Квантовая химия

Лекция № 1.

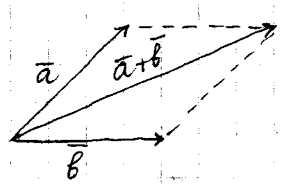
Квантовая химия – приложение квантовой механики к квантово-химическим системам.

Аспекты линейной векторной алгебры.

Скаляр – число (масса, объем, время и т.п.)

Вектор – характеризуется числом и направлением (сила и т.д.

Сложение векторов:

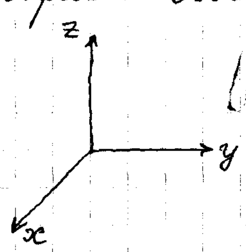


$-\bar{a}: \quad \bar{a}+(-\bar{a})=\bar{0}$

$|\bar{e}|=1$ (единичный вектор)

$\bar{a}=a\,\bar{e}_a$

Правая система координат:



$\bar{a}=a_x\bar{e}_x+a_y\bar{e}_y+a_z\bar{e}_z$

$\bar{a}+\bar{b}=(a_x+b_x)\bar{e}_x+(a_y+b_y)\bar{e}_y+(a_z+b_z)\bar{e}_z$

Скалярное произведение:

$\bar{a}\cdot\bar{b}=|\bar{a}||\bar{b}|\cos\theta$

$\bar{e}_x\bar{e}_x=\bar{e}_y\bar{e}_y=\bar{e}_z\bar{e}_z=1$

$\bar{e}_x\bar{e}_y=\ldots=0$

$\bar{a}\cdot\bar{b}=a_xb_x+a_yb_y+a_zb_z$

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

<u>Задача № 1</u>: Молекула CX_4. Используя определение скалярного произведения найти угол между связями.

Векторное произведение:

$\bar{a}\times\bar{b}=|\bar{a}||\bar{b}|\cdot\bar{e}\sin\theta$

векторы $\bar{a}$, b и $\bar{c}$ образуют правую систему.

$$\bar{e}_x \times \bar{e}_x = \bar{e}_y \times \bar{e}_y = \bar{e}_z \times e_z = \bar{0}$$

$$\bar{e}_x \times \bar{e}_y = \bar{e}_z \qquad \bar{e}_y \times \bar{e}_x = -\bar{e}_z$$

$$\bar{e}_y \times \bar{e}_z = \bar{e}_x \qquad \bar{e}_z \times \bar{e}_y = -\bar{e}_x$$

$$\bar{e}_z \times \bar{e}_x = \bar{e}_y \qquad \bar{e}_x \times \bar{e}_z = -\bar{e}_y$$

$\bar{a} \times \bar{b} = -\bar{b} \times \bar{a}$, т.е. векторное произведение некоммутативно

$$\bar{a} \times \bar{b} = \begin{vmatrix} \bar{e}_x & \bar{e}_y & \bar{e}_z \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} = (a_y b_z - b_y a_z)\bar{e}_x + (a_z b_x - a_x b_z)\bar{e}_y + (a_x b_y - b_x a_y)\bar{e}_z$$

Угловой момент электрона:

$$\vec{M}_e = m_e \bar{r}_e \times \bar{v}_e = \bar{r}_e \times \bar{p}_e$$

Линейное векторное пространство

Опр) Множество векторов образует ЛВП, если любая их линейная комбинация принадлежит этому множеству.

$|a\rangle$ - "кет"-вектор // <bracket>

$\langle a|$ - "бра"-вектор

Компоненты в бра-векторе комплексно сопряжены с компонентами в кет-векторе.

$\langle a|b\rangle$ - скалярное произведение.

Правила: (св-ва ЛВП):

1) $|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle$

2) $(|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle = |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle)$

3) $(\alpha + \beta)|a\rangle = \alpha \cdot |a\rangle + \beta \cdot |a\rangle$

4) $\alpha(\beta|a\rangle) = (\alpha\beta)|a\rangle$

5) $\alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle$

6) $|a\rangle + |-a\rangle = \bar{0}$

7) $|u\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ (разложение по компонентам)

Если даны несколько векторов из ЛВП и ни один из них нельзя выразить в виде линейной комбинации других, то они называются линейно независимыми

$\alpha_1 |a_1\rangle + \alpha_2 |a_2\rangle + \ldots + \alpha_n |a_n\rangle = 0$

Разложение имеет смысл только в полном ЛВП

ЛВП содержит n лин. независимых векторов, тогда ЛВП размерности n.

Эти вектора составляют базис.

Ортогональная система векторов называется полной, если не $\exists$ вектора, ортогонального всем векторам системы и не входящего в неё.

Если $n = \infty$, то такое ЛВП называется бесконечномерным. Для любого вектора в нём $|u\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n |n\rangle$

Унитарное и гильбертово пространства.

C-пространство унитарно, если:

1) $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$ (скалярное произведение эрмитово)

2) $\langle a|b+c\rangle = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle$ (закон дистрибутивности)

3) $\langle a|\alpha b\rangle = \alpha\langle a|b\rangle$ (закон ассоциативности)

4) $\langle a|a\rangle \geq 0$ (норма или квадрат вектора ≥ 0)

$\langle a|a\rangle = \langle a|a\rangle^*$

$|\bar{a}|^2 = (|\bar{a}|^2)^* \geq 0$

a – вещественное число.

Гильбертово пространство – бесконечномерное полное унитарное пр-во с конечной нормой для всех векторов.

Т.о. в гильбертовом пр-ве $|a\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} \alpha_i |e_i\rangle$

$\langle a|a\rangle = \sum_{i=1}^{+\infty} \alpha_i \alpha_i^*$ – этот ряд сходится по определению гильбертова пространства.

Все вышесказанное справедливо и для непрерывного пространства.

Обозначение матрицы: $\hat{A}$

A_{ij} $\quad i = 1, 2, \ldots, N$; $j = 1, 2, \ldots, M$

Матрица $N \times M$

Умножение матриц:

$$\hat{C} = \hat{A}\cdot\hat{B} \Rightarrow C_{ij} = \sum_{k=1}^{M} A_{ik} B_{ki}$$

Т.о. число столбцов $\hat{A}$ должно быть равно числу строк $\hat{B}$.

$$\hat{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{pmatrix}$$ - одностолбцовая матрица

Равенство, сложение и вычитание определены только при одинаковой форме матриц:

$\hat{A} = \hat{B} \qquad A_{ij} = B_{ij}$

$\hat{A} + \hat{B} = \hat{C} : \quad C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$

Сопряженная матрица:

$$\underset{N\times M}{\hat{A}} \to \underset{M\times N}{\hat{A}^{+}} \qquad A^{+}_{ij} = A^{*}_{ji}$$

Если $\hat{A}$ - реальная матрица, то ее сопряженная матрица совпадает с транспонированной:

$A^{+} = \tilde{A}$

$\hat{b}^{+} = (b_1^*, b_2^*, \dots, b_m^*)$

Т.о. кет- и бра-векторы это матрицы-столбцы и матрицы строки.

Определения и св-ва для квадратных матриц.

1) Если КМ диагональна, то $A_{ij} = A_{ii}\delta_{ij}$
2) След матрицы: $tr\hat{A} = \sum_{i=1}^{n} A_{ii}$
3) Единичная матрица: $\hat{I}\cdot\hat{A} = \hat{A}\cdot\hat{I}$, $I_{ij} = \delta_{ij}$
4) Обратная матрица: $\hat{A}^{-1}\cdot\hat{A} = \hat{A}\cdot\hat{A}^{-1} = \hat{I}$
5) Унитарная матрица: $\hat{U} : \hat{U}^{+} = \hat{U}^{-1}$
6) Эрмитовая матрица: $\hat{Э}^{+} = \hat{Э}$

Реальная эрмитова матрица называется симметричной.

<u>Задача №2</u>: Матрица $\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$. Найти $\hat{A}^{-1}$.

7) Сингулярная матрица: $\hat{A}$, если $|\hat{A}| = 0$

8) Скаляр λ эквивалентен диагональной матрице:

$\lambda_{ij} = \lambda \delta_{ij}$

$\lambda \cdot \hat{A} = \lambda \cdot (\hat{I} \cdot \hat{A}) = (\hat{\lambda}_d)(\hat{A})$

$\hat{B} = \lambda \hat{A} \quad B_{ij} = \lambda \cdot A_{ij}$

Квадратные матрицы:

$\square \cdot \square = \square$

$\square \cdot I = I$

$\mapsto \cdot \square = \mapsto$

$\mapsto \cdot I$ = число

$I \cdot \mapsto = \square$

$\square \cdot \mapsto \neq$ не определяется

$I \cdot \square \neq$ не определяется

Каждой КВ можно поставить в соответствие число - определитель (детерминант):

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

Порядок определитель - ~~это~~ число строк (столбцов).

Миноры - определители $(n-1)$ порядка.

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

Задача №3(?) 1) При перестановке двух строк или столбцов определитель меняет знак. Проверить

2) Если все элементы одного столбца 0, то $\det = 0$.

3) Если две строки или столбца одинаковы, то $\det = 0$

4) При умножении всех элементов одной строки или столбца на const, det умножается на нее.

5) Зн-ние det не изменится, если все элементы одной строки или столбца умножить на const и прибавить получ. к другой стр./столбцу.

6) $(\hat{A})_{ij} = A_{ii} \delta_{ij}$, тогда $\det \hat{A} = \prod_i A_{ii} = A_{11} \cdot A_{22} \cdot \ldots \cdot A_{nn}$

Доказательства свойств.

1) $|\hat{A}| = |\hat{A}^{+}|^{*}$

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

3) $|\hat{A}^{-1}| = |\hat{A}|^{-1}$

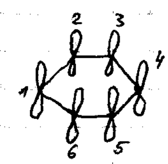
4) $\hat{A}^{-1}\ \nexists$ если $\det \hat{A} = 0$

5) $\hat{A}\cdot\vec{c} = 0$. Какова $\hat{A}$, чтобы $\vec{c} \neq \vec{0}$

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

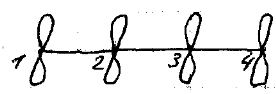
7) $\hat{U}^{+}\hat{O}\hat{U} = \hat{\Omega}$ $\quad \hat{U}^{+}\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^{+} = \hat{I}$

тогда $|\hat{O}| = |\hat{\Omega}|$

Имеется система: 

$$C_n \equiv \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x_k = -2\cos\frac{2\pi k}{n}$, $k = 1, 2, 3, \dots, n$.

Бутадиен: 

$$D_n \equiv \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x_k = 2\cos\frac{\pi k}{n+1}$, $k = 1, 2, 3, \dots, n$

Линейное преобразование базиса.

Пусть заданы два полных ортонормированных базиса $|i\rangle$ и $|\alpha\rangle$

$|a\rangle = \sum_{i=1}^{n} |i\rangle a_i \qquad |a\rangle = \sum_{\alpha=1}^{n} |\alpha\rangle a_\alpha$

$\langle a| = \sum_{i=1}^{n} a_i^{*} \langle i| \qquad \langle a| = \sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha^{*} \langle \alpha|$

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i^{*}\langle i|j\rangle b_j = \sum_{i=1}^{n} a_i^{*} b_i$$

$\boxed{\sum_i |i\rangle\langle i| = \hat{I}} \qquad \boxed{\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{I}}$

условие полноты базиса

$$|\alpha\rangle = \hat{I}\cdot|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle U_{i\alpha}$$

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

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

$$= \sum_\alpha |\alpha\rangle (\hat{U}^+)_{\alpha i}$$

$$U_{i\alpha}^* = (\hat{U}^+)_{\alpha i} = \langle\alpha|i\rangle$$

$$\delta_{ij} = \underbrace{\langle i|j\rangle}_{\text{ортонорм. базис}} = \sum_\alpha \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle = \sum_\alpha (\hat{U})_{i\alpha}(\hat{U}^+)_{\alpha j} = (\hat{U}\cdot\hat{U}^+)_{ij}$$

Т.о. $\hat{I} = \hat{U}\cdot\hat{U}^+$, т.е. $\hat{U}$ действ. унитарная матрица.

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

Т.о. два ортонормальных базиса связаны между собой унитарной матрицей.

Следовательно, унитарное преобразование сохраняет ортонормальность.

Лекция №2. 20.02.2004г.

Ряды Тейлора и Лорана:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n (x-x_0)^n \qquad a_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{d^n f(x)}{dx^n}\right)_{x=x_0}$$

$$x_0 = 0;\quad -1 < x < 1:\quad \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \ldots$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \ldots \quad \text{для } \forall x$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \ldots \quad \forall x$$

$$x = i\theta$$

$$e^{i\theta} = 1 + i\theta - \frac{\theta^2}{2!} - i\frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^4}{4!} + i\frac{\theta^5}{5!}\ldots =$$

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

$$= \cos\theta + i\sin\theta$$

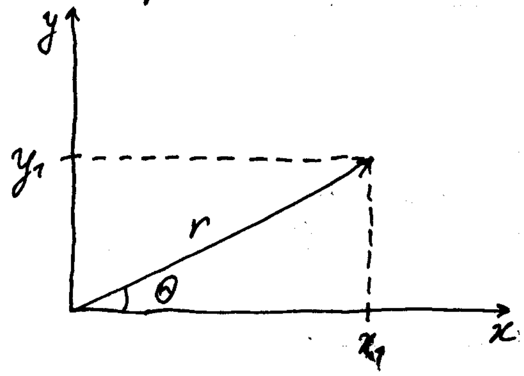
$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

Комплексное число: $z = x + iy$

Комплексно-сопряженное число: $z^* = x - iy$

Абсолютное значение: $|z| = |\sqrt{z \cdot z^*}| = |\sqrt{x^2+y^2}|$

Диаграмма



$z_1 = x_1 + iy_1$

$z_1 = r\cos\theta + ir\sin\theta =$

$= r(\cos\theta + i\sin\theta) = re^{i\theta}$

$z \cdot z^* = r^2 e^{-i\theta} e^{i\theta} = r^2 \Rightarrow$

$r = |z|$

θ часто называют фазой.

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

Задача №3: Показать, что если m и n — целые, то

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos mx \cos nx\, dx = \int_{-\pi}^{\pi} \sin mx \sin nx\, dx = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ \pi, & m = n \end{cases}$$

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

Ряды Фурье.

В интервале $-\pi < x < \pi$ почти всякую функцию можно представить в виде:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

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

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

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x)\, dx$$

$$b_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin kx\, dx$$

Интервал может быть $-\ell < x < \ell$

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}[a_n \cos\frac{n\pi x}{\ell} + b_n \sin\frac{\pi n x}{\ell}$$

Интеграл Фурье:

$$f(x)=\sum_{-\infty}^{+\infty} A_n e^{-inx\pi/\ell}$$

$$A_n=\frac{1}{2\ell}\int_{-\ell}^{\ell} f(x) e^{\frac{-in\pi x}{\ell}} dx$$

Тогда:

1) $f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{ikx} dk$ – интеграл Фурье

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

$f(x)$ и $g(k)$ – преобразование Фурье.

Операторы и собственные ф-ции.

Оператор – это символ, обозначающий математическое действие, переводящее функцию в функцию.

$\hat{O}$ $\hat{O}$(ф-ция) = новая ф-ция

Примеры: $\frac{d}{dx}$; $\int()dx$; $\sqrt{()}$; $()^2$

$x+$; $x\cdot$

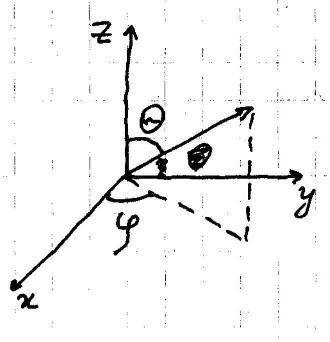
$\sigma_{(x,y)} f(x,y,z)=f(x,y,-z)$ (отраж. в пл-сти)

$\hat{i} f(x,y,z)=f(-x,-y,-z)$ (инверсия)

Оператор Лапласа:

$$\Delta \equiv \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\left.\begin{aligned} x&=r\sin\theta\cos\varphi\\ y&=r\sin\theta\sin\varphi\\ z&=r\cos\theta \end{aligned}\right\}\text{ сферические координаты}$$



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

! $\Delta f = 0$ – решение уравнения Лапласа в сферических координатах. (посмотреть)

Алгебра операторов.

1) Умножение: $\hat{\alpha}\hat{\beta}\hat{\gamma} f(x)$ а) $\hat{\gamma} f(x) = f'(x)$ (нов. ф-ция)

б) $\hat{\beta} f'(x) = f''(x)$

в) $\hat{\alpha} f''(x) = f'''(x)$

Действие операторов справа налево.

2) Степень: $\hat{\alpha}^3 = \hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{\alpha}$

3) Коммутирующими называются два оператора, порядок действия которых не имеет значения.

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

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

т.о. $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ – некоммутирующие: $\hat{\alpha}\hat{\beta} \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}$

4) Расстановка скобок:

$(\hat{\alpha}\hat{\beta} f)(\hat{\gamma} g)$ вначале выполняется то, что в скобках.

$(\hat{\alpha}\hat{\beta} f \hat{\gamma} g) = \{\hat{\alpha}\hat{\beta}(f\cdot\hat{\gamma} g)\} \overset{?}{=} (\hat{\gamma} g \hat{\alpha}\hat{\beta} f)$

5) $(\hat{\alpha} \pm \hat{\beta}) f = \hat{\alpha} f \pm \hat{\beta} f$

$\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$ – коммутатор

$\hat{\alpha} = \sqrt{()}$; $\hat{\beta} = 4\cdot()$

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

$\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}$ – антикоммутатор

6) Линейные операторы:

$\hat{\alpha}(f+g) = \hat{\alpha} f + \hat{\alpha} g$, $\hat{\alpha}$ – лин. оператор

Линейный оператор коммутирует с умнож.

7) Если два оператора коммутируют, то действие их коммутатора – это умножение на нуль.

<u>Задача №4</u>: Вычислить коммутатор:

1) $x\cdot$ и $\frac{d}{dx}$ 2) $\frac{\partial}{\partial x} + x$ и $\frac{\partial}{\partial x} - x$.

Задача №5: $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ - линейные операторы.

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

Найти: $\hat{\alpha}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{\alpha}$

Собственные ф-ции и собственные значения.

Уравнение Шредингера: $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Если $\hat{\alpha} f = af$, то a - собственное значение; f - собственная ф-ция

Пример: $\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$, т.о. a - соб. зн-ние; e^{ax} - соб. ф-ция

$\frac{d^2}{dx^2} \sin nx = -n^2 \sin nx$; $-n^2$ - соб. зн-ние; $\sin nx$ - соб. ф-ция.

$\hat{\sigma}_{(x,y)} x^n = x^n$; 1 - соб. зн-ние, x^n - соб. ф-ция

$\hat{\sigma}_{(x,y)} y^n = y^n$; — " —.

$\hat{\sigma}_{(x,y)} z^n = (-1)^n z^n$; ± 1 - соб. зн-ния; z^n - соб. ф-ция.

Собственное зн-ние называется вырожденным, если ему соответствует несколько лин. нез. ф-ций.

Количество ф-ций - кратность вырождения

Совокупность собств. зн-ний - спектр оператора.

Эрмитов оператор (самосопряженный):

$$\int_p^q \psi^* \hat{Э} \varphi d\tau = \int_p^q (\hat{Э}\psi)^* \varphi d\tau \text{, т.е.}$$

$\hat{Э}^+ = \hat{Э}$ или

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

ψ и φ могут совпадать, но в общем случае - разные.

Рассмотрим $x\cdot$ и $i\frac{d}{dx}$

~~Эрмит~~ Операторы x эрмитовы от $-\infty$ до $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* (i\frac{d}{dx}) \varphi dx = i\psi^*\varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi (i\frac{d}{dx})^* \psi^* dx =$$

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

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

Т.о. оператор $i \frac{d}{dx}$ также эрмитов.

! Доказать: 1) Сумма эрмитовых операторов – эрмитов оператор

2) Произведение операторов (эрмитовых) – эрмитов, если они коммутируют.

Собственные зн-ния эрмитовых операторов всегда действительные.

$$\hat{Э} |\alpha\rangle = w_\alpha |\alpha\rangle$$

$$\langle\alpha| \hat{Э} |\alpha\rangle = w_\alpha \langle\alpha|\alpha\rangle = w_\alpha$$

$$\langle\alpha| \hat{Э} |\alpha\rangle = \langle\alpha| \hat{Э}^+ |\alpha\rangle^* = (\langle\alpha| \hat{Э} |\alpha\rangle)^* = w_\alpha^* \langle\alpha|\alpha\rangle^* = w_\alpha^*$$

Т.о. $w_\alpha = w_\alpha^* \Rightarrow w_\alpha$ – действительное.

Собственные ф-ции (вектора) эрмитового оператора попарно ортогональны.

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

$$\langle\alpha| \hat{O}^+ = \langle b|$$

$$\hat{Э} |\beta\rangle = w_\beta |\beta\rangle$$

$$\langle\beta| \hat{Э}^+ = \langle\beta| w_\beta^* = \langle\beta| w_\beta$$

$$\hat{Э}^+ = \hat{Э} \Rightarrow \langle\beta| \hat{Э} |\alpha\rangle = w_\alpha \langle\beta|\alpha\rangle$$

$$\langle\beta| \hat{Э}^+ |\alpha\rangle = w_\beta \langle\beta|\alpha\rangle$$

$$0 = (w_\alpha - w_\beta) \langle\beta|\alpha\rangle$$

Если $w_\alpha \neq w_\beta$, то $\langle\beta|\alpha\rangle = 0$, т.е. β и α ортогональны

1) Ортогонолизация по Шмидту.

$$u_1 = \varphi_1$$

$$u_2 = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

$$\left.\begin{aligned} \langle u_2|u_1\rangle &= \int u_2^* u_1 \, d\tau = 0 \\ \langle u_2|u_1\rangle &= \int u_2^* u_2 \, d\tau = 1 \end{aligned}\right\} \text{требования}$$

Т.о., не ограничивая общности, можно считать, что система ортогональна.

Система собственных функций эрмитова оператора - полная, а значит ее можно объявить базисом и разложить любую функцию.

Коммутирующие операторы имеют общие собственные функции:

$\hat{\alpha}\psi = a\psi$

$\hat{\beta}\psi = b\psi$

$\hat{\beta}\hat{\alpha}\psi = ab\psi \quad \hat{\alpha}\hat{\beta}\psi = ba\psi$

$\Downarrow$

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

$(\hat{\beta}\hat{\alpha} - \hat{\alpha}\hat{\beta})\psi = 0$; $\psi \neq 0$, т.о. $\hat{\beta}\hat{\alpha} - \hat{\alpha}\hat{\beta} = 0$, а значит, $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ коммутируют.

Св-во коммутативности не транзитивно:

если $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$, $\hat{\alpha}$ и $\hat{\gamma}$ коммутируют, это не значит, что $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$ коммутируют.

Матричное представление оператора.

Базис: $\vec{e}_1; \vec{e}_2; \vec{e}_3$

Оператор: $\hat{O}$

$$\hat{O}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{3} e_j O_{ji}$$

$$\underline{\underline{\hat{O}}}_{(ij)} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{pmatrix}$$ – матричное представление оператора $\hat{O}$ в базисе $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$

В гильбертовом пространстве:

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

$$\langle k|\hat{O}|i\rangle = \sum_{j=1}^{+\infty} \langle k|j\rangle (\underline{\underline{\hat{O}}})_{jk} = \sum_{j=1}^{+\infty} \delta_{kj} (\underline{\underline{\hat{O}}})_{ji} = (\underline{\underline{\hat{O}}})_{ki}$$

$\boxed{\langle k|\hat{O}|i\rangle = (\underline{\underline{\hat{O}}})_{ki}}$ – так определяются элементы матричного представления.

Матричное представление ~~(свойс)~~ операторов двух разных ортонормальных базисов.

Оператор $\hat{O}$ – матричное представл. в базисе 1 $\underline{\underline{\hat{O}}}$ $|i\rangle$

в базисе 2 $\underline{\underline{\hat{\Omega}}}$ $|\alpha\rangle$

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

$$\hat{O}|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{\infty}|\beta\rangle\langle\beta|\hat{O}|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{\infty}|\beta\rangle(\underline{\underline{\hat{\Omega}}})_{\beta\alpha}$$

$$\Omega_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\hat{O}|\beta\rangle = \langle\alpha|\hat{I}\hat{O}\hat{I}|\beta\rangle = \sum_i\sum_j\langle\alpha|i\rangle\langle i|\hat{O}|j\rangle\langle j|\beta\rangle =$$

$$= \sum_i\sum_j(\hat{U}^+)_{\alpha i}(\underline{\underline{\hat{O}}})_{ij}(\hat{U})_{j\beta}$$

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

$$\langle\alpha|i\rangle = (\hat{U})^+_{\alpha i}$$

Т.о.

$$\boxed{\underline{\underline{\hat{\Omega}}} = \underline{\underline{\hat{U}}}^+\underline{\underline{\hat{O}}}\,\underline{\underline{\hat{U}}}}$$

$$\boxed{\underline{\underline{\hat{O}}} = \underline{\underline{\hat{U}}}\,\underline{\underline{\hat{\Omega}}}\,\underline{\underline{\hat{U}}}^+}$$

преобразование подобия.

! Доказать $tr\,\underline{\underline{\hat{\Omega}}} = tr\,\underline{\underline{\hat{O}}}$

$$\hat{Э}|\alpha\rangle = w_\alpha|\alpha\rangle$$

$$\langle\beta|\hat{Э}|\alpha\rangle = w_\alpha\langle\beta|\alpha\rangle = w_\alpha\delta_{\alpha\beta}$$

$$\hat{U}^+\hat{O}\hat{U} = \hat{w} = \begin{pmatrix} w_1 & & 0 \\ & w_2 & \\ 0 & & \ddots w_N \end{pmatrix}$$

Нахождение собственных значений и векторов:

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

$(\hat{O} - w\hat{I})\vec{c} = 0$ (секулярное уравнение)

$\det(\hat{O} - w\hat{I}) = 0$, тогда секулярное уравнение имеет нетривиальное решение.

Собственные значения эрмитовой матрицы идентичны значениям оператора.

<u>Задача №6</u>: 1) $\hat{U} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix}$ показать, что она ортогональна

2) $\hat{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{12} & O_{22} \end{pmatrix}$ Найти θ_0 при кот. $\hat{O}$ диаг.
Найти собств. зн. и вект. матрицы $\hat{O}$.

$(\hat{X})(\hat{P}) - (\hat{P})(\hat{X}) = i\hbar \hat{H}$ – матричный вид принципа Гейзенберга.

Функция Дирака.

Бесконечный набор ф-ций $\{\psi_i(x)\}$, ортонормальный $-\infty<x<+\infty$

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij}$$

$$a(x) = \sum_i a_i \psi_i(x)$$

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

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

$$a(x) = \sum_i \int \psi_i^*(x')a(x')dx'\,\psi_i(x) = \int dx' \underbrace{\left[\sum_i \psi_i(x)\psi_i^*(x')\right]}_{\delta\text{-ф-ция Дирака}} a(x')$$

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

$$a(x) = \int a(x')\delta(x-x')dx'$$

Св-ва δ-ф-ции:

1) $\delta(x-x') = \delta(x'-x)$ $\quad x'=0 \quad \delta(-x) = \delta(x)$ – сим.

2) $\int_a^b f(x)\delta(x)dx = f(0)$

0 попадает в инт-л

3) $\int_a^b \delta(x)dx = 1$ – нормиров, т.о. $\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x=0 \\ 0, & x\neq 0 \end{cases}$

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

$$\lim_{\alpha\to+\infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} = \delta(x)$$

Обозначения Дирака:

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

$a(x) \equiv |a\rangle \qquad a^*(x) \equiv \langle a|$

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

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

27.02.2004г.

Лекция № 3

Статическая модель (Томпсон)

Динамическая модель (Резерфорд)

Модель Н. Бора.

$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$ (этот вектор направлен по оси z)

$M_z = n\hbar$, где n - целые числа 1, 2, ...,

т.е. M_z - не любая, а квантована.

Скорость $\bar{e}$ также квантована:

$$v_e^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m_e^2 r^2}$$

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$E = -\frac{1}{2}\cdot\frac{e^4 m_e}{n^2\hbar^2}$$

$$\Delta E_{m-n} \sim \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Эксперимент (атом водорода):

$$\nu_H^{expt} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \approx 3{,}3\cdot 10^{15}\ сек^{-1}$$

$$\approx 13{,}6\ эВ$$

<u>Задача №7</u>: Найти v_e на 1 боровской орбите ($n=1$)

1924г - гипотеза де Бройля о волновой природе электронов.

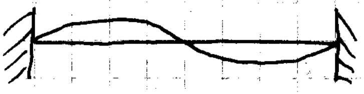
$E = mc^2 = pc$;

$E = h\nu$;

$pc = h\nu$;

$pc = hc/\lambda$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$ формула (или соотношение) де Бройля.



Если колеблется струна ℓ, то $n\lambda = \ell$, чтобы не излуч. энергию.

Если согнуть в окружность, то

$\ell = 2\pi r \Rightarrow n\lambda = 2\pi r;$

$$\frac{nh}{p} = 2\pi r;$$

$$n\hbar = pr = M;$$

$$M_z = n\hbar$$

По Томсону электрон - это частица, обладающая массой покоя. ($m_e \approx 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г)

Концепция дополнительности Н. Бора:

есть два подхода, равноправных, которые смешивать нельзя.

Поведение электрона в ЭЛТ описывается как частица, в атоме - как волна.

<u>Задача №8</u>: Найти λ_e на первой боровской орбите.

<u>Задача №9</u>: Найти в эВ 2-й потенц. ионизации He и 3-й потенц. ионизации Li.

Принцип неопределенности Вернера Гейзенберга.

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

Это не следствие неточных измерений, а свойство микромира.

В квантовой механике величинам ставят в соответствие операторы.

$$q_i \longleftrightarrow \hat{q}_i$$

$$p_i \longleftrightarrow \hat{p}_i$$

Все определяется правилами коммутации.

Вывести правила коммутации априори невозможно, они экспериментальны.

Постулаты Дирака:

1) Если в клас. мех. дин. пер. есть ф-ция от коорд и имп., то в квантовой мех. ей соотв. опер. такие от коорд. и имп.

Например: $T = \frac{p^2}{2m}$; $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

2) $\hat{q}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{q}_i = 0$

$\hat{p}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{p}_i = 0$

$\hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i = 0 \quad (i \neq j)$

$\boxed{\hat{q}_i \hat{p}_i - \hat{p}_i \hat{q}_i = i\hbar}$ аналог принципа неопределенности.

Представление Гейзенберга — представление квантовой механики в матричном виде.

Представление Шредингера — замена операторов на любые мат. выражения при соблюдении правил коммутации:

$\hat{q}_i \equiv q_i$

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

Это квантовая механика Шредингера.

Решается уравнение на собств. значения и функции:

$\hat{\alpha} \psi = a \psi$

Волновая функция состояния.

Пси-функция (в общем случае может быть компл.):

$\psi^*(x_1, y_1, z_1; \ldots; x_n, y_n, z_n; t)$

Тогда вероятность электр. конф. в объеме dV:

$dW = |\psi|^2 dV$

$\frac{dW}{dV} = |\psi|^2$ — плотность вероятности.

Вероятностная трактовка Макса Борна*

$|\psi(x_0, y_0, z_0, t_0)|^2$ – мера вероятности того, что в t_0 1 $\bar{e}$ находится в точке (x_0, y_0, z_0).

Проще оперировать с ψ^*, а не с квадратом модуля.

Характеристики ψ-ф-ции.

1) ψ не наблюдаема, наблюдаем $|\psi|^2$

2) Может содержать i. Это связано с законами квантовой механики.

3) Если число частиц в систему конечно, то

$$V \equiv J = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = const \Rightarrow \psi = 0|_\infty$$

Если $const = 1$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$ – нормировка, а ψ наз. нормированой.

4) ψ – хорошая, т.е. непрерывна и имеет непрерывную 1-ую произв.

5) ψ – собств. ф-ция операторов, соотв. физическим величинам, с определенными значениями.

Если ψ - несобств., ищут усредн. значение переменной:

$$a_{cp} = \frac{\int \psi^* \hat{\alpha} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$\int \psi^* \psi d\tau = 1$, если ψ нормирована

Среднее значение импульса:

$$p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$$

$$(p_i)_{cp} = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial q_i} \psi d\tau \Rightarrow \psi \text{ должна быть непрер.}$$

Среднее зн-ние кин. энергии:

$$(T_i)_{cp} = \frac{p_i^2}{2m_i} \text{ (в клас.)} \Rightarrow \hat{T}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} = \frac{-\hbar^2 \partial^2}{2m_i \partial q_i^2}$$

$$(T)_{cp} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \psi \right) d\tau \Rightarrow \text{произв. } \psi \text{ должна быть непрерывна.}$$

Т.о. в квантовой механике каждой динамич. перем. ставится в соотв. лин. эрм. оператор.

Операторы:

$\hat{x} = x\cdot \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$\hat{y} = y\cdot \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$

$\hat{z} = z\cdot \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

$\vec{r} = \vec{e}_x \cdot x + \vec{e}_y \cdot y + \vec{e}_z \cdot z$

$\hat{r} = \vec{e}_x \hat{x} + \vec{e}_y \hat{y} + \vec{e}_z \hat{z} = \vec{r}$, т.е опер. расст.-само расст.

$\vec{p} = \vec{e}_x p_x + \vec{e}_y p_y + \vec{e}_z p_z$

$\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad \{= -i\hbar (\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z})\}$

Угловой момент:

$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$

$\hat{M} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$

Кинет. энергия:

$T = \frac{p^2}{2m}$; $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = -\hbar^2 \nabla^2$;

$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot \{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta ; \Delta \equiv \nabla^2\}$

Потенц. энергия:

$V = V(r, t)$

$\hat{V} = V(r, t)$ (т.к. $\hat{r} \equiv r, \hat{t} \equiv t$)

Система называется консервативной, если V – ф-ция от координат, но не времени.

Энергия:

$H = T + V$

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, $\hat{H}$ (гамильтониан) – эрмитов.

Основное уравнение нерелятивистской квантовой мех.:

$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi$ – уравнение Шредингера

Этому ур-нию удовл. многие ф-ции, из них оставляют те, что удовл. граничным условиям.

Принципу причинности в квантовой механике удовлетворяет ψ-функция.

Принцип суперпозиции – линейная комбинация решений есть решение.