

Практичне заняття

Тема 3. Основні постулати квантової механіки. Рівняння Шредінгера.

План

1. Основні постулати квантової хімії.
2. Оператори фізичних величин, їх позначення та властивості.
3. Вираз невизначеності Гейзенберга.
4. Практичне застосування рівняння Шредінгера та виразу невизначеності.

Література

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. - 476 с.
2. Боженко К.В. Основы квантовой химии - М.: Российский университет дружбы народов, 2010. - 128 с.
3. Вакарчук І. О. Квантова механіка : підручник / І. О. Вакарчук. - 4-те вид., доп.- Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. - 872 с.
4. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.

Постулат I. Про хвильову функцію.

Будь-який стан системи повністю описується деякою функцією $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ від координат всіх частинок, що утворюють систему і часу, що називається функцією стану системи або її хвильовою функцією.

Постулат II. Про спосіб опису фізичних величин. Кожній динамічній змінній (координата, імпульс, енергія і т.д.) ставиться у відповідність лінійний самоспряжений оператор. Всі функціональні співвідношення між величинами класичної механіки в квантовій механіці замінюються відношеннями між операторами.

Постулат III. Про основне рівняння квантової механіки. Функція стану повинна задовільняти рівняння

$$\hat{H}(p, q, t)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

Це рівняння не може бути виведене, воно постульоване Шредінгером (1926) і відоме як **рівняння Шредінгера**.

В звичайних задачах структурної хімії і молекулярної фізики, при інтерпретації реакційної здатності та фізичних властивостей молекул важливі тільки так звані **стаціонарні стани** системи, тобто стани, що не залежать від часу. Під час їх опису вважається, що гамільтоніан не залежить від часу. Тоді в приведенному рівнянні можна розділити змінні, показавши хвильову функцію $\psi(q, t)$ у вигляді добутку координатної $\psi(q)$ і часової $\Phi(t)$ частин: $\psi(q, t) = \psi(q) \cdot \Phi(t)$

$$\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar \frac{\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)}$$

Обидві частини рівняння рівні постійній величині, що є власним значенням оператора Гамільтона, тобто повній енергії квантової системи. Звідки отримуємо знамените **стаціонарне рівняння Шредингера**:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q).$$

Це лінійне диференціальне рівняння другого порядку.

$$i\hbar \frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = E\Phi(t)$$

Друге рівняння має розв'язок $\Phi(t) = \Phi_0 \cdot \exp(-iEt/\hbar)$.

Постулат IV. Про можливі значення фізичних величин.

Єдиним можливим значенням, яке може бути отримане при вимірюванні динамічної змінної A , є власне значення \bar{A} операторного рівняння:

$$\hat{A}\Psi_i = A\Psi_i.$$

Постулат V. Про середнє значення фізичної величини.

Среднє значення фізичної величини $\langle A \rangle$, що має квантово-механічний оператор \hat{A} , в стані ψ визначається співвідношенням:

$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dq = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Среднє значення повної енергії системи в стані ψ рівне:

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

Постулат VI. Принцип суперпозиції.

Якщо система може знаходитися в станах, що описуються хвильовими функціями ψ_1 і ψ_2 , то вона може знаходитися і в стані:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2,$$

де C_1 і C_2 - довільні константи, які за умови ортонормованості ψ_1 і ψ_2 знаходять із співвідношення:

$$C_i = \int \Psi^* \Psi_i dq.$$

З постулату V випливає, що функція ψ описує такий стан, при якому система знаходиться або в стані ψ_1 з ймовірністю, рівною C_1^2 , або в стані ψ_2 з ймовірністю C_2^2 тобто в *суперпозиції*.

Постулат VII. Про антисиметричність хвильової функції.

Хвильова функція системи частинок з половинним спіном (електронів) повинна бути антисиметрична відносно перестановки координат будь-яких двох частин:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n).$$

2. Оператори.

Подібно до того, як у класичній механіці властивості системи можуть бути виражені заданням координат та імпульсів всіх частинок, так і в квантовій механіці оператори різних фізичних величин виражають з допомогою операторів координат та імпульсів. Оператор координати є просто координата, і його дія на будь-яку функцію полягає в множенні її на вектор r , що визначається координатами x , y і z , тобто:

$$\hat{r}f = \vec{r}f \quad \text{або}$$

$$\hat{x}f = x \cdot f, \quad \hat{y}f = y \cdot f, \quad \hat{z}f = z \cdot f.$$

Оператор імпульсу p визначається через оператори його проєкцій (наприклад, на декартові осі координат):

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.$$

Оператор кінетичної енергії електрона легко отримати з класичного виразу:

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e}$$

компоненти імпульсу p_x, p_y, p_z відповідними операторами:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m_e}(\hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

Або ввівши позначення Δ - оператор Лапласа:

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{Отримаємо:}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta$$

Потенціальна енергія $V(q, t)$ є функцією тільки координат і часу, внаслідок чого оператор V виражають через оператори координат за тими ж формулами, що і потенціальна енергія в класичній механіці. Наприклад, оператор потенціальної енергії взаємодії електрона з ядром заряду Z рівний:

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{\hat{r}}.$$

Повна енергія E класичної системи рівна сумі кінетичної T і потенціальної V енергій. Аналогічно, в квантовій механіці оператор повної

енергії H (оператор Гамільтона або гамільтоніан системи) сума операторів кінетичної і потенціальної енергій. Наприклад, для одноелектронного атома:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{\hat{r}}.$$

Рівняння Шредингера для однієї частинки можна записати:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

У квантовій механіці при розгляді атома і молекули часто користуються спеціальною системою одиниць, застосування якої дозволяє скоротити запис вихідних рівнянь. У цій системі за одиницю довжини беруть радіус першої борівської орбіти електрона у атомі гідрогену $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, а за одиницю енергії – величину потенціальної енергії електрона на його орбіталі: $E = me^4/\hbar^2 = e^2/a_0 = 27,2 \text{ eV}$. За одиниці електричного заряду і маси беруть заряд і масу електрона. Вказані одиниці були запропоновані англійським ученим Хартрі, і називаються вони *атомними одиницями (або одиниці Хартрі)*.

3. Вираз невизначеності Гейзенберга

Система понять квантової механіки сильно відрізняється від системи понять класичної механіки. Квантова механіка дає *ймовірність* знаходження частинок і нічого не говорить про траєкторію частинки, її координати і швидкості у той чи інший момент часу. Проте тут зберігають своє значення маса, енергія і момент імпульсу частинки (стан електрона).

Одним із основних положень квантової механіки є співвідношення невизначеності, встановлене Гейзенбергом. Згідно з цим співвідношенням неможливо одночасно точно визначити місце знаходження частинки і її імпульс ($p = mv$). Чим точніше визначається координати частинки, тим більш невизначеним буде її імпульс. Навпаки, чим точніше відомий імпульс, тим більш невизначена координата.

Співвідношення невизначеностей Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar,$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar,$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar,$$

де Δx , Δy , Δz – невизначеності координат x , y , z частинки; Δp_x , Δp_y , Δp_z – невизначеності відповідних проекцій імпульсу частинки.

Співвідношення невизначеностей для енергії частинки

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar,$$

де ΔE – невизначеність енергії частинки; Δt , - час (тривалість) життя частинки у стані з даним значенням енергії.

Приклад. Кінетична енергія E_K електрона в атомі Н складає величину 10 eV . Використовуючи співвідношення невизначеностей, оцінити мінімальні лінійні розміри атома.

Дано:

$$E_K = 10 \text{ eV}$$

$$m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

атома.

Роз'язування

Співвідношення невизначеностей для координати і імпульсу має вигляд

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (1)$$

де Δx - невизначеність координати частинки (в даному випадку електрона);
 Δp - невизначеність імпульсу частинки (електрона); h – постійна Планка. Із співвідношення невизначеностей випливає, що чим точніше визначається положення частинки в просторі, тим більш невизначеним стає імпульс, а відповідно, і енергія частинки. Нехай атом має лінійні розміри l , тоді електрон атома буде знаходитися в межах області з невизначеністю

$$\Delta x = \frac{l}{2}. \quad (2)$$

Співвідношення невизначеностей (2) можна записати в цьому випадку у вигляді

$$\frac{l}{2} \Delta p \geq \hbar,$$

звідки

$$l \geq \frac{2\hbar}{\Delta p}. \quad (3)$$

Невизначеність імпульсу Δp , в будь-якому випадку, не повинна перевищувати значення самого імпульсу p , тобто $\Delta p \leq p$.

Імпульс p пов'язаний з кінетичною енергією E_K співвідношенням

$$p = \sqrt{2m_0 E_K}.$$

Замінімо Δp значенням $\sqrt{2m_0 E_K}$. Перейшовши від нерівності до рівності, отримаємо

$$l_{\min} = \frac{2\hbar}{\sqrt{2m_0 E_K}}. \quad (4)$$

Підставимо числові значення у рівняння (4) і виконаємо обчислення:

$$l_{\min} = \frac{2 \cdot 1,05 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10}} \text{ м} = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 124 \text{ нм}.$$

Відповідь: $l_{\min} = 124 \text{ нм}$.

Задачі

- Пучок електронів рухається вздовж осі Ox зі швидкістю $v = 10^6 \text{ м/с}$, яка визначається з точністю до $0,01 \%$ від її числового значення. Знайти невизначеність Δx координати електрона. ($1,16 \cdot 10^{-6} \text{ м}$)
- Пилінка масою $m = 10^{-12} \text{ кг}$ має лінійні розміри порядку 10^{-6} м . Координату пилінки можна визначити з точністю до $0,01$ її розмірів. Знайти невизначеність швидкості Δv_x пилінки. ($1,05 \cdot 10^{-14} \text{ м/с}$)
- Електрон рухається в атомі Н по першій борівській орбіті зі швидкістю $v = 2,18 \cdot 10^6 \text{ м/с}$. Вважаючи, що невизначеність швидкості дорівнює 10% від її числового значення, знайти невизначеність Δx координати електрона. ($5,31 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)
- Електрон рухається в атомі Н по першій борівській орбіті. Нехай невизначеність координати електрона є порядку розмірів самого атома, тобто $\Delta x = 10^{-10} \text{ м}$. Знайти невизначеність швидкості Δv руху електрона по орбіті. ($1,16 \cdot 10^6 \text{ м/с}$)

- Кінетична енергія електрона в атомі водню $E_k = 10 \text{ eV}$. Використовуючи співвідношення невизначеностей, оцінити мінімальні лінійні розміри атома. ($1,23 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)