Чувилкин Николай Дмитриевич.

# КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

13.02.04.
§1

Квантовая химия — химия без вещества!

Начало квантовой химии — 1928 г. — публикация статьи Лондона и „Почему существует молекула водорода?"

$D_e = 3{,}6$ эВ — расчетное | значение $E_{дисс}$ для $H_2$.
4,75 эВ — экспериментальное

Квантовая химия сейчас становится равноправным партнером эксперимента.

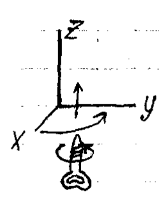
Квантовая химия расположена на стыке ~~две~~ трех наук: прикладной математики, квантовой механики, химии.

## Аспекты линейной и векторной алгебры

Типы величин: скаляр, вектор.

$\vec{a} = a \cdot \vec{e}_a$.

В дальнейшем будем пользоваться правой системой декартовых координат.



$\vec{a}+\vec{b}=(a_x+b_x)\vec{e}_x+(a_y+b_y)\vec{e}_y+(a_z+b_z)\vec{e}_z$ — сложение векторов в координатах.

Умножение векторов:

— скалярное: $\vec{a}\cdot\vec{b}=|\vec{a}|\cdot|\vec{b}|\cdot\cos(\widehat{\vec{a},\vec{b}})$.

Следствие: $\vec{e}_x\cdot\vec{e}_x=\vec{e}_y\cdot\vec{e}_y=\vec{e}_z\cdot\vec{e}_z=1$

$\vec{e}_x\cdot\vec{e}_y=0$

Скалярное произведение в координатах:

$$\vec{a}\cdot\vec{b}=a_x\cdot b_x+a_y\cdot b_y+a_z\cdot b_z;$$

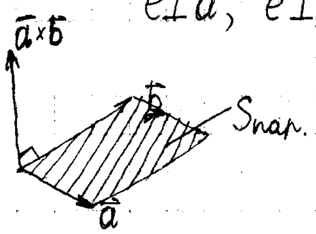
$$\vec{a}\cdot\vec{a}=a_x^2+a_y^2+a_z^2=|a|^2$$

$\boxed{\text{HOME}}$

$\boxed{1}$ ✓ $CH_4$. Используя определение скалярного произведения, найти угол между связями.

— векторное: $\vec{a}\times\vec{b}=|\vec{a}|\cdot|\vec{b}|\cdot\vec{e}\cdot\sin(\widehat{\vec{a},\vec{b}})$, где $\vec{e}$:

$\vec{e}\perp\vec{a}$, $\vec{e}\perp\vec{b}$ ; $\vec{a},\vec{b},\vec{e}$ — правая тройка




$\vec{a}\times\vec{b}=\vec{e}\cdot S_{пар.}$

Следствие: $\vec{e}_x\times\vec{e}_x=\vec{e}_y\times\vec{e}_y=\vec{e}_z\times\vec{e}_z=0$;

$\vec{e}_x\times\vec{e}_y=\vec{e}_z$,

$\vec{e}_z\times\vec{e}_x=\vec{e}_y$,

$\vec{e}_y\times\vec{e}_z=\vec{e}_x$,

$\vec{a}\times\vec{b}=-\vec{b}\times\vec{a}$ — векторное произведение не коммутативно.

Другая запись векторного произведения:

$$\vec{a}\times\vec{b}=\begin{vmatrix}\vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z\\ a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\end{vmatrix}=\vec{e}_x\cdot(a_yb_z-a_zb_y)+\vec{e}_y\cdot(a_zb_x-a_xb_z)+\vec{e}_z\cdot(a_xb_y-a_yb_x)$$

Пример: угловой момент электрона: $\vec{M}_e = m_e \cdot \vec{r}_e \times \vec{v}_e = \vec{p}_e \times \vec{r}_e$.

<u>Линейное векторное пространство</u> — множество векторов, замкнутая относительно линейных комбинаций (т.е. линейные комбинации любых векторов пространства суть векторы пространства).

Обозначения Дирака:

$|a\rangle$ — кет-вектор

$\langle a|$ — бра-вектор. bra|ket

Компоненты в бра-векторе ~~линей~~ комплексно сопряжены с компонентами кет-вектора.

Правила работы:

$$\left.\begin{array}{l}
1)\ |a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \\
2)\ (|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) \\
3)\ (\alpha+\beta)\,|a\rangle = \alpha\cdot|a\rangle + \beta\cdot|b\rangle \\
4)\ \alpha(\beta\cdot|a\rangle) = (\alpha\cdot\beta)\cdot|a\rangle \\
5)\ \alpha\cdot(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha\cdot|a\rangle + \alpha\cdot|b\rangle \\
6)\ |a\rangle + |-a\rangle = 0 \quad \text{(обратный вектор)} \\
7)\ |u\rangle = \sum_n c_n\cdot|n\rangle \ \text{(вектор можно} \\
\text{всегда разложить по компонентам)}
\end{array}\right\}\ \text{аксиомы линейного векторного пространства}$$

<u>Линейно независимыми</u> наз. векторы: никакой из них нельзя выразить как линейную комбинацию остальных.

$$\alpha_1\cdot|a_1\rangle + \ldots + \alpha_n\cdot|a_n\rangle = 0 \Rightarrow \alpha_j = 0,\ \forall j$$

$n$-мерное пространство: такое пространство, в котором имеется максимально $n$ линейно независимых векторов.

Ортогональная система векторов наз. <u>полной</u>, если

$$\nexists\,\vec{a}:\ \vec{a}\perp\vec{e}_1 \ldots \vec{a}\perp\vec{e}_n\ ;\ \vec{a}\neq\vec{e}_1 \ldots \vec{a}\neq\vec{e}_n.$$

Бесконечномерные пространства: $n=[\infty]$. Тогда:

$|u\rangle=\sum_{n=1}^{\infty} c_n\cdot|n\rangle$ , $|n\rangle$ — базисные векторы.

<u>Унитарное пространство</u> — комплексное пространство, в котором:

1. $\langle \vec{a}|\vec{b}\rangle=\langle \vec{b}|a\rangle^*$ (эрмитовость)
2. $\langle a|b+c\rangle=\langle a|b\rangle+\langle a|c\rangle$ (дистрибутивность)
3. $\langle a|\alpha b\rangle=\alpha\cdot\langle a|b\rangle$ (ассоциативность)
4. $\langle a|a\rangle\geqslant 0$ — норма вектора неотрицательна

Следствие: $\langle a|a\rangle=\langle a|a\rangle^*\Leftrightarrow |a|^2=(|a|^2)^*\overset{4}{\geqslant}0\Rightarrow$ норма — вещественное число.

<u>Гильбертово пространство</u>: бесконечномерное полное унитарное пространство с конечной мерой для всех векторов. Это математическая основа для общей формулировки принципов квантовой механики.

$|a\rangle=\sum_{n=1}^{\infty}\alpha_i\cdot|e_i\rangle$

Норма в гильбертовом пространства:

$\langle a|a\rangle=\sum_{i=1}^{\infty}a_i^*a_i$ — сходится к конечному числу.

## <u>Матрицы и детерминанты</u>

$\hat{A}$ — обозначение матрицы (упорядоченная таблица чисел)

$A_{ij}$ — элементы матрицы; $i: 1...n$; $j: 1...m$ — матрица размера $m\times n$.

Умножение матриц: $\hat{C}=\hat{A}\cdot\hat{B}$: $C_{ij}=\sum_{k=1}^{n}A_{ik}\cdot B_{kj}$

Вектор можно рассматривать как одностолбцовую матрицу.

$\hat{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \cdots \\ b_m \end{pmatrix}$

Равенство матриц: $\hat{A} = \hat{B}$ : $A_{ij} = B_{ij}$ , $\forall i, j$

Сумма матриц: $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ : $\cancel{A_{ij} =}$ $C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$

Сопряженная матрица $\underset{M\times N}{\hat{A}^+}$ : $\underset{N\times M}{\hat{A}}$ : $A^*_{ij} = A^+_{ji}$ .

Для вещественных матриц: $\hat{A}^+ \equiv \hat{A}^T \equiv \tilde{\hat{A}}$.

Матрица-столбец сопряжена с матрицей-строкой:

$\hat{b}^+ = (b_1^* \ \dots \ b_n^*)$

В дальнейшем будем иметь дело с квадратными матрицами.

Свойства квадратных матриц:

1. $\hat{A}$ – диагональная, если $A_{ij} = A_{ii}\delta_{ij}$ ($\delta$ – символ Кронекера)
2. След матрицы: $tr\hat{A} = \sum_{i=1}^{n} A_{ii}$
3. умножение матрицы на единичную:

   $\hat{I}\cdot\hat{A} = \hat{A}\cdot I = \hat{A}$ , $I_{ij} = \delta_{ij}$
4. Обратная матрица $\hat{A}^{-1}$ : $\hat{A}^{-1}\cdot\hat{A} = \hat{A}\cdot\hat{A}^{-1} = \hat{I}$
5. Унитарная матрица $\hat{U}$ : $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$
6. Эрмитова матрица: $\hat{Э} = \hat{Э}^+$. Симметричная матрица: $Э_{ij} \in \mathbb{R}$.

$\boxed{\text{HOME}}$

$\boxed{2}$ $\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$ . $\hat{A}^{-1}$ – ?

7. Сингулярная матрица: $|\hat{A}| = 0$
8. $\lambda$ – скаляр: эквивалентен при умножении на матрицу такой матрице: $\lambda_{ij} = \lambda\cdot\delta_{ij}$

$$\lambda\cdot\hat{A} = \lambda\cdot(\hat{I}\cdot\hat{A}) = \hat{\lambda}\cdot\hat{A} \ ; \ \hat{B} = \lambda\hat{A} \Leftrightarrow B_{ij} = \lambda\cdot A_{ij}$$

## Мнемонические правила

$$\left[\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right]\cdot\left[\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right]=\left[\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right]$$

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right)=\left(\phantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right)$$

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right)=\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\end{matrix}}\right)$$

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right)=a$$

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\end{matrix}}\right)=\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right)$$

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\end{matrix}}\right)=?$$ (действие не определено)

$$\left(\phantom{\begin{matrix}a\\a\\a\end{matrix}}\right)\cdot\left(\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right)=?$$ (не определено)

$\hat{A} \Rightarrow |\hat{A}| \equiv \det\hat{A} \equiv \Delta(\hat{A})$

$\dim|\hat{A}| = \dim\hat{A}$

Минор определителя: $\min|\hat{A}|$.

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = A_{11}\cdot\begin{vmatrix} A_{22} & A_{23} \\ A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} - A_{21}\cdot\begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} \\ A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} + A_{31}\cdot\begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} \\ A_{22} & A_{23} \end{vmatrix} =$$

$$= A_{11}A_{22}A_{33} - A_{11}\cdot A_{23}\cdot A_{32} - A_{21}\cdot A_{12}\cdot A_{33} + A_{21}A_{13}A_{32} + A_{31}A_{12}A_{23} - A_{31}A_{13}A_{22}$$

1. Убедиться, что: $\left|\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right| = -\left|\phantom{\begin{matrix}a&a&a\\a&a&a\\a&a&a\end{matrix}}\right|$

2. $\begin{vmatrix} 0 & 0 \ldots 0 \\ & \\ & \end{vmatrix} = 0$

3. $\begin{vmatrix} a_1 \dots a_n \\ a_1 \dots a_n \\ \\ \end{vmatrix} = 0$

4. $\begin{vmatrix} \lambda a_1 \dots \lambda a_n \\ \\ \\ \end{vmatrix} = \lambda \cdot \begin{vmatrix} & \\ & \\ & \end{vmatrix}$

5. $\begin{vmatrix} & \\ & \end{vmatrix}^{P(\lambda)} = \begin{vmatrix} & \\ & \end{vmatrix}$

6. $(\hat{A})_{ij} = A_{ii} \cdot \delta_{ij} \Rightarrow |\hat{A}| = A_{11} \cdot A_{22} \cdot \ldots \cdot A_{nn}$.

Доказать, что:

√1) $|\hat{A}| = |\hat{A}^{+}|^{*}$

2) $|\hat{A} \cdot \hat{B}| = |\hat{A}| \cdot |\hat{B}|$

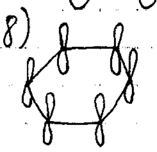
√3) $|A^{-1}| = |\hat{A}|^{-1}$

√4) $\hat{A}^{-1}$ не существует $\Leftarrow |A| = 0$

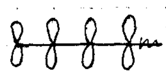
√5) $\hat{A}\vec{c} = 0$. В каком случае (т. е. какова $\hat{A}$), чтобы уравнение имело решение при $\vec{c} \neq \vec{0}$?

√6) $\hat{A} \cdot \hat{A}^{+} = \hat{I} \Rightarrow |\hat{A}| \cdot |A|^{*} = 1$

√7) $\left.\begin{array}{l} \hat{U}^{+} \cdot \hat{O} \cdot \hat{U} = \hat{\Omega} \\ \hat{U}^{+} \cdot \hat{U} = \hat{U} \cdot \hat{U}^{+} = \hat{I} \end{array}\right| \Rightarrow |\hat{O}| = |\hat{\Omega}|$

8)  — молекула бензола в $\pi$-электронном приближении

$$C_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ \cdots & & & & \\ & & & & \\ 1 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} ; \Rightarrow x_k = -2\cos\frac{2\pi k}{n} \text{ — } k\text{-ый корень уравнения } (k = 1..n)$$

9)  — бутадиен

$$D_n = 0 \Rightarrow x_k = 2\cos\frac{\pi k}{n+1}, \quad (k = 1..n).$$

# Линейное преобразование базиса

Выбор базиса неоднозначен.

Возьмем два полных базиса:

$|i\rangle$ – латинский;
$|\alpha\rangle$ – греческий базис } в гильбертовом пр-ве.

Разложим вектор $|a\rangle$:

$$|a\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot a_\alpha = \sum_i |i\rangle a_i$$

$$\langle a| = \sum_\alpha a_\alpha^* \cdot \langle\alpha| = \sum_i a_i^* \cdot \langle i|$$

$$\langle a|b\rangle = \sum_i \sum_j a_i^* \langle i|j\rangle b_j = \sum_i a_i^* b_i$$

?

Условие полноты базиса:

$$\boxed{\begin{aligned} &\sum_i |i\rangle \cdot \langle i| = \hat{I} \\ &\sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot \langle\alpha| = \hat{I} \end{aligned}}$$

?

$$|\alpha\rangle = |\alpha\rangle \cdot \hat{I} = \sum_i |i\rangle \cdot \langle i|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle \cdot U_{i\alpha};$$ $U_{i\alpha}$ – матрица.

$$U_{i\alpha} \equiv (\hat{U})_{i\alpha} \equiv \langle i|\alpha\rangle$$

$$|i\rangle = \hat{I} \cdot |i\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|i\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot (\langle i|\alpha\rangle)^* = \sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot U_{i\alpha}^* =$$

$$= \sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot U_{\alpha i}^{+} = \sum_\alpha |\alpha\rangle \cdot (\hat{U}^{+})_{\alpha i}, \quad U_{i\alpha}^* = (\hat{U}^{+})_{\alpha i} = \langle\alpha|i\rangle.$$

Теперь докажем, что $U$ – действительно унитарная матрица:

$$\delta_{ij} = \langle i|j\rangle = \sum_\alpha \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle = \sum_\alpha (\hat{U})_{i\alpha} \cdot (\hat{U}^{+})_{\alpha j} = \underline{(\hat{U} \cdot \hat{U}^{+})_{ij}} = \delta_{ij} = \underline{\hat{I}},$$ ч.т.д.

$$\hat{I} = \hat{U}^{+} \cdot \hat{U}.$$

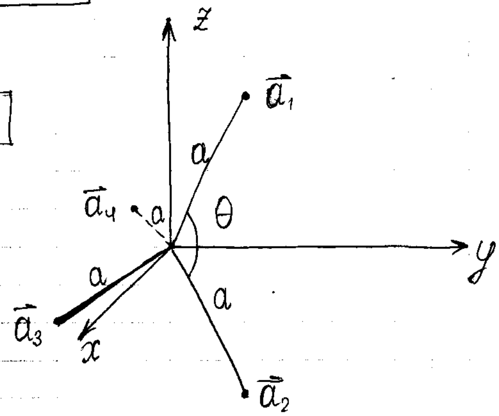
Т.е. $\hat{U}$ – унитарная матрица по определению.

Вывод: два ортонормальных базиса связаны унитарным преобразованием.

HOME

1.

$\boxed{1}$




$$\vec{a}_1 = \{0;\ a\cos\frac{\theta}{2};\ a\sin\frac{\theta}{2}\}$$

$$\vec{a}_3 = \{a\sin\frac{\theta}{2};\ -a\cos\frac{\theta}{2};\ 0\}$$

$$\cancel{\vec{a}_1 \vec{a}_3 = -a^2}$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3 = |\vec{a}_1| \cdot |\vec{a}_3| \cdot \cos\theta = a^2 \cdot \cos\theta;$$

$$\cos\theta = \frac{-a^2\cos^2\frac{\theta}{2}}{a^2} = -\cos^2\frac{\theta}{2} = -\frac{1+\cos\theta}{2};$$

$$2\cos\theta = -1 - \cos\theta; \quad \cos\theta = -\frac{1}{3}, \quad \theta = \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \cong 109°28'.$$

2. $|\hat{A}| \overset{?}{=} |\hat{A}^{+}|^{*}; \quad \hat{A}^{+} = (\hat{A}^{T})^{*};$

$$|\hat{A}^{+}|^{*} = |(\hat{A}^{T})^{*}|^{*} = |\hat{A}^{T}| = |\hat{A}|, \text{ ч.т.д.}$$

3. $|\hat{A}^{-1}| \overset{?}{=} |\hat{A}|^{-1}$

$$\hat{A}^{-1}: \ \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{I}$$

$$|\hat{A}\hat{A}^{-1}| = |\hat{I}| = 1;$$

$$|\hat{A}\hat{A}^{-1}| = |\hat{A}| \cdot |\hat{A}^{-1}| = 1; \quad |\hat{A}^{-1}| = \frac{1}{|\hat{A}|} = |\hat{A}|^{-1}$$

4. $\hat{A}\vec{c} = \vec{0}, \ \vec{c} \neq \vec{0}$

$$\hat{A} \cdot \vec{c} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + \dots + a_{1n}c_n \\ a_{21}c_1 + a_{22}c_2 + \dots + a_{2n}c_n \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \dots + a_{nn}c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + a_{13}c_3 + \dots + a_{1n}c_n = 0 \\ a_{21}c_1 + a_{22}c_2 + \dots + a_{2n}c_n = 0 \\ \dots \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \dots + a_{nn}c_n = 0 \end{cases}$$

$\hat{A}$ – матрица системы; $\exists\, \vec{C} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_n \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \det\hat{A} = 0.$

5 $\hat{A}\hat{A}^+ = \hat{I} \Rightarrow |\hat{A}|\cdot|\hat{A}|^* = 1$, т.к.

$\hat{A}^+ = (\hat{A}^T)^*$;

$|\hat{A}\hat{A}^+| = |\hat{A}(\hat{A}^T)^*| = |\hat{A}|\cdot|\hat{A}^T|^* = |\hat{A}|\cdot|\hat{A}^T|^* = |\hat{A}|\cdot|\hat{A}|^* = |\hat{I}| = 1.$

6 $\left.\begin{matrix} \hat{U}^+ \cdot \hat{O} \cdot \hat{U} = \hat{\Omega} \\ U^+ \cdot U = U \cdot U^+ = \hat{I} \end{matrix}\right| \Rightarrow |\hat{O}| = \cancel{\exists}|\hat{\Omega}|$,

т.к.

$U^+U = \hat{I} \Rightarrow |\hat{U}||\hat{U}|^* = 1$;

$|U O \hat{O} \hat{U}^+| = |\hat{U}||\hat{O}|\cdot|\hat{U}|^* = 1\cdot\underline{|\hat{O}|} = \underline{|\hat{\Omega}|}$

7 $\hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$

20.02.04
§ 2

## Теория рядов

### Ряд Тейлора-Маклорена

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (x-x_0)^k, \quad a_n = \frac{1}{n!}\left[\frac{d^n}{dx^n} f(x)\right]_{x=x_0}$$ – ряд Тейлора

- $x_0 = 0$, $-1 < x < 1$, $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots + x^k + \ldots$
- $e^x$, $\forall x \in \mathbb{R}$: $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots + \frac{x^k}{k!} + \ldots$ $(x = i\theta)$
- $\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \ldots + \frac{(-1)}{(2k+1)!}$
- $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \ldots$
- $e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\cdot\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!} - \ldots = \cos\theta + i\sin\theta =$

$$= \left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \ldots\right) + i\cdot\left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \ldots\right).$$

$$\boxed{e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta}$$

# Комплексные числа

$z \in \mathbb{C}: \ z = x + iy,$

$z^* = x - iy$ — комплексно-сопряженное число

Модуль: $|z| = |\sqrt{z^* z}| = \sqrt{x^2+y^2}$

Геометрическая интерпретация (диаграмма Кардано):

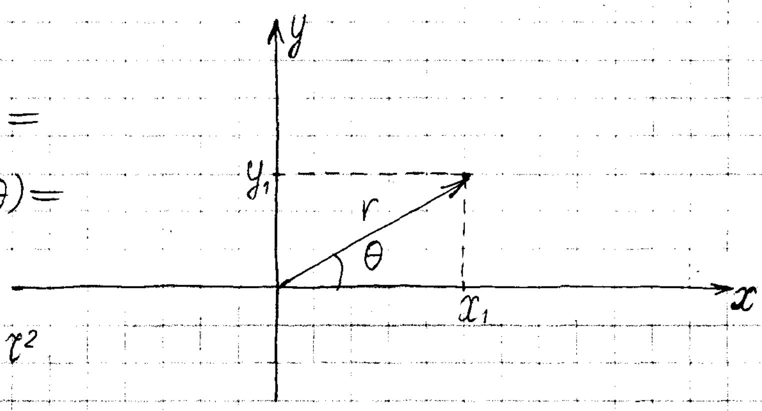
$z_1 = x_1 + iy_1 =$

$= r\cos\theta + ir\sin\theta =$

$= r(\cos\theta + i\sin\theta) =$

$= re^{i\theta};$

$zz^* = re^{i\theta} re^{-i\theta} = r^2$




$\theta$ — „фаза"

$$\boxed{\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \qquad \cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}}$$

HOME

$\boxed{3}$ Показать, что если $m$ и $n$ целые, то:

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos mx \cos nx \, dx = \int_{-\pi}^{\pi} \sin mx \sin nx \, dx \ominus; \int_{-\pi}^{\pi} \sin mx \cos nx \, dx = 0;$$

$\ominus \ \pi \cdot \delta_{mn}$ (т.е. выполнено условие ортогональности).

## Ряды Фурье

$$\forall x:\ \underline{-\pi \leq x \leq \pi},\ \forall f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx);$$

$a_n, b_n$ — компоненты разложения вектора в декартовом пространстве:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx\, dx;$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx\, dx.$$

Действительно,

$$a_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) \cdot \cos kx = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos kx\, dx$$

$$-l \leq x \leq l:\ f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{\pi n x}{l} + b_n \sin \frac{\pi n x}{l}\right);$$

$$a_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^{l} f(x) \cos \frac{\pi k x}{l} dx$$

$$b_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^{l} f(x) \sin \frac{\pi k x}{l} dx.$$

## Преобразование Фурье

Ряд Фурье в комплексной форме:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{-\frac{i n \pi x}{l}},\ A_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{l} f(x) e^{\frac{-i \pi n x}{l}} dx$$

при $l \to \infty$ получим:

$$\boxed{\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{ikx} dk \\ g(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \end{aligned}}$$

— интегралы Фурье.

## Операторы и собственные функции

$\hat{O}$ — оператор — символ математического действия, переводящего одну ф-цию в другую.

$\hat{O}f = g$

$\hat{O}\vec{b} = \vec{c}$

$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial x}$ — дифференцирования, ... и т.д.

$\hat{O}f = xf(x) - x,$

$\hat{O}f = \sqrt{f(x)}$

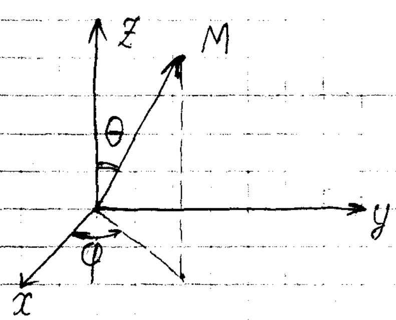
$\hat{O}F(x;y;z) = F(x;y;-z)$ — оператор отражения в плоскости $O_{xy}$

$\hat{O}F(x;y;z) = F(-x;-y;-z)$ — оператор инверсии

$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — в $\mathbb{R}^3$

В сферических координатах:

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$




$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$\Delta f = 0$, $f$?

Алгебра операторов: действия над операторами (без ф-ций):

1) $\hat{\alpha}\hat{\beta}\hat{\gamma}f(x) = \hat{\alpha}\hat{\beta}(g(x)) = \hat{\alpha}\,h(x) = \ell(x)$ — умножение

2) $\hat{\alpha}^3 = \hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{\alpha}$ — возведение в степень

3) $\hat{\alpha}\hat{\gamma} = \hat{\gamma}\hat{\alpha}$ — коммутирующие операторы:

Пример. $\hat{\alpha} = „\sqrt{\ }"$, $\hat{\beta} = „\times 4"$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta} f = \hat{\alpha}(4f) = \sqrt{4f} = 2\sqrt{f}$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha} f = \hat{\beta}(\sqrt{f}) = 4\sqrt{f},$$

$\hat{\alpha}\hat{\beta} \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}$ – не коммутируют

4) $\cancel{\hat{\alpha}\hat{\beta} f =}$ $(\hat{\alpha}\hat{\beta} f)\cdot(\hat{\gamma} g)$ – расстановка скобок

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta}\underbrace{f\cdot\hat{\gamma} g}) = \hat{\alpha}\hat{\beta}\,(f\cdot(\hat{\gamma} g))$$

5) $(\hat{\alpha} \pm \hat{\beta}) f = \hat{\alpha} f \pm \hat{\beta} f$ – сложение и вычитание

6) Коммутатор: $\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$

Пример. $\hat{\alpha} = \sqrt{\ }$

$\hat{\beta} = 4\cdot$

Коммутатор: $\sqrt{\ }(4f) - 4\sqrt{f} = 2\sqrt{f} - 4\sqrt{f} = -2\sqrt{f}$

Антикоммутатор: $\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}$.

7) Линейный оператор:

$\hat{\alpha}$ – линейный $\Leftrightarrow$ $\hat{\alpha}(f+g) = \hat{\alpha} f + \hat{\alpha} g$.

Линейный оператор всегда коммутирует с умножением на число $n$:

$$\hat{\alpha} n f = n \hat{\alpha} f$$

$\hat{\alpha} = \hat{\mathcal{D}}$ – линейный

$\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ – коммутируют $\Rightarrow$ $\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = 0$.

HOME

$\boxed{4}$ Найти коммутатор

$$\begin{cases} \hat{\alpha} = x\cdot \\ \hat{\beta} = \dfrac{d}{dx} \end{cases} \qquad \begin{cases} \hat{\alpha} = \left(\dfrac{\partial}{\partial x} + x\right) \\ \hat{\beta} = \left(\dfrac{\partial}{\partial x} - x\right) \end{cases}$$

HOME

$\boxed{5}$ $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ — линейные;

$\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = 1$ ?

$\hat{\alpha}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{\alpha} = ?$

## Собственные функции и собственные значения операторов.

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ , собств. значения — энергетические уровни.

$\hat{\alpha} f = \lambda f \rightarrow$ $f$ — собств. ф-ция

$\lambda$ — собств. значение

$\hat{\mathcal{D}} f = \lambda f$ : $f(x) = e^{\lambda x}$;

$\frac{d^2}{dx^2}(\sin nx) = -n^2(\sin nx)$

$\hat{\sigma}_{xy}(x^n) = 1 \cdot x^n$ (ср.: таблица характеров).

$\hat{\sigma}_{xy}(z^n) = (-1)^n z^n$

Собственное значение наз. <u>вырожденным</u>, если ему соответствует несколько линейно независимых ф-ций.

<u>Степень вырождения</u> — число таких ф-ций.

<u>Спектр оператора</u> — набор собственных значений оператора.

<u>Эрмитов оператор</u> (самосопряженный):

$\hat{\partial}$ : $\int_p^q \psi^* \hat{\partial} \varphi d\tau = \int_p^q (\hat{\partial}\psi)^* \varphi d\tau$ $(\hat{\partial} = \hat{\partial}^+)$

$\Updownarrow$

$\langle a | \hat{\partial}^+ | b \rangle = \langle b | \hat{\partial} | a \rangle^*$

Пример. $\left.\begin{array}{l}\hat{\alpha}=x\cdot;\\ \hat{\beta}=i\frac{\partial}{\partial x}\end{array}\right\}$ — самосопряженные на $(-\infty;+\infty)$.

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\left(i\frac{\partial}{\partial x}\varphi\right)dx = i\psi^*\varphi\Big|_{-\infty}^{+\infty} - i\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^{*}dx =$$

$$= 0+\int_{-\infty}^{\infty}\varphi\left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\left(i\frac{\partial}{\partial x}\right)^*\psi^* dx =$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\left(i\frac{\partial}{\partial x}\psi\right)^* dx.$$

Утв. Сумма эрмитовых операторов есть эрмитов оператор.

Утв. $\hat{\alpha},\hat{\beta}$ : $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ — эрмитов $\Leftarrow$ $\hat{\alpha}\hat{\beta}-\hat{\beta}\hat{\alpha}=0$.

$$\hat{\ni}|\alpha\rangle=\omega_\alpha|\alpha\rangle$$

$$\langle\alpha|\hat{\ni}|\alpha\rangle=\omega_\alpha\langle\alpha|\alpha\rangle=\omega_\alpha$$

$$\langle\alpha|\hat{\ni}^{\dagger}|\alpha\rangle=(\langle\alpha|\hat{\ni}|\alpha\rangle)^*=\omega_\alpha^*\langle\alpha|\alpha\rangle=\omega_\alpha^*=\omega_\alpha$$

Вывод: собственные значения эрмитова оператора всегда действительны.

Докажем, что собств. ф-ции и собств. вектора эрмитова оператора ортогональны.

$$\hat{O}|a\rangle=|b\rangle$$

$$\langle a|\hat{O}=\langle b|$$

$$\hat{\ni}|\beta\rangle=\omega_\beta|\beta\rangle$$

$$\langle\beta|\hat{\ni}^{\dagger}=\langle\beta|\omega_\beta^*=\langle\beta|\omega_\beta \quad (\hat{\ni}^{\dagger}=\hat{\ni})$$

$$\left.\begin{array}{l}\langle\beta|\hat{\ni}|\alpha\rangle=\omega_\alpha\langle\beta|\alpha\rangle\\ \langle\beta|\hat{\ni}^{\dagger}|\alpha\rangle=\omega_\beta\langle\beta|\alpha\rangle\end{array}\right|\Rightarrow(\omega_\alpha-\omega_\beta)\langle\beta|\alpha\rangle=0\Rightarrow\langle\beta|\alpha\rangle=0$$

$$\Downarrow$$

$\alpha,\beta$ — ортогональны.

## Ортогонализация Шмидта

1. $u_1 = \varphi_1$, $u_2 = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ ($\varphi_1, \varphi_2$ — неортогональны)

$$\begin{cases} 2.\ \langle u_2 | u_1 \rangle = \int u_2^* u_1 \, d\tau = 0 \text{ (потребуем)} \\ 3.\ \langle u_2 | u_2 \rangle = \int u_2^* u_2 \, d\tau = 1 \text{ (нормировка)} \end{cases} \text{— система урав.}$$

Полнота системы собственных ф-ций эрмитова оператора — доказанный факт.

<u>Теорема</u>. Коммутирующие операторы имеют общие собственные ф-ции.

Пусть $\hat{\alpha}\Psi = a\Psi$; $\hat{\beta}\Psi = b\Psi$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}\Psi = ab\Psi; \quad \hat{\alpha}\hat{\beta}\Psi = ba\Psi$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}\Psi - \hat{\alpha}\hat{\beta}\Psi = (ab - ba)\Psi = 0$$

$(\hat{\beta}\hat{\alpha} - \hat{\alpha}\hat{\beta}) = 0 \Rightarrow$ операторы коммутируют.

Свойство коммутативности не транзитивно:

$$\left.\begin{matrix} \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} \\ \hat{\alpha}\hat{\gamma} - \hat{\gamma}\hat{\alpha} \end{matrix}\right| \not\Rightarrow \hat{\beta}\hat{\gamma} - \hat{\gamma}\hat{\beta} = 0.$$

## Матричное представление операторов

$\mathcal{R}^3$: $\{\vec{e}_x; \vec{e}_y; \vec{e}_z\}$

$\hat{O}\vec{e}_i = \vec{a} = \sum_j^3 a_j \vec{e}_{ji} \equiv \sum_j^3 \vec{e}_j O_{ji}$, $\hat{O}$ — матрица преобразования ($3\times 3$)

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}; \quad \vec{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \qquad \hat{O}\vec{a} = \vec{b},$$

$$b_i = \sum_j^3 O_{ij} a_j$$

В гильбертовом пространстве (общий случай):

$$\hat{O}|i\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} |j\rangle O_{ji} = \sum_{j=1}^{\infty} |j\rangle (\hat{O})_{ji}$$

$$\langle k|\hat{O}|i\rangle = \sum_{j} \langle k|j\rangle \hat{O}_{ji} = \sum_{j} \delta_{kj} \hat{O}_{ji} = O_{ki}$$

Определение матричного элемента матричного представления оператора:

$$\boxed{\langle k|\hat{O}|i\rangle = O_{ki}}$$

## Преобразование матрицы оператора

$$\hat{O} \Rightarrow \underline{\underline{\hat{O}}} \quad |i\rangle$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\hat{\Omega}}} \quad |\alpha\rangle$$

Найдем взаимосвязь матриц $\underline{\underline{\hat{O}}}$ и $\underline{\underline{\hat{\Omega}}}$.

$$\hat{O}|i\rangle = \sum_{j}^{\infty} \underbrace{|j\rangle\overbrace{\langle j|\hat{O}|i\rangle}^{O_{ji}}}_{\hat{I}} = \sum_{j}^{\infty} |j\rangle (\underline{\underline{\hat{O}}})_{ji}$$

$$\hat{O}|\alpha\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{O}\beta\rangle \equiv \sum_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta|\hat{O}|\alpha\rangle = \cancel{\sum|\beta\rangle}(\cancel{\hat{O}}$$

$$= \sum_{\beta} |\beta\rangle (\underline{\underline{\hat{\Omega}}})_{\beta\alpha};$$

$$\Omega_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\hat{O}|\beta\rangle = \langle\alpha|\hat{I}\hat{O}\hat{I}|\beta\rangle = \sum_{i,j}^{\infty} \langle\alpha|i\rangle\langle i|\hat{O}|j\rangle\langle j|\beta\rangle =$$

$$= [\langle i|\alpha\rangle = U_{i\alpha}\ ;\ \langle\alpha|i\rangle = U^{+}_{\alpha i}] = \sum_{i,j}^{\infty} U^{+}_{\alpha i} \underline{\hat{O}}_{ij} U_{j\beta} = U^{+} \overset{?}{\cdot} \hat{O}_{\cancel{ij}} \cdot U;$$

$$\boxed{\begin{aligned} \underline{\underline{\hat{\Omega}}} &= \underline{\underline{U}}^{+} \underline{\underline{\hat{O}}}\, \underline{\underline{U}} \\ \underline{\underline{\hat{O}}} &= \underline{\underline{U}}\, \underline{\underline{\hat{\Omega}}}\, \underline{\underline{U}}^{+} \end{aligned}}$$ – преобразование подобия.

$\Downarrow$

$tr\,\underline{\underline{\hat{\Omega}}} = tr\,\underline{\underline{\hat{O}}}$ (след инвариантен отн. унитарного преобразования).

$\hat{Э}|\alpha> = \omega_\alpha |\alpha>$

$<\beta|\hat{Э} = <\beta| \cdot \omega_\beta$;

$<\beta|\hat{Э}|\alpha> = \omega_\alpha <\beta|\alpha> = \omega_\alpha \delta_{\alpha\beta}$

Потребуем: $\hat{U}^+\hat{O}\hat{U} = \underset{\begin{pmatrix}\omega_1 & & 0\\ & \ddots & \\ 0 & & \omega_n\end{pmatrix}}{\hat{\omega}} = \omega\hat{I} \Rightarrow \hat{O}$ имеет $n$ собств. значений.

Найдем собственные значения:

$\hat{O}\vec{c} = \omega_c\vec{c}$; $(\hat{O} - \omega_c\hat{I})\vec{c} = 0$;

$|\hat{O} - \omega\hat{I}| = 0 \Rightarrow \exists$ нетривиальное значение

$\boxed{|\hat{O} - \omega\hat{I}| = 0}$ — секулярное уравнение

HOME

$\boxed{6}$ $\hat{O} = \begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta\\ \sin\theta & -\cos\theta\end{pmatrix}$ — показать, что $O$ - ортогональная

? $\hat{O} = \begin{pmatrix}O_{11} & O_{12}\\ O_{12} & O_{22}\end{pmatrix}$ Найти $\theta_0$, при к-ром $\hat{O}$ становится диагональной; найти выражения собств. значений и собств. векторов $\omega_1, \omega_2, \ldots$

(правило: $\hat{\Omega} = \hat{U}^+\hat{O}\hat{U}$).

Правила коммутации для динамических матриц совпадают с правилами коммутации для операторов.

$\boxed{\hat{X}\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{X} = i\hbar\hat{I}}$ — матричная запись принципа неопределенности

# Дельта-функция Дирака

Рассмотрим набор ортонормальных на $[x_1, x_2]$ функций $\psi_i(x)$:

$$\int \psi_i(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij}$$

$a(x)$ — разложим по $\psi$-базису:

$$a(x) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(x)$$

$$\Downarrow$$

$$\int \psi_j^*(x)a(x)dx = \{\} = \sum_i a_i \int \psi_j^*(x)\psi_i(x)dx = \sum_i a_i\delta_{ij} = a_j$$

$$a_i = \int \psi_i^*(x')a(x')dx';$$

$$a(x) = \sum_i \underbrace{\int \psi_i^*(x')a(x')dx'}\psi_i(x) = \int dx'\left[\sum_i \psi_i(x)\psi_i^*(x')\right]a(x'),$$

где $\sum_i \psi_i(x)\psi_i^*(x') \equiv \delta(x-x')$;

$$\boxed{a(x) = \int a(x')\delta(x-x')dx'}$$ — выражение через $\delta$-ф-цию.

## Свойства функции Дирака

1. $\delta(x'-x) = \delta(x-x')$; при $x'=0$ $\delta(x) = \delta(-x)$
2. $\int_a^b f(x)\delta(x)dx = f(0)$ — основное св-во $(0 \in [a;b])$
3. $\int_a^b \delta(x)dx = 1$ — нормированность

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x=0 \\ 0, & x\neq 0 \end{cases}$$

4) разложение в интеграл Фурье:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}dk$$

5) аналитическое

$$\lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x} = \delta(x)$$

## Обозначения Дирака

$$\psi_i(x) \equiv |i\rangle; \qquad \psi_i^*(x) = \langle i|$$

$$a(x) \equiv |a\rangle \quad ; \quad a^*(x) = \langle a|$$

( Вектор или функция ?!)

$\vec{a} \Leftrightarrow a(x)$, и св-ва векторов переносятся на ф-ции.

$$\int a^*(x)\hat{O}b|x\rangle dx \equiv \langle a|\hat{O}|b\rangle$$

$\langle a|\hat{Э}|b\rangle \equiv \langle b|\hat{Э}|a\rangle^*$ — эрмитовость скалярного произведения.

Вывод: благодаря обозначениям Дирака, оперирование с векторами и с ф-циями производится формально одинаково.

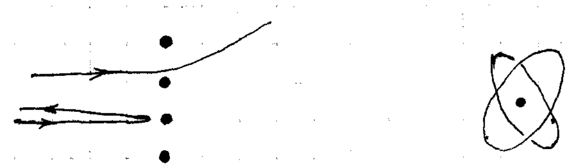
27.02.2004.
§3

## Становление квантовой механики

1860 – всемирный конгресс химиков (г. Карлсруэ).
„Атомы существуют".

1897 – модель атома Томсона (булка с изюмом).

Э. Резерфорд (1871–1937): НП 1908 – динамическая (планетарная) модель.



Модель противоречила электродинамике Максвелла (катастрофа атома).

Н. Бор: „ $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$ ", постулат Бора: $M_z = n\hbar$, т.е. момент импульса электрона квантован.

Следствия:

$$v_e^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m_e^2 r^2}, \quad r = \frac{n^2\hbar^2}{m_e e^2}, \quad E = -\frac{1}{2}\cdot\frac{e^4 m_e}{n^2\hbar^2}.$$

Электрон движется по стационарной орбите.

Процессы излучения:

$$\Delta E_{m\to n} \sim \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}, \quad \nu_H = R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

постоянная Ридберга $R_H$: $R_H = \dfrac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \simeq 3{,}3\cdot 10^{15}$ сек$^{-1}$ ($\simeq 13{,}6$ эВ).

HOME

[7] Найти скорость электрона на первой боровской орбите.

1924 г. — гипотеза электронов-волн Луи де Бройля:

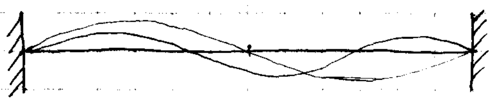
$E = mc^2 = p\cdot c$ (по Эйнштейну)

$E = h\nu$ (по Планку)

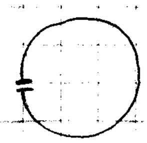
$\Rightarrow pc = \frac{hc}{\lambda}$,

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

Применим волновую теорию:



$n\lambda = L$



$n\frac{h}{p} = 2\pi r$,

$n\hbar = pr = M_z$

Откуда получаем постулат Бора: $M_z = n\hbar$

Удалось наблюдать дифракцию электронов (на кристаллах), что подтвердило гипотезу де Бройля.

Дж. Томсон (1856–1940), НП 1906. Оценка массы электрона: $m_e = 9{,}1\cdot 10^{-28}$ г.

Н. Бор (1885–1962), НП 1922. Концепция дополнительности: „частицы" и „волны". Природа электрона дуальна.

HOME

[8] Найти длину волны электрона на первой боровской орбите. (Å).

$\boxed{9}$ Найти $I_{p_2}(He)$, $I_{p_3}(Li)$, используя формулу Бора (водородоподобные атомы).

В. Гейзенберг (1901–1976), НП (совм.: Дирак, Шредингер) 1933.
Принцип неопределенности:

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \frac{\hbar}{2}}$$

В микромире нет понятия траектории. Формула исходит от дифракционной теории.

## Основы квантовой механики

$q_i \leftrightarrow \hat{q}_i$
$p_i \leftrightarrow \hat{p}_i$ динамическая переменная $\Leftrightarrow$ оператор

П. Дирак (1902–1984), НП 1933:

— динамическим переменным ставятся в соответствие операторы — такие же функции координат и импульсов
— правила коммутации:

$$\left.\begin{aligned} \hat{q}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{q}_i &= 0 \\ \hat{p}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{p}_i &= 0 \\ \hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (i \neq j)$$

$$\hat{q}_i \hat{p}_i - \hat{p}_i \hat{q}_i = i\hbar \qquad \text{(„принцип неопределенности")}$$

(Постулаты квантовой механики).

Представления Гейзенберга: $\hat{p}, \hat{q} \ldots$ — матрицы

Представления Шредингера: заменяют операторы любыми выражениями, лишь бы не нарушались правила коммутации:

$$\hat{q}_i = q_i,$$

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$$

Решение уравнения Шредингера (на собственные значения: $\hat{a}\,\Psi = a\,\Psi$) дает описание состояния системы (посредством $\Psi$ — волновой ф-ции):

$$\Psi^* = \Psi^*(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, t)$$

Вероятность реализации состояния в ячейке $dV$:

$$dW = |\Psi|^2\, dV,$$

$$\frac{dW}{dV} = |\Psi|^2. \quad \text{(плотность вероятности)}$$

Смысл $\Psi$: $|\Psi|^2 \sim$ вероятности.

Формулировка вероятностной трактовки:

Макс Борн (1882–1970), НП 1954.

Для одного электрона: $|\Psi(x_0, y_0, z_0, t_0|$ — вероятность нахождения электрона в точке $M_0(t_0)$.

Характеристики $\Psi$-функций:

1. $\Psi$ не наблюдаема
2. $\Psi \in \mathbb{C}$ — $\Psi$ содержит $\sqrt{-1}$
3. Если в системе имеется конечное число частиц, то:

$$W = J = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2\, d\tau = Const \ominus 1 \quad \text{(нормировка)};$$