém v našem trojrozměrném prostoru, můžeme řešení problému N částic ve 3D nahradit řešením problému jedné částice ve $3N$ dimenzích. Můžeme tedy volně přecházet mezi problémy

$$\begin{aligned}N \text{ částic v } 1D &\Leftrightarrow 1 \text{ částice v } N \text{ dimenzích}, \\ N \text{ částic ve } 3D &\Leftrightarrow 1 \text{ částice ve } 3N \text{ dimenzích}.\end{aligned}$$

S touto myšlenkou jsme se potkali už v teoretické mechanice při přechodu do konfiguračního prostoru.

Schrödingerova rovnice pro N volných neinteragujících částic

Výpočtová úloha 1.2

Napište řešení Schrödingerovy rovnice pro N stejných volných neinteragujících částic. Uvažujte, že hamiltonián nezávisí explicitně na čase.

Řešení: Při řešení využijeme výše uvedeného pozorování a převedeme si problém N částic ve trojrozměrném prostoru na problém jedné částice ve $3N$ dimenzích.

³Stejně by postup fungoval také pro úlohu, ve které by místo tří částic na přímce vystupovala jedna částice v prostoru, pokud by byl hamiltonián separovatelný. Pak by pojmenování souřadnic x, y, z bylo přirozené.

Pro větší přehlednost na dalších řádcích nebudeme explicitně zdůrazňovat, že se jedná o funkci všech souřadnic $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{3N})$, ale budeme psát jednoduše ψ . Částice jsou volné a neinteragující, hamiltonián je tedy roven kinetické energii

$$\hat{H} = \hat{T} = - \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}.$$

Díky tomu, že je hamiltonián neinteragujících částic separovatelný pro jednotlivé prostorové souřadnice x_j , můžeme dokonce prostorovou část vlnové funkce R hledat ve tvaru

$$R(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{3N}) = R_1(x_1)R_2(x_2) \dots R_{3N}(x_{3N}),$$

kde $R_j(x_j)$ je prostorová část vlnové funkce jedné částice. Vyřešíme-li stacionární Schrödingerovu rovnici (1.6), dostaneme pro jednu souřadnici rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} R_j(x_j) = E_j R_j(x_j)$$

a její řešení ve tvaru

$$R_j(x_j) = e^{ik_j x_j},$$

kde $k_j = \sqrt{\frac{2m_j E_j}{\hbar^2}}$ a $E_j = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m_j}$ (viz řešení jedné částice v 1D v kapitole 2).

Prostorová část vlnové funkce pak bude mít tvar

$$R(x_1, \dots, x_{3N}) = e^{ik_1 x_1} e^{ik_2 x_2} e^{ik_3 x_3} \dots e^{ik_{3N} x_{3N}} = e^{i\left(\sum_{j=1}^{3N} k_j x_j\right)}.$$

Všechna řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice pak dostaneme jako lineární kombinaci řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\psi_\alpha = \sum_{\alpha} c_\alpha R_\alpha(x_1, \dots, x_{3N}) e^{\frac{E_\alpha t}{i\hbar}} = \sum_{\alpha} c_\alpha e^{i(\vec{k}^{(3N)} \cdot \vec{r}^{(3N)})} e^{\frac{E_\alpha t}{i\hbar}},$$

kde E_α je celková energie systému, tj. energie všech částic

$$E_\alpha = \sum_{j=1}^{3N} E_j$$

a platí

$$\vec{k}^{(3N)} \cdot \vec{r}^{(3N)} = \sum_{j=1}^{3N} k_j x_j.$$

Schrödingerova rovnice pro dvě neinteragující částice v kvadratickém potenciálu

Výpočtová úloha 1.3

Uvažujme jednodimenziální systém dvou stejně těžkých neinteragujících částic ve vnějším poli s kvadratickým průběhem potenciální energie. Sestavte hamiltonián, najděte řešení Schrödingerovy rovnice a povolené energie tohoto systému.

Řešení: Každá částice má svoji kinetickou a potenciální energii, hamiltonián systému má tedy tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \hat{V}_1(x_1) + \hat{V}_2(x_2) + \cancel{\hat{V}_{12}(x_1, x_2)}. \quad (1.7)$$

Člen $\hat{V}_{12}(x_1, x_2)$ představuje vzájemnou interakční energii, kterou zde neuvažujeme, protože spolu částice neinteragují.

Z kapitoly 3 víme, že kvadratickou potenciální energii lineárního harmonického oscilátoru píšeme ve tvaru

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

kde ω je parametr udávající „rozevření“ potenciální energie. Dosadíme za kinetickou a potenciální energii do hamiltoniánu a provedeme jeho separaci:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + \frac{1}{2}m\omega^2(x_1^2 + x_2^2). \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x_1^2, \\ \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x_2^2. \end{aligned}$$

Dostaneme dvě rovnice

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 R_1(x_1) &= E_1 R_1(x_1), \\ \hat{H}_2 R_2(x_2) &= E_2 R_2(x_2), \end{aligned}$$

kde $R_j(x_j)$ pro $j \in \{1, 2\}$ je prostorová část jednočásticové vlnové funkce. Když rozepíšeme hamiltonián, dostaneme pro každé x_j rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} R_j(x_j) + \frac{1}{2}m\omega^2x_j^2 R_j(x_j) = E_j R_j(x_j), \quad j \in \{1, 2\}. \quad (1.9)$$

Rovnici tohoto tvaru jsme už vyřešili v kapitole 3. Při jejím řešení jsme přešli k bezrozměrné souřadnici $\xi = \frac{x}{x_0}$, kde $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$. Dále proto místo x_1 , resp. x_2 budeme používat ξ_1 , resp. ξ_2 , abychom nemuseli ve výrazech vypisovat zmíněnou substituci. Tvar řešení tím nebude ovlivněn, řešení bude mít jen jiné měřítko na vodorovné ose, než kdybychom použili původní proměnné.

Řešení lineárního harmonického oscilátoru má tvar

$$\psi_n = H_n(\xi) e^{-\frac{\xi}{2}},$$

kde $H_n(\xi)$ je tzv. *Hermitův polynom* a n je kvantové číslo dané energetické hladiny. Jednočásticová prostorová vlnová funkce pak má tvar

$$(R_j(\xi_j))_n = H_{n_j}(\xi_j) e^{-\frac{\xi_j^2}{2}}.$$

Celkovou prostorovou část vlnové funkce pak dostaneme jako

$$R(\xi_1, \xi_2) = R_1(\xi_1)R_2(\xi_2) = H_{n_1}(\xi_1) H_{n_2}(\xi_2) e^{-\frac{\xi_1^2 + \xi_2^2}{2}}$$

a celkové řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice jako

$$\Psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} R_{\alpha} e^{\frac{E_{\alpha} t}{i\hbar}} = \sum_{n_1 n_2} c_{n_1 n_2} \left[H_{n_1}(\xi_1) H_{n_2}(\xi_2) e^{-\frac{\xi_1^2 + \xi_2^2}{2}} \right] e^{\frac{E_{n_1 + n_2} t}{i\hbar}}.$$

Nyní zkusme znázornit energetické hladiny systému dvou stejných neinteragujících částic z předchozí úlohy. Vyřešme nejprve následující návodnou úlohu:

Úkol 1.2 Uvažujme jednočásticový systém, který má tři povolené energetické hladiny, jak ukazuje obrázek 1.1 vlevo. Napište hodnoty energií energetických hladin dvoučásticového systému, který vznikne ze stávajícího přidáním další stejné částice. Předpokládejte, že spolu částice neinteragují.

Řešení: Celková energie systému neinteragujících je dána součtem energií jednotlivých částic, tedy

$$E = E_1 + E_2.$$

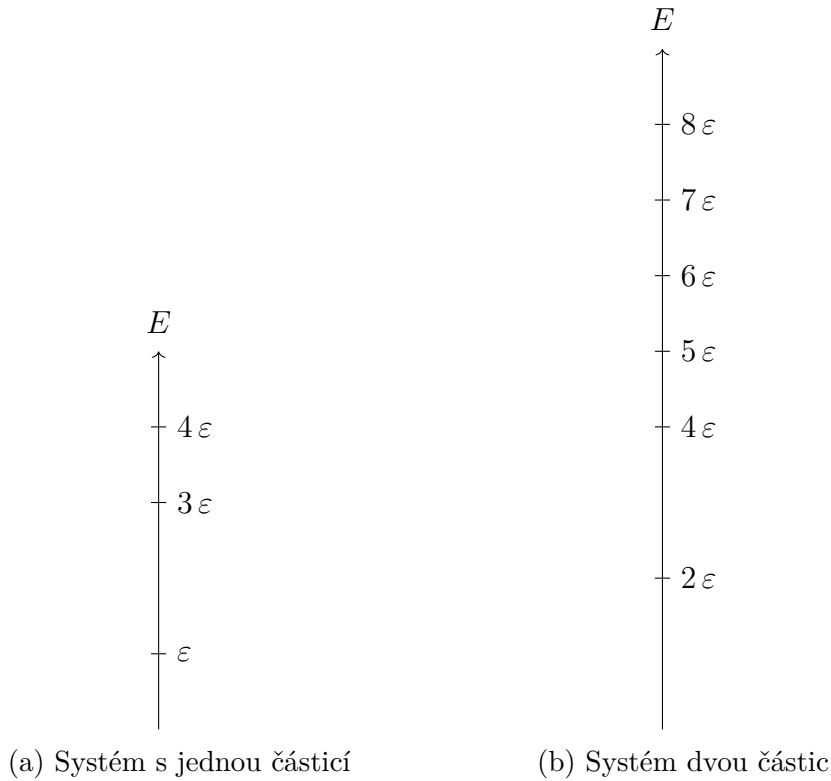
V našem případě mohou částice zaujímat stavy s energiemi ε , 3ε , nebo 4ε . Sestavme si tedy tabulku, kde do záhlaví sloupců píšeme číslo energetické hladiny první částice (n_1) a do záhlaví řádků číslo energetické hladiny druhé částice (n_2). Do políček tabulky pak píšeme součet energií příslušných hladin obou částic.

E	$E_1 = \varepsilon$	$E_2 = 3\varepsilon$	$E_3 = 4\varepsilon$
$E_1 = \varepsilon$	2ε	4ε	5ε
$E_2 = 3\varepsilon$	4ε	6ε	7ε
$E_3 = 4\varepsilon$	5ε	7ε	8ε

Můžeme si povšimnout, že je tabulka symetrická podle hlavní diagonály, protože dvojicím stavů (n_1, n_2) a (n_2, n_1) přísluší stejné energie. V tomto případě jsou hladiny s energiemi 4ε , 5ε a 7ε dvakrát degenerované, schéma energetických hladin znázorňuje obrázek 1.1 vpravo.

Vraťme se nyní k předchozí úloze a pokusme se napsat prvních několik hladin systému dvou částic v kvadratickém potenciálu. Budeme postupovat stejně jako v předchozím úkolu. Energie jedné částice je dána vztahem

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$



Obrázek 1.1: Schéma povolených hladin k úkolu 1.2

energie dvou částice pak bude

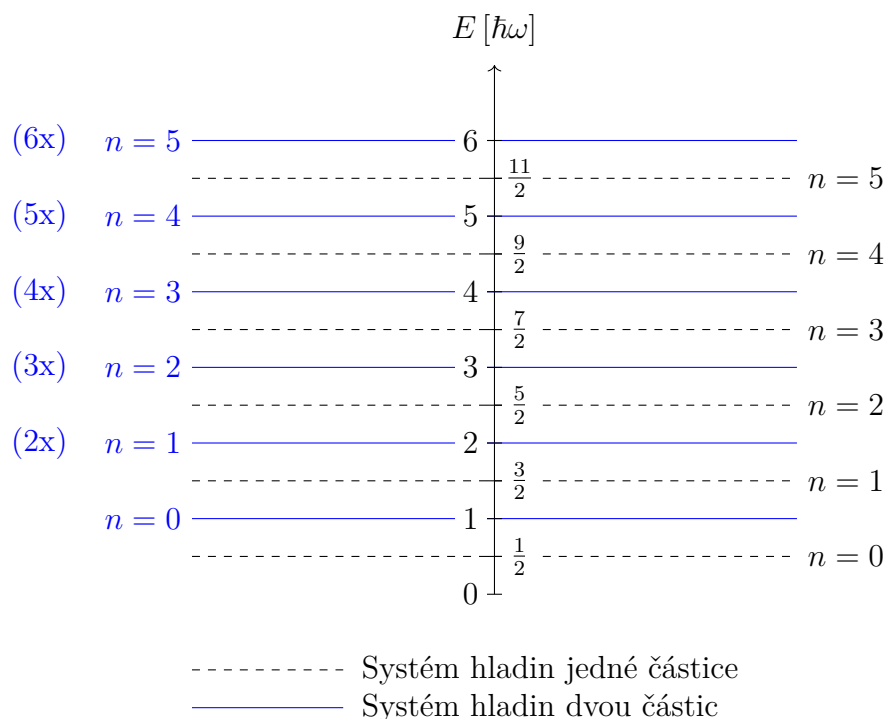
$$E = E_1 + E_2 = \hbar\omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega (n_1 + n_2 + 1) .$$

Opět sestavíme tabulku, tentokrát ale do záhlaví uvedeme kvantová čísla

E	$n_1 = 0$	$n_1 = 1$	$n_1 = 2$	$n_1 = 3$	$n_1 = 4$	\dots
$n_2 = 0$	$\hbar\omega$	$2\hbar\omega$	$3\hbar\omega$	$4\hbar\omega$	$5\hbar\omega$	\dots
$n_2 = 1$	$2\hbar\omega$	$3\hbar\omega$	$4\hbar\omega$	$5\hbar\omega$	$6\hbar\omega$	\dots
$n_2 = 2$	$3\hbar\omega$	$4\hbar\omega$	$5\hbar\omega$	$6\hbar\omega$	$7\hbar\omega$	\dots
$n_2 = 3$	$4\hbar\omega$	$5\hbar\omega$	$6\hbar\omega$	$7\hbar\omega$	$8\hbar\omega$	\dots
$n_2 = 4$	$5\hbar\omega$	$6\hbar\omega$	$7\hbar\omega$	$8\hbar\omega$	$9\hbar\omega$	\dots
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

a vypočtené energie zakreslíme do schématu jako na obrázku 1.2.

Vidíme, že energetické hladiny systému dvou částic jsou ekvidistantní, stejně jako tomu bylo u jedné částice. Všechny hladiny vyšší než hladina základního stavu jsou degenerované, násobnost degenerace je vidět z tabulky na vedlejších diagonálách. Pro lepší představu je diagonála pro $4\hbar\omega$ vyznačena šedě, tato hladina je čtyřikrát degenerovaná. Stupeň degenerace je také uveden na obrázku 1.2 a platí pro něj, že když $E = n \hbar\omega$, tak je stupeň degenerace n .



Obrázek 1.2: Povolené energie systému dvou neinteragujících částic v kvadratickém potenciálu (modře), stupeň degenerace je uveden vlevo. Pro porovnání jsou čárkovaně uvedeny povolené energie jedné částice ve stejném potenciálu.

1.2 Nerozlišitelnost částic

1.2.1 Princip nerozlišitelnosti částic

V přírodě se často setkáváme s částicemi stejného druhu – například s elektrony v atomovém obalu. Tyto částice nejen že mají stejnou hmotnost, náboj a další vlastnosti, dokonce je od sebe nemůžeme ani nijak jinak rozeznat – udělat si na ně značku, nebo je sledovat jako opičky ve výběhu, u kterých můžeme stále vědět, která je která, i když vypadají stejně. Proto mluvíme o *identických částicích*, které jsou *principiálně nerozlišitelné*.⁴

Tuto skutečnost musíme přidat do našeho systému postulátů pro systémy více částic. Dříve jsme se jí nemuseli zabývat, protože jsme řešili problémy pouze s jednou částicí. Nový postulát můžeme zformulovat takto:

Neexistuje způsob, jak v experimentu odlišit dvě částice stejného typu.

Zkusme se zamyslet, jestli podmínka nerozlišitelnosti nějak ovlivní vlnové funkce, kterými můžeme takový systém popisovat. Pro jednoduchost nyní uvažujme jen dvě identické neinteragující částice. Stav, kdy se první částice nachází

⁴V angličtině je to hezky vidět na užívání určitého a neurčitého členu se slovem *elektron*: Postrádá smyslu říkat *the or this electron*, tedy „ten jeden určitý konkrétní elektron,“ na místo toho se užívá neurčitého členu *an electron*, což je v souladu jak s anglickou gramatikou, tak s fyzikální praxí.

v jednočásticovém stavu A a druhá částice ve stavu B označíme

$$\Psi_1(x_1, x_2) = \psi_A(x_1)\psi_B(x_2),$$

stav, kdy se první částice nachází ve stavu B a druhá částice ve stavu A označíme

$$\Psi_2(x_1, x_2) = \psi_A(x_2)\psi_B(x_1).$$

Pokud částice skutečně nelze rozlišit, pak musí být stavy Ψ_1 a Ψ_2 fyzikálně totožné⁵. Kdyby nebyly, uměli bychom rozlišit, která částice je ve kterém stavu, a to je ve sporu s předpokládanou nerozlišitelností částic. Pokud jsou Ψ_1 a Ψ_2 normované, musí platit

$$|\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)|^2 = |\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)|^2. \quad (1.10)$$

Podívejme se nyní, zda výše uvedené obecné řešení Schrödingerovy rovnice Ψ_1 a Ψ_2 vyhovují i v případě, že se jedná o identické částice.

Úkol 1.3 Vezměme například jednorozměrnou nekonečnou potenciálovou jámu šířky L , pro kterou jednočásticové řešení dobře známe, a umístěme do ní dvě identické částice. Ověřte, jestli funkce

$$\Psi_1(x_1, x_2) = \psi_A(x_1)\psi_B(x_2) \quad \begin{cases} 1. \text{ částice: základní stav (ozn. } A) \\ 2. \text{ částice: první excitovaný stav (ozn. } B) \end{cases}$$

$$\Psi_2(x_1, x_2) = \psi_A(x_2)\psi_B(x_1) \quad \begin{cases} 1. \text{ částice: první excitovaný stav} \\ 2. \text{ částice: základní stav} \end{cases}$$

splňují požadavek nerozlišitelnosti částic (1.10).

Nápověda: Zkuste ověřit rovnost hustot pravděpodobnosti pro jednu konkrétní volbu x_1, x_2 .

Řešení: Použijeme jednočásticové vlnové funkce popisující první a druhý energetický stav částice v nekonečné potenciálové jámě

$$\psi_A(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad \text{základní stav,}$$

$$\psi_B(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \quad \text{1. excitovaný stav.}$$

Dvoučásticové vlnové funkce uvedené v zadání mají následující dva tvary:

$$\Psi_1(x_1, x_2) = \psi_A(x_1)\psi_B(x_2) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right),$$

$$\Psi_2(x_1, x_2) = \psi_A(x_2)\psi_B(x_1) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right),$$

⁵Stavy jsou fyzikálně totožné, pokud se vlnové funkce liší pouze o multiplikační konstantu. Pro normované funkce pak dostaneme právě podmínku (1.10).

kteří se liší jenom záměnou obou částic – matematicky se to projeví prohozením souřadnic. Máme zjistit, zda tyto dvě funkce popisují totožný stav, tj. zda dávají stejnou hustotu pravděpodobnosti nalezení částice, viz rovnice (1.10). Pokud ano, museli bychom to dokázat obecně. Pokud ne, stačilo by najít jednu dvojici (x_1, x_2) , pro kterou tato podmínka neplatí, a věděli bychom, že naše funkce podmínice (1.10) obecně nevyhovují. Zvolme souřadnice $x_1 = \frac{L}{2}$ a $x_2 = \frac{L}{4}$ a podívejme se, jestli je pro ně tato podmínka splněna.

$$|\Psi_1(x_1, x_2)|^2 = |\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)|^2 = \left| \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \right|^2 = 1,$$

$$|\Psi_2(x_1, x_2)|^2 = |\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)|^2 = \left| \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot \sin(\pi) \right|^2 = 0.$$

Z toho plyne, že

$$|\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)|^2 \neq |\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)|^2,$$

to znamená, že vlnové funkce $\Psi_1(x_1, x_2)$ ani $\Psi_2(x_1, x_2)$ nepopisují přípustné stavy dvou nerozlišitelných částic, protože nezohledňují jejich záměnnost.

Abychom dostali vlnovou funkci, která bude popisovat identické částice, musíme vzít v úvahu obě možnosti, které částice mohou zaujmout, tedy vezmeme lineární kombinaci obou uvedených vlnových funkcí. Nejjednodušší možné lineární kombinace, ve kterých budou obě možnosti zastoupeny rovnocenně, je obě funkce vzít a sečíst je, nebo je odečíst, tj.

$$\Psi_s(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) + \psi_A(x_2)\psi_B(x_1)], \quad (1.11)$$

$$\Psi_a(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) - \psi_A(x_2)\psi_B(x_1)]. \quad (1.12)$$

Výpočtem se můžeme přesvědčit, že takto sestavené vlnové funkce už náš požadavek nerozlišitelnosti částic splňují.

Úkol 1.4 Ověřte, že funkce (1.11) a (1.12) splňují požadavek nerozlišitelnosti (1.10).

Řešení:

$$\begin{aligned} |\Psi_s(x_1, x_2)|^2 &= \frac{1}{2} \psi_A^2(x_1)\psi_B^2(x_2) + \psi_A(x_1)\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)\psi_B(x_2) + \frac{1}{2} \psi_A^2(x_2)\psi_B^2(x_1) \\ &= |\Psi_s(x_2, x_1)|^2 \\ |\Psi_a(x_1, x_2)|^2 &= \frac{1}{2} \psi_A^2(x_1)\psi_B^2(x_2) - \psi_A(x_1)\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)\psi_B(x_2) + \frac{1}{2} \psi_A^2(x_2)\psi_B^2(x_1) \\ &= |\Psi_a(x_2, x_1)|^2 \end{aligned}$$

Můžeme si všimnout, že prohození částic u první funkce ji nijak nezmění, zatímco u druhé se tímto prohozením změní znaménko. Odtud je zvykem první z funkcí nazývat *symetrickou vlnovou funkcí*, druhou pak *antisymetrickou vlnovou funkcí*.

Na konkrétním příkladu jsme ukázali, že zvolíme-li pro popis systému dvou nerozlišitelných částic symetrickou nebo antisymetrickou vlnovou funkci, pak bude

pro tento popis vyhovovat, tj. bude splňovat požadavek nerozlišitelnosti. Pojdme nyní dokázat obecně, že to platí pro každý systém (dosud jsme pracovali pouze se dvěma částicemi v jednorozměrné pravoúhlé nekonečné potenciálové jámě), a navíc, že žádná jiná než symetrická nebo antisymetrická funkce nebude vyhovovat. Jinými slovy chceme dokázat ekvivalenci

Vlnová funkce splňuje požadavek nerozlišitelnosti \Leftrightarrow je symetrická, nebo antisymetrická vůči prohození souřadnic libovolné dvojice částic.

Zavedeme si operátor, který bude simulovat situaci, že si dvě částice vymění místo, takzvaný *operátor prohození*, označme ho $\hat{\mathcal{P}}_{jk}$, kde indexy j a k označují částice, které operátor „prohodí“. Uvažujme vlnovou funkci, která popisuje systém N nerozlišitelných částic

$$\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

Budeme se nyní zabývat situací, kdy si místa prohazují první a druhá částice. Naším operátorem tak bude $\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{P}}_{12}$. Pokud na funkci zapůsobíme operátorem prohození, musíme díky principu nerozlišitelnosti dostat opět stejný stav. Tedy výsledná vlnová funkce se bude od původní lišit maximálně o multiplikační konstantu λ

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} \psi(x_1, x_2, \dots) = \psi(x_2, x_1, \dots) = \lambda \psi(x_1, x_2, \dots). \quad (1.13)$$

Pokud na funkci zapůsobíme operátorem prohození podruhé, dostaneme

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{12} \psi(x_1, x_2, \dots) &= \psi(x_2, x_1, \dots) \\ &= \lambda \psi(x_1, x_2, \dots) && / \hat{\mathcal{P}} \\ \hat{\mathcal{P}}_{12}^2 \psi(x_1, x_2, \dots) &= \hat{\mathcal{P}}_{12} \psi(x_2, x_1, \dots) = \psi(x_1, x_2, \dots) \\ &= \lambda \hat{\mathcal{P}}_{12} \psi(x_1, x_2, \dots) = \lambda^2 \psi(x_1, x_2, \dots), \end{aligned}$$

kde na prvním řádku jsme použili to, že $\hat{\mathcal{P}}_{12}^2$ prohazuje částice a na druhém řádku, že díky nerozlišitelnosti dostaneme působením $\hat{\mathcal{P}}_{12}^2$ λ -násobek funkce ψ .

Odtud už je vidět, že platí

$$\lambda^2 \psi(x_1, x_2, \dots) = \psi(x_1, x_2, \dots),$$

z toho plyne

$$\lambda = \pm 1.$$

Pro splnění principu nerozlišitelnosti částic musíme tedy požadovat, aby vlnové funkce vícečásticových systémů splňovaly tzv. *požadavek symetrie*:

$$\psi(x_1, x_2, \dots) = \pm \psi(x_2, x_1, \dots). \quad (1.14)$$

Použitím operátorů prohození mezi dalšími částicemi bychom pak dostali obecný požadavek symetrie

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \pm \psi(P(x_1), P(x_2), \dots, P(x_N)), \quad (1.15)$$

kde P je libovolná permutace částic.

To je ekvivalentní našemu fyzikálnímu požadavku (1.10), totiž aby hustota pravděpodobnosti určená z vlnových funkcí, které se liší jen prohozením částic, byla stejná.

Ukázali jsme tedy, že pokud vlnová funkce systémů identických částic vyhovuje principu nerozlišitelnosti, musí být buď symetrická, nebo antisymetrická. Obrácená implikace, tj. že symetrické a antisymetrické vlnové funkce splňují požadavek nerozlišitelnosti, je patrná na první pohled. Podotkněme, že neexistují částice, které by mohly mít obě varianty – tj. mít někdy symetrickou a jindy antisymetrickou vlnovou funkci.

Částice, které mají symetrickou vlnovou funkci, nazýváme *bosony*, částice, které mají antisymetrickou vlnovou funkci, nazýváme *fermiony*. Mezi bosony patří například fotony, gluony, Z-bosony, W-bosony; možná jste slyšeli také o Higgsově bosonu. Všechny tyto částice se navzájem liší hmotností, nábojem a dalšími vlastnostmi. To, co mají společné, je *celočíslný spin*, tj. např. spin 0, 1, a symetričnost vlnové funkce. Naproti tomu mezi fermiony patří částice jako je elektron, proton, neutrino, pozitron, tauon a mnoho dalších částic. Jejich společnou vlastností je tzv. *polocelý spin*, nejčastěji spin $\frac{1}{2}$ (ale i $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, atd.), a antisymetrická vlnová funkce.

1.2.2 Pauliho vylučovací princip

Nyní prozkoumejme, situaci, kdy se dvě částice nachází v nějakém systému obě ve stejném stavu. Rozdělme si naše úvahy na tři případy:

1. Různé částice

Slovním spojením *různé částice* zde myslíme částice *rozlišitelné*. Mohl by to být fermion a boson, dva různé fermiony (například elektron a proton) nebo dva různé bosony (například foton a gluon). Vlnová funkce dvou rozlišitelných částic, kdy jedna je ve stavu A a druhá ve stavu B vypadá obecně takto:

$$\psi = c_1 \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + c_2 \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1).$$

Nemusí být symetrická ani antisymetrická, proto jsou c_1 a c_2 libovolné komplexní konstanty. Pokud $\psi_A = \psi_B$, pak se jedná o tentýž stav.

Vidíme, že funkce

$$\psi = c_1 \psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) + c_2 \psi_A(\vec{r}_2)\psi_A(\vec{r}_1) = (c_1 + c_2) \psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)$$

má pro $c_1 + c_2 \neq 0$ dobrý fyzikální smysl i v případě, že se jedná o stejný stav, můžeme tedy říct, že navzájem různé částice se mohou nacházet ve stejném stavu.

2. Identické bosony

Vlnová funkce bosonů je symetrická,

$$\psi = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1).$$

Podíváme se, jestli je taková vlnová funkce přípustná i v případě, že jsou obě částice ve stejném stavu, tedy že $\psi_A = \psi_B$:

$$\psi_A = \psi_B \implies \psi = 2\psi_A(r_1)\psi_A(r_2).$$

Vidíme, že vlnová funkce, kterou jsme získali, je přípustná. Můžeme tedy říct, že bosony spolu mohou existovat v jednom systému ve stejném stavu a „vůbec jim to nevadí“.

3. Identické fermiony

Jak to dopadne pro fermiony? Postup bude naprosto analogický. Fermiony mají antisymetrickou vlnovou funkci, tedy

$$\psi = \psi_A(r_1)\psi_B(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_B(r_1)$$

a po dosažení stejného stavu obou částic dostaneme

$$\psi_A = \psi_B \implies \psi = \psi_A(r_1)\psi_A(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_A(r_1) = 0.$$

Vidíme, že pokud by oba fermiony zaujímaly stejný stav, pak bychom dostali nulovou vlnovou funkci, o které ale víme, že nereprezentuje žádný existující stav. To znamená, že v jednom systému (např. atomu) nemohou fermiony existovat v jednom a témže stavu!

Naše pozorování je obsahem tzv. *Pauliho vylučovacího principu*, který je vlastně jen důsledkem postulátu o nerozlišitelnosti částic:

Dva fermiony nemohou být v jednom systému ve stejném stavu.

1.2.3 „Výměnná interakce“

Pro lepší představu se pojďme podívat, jak vypadá rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení částic⁶, které mají symetrickou, či antisymetrickou vlnovou funkci v nekonečně čtvercové potenciálové jámě délky L .

Víme, že jednočásticové vlnové funkce odpovídající dvěma nejnižším stavům v nekonečně jednodimenzionální potenciálové jámě mají tvar

$$\begin{aligned} \psi_A(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) && \text{jednočásticový základní stav,} \\ \psi_B(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) && \text{jednočásticový 1. excitovaný stav.} \end{aligned}$$

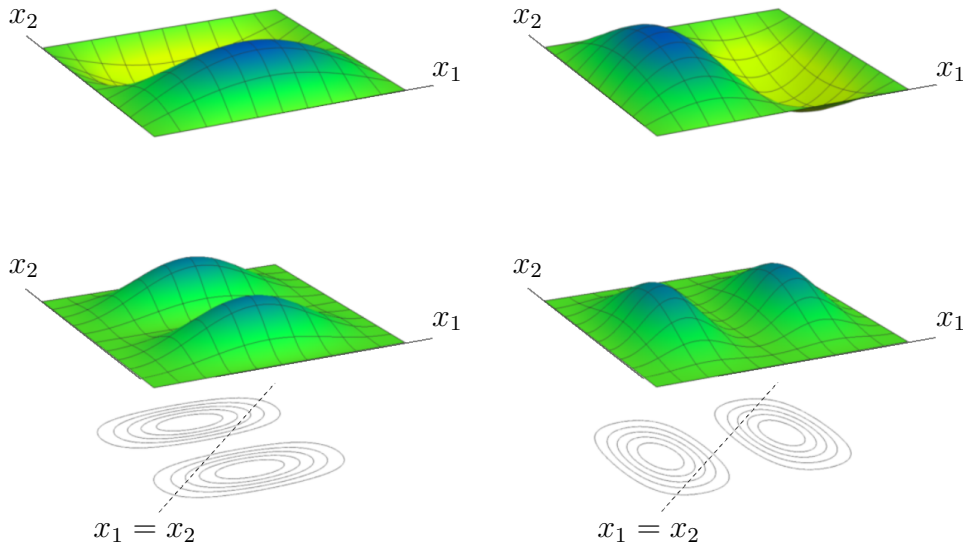
Vlnová funkce pro dvě nerozlišitelné částice, kdy jedna z částic zaujímá jednočásticový základní stav a druhá jednočásticový první excitovaný stav, pak může mít

⁶Slovní spojení *výměnná interakce* (angl. *exchange forces*) se používá pro popis rozložení hustoty pravděpodobnosti nerozlišitelných částic. Níže odvozené výsledky jsou důsledkem nerozlišitelnosti částic, ale připomínají nám klasické „přitahování“ a „odpuzování“, i když ve skutečnosti o žádnou silovou interakci nejde. V názvu však slovo „interakce“ zůstalo.

následující dva tvary⁷

$$\begin{aligned}\Psi_s(x, y) &= \psi_A(x)\psi_B(y) + \psi_A(y)\psi_B(x) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{L} \left[\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) + \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right] && \text{symetrická,} \\ \Psi_a(x, y) &= \psi_A(x)\psi_B(y) - \psi_A(y)\psi_B(x) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{L} \left[\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) - \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right] && \text{antisymetrická.}\end{aligned}$$

Na obrázcích níže je vidět, že symetrická vlnová funkce (graf na obr. 1.4 (a)) vznikla jako součet vlnových funkcí rozlišitelných částic (obr. 1.3), zatímco anti-symetrická vlnová funkce (obr. 1.4 (b)) je dána jejich rozdílem.

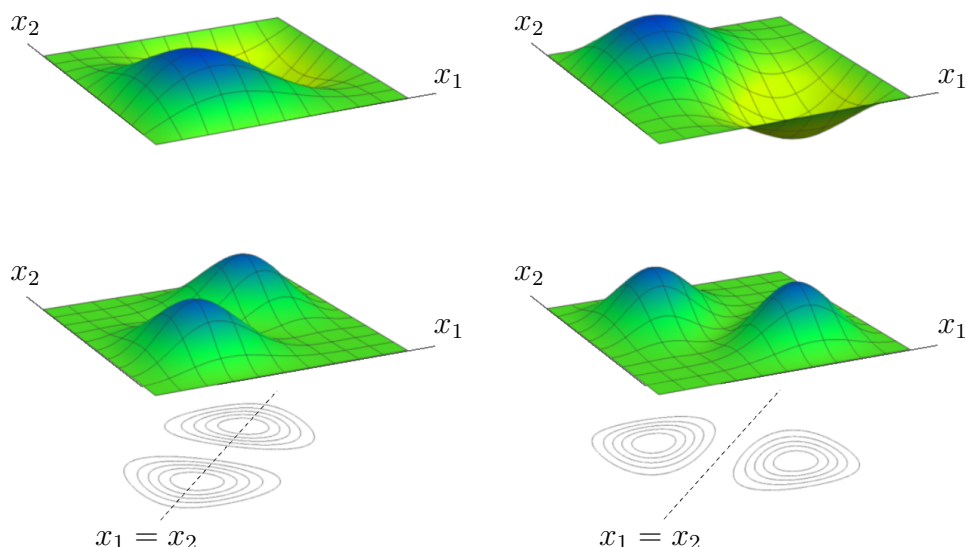


Obrázek 1.3: Vlnová funkce a hustota pravděpodobnosti dvou rozlišitelných částic v nekonečné čtvercové pravoúhlé potenciálové jámě.

Horní zelený graf znázorňuje vlnovou funkci, spodní zelený graf hustotu pravděpodobnosti a vrstevnicový graf v dolní části obrázku zachycuje strmost horního i spodního grafu.

Ve stavu popisovaném symetrickou vlnovou funkcí je maximum v bodech $x_1 = x_2 = \frac{L}{2}$ nebo $x_1 = x_2 = \frac{3L}{4}$. Dále jsou místa s vysokou hustotou pravděpodobnosti blízko u diagonály $x_1 = x_2$, což odpovídá situacím, kdy jsou částice blízko sebe. V antisymetrickém případě je na diagonále odpovídající $x_1 = x_2$ hustota pravděpodobnosti nulová a kolem ní nízká, vysokých hodnot nabývá v místech, kde se od sebe hodnoty x_1 a x_2 výrazně liší – částice jsou daleko od sebe. Vypadá to tedy, jako by měly částice se symetrickou vlnovou funkcí tendenci být blízko u sebe (mít stejnou souřadnici), což připomíná „přitahování“ a naopak částice s antisymetrickou vlnovou funkcí se vyskytují dále od sebe, tj. jako by

⁷Tyto funkce popisují první excitovaný stav v případě, že jde o bosony, ale základní stav, pokud jde o fermiony (zatím neuvažujeme spin). Oba tyto stavy mají stejnou energii, proto je volíme pro porovnávání hustoty pravděpodobnosti v těchto dvou případech.



(a) Symetrická vlnová funkce

(b) Antisymetrická vlnová funkce

Obrázek 1.4: Vlnová funkce a hustota pravděpodobnosti dvou identických částic v nekonečné čtvercové pravoúhlé potenciálové jámě

se „odpuzovaly“. Používáme zde slova, která v klasické fyzice používáme pro silové účinky. Musíme si ale uvědomit, že zde o žádné silové působení, o žádné opravdové „přitahování“ či „odpuzování“ nejde – toto chování je čistě důsledkem nerozlišitelnosti částic.

Graficky jsme prozkoumali jeden konkrétní případ. Pojďme nyní napočítat obecně, zda se bude nějak lišit střední kvadratická vzdálenost dvou neinteragujících částic v případech, kdy se jedná o rozlišitelné částice, identické bosony, nebo identické fermiony.

Výpočtová úloha 1.4

Určete střední vzdálenost dvou neinteragujících částic v jednodimenzionálním případě. Řešte pro tři případy:

- rozlišitelné částice: $\Psi(x_1, x_2) = \psi_A(x_1)\psi_B(x_2)$,
- identické bosony: $\Psi_s(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) + \psi_A(x_2)\psi_B(x_1)]$,
- identické fermiony: $\Psi_a(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) - \psi_A(x_2)\psi_B(x_1)]$,

kde ψ_A a ψ_B jsou libovolné jednočásticové stavy a x_1, x_2 jsou souřadnice obou částic.

Řešení: Nechť jsou pro jednoduchost dalších výpočtů uvažované dva jednočásticové stavy ortonormální, tedy $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$, a nechť jsou obě funkce normované. Naším úkolem je určit střední kvadratickou hodnotu vzdálenosti obou částic, tedy

hodnotu výrazu

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &\equiv \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\Psi(x_1, x_2)} = \langle x_1^2 - 2x_1x_2 + x_2^2 \rangle_{\Psi} \\ &= \langle x_1^2 \rangle_{\Psi} - 2\langle x_1x_2 \rangle_{\Psi} + \langle x_2^2 \rangle_{\Psi}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Rozlišitelné částice

Budeme postupně počítat jednotlivé členy z výrazu (1.16).

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle_{\Psi(x_1, x_2)} &= \langle \Psi | x_1^2 \Psi \rangle = \int_{x_1} \int_{x_2} \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) x_1^2 \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) dx_1 dx_2 \\ &= \underbrace{\int_{x_1} \psi_A^*(x_1) x_1^2 \psi_A(x_1) dx_1}_{\langle x_1^2 \rangle_{\psi_A(x_1)} \equiv \langle x_1^2 \rangle_{\psi_A}} \underbrace{\int_{x_2} \psi_B(x_2) \psi_B^*(x_2) dx_2}_{|\psi_B(x_2)|^2=1} \\ &= \langle x_1^2 \rangle_{\psi_A} \equiv \langle x_1^2 \rangle_A. \end{aligned}$$

Podobně vypočteme

$$\langle x_2^2 \rangle_{\Psi(x_1, x_2)} = \dots = \langle x_2^2 \rangle_B$$

a

$$\langle x_1x_2 \rangle_{\Psi(x_1, x_2)} = \dots = \langle x_1 \rangle_A \langle x_2 \rangle_B.$$

Když tedy dosadíme do vztahu (1.16) pro střední hodnotu vzdálenosti, dostaneme

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\Psi(x_1, x_2)} = \langle x_1^2 \rangle_A + \langle x_2^2 \rangle_B - 2\langle x_1 \rangle_A \langle x_2 \rangle_B.$$

Identické částice

Tentýž výpočet teď provedeme pro bosony a fermiony, ten bude o malinko delší. A protože pro bosony i fermiony je výpočet velmi podobný, provedeme jej najednou. Píšeme rovnou místo Ψ_s nebo Ψ_a dohromady $\Psi_{s,a}$,

$$\Psi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) \pm \psi_A(x_2)\psi_B(x_1)],$$

kde s odpovídá bosonům (symetrická vlnová funkce) a a fermionům (antisymetrická vlnová funkce).

Nejprve spočteme první člen ve výrazu (1.16):

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle_{\psi_{s,a}} &= \langle \psi_{s,a} | x_1^2 \psi_{s,a} \rangle = \frac{1}{2} \int_{x_1} \int_{x_2} \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) x_1^2 \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) dx_1 dx_2 \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \int_{x_2} \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_2) x_1^2 \psi_A(x_2) \psi_B(x_1) dx_1 dx_2 \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_B^*(x_1) x_1^2 \psi_A(x_1) \psi_B(x_2) dx_1 dx_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{x_1} \int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_B^*(x_1) x_1^2 \psi_A(x_2) \psi_B(x_1) dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

Rozdělíme integrály podle proměnné a využijeme ortonormalitu funkcí ψ_A a ψ_B .

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1^2 dx_1 \underbrace{\int_{x_2} \psi_B^*(x_2) \psi_B(x_2) dx_2}_1 \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_B^*(x_1) x_1^2 dx_1 \underbrace{\int_{x_2} \psi_B^*(x_2) \psi_A(x_2) dx_2}_0 \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1^2 dx_1 \underbrace{\int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_B(x_2) dx_2}_0 \\
&+ \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_B(x_1) x_1^2 dx_1 \underbrace{\int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_A(x_2) dx_2}_1 \\
&= \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1^2 dx_1 \\
&+ \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_B(x_1) x_1^2 dx_1 \\
&= \frac{1}{2} (\langle x^2 \rangle_A + \langle x^2 \rangle_B) .
\end{aligned}$$

Při integraci přes x_2 jsme využili normovanosti ψ_A a ψ_B , což dá v prvním a v posledním členu jedničku, a také ortogonalitu obou funkcí, což dá ve druhém a ve třetím členu nulu.

Pro x_2 dostaneme stejný vztah. Proto už dále označujeme $x_1 = x_2 = x$.

$$\langle x_1^2 \rangle_{\Psi_{s,a}} = \langle x_2^2 \rangle_{\Psi_{s,a}} = \frac{1}{2} (\langle x^2 \rangle_A + \langle x^2 \rangle_B) .$$

A analogickými úpravami spočítáme ještě člen $\langle x_1 x_2 \rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle x_1 x_2 \rangle_{\Psi_{s,a}} &= \langle \psi_{s,a} | x_1 x_2 \psi_{s,a} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \underbrace{\int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1 dx_1}_{\langle x \rangle_A} \underbrace{\int_{x_2} \psi_B^*(x_2) \psi_B(x_2) x_2 dx_2}_{\langle x \rangle_B} \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_B(x_1) x_1 dx_1 \int_{x_2} \psi_B^*(x_2) \psi_A(x_2) x_2 dx_2 \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1 dx_1 \int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_B(x_2) x_2 dx_2 \\
&+ \frac{1}{2} \underbrace{\int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_B(x_1) x_1 dx_1}_{\langle x \rangle_B} \underbrace{\int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_A(x_2) x_2 dx_2}_{\langle x \rangle_A} \\
&= \frac{1}{2} (\langle x \rangle_A \langle x \rangle_B + \langle x \rangle_B \langle x \rangle_A) \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_A^*(x_1) \psi_B(x_1) x_1 dx_1 \int_{x_2} \psi_B^*(x_2) \psi_A(x_2) x_2 dx_2 \\
&\pm \frac{1}{2} \int_{x_1} \psi_B^*(x_1) \psi_A(x_1) x_1 dx_1 \int_{x_2} \psi_A^*(x_2) \psi_B(x_2) x_2 dx_2
\end{aligned}$$

Vidíme, že tentokrát se členy, kde se míchají stavy A a B v jednom integrálu, nevynulovaly. Označme je tedy jako

$$\int_x \psi_A^*(x) \psi_B(x) x \, dx \equiv \langle x \rangle_{AB},$$

platí

$$\langle x \rangle_{AB} = \langle x \rangle_{BA}^*.$$

Pozor, nejde o střední hodnotu, i když je označení podobné. Je to člen, který jsme dostali na základě symetrie (antisymetrie) vlnových funkcí, a který může za to, že je chování nerozlišitelných částic jiné než chování rozlišitelných částic, jak uvidíme dále. Můžeme tedy dokončit výpočet:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} (\langle x \rangle_A \langle x \rangle_B + \langle x \rangle_B \langle x \rangle_A \pm \langle x \rangle_{AB} \langle x \rangle_{BA} \pm \langle x \rangle_{BA} \langle x \rangle_{AB}) \\ &= \frac{1}{2} (2 \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B \pm 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2) \\ &= \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B \pm |\langle x \rangle_{AB}|^2. \end{aligned}$$

Dostáváme tedy

$$\langle x_1 x_2 \rangle_{\Psi_{s,a}} = \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B \pm |\langle x \rangle_{AB}|^2.$$

Střední hodnota vzdálenosti obou částice pak bude

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\Psi_{s,a}} = \langle x_1^2 \rangle_A + \langle x_2^2 \rangle_B - 2 \langle x_1 \rangle_A \langle x_2 \rangle_B \mp 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2.$$

Shrneme-li tedy naše výpočty, dostaneme následující výsledky:

Rozlišitelné částice

$$\langle x^2 \rangle_A + \langle x^2 \rangle_B - 2 \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B = (\Delta x)^2,$$

Identické bosony

$$\langle x^2 \rangle_A + \langle x^2 \rangle_B - 2 \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B - 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2 = (\Delta x)^2 - 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2,$$

Identické fermiony

$$\langle x^2 \rangle_A + \langle x^2 \rangle_B - 2 \langle x \rangle_A \langle x \rangle_B + 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2 = (\Delta x)^2 + 2 |\langle x \rangle_{AB}|^2.$$

Naše výpočty se shodují s předchozím pozorováním. Bosony mají střední vzdálenost v průměru menší než rozlišitelné částice, protože oproti rozlišitelným částicím odečítáme ještě člen $2 |\langle x \rangle_{AB}|^2$, naopak u fermionů se poslední člen vyskytuje s plusem, takže mají střední vzdálenost větší, přesně jako kdyby se odpuzovaly. Ještě jednou zopakujme, že nejde o přitahování či odpuzování v pravém slova smyslu, ale jen o připodobnění k chování částic, které známe z našeho světa.

1.3 Přidání spinu

Nyní se podíváme podrobněji na systémy více částic se spinem. Až dosud jsme vlnovou funkci chápali jako celek a nerozlišovali jsme její prostorovou a spinovou část. To je také důvodem, proč vše, co jsme odvodili výše, zůstává v platnosti. Pro tuto chvíli budeme celkovou vlnovou funkci jedné částice Ψ brát jako součin její prostorové části $\Psi^{(\text{prostor})}$ a spinové části $\chi^{(\text{spin})}$

$$\Psi^{(\text{celková})} = \Psi^{(\text{prostor})} \chi^{(\text{spin})},$$

$$\Psi^{(\text{celková})}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, s_1, \dots, s_n) = \Psi^{(\text{prostor})}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \chi^{(\text{spin})}(s_1, \dots, s_n).$$

Funkce $\chi(s)$ je zvláštní tím, že každá její proměnná je z diskrétního definičního oboru, tj. například pro částice se spinem $\frac{1}{2}$ může každá proměnná nabývat pouze hodnot $\pm \frac{\hbar}{2}$.

1.3.1 Skládání spinu $\frac{1}{2}$

Pojďme se nyní na problematiku popisu systému dvou částic se spinem podívat podrobněji. Použijeme aparát lineární algebry, který jsme pro popis spinu používali v kapitole 6 a doplníme ho tak, abychom pomocí něj mohli popisovat i systémy o více částicích.

Částice se spinem $\frac{1}{2}$ mají dvě možnosti průmětu spinu – k popisu nám tedy stačí dvoudimenzionální vektorový prostor V_n , kde $n = 2$. Pro popis stavu částice používáme dvousložkové vektory, tzv. *spinory*, a operátory na tomto prostoru reprezentujeme maticemi 2×2 . Operátory průmětu spinu jedné částice do jednotlivých os mají tvar

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Vezměme si teď dvě částice se spinem $\frac{1}{2}$. Když je budeme popisovat odděleně, bude mít každá z částic svůj dvoudimenzionální prostor, označme je zde $V_2^{(1)}$ a $V_2^{(2)}$. V dalším textu používáme pro odlišení vektorových prostorů $V_2^{(1)}$ a $V_2^{(2)}$ červenou a modrou barvu, čímž se vyhneme indexům u vektorů. V každém z prostorů mohou zvolit bázi, pro jednoduchost zvolíme v obou prostorech bázi kanonickou.⁸

$$V_2^{(1)} : \quad \begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad V_2^{(2)} : \quad \begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Nyní bychom rádi spojili oba prostory $V_2^{(1)}$ a $V_2^{(2)}$ do jediného, který by nám umožnil popisovat obě částice společně, označíme ho W_4 . Víme, že prostor W_4 musí být čtyřdimenzionální, protože obě částice dohromady mají čtyři možnosti, jak se průměty jejich spinu mohou nakombinovat. Získáme ho pomocí tzv. *tenzorového (direktního) součinu* prostorů $V_2^{(1)}$ a $V_2^{(2)}$, který se zapisuje jako

$$W_4 = V_2^{(1)} \otimes V_2^{(2)}.$$

⁸Ve shodě s kapitolou 6 jsme jako bázi použili vlastní vektory operátoru \hat{S}_z .

Tenzorový součin definujeme jako zobrazení $\otimes : V_2^{(1)} \times V_2^{(2)} \rightarrow W_4$, které dvěma vektorům $\vec{v}_1 \in V_2^{(1)}$, $\vec{v}_2 \in V_2^{(2)}$ přiřadí vektor $\vec{w} \in W_4$ následujícím způsobem:

$$\vec{v}_1 \otimes \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ac \\ ad \\ bc \\ bd \end{pmatrix} = \vec{w}. \quad (1.17)$$

Tenzorový součin matic pak vypadá takto:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \otimes A = \begin{pmatrix} aA & bA \\ cA & dA \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

kde A je matice 2×2 , pro přehlednost ji nerozepisujeme do složek.

Na prostoru W_4 potřebujeme definovat operátory průmětu celkového spinu, které by mohly působit na nové čtyřdimenzionální vektory. Víme, že průmět spinu systému do dané osy je roven součtu průmětů spinů obou částic do dané osy, nabízí se tedy napsat operátor celkového průmětu spinu jako⁹

$$\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}. \quad (1.19)$$

Jenže tím bychom získali operátor jako matici 2×2 , tj. takový, který působí jen na dvoudimenzionální vektory, ale my očekáváme, že spin dvou částic bude popsán čtyřdimenzionálním vektorem, a navíc sčítáme dva operátory působící každý v jiném prostoru, což není korektní.¹⁰ Pro konstrukci operátoru využijeme tenzorového součinu. Průmět spinu první částice v dvoučásticovém systému bude reprezentovat operátor $\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{1}^{(2)}$, kde operátor $\hat{S}_z^{(1)}$ působí na první částici a působení na druhou částici, která průmět spinu první částice nijak neovlivňuje, zajistí jednotkový operátor z prostoru $V^{(2)}$. Průmět spinu druhé částice bude analogicky reprezentovat operátor $\hat{1}^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)}$, kde operátor $\hat{S}_z^{(2)}$ působí na druhou částici a se první se nic neděje, tedy na ni působí jednotkový operátor, tentokrát¹¹ z prostoru $V^{(1)}$. Pro celkový průmět spinu dostáváme

$$\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{1}^{(2)} + \hat{1}^{(1)} \otimes \hat{S}_z^{(2)}. \quad (1.20)$$

Úkol 1.5 Spočítejte operátory průmětu celkového spinu systému dvou částic se spinem $\frac{1}{2}$. Pomocí nich pak odvodte operátor velikosti spinu.
Nápověda: Použijte vztahy (1.18) a (1.20).

Řešení: Pro větší přehlednost nyní nepíšeme horní indexy označující prostor, na

⁹Průmět spinu je skalární veličina, a proto celkový průmět získáme prostým součtem hodnot pro jednotlivé částice. Spin celkově je vektorová veličina a ten se již skládá komplikovaněji.

¹⁰Lépe by to bylo vidět, pokud by každá z částic měla jiný spin a tím pádem byly matice obou operátorů různě velké. Pak by bylo jasné patrné, že je nemůžeme jen tak sečíst.

¹¹Důsledné rozlišování jednotkových operátorů má svůj význam, i když zde mají oba stejný tvar. Obecně lze zkonstruovat tenzorový součin navzájem různých prostorů (prostorů, které nejsou navzájem izomorfní), jednotkové operátory by pak vypadaly různě.

kterém operátor působí, ponecháváme pouze barevné rozlišení.

$$\begin{aligned}\hat{S}_z &= \hat{S}_z \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right) + \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right) = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Pro operátory \hat{S}_x a \hat{S}_y bude výpočet podobný:

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \hat{S}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right) + \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_y &= \hat{S}_y \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ \hline i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{array} \right) + \frac{\hbar}{2} \left(\begin{array}{cc|cc} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{array} \right) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & -i & 0 \\ i & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & -i \\ 0 & i & i & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Operátor velikosti momentu hybnosti spočteme podle vztahu

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

jako

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \\ &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Úkol 1.6 Spočtěte vlastní vektory a vlastní čísla operátorů \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z a \hat{S}^2 .

Nápověda: Pro usnadnění výpočtů stačí hledat vlastní čísla matic bez číselného faktoru $\frac{\hbar}{2}$, resp. \hbar , resp. \hbar^2 a pak získaná vlastní čísla tímto číselným faktorem vynásobit.

Řešení: Matice operátoru \hat{S}_z je diagonální, vlastní čísla tedy vidíme rovnou na diagonále, jsou to \hbar , $-\hbar$, 0 a 0 . Pro matice operátorů \hat{S}_x a \hat{S}_y výpočet dopadne

stejně, podle očekávání mají tedy všechny tři matice stejné spektrum. Pro matici operátoru kvadrátu velikosti spinu \hat{S}^2 dostaneme vlastní čísla $2\hbar^2, 2\hbar^2, 2\hbar^2$ a 0.

Dávají tyto hodnoty smysl? Operátory průmětu spinu pro jednu částici mají vlastní čísla $\pm\frac{\hbar}{2}$. Pokud budeme měřit průměty spinu do nějaké osy obou částic najednou, pak můžeme dostat výsledky, které jsou kombinacemi průmětů, které by měla každá částice zvlášť. Pokud tedy budou mít obě průmět spinu $\frac{\hbar}{2}$, bude výsledný průmět \hbar . Pokud budou mít každá zvlášť opačný průmět spinu, pak bude výsledný průmět nulový a jsou dvě možnosti, jak to může nastat. Pokud by měly obě částice průmět záporný, pak by výsledný průmět byl $-\hbar$.

Rozepišme nyní vlastní systémy všech čtyř operátorů.

$$\hat{S}_z : \quad \begin{array}{cccc} \lambda = \hbar & \lambda = 0 & \lambda = 0 & \lambda = -\hbar, \\ |\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\uparrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{array}$$

Vlastní vektory operátoru $\hat{S}_z^{(1,2)}$ lze také získat přímo direktním součinem vlastních vektorů operátorů $\hat{S}_z^{(1)}, \hat{S}_z^{(2)}$ pro jednu částici jako

$$\begin{array}{ll} |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{array}$$

Stejný výpočet můžeme provést i pro vlastní vektory zbylých operátorů a zkontrolovat si tak naše výpočty.

$$\hat{S}_x : \quad \begin{array}{cccc} \lambda = \hbar & \lambda = 0 & \lambda = 0 & \lambda = -\hbar \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{aligned}
|\uparrow\rangle_x \otimes |\uparrow\rangle_x &= |\uparrow\uparrow\rangle_x & \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\
|\uparrow\rangle_x \otimes |\downarrow\rangle_x &= |\uparrow\downarrow\rangle_x & \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \\
|\downarrow\rangle_x \otimes |\uparrow\rangle_x &= |\downarrow\uparrow\rangle_x & \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \\
|\downarrow\rangle_x \otimes |\downarrow\rangle_x &= |\downarrow\downarrow\rangle_x & \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Označení $|\ \rangle_x$ a $|\ \rangle_y$ budeme používat pro odlišení vlastních vektorů jednotlivých operátorů pouze na tomto místě, jinde v textu se již nevyskytuje. Proto bude-li se jednat o vektor $|\ \rangle$ bez indexu, rozumíme tím automaticky vlastní vektor operátoru \hat{S}_z . Vektory odpovídající vlastním číslům \hbar a $-\hbar$ vyšly pomocí direktního součinu stejně jako přímým výpočtem. Vlastní vektory odpovídající vlastním číslu nula vyšly jinak, ale tyto vlastní vektory tvoří „vlastní rovinu,“ můžeme tedy za vlastní vektory odpovídající vlastním číslu nula zvolit jejich libovolnou lineární kombinaci.¹² Vidíme, že pokud vezmeme jejich součet a rozdíl, dostaneme tytéž vektory (resp. jejich násobek), jako jsme dostali přímým výpočtem.

$$\hat{S}_y : \quad \begin{array}{cccc}
\lambda = \hbar & \lambda = 0 & \lambda = 0 & \lambda = -\hbar \\
\begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 \\ i \\ i \\ 1 \end{pmatrix}
\end{array}.$$

$$\begin{aligned}
|\uparrow\rangle_y \otimes |\uparrow\rangle_y &= |\uparrow\uparrow\rangle_y & \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ i \\ -1 \end{pmatrix}, \\
|\uparrow\rangle_y \otimes |\downarrow\rangle_y &= |\uparrow\downarrow\rangle_y & \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ i \\ 1 \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

¹²Tato vlastnost platí právě jen díky tomu, že tyto vektory odpovídají stejnému vlastním číslu.

$$\begin{aligned}
|\downarrow\rangle_y \otimes |\uparrow\rangle_y &= |\downarrow\uparrow\rangle_y & \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ -i \\ 1 \end{pmatrix}, \\
|\downarrow\rangle_y \otimes |\downarrow\rangle_y &= |\downarrow\downarrow\rangle_y & \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ -i \\ -1 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

I zde opět součtem a rozdílem vektorů odpovídajících vlastnímu číslu nula dostaneme násobek vlastních vektorů z přímého výpočtu. Jako vlastní vektory operátorů $(\hat{S}^2)^{(1)}$ a $(\hat{S}^2)^{(2)}$ můžeme použít vlastní vektory operátorů $\hat{S}_z^{(1)}$ a $\hat{S}_z^{(2)}$, protože víme, že komutují. Vezmeme-li jejich správnou lineární kombinaci, opět dostaneme

$$\hat{S}^2 : \quad \begin{array}{cccc} \lambda = 2 & \lambda = 2 & \lambda = 2 & \lambda = 0 \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{array}$$

Víme, že operátory \hat{S}_x , \hat{S}_y a \hat{S}_z spolu nekomutují, a nemají tedy společný systém vlastních vektorů, což odpovídá našim výpočtům. Zkusme tedy najít společný systém vlastních vektorů operátorů \hat{S}_z a \hat{S}^2 , o nichž víme, že spolu komutují.

Vidíme, že vektory $|\uparrow\uparrow\rangle = (1, 0, 0, 0)$ a $|\downarrow\downarrow\rangle = (0, 0, 0, 1)$ jsou společné oběma operátorům. Zbývající dva vektory operátoru \hat{S}^2 pak získáme jako lineární kombinaci vektorů $|\uparrow\downarrow\rangle = (0, 1, 0, 0)$ a $|\downarrow\uparrow\rangle = (0, 0, 1, 0)$ následovně:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Společný vlastní systém operátorů \hat{S}_z a \hat{S}^2 tak můžeme zapsat jako

$$\begin{aligned}
|\uparrow\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\downarrow\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\
|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Tento poznatek využijeme na dalších stránkách při skládání prostorové a spinové vlnové funkce.

1.3.2 Soustava dvou nerozlišitelných částic se spinem

Budeme-li chtít napsat celkovou vlnovou funkci pro dvě nerozlišitelné částice, musí být totálně symetrická, nebo totálně antisymetrická. To znamená, že prostorová část $\Psi^{(\text{prostor})}$ i spinová část $\chi^{(\text{spin})}$ musí být symetrická (index S) nebo antisymetrická (index A), a mohou nastat následující čtyři možnosti:

$$\Psi_S^{(\text{celková})} = \begin{cases} \Psi_S \chi_S \\ \Psi_A \chi_A \end{cases}$$

$$\Psi_A^{(\text{celková})} = \begin{cases} \Psi_S \chi_A \\ \Psi_A \chi_S \end{cases}$$

Úkol 1.7 Ukažte, že výše uvedené spinorové vlnové funkce $\Psi_S^{(\text{celková})}$ a $\Psi_A^{(\text{celková})}$ jsou opravdu symetrické, nebo antisymetrické. A také, že žádné jiné již neexistují.

Řešení: Pokud je funkce symetrická, po prohození částic nezmění znaménko. Tedy ani součin dvou symetrických funkcí nezmění znaménko. Antisymetrická funkce při prohození částic znaménko změní. Pokud vynásobím dvě antisymetrické funkce, při prohození částic změní znaménko obě, a tato znaménka se navzájem vyruší, výsledná funkce bude symetrická. A analogicky pokud k symetrické přidám antisymetrickou, která znaménko mění, bude ho měnit i výsledná funkce, bude tedy antisymetrická.

Prostorovou vlnovou funkci budeme uvažovat ve tvaru, který už jsme použili v (1.11) a (1.12):

$$\Psi_S^{(\text{prostor})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)]$$

$$\Psi_A^{(\text{prostor})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) - \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)] ,$$

kde uvažujeme dvě možné prostorové části jednočásticové vlnové funkce, ψ_A a ψ_B .

Každá z částic má dvě možné hodnoty průmětu spinu do osy z , a to $\pm \frac{\hbar}{2}$. Pracovně je můžeme označovat jako „spin nahoru“ (\uparrow) pro $\frac{\hbar}{2}$ a „spin dolů“ (\downarrow) pro $-\frac{\hbar}{2}$, i když samozřejmě spin není žádná šipečka, která by mířila nahoru nebo dolů, jde pouze o grafické odlišení těchto dvou stavů.

Toto je tedy báze, ve které jsou ostře definované průměty spinu do osy z pro každou částici zvlášť:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle .$$

Vidíme, že první a poslední funkce jsou symetrické, po prohození částic dostaneme tutéž funkci. Zbylé dvě funkce nevyhovují požadavku nerozlišitelnosti (1.14), protože nejsou symetrické ani antisymetrické. Vezmeme tedy jejich lineární kombinace $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ a $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$, stejně jako jsme to udělali v úkolu 4 s funkcemi (1.11) a (1.12). Dostaneme tedy čtyři možnosti, jak může spinová část vlnové

funkce vypadat:

$$\chi_S = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad \text{triplet}$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \quad \text{singlet.}$$

Trojice symetrických vlnových funkcí bývá označována za *triplet*¹³. Jediné anti-symetrické vlnové funkci se říká *singlet*.¹⁴

Už víme, jak vypadá prostorová i spinová část vlnové funkce, aby splňovala požadavek nerozlišitelnosti, pojďme tedy naše poznatky spojit a podívejme se, jaký tvar bude mít výsledná vlnová funkce.

$$\text{bosony} \quad \Psi_S = \begin{cases} \Psi_S \chi_S = \begin{cases} \Psi_S |\uparrow\uparrow\rangle \\ \Psi_S |\downarrow\downarrow\rangle \\ \Psi_S \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \end{cases} \\ \Psi_A \chi_A = \Psi_A \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \end{cases}$$

$$\text{fermiony} \quad \Psi_A = \begin{cases} \Psi_S \chi_A = \Psi_S \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \\ \Psi_A \chi_S = \begin{cases} \Psi_A |\uparrow\uparrow\rangle \\ \Psi_A |\downarrow\downarrow\rangle \\ \Psi_A \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \end{cases} \end{cases}$$

¹³S těmito pojmy se ještě setkáme u chemické vazby v kapitole 2.

¹⁴K rozdělení na triplet a singlet jsme došli na základě toho, že šlo o částice se spinem $\frac{1}{2}$. Kdyby se jednalo například o částice se spinem 1, dopadlo by rozdělení na singlet, triplet a quintuplet, obecně pak na multiplety.

2. Chemická vazba

V této kapitole se budeme věnovat vazbám mezi atomy, budeme zde využívat matematický aparát, který jsme si vybudovali v kapitole 1. Ze střední školy jistě známe přinejmenším dva typy vazeb – kovalentní a iontovou. Zatímco iontovou vazbu nebylo zas tak obtížné vysvětlit pomocí klasické fyziky, pro popis kovalentní vazby je nutný aparát kvantové mechaniky. V této kapitole se zaměříme právě na kovalentní vazbu.

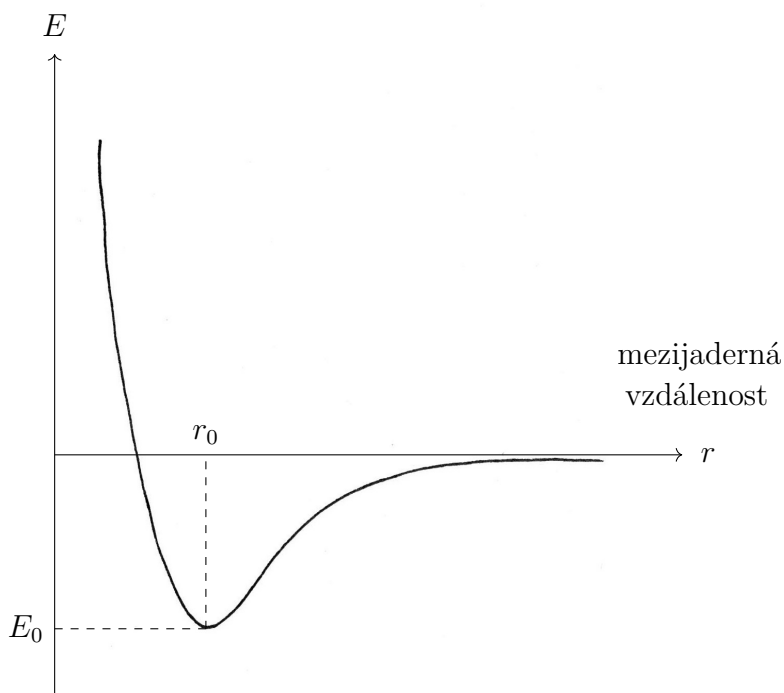
K popisu chemické vazby v rámci kvantové fyziky existují dva přístupy – starší **teorie valenční vazby** (VB, z angl. *valence bond*), a dnes ve výpočtech převážně využívaná **teorie molekulových orbitalů** (MO).

Teorie valenční vazby je sice dnes již překonaná a méně používaná, nicméně je názorná a pěkně objasňuje pojmy, které se ve spojení s chemickou vazbou užívají dodnes (například σ a π vazba, hybridizace), a to i v rámci teorie molekulových orbitalů. Je založena na konstruktivním skládání vlnových funkcí valenčních elektronů obou atomů (což chemici nazývají „sdílení elektronového páru“) a pro vysvětlení složitějších molekul zavádí formální postupy jako je excitace a hybridizace. Naproti tomu teorie molekulových orbitalů nepracuje s překryvy vlnových funkcí v jednotlivých atomech, ale uvažuje vlnovou funkci jednoho elektronu rozprostřenou přes celou molekulu, rozšiřuje tak pojem atomový orbital na molekulový orbital.

2.1 Bornova–Oppenheimerova aproximace

Při zkoumání i těch nejjednodušších molekul narazí každá teorie na problém, se kterým jsme se již setkali u atomu helia. A nejen u atomu helia – narazila na něj už klasická mechanika, když se pokoušela analyticky vyřešit tzv. *problém tří těles*, to jest pohyb tří těles, která na sebe vzájemně působí. Každá molekula se skládá alespoň ze tří částic – dvou jader a alespoň jednoho elektronu, představuje tedy právě takovýto nebo složitější problém. Problém tří těles není analyticky řešitelný, musíme se tedy výsledku dobrat jiným způsobem než analyticky. Nabízí se řešení numerické, nebo zavedení nějakého zjednodušení, které sice nepovede k přesným výsledkům, ale převede problém na jiný, analyticky řešitelný, který alespoň přibližně popíše chování systému.

Ačkoli existují různé přístupy k řešení molekul, všechny vycházejí ze základního zjednodušení, tzv. *Bornovy–Oppenheimerovy aproximace*, která se opírá o Schrödingerovu rovnici pro atom vodíku, kterou umíme řešit analyticky. Bornova–Oppenheimerova aproximace je založena na předpokladu, že jsou atomová jádra oproti elektronům mnohem těžší a „pohybují“ se mnohem pomaleji. Můžeme je pak považovat za nehybná a elektrony brát jako částice pohybující se v jejich neproměnném poli, tedy ve vnějším potenciálu. Schrödingerovu rovnici dvou elektronů ve vnějším poli jader je takto možno vyřešit pro pevně zvolenou vzdálenost jader, a pak vykreslovat křivku závislosti energie elektronů v molekule na vzdálenosti jader, viz obrázek 2.1. (Stačí uvažovat kinetickou energii elektronů, protože jádra považujeme za nehybná, kinetická energie celé molekuly je proto nulová.) Vzdálenost jader odpovídající minimu potenciální energie pak bude nejpravděpodobnější, a tedy rovnovážná mezijaderná vzdálenost, neboli délka vazby.



Obrázek 2.1: Náčrt průběhu potenciální energie molekuly

2.2 Shrnutí poznatků o elektronovém obalu

Základním pojmem, se kterým teorie valenční vazby pracuje, je *orbital*. Jak víme, slovo orbital můžeme chápat ve dvou významech: jednak jako část prostoru, ve kterém se elektrony atomu nacházejí s velkou pravděpodobností, nebo přímo jako vlnovou funkci, jejíž kvadrát absolutní hodnoty je roven hustotě této pravděpodobnosti. Stacionární vlnovou funkci elektronu v atomu vodíku lze zapsat ve tvaru

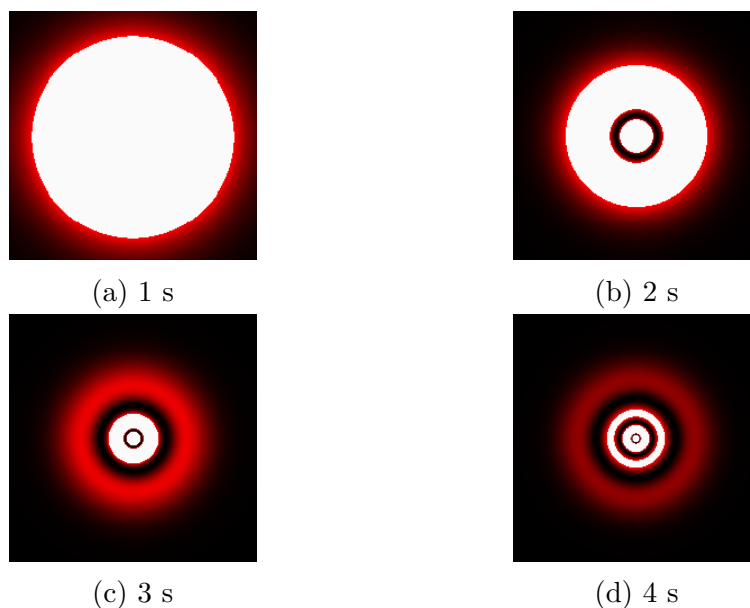
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

kde kulová funkce (někdy též sférická harmonika) $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ udává tvar orbitalu v každém směru a závisí na sférických souřadnicích $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$ a $\varphi \in \langle 0, 2\pi \rangle$ a na kvantových číslech l a m . Radiální část vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pak udává, jak je velká pravděpodobnost výskytu elektronu ve které vzdálenosti od jádra¹, tj. závisí na sférické souřadnici $r \in \langle 0, \infty \rangle$ a na kvantových číslech n a l .

Kdybychom chtěli hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v atomu vodíku nějak znázornit, mohli bychom si ji představit jako pěnu nebo mlhu, která je různě rozptýlená uvnitř atomu. Vezměme si jako příklad nejjednodušší orbital s, který má kulový tvar. Přesněji řečeno je sféricky symetrický, protože kulová funkce $Y_{00} = \text{konst}$, a tedy vlnová funkce ani hustota pravděpodobnosti nezávisí na úhlech. Orbital si tedy můžeme představit jako kulatý pěnový míč, který má

¹Pozor, proměnná r zde opravdu označuje pouze vzdálenost od jádra, nejde tedy o vektor, se kterým jsme se v argumentu prostorové části vlnové funkce setkali dříve.

v různých vzdálenostech od středu různě husté kulové vrstvy pěny. To, jak je v daném místě materiál míče hustý (či porézní), by znázorňovalo hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v tom místě. U orbitalu 1s by to byl míč, který je uprostřed hodně hustý a směrem od středu postupně řídne, v hodně velké vzdálenosti bychom mohli říct, že už tam skoro žádný materiál míče není, jako na obrázku 2.2 (a). U orbitalu 2s by míč byl uprostřed hodně hustý, pak by jeho hustota postupně klesala až k nulové hodnotě při poloměru $r_1 = 2a$, kde a je Bohrov poloměr, pak by opět vzrůstala až do $r_2 = 4a$ a pak by opět klesala, viz obrázek 2.2 (b). Průběh „hustoty míče“ vlastně udává prostorová část vlnové funkce $R_{nl}(r)$, která závisí na hlavním a vedlejším kvantovém čísle, protože u s orbitalů ($l = 0$) je úhlová část konstantní a vlnová funkce i hustota pravděpodobnosti tedy stejná do všech směrů.



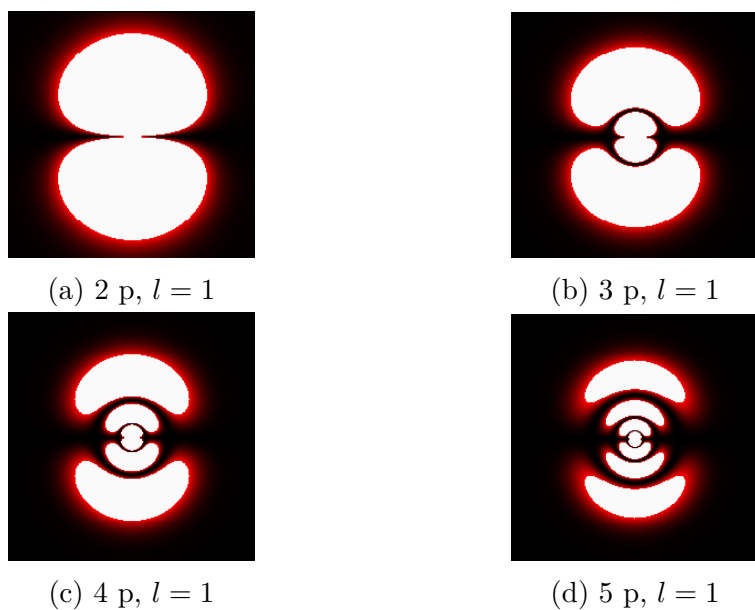
Obrázek 2.2: Znázornění hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitalu s atomu vodíku: $n \in \{1, 2, 3, 4\}$, $l = 0$, $m = 0$

Místa s vysokou hustotou pravděpodobnosti nalezení elektronu mají bílou barvu, červeně jsou místa s nižší hustotou pravděpodobnosti a černě místa s nízkou až nulovou hustotou pravděpodobnosti. Pro všechny obrázky byla použita stejná barevná škála hustoty pravděpodobnosti.

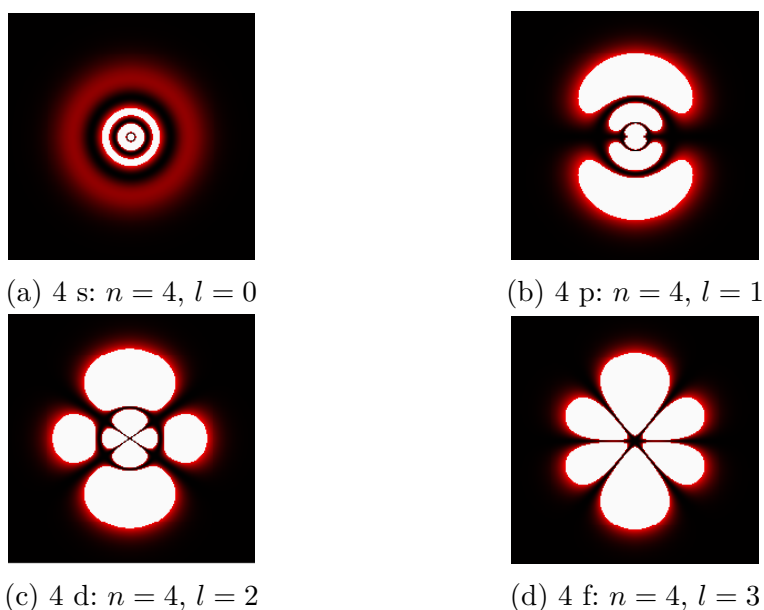
Všimněme si, že hlavní kvantové číslo nemá vliv na symetrii orbitalu, ale pouze na jeho velikost a „vrstevnatost“. „Vrstevnatostí“ zde myslíme počet vrstev s vysokou hustotou pravděpodobnosti, které jsou navzájem odděleny kulovými plochami s nulovou hustotou pravděpodobnosti. Počet vrstev odpovídá počtu maxim radiální části vlnové funkce. Stejně si to můžeme představit i pro složitější kulové funkce – jen místo míče budeme mít „dvojkapku“ či „sněhuláka,“ „čtyřlístek“ nebo jiný objekt.

Obrázky 2.3 znázorňují průběh hustoty pravděpodobnosti pro orbitály p, tedy pro orbitály s vedlejším kvantovým číslem $l = 1$.

Naproti tomu na obrázcích 2.4 je možno porovnat tvar orbitalů s různým vedlejším kvantovým číslem $l \in \{0, 1, 2, 3\}$ při stejném hlavním kvantovém čísle $n = 4$. Můžeme si povšimnout, že vedlejší kvantové číslo l mění symetrii orbitalu



Obrázek 2.3: Znázornění hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitálu p atomu vodíku: $n \in \{2, 3, 4, 5\}$, $l = 1$, $m = 0$



Obrázek 2.4: Porovnání hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v různých orbitalech atomu vodíku při pevném $n = 4$ a proměnném $l \in \{1, 2, 3, 4\}$, $m = 0$ (jedná se o orbitály se stejnou energií)

a že rozdíl mezi n a l udává počet „vrstev“, tj. počet maxim radiální části vlnové funkce $R_{nl}(r)$.

Pokud vám představa jednotlivých orbitalů atomu vodíku dělá potíže, projděte si ještě jednou sešitky Orbitaly a pohrajte si s programem `3D_orbitaly.exe`, se kterým jste se seznámili v kapitole 5 při řešení atomu vodíku.

2.2.1 Přechod od fyzikální k chemické bázi u orbitalů p

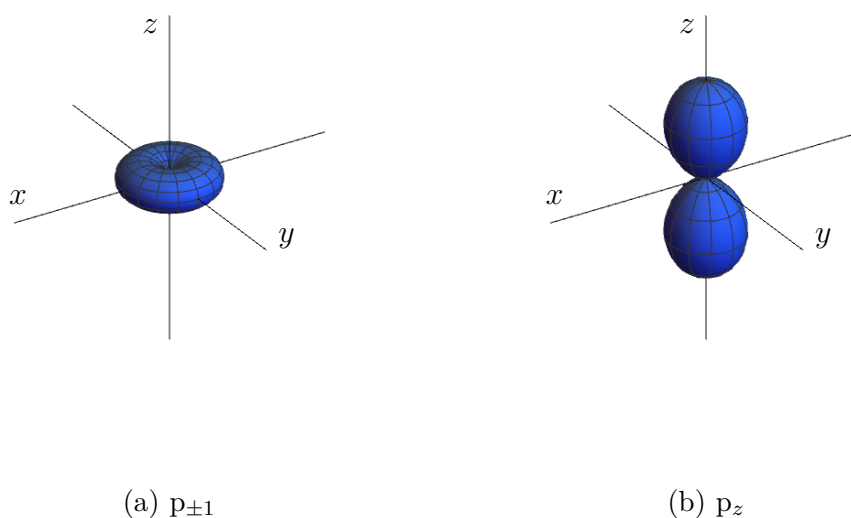
Pro popis vlnových funkcí orbitalu p (s vedlejším kvantovým číslem $l = 1$) jsme dosud používali „fyzikální“ bázi vlnových funkcí

$$p_1 \equiv Y_{1,1} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi},$$

$$p_0 \equiv Y_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta,$$

$$p_{-1} \equiv Y_{1,-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi},$$

což jsou vlastní funkce operátoru \hat{L}_z , kde indexy $m = 1, 0, -1$ označují kvantové číslo operátoru \hat{L}_z , tedy určuje průmět momentu hybnosti do osy z . Pracovat s touto bází vlastních funkcí je pro fyzika výhodné, protože často zkoumá chování systému v magnetickém poli či řeší jiné problémy, ve kterých je výhodné pracovat s vlastními funkcemi \hat{L}_z^2 . Naproti tomu pro popisování chemické vazby je výhodnější zvolit nějakou jinou bázi, v níž budou mít funkce stejný prostorový průběh, jen budou jinak natočené.



Obrázek 2.5: *Fyzikální báze* – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí $l = 1$, $m \in \{1, 0, -1\}$.

Uvedené funkce fyzikální báze jsou komplexní, proto volíme jejich znázornění pomocí hustoty pravděpodobnosti.

Pojďme tedy tento přechod k této „chemické“ bázi provést. Všechny tři funkce odpovídají stejné energii (stejnému hlavnímu kvantovému číslu), proto můžeme vytvořit jejich lineární kombinace.

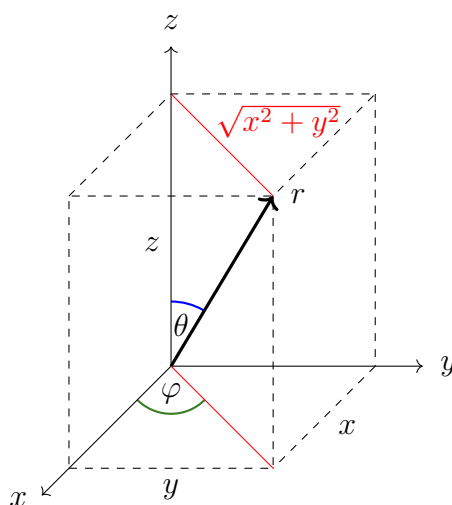
²Mohl by to být operátor průmětu momentu hybnosti do kterékoli jiné osy, ale osa z je význačná ve sférických souřadnicích, a proto volíme \hat{L}_z , jelikož má ve sférických souřadnicích nejjednodušší vyjádření.

Funkci p_0 ponecháme beze změny a vyjádříme ji v kartézských souřadnicích, aby se dal lépe porovnat prostorový tvar funkcí.

$$p_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} \equiv p_z$$

Použili jsme vztahy mezi kartézskými a sférickými souřadnicemi, které lze odvodit z obrázku 2.6. Platí

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r}, & \cos \theta &= \frac{z}{r}, \\ \sin \varphi &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}, & \cos \varphi &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}. \end{aligned} \quad (2.1)$$



Obrázek 2.6: Náčrt k přechodu od sférických souřadnic ke kartézským

Pro získání dalších funkcí zkusme vzít jako lineární kombinaci rozdíl a součet funkcí p_1 a p_{-1} .

$$\begin{aligned} p_{-1} - p_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} - \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{x}{r} \equiv p_x \end{aligned}$$

Vidíme, že se imaginární části odečetly, výsledná funkce je reálná. Ve výpočtu jsme dále využili vztahy (2.1). Můžeme si povšimnout, že se ve výsledném tvaru funkce objevuje člen $\frac{x}{r}$ prostorově podobný členu $\frac{z}{r}$ z předchozího výpočtu. Je tedy přirozené tuto funkci označit jako p_x .

Pojďme podobný postup provést také pro součet vlnových funkcí.

$$\begin{aligned} p_{-1} + p_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \\ &= -i \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned}$$

Vidíme, že se tentokrát odečetla reálná část, ale imaginární část nám zůstala. Abychom dostali reálnou vlnovou funkci, se kterou se nám bude lépe pracovat, vezmeme její i -násobek. To můžeme udělat, protože libovolný komplexní nenulový násobek vlnové funkce popisuje stále tentýž stav. Dostaneme tedy

$$\begin{aligned} i(p_{-1} + p_1) &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r} \frac{r}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{y}{r} \equiv p_y, \end{aligned}$$

kde figuruje člen $\frac{y}{r}$ podobný jako v předchozích dvou případech. Dostali jsme tedy bázi funkcí

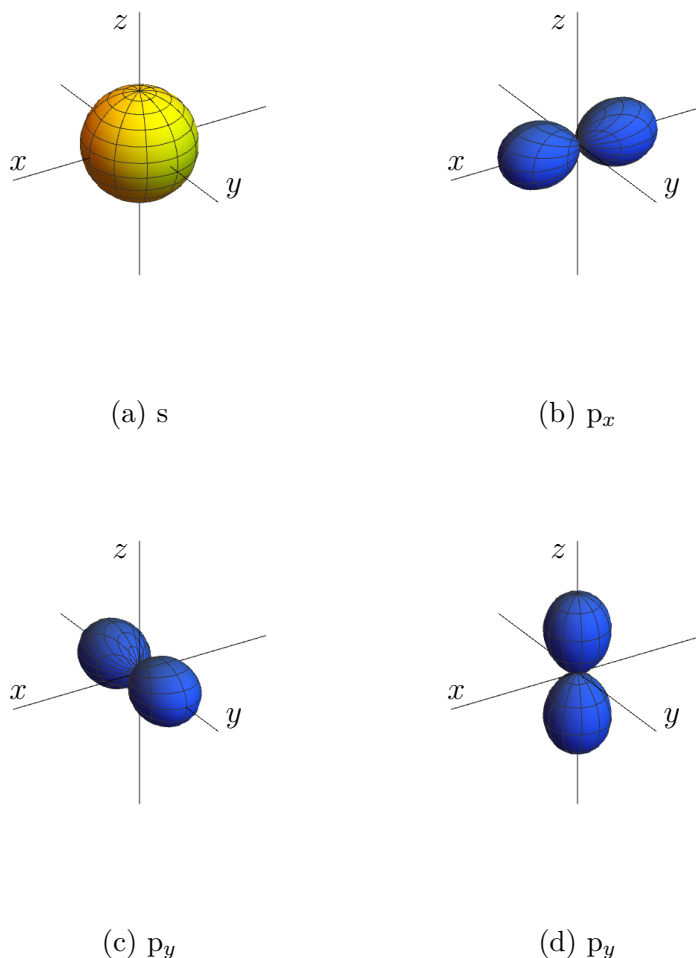
$$\begin{aligned} p_z &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta, \\ p_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \\ p_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \end{aligned}$$

kteří mají prostorově stejný tvar. Z vyjádření v kartézských souřadnicích je lépe vidět, že jsou funkce prostorově ekvivalentní, vyjádření v polárních souřadnicích je vhodné pro vytváření polárních grafů. Dále budeme pracovat také s bází orbitalu s , kterou tvoří jediná funkce

$$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}.$$

Budeme-li tedy chtít pracovat s chemickou bází orbitalů s a p dohromady, musíme uvažovat funkce s , p_x , p_y a p_z , jejichž úhlová část hustoty pravděpodobnosti je znázorněna v prostorovém polárním grafu na obrázku 2.7.

Poznámka: V chemii se pojem orbital často používá pro znázornění pouze úhlové části vlnové funkce v prostorovém polárním grafu, aniž by byla uvažována část radiální (tj. označují se za něj přímo funkce s , p_x , p_y a p_z). Jde o zjednodušení účelné, protože při studiu chemické vazby je důležitá závislost hustoty pravděpodobnosti na směru, její závislost na vzdálenosti už tolik významná není, ale je potřeba mít toto zjednodušení na paměti.



Obrázek 2.7: Chemická báze – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí chemické báze, orbitaly s , p_x , p_y , p_z

Podobně bychom upravili (přešli k jiné bázi) i orbitaly pro vyšší kvantová čísla l , tj. orbitaly d či f , ale protože je nebudeme v dalším textu potřebovat, není zde tento přechod uveden.

2.3 Teorie valenční vazby

Nyní už víme, jak si představit jednotlivé orbitaly v atomu. Pokud má atom více elektronů (a to má každý atom kromě vodíku), pak se orbitaly jednotlivých elektronů jednoduše skládají a překrývají. Pokud se k sobě přiblíží dva atomy, může dojít k překrytí jejich orbitalů, a to buď konstruktivnímu, nebo destruktivnímu. Konstruktivní překrytí znamená, že se na spojnici atomů silně zvýší pravděpodobnost výskytu elektronů. Aby k tomu došlo, musí tam mít obě vlnové funkce stejná znaménka, takže se „sečtou“. Při destruktivním překrytí se naopak pravděpodobnost výskytu elektronu na spojnici atomů sníží, vlnové funkce zde mají opačná znaménka a vzájemně se „odčítají“.

Teorie valenční vazby vysvětluje vznik chemické vazby právě tak, že předpo-

kládá, že vazba vzniká konstruktivním překryvem. Valenčními elektrony rozumíme ty elektrony, které obsadily nejvyšší energetickou hladinu v atomu, tj. nacházejí se v orbitalu s nejvyšším hlavním kvantovým číslem.

Situaci, kdy dochází ke konstruktivnímu překryvu orbitalů ve dvouatomové molekule, odpovídá symetrická lineární kombinace prostorových částí vlnových funkcí obou elektronů

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1 + \Psi_2 = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1),$$

kde celková vlnová funkce $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ popisuje stav obou elektronů v molekule, $\Psi_1 = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)$ je dvoučásticová vlnová funkce popisující situaci, kdy jeden z elektronů je v orbitalu prvního atomu a druhý elektron je v orbitalu druhého atomu, a součin $\Psi_2 = \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)$ odpovídá situaci, kdy si oba elektrony prohodí pozice.

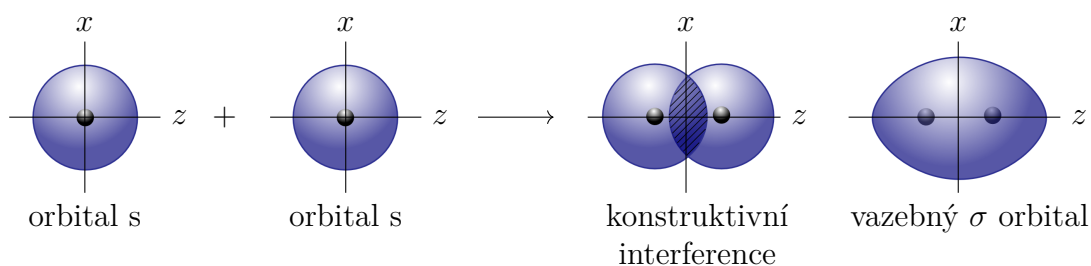
Z oddílu 1.3 víme, že elektrony jsou fermiony a mají tedy antisymetrickou celkovou vlnovou funkci. Odpovídá-li tedy vzniku chemické vazby symetrická prostorová vlnová funkce, musí být spinová vlnová funkce antisymetrická, aby byla zachována celková antisymetričnost vlnové funkce fermionů, je tedy

$$\chi(1, 2) = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle,$$

což je lineární kombinace dvou stavů, kdy mají elektrony navzájem opačné průměty spinu.³ Proto chemici často mluví o *elektronových párech s opačným spinem* nebo o *spárovaných elektronech*.

2.3.1 Jednoduché anorganické molekuly

Molekula H₂ Popišme nejprve nejjednodušší vazbu H–H v molekule vodíku H₂. Vodík má valenční orbital 1s, ve kterém je právě jeden valenční elektron. Dojde-li k překrytí obou 1s orbitalů, zvýší se na spojnici jader atomů hustota pravděpodobnosti nalezení obou elektronů a vznikne vazebný orbital, který odpovídá hustotě pravděpodobnosti nalezení obou elektronů v molekule, a molekula H₂ je na světě. Jinými slovy také můžeme říct, že oba elektrony vytvořily elektronový pár, který je sdílený oběma atomy v molekule H₂.



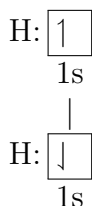
Obrázek 2.8: Znázornění vazby σ vzniklé z orbitalů s

Pokud vzniklá vazba míří ve směru osy z , tak rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronů je přímo vazebný molekulový orbital a je podle této osy válcově symetrický. Takové vazbě, která je rotačně symetrická kolem své osy, se

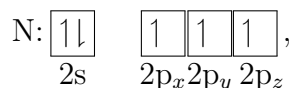
³Takové stavy jsou dva a zde je jejich antisymetrická kombinace, která odpovídá tomu, že celkový spin obou elektronů má nulovou velikost. Tento stav nazýváme také *singletní*.

říká *vazba* σ . Kdybychom se podívali na vazebný orbital ve směru vazby, viděli bychom ho jako kouli, což nám připomíná tvar orbitalu s. Písmeno s je v latince ekvivalentem řeckého písmene σ , odtud pak plyne označení vazba σ .

V chemii se často používá následující grafické znázornění elektronové konfigurace atomů: každý čtvereček symbolizuje jeden valenční orbital, čtverečky těsně přiléhající k sobě pak odpovídají stejnému vedlejšímu kvantovému číslu a šipky nahoru nebo dolů symbolizují valenční elektrony s odpovídajícím průmětem spinu.⁴ Čarami mezi čtverečky různých atomů pak lze snadno znázornit, které orbitaly se podílejí na vzniku vazby. Pro molekulu H_2 toto schéma vypadá následovně:



Molekula N_2 Podobně lze popsat i vazbu v molekule dusíku. Dusík má celkem sedm elektronů, z toho dva jsou v nejnižší slupce s hlavním kvantovým číslem $n = 1$ a zbylých pět je ve valenční slupce s hlavním kvantovým číslem $n = 2$. Do elektronové konfigurace budeme zakreslovat pouze valenční elektrony, protože ty se účastní vzniku vazeb. Elektrony z nižších slupek na vznik chemické vazby vliv nemají. Dva valenční elektrony zaplnily orbital s ($l = 0$) a tři orbital p, což můžeme zakreslit takto:



přičemž je energeticky výhodnější, aby elektrony nejprve obsadily p orbitaly „po jednom“ a teprve po zaplnění byly dva v jednom orbitalu.⁵ Hlavní kvantové číslo, které se píše před písmeno označující orbital (zde 2), označuje valenční slupku, někdy budeme pro přehlednost toto číslo vynechávat, protože je zřejmé, že se jedná o valenční slupku.

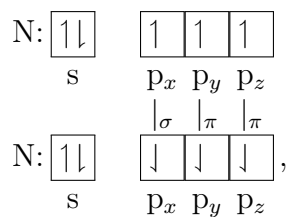
Zvolme souřadné osy tak, aby mezijadernou osou byla osa z . Orbitaly p_z obou atomů pak budou mířit proti sobě a jejich překryvem vznikne vazba σ stejně jako v předcházejícím případě.

Zbylé orbitaly p_x a p_y se již nemohou překrýt za vzniku vazby σ , protože nejsou válcově symetrické podél mezijaderné osy. Překryvem jejich bočních částí vzniká tzv. *vazba* π . Označení je opět dáno tím, že při pohledu ve směru mezijaderné osy má vzniklý orbital tvar dvojkapky, což nám připomíná tvar orbitalu p, a písmeno p má řecký ekvivalent π .

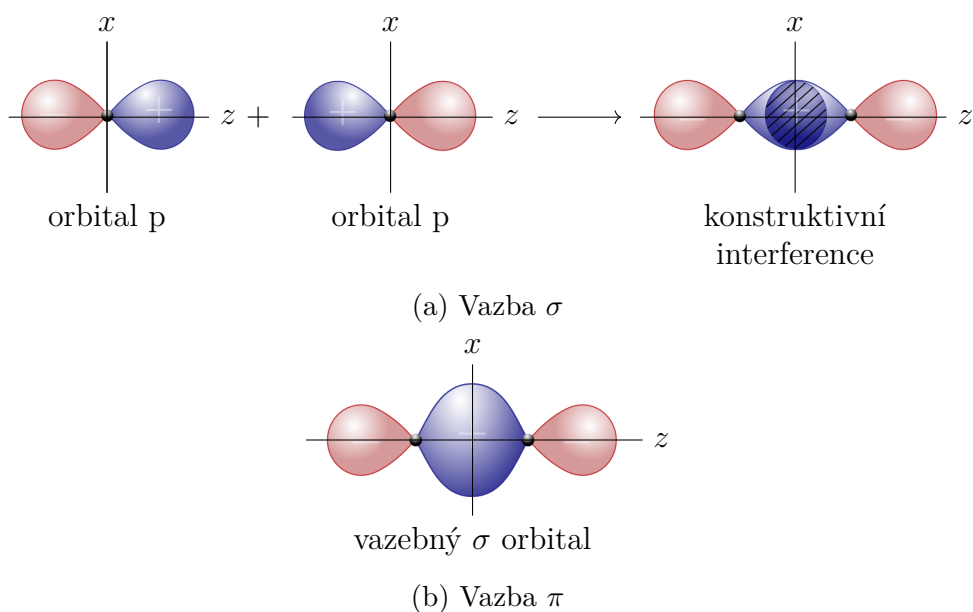
Pomocí elektronové konfigurace můžeme molekulu dusíku zakreslit takto:

⁴Toto zakreslování neodpovídá úplně skutečnosti, protože jak jsme si řekli, tak oba elektrony sice mají navzájem opačné průměty spinu, ale ve vlnové funkci je antisymetrická kombinace obou těchto možností. Uvedený způsob zakreslování vede k představě, že daný elektron má daný průmět. Pro vysvětlení vzniku chemické vazby ale tato nepřesnost nevede.

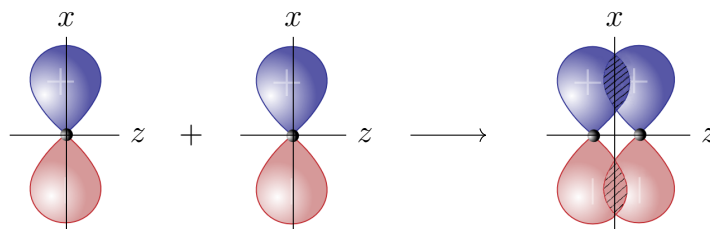
⁵Připomíná to chování lidí v autobuse – nejprve se zaplní všechny dvojsedačky tak, že na každé sedí jeden cestující, a teprve když není volná žádná prázdná dvojsedačka, přisedneme si k někomu do dvojice.



molekula dusíku $\text{N} \equiv \text{N}$ tedy obsahuje dvě na sebe kolmé vazby π a jednu vazbu σ . Složením obou vazeb π ale dostaneme vazbu, která už válcovou symetrii má. Na první pohled by se mohlo zdát, že složením dvou na sebe kolmých vazeb π dostaneme jen čtyři „obláčky,“ ve kterých je vysoká pravděpodobnost výskytu elektronů. Ve skutečnosti nesčítáme hustotu pravděpodobnosti, ale vlnové funkce, takže výsledný orbital bude mít tvar „pneumatiky“ stejně jako funkce p_1 z fyzikální báze. Tímto složením dvou vazeb π jsme provedli proces přesně opačný než při přechodu k chemické bázi. Velmi jednoduše řečeno: Jestliže jsme před tím dvě funkce tvaru pneumatiky rozložili na dvě „dvojkapky,“ pak složením dvou „dvojkapek“ musíme dostat „pneumatiku“.



Obrázek 2.9: Znázornění vazby σ tvořené překryvem orbitalů p

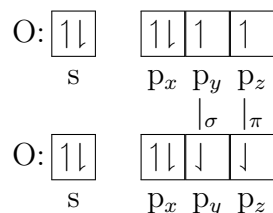


Obrázek 2.10: Znázornění vazby π orbitalů p

Molekula O₂

Úkol 2.1 Určete, jaké vazby bude obsahovat molekula kyslíku O₂.

Řešení: Kyslík má oproti dusíku navíc jeden valenční elektron, na tvoření vazby mu tedy zbývají pouze dva elektrony. Orbitály p_z vytvoří svým překryvem vazbu σ a zbylé orbitály p_y se překryjí za vzniku vazby π.



Kyslík tedy tvoří molekulu O=O s dvojnou vazbou, z nichž jedna je vazba σ a druhá je vazba π. Vazba σ je „pevnější,“ má větší vazebnou energii, proto vznikne dvojice vazeb σ, π, i když by elektronová konfigurace umožňovala vznik dvou vazeb π.

Díky známému rozložení vazeb v molekule dusíku, resp. kyslíku lze vysvětlit jejich diamagnetické, resp. paramagnetické chování. Symetrické rozložení vazebných elektronů nevytváří žádné magnetické pole (pole jednotlivých elektronů se vzájemně vyruší), zatímco rozložení vazby, které není symetrické, vytváří nenulové magnetické pole a tedy nenulový magnetický moment molekuly. Molekula kyslíku obsahuje vazbu σ, která je vždy symetrická, a vazbu π, která vytváří nenulový magnetický moment. Molekula kyslíku se tak chová se tak jako malý dipól. Při vložení do magnetického pole se dipóly natáčí ve směru pole a mírně toto pole zesilují. Takovým účinkům říkáme *paramagnetické*. Molekula dusíku obsahuje vazbu σ a dvě vazby π, které ale dohromady symetrické jsou. Molekula dusíku tak nemá vlastní dipólový magnetický moment a při vložení do magnetického pole se snaží pole zeslabit a natáčí se proti směru pole. Tyto účinky nazýváme *diamagnetické*.⁶

Molekula vody H₂O

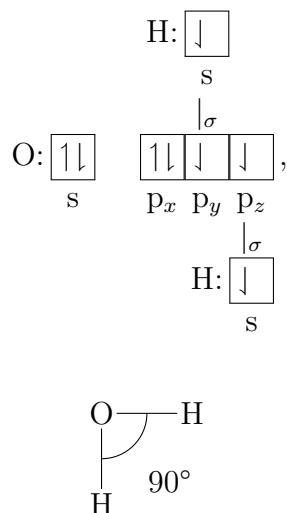
Úkol 2.2 Určete, jaké vazby bude obsahovat molekula vody H₂O a jaké bude její geometrické uspořádání podle teorie VB. Porovnejte tuto předpověď se skutečností.

Řešení: Atom kyslíku má dva volné valenční elektrony v orbitalech p_y a p_z, atom vodíku má jeden volný valenční elektron v orbitalu s. Orbital p_z kyslíku a orbital s vodíku se překryjí za vzniku válcově symetrické vazby σ, stejně tak orbitály p_y a druhý orbital s vytvoří také vazbu σ. Orbitály p_y a p_z jsou na sebe kolmé, proto podle teorie VB budou kolmé i vazby v molekule vody, viz obrázek 2.11.

Z experimentů víme, že je molekula vody opravdu lomená a úhel mezi vazbami je 104,5°. Tato experimentální hodnota je odlišná od předpovídané hodnoty,

⁶Diamagnetické chování se ve skutečnosti vyskytuje u všech látek, u paramagnetických látek je jejich diamagnetické zeslabování pole méně významné než jejich paramagnetické zesilování pole.

nicméně tuto odlišnost můžeme zdůvodnit tím, že jsme neuvažovali elektronegativitu prvků a parciální kladné náboje na atomech vodíku. Kladně nabitá jádra vodíku se odpuzují a tím zvětší úhel mezi vazbami. Můžeme tak říct, že v prvním přiblížení dává teorie VB pro molekulu vody dobré výsledky.

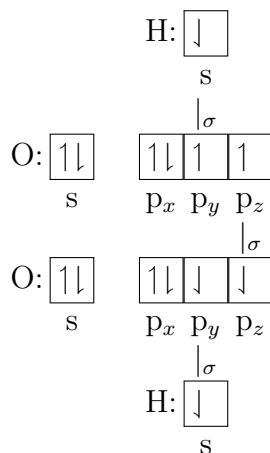


Obrázek 2.11: Znázornění vazebného uspořádání v molekule H_2O

Molekula peroxidu vodíku H_2O_2

Úkol 2.3 Nalezněte geometrické uspořádání molekuly peroxidu vodíku H_2O_2 podle teorie VB.

Řešení: Jak již bylo řečeno, kyslík má volné dva valenční elektrony, jeden v orbitalu p_y , druhý v orbitalu p_z . Nechť vytvoří vazbu σ s druhým kyslíkem pomocí překryvu orbitalů p_z . Vodík pak může vytvořit vazbu σ pomocí orbitalů s a p_y . Protože jsou na sebe orbitály p_y a p_z kolmé, bude mít molekula lomený tvar s pravými úhly mezi vazbami, jak je schematicky naznačeno na obrázku 2.12. Vidíme také, že nám teorie VB dává mnoho možných konfigurací molekuly. Nejstabilnější bude konfigurace, kdy jsou atomy vodíku nejdál od sebe, protože se díky kladnému parciálnímu náboji odpuzují.

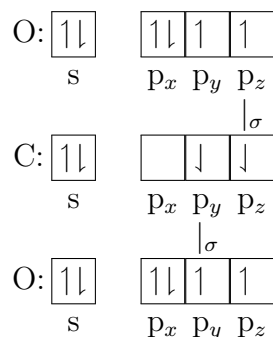


Experimentální hodnota úhlu vazby HOO je $94,8^\circ$. Náš výsledek je ve velmi dobré shodě s realitou.



Obrázek 2.12: Dvě extrémní konfigurace molekuly H_2O_2

Molekula CO_2 Poměrně jednoduchou molekulu oxidu uhličitého CO_2 už ale pomocí našeho modelu, tak jak jsme ho používali doposud, nelze popsat. Kdyby uhlík vytvořil s každým kyslíkem vazbu tvořenou orbitální p_y a p_z , měla by výsledná molekula lomený tvar a obě vazby by svíraly úhel 90° , protože jsou na sebe orbitály p_y a p_z kolmé.



Z experimentů ale víme, že je molekula $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ oxidu uhličitého lineární a navíc délka vazby naznačuje, že se jedná o vazbu dvojnou, což pomocí naší teorie neumíme vysvětlit. Proto musíme proto naši teorii doplnit o další prvky či mechanismy tak, aby dobře popisovala realitu.

Dalším důvodem pro rozšíření naší teorie je čtyřvaznost uhlíku. Uhlík např. v molekule methanu CH_4 vytváří čtyři stejné vazby s atomy vodíku, ale dle našeho rozboru má ve své valenční vrstvě volné pouze dva elektrony, a tak podle naší dosavadní teorie nemůže být čtyřvazný.

2.3.2 Hybridizace

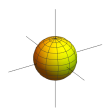
Na jednotlivé orbitály se můžeme dívat jako na báze funkce našeho stavového prostoru. Zapišme tuto bázi jako $B = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$. Každý stav, ve kterém se elektron v atomu může nacházet, je popsán funkcí, která je lineární kombinací těchto bázevých funkcí, kde každou funkci báze bereme s určitou vahou (koeficientem c_i):

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n.$$

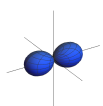
Z tohoto pohledu nás nepřekvapí, že můžeme přejít k jiné bázi, která je pro nás výhodnější. Funkce této nové báze získáme jako lineární kombinace funkcí původní báze B a budeme je volit tak, aby prvky nové báze svou úhlovou částí odpovídaly skutečnému rozmístění vazeb, které atomy v molekulách vytvářejí. To znamená, aby v orbitalu ψ byla hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu

vysoká v tom směru, kterým skutečně míří vazba. Tomuto hledání nové báze se říká *hybridizace*.

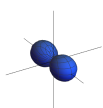
Na hybridizaci tedy můžeme nahlížet jako na pouhou změnu báze. Dosud jsme pracovali s bází orbitalů s, p_x, p_y, p_z :⁷



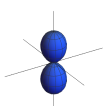
$$s \equiv Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$



$$p_x \equiv Y_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cos \theta$$



$$p_y \equiv Y_{1,-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

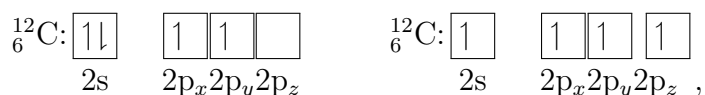


$$p_z \equiv Y_{1,1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$

Nyní přejdeme k jiné bázi tzv. *hybridních orbitalů* h_1, h_2, h_3, h_4 , které vytvoříme z předchozích jako jejich lineární kombinace. V určitém přiblížení je u složitějších atomů energie elektronu závislá nejenom na kvantovém čísle n , ale také na l . Nebudeme zde proto při přechodu k jiné bázi kombinovat jenom stavy se stejnou energií (stejným n i l) jako třeba při hledání chemické báze p orbitalů, ale půjde také o kombinace stavů s různými, ale velmi blízkými energiemi, jako je třeba zmíněný s a p stav ve společné slupce, tj. se stejným n .

Hybridizace je tedy uměle vytvořený postup, který nám umožňuje vysvětlit, proč je vazebnost některých prvků jiná, než by měla být podle jejich základní elektronové konfigurace.

Vezměme si například již zmiňovaný atom uhlíku ${}^{12}_6\text{C}$, o němž víme, že bývá často čtyřvazný. Podle našich pravidel zapisování elektronové konfigurace by ale měl být pouze dvojevazný, protože stav s plně obsazeným orbitalem s (vlevo) má nižší energii než stav, ve kterém je v každém orbitalu jeden samostatný elektron (vpravo). Tento rozdíl je ale velmi nepatrný, a dojde-li ještě ke vzniku vazby na každém ze samostatných elektronů, celková energie bude mnohem nižší než by byla se zaplněným orbitalem s a dvěma vazbami na elektronech v p -orbitalu. Tato tzv. formální excitace již umožňuje vysvětlit čtyřvaznost uhlíku, ale v uvedeném případě by zde byly tři vazby stejného typu na sebe navzájem kolmé a jedna vazba orbitalu s . My ale víme, že v methanu CH_4 má uhlík čtyři zcela totožné vazby, které míří do vrcholů čtyřstěnu.



Přidáme tedy ještě jeden proces. Nejprve si představíme, že se elektrony přeskupí do jiných orbitalů, než jak to říká elektronová konfigurace, tj. proběhne

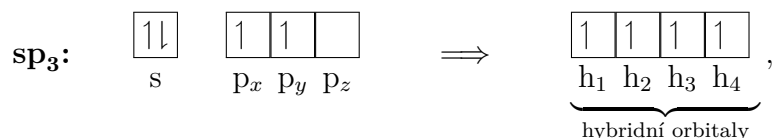
⁷Mohli bychom do hybridizace zapojit i další orbitály jako jsou orbitály d, f , atd. Pro vysvětlení případů, kterými se budeme zabývat, však stačí uvedené orbitály.

formální excitace, čímž získáme 4 valenční elektrony schopné vstupovat do vazeb. Jejich vlnové funkce tvoří jednu z mnoha bází daného podprostoru stavů valenčních elektronů a my můžeme najít a pro vysvětlení vzniklých vazeb použít jinou bázi tohoto podprostoru – takovou, jejíž funkce mají prostorovou část odpovídající reálnému rozložení vazeb. Vznik vazby potom vysvětlujeme právě pomocí těchto nových, tzv. *hybridních funkcí*.

Samozřejmě, že ve skutečnosti vznik vazby probíhá spontánně, nelze jej rozdělit na nějakou „část, kdy se přeskupují valenční elektrony,“ „část, kdy se promění valenční orbitály“ a „část, kdy vzniká vazba.“ Hybridizace je pro nás pouze pomůcka, jak rozšířit teorii valenční vazby, aby dokázala vysvětlit i takové molekuly jako molekula se čtyřvazným uhlíkem. Ne nadarmo si chemici zvolili pro tento podivný jev pojem hybridizace. Pojďme se nyní podívat, co všechno jsme pomocí ní schopni vysvětlit.

Hybridizace sp_3

Molekula methanu CH_4 Z chemie víme, že uhlík v některých organických sloučeninách tvoří čtyři ekvivalentní vazby, které v prostoru zaujímají tvar tetraedru (čtyřstěnu). Příkladem může být molekula methanu CH_4 , kdy ve vrcholech čtyřstěnu jsou atomy vodíku a v jeho těžišti leží atom uhlíku. Potřebujeme tedy najít takovou bázi, která by reprezentovala tyto čtyři ekvivalentní směry, tj. hledáme čtyři stejné funkce, jen jinak natočené. Schematicky to můžeme zachytit takto:



tj. do hybridizace zapojíme všechny orbitály, v nové bázi nebude žádný z původních orbitalů.

Následujícím výpočtem se přesvědčíme, že vhodnou lineární kombinací kulových funkcí pro tento případ bude

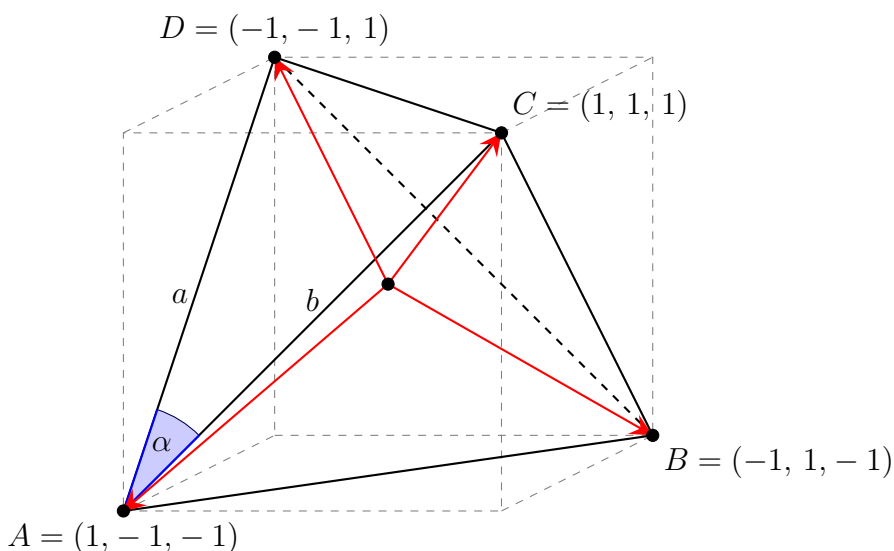
$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & (1, 1, 1, 1) \\ h_2 &= s - p_x + p_y - p_z & (1, -1, 1, -1) \\ h_3 &= s - p_x - p_y + p_z & (1, -1, -1, 1) \\ h_4 &= s + p_x - p_y - p_z & (1, 1, -1, -1) \end{aligned}$$

kde čtveřici čísel vpravo tvoří koeficienty příslušné lineární kombinace orbitalů. Výše uvedené lineární kombinace funkcí je možné získat také graficky pomocí appletu používaného na přednáškách, který vykresluje hustotu pravděpodobnosti v daném směru. Pozor, applet nevykresluje radiální část vlnových funkcí, ale pouze úhlovou část, tj. směry, ve kterých je hustota pravděpodobnosti velká.

Když si vykreslíme pouze orbital s jako na obrázku 2.7, vidíme, že je úhlově symetrický, tj. hustota pravděpodobnosti je stejná ve všech směrech.

Můžeme si všimnout, že poslední tři souřadnice v hybridním bázevém orbitalu jsou směrovými vektory směřujícími do vrcholů čtyřstěnu (první souřadnice odpovídá orbitalu s , a ten přispívá ke všem směrům stejně, nijak tedy výsledný směr nemění). Názorně je to vidět, pokud si tyto vektory nakreslíme a opíšeme

jím krychli, viz obrázek 2.13. Vidíme, že vektory směřující k vrcholům krychle a jejich spojnice, hrany uvedeného čtyřstěnu, jsou stěnovými úhlopříčkami krychle, jsou tedy stejně dlouhé a trojúhelníky tvořící stěny čtyřstěnu jsou rovnostranné. Takže se opravdu jedná o pravidelný čtyřstěn.



Obrázek 2.13: Čtyři ekvivalentní směry

Že jde o pravidelný čtyřstěn lze také ukázat výpočtem pomocí skalárního součinu. Označíme vektory

$$\begin{aligned} a &= D - A = (-2, 0, 2) \\ b &= C - A = (0, 2, 2) \end{aligned}$$

a spočteme úhel, který svírají.

$$\cos \alpha = \frac{a \cdot b}{\|a\| \cdot \|b\|} = \frac{(-2, 0, 2) \cdot (0, 2, 2)}{\sqrt{8} \cdot 8} = \frac{4}{8} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 60^\circ.$$

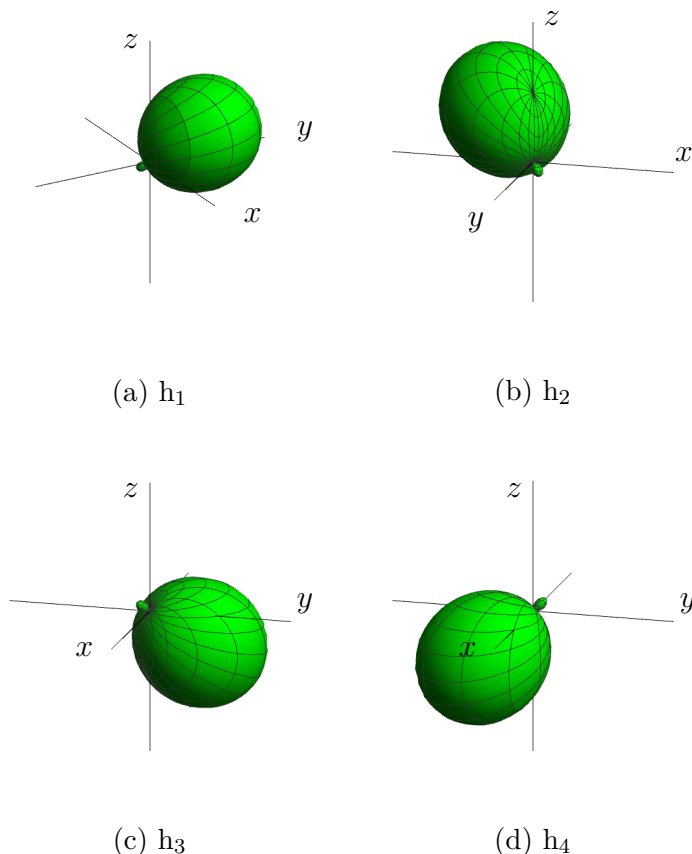
Nebo můžeme také spočítat přímo úhel, který svírají vektory mířící do vrcholů čtyřstěnu: (na obrázku jsou tyto vektory zakresleny červeně)

$$\cos \varphi = \frac{(-1, -1, 1) \cdot (1, -1, -1)}{\sqrt{3} \cdot 3} = -\frac{1}{3} \quad \Rightarrow \quad \varphi \approx 109,7^\circ,$$

což odpovídá pravidelnému čtyřstěnu.

Našli jsme tedy takovou kombinaci bázových orbitalů, která odpovídá čtyřem ekvivalentním vazbám. Protože jsme provedli lineární kombinaci orbitalů s a tří orbitalů p, označuje se tato hybridizace jako **sp₃ hybridizace**.

Nalezli jsme tedy způsob, kterým jsme schopni vysvětlit, že je uhlík v molekule methanu čtyřvazný a tím jsme popsali tvar této molekuly.

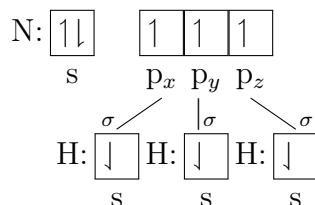


Obrázek 2.14: *Hybridizace sp_3* – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze h_1, h_2, h_3, h_4 (osy jsou natočeny tak, aby byla vidět kladná i záporná část funkcí)

Molekula amoniaku NH_3

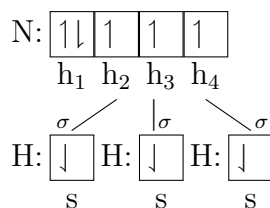
Úkol 2.4 Napište, jak bude vypadat molekula amoniaku NH_3 podle teorie VB bez hybridizace a s využitím hybridizace, porovnejte, který z přístupů se více blíží experimentu.

Řešení: Bez hybridizace by se na každý z volných valenčních elektronů atomu dusíku navázal jeden atom vodíku, všechny vazby by tak byly na sebe kolmé. Molekula by tedy měla tvar pravoúhlé pyramidy.

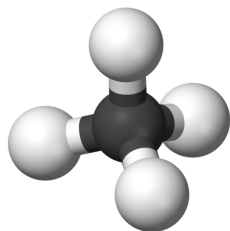


S využitím hybridizace bude molekula dusíku tvořit čtyři směrově ekvivalentní orbitály, z nichž jeden bude již plně obsazený dvojicí valenčních elektronů dusíku a nebude se tedy vazby účastnit.⁸

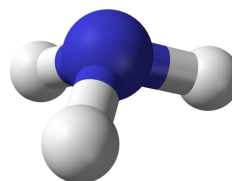
⁸Hybridizace se mohou účastnit i plně obsazené orbitály, nejen ty s jedním nebo žádným elektronem.



Molekula tedy bude mít tvar pyramidy, jejíž vrcholový úhel bude $109,5^\circ$. Experimentální hodnota vrcholového úhlu molekuly amoniaku je $107,8^\circ$. Takže vidíme, že pomocí hybridizace sp^3 jsme se lépe přiblížili reálnému tvaru molekuly.



(a) Methan CH_4 , $109,5^\circ$



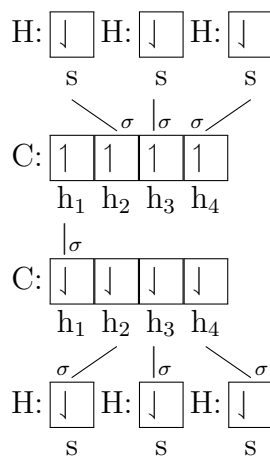
(b) Amoniak NH_3 , $107,8^\circ$

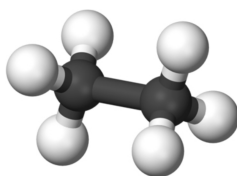
Obrázek 2.15: Příklady molekul s hybridizací sp^3

Molekula ethanu $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

Úkol 2.5 Pomocí hybridizace sestavte molekulu ethanu $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ a rozmyslete, jestli je její prostorové uspořádání dáno jednoznačně.

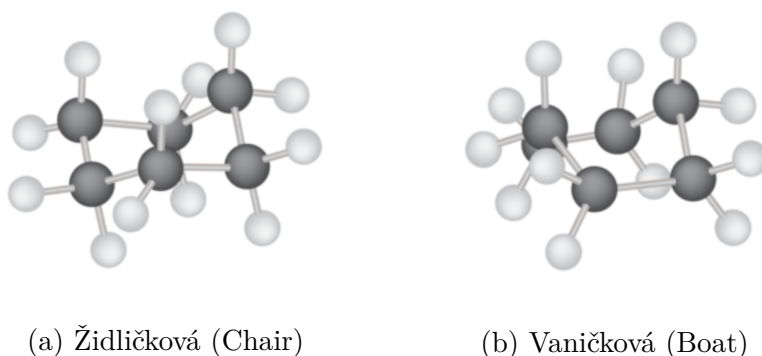
Řešení: Molekulu ethanu sestavíme pomocí sp^3 hybridizace podobně jako molekulu CH_4 . Skupina CH_3 má tvar čtyřstěny a tyto dva čtyřstěny jsou ve vrcholech spojeny σ -vazbou mezi uhlíky. Vazba σ umožňuje rotaci, tyto dva čtyřstěny tedy mohou vůči sobě rotovat kolem osy vazby $\text{C}-\text{C}$ a jejich poloha není jednoznačně určena. Nejstabilnější poloha je na obrázku 2.16, kdy jsou atomy vodíku jednoho uhlíku v průhledu mezi atomy vodíku druhého uhlíku.





Obrázek 2.16: Ethan $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$

Molekula cyklohexanu Další molekulou, jejíž tvar snadno popíšeme pomocí hybridizace sp_3 je molekula cyklohexanu. Jde o cyklus tvořený šesti skupinami CH_2 , které jsou navzájem spojeny vazbami σ mezi atomy uhlíku. Molekulu lze složit dvěma způsoby, na obrázcích 2.17 (a) a (b) jsou uvedeny dvě konfigurace – tzv. židličková a vaničková.⁹



(a) Židličková (Chair)

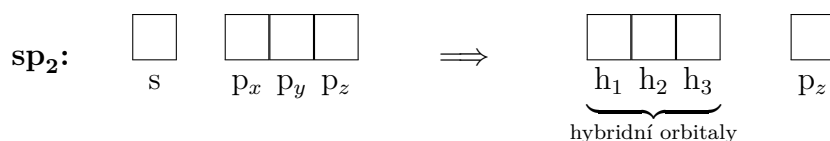
(b) Vaničková (Boat)

Obrázek 2.17: Dvě možné konfigurace (chemici hovoří o tzv. konformacích) molekuly cyklohexanu

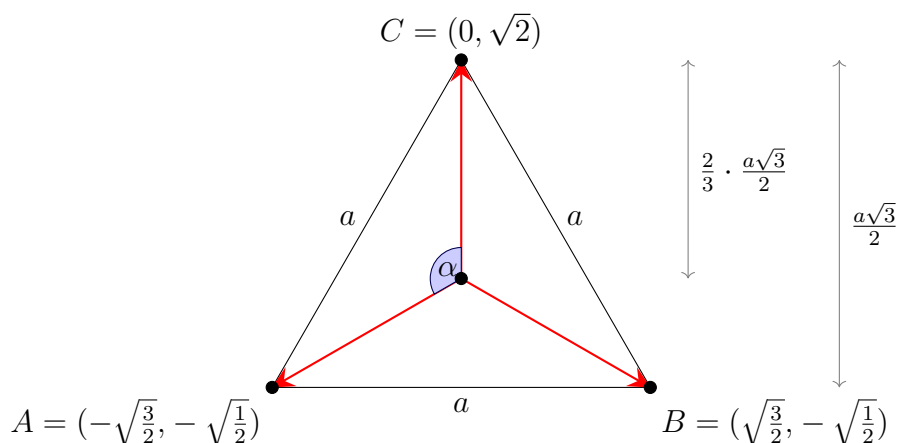
Hybridizace sp_2

Podobně bychom rádi vysvětlili tvar molekuly ethenu (ethyleny), benzenu nebo již zmíněného oxidu uhličitého. S těmito molekulami nám hybridizace sp_3 nepomůže, zkusme tedy ještě jiné možnosti kombinací orbitalů valenčních elektronů.

Molekula ethenu (ethyleny) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Z chemie víme, že molekula ethenu je rovinná, mezi uhlíky má dvojnou vazbu a úhly mezi vazbami odpovídají přibližně 120° . Hledáme tedy takovou bázi, ve které budou tři ekvivalentní vazebné směry. Do hybridizace zapojíme tři orbitály, a to s , p_x a p_y . Orbital p_z ponecháme nepozměněný. Mohli bychom výběr udělat i jinak, ale bývá zvykem osu z ponechávat jako význačnou, tak se této konvence přidržíme. Protože se hybridizace účastní orbital s a dva orbitály p , nazývá se **sp_2 hybridizace**.



⁹Existují ještě další konformace cyklohexanu, např. *položidličková* a *zkřížená vanička*, které představují přechodové stavy mezi vaničkovou a židličkovou konformací. Tyto přechodové konformace jsou nestabilní, protože u nich dochází k deformaci vazeb a k vnitřnímu pnutí.



Obrázek 2.18: Tři ekvivalentní směry

Nově zvolená báze nyní bude vypadat takto:

$$\begin{aligned}
 h_1 &= s + \sqrt{2} p_x && (1, 0, \sqrt{2}) \\
 h_2 &= s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y && \left(1, \sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}\right) \\
 h_3 &= s - \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y && \left(1, -\sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}\right),
 \end{aligned}$$

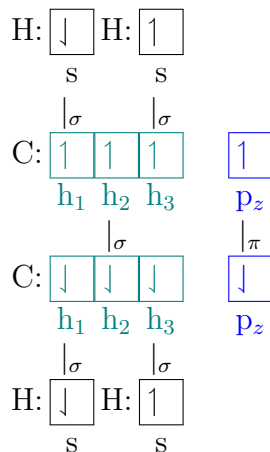
opět druhé dvě souřadnice vektorů udávají směr vektorů v rovině. Koeficienty stojící před funkcemi jsou váhové koeficienty, které říkají, jak moc daný vektor k nové lineární kombinaci přispěje.

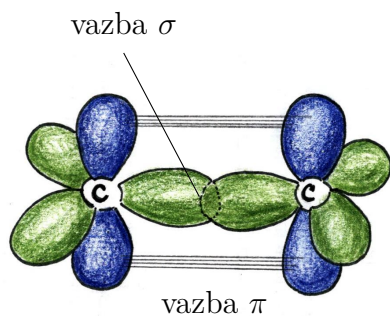
Úhel, který svírají vektory, je možné okamžitě vidět z obrázku 2.18, nebo jeho velikost opět ověříme skalárním součinem

$$\cos \alpha = \frac{(0, \sqrt{2}) \cdot (\sqrt{\frac{3}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{2}})}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}} = -\frac{1}{2} \quad \implies \quad \alpha = 120^\circ$$

a vidíme, že jsme našli hybridní orbitály, které odpovídají třem ekvivalentním směrům.

Elektronová konfigurace molekuly ethenu bude vypadat takto:

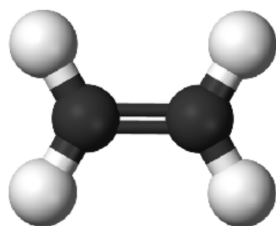




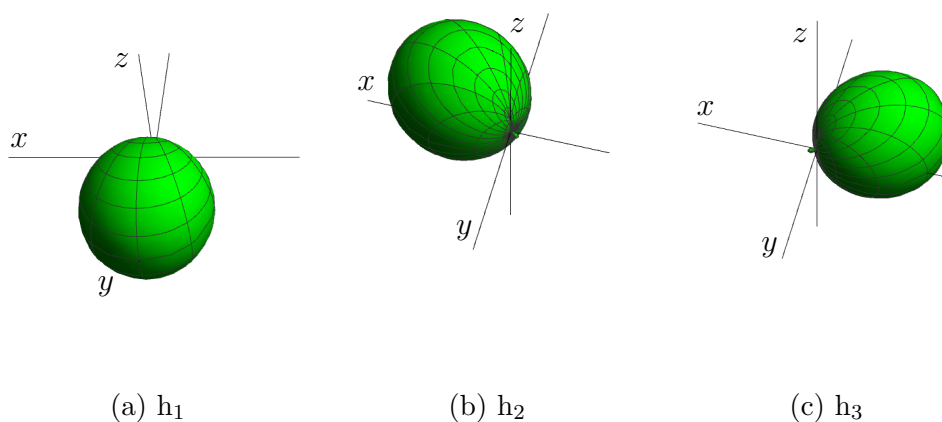
Obrázek 2.19: Schéma vazebných orbitalů molekuly ethenu

Hybridní orbitály jsou znázorněny zeleně, vytvoří σ vazbu mezi uhlíky a navážou se na ně dva atomy vodíku. Orbitály p_z (modře) se překryjí za vzniku vazby π , jak je znázorněno na obrázku 2.19. Mezi uhlíky tak bude dvojná vazba tvořená jednou vazbou σ a jednou vazbou π .

Dle teorie VB s využitím sp_2 hybridizace má tedy molekula ethenu mezi vazbami HCH úhel 120° , experimentální hodnota je $118,7^\circ$.



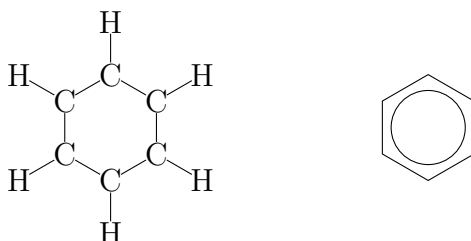
Obrázek 2.20: Ethen $H_2C = CH_2$



Obrázek 2.21: Hybridizace sp_2 – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze h_1 , h_2 , h_3 (osy jsou natočeny tak, aby byla vidět kladná i záporná část funkcí)

Molekula benzenu Molekula benzenu je tvořena šesti uhlíky ve vrcholech pravidelného šestiúhelníka a je na rozdíl od molekuly cyklohexanu rovinná. Potřebujeme tedy mít vazebný úhel mezi jednotlivými atomy uhlíku 120° , zkusme proto aplikovat hybridizaci sp_2 , kdy opět orbital p_z do hybridizace nezapojíme. Hybridní orbitály jednoho atomu uhlíku pak budou mít tvar „trojlístku“ a dohromady vytvoří pravidelný šestiúhelník jako na obrázku 2.23 (a). Na třetí hybridní orbital se naváže vodík. Orbital p_z je na hybridní orbitály kolmý, je tedy kolmý na rovinu šestiúhelníka, viz obrázek 2.23 (b).

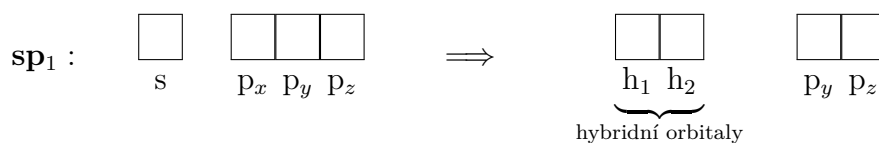
Sousední orbitály p_z svým překryvem vytvoří vazbu π , spojením všech šesti orbitalů p_z vznikne místo s vysokou hustotou pravděpodobnosti nalezení elektronů ve tvaru toroidu nad a pod rovinou toho šestiúhelníka, viz obrázek 2.23 (c), tzv. *aromatický (benzenový) kruh*. Elektrony nelze přesně lokalizovat a přiřadit k jednotlivým atomům uhlíku, proto většinou uvažujeme, že šest valenčních elektronů z orbitalů p_z je sdíleno všemi šesti uhlíky. Proto se do strukturního vzorce molekuly benzenu maluje kolečko znázorňující právě tento aromatický kruh, viz obrázek 2.22.



Obrázek 2.22: Strukturní vzorec molekuly benzenu

Hybridizace sp_1

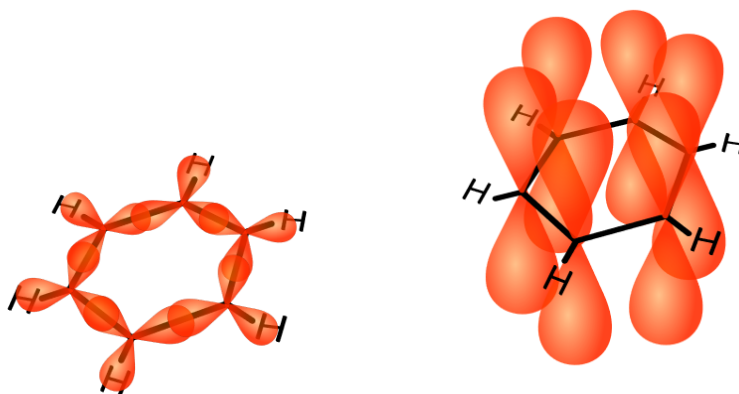
Hybridizace sp_1 se používá pro lineární molekuly, hledáme tedy dvě vazby proti sobě (uvědomte si, že p vazby jsou sice ekvivalentní, jak chceme, ale jsou na sebe navzájem kolmé). Použijeme kombinaci orbitalu s a jednoho orbitalu p_z a ostatní orbitály ponecháme beze změny.



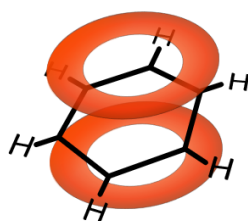
$$h_1 = s + p_z \quad (1, 1)$$

$$h_2 = s - p_z \quad (1, -1)$$

Na první pohled vidíme, že h_1 a h_2 mají navzájem opačný směr, protože se v obou lineárních kombinacích vyskytuje pouze orbital s, který směr nemění, a orbital p_z .

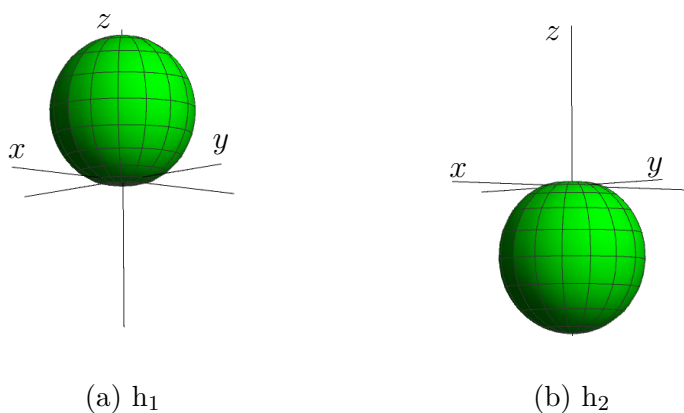


(a) Pohled shora – orbitály sp_2 (b) Pohled ze strany – orbitály p_z



(c) Aromatický kruh

Obrázek 2.23: Znázornění vazebných orbitalů molekuly benzenu



(a) h_1

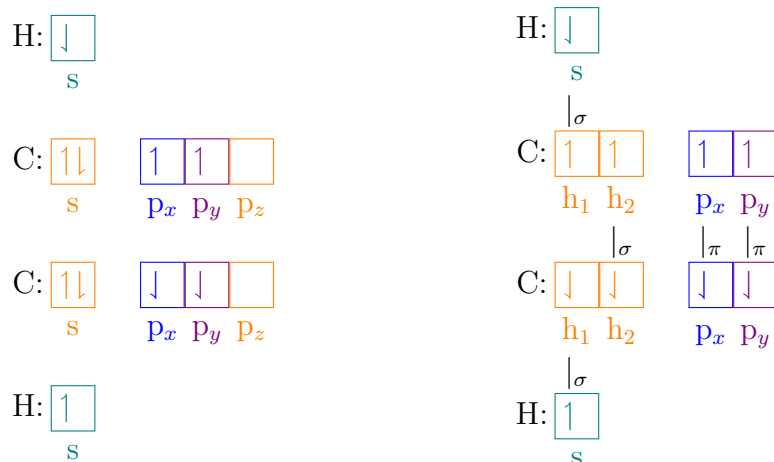
(b) h_2

Obrázek 2.24: Hybridizace sp_1 – prostorový polární graf hustoty pravděpodobnosti funkcí hybridní báze h_1 , h_2

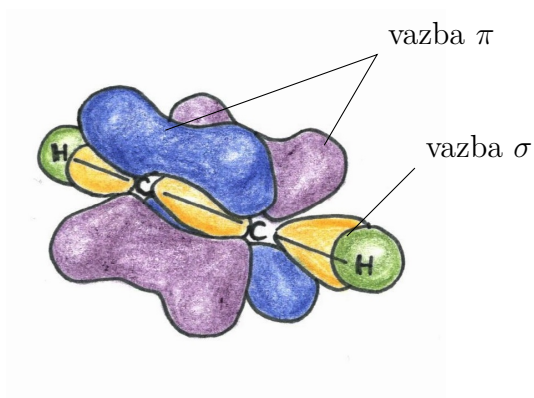
Molekula ethynu $HC \equiv CH$

Úkol 2.6 Pomocí hybridizace sp_1 sestavte molekulu ethynu $HC \equiv CH$ a určete, z jakých vazeb je tvořena.

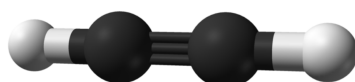
Řešení: Provedeme sp_1 hybridizaci orbitalů atomu uhlíku. Nakombinují se spolu orbitály s a p_z , orbitály p_x a p_y se do hybridizace nezapojí. Orbitály h_1 a h_2 tvoří vazbu σ s druhým atomem uhlíku a s atomem vodíku, na obrázku 2.25 jsou vyznačeny žlutě. Orbitály p_x , resp. p_y tvoří dvě vazby π , na obrázku jsou označeny modře, resp. fialově.



Molekula je tedy lineární a mezi uhlíky je trojná vazba (jedna vazba σ a dvě vazby π , podobně jako v molekule N_2 se celkově jedná o vazbu válcově symetrickou kolem své osy).

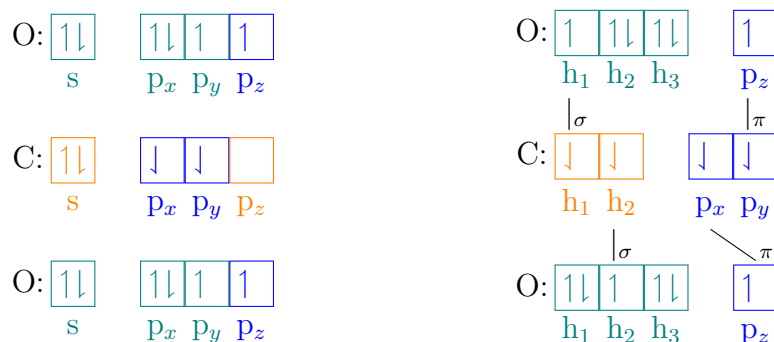


Obrázek 2.25: Schéma vazebných orbitalů molekuly ethynu

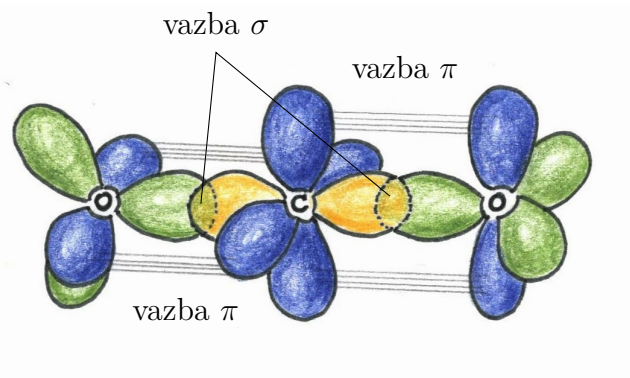


Obrázek 2.26: Schéma molekuly ethynu

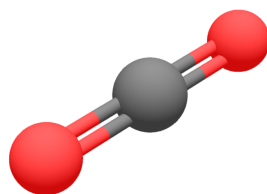
Molekula CO_2 Vrátime-li se k již zmíněné molekule oxidu uhličitého, můžeme nyní pomocí hybridizace sp_1 a sp_2 zdůvodnit její lineární tvar.



Vlevo jsou elektronové konfigurace atomů tvořících molekulu CO_2 , vpravo je znázorněna hybridizace sp_2 pro kyslík a sp_1 pro uhlík. Zeleně jsou orbitály, které vstoupily do hybridizace sp_2 , žlutě jsou orbitály atomu uhlíku, které vstoupily do hybridizace sp_1 a tvoří vazbu σ , modře jsou orbitály, které nebyly hybridizovány a tvoří vazbu π . Stejné barevné kódování používá obrázek 2.27, na kterém je vidět prostorové rozložení orbitalů, vazby π jsou pro větší přehlednost znázorněny černými čarami. Vazby π i σ leží v jedné přímce, molekula CO_2 je tedy lineární.



Obrázek 2.27: Schéma vazebných orbitalů oxidu uhličitého CO_2



Obrázek 2.28: Schéma molekuly oxidu uhličitého CO_2

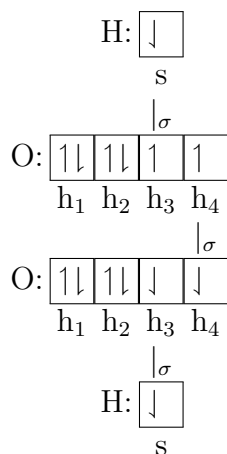
Molekula peroxidu vodíku H_2O_2

Úkol 2.7 Nalezněte geometrické uspořádání molekuly peroxidu vodíku H_2O_2 podle teorie VB s využitím různých hybridizací. Porovnejte výsledky získané pomocí hybridizací a bez nich s reálným uspořádáním molekuly peroxidu vodíku.

Řešení:

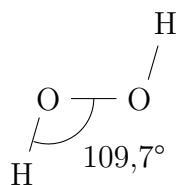
Bez hybridizace Bez hybridizace jsme obdrželi lomenou molekulu s pravými úhly mezi vazbami ve dvou možných konfiguracích, jak ukazuje obrázek 2.12.

Hybridizace sp_3 Využijeme-li hybridizaci sp_3 u kyslíku, zkombinujeme všechny čtyři valenční orbitály a získáme čtyři ekvivalentní směry. Vazbu pak můžeme pomocí elektronové konfigurace znázornit takto:

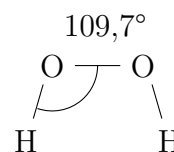


Vazby budou mířit do vrcholů čtyřstěnu a budou tak svírat úhel $107,5^\circ$, opět jsou možné dvě elektronové konfigurace, jak ukazuje obrázek 2.29 (a), (b).

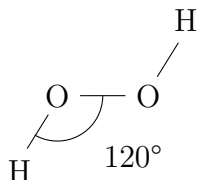
Hybridizace sp_2 Hybridizace sp_2 nám zajistí tři ekvivalentní směry, které budou navzájem svírat 120° , opět jsou dvě možnosti konfigurace, viz obrázek 2.29 (c), (d).



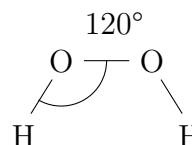
(a) Stabilní, hybridizace sp_3



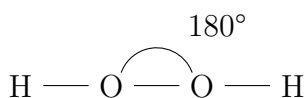
(b) Nestabilní, hybridizace sp_3



(c) Nestabilní, hybridizace sp_2



(d) Nestabilní, hybridizace sp_2



(e) Stabilní, hybridizace sp

Obrázek 2.29: Konfigurace molekuly H_2O_2 při různých hybridizacích

Hybridizace sp_1 Využijeme-li hybridizaci sp_1 , dostaneme lineární tvar molekuly, viz obrázek 2.29 (e).

Experimentální hodnota úhlu vazby HOO je $94,8^\circ$. Pomocí hybridizace jsme dostali různé tvary molekul s úhly $109,7^\circ$, 120° , 180° , bez hybridizace jsme úhel určili na 90° . Vidíme, že nejlepší výsledek dostáváme bez použití hybridizace. Můžeme z toho udělat závěr, že hybridizace nemusí dávat nutně lepší výsledky, nebo-li jinými slovy je vhodná pouze pro některé molekuly. Potvrzuje to také skutečnost,

že hybridizace je uměle vymyšlená metoda, jak dalšími způsoby kombinovat valenční orbitály, není to však žádný fyzikální jev či „pravidlo mikrosvěta.“¹⁰

Všemi těmito postupy se snažíme přiblížit ke skutečnému chování elektronů v molekule, protože jak bylo řečeno na začátku této kapitoly, přesné vlnové funkce spočítat neumíme (nebo je to velmi náročné).

2.4 Teorie molekulových orbitalů

Teorie molekulových orbitalů nepracuje s elektrony konkrétně přiřazenými k nějaké vazbě v molekule, ale uvažuje, že se každý elektron může *vyskytovat kdekoli v molekule* a podílet se tak na vazbách. Základním pojmem teorie MO jsou *molekulové orbitály*. Tyto orbitály jsou postupně obsazovány elektrony podobně jako jsou budovány elektronové obaly atomů s více elektrony. Protože výpočet molekulových orbitalů je náročný, používají se různé metody. Jednou z nich je metoda, která molekulové orbitály vytváří pomocí lineární kombinací atomových orbitalů (tzv. metoda LCAO).¹¹ Stejně jako v teorii VB předpokládáme, že vazba vzniká na místě, kde dojde ke konstruktivnímu překryvu vlnových funkcí (molekulových orbitalů).

Přístup k popisu vazeb ve složitějších molekulách je podobný jako přístup k výstavbě periodické tabulky prvků. Nejprve jsme popsali nejjednodušší atom vodíku, který obsahuje jeden elektron, a na základě těchto poznatků jsme popis rozšířili na víceelektronové atomy. Teorie MO analogicky nejprve zkoumá nejjednodušší vazbu dvouatomové molekuly s jedním elektronem H_2^+ , a teprve potom přidává další elektrony a jádra a získané poznatky využívá pro jejich popis.

Podrobněji se však teorií MO zabývat nebudeme, protože je to teorie velmi rozsáhlá a výpočetně náročná a vydala by na samostatnou kapitolu.

¹⁰Na středních školách se v chemii často k hybridizaci přistupuje jako k nějakému *jevu*, místo aby se k ní přistupovalo jako k užitečnému *nástroji*.

¹¹Velmi to připomíná metodu VB, proto je pro výpočty metodou MO LCAO zvykem používat i stejnou terminologii.

3. Zdroje

Tato kapitola má za úkol nahradit citování v textu první a druhé kapitoly, tj. ve vlastním studijním textu. Citace ve vlastním textu neuvádím, aby netříštily pozornost studentů a nezhoršovaly orientaci v textu. V textu se vyskytují pouze odkazy na kapitoly, které budou mnou vytvořené dvě kapitoly ve skriptech [6] předcházet. Tyto odkazy jsou naopak pro studenty užitečné. Obdobným způsobem, tj. uvedením odkazů souhrnně za textem, budou odkazy na zdrojové materiály řešeny v celých skriptech.

Při samotné tvorbě studijního textu jsem vycházela zejména z anglické učebnice D. J. Griffithse *Introduction to Quantum Mechanics* [5], učebnice *Introduction to Quantum Physics* [4] z MIT,¹ jejímiž autory jsou A. French a F. Taylor, a slovenské učebnice autorů J. Pišúta, L. Gomolčáka. a V. Černého *Úvod do kvantové mechaniky* [11]. Kapitola o chemické vazbě pak byla zpracována na základě učebnice autorů P. Atkinse a J. de Pauly *Physical Chemistry* [3].

Obrázky byly vytvořeny v prostředí *TikZ* v programu \LaTeX , generovány v programu *Mathematica*, převzaty z internetové encyklopedie *Wikipedia* [1], univerzitního systému *QuVis* Univerzity St. Andrews [9], stránek Texaské univerzity [10], nebo nakresleny ručně.

3.1 Zdroje ke kapitole *Vícečásticové systémy*

Oddíl 1.1 (*Rozšíření postulátů kvantové mechaniky*) vznikl na základě mých poznámek z přednášek [7]. Zadání úloh bylo inspirováno úlohami v Taylorově učebnici [4], str. 558–560 a podněty vedoucí práce. Doplňující obrázky 1.1 a 1.2 k úkolu 1.2 byly vytvořeny v prostředí *TikZ*.

V oddílu 1.2 (*Nerozlišitelnost částic*) jsou skloubeny přístupy učebnic [5] a [4]. Kostra oddílu a přístup přes operátor prohození je převzat z [5], str. 203–207, zatímco úkol 1.3 je převzat z [4], str. 561–563. Obrázky 1.3 a 1.4 jsou převzaty z appletu systému *QuVis* Univerzity St. Andrews [9]. Výpočet *Výměnné interakce* je zpracován na základě výpočtu v [5], str. 207–210.

Oddíl 1.3 (*Přidání spinu*) vznikl podle [11], str. 310 a [4], str. 564–571. Netradiční přístup metodami lineární algebry v části *Soustava dvou částic se spinem $\frac{1}{2}$* byl napsán na základě mých poznámek z přednášek z atomové fyziky J. Dolejšího [8] a na základě mých znalostí lineární algebry.

3.2 Zdroje ke kapitole *Chemická vazba*

Veškerý text kapitoly 2 s výjimkou oddílu 2.2 se důsledně opírá o učebnici fyzikální chemie [3] a mé poznámky z přednášek z kvantové mechaniky. Oddíl 2.2 vznikl pouze na základě mých poznámek a programu *3D_orbitaly.exe*, který se používá na přednáškách. Ze jmenovaného programu také pocházejí obrázky 2.2, 2.3 a 2.4. Stránky týkající se teorie VB čerpají z [3], str. 371–377, stránky týkající se teorie MO pak z [3], str. 377–382. Obrázky 2.8, 2.9 a 2.10 jsou převzaty

¹Massachusetts Institute of Technology

a upraveny z [10]. Obrázky 2.15, 2.16, 2.17, 2.20, 2.23, 2.26 a 2.28 jsou převzaty z [1]. Ostatní obrázky vznikly v rámci této práce.

Závěr

V rámci mé bakalářské práce vznikl studijní text k předmětu *Kvantová mechanika* a byl poskytnut studentům učitelství. Tento text je kompatibilní s již existující částí skript a věnuje se tématům *Vícečásticové systémy* a *Chemická vazba*, která jsou probírána na v závěru semestru.

Těžiště kapitoly o vícečásticových systémech spočívá v zavedení a rozšíření matematického aparátu a postulátů kvantové mechaniky používaného i na popis systému o více částicích. Tato kapitola se dále zabývá nerozlišitelností částic a jejími důsledky a zuplňuje popis vícečásticových systémů přidáním spinu. Jako aplikace vybudovaného aparátu by mohla být v budoucnu tato kapitola doplněna diskuzí problematiky atomu hélia a myšlenky výstavby periodické tabulky prvků. Kapitola *Chemická vazba* shrnuje základní poznatky o elektronovém obalu atomů, hlavní pozornost věnuje vysvětlení struktury vybraných jednoduchých molekul pomocí teorie valenční vazby, teorie molekulových orbitalů je zmíněna jen okrajově.

V průběhu psaní bakalářské práce jsem se zdokonalila v sazbě matematického textu v systému L^AT_EX a naučila jsem se pracovat s jeho grafickým prostředím TikZ a s verzovacím systémem git, což s sebou přinášelo řadu úskalí, která se mi podařilo zdárně překonat.

Přínos své práce vidím v doplnění dvou chybějících témat ve studijních textech Zdeňky Koupilové a Petra Kácovského [6] a v načasování odevzdání bakalářské práce, které odpovídá dobře, kdy se v učitelském kurzu kvantové mechaniky probírají obě zmíněná témata. Již o rok mladší kolegyně než jsem já tak budou mít při svém studiu oporu ve studijním textu i pro tato dvě témata.

Pro další vývoj skript navrhuji z kapitoly *Chemická vazba* vyjmout oddíl *Shrnutí poznatků o elektronovém obalu*, rozšířit jej a zahrnout jej do kapitoly týkající se atomu vodíku, která by se doplňovala s úkoly sešitku *Orbitaly* [2].

Jako námět na téma další práci pro zájemce o problematiku chemické vazby uvádím vyrobění stavebnice z dostupných materiálů, na které by se dala snadno demonstrovat struktura vazeb mezi atomy v molekule. Hlavní nevýhodou stavebnice, která je zakoupena na katedře, je nedostatečný počet stavebních prvků a její cena.

Na závěr přeji všem studentům (nejen) učitelství, aby jim tento studijní text byl dobrým průvodcem při studiu kvantové mechaniky. Veškeré připomínky a návrhy na zlepšení jsou vítány pro možnou další práci na tomto studijním textu, již mimo bakalářskou práci.

Seznam použité literatury

- [1] Wikipedia The Free Encyclopedia. <https://en.wikipedia.org>.
- [2] Z. Broklová a J. Koupil. `3d_orbitaly.exe`. <http://kdf.mff.cuni.cz/~koupilova/orbitals>.
- [3] P. Atkins a J. de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, ninth edition, 2010.
- [4] A. P. French a E. F. Taylor. *Introduction to Quantum Physics*. W. W. Norton & Company, Boca Raton, first edition, 1978.
- [5] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, Upper Saddle River, second edition, 1995.
- [6] Z. Koupilová a P. Káčovský. Kvantová fyzika (nejen) pro budoucí učitele, rukopis.
- [7] J. Kyšková. Poznámky z Kvantové fyziky, AR 2017/2018, rukopis.
- [8] J. Kyšková. Poznámky z Atomové fyziky, AR 2018/2019, rukopis.
- [9] University of St Andrews. QuVis – The Quantum Mechanics Visualisation Project. <https://www.st-andrews.ac.uk/physics/quvis/>.
- [10] University of Texas. Chemistry 301. <https://ch301.cm.utexas.edu/index-all.php>.
- [11] J. Pišút, L. Gomolčák, a Černý V. *Úvod do kvantovej mechaniky*. Knižničné a edičné centrum FMFI UK, Bratislava, 2008.

Seznam obrázků

1.1	Schéma povolených hladin systému dvou neinteragujících částic	14
1.2	Schéma povolených hladin systému dvou neinteragujících částic v kvadratickém potenciálu	15
1.3	Vlnová funkce a hustota pravděpodobnosti dvou rozlišitelných částic v nekonečné čtvercové pravoúhlé potenciálové jámě	21
1.4	Vlnová funkce a hustota pravděpodobnosti dvou identických částic v nekonečné čtvercové pravoúhlé potenciálové jámě	22
2.1	Průběh potenciální energie molekuly	36
2.2	Hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitalu s atomu vodíku	37
2.3	Hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu v orbitalu p atomu vodíku	38
2.4	Porovnání hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu v různých orbitalech atomu vodíku	38
2.5	Fyzikální báze	39
2.6	Přechod od sférických souřadnic ke kartézským	40
2.7	Chemická báze	42
2.8	Vznik vazby σ z orbitalů s	43
2.9	Vznik vazby σ z orbitalů p	45
2.10	Vznik vazby π z orbitalů p	45
2.11	Schéma molekuly vody	47
2.12	Schéma molekuly peroxidu vodíku	48
2.13	Model hybridizace sp_3	51
2.14	Funkce hybridní báze sp_3	52
2.15	Schéma molekuly methanu a amoniaku	53
2.16	Molekula ethanu	54
2.17	Molekula cyklohexanu	54
2.18	Model hybridizace sp_2	55
2.19	Schéma vazebných orbitalů molekuly ethenu	56
2.20	Molekula ethenu	56
2.21	Funkce hybridní báze sp_2	56
2.22	Schéma molekuly benzenu	57
2.23	Vazebné orbitály molekuly benzenu	58
2.24	Funkce hybridní báze sp_1	58
2.25	Schéma vazebných orbitalů molekuly ethynu	59
2.26	Molekula ethynu	59
2.27	Schéma vazebných orbitalů oxidu uhličitého	60
2.28	Molekula oxidu uhličitého	60
2.29	Konfigurace molekuly peroxidu vodíku při různých hybridizacích	61

