Русакова Н.П.

Квантовая механика и квантовая химия

Лекция № 4

Основные постулаты квантовой механики

Часть первая

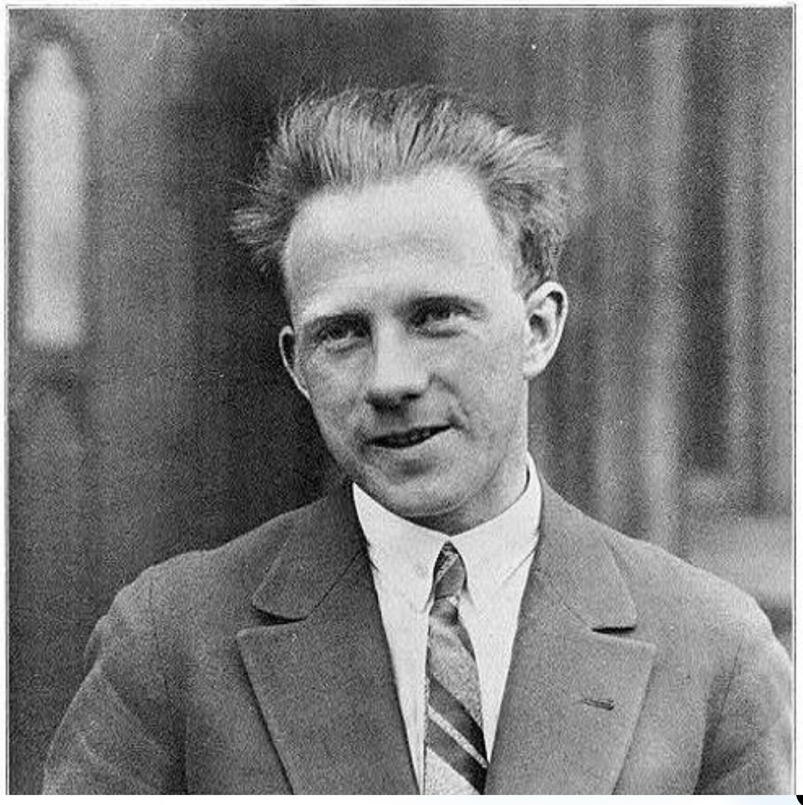
3 курс ХТФ

Классическая механика и электро-динамика для квантовых систем - противоречие с экспериментом.

Атом – движение ēē вокруг ядра – классические

Движение зарядов с ускорением: ēē - излучают энергию в виде электромагнитных волн и падают на положительно заряженное ядро (атом неустойчив).

Описание микрообъектов требует фундаментального изменения в основных классических представ-

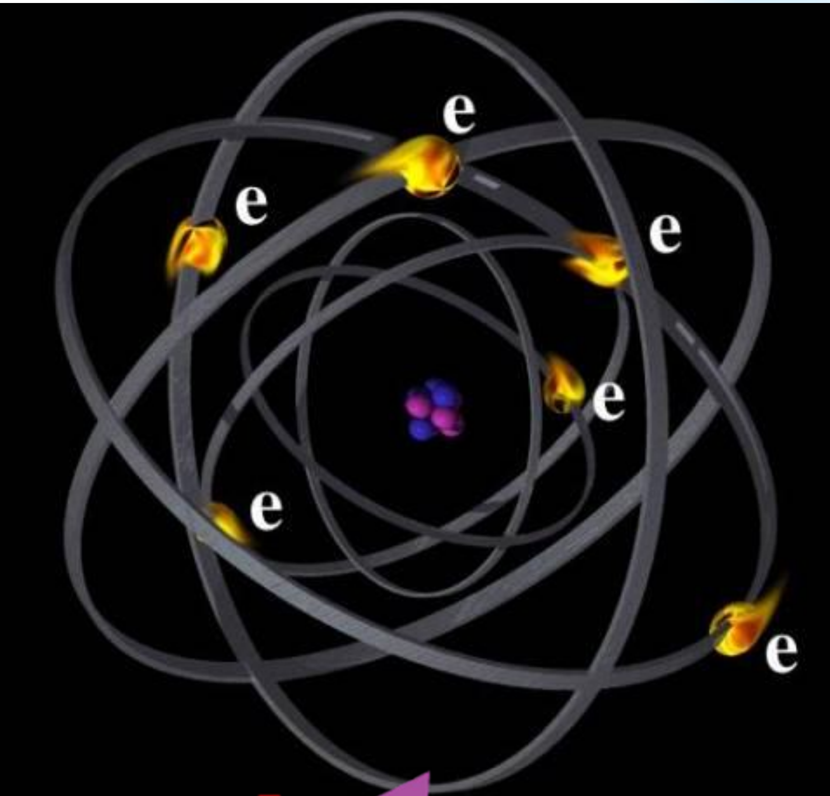


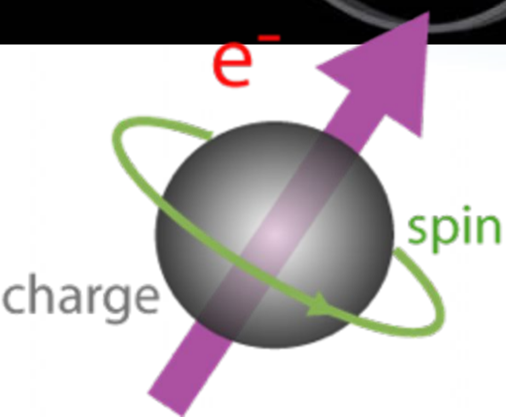
Вернер Гейзенберг
(1901-1976)

Ряд экспериментальных данных (дифракция электронов) показывает существование движений, принципиально отличных от пред-ставлений классической механики. Эти движения и рассматривает квантовая механика

В квантовой механике не сущест-вует понятия траектории частиц, - следовательно - и других динамических характеристик.

ЭТОТ ТЕЗИС СФОРМУЛИРОВАН





$\bar{e}$ – свойства волны и части-цы, но не может одновре-менно занимать опреде-лённое положение и обла-дать скоростью.

Движение $\bar{e}$ вокруг ядра – $\psi_{\bar{e}}$. Если в $\psi_{\bar{e}}$ задан импульс $\bar{e}$, то $\bar{e}$ не занимает опреде-лённого положения в прост-ранстве. Если задано поло-жение, то $\bar{e}$ не

- Две физические величины не могут быть измерены одновременно с любой наперед заданной степенью точности.

Математической формой принципа неопределенности являются вычисление коммутатора операторов физ. св-в.

Отсутствие коммутации операторов p и r между собой показыва-ют, что координату и импульс одной и той же частицы не измери- ть одновременно с любой наперед заданной степени точности.

$$[\hat{p}_x,\hat{x}]f=\hat{p}_x\hat{x}(f)-\hat{x}\hat{p}_x(f)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\cdot f)-x(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(f)=$$

$$=-i\hbar\cdot x\frac{\partial f}{\partial x}-i\hbar\cdot f+i\hbar\cdot x\frac{\partial f}{\partial x}=-i\hbar\cdot f;\quad т.е.\ [\hat{p}_x,\hat{x}]=-i\hbar.$$

Аналогично,

$$[\hat{p}_y,\hat{y}]=-i\hbar;\qquad[\hat{p}_z,\hat{z}]=-i\hbar.$$

$$\Delta x \, \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

ħ *– приведённая постоянная Планка* $\boldsymbol{\hbar = h/2\pi}$*,*
Δx *– среднее квадратичное отклонение распределения* ψ *по координате*
Δp *- среднее квадратичное отклонение распределения* ψ *по импульсу*

- Физ. смысл:

- Количественная корреляция между двумя свойствами
- ***Δx*** , ***Δp*** – неопределённости координаты и импульса
- Два свойства, определённые на основе одной и той же ψ не могут быть

- **Общий случай:**

если $[\hat{A}, \hat{G}] = i\hat{C}$, то неопределенности в величинах A и G, задаваемые как $\Delta A = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$ и $\Delta G = \langle G^2\rangle - \langle G\rangle^2$, удовлетворяют соотношению

$$\Delta A \cdot \Delta G \geq (1/2) \langle C\rangle$$

Если операторы $\hat{A}$ и $\hat{G}$ не коммутируют, ожидаемое значение оператора $\hat{C}$, определяется как:

$$\langle C \rangle = \int \Psi^*(q)\, \hat{C}\, \Psi(q) dq$$

И $\langle C\rangle$ может быть равным нулю.

Тогда две физические величины измеримы с любой степенью точности. Поэтому, условие коммутации двух операторов достаточный, но не необходимый признак возможности точного и одновременного измерения соответствующих этим операторам физических величин.

Основная константа кв. мех. –

связывает количество энергии одного кванта эл-магн. излуче-ния с его частотой.

$$\varepsilon = h\upsilon$$

$$\nu = \omega / 2\pi \qquad \varepsilon = h\omega / 2\pi$$

$$h / 2\pi = \hbar \qquad \varepsilon = \hbar\,\omega$$

$$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с}$$

или

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1{,}0546 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с}$$

Макс Планк
(1858-1947)

(Слайд 2) Описание микрообъектов требует фундаментального изменения в основных классических представлениях и законах.

Предпосылками для таких изменений послужили работы В. Гейзенберга и М. Планка. Сами фундаментально изменённые представления и законы стали называться основными постулатами квантовой механики

- **Постулат** – это аксиома, справедливость системы постулатов проверяется опытом по выводам, которые из нее следуют

ПОСТУЛАТ № 1 (о волновой функции):

- Любое состояние системы полностью описывается некоторой функцией $\Psi(x, y, z, t)$ от координат всех образующих систему частиц и времени, называемой функцией состояния системы или ее волновой функцией («пси»-функцией).

-Ψ содержит всю информацию о движении частицы.

- Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ определяет плотность вероятности того, что в момент времени t частица может быть обнаружена в элементе пространства, окружающем точку (x,y,z).

Вероятностный смысл волновой функции.

- **Условия на волновую функцию (5):**

1. Волновая функция должна быть конечна во всем пространстве;
2. Волновая функция должна быть квадратично интегрируема на всей области определения;
3. Ψ -однозначная функция координат и времени;
4. Волновая функция должна быть непрерывна;
5. Должна иметь непрерывную производную

ПОСТУЛАТ № 2 (о способе опис-я физ. величин):

- **Каждой физической величине соответствует оператор этой физической величины.** Оператор – это математическое правило, согласно которому можно преобразовать одну функцию в другую.

-Оператором физической величины может быть только **линейный эрмитов (самосопряженный) оператор.**

$$\hat{A}\, c(\psi_1 + \psi_2) = c\hat{A}\psi_1 + c\hat{A}\psi_2,\ при\ \psi_1 \neq \psi_2$$

$$\int \psi_1^*(\hat{A}\,\psi_2)dr = \int \psi_2^*(\hat{A}\psi_1)dr$$

? - $\int \psi_1{}^*(\hat{A}\,\psi_2)dr = \int \psi_2{}^*(\hat{A}\psi_1)dr$ *- зачем нужно такое условие*

самосопряжённые операторы в **комплексном сепарабельном гильбертовом пространстве**

Спектр **собственных значений** эрмитова оператора вещественен. **Вещественные** значения соответствуют **отдельному явлению, свойству кв. системы** в реальной действительности.

Условие эрмитовости означает:

если в операторе физ. величины есть мнимая единица, то перед ней меняется знак, а вещественное собственное значение оператора остается неизменным

Сл.№5 $[\hat{p}_y, \hat{y}] = -i\hbar; \qquad [\hat{p}_z, \hat{z}] = -i\hbar.$

- **Значения, которые может принимать данная физическая величина называют ее собственными значениями.** $\hat{A}(\psi) = a\psi$

Если при действии оператора на функцию получается та же самая функция, умноженная на число:

-то такую функцию ψ называют собственной функцией оператора ,

-a –собственным значением оператора $\hat{A}$.

Собственные значения оператора $\hat{A}$ могут быть :
-невырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_n$
-вырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{ns}$,
где s- кратность вырождения собственного значения

Выроождение собственных значений оператора

$$\hat{A}_n \rightarrow \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{ns},$$

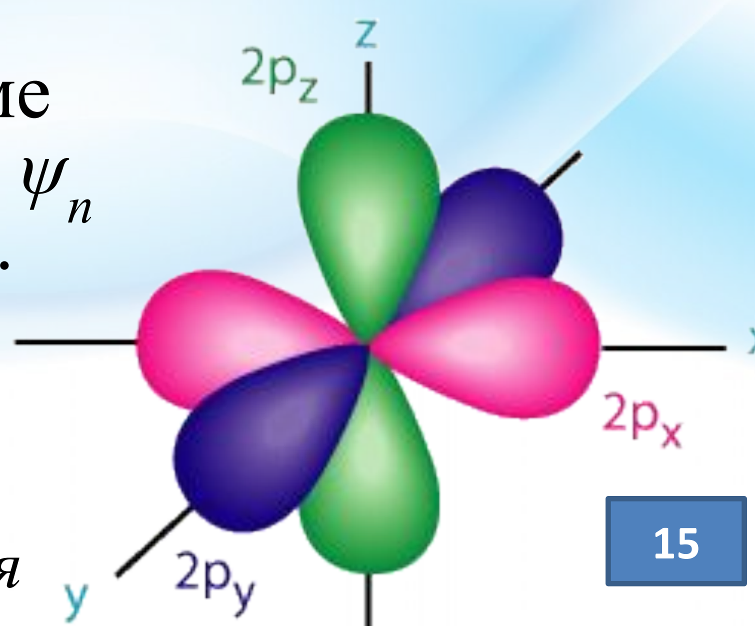
Один $\hat{A}$ - несколько собственных функций ψ_n (состояние вырождения для кв. систем)

Оператор физ. свойства – энергии кв. системы $\hat{H}$:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r).$$

$\hat{H}$ определяется на полной системе собственных функций ψ_n, каждой ψ_n соответствует собств. значение E.

$\left.\begin{array}{l} 2p_x - \\ 2p_y - \\ 2p_z - \end{array}\right\}$ ***E** – для всех трёх орбиталей – имеет одно значение,*
***ψ** для каждой р-орбитали своя*



Ортогональность соб-х ф-ций кв.мех. операторов

Собственные функции ψ_i и ψ_j оператора $\hat{A}$ (с раз. собств. значениями a_i и a_j) наз-ся **ортогональными**, если их скалярное произведение по элементу объема равно нулю.

$$\int \psi_i \psi_j dr = 0$$

Условие нормировки

$$\int \psi_i \psi_j dr = \delta_{ij}$$ символ Кронекера $$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, \text{ если } i \neq j \\ 1, \text{ если } i = j \end{cases}$$

Вероятность обнаружить частицу с данной ψ где-либо в пространстве равна:

-0, если её движение описывается двумя разными собств. ф-ми

-1, если собств. ф-ции равны и опис. вырожденные сост-я

Система собственных функций оператора – - полная система функций

Система собственных ф-ций кв-мех. операторов является **полной системой ф-ций**. Это означает, что всякая ψ, определенная в той же области переменных, что и собственные функции ψ_i оператора, может быть **разложена по собственным функциям ψ_i, то есть представлена в виде ряда**

$$\psi = \sum c\psi_i = c\psi_1 + c\psi_2 + c\psi_3 + \ldots + c\psi_n$$

Спектры собственных значений кв-мех. операторов

1.Спектр собственных значений оператора координаты непрерывен. Действительно, так как действие этого оператора на волновую функцию сводится к умножению ее на координату, то уравнение задачи на собственные значения оператора, имеет вид:

$$\hat{y}\psi = y\psi$$

2. Спектр собственных значений оператора импульса также непрерывен. Уравнение задачи на собственные значения оператора, имеет вид:

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

Спектры собственных значений кв-мех. операторов

Примером дискретного спектра являются:

-спектр собственных значений оператора проекции момента импульса :

$$\hat{I}_x \psi = \quad = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}$$

$$I_x = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Дискретно меняющееся собственное значение

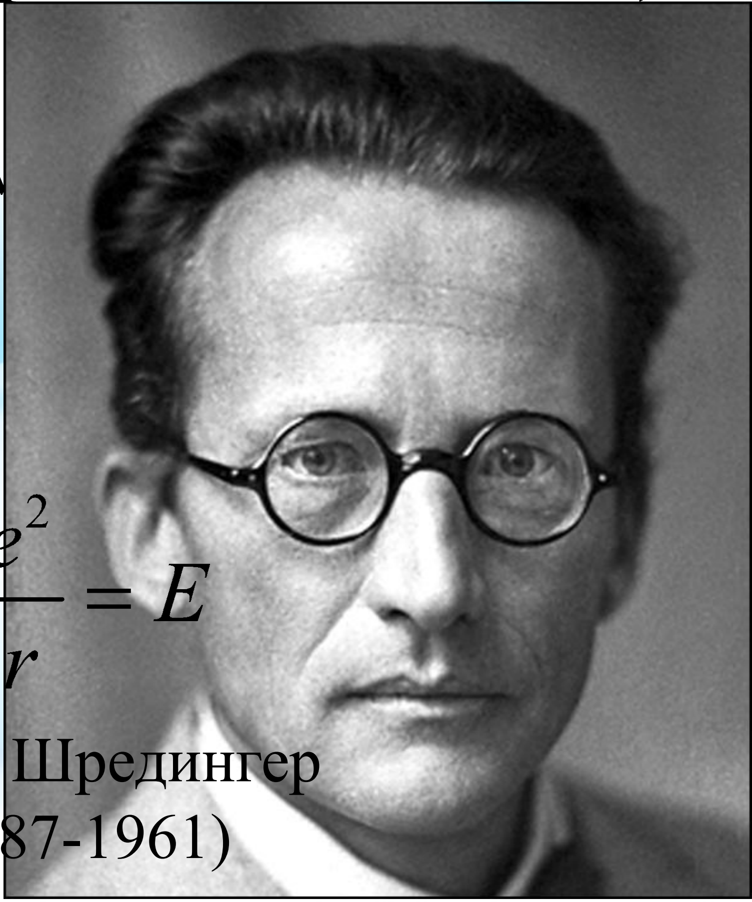
-спектр собственных значений оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

ПОСТУЛАТ №3 **(об основном уравнении кв. мех.):**

Основное уравнение кв. мех. было постулировано Э.Шредингером в 1927 г.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$



$$\hat{H} \equiv E = T + U = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r} = E$$

Эрвин Шредингер
(1887-1961)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{(x,y,z,t)} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\psi_{(x,y,z,t)} = E\psi_{(x,y,z,t)}$$

Функция состояния должна удовлетворять этому уравнению:

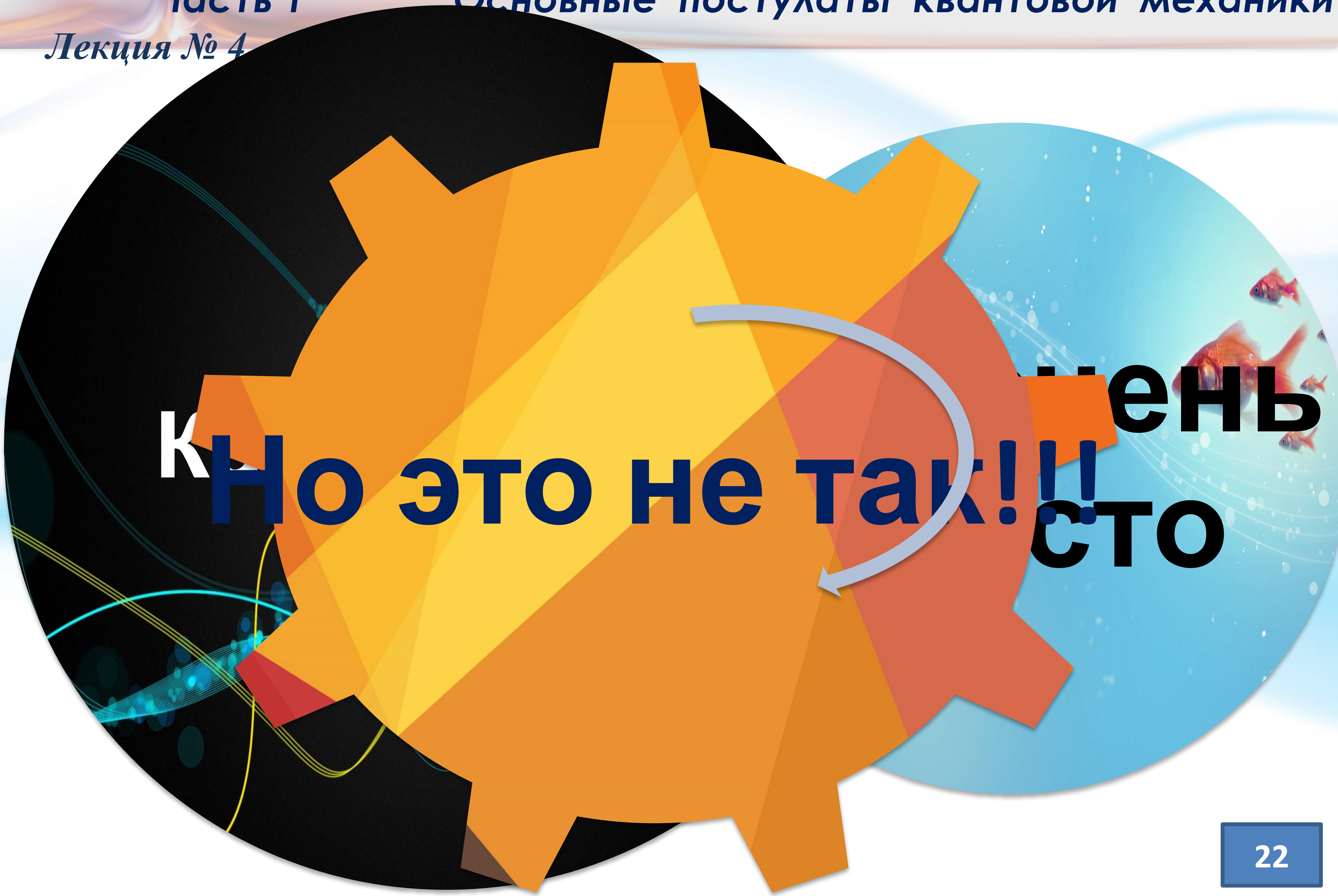
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{(x,y,z,t)}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\psi_{(x,y,z,t)}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{(x,y,z,t)}$$

В обычных задачах структурной химии и молекулярной физики, при интерпретации реакционной способности и физических свойств молекул важны только стационарные состояния системы (не зависят от t).

Используется стационарное уравнение Шредингера – которое зависит только от координат исследуемой системы.

И ψ – является только функцией координат. $\boldsymbol{\hat{H}\psi = E\psi}$

Это линейное диф. уравнение второго порядка.



Но это не так!!!

Задание на усвоение

Фамилия, Имя

1. Физический смысл соотношения неопределённостей

2. Физический смысл Планковской константы

3. Что задает волновая функция?

4. Какие условия накладываются на волновую функцию, являющуюся областью определения оператора Гамильтона?

5. Почему в кв. химии используется стационарное уравнение Шредингера?