

ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Физические величины - количественные характеристики, результат измерения которых однозначен для некоторого состояния квантовой системы

ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ

Если система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , то она может также находиться в состоянии $\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2$

Операторы физических величин должны быть линейными

$$\mathbf{A}(a\Phi_1 + b\Phi_2) = a(\mathbf{A}\Phi_1) + b(\mathbf{A}\Phi_2)$$

Операторы физических величин

Эрмитовы операторы

$$\int \Phi_i^* \mathbf{A} \Phi_k d\tau = \int (\mathbf{A} \Phi_i)^* \Phi_k d\tau$$

Действительность собственных значений

$$\mathbf{A} \Phi_i = a_i \Phi_i$$

$$\int \Phi_i^* \mathbf{A} \Phi_i d\tau = \int (\mathbf{A} \Phi_i)^* \Phi_i d\tau \rightarrow a_i = a_i^*$$

Каждой физической величине в квантовой механике отвечает эрмитов оператор

Свойства эрмитовых операторов

Ортогональность собственных функций

$$\mathbf{A} \Phi_i = a_i \Phi_i$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \int \Phi_i^* \mathbf{A} \Phi_k d\tau = a_k \int \Phi_i^* \Phi_k d\tau \\ \int (\mathbf{A} \Phi_i)^* \Phi_k d\tau = a_i \int \Phi_i^* \Phi_k d\tau \end{array} \right. \rightarrow \int \Phi_i^* \Phi_k d\tau = \delta_{i,k}$$

Среднее значение физической величины \mathbf{A}

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Phi_i, \quad \bar{a} = \sum_{i=1}^N c_i^* c_i a_i = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi d\tau$$

Оператор импульса

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$p_x x f = -i\hbar \frac{\partial(xf)}{\partial x} = -i\hbar \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

Коммутатор операторов

$$[p_x, x] f = -i\hbar \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial x} \right) = -i\hbar f \rightarrow [x, p_x] = i\hbar$$

$$[p_x, p_y] f = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right] f = 0, \rightarrow [p_x, p_y] = 0$$

$$AB\Psi = A(B\Psi) \rightarrow AB \neq BA; \quad [A, B] = AB - BA$$

Одновременное измерение двух величин

$$A\Psi = a\Psi \rightarrow BA\Psi = aB\Psi, [A, B] = 0 \rightarrow A(B\Psi) = a(B\Psi)$$

$$A(B\Psi) = a(B\Psi) \rightarrow B\Psi = \lambda\Psi$$

Для коммутирующих операторов можно выбрать общую систему собственных функций

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* x \Psi d\tau, \quad \langle p_x \rangle = \int \Psi^* p_x \Psi d\tau$$

$$\delta x = x - \langle x \rangle, \quad \delta p_x = p_x - \langle p_x \rangle$$

$$(\Delta x)^2 = \int \Psi^* (\delta x)^2 \Psi d\tau, \quad (\Delta p_x)^2 = \int \Psi^* (\delta p_x)^2 \Psi d\tau$$

$$\Delta x = \sqrt{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)}, \quad \Delta p_x = \sqrt{(\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2)}$$

Принцип неопределенности Гейзенберга

$$[x, p_x] = [\delta x, \delta p_x] = i\hbar$$

$$I = \int \Psi^* |\alpha \delta x + i \delta p_x|^2 \Psi d\tau \geq 0, \quad \alpha > 0$$

$$I = \langle (\alpha \delta x - i \delta p_x)(\alpha \delta x + i \delta p_x) \rangle = \alpha^2 (\Delta x)^2 - \alpha \hbar + (\Delta p_x)^2 \geq 0$$

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

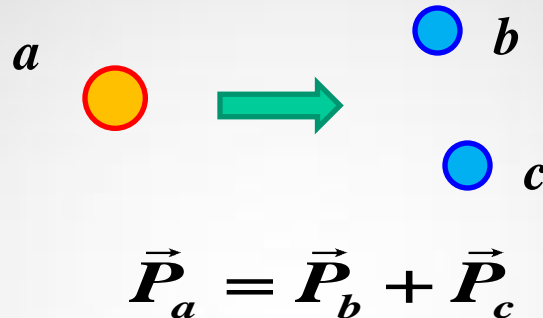
Нулевая энергия квантового гармонического осциллятора

$$E_0 = \min \left[\frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{m\omega^2 (\Delta x)^2}{2} \right], \quad \Delta x \Delta p_x = \frac{1}{2} \hbar, \quad \min(\Delta x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

ЭПР парадокс и квантовая сцепленность

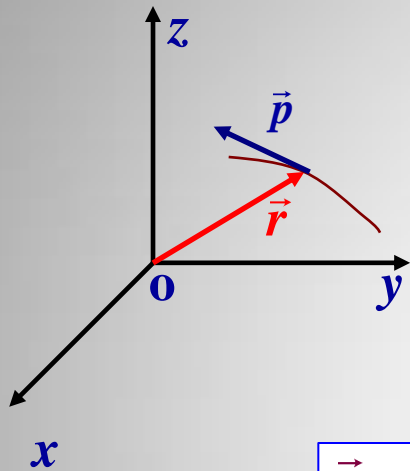
Эйнштейн, Подольский и Розен (1935 г.)



В эксперименте **ЭПР** после измерения импульса у первой частицы, вторая частица также переходит в состояние с определённым импульсом. У неё можно измерить координату, однако сразу после такого измерения импульс частицы изменится, поэтому говорить, что произошло одновременное измерение координаты и импульса смысла не имеет. Эксперимент ЭПР проводится однократно, поэтому он не может противоречить соотношению неопределённостей.

Квантовая сцепленность (*entanglement*) — квантовомеханическое явление, при котором состояние двух или большего числа объектов должно описываться во взаимосвязи друг с другом, даже если отдельные объекты разнесены в пространстве. Из-за сцепленности квантовая механика становится нелокальной теорией. Квантовая сцепленность является основой таких технологий, как квантовый компьютер.

Момент импульса (классическая механика)



$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\vec{L} = \vec{i} (yp_z - zp_y) + \vec{j} (zp_x - xp_z) + \vec{k} (xp_y - yp_x)$$

Компоненты вектора момента импульса

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x$$

$$L^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$$

Угловой момент (квантовая механика)

Декартовы координаты

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Коммутаторы операторов компонент углового момента и координат

$$L_x y f = i\hbar \left(z f + y z \frac{\partial f}{\partial y} - y^2 \frac{\partial f}{\partial z} \right), \quad y L_x f = i\hbar \left(y z \frac{\partial f}{\partial y} - y^2 \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

$$L_x y f - y L_x f = [L_x y - y L_x] f = i\hbar z f$$

$$[L_x, y] = i\hbar z, \quad [L_x, x] = 0$$

Угловой момент (декартовы координаты)

$$L_x L_y f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

$$L_y L_x f = -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

$$L_x L_y f - L_y L_x f = [L_x, L_y] f = i\hbar L_z f \rightarrow [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y \rightarrow [L^2, L_z] = 0$$

Операторы L^2 и L_z имеют общую систему собственных функций

$$[L^2, L_z] \rightarrow \begin{cases} L^2 \Psi(\Lambda, M) = \Lambda \Psi(\Lambda, M) \\ L_z \Psi(\Lambda, M) = M \Psi(\Lambda, M) \end{cases}$$

Собственные значения оператора L^2

Лестничные операторы

$$L_+ = L_x + iL_y \quad L_- = L_x - iL_y$$

$$[L_z, L_+] = [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] = i\hbar L_y + \hbar L_x = \hbar L_+$$

$$L_z L_+ \Psi(\Lambda, M) = (L_+ L_z + \hbar L_+) \Psi(\Lambda, M) = (M + \hbar) L_+ \Psi(\Lambda, M)$$

$$L_+ \Psi(\Lambda, M) = \Psi(\Lambda, M + \hbar) \rightarrow L_+ \Psi(\Lambda, M_{\max}) = 0$$

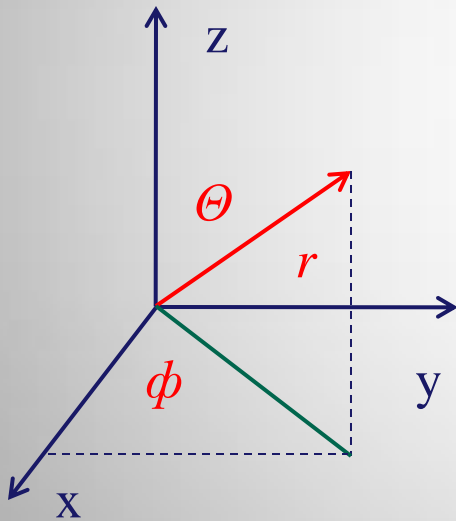
Любая проекция вектора не превышает его длины

$$L^2 \Psi(\Lambda, M_{\max}) = (L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z) \Psi(\Lambda, M_{\max})$$

$$L^2 \Psi(\Lambda, M_{\max}) = M_{\max} (M_{\max} + \hbar) \Psi(\Lambda, M_{\max})$$

Переход от декартовых координат к сферическим координатам

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$



$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x}{r^2} \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin^2(\phi)}{y} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{y}{r^2} \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos^2(\phi)}{x} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\theta)}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Оператор углового момента в сферических координатах

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos(\phi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin(\phi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Оператор L^2 в сферических координатах

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$\frac{1}{\hbar^2} L^2 \Psi = -\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi \right) - \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2}$$

Собственные значения операторов L_z и L^2

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi(\phi)}{\partial \phi} = M \Phi(\phi),$$

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \rightarrow M = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

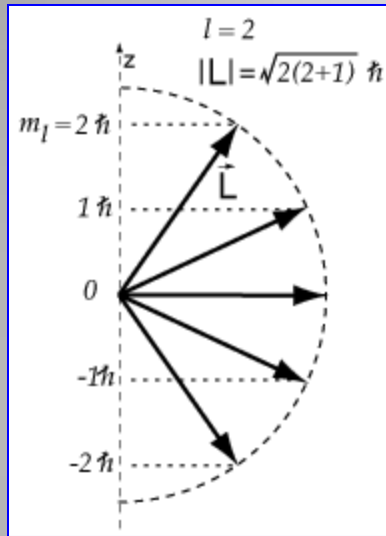
$$\Phi(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\phi)$$

$$L^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi, \quad l = m_{\max}$$

Принцип неопределенности Гейзенберга

$$[L_y, L_z] \neq 0, [L_z, L_x] \neq 0 \rightarrow \sqrt{\langle \Psi | L^2 | \Psi \rangle} \geq \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle$$

Основные формулы теории углового момента



$$M = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

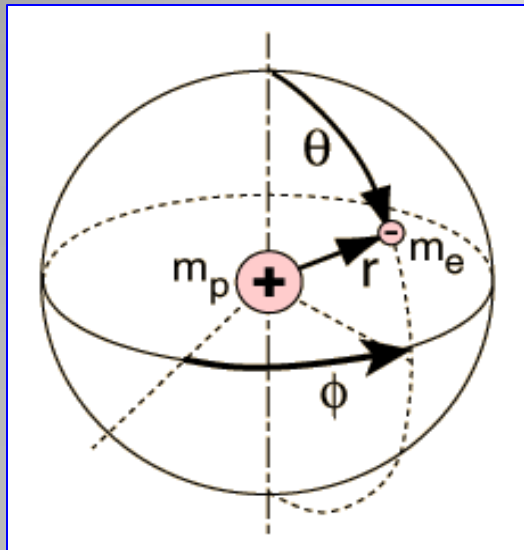
$$L^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi, \quad l = m_{\max}$$

z-проекция углового момента принимает $2l+1$ дискретных значений

Операторы L_z и L^2 в сферических координатах

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \frac{1}{\hbar^2} L^2 \Psi = -\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi \right) - \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2}$$

Уравнение Шредингера для атома водорода



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - \frac{e^2}{r} \Psi = E \Psi$$

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}, \quad \Psi = \Psi(x, y, z)$$

Сферические координаты

$$\Delta \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \Psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \Omega^2 \Psi, \quad \Psi = \Psi(r, \theta, \phi)$$

$$\Omega^2 \Psi = \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = -\frac{1}{\hbar^2} L^2 \Psi$$

$$[H, L^2] = 0 \rightarrow \frac{1}{\hbar^2} L^2 \Psi = l(l+1) \Psi$$

Уравнение для радиальной части волновой функции водородоподобного атома

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\Psi)}{\partial r^2} + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} \right] \Psi = \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi$$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi), \quad R(r) = \frac{f(r)}{r}$$

$$-\frac{d^2 f}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} \right] f = \frac{2mE}{\hbar^2} f$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} f = 0 \rightarrow f = \exp(\pm \omega r), \quad \omega^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$R(r)$ - регулярная функция

$$f(r) = F(r) \exp(-\omega r), \quad F_{n,l}(r) = r^p \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k$$

Решение радиального уравнения

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - 2\omega \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\alpha}{r} \right] F(r) = 0, \quad \alpha = \frac{2mZe^2}{\hbar^2}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k r^{k+p-2} [(k+p-1)(k+p) - l(l+1)] = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^{k+p-1} [2\omega(k+p) - \alpha]$$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\omega(k+p) - \alpha}{(k+p)(k+p+1) - l(l+1)}$$

1. $a_0 \neq 0 \rightarrow p(p-1) = l(l+1) \rightarrow p_1 = l+1, p_2 = -l, (\Psi \xrightarrow{r \rightarrow 0} \infty)$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\omega}{k} \rightarrow F(r) \rightarrow \exp(2\omega r) \rightarrow R(r) \rightarrow \frac{1}{r} \exp(\omega r) \rightarrow \infty$$

2. $a_{k+1} = 0 \rightarrow k+l+1 = n = \frac{\alpha}{2\omega}, l_{\max} = n-1, n = 1, 2, \dots$

Радиальные волновые функции

$$R_{n,l}(r) = \frac{F_{n,l}(r)}{r} \exp(-\omega r) = \exp\left(-\frac{Zr}{nr_0}\right) \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k r^{k+l}$$

$$\omega = \frac{\alpha}{2n}, \quad \alpha = \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \rightarrow E = -\frac{\hbar^2 \omega^2}{2m} = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad \alpha = \frac{2Z}{r_0}$$

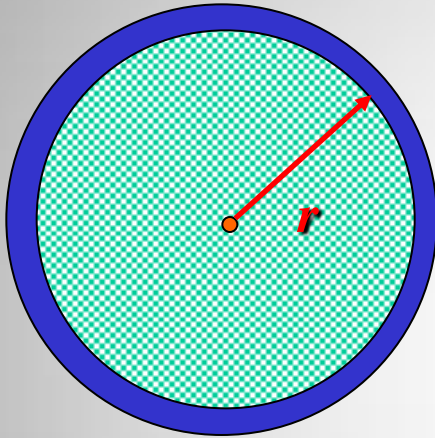
Примеры нормированных радиальных функций

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{r_0}\right), \quad R_{2,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2r_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2r_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2r_0}\right)$$

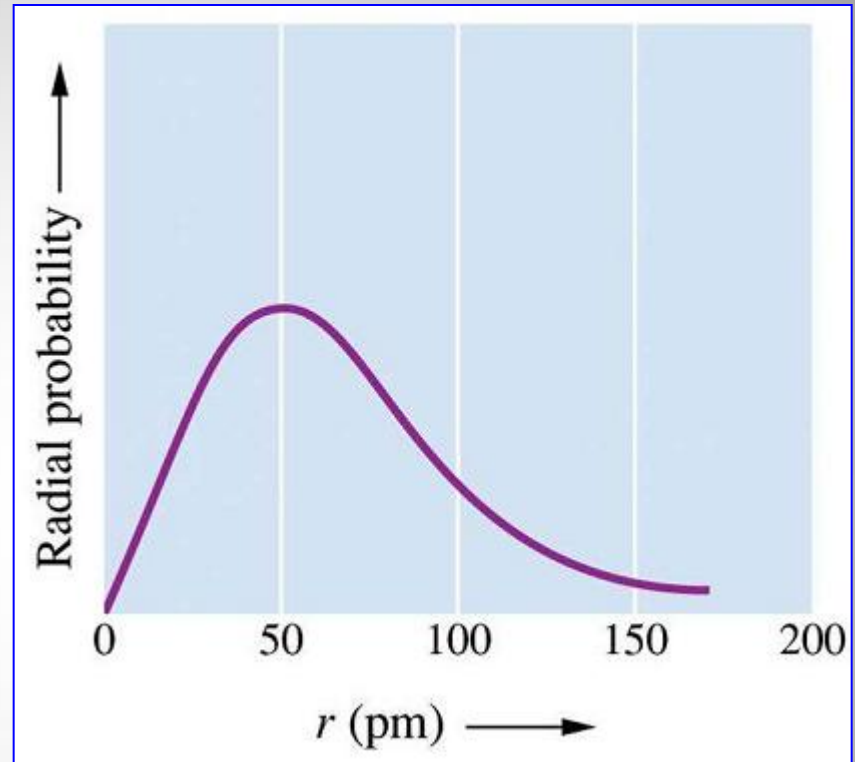
$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2r_0}\right),$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3r_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{r_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3r_0}\right)$$

Радиальная функция распределения



$$P(r) = 4\pi (rR(r))^2$$



$$\frac{dP}{dr} = 16\pi \left(\frac{Z}{r_o}\right)^3 \frac{d}{dr} \left[r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{r_o}\right) \right] = 0 \rightarrow r_{\max} = \frac{r_o}{Z}, \quad (n=1)$$

Энергетические уровни водородоподобного атома

$$E = -\frac{\hbar^2 \omega^2}{2m} = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

Энергия, как и в теории Бора, зависит только от квантового числа n , которое называется главным квантовым числом

Атомные орбитали:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l$$

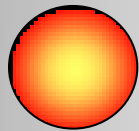
$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
s	p	d	f

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{r_0}\right), \quad \Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2r_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2r_0}\right)$$

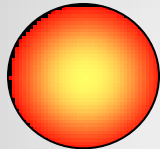
Орбитальное квантовое число определяет форму электронного облака

Форма 1s, 2s и 2p орбиталей

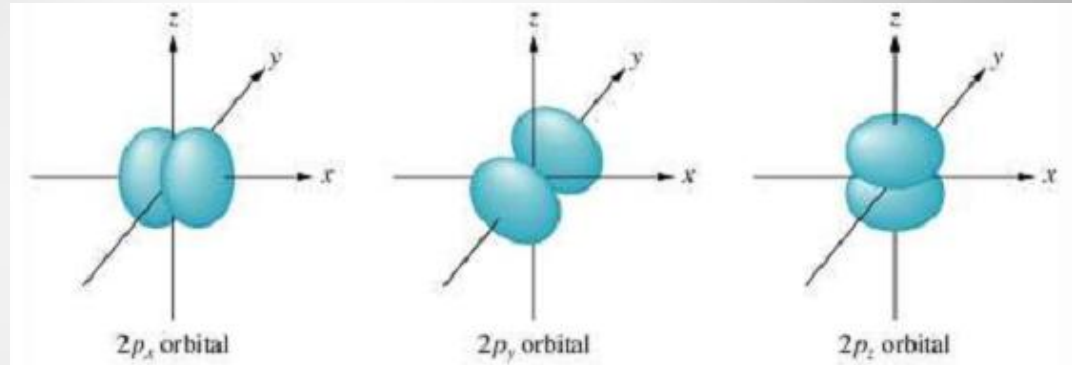
Поверхность постоянной вероятности, ограничивающая объем в котором электрон может быть найден с вероятностью 90 -99%



1s orbital



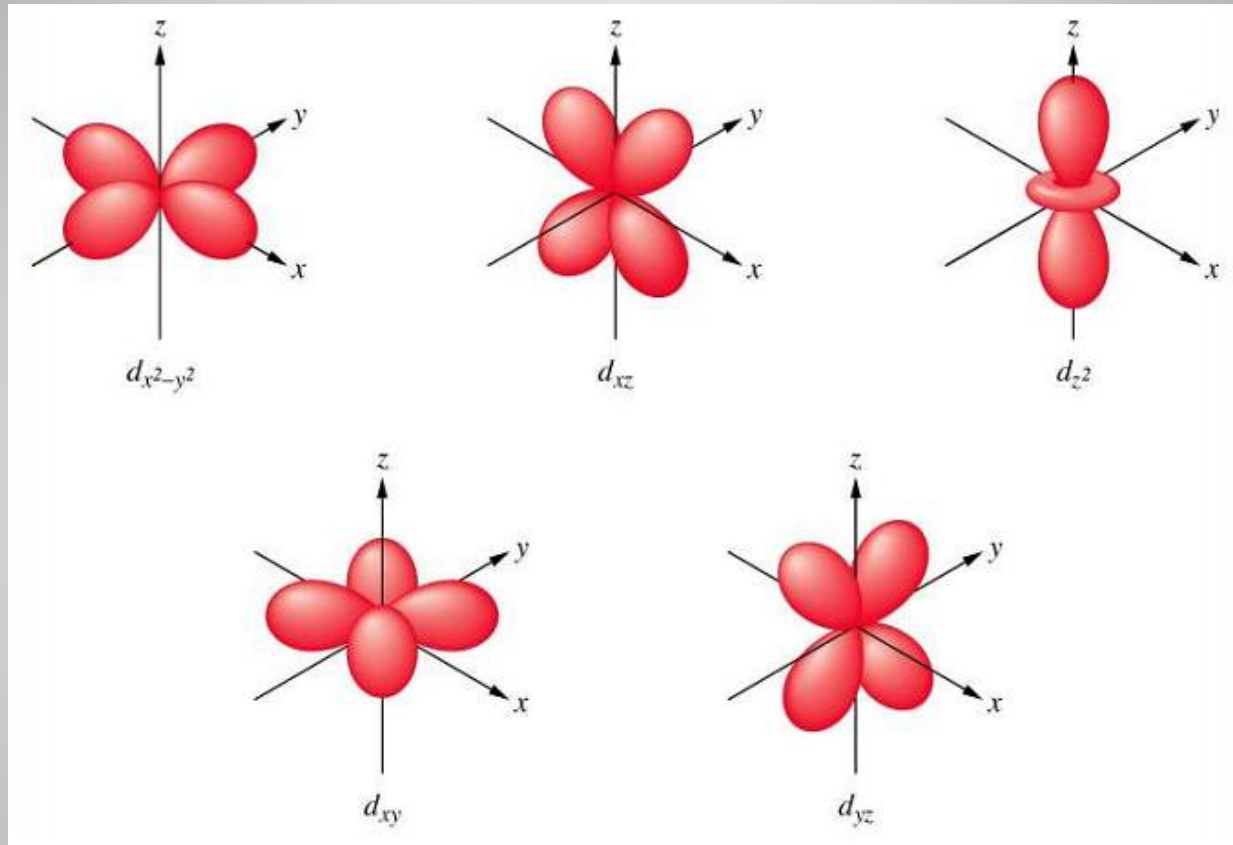
2s orbital



$$\Psi_{2p,0} = A(r) \cos(\theta), \quad \Psi_{2p,\pm 1} = A(r) \sin(\theta) \exp(\pm i\phi),$$

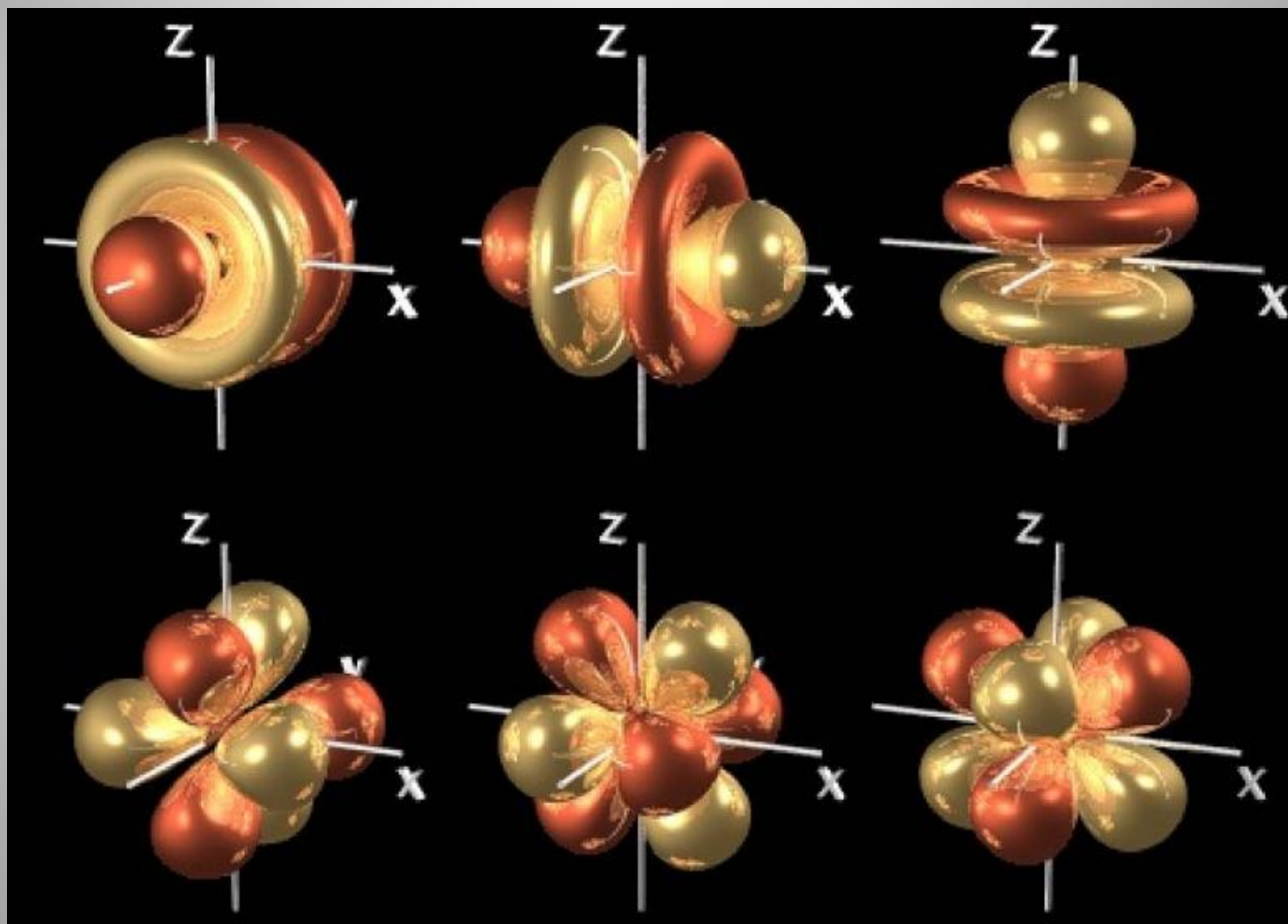
$$A(r) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2r_0} \right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2r_0} \right)$$

Форма 3d орбиталей



$$\Psi_{3d,xz} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{2r_0} \right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3r_0} \right) \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\phi)$$

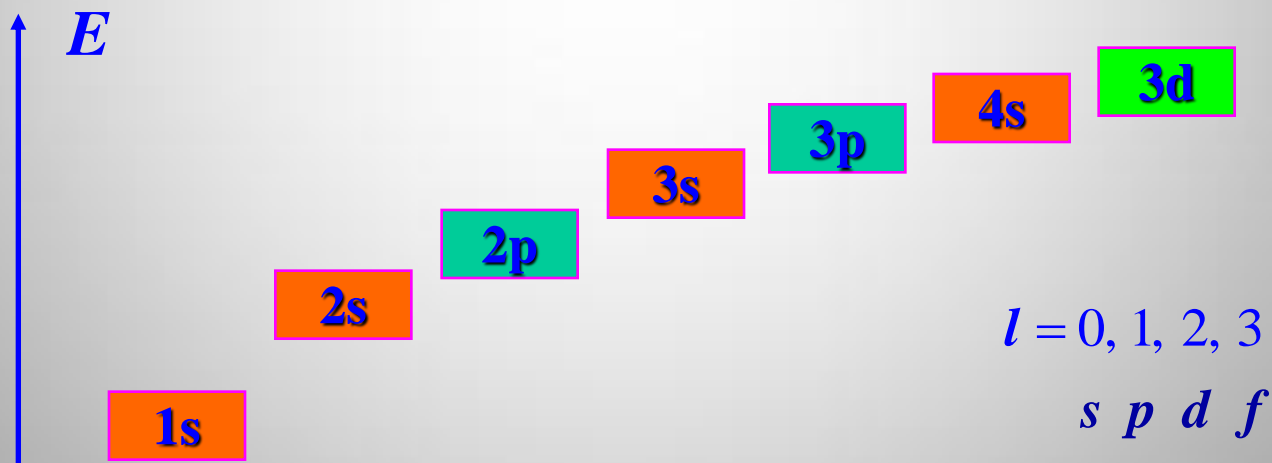
4f орбитали



Многоэлектронный атом

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \Delta_i - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=2}^Z \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E\Psi$$

Правило Клечковского: энергия орбитали растет с увеличением числа $k = n + l$. Из двух орбиталей с одинаковыми k меньшей энергией обладает орбиталь с меньшим значением n



Электронная конфигурация атома

$$\mathbf{L}^2 |\Psi(L, M_L)\rangle = \hbar^2 L(L+1) |\Psi(L, M_L)\rangle$$

$$\mathbf{L}^z |\Psi(L, M_L)\rangle = \hbar M_L |\Psi(L, M_L)\rangle$$

Распределение электронов в атоме по состояниям с различными n и l называется электронной конфигурацией, а электроны с одинаковыми значениями n и l называются эквивалентными.

$$L = 0, 1, 2, 3$$

S P D F

Атомные энергетические уровни называют спектральными термами атомов

Сдвиг Лэмба: $E_{2s} - E_{2p} \sim 4.372 \times 10^{-6} \text{ e.V.}$