

UVOD—vrlo sažeta povijest

Kvantna kemija je primjena kvantne mehanike na opis i tumačenje kemijskih svojstava tvari i kemijskih procesa.

A što je kvantna mehanika?

Teorija začeta 1900. godine hipotezom Maxa Plancka, da se energija elektromagnetskih valova ("oscilatora") pojavljuje samo kao cjelobrojni umnožak osnovne količine energije—kvanta.

Energija kvanta je razmjerna frekvenciji oscilatora

$$E_n = n \cdot h \cdot \nu \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

Vrlo brzo, 1905. godine, uslijedilo je objašnjenje fotoelektričnog učinka pomoću kvanta svjetlosti—fotona (Einstein)

Zatim je uslijedio Bohrov model atoma zasnovan na kvantizaciji kutne količine gibanja elektrona. (1913.)

"Stara kvantna teorija"--kvantizacija putanja.

Hipoteza de Brogliea (1924.)--"*Ako svjetlost, koja ima valna svojstva, može imati čestična svojstva, onda i čestice mogu imati valna svojstva*".

Heisenbergova matrična mehanika (1925.)

E. Schrödinger---valna jednačina (1925.)

W. Pauli---načelo isključenja

Germer & Davisson—difrakcija elektrona na kristalima. (1927.)
 Posljedica: elektronski mikroskop
 Heitler-Londonova teorija valentne veze (1927.)

Dosta povijesti!

"Izvod" Schrödingerove jednadžbe

Za val znamo da se opisuje trigonometrijskim funkcijama

$\sin(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ i $\cos(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ odnosno $e^{i(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$. Ako je

de Broglie u pravu (a je!), onda vrijedi $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. No, umnožak

$\hbar \vec{k}$ se dobije i tako da na funkciju $e^{i(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ djelujemo

operatorom "usmjerenog deriviranja" $-i \hbar \vec{\nabla}$. Prema tome,

količina gibanja \vec{p} je zapravo operator $-i \hbar \vec{\nabla}$. Slično tomu,

ako je Planck u pravu (a je!) onda je energija toga istoga kvanta

(oliti vala!) razmjerna njegovoj frekvenciji, $E = \hbar \omega$. No, isti

umnožak se dobije ako na funkciju $e^{i(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ djelujemo

operatorom deriviranja po vremenu, tj. $i \hbar \frac{\partial}{\partial t}$. Dakle, energija

vala (oliti kvanta!) je zapravo operator $i \hbar \frac{\partial}{\partial t}$.

Budući da mi ipak znamo, i sigurni smo, da klasične jednačbe vrijede za makroskopske objekte, onda te "iste" jednačbe moraju vrijediti i za mikroskopske objekte uz uvjet da klasične veličine, ukupnu energiju i količinu gibanja, zamijenimo s već navedenim operatorima.

U klasičnoj mehanici ukupna energija E čestice je zbroj njezine kinetičke i potencijalne energije.

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1)$$

Međutim, ako su ukupna energija i količina gibanja nekakvi operatori, onda ti operatori moraju djelovati na "nešto". To "nešto" zovemo valnom funkcijom, ili funkcijom stanja čestice, $\psi(\vec{r}, t)$. Ako u jednačbi (1) učinimo zamjene

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla} \quad (2)$$

i djelujemo na valnu funkciju, dobivamo Schrödingerovu jednačbu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3)$$

za česticu mase m koja se giba u polju potencijalne energije $V(\vec{r})$. Jednačba (3) je **nestacionarna Schrödingerova jednačba**.

Valna funkcija $\psi(\vec{r}, t)$ općenito je kompleksni broj, tj. kodomena te funkcije je kompleksna ravnina. Njezino općeprihvaćeno ("službeno") tumačenje je da je ona amplituda gustoće vjerojatnosti nalaženja čestice u okolini točke \vec{r} u trenutku t . To znači da će vjerojatnost dw nalaženja čestice u malom volumenu dV oko položaja \vec{r} u trenutku t biti jednaka

$$dw = |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV \quad (4)$$

To je probabilističko tumačenje valne funkcije (M. Born).

Što je s drugim fizičkim veličinama?

One također postaju operatorima tj. nasljeđuju tu narav od osnovnih fizičkih veličina: položaja, količine gibanja.

Ali, postoje i fizičke veličine koje nemaju to nasljeđe, tj. ne mogu se svesti na klasične veličine ni u kojem smislu.

Jedna takva veličina je **spin**. (O tome kasnije)

Što je tu mjerljivo?

Mjerljive su **prosječne vrijednosti**.

Ako imamo neku fizičku veličinu, koja je operator, O , onda je mjerljiva prosječna vrijednost

$$\langle O \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) O \psi(\vec{r}, t) d^3 \vec{r} \quad (5)$$

U skladu s tim tumačenjem, valna funkcija mora biti normalizirana, tj. mora vrijediti

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 \vec{r} = 1 \quad (6)$$

STACIONARNA SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA

Budući da potencijalna energija najčešće ne ovisi eksplicitno o vremenu, Schrödingerovu jednadžbu (3) možemo svesti na vremenski neovisnu jednadžbu.

Uvrstimo

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \Psi(\vec{r}) \quad (7)$$

u jednadžbu (3) i dobit ćemo jednadžbu:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (8)$$

Ovo je stacionarna Schrödingerova jednadžba. U njoj se pojavljuje veličina (obični realni broj) E , koji ima smisao ukupne energije, ali ta ukupna energija je **vlastita vrijednost operatora** ukupne energije. Stacionarna Schrödingerova jednadžba je zapravo problem nalaženja vlastite vrijednosti. Pri tome funkcija $\Psi(\vec{r})$ predstavlja **vlastitu funkciju**. Očito je da ta vlastita funkcija nekako ovisi o vlastitoj vrijednosti E . Za funkciju $\Psi(\vec{r})$ vrijedi uvjet normalizabilnosti (6).

Taj uvjet je ključan za određivanje energije E . Bez toga uvjeta mogli bismo po volji odabrati energiju E , i jednostavno riješiti parcijalnu diferencijalnu jednadžbu. Međutim, u općem slučaju, na taj način ne bismo dobili funkciju koja bi imala nekakvog smisla.