písemka .. 30 b. | maximální
úlohy ... 12 b. | 21 bodů

~~zápočet ... 14 bodů~~

PŘEDNÁŠKA 1 powerpoint

PŘEDNÁŠKA 2 – 5 slidů úvod + 2-3 rekapitulace

= Základy kvantové mechaniky =

= postuláty =

- kl. mechanika $A = A(\vec{x}, \vec{p}, t)$
- kv. mechanika $\hat{A} \approx A$, $\hat{A}f = g$

většinou násobení, či derivace

- příklady: $\frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{dx^2}$, y^x...

Vlastní funkce, vlastní hodnoty:

vl. číslo, char. číslo
vl. hodnota
vl. funkce (vl. vektor) !!

$\hat{A}f = \lambda f$ vlastní rovnice [log f není lin.]

Def.: lineární operátor $\hat{A}(\cancel{\Sigma}\, c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2$
nebo pro $c_1 \dots c_n$

Věta: Nechť $\hat{A}$ je lineární operátor
a $\{f_1, \dots f_n, \dots\}$ je množina vlastních funkcí,
pak libovolná funkce $g = \sum_i c_i f_i$

PŘ.: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\{e\cancel{xp}^{a_i x} ; i\}$ $\cancel{f}\, g = \sum_i c_i e^{a_i x}$

$\hat{A} = \frac{d}{dx^2}$ $\{\sin nx\}$ $g = \sum_i c_i \sin(nx)$

degenerované

PROČ?: g není vl. funkcí $\hat{A}$

$g = \sum c_i f_i \quad ; \quad \hat{A} g = \dots \quad \sum c_i \lambda_i f_i$

degenerace k λ je $\{f_1, \dots f_k\} \Rightarrow g = \sum d_i f_i$
vl. funkcí s hodnotou λ

lineárně závislá, lin. nezávislá množina funkcí

{např. 2p orbitaly}

REPREZENTACE

abstraktní svět g.m. vs. "praktické tvary operátorů"

souřadnicová representace × hybnostní representace

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

H. $x \rightarrow \hat{x} f = x f$

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

H: $\Psi = \Psi(\vec{p}) \quad \hat{x} f = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial p_x} \; ; \; \hat{p}_x f = p_x f$

KOMUTAČNÍ RELACE

Obecně neplatí, že $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$

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

PŘ.: $[x, p_x] = i\hbar$

to samé v momentové

* ÚLOHA: $[x, p_y], [x, y], \dots, [p_x, p_y]$

KONSTRUKCE OPERÁTORŮ

z operátorů pro $\vec{x}, \vec{p}$ můžeme zkonstruovat ostatní

$\vec{x} \mapsto \hat{x} : (x, y, z)$

$\hat{p} \mapsto \hat{p} \quad \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)$

$T = \frac{p^2}{2m} \; ; \; \hat{T}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

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

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

$\hat{V}$: je násobení v souř. representaci

INTEGRÁLY

$I = \int f^* \hat{A} g \, . d\tau$ $\qquad f^* = \bar{f} =$ komplexn
sdružená k f

$\hat{A} = 1 \Rightarrow S = \int f^* g \, d\tau$ překryvový integrál, nebo též definice "skalárního součinu"

$$(f,g) = \int f^* g \, d\tau$$

$(f,g) = 0 \Rightarrow f,g$ ortogonální

$$(f,f) = \int f^* f \, d\tau = \| f \|^2$$

Př.: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} d\tau$; $\int_0^L \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx$

$$\int \sin^2 x \, dx = -\frac{1}{2} \cos x \cdot \sin x + \frac{1}{2} x$$

$$\int \sin^2 (ax) dx = -\frac{1}{2a} \cos(ax) \sin(ax) + \frac{1}{2} x$$

Kroneckerovo δ_{ij}

$\{f_1, \ldots f_n, \ldots\}$ ortonormální $\Rightarrow \int f_i^* f_j = \delta_{ij}$

POSTULÁTY KVANTOVÉ MECHANIKY

1) Stav systému je popsán vlnovou funkcí

$\Psi = \Psi(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n, t)$ popsán = obsahuje všechnu iformaci o exp. pozorovatelných vlastnostech

$\Psi = \Psi_{a,b,c,\ldots}$ a, b, c... kvantová čísla

říkáme že je ve stavu a, b, c $\underset{|abc\rangle}{\mapsto}$

většinou 0 pro základní stav $\Psi_0, |0\rangle$

2) pozorovatelné veličiny ~~popsány~~ reprezentovány operátory tak, že jsou splněny tyt. komutační relace

$$[q, p_{q'}] = i\hbar \, \delta_{qq'} \quad , \quad [q, q'] = 0 \quad [p_q, p_{q'}] = 0$$

! excludes spin

3) výsledky měření pro Ψ

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

Ψ je vlastní funkcí $\hat{A}$ $\langle A \rangle = \lambda$

Ψ je např. vlastní funkcí $\hat{H}$, ale ne $\hat{A}$

$$\langle A \rangle = \sum_i |c_i|^2 \cdot \lambda_i$$

3') reformulace

Ψ_i vl. funkce $\hat{A} \rightarrow \lambda_i$

Ψ není pak měření poskytne jedině vl. hodnot λ_i s pravděpodobností $|c_i|^2$

$\langle A \rangle$ je vážený průměr

4) INTERPRETACE Ψ

$P(\vec{r}_0) \simeq |\Psi(r_0)|^2$

hustota pravděpodobnosti

Ψ.. amplituda pravděpodobnosti

$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$

$\psi \to 0 \quad x \to \pm\infty$ "odsaď podsaď" :-)

5) ~~Rov~~ "VLNOVÁ" ROVNICE

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

$\hat{H}$.. hamiltonián .. operátor cellové energie

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x).\Psi$$

ČASOVĚ ZÁVISLÁ vs. ČASOVĚ NEZÁVISLÁ

separace vlnové funkce

$$\Psi(x,t) = \varphi(x).\theta(t)$$

$\downarrow \frac{1}{\varphi.\theta}$ obě strany = const.

E

$\hat{H}\varphi = E\varphi \qquad \frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar}E\theta \Rightarrow \theta(t) = e^{-iEt/\hbar}$

vlnová rovnice

$\Psi\Psi^* =$ konst.

HERMITOVSKÉ OPERÁTORY

Operátor je Hermitovský, když $\forall\, \varphi_i, \varphi_j$

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j \, d\tau = \left\{\int \varphi_j^* \hat{A} \varphi_i \, d\tau\right\}^*$$

$\hat{x}, \hat{p}_x$ jsou hermitovské

Diracova "braket" notace (zápis)

$\langle i|\hat{A}|j\rangle = \int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j \, d\tau \qquad \langle i|\hat{A}|j\rangle = \langle j|\hat{A}|i\rangle^*$

$\langle i|j\rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j \, d\tau$

např. ortonormalita $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$

VLASTNOSTI HERMITOVSKÝCH OPERÁTORŮ

1) vlastní hodnoty reálné $\langle i|\hat{A}|j\rangle = \langle j|\hat{A}|i\rangle^*$

$\hat{A}f = \lambda f \qquad \hat{A}|i\rangle = \lambda_i|i\rangle$

$\Rightarrow \lambda_i = \lambda_i^*$

2) Vl. funkce Her. o. jsou ortogonální

Důkaz: $\hat{A}|i\rangle = \lambda_i|i\rangle \quad / \cdot \langle j|$

$\hat{A}|j\rangle = \lambda_j|j\rangle \quad / \cdot \langle i|$

* 1. rovnici, levé strany se rovnají

odečíst $0 = (\lambda_i - \lambda_j)\langle i|j\rangle$

KOMPLEMENTARITA STAVŮ (VELIČIN)

$\hat{A}, \hat{B}, ..$ může být stav vl. hodnotou libovolných operátorů

2 veličiny A, B mohou nabývat přesných hodnot

$\Leftrightarrow [A, B] = 0$

$\Rightarrow \hat{A}\varphi = a.\varphi \quad \hat{B}\varphi = b\varphi$

$\hat{A}\hat{B}\varphi = \hat{A}b\varphi = b\hat{A}\varphi = ba\varphi = ab\varphi = a.b\varphi = a.\hat{B}\varphi = \hat{B}a\varphi = \hat{B}\hat{A}\varphi$

když nekomutují

komplementární veličiny

PRINCIP NEURČITOSTI

$\Delta x . \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$

* Atkins: $\begin{pmatrix}1.17\\1.16\end{pmatrix}$ Formální odvození principu neurčitosti $\Delta A \Delta B = \frac{1}{2}|\langle [A, B] \rangle|$

" $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ "

PŘEDNÁŠKA 3

Řešení základních úloh kvantové mechaniky

translace, vibrace

Born interpretation :

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

Ψ nemůže být nekonečná na konečném prostoru (definičním oboru)

! zajímavost : Diracova δ funkce

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, \delta(x-x_0)\, dx = f(x_0)$$

$\delta(x) = 0$ pro $x \neq 0$
$\delta(0) = +\infty$
$\int_{-\infty} \delta(x)\, dx = 1$

$$\delta(x) = \lim_{a \to 0+} \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{a^2}}$$

- spojité
- "až na výjimky" i spojitá 1. derivace

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V.\Psi = E\psi \qquad \left(\Rightarrow \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\varphi \right)$$

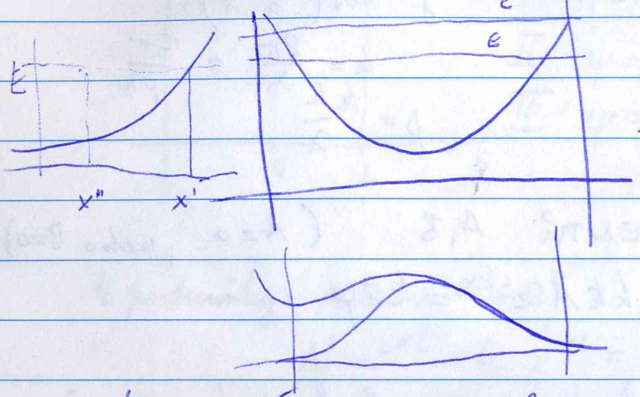
Kvalitativně: "zakřivování" ~ Ψ (pro dané $(V-E)$)

graf: => pro každou E najdeme Ψ, slope

bez okrajových podmínek není E kvantování

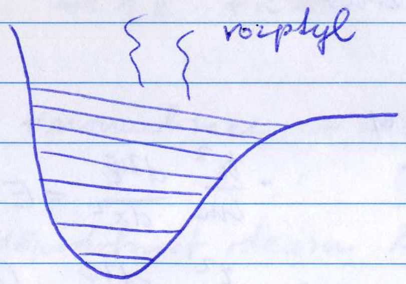
vznik kvantování :

okrajové vazebné podmínky na obou stranách



SchR .. diferenciální rovnice, nekonečně řešení pro E

Kvantování je důsledkem okrajových podmínek



PRŮNIK DO NEKLASICKÝCH OBLASTÍ $T<0$?

kinetická energie není negativní $\left\langle \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \right\rangle$

VOLNÁ ČÁSTICE = TRANSLAČNÍ POHYB

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\Psi = A.e^{-ikx} + B.e^{ikx} \iff \Psi = C.\cos kx + D.\sin k$$

$p = \hbar k$

obecný popis vlnové délky $\cos(\frac{2\pi}{\lambda} x)$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{p\hbar}$$

$$p = \frac{\cancel{\hbar} h}{\lambda}$$

= VÝZNAM KOEFICIENTŮ A, B ($A = 0$, nebo $B = 0$)

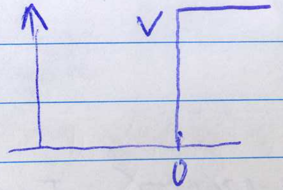
$$p\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = k\hbar A . e^{ikx} = k\hbar\psi$$

komplexní funkce => vl. hodnoty p,

reálná nikoliv

PRŮCHOD BARIÉROU

1)



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E-V)\Psi$$

$$\Psi = A . e^{ikx} + B . e^{-ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

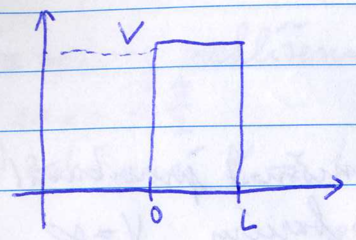
$$\Psi' = A' e^{ik'x} + B' . e^{-ik'x} \quad k' = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$$

Když $E < V$ => k' imaginární $k' = i\kappa$

$$\Psi' = \underset{\sim}{A' . e^{-\kappa x}} + B' . e^{\kappa x}$$

částice může být nalezena v klasicky zakázané oblasti; hloubka průchodu $\frac{1}{\kappa}$

2) konečně široká bariéra



přicházející ↑ odcházející ↑ vlna

I: $\psi = A . e^{ikx} + B . e^{-ikx}$

II: $\psi = A' e^{ik'x} + B' . e^{-ik'x}$

III: $\psi = A'' e^{ikx} + B'' . e^{-ikx}$

↓ odch. ↓ přích.

4 podmínky:

$$\left.\begin{array}{l} A + B = A' + B' \\ A' . e^{-\kappa L} + B' . e^{\kappa L} = A'' e^{ikL} + B'' e^{-ikL} \end{array}\right\} \text{spojitost}$$

$$\left.\begin{array}{l} ikA - ikB = -\kappa A' + \kappa B' \\ -\kappa . A' e^{-\kappa L} + \kappa B' e^{\kappa L} = ik A'' e^{ikL} - ik B'' e^{-ikL} \end{array}\right\} \text{spojitost derivací}$$

+ normalizace + poč. stav

pravděpodobnost odrazu $R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$

-//- průchodu $P = \frac{|A''|^2}{|A|^2}$

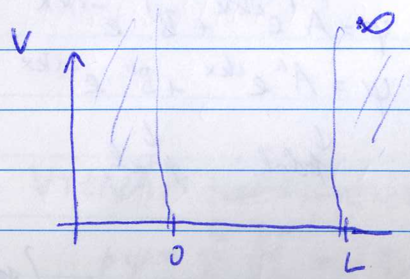
$$\Rightarrow P = \left(1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16 (E/V)(1 - E/V)}\right)^{-1} \qquad R = 1 - P$$

TUNELOVÁNÍ x REFLEXE (ODRAZ) OD BARIÉRY $\kappa = -ik'$ $P = \left(1 + \frac{\sin^2(k'L)}{4(E/V)(\frac{E}{V} - 1)}\right)^{-1}$

("antitunelování")

ECKARTOVA BARIÉRA

ČÁSTICE V KRABICI



nemožnost proniknout do bariéry $V=\infty$

$\Psi(x) = C\cos kx + D \cdot \sin kx \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

okrajové podmínky

$\Psi(0) \Rightarrow C=0$

$\Psi(L) \Rightarrow D \cdot \sin kL = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}$

n.. kvantové číslo

$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$ kvantována

D získám normalizací $\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ na $\langle 0, L\rangle \Rightarrow D = \sqrt{\frac{2}{L}}$

$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$

$E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ energie nulového bodu (ZPE)

dva způsoby nahlížení na ZPE

1) $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

2) zakřivení $\Psi \Rightarrow$ kinetická energie

$E_{n+1} - E_n = (2n+1)\frac{\hbar^2}{8mL^2} \qquad L \to \infty \Rightarrow$ volná částice

2D - „jáma" potenciální energie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + V(x,y)$$

$V(x,y) = 0 \quad 0 \leq x \leq L_1$ a $0 \leq y \leq L_2$

$= \infty$

$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi \qquad \Psi = \Psi_x(x)\cdot\Psi_y(y)$

$E = E_x + E_y$

$\Rightarrow$ 2 rovnice $\frac{\partial^2\Psi_x(x)}{\partial x^2} = -\left(\frac{2mE^x}{\hbar^2}\right)\Psi_x$

$\frac{\partial^2\Psi_y(y)}{\partial y^2} = -\frac{2mE^y}{\hbar^2}\cdot\Psi_y$

$$\Psi_{n_1,n_2}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{L_1L_2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

$E_{n_1,n_2} = \frac{\hbar^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right)$

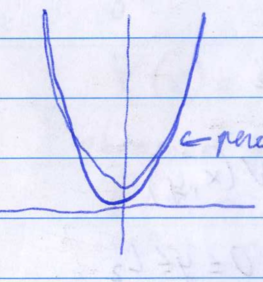
ve dvou dimenzích může nastat degenerace

např. $L_1 = L_2 = L$

HARMONICKÝ OSCILÁTOR

příklady

$F = -kx = -\frac{dV}{dx} \Rightarrow V(x) = \frac{1}{2}kx^2$



klasicky $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\varphi = E\varphi$

řešení 2 způsoby

$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

v … vibrační kvantové číslo

$\Psi_v = N_v H_v(y) \cdot e^{-\frac{1}{2}y^2}$

$y = \frac{x}{\alpha}$; $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{4}}$, $N_v = \left(\frac{1}{2^v v! \pi^{\frac{1}{2}}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$ normalizační

$H_v(y)$ … Hermitovské polynomy

$H_0(y) = 1$

$H_1(y) = 2y \qquad H_{v+1}(y) = 2y H_v(y) - 2v H_{v-1}(y)$

$H_2(y) = 4y^2 - 2$

PŘEDNÁŠKA 4

Částice na kruhu (též rotující těleso)

klasická fyzika – moment setrvačnosti $I = mr^2$

$I = \int_V r^2 \rho \, dV \qquad R_{gyr} = \sqrt{\frac{I}{m}}$

kvantově – mechanicky PŘ.: $f(x,y) = \sqrt{x^2 + y^2}$

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$, v polárních souřadnicích

$\hat{H} = \cancel{H} -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \quad \Big| \ \Psi(r,\varphi)$

r.. konstanta

$\Rightarrow$

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

$-\frac{\hbar^2\partial^2\Psi}{2I\,\partial\varphi^2} = E\Psi \Rightarrow \frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\Psi$

$\Psi = Ae^{im_l\varphi} + B\cdot e^{-im_l\varphi} \qquad m_l = \sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}}$

OKRAJOVÁ PODMÍNKA $\Psi(\varphi + 2\pi) = \Psi(\varphi) \Rightarrow$

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \qquad E_{m_l} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2I}$

1) rozdíl E roste

2) žádná ZPE

3) ΔE ~~roste~~ klesá s I kr. mez $m_l = 0$

4) stavy jsou dvakrát degenerované

MOMENT HYBNOSTI (angular momentum)

$$l = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\hat{l} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \qquad \hat{l}_z = x \cdot \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

↓ 4 řádky

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{l}_z \Psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} A \cdot e^{i m_l \varphi} = \hbar m_l \Psi_{m_l}$$

$\Rightarrow$ $B = 0$

$$\int_0^{2\pi} \Psi^* \Psi \, d\varphi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A|^2 = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

$$\varphi_{m_l} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{i m_l \varphi} \Rightarrow |\Psi_{m_l}|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

1) rovnoměrně rozložená

2) více nodů $\Rightarrow$ větší T

3) $\Psi_{m_l}(\varphi + \pi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i m_l (\varphi + \pi)} = (-1)^{m_l} \Psi_{m_l}(\varphi)$

$\Rightarrow$ kruhová ~~potenciální~~ jáma

Besselovy funkce

ČÁSTICE NA KOULI

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

polární souřadnice – obrázek

$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi$ | $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi$ | $\varphi = \operatorname{arctan} \left|\frac{y}{x}\right|$

$z = r \cdot \cos\theta$ | $\theta = \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right)$

$$\Delta_{r,\varphi,\theta} = \cancel{1} \cdot \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}}_{\text{radiální část}} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} \cdot \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right.}_{\text{úhlová část}}$$

Λ^2 .. legendrián

podmínka, že částice je na kouli

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(\theta, \varphi)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \Lambda^2$$

separace proměnných

$$\Lambda^2 \psi = -\left(\frac{2IE}{\hbar^2}\right) \psi \qquad \Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = c \cdot \Phi \Rightarrow \Phi_{m_l}$$

sférické
~~kulové~~ harmonické funkce (spherical harmonics)

$Y_{l m_l}(\theta, \varphi)$

$\Lambda^2 Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = -l(l+1) Y_{l,m_l} \quad \forall l$

$l = 0,1,2,\ldots \quad m_l = l, l-1, \ldots 0, \ldots -l$

$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\varphi)$

přidružené Legendrovy funkce

$\Rightarrow -l(l+1) = -\left(\frac{2IE}{\hbar^2}\right) \Rightarrow E_{l m_l} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$

l .. kvantové číslo

1) roste ΔE s l

2) ~~I~~ $E \approx \frac{1}{I}$

3) není ZPE $\quad E_{0,0} = 0$

4) $(2l+1)$ degenerovaná

MOMENT HYBNOSTI

klasicky: $E = \frac{1}{2} I \omega^2, \; l = I\omega \Rightarrow \omega = \frac{l}{I}$

$\Rightarrow E = \frac{l^2}{2I} \qquad |l| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$

moment hybnosti je kvantovaný
angular momentum quantised

[illegible]

Y_{l,m_l} je vlastní vl. funkcí $\hat{l}_z$ $\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

vl. hodnoty .. $\hat{l}_z Y_{l,m_l} = m_l \hbar Y_{l,m_l}$

$\Rightarrow$ ZOBRAZENÍ Y_{l,m_l}

TUHÝ ROTOR

$m = m_1 + m_2$

separace na pohyb těžiště $\Rightarrow$ pohyb volné částice

a na vzájemný pohyb $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

vl. funkcemi Y_{l,m_l} mikrovlnná (rotační) a IR

$E_{J,M_J} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}$

$J = 0,1,2,\ldots \quad M_J = 0, \pm1, \pm2, \ldots$

~~2(J+~~ $(2J+1)$ -deg.

ATOM VODÍKU

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_N}\Delta_N - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

opět .. separace na pohyb těžiště a vzájemný pohyb N, e

$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$

Δ do polárních souřadnic $\Big/ \cdot -\frac{2\mu}{\hbar^2}$

$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} r\psi + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi + \frac{Ze^2 \mu}{2\pi\varepsilon_0 \hbar^2 r}\psi = -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)\psi$

$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) . Y(\theta,\varphi)$

při hrose práce $(\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y)$

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(rR)}{dr^2} + \left\{\frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\}R = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}R$$

vynásobíme r

zkusíme dokončit na ovičení $\Pi = rR$

~~$$\frac{d^2\Pi}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left\{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\Pi = -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)\Pi$$~~

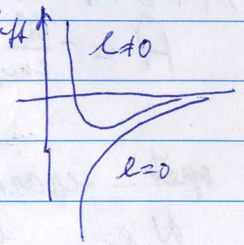
$-V_{eff}$

$$\frac{d^2\Pi}{dr^2} - \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left\{-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right\}\Pi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}\Pi$$

V_{eff}

↙ ↘

$l=0$ $l\neq0$



a $r \approx 0$

$$\frac{d^2\Pi}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Pi \approx 0$$

řešení polynom $\Pi = Ar + Br^2 + \dots$ pro $r\approx0$ $R \simeq A$

$R = \frac{\Pi}{r}$

$l\neq0$, $\Pi = A . r^{l+1} + \frac{B}{r^l}$ ($B=0$ jinak by byla nekonečná)

$\Pi = A r^{l+1} \Rightarrow R = A r^l$

pro $r\to\infty$ $\frac{d^2\Pi}{dr^2} \simeq -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)\Pi$

$$\frac{d^2R}{dr^2} = \frac{\Pi''}{r} - \frac{2\Pi'}{r^2} + \frac{2\Pi}{r^3} \simeq$$

$$R \simeq e^{-\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}r}$$

přidružené Laguerrovy funkce

$R_{n,l}(r)$ ... obrázek $n = 1,2,\dots$

$l = 0, n-1$

$(n-l-1)$ nodů (uzlů)

Po dosazení $R_{n,l}$ do původní rovnice

$$E_n = -\left(\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)\frac{1}{n^2}$$ hl. kvantové číslo $n = 1,2,\dots$

energie závisí jen na hl. kvantovém čísle

n^2-násobná degenerace

! nerelativistické

1) hlavní kvantové číslo - určuje E a rozsah vedl. kvantového čísla

2) vedl. kvantové číslo specifikuje moment hybnosti

3) m_e .. magnetické kvantové číslo via $|l_z| = m_e \hbar$

$|n, l, m_e\rangle$ definuje orbital

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

přidružené Laguerrovy polynomy — sférické harmonické funkce

HUSTOTA PRAVDĚPODOBNOSTI

$|\Psi^2|$

$$P(r)dr = \oint |\Psi_{nlm}|^2 d\tau = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^2 |Y|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$\Rightarrow \cancel{R}\, P(r)dr = R^2 r^2 dr$$

Pro $n=1, l=0$ $\quad P(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$

$\Rightarrow$ obrázek

cvičení $\swarrow$ maximum

ATOMOVÉ ORBITALY

n, l, m

$l = 0$ … s

$l = 1$ … p

$l = 2$ … d

f, g, h, i

ZOBRAZOVÁNÍ ORBITALŮ (S–D)

s .. reálný

$$\underset{C}{p_{-1}}, \underset{R}{p_0}, \underset{C}{p_1} \Rightarrow p_x, p_y, p_z$$

$$d_{z^2} = d_0$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2})$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2})$$

MOMENT HYBNOSTI, SPIN

$$L = (l_x, l_y, l_z)$$

připomenutí $[q, p_{q'}] = i\hbar\delta_{qq'}$

$\mathrm{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ $\qquad [\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$

$\hat{\mathrm{l}} = , ...$ $\qquad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x$

$\qquad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y$

$$l_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$l_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$$

$$l_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Dá se dělat celá formální aritmetika s $\hat{l}_z, \hat{l}^2$

$$\hat{l}^2 |l, m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m_l\rangle$$
$$\hat{l}_z |l, m_l\rangle = m_l \hbar |l, m_l\rangle$$

obecně l mohou být i poločíselná

SPIN

1925 - Uhlenbeck, Goudsmit

elektron - vnitřní moment hybnosti - spin

$$s = \frac{1}{2} \quad m_s = \frac{1}{2} \; (\alpha, \uparrow) \quad m_s = -\frac{1}{2} \; (\beta, \downarrow)$$

čistě kvantově mechanický efekt, $\hbar \to 0 \Rightarrow$ no spin

není pravda pro l $(\hbar\sqrt{l(l+1)} \approx \hbar l$ může být konečné

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$
$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad \hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

obecně $\hat{J}$ .. pro složené systémy

~~Clb~~ Clebsch - Jordanova série

$$J = j_1 + j_2, \; j_1 + j_2 - 1, \; \ldots, \; |j_1 - j_2|$$