Shrnutí základních poznatků kvantové mechaniky

Kvantová chemie

Lekce 1

Osnova

1. Kvantová teorie, kvantová mechanika, kvantová teorie pole
2. Stav, stavový prostor, vlnová funkce
3. Dynamické proměnné a operátory
4. Hamiltonův operátor a Schrödingerovy rovnice
5. Kvantová chemie

Kvantová teorie, …

Kvantová teorie

- matematický aparát pro popis jevů nad rámec klasické fyziky (mikrosvět)

Kvantová mechanika

- kvantová teorie aplikovaná na systémy s konečným (a neměnným) počtem stupňů volnosti (částic)

Kvantová teorie pole

- kvantová teorie aplikovaná na systémy s nekonečným počtem stupňů volnosti (pole) a s proměnným počtem částic

Kvantová teorie, ...

Kvantová teorie

- matematický aparát pro popis jevů nad rámec klasické fyziky (mikrosvět)

Kvantová mechanika

- kvantová teorie aplikovaná na systémy s konečným (a neměnným) počtem stupňů volnosti (částic)

Kvantová teorie pole

- kvantová teorie aplikovaná na systémy s nekonečným počtem stupňů volnosti (pole) a s proměnným počtem částic

Stav, stavový prostor, vlnová funkce

Stav

- úplná informace o systému
  - kompatibilní pozorovatelné (dynamické proměnné)
  - úplná množina kompatibilních pozorovatelných
  - výsledky měření $|a_k, a_l, \dots\rangle$
- vektor ze separabilního Hilbertova prostoru (vlastně paprsek = 1D podprostor)

Stavový prostor

- množina všech stavů
- separabilní Hilbertův prostor

[wiki]

Stav, stavový prostor, vlnová funkce

Separabilní Hilbertovy prostory

- Hilbertův prostor
  - lineární vektorový prostor (**x**+**y**, c**x**)
  - komplexní
  - se skalárním součinem (**x**.**y** $\longrightarrow$ c, **x**.**x** $\longrightarrow$ Eukleidovská norma)
  - úplný (Cauchyho posloupnosti jsou konvergentní)
- báze
  - $\mathbf{x} = \sum_{\alpha} c_{\alpha}\mathbf{e}_{\alpha}$ (konečná suma!)
  - ortonormální báze ($\mathbf{e}_{\alpha}.\mathbf{e}_{\beta} = \delta_{\alpha\beta}$)
- separabilní
  - $\mathbf{x} = \sum_{k=1}^{+\infty} c_k\mathbf{e}_k$ (Schauderova báze)
- vzájemná ekvivalence sHP
  - reprezentace (*X*, *P*, ...)

[wiki]

Stav, stavový prostor, vlnová funkce

Bra-ketová symbolika (Dirac)

- vektory ket a bra
  - $\mathbf{x} \rightarrow |x\rangle$
  - $\mathbf{x}^* \rightarrow \langle x|$
- skalární součin
  - $\mathbf{x}.\mathbf{y} \rightarrow \langle x|y\rangle$

[wiki]

Stav, stavový prostor, vlnová funkce

L_2 prostory

- kvadraticky integrovatelné funkce
  - $\int_{\mathbb{R}^n} |\varphi(\mathbf{x})|^2 \mathrm{d}^n\mathbf{x} < +\infty$
- separabilní Hilbertův prostor
  - $|\varphi\rangle = \varphi\colon \mathbb{R}^n \to \mathbb{C}$
  - $\langle\psi|\varphi\rangle = \int_{\mathbb{R}^n} \psi^*(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x})\mathrm{d}^n\mathbf{x}$
- fyzikální pohled
  - reprezentace pomocí ***vlnových funkcí*** (proč?), *X*-reprezentace
  - případ $n = 3$ ($n = 6, 9, \ldots$)
  - interpretace vlnové funkce: $\int_{\mathbb{R}^n} |\varphi(\mathbf{x})|^2 \mathrm{d}^n\mathbf{x} = \langle\varphi|\varphi\rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad |\varphi(\mathbf{x})|^2$ je hustota pravděpodobnosti ...
  - fáze vlnové funkce (viz též poznámka o reprezentaci stavu paprskem v HP výše)

[wiki] [wiki]

Dynamické proměnné a operátory

klasický pohled

- měřitelné veličiny (**r**, **p**, E_k, E_p,$\vec{L}$, ...)
- $A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$

kvantový pohled

- samosdružené operátory ($\hat{A}$): $\hat{A} = \hat{A}^{+}$, speciálně $\langle\psi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\varphi\rangle$
- měřitelné hodnoty – spektrum: $\hat{A}|\varphi\rangle = A|\varphi\rangle$
  - *A* je vždy reálné
  - diskrétní a spojitá část spektra, čistě spojité spektrum
  - střední hodnota veličiny v zadaném stavu ($\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$): $\bar{A} = \langle\varphi|\hat{A}|\varphi\rangle$
- princip korespondence
  - $A = f(B, C) \Rightarrow \hat{A} = f(\hat{B}, \hat{C})$
  - $\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{r} \wedge \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla \wedge A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \Rightarrow \hat{A} = A(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla)$

[wiki]

Dynamické proměnné a operátory

Kompatibilní / nekompatibilní dynamické proměnné (pozorovatelné)

- komutátor operátorů: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$
- relace neurčitosti: $\Delta a \Delta b \geq 1/2 |\langle\varphi|[\hat{A}, \hat{B}]|\varphi\rangle|$ $(\langle\varphi|\varphi\rangle = 1)$
- kompatibilita
  - komutující operátory – kompatibilní pozorovatelné
  - nekomutující operátory – nekompatibilní pozorovatelné

Hamiltonův operátor a Schrödingerovy rovnice

Klasická Hamiltonova funkce (1 částice)

- $H(\vec{p},\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$
- celková energie systému

Hamiltonův operátor (1 částice, *X*-reprezentace)

- $\hat{H} = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$
- operátor celkové energie systému
- součet operátorů kinetické a potenciální energie

[wiki]

Hamiltonův operátor a Schrödingerovy rovnice

Stacionární Schrödingerova rovnice

- obecně: $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$
  - stacionární stavy
  - (možné / přípustné) výsledky měření celkové energie systému
  - ústřední rovnice kvantové chemie
- *X*-reprezentace, 1 částice: $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$
  - parciální diferenciální rovnice
  - okrajové podmínky: kvadratická integrovatelnost ψ, tedy $\psi \to 0$ pro $r \to +\infty$, ...
  - ... vybírají přípustné (měřitelné) hodnoty energie (kvantování energie, energetické spektrum)
  - diskrétní a spojitá část energetického spektra (v rámci kvantové chemie nás zajímá jen diskrétní část, proč?)
  - základní stav a excitované stavy

[wiki]

Hamiltonův operátor a Schrödingerovy rovnice

Nestacionární Schrödingerova rovnice

- obecně: $\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle$
  - časový vývoj
  - kdy hraje v kvantové chemii roli? (časově proměnný Hamiltonián, fotochemie)
- *X*-reprezentace, 1 částice: $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)$
  - parciální diferenciální rovnice
  - okrajové podmínky: kvadratická integrovatelnost ψ (jako v případě stacionární SchR, $\psi \to 0$ pro $r \to +\infty$)
  - počáteční podmínka: $\psi(\vec{r}, t=0) = \psi_0(\vec{r})$
  - jednoznačné řešení, kvantový determinismus (srovnej s klasickým determinismem)

Kvantová chemie

Základní obsah

- řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro atomy a molekuly
  - jen elektrony, atomová jádra vstupují do hry jako „parametry“ (*Bornova-Oppenheimerova separace*)
  - celková energie (závislá na konkrétních polohách jader), *nadplocha potenciální energie* (PES)
  - zpravidla jen základní elektronový stav (proč?, kdy jsou nutné i excitované stavy?)
- další manipulace s PES
  - rovnovážné geometrie
  - harmonické vibrace
  - termodynamika (v harmonické aproximaci)
- další manipulace s vlnovými funkcemi
  - výpočet vlastností (permanentní elektrické a magnetické momenty, polarizovatelnost, ...)

[wiki]

Kvantová chemie

Hlavní problémy

- mnohočásticové systémy speciálně se chovajících částic (elektrony = fermiony)

- nutno použít numerické metody (analytické metody fungují jen v „učebnicových“ příkladech) ...
- a zpravidla i metody přibližné

- nutná podmínka: výpočetně výkonný pomocník – (super)počítače
- komplikovaná sw řešení mimo možnosti „běžných“ uživatelů

- naštěstí existují (počítače i sw)
- sw řešení vyžadují ale netriviální znalosti, i když jsou používána metodou „černé“ či „šedé skříňky“

Konec lekce 1.