1. základní pojmy kvantové mechaniky

Kvantová chemie = aplikace kvantové mechaniky na chemické problémy

Kvantová mechanika (Quantum mechanics, QM) = Odvětví fyziky, které popisuje chování mikročástic

? Co se vybaví?

- je založena na souboru postulátů = tvrzení, která nelze dokázat ale z nichž lze odvodit experimentálně testovatelné důsledky (jedinečné na přírodních vědách)
- kde se již setkali s postuláty ?

termodynamika (0., 1., 2. a 3. v.

termodynamiky - formulovány ve smyslu makroskopických veličin - snadno pochopitelné

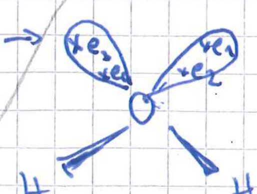
- postuláty v kv. mechanice - formulovány v jazyku mikrosvěta, abstraktní

Nepředpokládá se, že by se daly pochopit na 1. přečtení - spíš je to tak, že porozumění se postupně zvyšuje, tak jak si člověk na QM popis zvyká.

Stav systému v klasické a kvantové mechanice:

klasická mechanika (Newton)

volné el. páry



$[x_1, y_1, z_1]$ poloha

$[p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}]$ hybnost

pro všechny částice

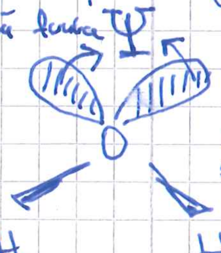
⇓

všechny vlastnosti souč. stavu i budoucí stavy

Matematické principy přírodní filozofie, 1687: Jedna z nejd. knih v his. vědy

kvantová mechanika (Planck, Bohr, Schrödinger)

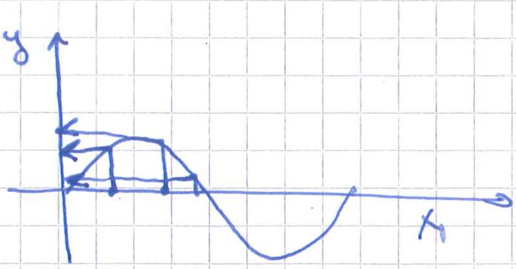
vlnová funkce Ψ



(poloha a hybnost nelze současně přesně určit)

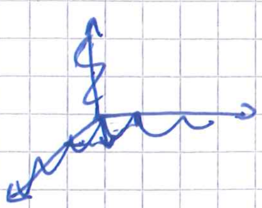
Ψ ⇒ všechny vlastn. a bud. stavy

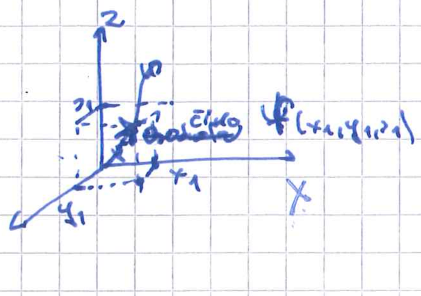
(2) # Pojem funkce jedné proměnné



funkce = přiřazení určitého y ke každému x

Pojem funkce 3 proměnných:





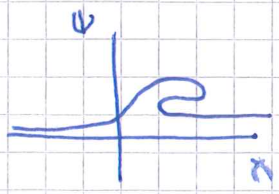
tato pro určitý bod prostoru

vlnová fce Ψ = funkce $\underbrace{x, y, z}_{\text{souřadnice}}, t \rightarrow$ čas

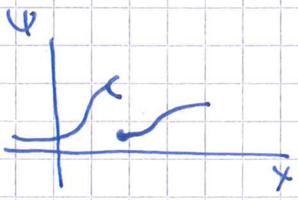
POSTULÁT 1 Stav systému je popsán funkcí Ψ souřadnic částic a času. Tato funkce, nazývaná stavová funkce nebo vlnová funkce, obsahuje veškeré informace, které lze o systému určit. Dále postulujeme, že Ψ je jednoznačná, spojitá a kvadraticky integrovatelná.

Pozn. pro fyziky: Pro stavy kontinua se kvadratická integrov. nepožaduje

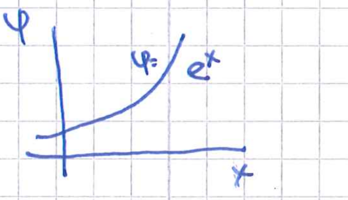
Pozn.



není přijatelná (chybí jednoznačnost)



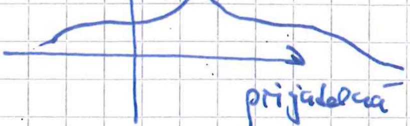
není přijatelná (chybí spojitost)



není přijatelná (roste do ∞)

Ψ kvadraticky integrov.: existuje konečná hodnota

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 \, dx \, dy \, dz$$



přijatelná vf

③

Jak získat informace obsažené v Ψ ?

2. Druhy informací?

A) Pravděpodobnost výskytu částice (kde má systém volné el. páry, kde se naopak bude chtít elektrofilně, směrnice k distorzi ap.)

B) Hodnoty měřitelných fyzikálních veličin

(např. ioniz. potenciály ⇔ korespondence s energiemi at. a mol. orbitalů. nebo celkovou energie pro danou konformaci)

ad A) Pravděpod. výskytu: ?

~~Bornova pravděpodobnostní interpretace VF~~

Dodatek k postulátu 1: Bohrova pravděp. interpretace

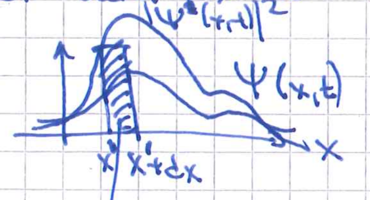
- pro 1 částici a 1 rozměr,

konkrétní hodnota x'

$$|\Psi(x',t)|^2 \, dx$$

Pravděp. záleží vždy na tom - jak je veličina rozložená v - jak velká část prost. vyjímá

udává pravděpodobnost, že v čase t nalezneme částici na ose x v oblasti mezi x' a x'+dx



pravděpodobnost nalezení částice mezi x a x+dx

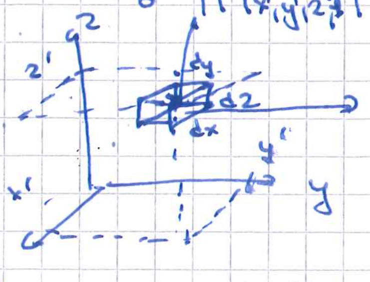
př. Pravd. že jsem v této době v této místnosti = 1
že jsem v pol. u tabule < 1
> že jsem vzadu < 1

- pro 1 částici a 3 rozměry,

$$|\Psi(x',y',z',t)|^2 \, dx\,dy\,dz$$

je pravděp. nalezení částice v infinitezimální oblasti prostoru s x mezi x' a x'+dx, s y souř. mezi y' a y'+dy, a z souř. mezi z' a z'+dz

$|\Psi(x',y',z')|^2 \, dx\,dy\,dz$



pravděp. nalezení?

- Proč jsme u post. 1 požadovali, aby $\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,y,z,t)|^2 \, dx\,dy\,dz \overset{?}{=}$ konečné číslo?

Plocha v 1 rozměru:

=

+

(4)

ad B) Hodnoty fyzikálních veličin

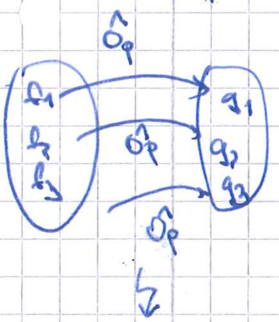
- stacionární Schrödingerova rovnice (2) : souvislost mezi vlnovou funkcí a energií (1)

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

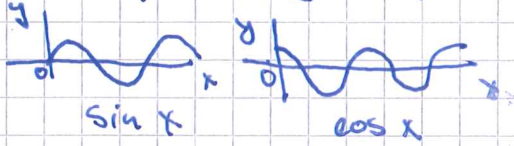
Na vln. funkci působím ... získám původní vln. funkci vynásobenou hodnotou energie

tzv. operátorem energie neboli Hamiltoniánem, $\hat{H}$

Operátor (?) = zobrazení, které jedné funkci přiřadí jinou funkci



$f_1 \xrightarrow{\hat{O}_p} f_2$, píšeme $\hat{O}_p f_1 = f_2$



?. Který operátor vyrobí z fce sin x fci cos x ?

Vlastní funkce operátoru

V kvantové mechanice se setkáváme s operátory splňující důležitou vlastnost: lze najít funkce, které se jejich působením pouze vynásobí konstantou ≡ libovolné komplexní číslo

Pokud platí: $\hat{O}_p f = \hat{c}\cdot f$,

pak f se nazývá vlastní funkce operátoru $\hat{O}_p$

a c se nazývá vlastní hodnota operátoru $\hat{O}_p$ příslušející funkci f

Př. Operátor $\frac{d}{dx}$

(5) Ukázali jsme, že sin x není vl. fcí.

Jak najdeme vl. fce?

2. uhodneme: e^x (která fce se derivací nemění)

rovnice vl. hodnot:

$$\frac{df(x)}{dx} = c\cdot f(x) \quad \text{separace proměnných}$$

$$\frac{df(x)}{f(x)} = c\cdot dx \quad \Big| \int$$

$$\ln f = cx + konst$$

$$f = k\cdot e^{cx} \quad \text{vlastní fce}$$

čili, mezi vl. fce patří:

$$e^x,\ e^{2x},\ e^{ix} = \cos x + i\sin x$$

~~Důležité QM operátory~~

~~(1) xo~~

Význam operátorů v QM

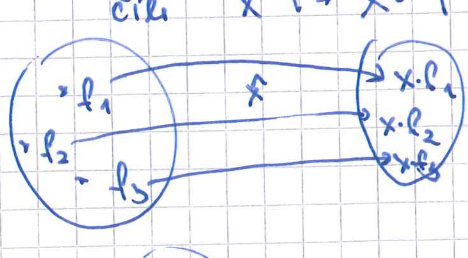
fyzikální veličina v QM → operátor → vlastní funkce = určují rozložení pravd. výskytu

operátor → vlastní hodnoty = možné výsledky jednotlivého měření

Důležité QM operátory → značení operátoru

(1) operátor souřadnice $\hat{x} = x\cdot$ čili $\hat{x}\Psi = x\cdot\Psi$

(kde je částice)



konec 17/9 2017

$p = m\cdot v$ v 1 rozměru:

(2) operátor hybnosti $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ vl. fce jsme si zkoumali

↓ klas. mechanika: zákon zach. hybnosti

↳ aby nebyly komplexní VH pro přijatelné VH

(6) hybnost ve 3 rozměrech:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$$

$$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

Paralelně s operátory procvič. pojem vlastní funkce P_0

$f_1 = x^2 \xrightarrow{\hat{p}_x} \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}x^2 = \frac{2\hbar}{i}x$

$f = \sin x + \cos x$ — není P_0

$f = e^{ix} = \sin x + i\cos x$ — je P_0

? Je vlastní funkcí op. $\hat{p}_x$?

(3) Operátor kinetické energie

na něm vysvětlíme princip konstrukce operátorů v QM:

Napíšeme klasický předpis pomocí souřadnic a hybností:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 \overset{?}{=} \frac{p^2}{2m} \overset{?}{=} \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}$$

použití hybn. místo rychlosti

$$\hat{T}_i = \frac{-\hbar^2}{2m_i}\underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)}_{\text{Laplaceův operátor (Laplacián) } \nabla^2}$$

o.k.e. pro částici i

zeptat se, zda je to jasné

kdyžtak rozepsat

napřed 1. derivace v 1 rozměru

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\downarrow$$

$$\hat{p}_x\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{+\hbar^2}{i^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

kin. energie n částic:

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2$$

(4) Operátor potenciální energie

Coulombův zákon

Klasický vztah:

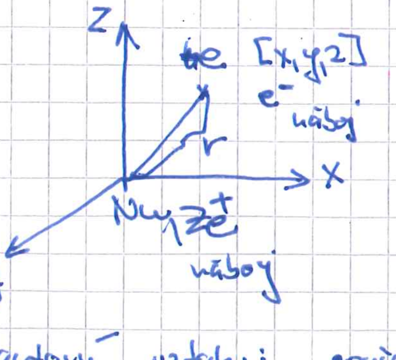
$$V \overset{\text{klas.}}{=} \frac{q_e\, q_{Nu}}{4\pi\varepsilon_0\, r}$$

s náb.

↳ permitivita vakua

Pro 1 jádro Z v bodě [0,0,0]

a 1 elektron v bodě [x,y,z]



$$V \overset{\text{klas}}{=} \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 (x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$$

Kvantový vztah: souřadnice x,y,z → operátory souřadnic $\hat{x} = x\cdot$, $\hat{y} = y\cdot$, $\hat{z} = z\cdot$

Dostaneme:

$$\hat{V} \overset{QM}{=} \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 (x^2+y^2+z^2)^{1/2}} \cdot (\psi(x,y,z))$$