

# Квантовая механика и квантовая химия

**Лекция № 3**

**Математический аппарат  
квантовой механики**

**Часть вторая**

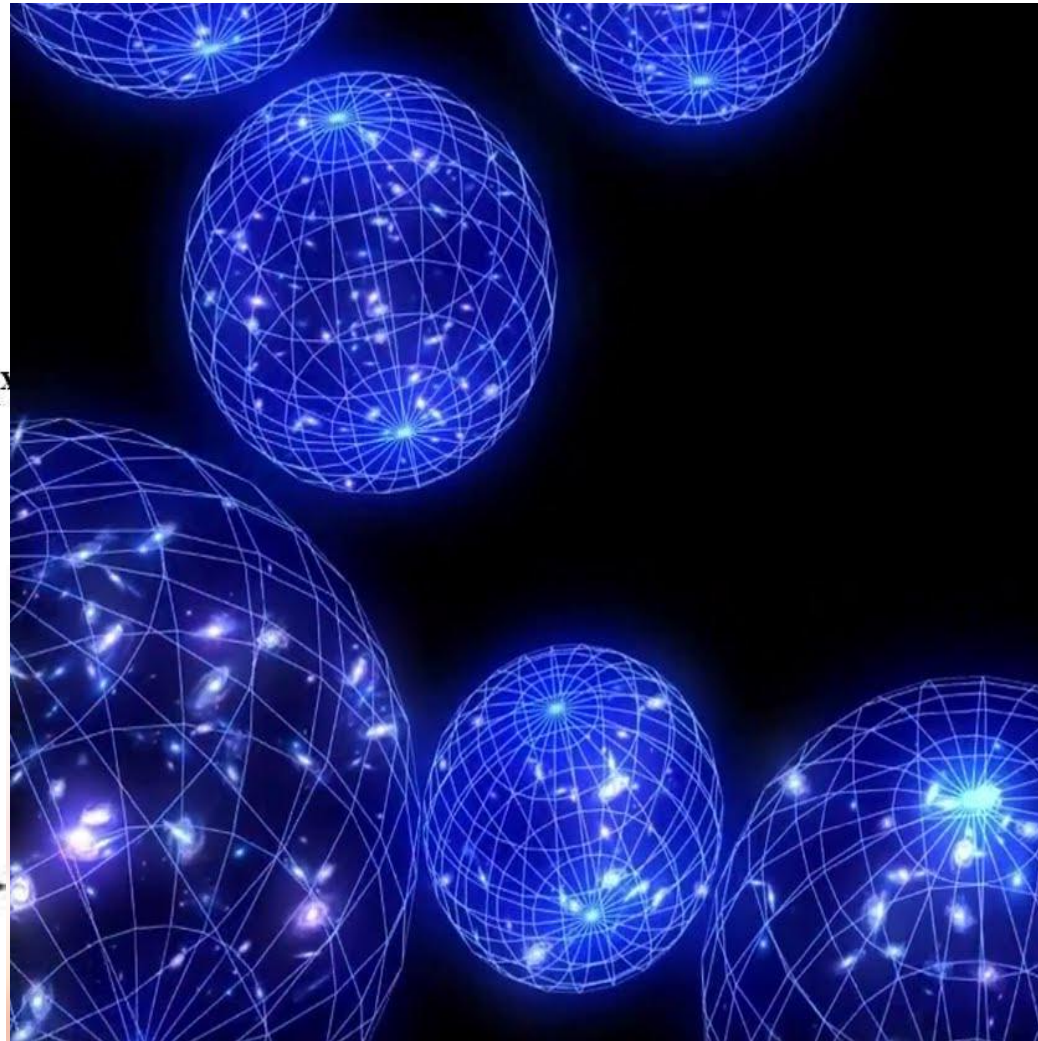
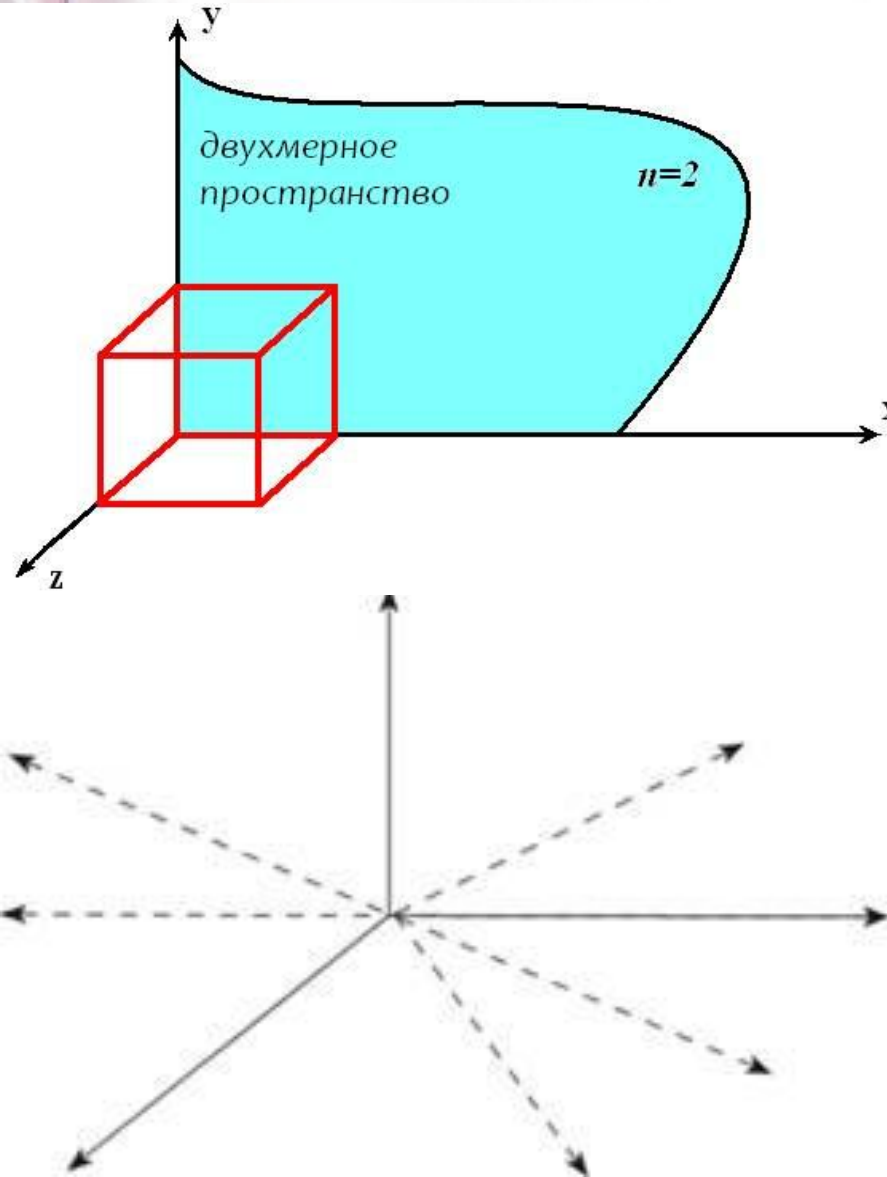
**3 курс ХТФ**

Основными характеристиками физической системы в квантовой физике являются наблюдаемые величины и состояния. Наблюдаемым (динамическим) величинам сопоставляются линейные самосопряжённые операторы в комплексном сепарабельном гильбертовом пространстве. Состояниям системы — классы нормированных элементов этого пространства

**Наблюдаемая величина** - наибольшая абсолютная величина измеряемого числового значения физической величины (энергия, импульс, координата, момент импульса, оператор спина)

**Квантовое состояние** — любое возможное состояние, в котором может находиться квантовая система. Описывается: — волновой функцией, *вектором состояния*, или полным набором квантовых чисел для определённой системы

**Комплексное сепарабельное гильбертово пространство** – обобщение евклидова пространства (размерность – 3), допускающее бесконечную размерность. Характеризуется определённой топологией (дополнительной структурой: точка и её окрестности), задается комплексными числами ( $x + i y$ , где  $x$  и  $y$  — вещественные числа,  $i$  — мнимая единица, т.е. величина, для которой выполняется равенство:  $i^2 = -1$ )



- **Представление наблюдаемых величин в виде операторов с накладываемыми на них ограничениями делается по двум причинам:**
  - 1. Собственные значения самосопряжённых операторов:**
    - соответствуют конкретным значениям физических величин;
    - являются вещественными числами, то есть тем, с чем на практике имеют дело экспериментаторы (показания приборов, результаты вычислений и т. д.).

**2. Согласно принципу суперпозиции одна и та же квантовая частица может находиться одновременно во множестве квантовых состояний. Эти состояния описываются множеством собственных значений соответствующего оператора. Это множество собственных значений может быть:**

- конечным (дискретный спектр значений);
- интервальным (непрерывный спектр значений);

Состояние квантовой системы описывается волновой функцией  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ , которая зависит от координат всех образующих систему частиц и времени. Чистое сост.

Волновая функция физического смысла не имеет, физический смысл несёт квадрат её модуля  $|\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)|^2$ . Он даёт плотность вероятности обнаружить систему в положении, описываемом координатами  $q_1 = q_{01}, q_2 = q_{02}, \dots, q_n = q_{0n}$  в момент времени  $t$ .

Волновая функция является комплексной функцией. Чтобы выявить какое-либо динамическое свойство системы на волновую функцию действуют соответствующим оператором.

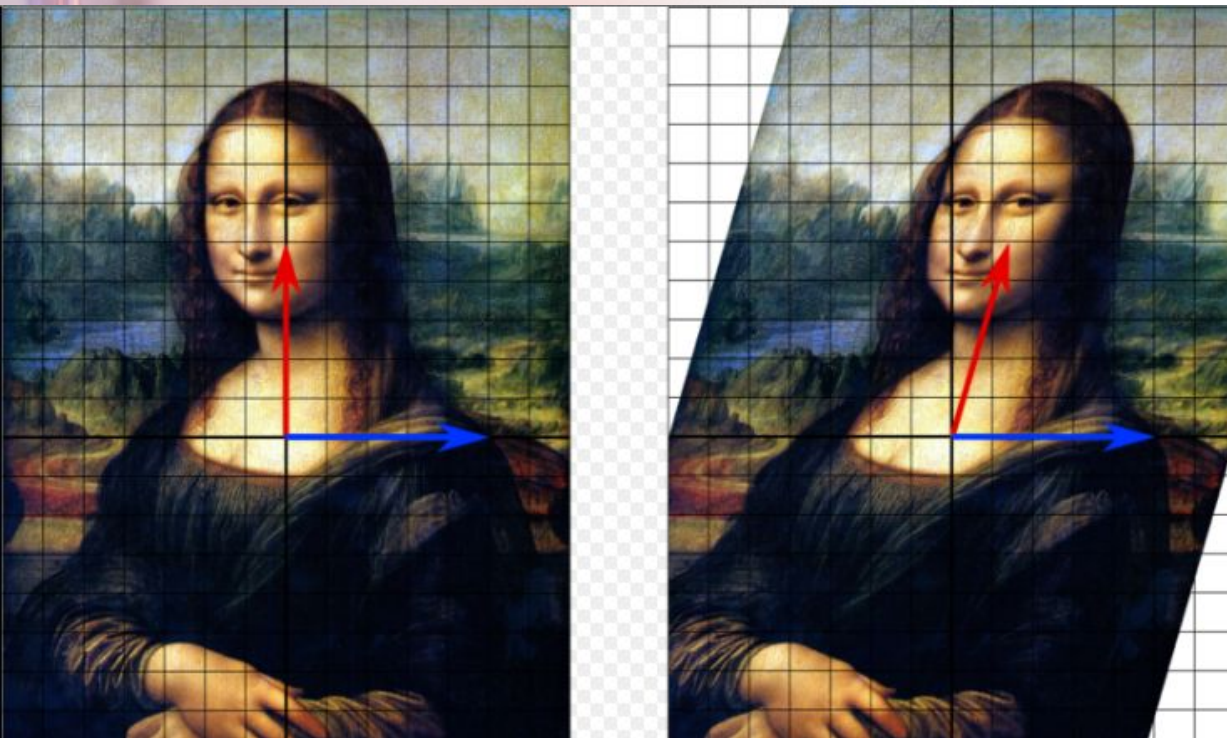
## Часть 2 Математический аппарат квантовой механики

## Лекция № 3

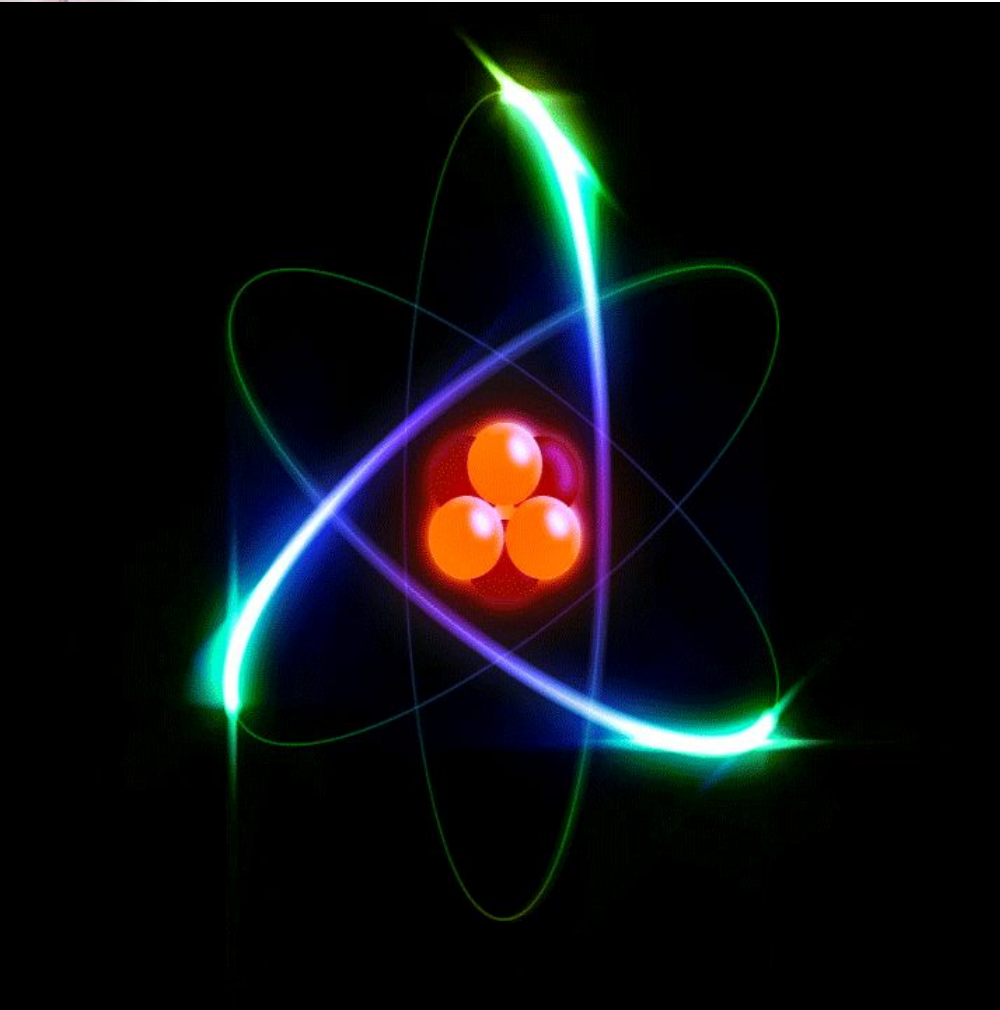
Каждый из линейных операторов имеет **собственные векторы** и собственные вещественные значения, которые и выступают в роли соответствующих данному оператору значений физических величин

**Собственный вектор**

— определяется для квадратной матрицы как вектор, умножение матрицы на который или преобразование которого даёт коллинеарный вектор (тот же вектор, умноженный на некоторое скалярное значение).







Почему векторы?

Потому что любое динамическое свойство такой квантовой системы как атом или молекула определяется характером движения электронов.

А что может дать исчерпывающую характеристику движения электронов?

Только вектор.

А преобразование векторов в пространстве описывается матрицей.

Часть 2 Математический аппарат квантовой механики

Лекция № 3

Всем динамическим свойствам в кв. мех. можно сопоставить эрмитовы матрицы. Они связаны с преобразованием векторов в  $n$ -мерном пространстве.

Матрица – это прямоугольная система чисел.

Размерность матрицы  $(m \times n)$ ,  $m$  – кол. строк,  $n$  – столбцов

Если  $m = n$  – матрица квадратная, а  $n$  – порядок матрицы  
 Если преобразования в трёхмерном пространстве  $(3 \times 3)$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

Для сокращённого обозначения матрицы  $A$ , размер которой равен  $m \times n$ , используется запись

$$A_{n \times n} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

- Элементы  $a_{11}, a_{22}, \dots, a_{nn}$  находятся на *главной диагонали* матрицы  $A_{n \times n}$ . Эти элементы называются *главными диагональными элементами* (или просто *диагональными элементами*).

Элементы  $a_{1n}, a_{2n-1}, \dots, a_{n1}$  находятся на *побочной (второстепенной) диагонали*; их называют *побочными диагональными элементами*.

$$\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$$

- Квадратная матрица называется *диагональной*, если все элементы этой матрицы, не лежащие на главной диагонали, равны нулю

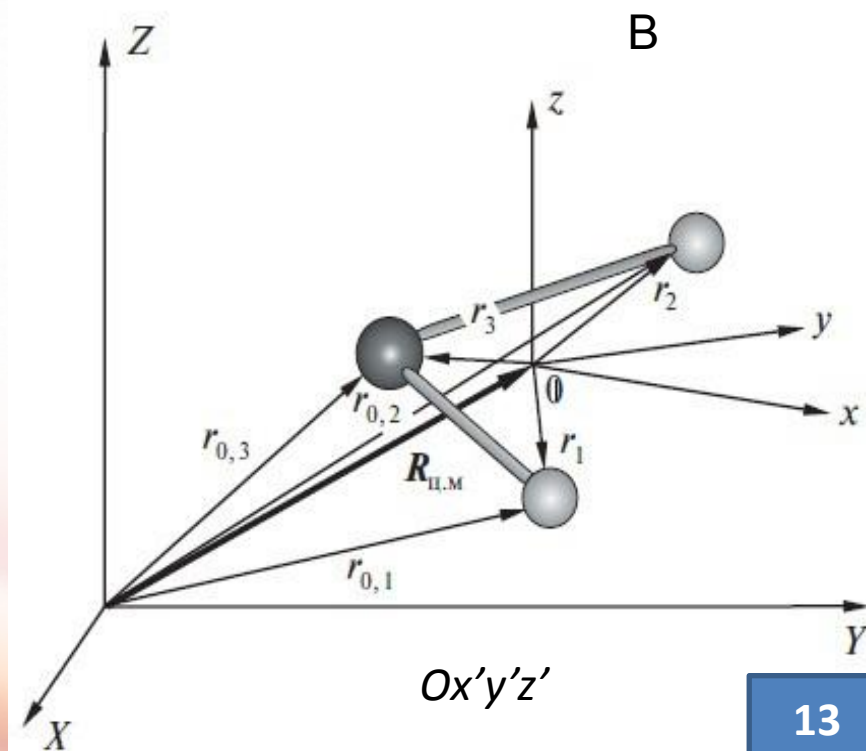
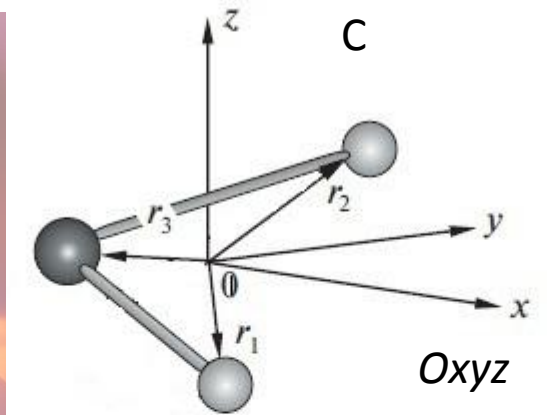
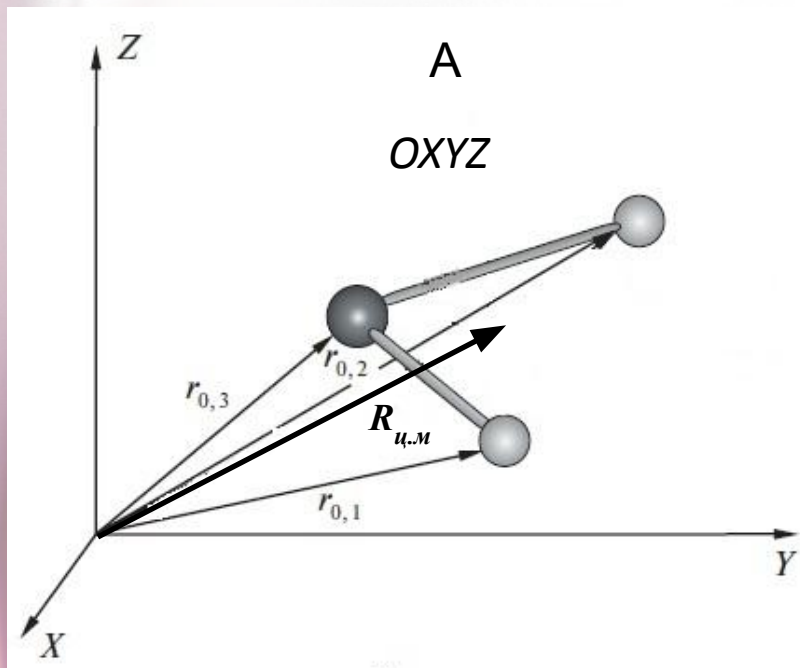
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Диагональная матрица называется *единичной*, если все элементы этой матрицы, расположенные на главной диагонали, равны 1

# Системы декартовых координат

## Лабораторная система и системы центра

Вектор  $R_{ц.м}$  задает положение центра масс молекулы в лабораторной системе координат.



# Взаимосвязь систем отсчета

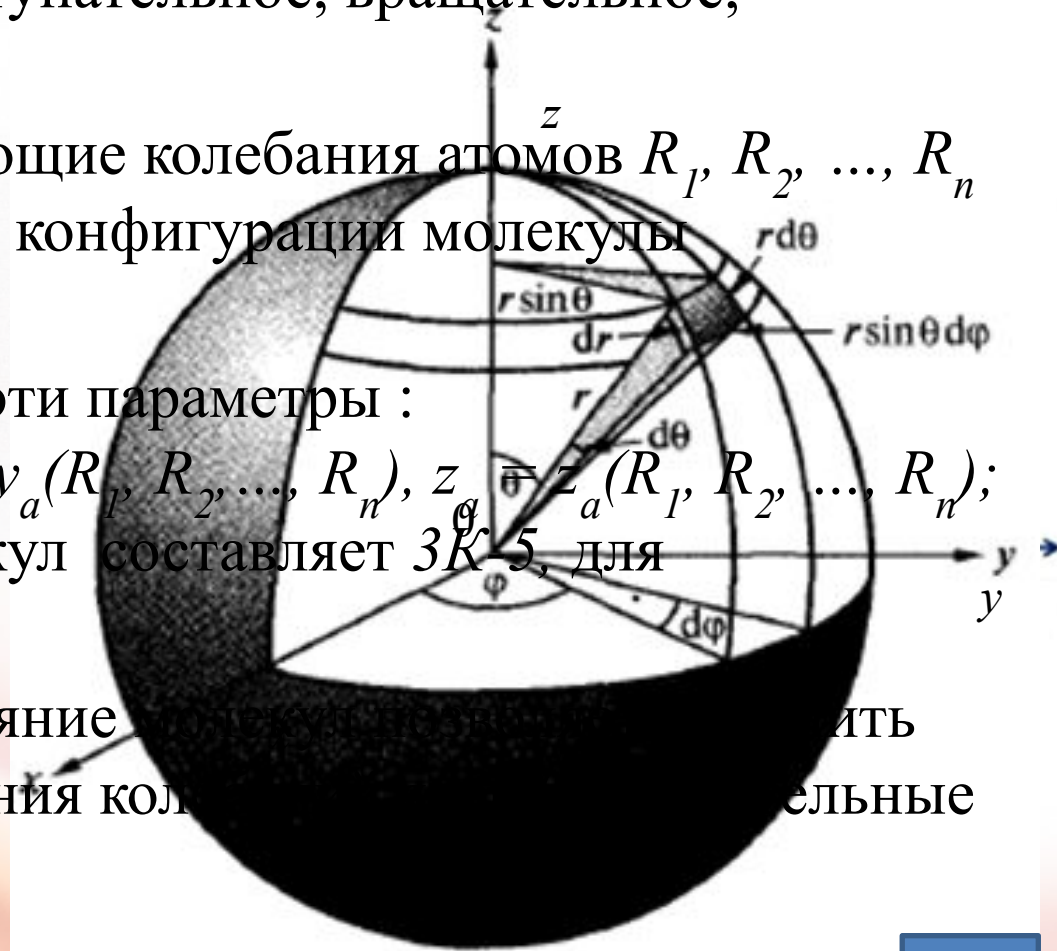
- $M$  – связанная совокупность  $K$  атомов, с  $m_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, K$ )
- $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$  – координаты ядер, позволяющие определить движение молекулы (поступательное, вращательное, колебательное)

- Параметры, характеризующие колебания атомов  $R_1, R_2, \dots, R_n$  отвечают геометрической конфигурации молекулы

Лабораторная система позволяет определить поступательное

- движение, не вращающаяся система – рассмотреть вращение молекулы как целого, а вращающаяся система центра масс – дать характеристику колебаниям ядер

- Оптимизированное состояние – дать переменные  $q_i$  для описания колебаний (нормальные координаты)



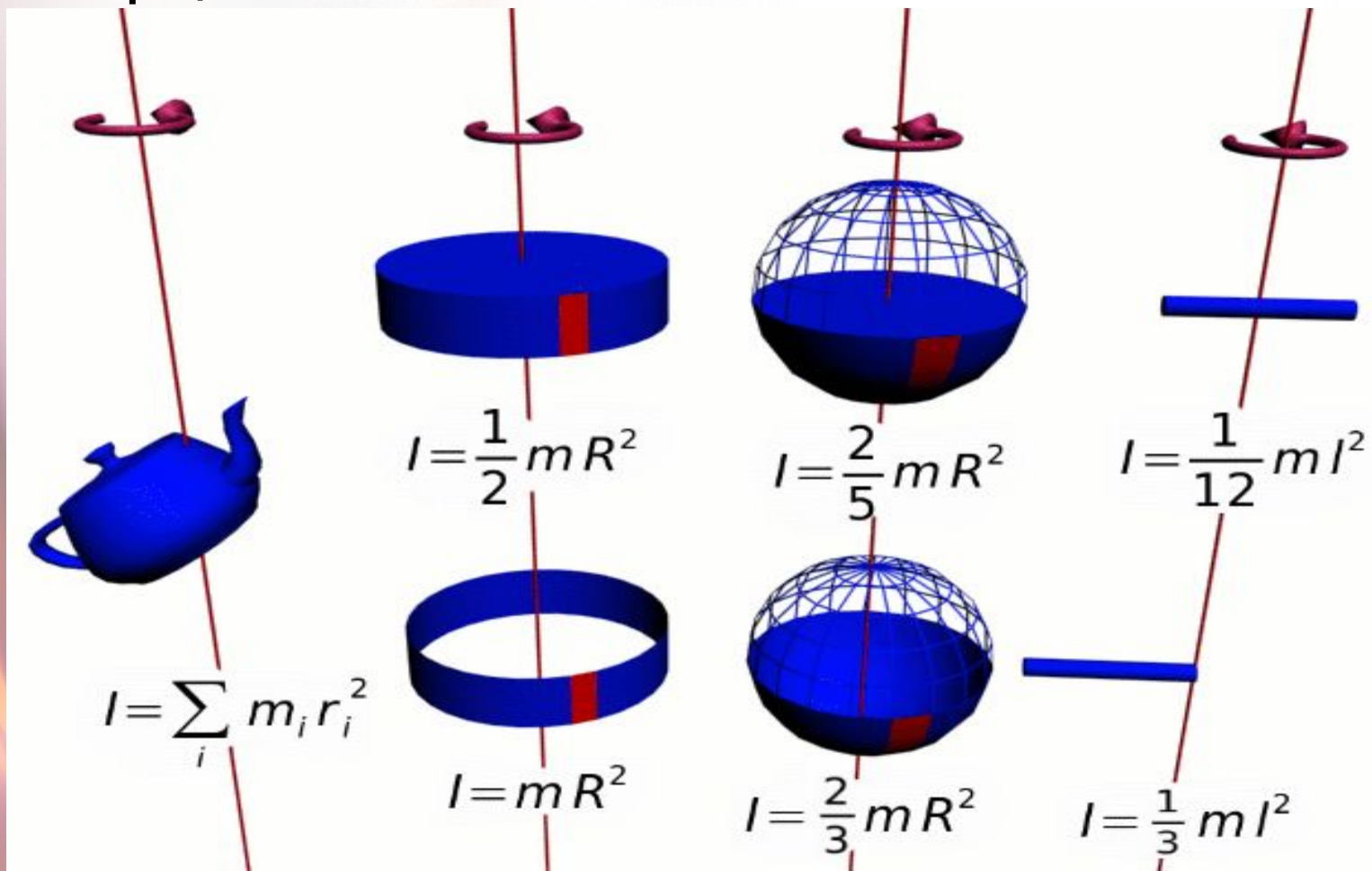
$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$$

При таком разнообразии систем отсчета требуется математический объект, который не будет меняться при смене системы координат. Это – тензор

Матрица, заданная в каждой точке трехмерного пространства, описывающая неоднородность этого пространства, действующая на входящий вектор (изменяет его направление и масштаб) – называется **тензором второго ранга**.

Элементы тензора при смене систем преобразуются по определённому математическому закону

- Классическое представление момента инерции





Изолированная молекула из 3 атомов. Масса всех атомов различна. Приложив внешн. силу к центру масс сообщаем поступательное движение всей системе. Задаем первоначальный импульс.

Затем приложив внешн. силу к одному из атомов – сообщаем вращательное движение. Добавляем ещё импульс. И сами скорости и вектор скорости этих

Получаем неоднородное движение. Вектор заданный вращением может совпасть с направлением поступательного движения, а может быть противоположно направленным ему. Однако система не выходит из состояния равновесия и её геометрия не меняется



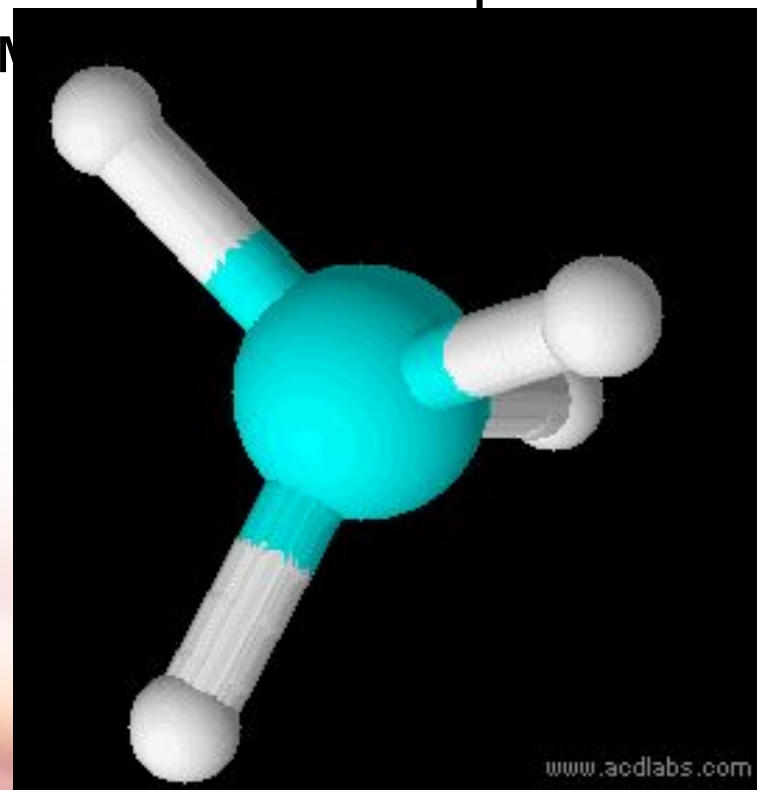
## Часть 2 Математический аппарат квантовой механики

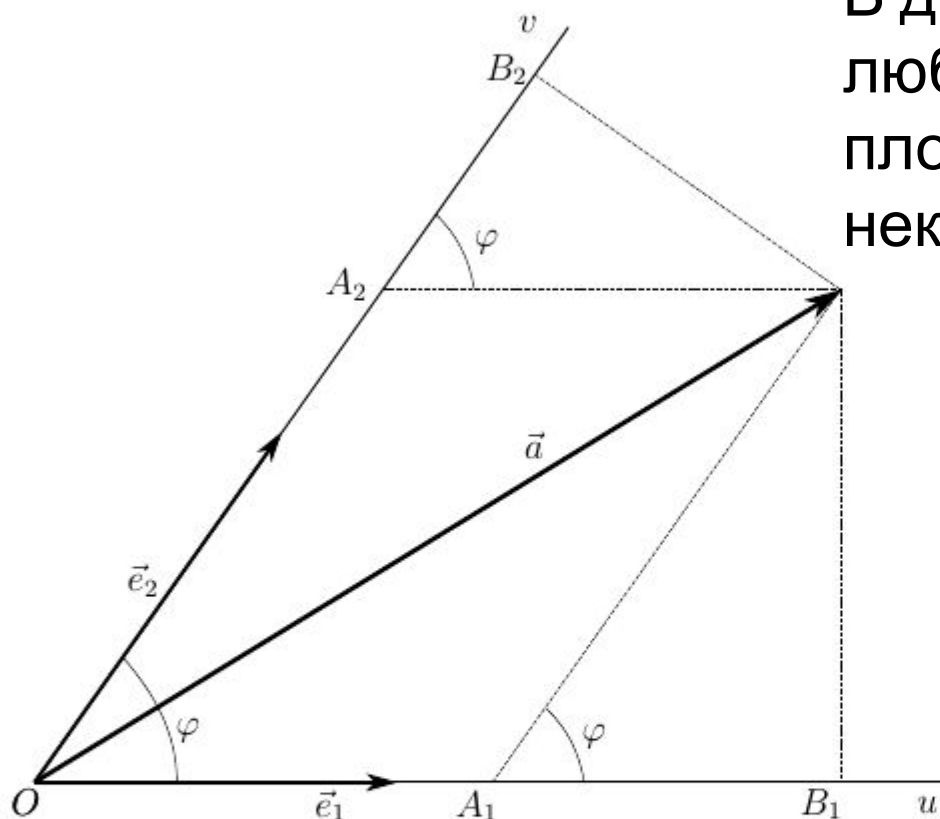
## Лекция № 3

В этой системе есть некое математическое свойство, которое может поворачивать и масштабировать вектора, не меняя при этом остальных параметров молекулы. И этот объект – **тензор**. Матрица, преобразующая вектора. Её компоненты меняются, но их действие на вектор движения молекулы останется таким

Это выражение для тензора момента инерции относительно центра отсчёта лабораторной системы.

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$$





$$OA_1 = a^1 |\vec{e}_1|, \quad OA_2 = a^2 |\vec{e}_2|$$

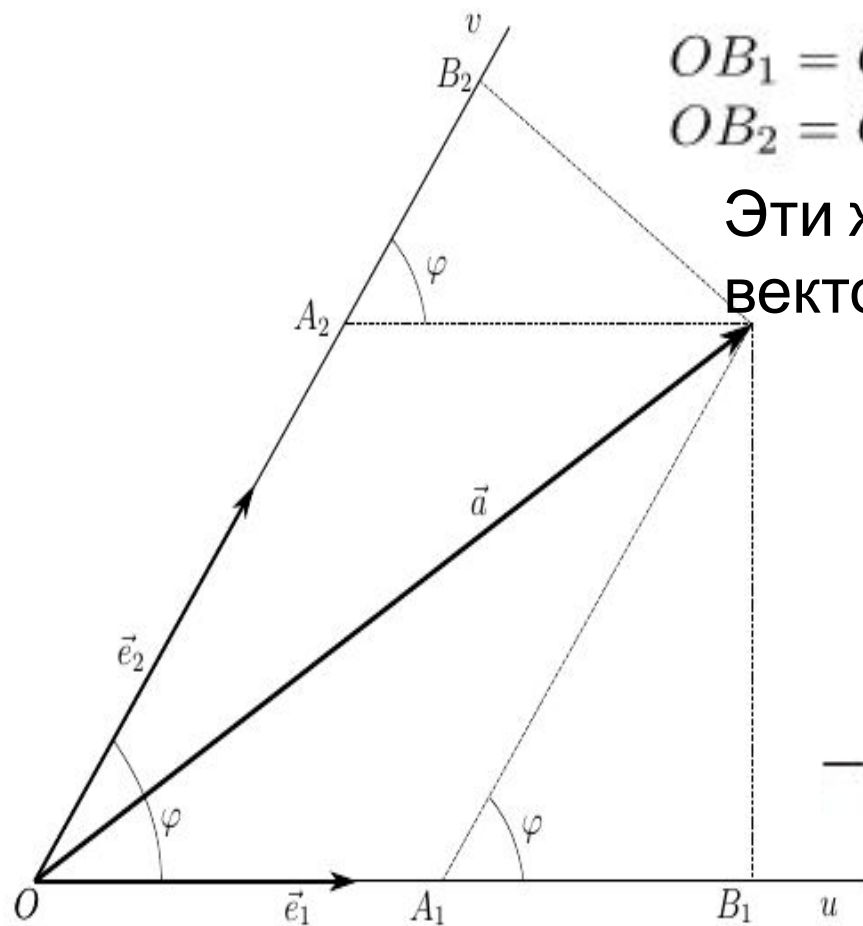
В двумерном пространстве любой вектор можно задать на плоскости с помощью двух неколлинеарных векторов

$$\vec{a} = a^1 \vec{e}_1 + a^2 \vec{e}_2.$$

$a^1, a^2$  — коэффициенты разложения,  
(контрвариантные координаты вектора  $\vec{a}$ ).

Векторы  $\vec{e}_1$  и  $\vec{e}_2$  называют базисными, угол между ними  $\varphi \neq 0$  (произвольный), ненулевая длина  $\vec{e}_1$  и  $\vec{e}_2$  тоже. Это косо-угольная система координат на

Вектор  $\vec{a}$  можно задать ортогональными проекциями на оси



$$OB_1 = OA_1 + OA_2 \cos \varphi = a^1 |\vec{e}_1| + a^2 |\vec{e}_2| \cos \varphi$$

$$OB_2 = OA_1 \cos \varphi + OA_2 = a^1 |\vec{e}_1| \cos \varphi + a^2 |\vec{e}_2|$$

Эти же отрезки через базисные вектора:

$$OB_1 = a_u = \frac{\vec{a} \cdot \vec{e}_1}{|\vec{e}_1|} = \frac{a_1}{|\vec{e}_1|}$$

$$OB_2 = a_v = \frac{\vec{a} \cdot \vec{e}_2}{|\vec{e}_2|} = \frac{a_2}{|\vec{e}_2|}$$

где  $a_1 = \vec{a} \cdot \vec{e}_1$  и  $a_2 = \vec{a} \cdot \vec{e}_2$

— ковариантные координаты вектора  $\vec{a}$ .

И проведём сравнение отрезков  $OB_1$  и  $OB_2$ , заданные двумя способами

$$\frac{a_1}{|\vec{e}_1|} = a^1 |\vec{e}_1| + a^2 |\vec{e}_2| \cos \varphi$$
$$\frac{a_2}{|\vec{e}_2|} = a^1 |\vec{e}_1| \cos \varphi + a^2 |\vec{e}_2|$$

2. Введём матрицу:

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \\ \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 & \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2 \end{bmatrix}$$

1. Умножим первое выражение на  $\vec{e}_1$ , а второе на  $\vec{e}_2$  и преобразуем их :

$$a_1 = a^1 (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1) + a^2 (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)$$
$$a_2 = a^1 (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) + a^2 (\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2)$$

3. И тогда любую из ковариантных координат  $(a_1, a_2)$  можно выразить соотношением:

$$a_i = \sum_{j=1}^2 g_{ij} a^j, \quad i = 1, 2$$

Это выражение показывает связь между ковариантными контрвариантными координатами вектора  $\vec{a}$ . Она определяется лишь видом матрицы  $\mathbf{g}$ , зависящей от длин взаимного расположения базисных векторов.

Набор контравариантных и ковариантных компонент, по сути, задают в выбранном базисе один и тот же вектор.

При использовании контравариантных координат этот вектор задается матрицей-столбцом  $\mathbf{a}$  в ковариантной форме — матрицей-

с

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a^1 \\ \vdots \\ a^n \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{a} = [a_1 \quad \cdots \quad a_n]$$

**Спасибо за внимание!**

# Задание на усвоение

*Фамилия, Имя*

1. Охарактеризуйте тензор
2. Почему оператор задается в матричной форме
3. Как можно задать координаты вектора