

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{(x,y,z,t)} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{(x,y,z,t)}$$

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

Лекция № 5

Основные постулаты квантовой механики

Часть вторая

3 курс ХТФ

Повторение: П. 1 (о волновой функции):

• Определение $\Psi(x, y, z, t)$, Физ смысл $\Psi(x, y, z, t)$ и $|\Psi(x, y, z, t)|^2$.

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

1. Конечность $\Psi(x, y, z, t)$;
2. Квадратично интегрируема на всей области определения $\int |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$;
3. Ψ -однозначная функция координат и времени;
4. Непрерывность $\Psi(x, y, z, t)$;
5. Непрерывность производных Ψ (∂ и ∂^2)

Ортогональность ф-ций кв.мех.

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

Условие нормировки

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

С-ма собственных функций – полная с-ма функций

ψ может быть разложена по собственным функциям ψ_i , то есть представлена в виде ряда (разложение по базису)

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

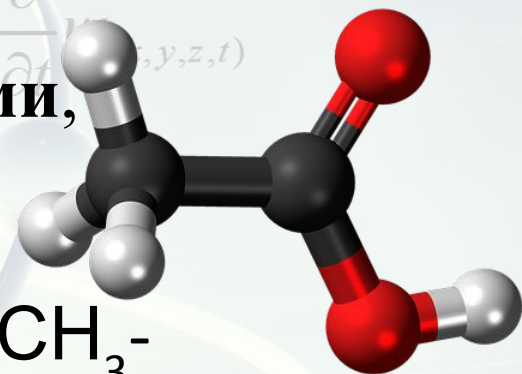
???? Разложение ψ по базису:

Кв сист-ма хар-ся своими квант состояниями, описываемыми с помощью ψ .

Ψ – это спец ф-ции, на кот. определены операторы физ св-в кв систем.

Операторы преобразуют одну ψ в др ψ . Особенность ψ – они не должны значит изменяться.

$\Psi_{\text{мол}} = \sum \psi_n$, где $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ – ф-ции сост всех частиц с-мы $\psi_1 = \psi_e$ - описывает движ-е одного валентного электрона в этом состоянии. В молекуле уксусной кислоты он может в любой момент времени находиться в каждом элементе объёма молекулы. И соответственно описываться одной и той же ψ_1 но с разными комплексными множителями $a\psi_1, b\psi_1, \dots, n\psi_n$ $a\psi_1, b\psi_1, \dots, n\psi_n$ составляют базис (описывают одно и то же кв сост-е)



Повторение: П. 2 (о способе опис-я физ. вел-н):

Каждой физ. вел-не соответствует оператор этой физ.

вел-ны.

Свойства:

$$\hat{A} c(\psi_1 + \psi_2) = c\hat{A}\psi_1 + c\hat{A}\psi_2, \text{ при } \psi_1 \neq \psi_2$$
$$\int \psi_1^* (\hat{A} \psi_2) dr = \int \psi_2^* (\hat{A} \psi_1) dr$$

Собственные значения оператора \hat{A} могут быть :

- невырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_n$

- вырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n2'}, \dots, \psi_{ns'}$

где s - кратность вырождения собственного значения

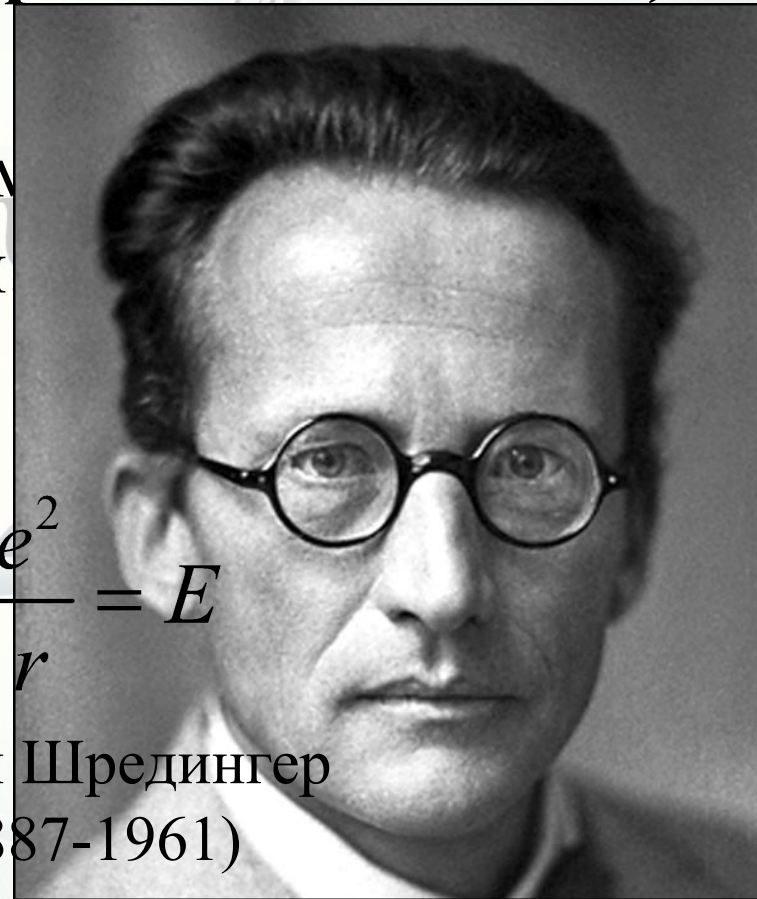
ПОСТУЛАТ №3 (об основном уравнении кв. мех.):

Основное уравнение кв. мех. было постулировано Э.Шредингером в 1927 г. Изменение ψ во времени

$$\hat{H}\psi_{(x,y,z,t)} = E\psi_{(x,y,z,t)}$$

$$\hat{H} \equiv E = T+U = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} = E$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}\right)\psi_{(x,y,z,t)} = E\psi_{(x,y,z,t)}$$



Эрвин Шредингер
(1887-1961)

Функция состояния должна удовлетворять этому уравнению (ур. Шредингера в частных производных):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(x, y, z, t) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t)$$

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

Это линейное диф. уравнение второго порядка.

ПОСТУЛАТ № 4: о возможных значениях физ. величин:

Единственно возможными значениями, которые могут быть получены при измерении динамической переменной A , являются собственные значения оператора \hat{A} операторного уравнения:

$$\hat{A}\psi_i = A\psi_i$$

Измеряем состояние, решаем уравнение Шредингера для кв. частицы – находим вероятность различных результатов для последующего состояния, измеряем и опять решаем. Получаем множественность результатов для одной частицы.

-т.о., необходимо говорить о среднем значении измеряемой величины

ПОСТУЛАТ 5: о среднем значении физ. вел-ны:

Среднее значение физ вел-ны $\langle A \rangle$ оператора \hat{A} , определённого на множестве ψ удовлетворяет соотношению:

$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Среднее значение полной энергии системы в сост. Ψ :

$$\langle E \rangle \equiv \bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi dV = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

По ограничениям, наложенным на волн. ф-ции в кв мех, все ψ_i ($i=1,2,\dots,\infty$) ортонормированны и образуют полную систему собственных функций оператора \hat{H} , т.е.:

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

Это также справедливо для любого оператора, у которого система собственных функций совпадает с системой собственных функций оператора \hat{H} :

$$\hat{A}\psi_i = A_i\psi_i, \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty$$

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum |c_i|^2 A_i, \text{ где } i = 1, 2, \dots, \infty$$

$$c_i \rightarrow \sum |c_i|^2 = 1$$

$|c_i|^2$ - это вероятность получения значения A_i , отвечающего собственной ф-ции ψ_i , в результате отдельного измерения наблюдаемой величины A

Выводы из 5 постулата:

1. В сост., описываемом ψ , физ. вел-на имеет определённое значение только, если эта ψ является собственной функцией оператора, соответствующего данной физ. вел-не.
2. Если два оператора (\hat{A} и \hat{H}) имеют одинаковую систему собственных функций, то они могут одновременно иметь определённые значения (т.е. их можно замерить одновременно с любой наперёд заданной точностью)

Постулат № 6: *принцип СУПЕРПОЗИЦИИ*

Если система может находиться в состояниях, описываемых ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в состоянии:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

где : c_1 и c_2 константы, ψ_1 и ψ_2 – ортонормированы.

$$c_i = \int \psi_1^* \psi_2 dV$$

Т.о., ψ описывает такое сост-е, при котором система находится либо в сост ψ_1 с вероятностью c_1^2 , либо в ψ_2 с - c_2^2

Если с-ма может находиться в нескольких состояниях, то она может находиться в любом состоянии, явл. их наложением (суперпозицией): $\psi = \sum c_i \psi_i$, где $i = 1, 2, \dots, \infty$

$$-\nabla^2 \psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,y,z,t)$$

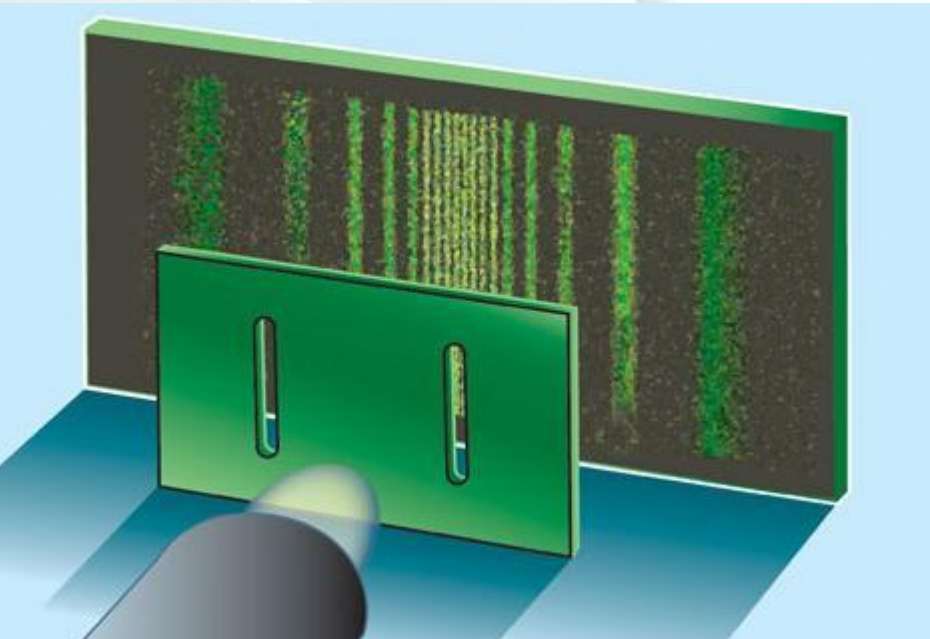
Казалось бы

это очень
просто

Множественность состояний квантовой системы изменяется в моменты измерений

Во время измерений воздействие измерительных инструментов приводит к тому, что множественность претерпевает когеренцию и в зависимости от метода измерений переходит в одно из когерентных состояний, которое мы и

можем зафиксировать. Н.п. дифракция электронов. На одной щели дифракции нет, на двух – есть, попытка отслеживать каждый электроны с пом. фотонов (рассеяние фотонов на электронах) с двумя щелями - отсутствие интерференции



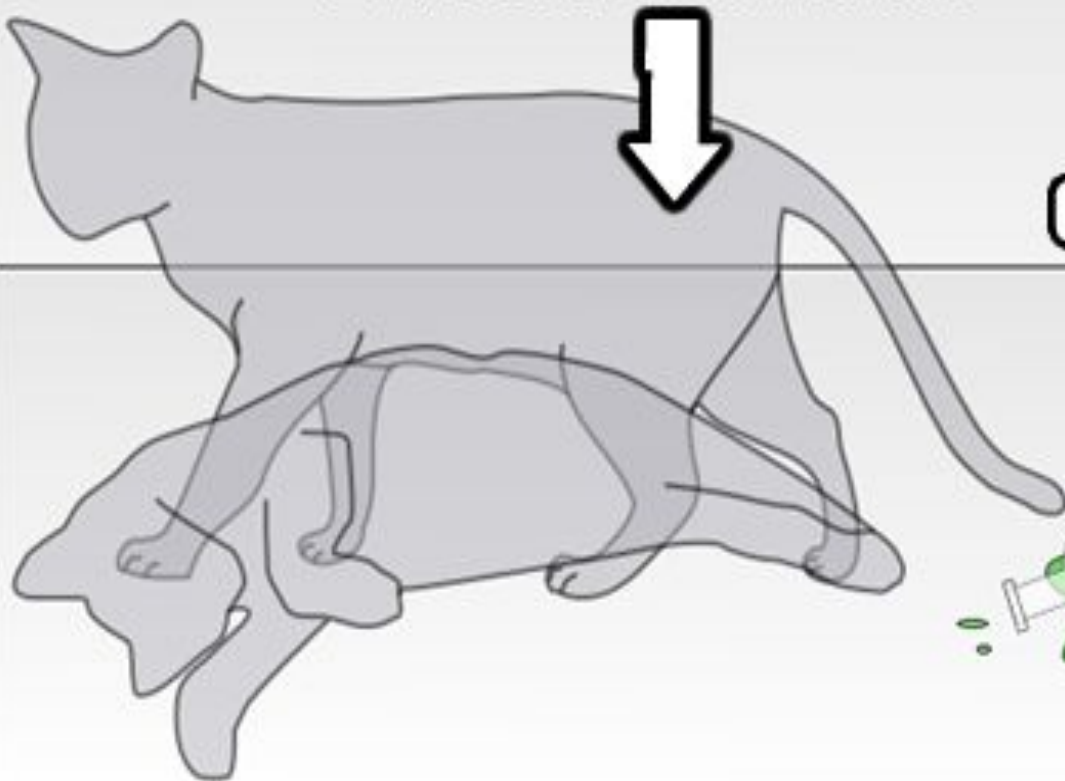
Кот Шредингера, как отражение принципа суперпозиции состояний кв. системы.

Мысленный эксперимент. Берем кота и сажаем его в ящик. Туда же помещаем колбу с ядовитым газом, радиоактивный атом и счетчик Гейгера.

Радиоактивный атом может распасться по истечении периода полураспада, а может не распасться. Если он распадется, счетчик засечет радиацию, механизм разобьет колбу с газом, и кот погибнет. Если нет — останется жив



GATTO VIVO O MORTO



CIANURO



Когерентность состояний

**В ходе
мысленного
эксперимента ни
один кот не
пострадал!!!**

ПОСТУЛАТ № 7: о тождественности частиц

Все одинаковые частицы тождественны. Поэтому электроны – неразличимы (замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально).

Доп. условие, накладываемое на волновую функцию электронов:

- Волновая функция частиц с полуцелым спином должна быть антисимметрична относительно перестановки координат двух таких частиц:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_i, \dots, q_2, \dots, q_n)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{(x,y,z,t)} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{(x,y,z,t)}$$

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

Спасибо за внимание!

Задание на усвоение

Фамилия, Имя

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x,y,z,t) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,y,z,t)$$

1. Что представляет собой волновая функция системы?
2. Какие условия накладываются на волновую функцию в кв. мех.
3. Почему в кв. химии используется стационарное уравнение Шредингера?
4. Формулировка принципа суперпозиции кв состояний
5. Принципа тождественности
6. Зачем необходимо среднее значение наблюдаемой величины