

Аннотация

Эта серия книг рассказывает о самом сокровенном в мире химии: о том, как понимать, объяснять и предсказывать химические процессы на фундаментальном (атомно-молекулярном) уровне. Первая часть, которую Вы держите в руках, посвящена краткому ликбезу по разделам физики, которые необходимы для понимания теоретической химии, а именно: классической и квантовой механикам, термодинамике (и феноменологической, и статистической) и химической кинетике. Книга рассчитана на студентов/аспирантов химических и физических факультетов, освоивших математический анализ, линейную алгебру и дифференциальные уравнения.

Оглавление

Введение	4
Что?	4
Зачем?	7
Почему?	8
Disclaimer	8
Используемые обозначения	10
Список математических обозначений	10
Аббревиатуры	11
Термины	12
Единицы измерения СИ	12
1 Классическая механика	14
1.1. Механика Ньютона	14
1.2. Формализм Лагранжа	19
1.2.1. Уравнения Эйлера-Лагранжа	19
1.2.2. Интегралы движения	22
1.3. Формализм Гамильтона	27
1.4. Литература к главе	29
2 Квантовая механика	30
2.1. Вводные замечания	30
2.2. Базовые положения волновой механики	31
2.2.1. Что такое волновая функция?	31
2.2.2. Операторы, гильбертовы пространства и прочая лабуда...	33
2.2.3. Уравнение Шрёдингера	51
2.2.4. Импульсное представление	59
2.2.5. Принцип неопределённости Гейзенберга	63
2.3. Методы Квантовой Механики	65

2.3.1.	Зачем нужно рассматривать какие-то там методы?	65
2.3.2.	Вариационный метод	66
2.3.3.	Теория возмущений	69
2.4.	Формализм Дирака или “бра”-“кет” нотация	78
2.5.	Разложение единицы	80
2.6.	Литература к главе	80
3	Термодинамика	82
3.1.	Феноменология	82
3.1.1.	Термодинамические системы, переменные и процессы . .	82
3.1.2.	Постулаты термодинамики	88
3.1.3.	Что можно посчитать в термодинамике?	90
3.2.	Статистическая термодинамика	92
3.2.1.	Ансамбли в статистической термодинамике	92
3.2.2.	Матрица плотности	105
3.3.	Литература к главе	110
4	Химическая кинетика	112
4.1.	О чём нам поведает химическая кинетика?	112
4.2.	Феноменологическая кинетика	114
4.2.1.	Закон действующих масс	114
4.2.2.	Простейшие типы элементарных реакций	118
4.2.3.	Уравнение Аррениуса	121
4.3.	Теория активных столкновений	121
4.4.	Литература к главе	127
	Заключение	129
	Список литературы	133

Введение

Послушай, Морти, не хочу тебя расстраивать, но то, что люди называют любовью, - это просто химическая реакция, вынуждающая животных размножаться. Поначалу это сильное чувство, Морти, но потом оно медленно слабеет, оставляя тебя в неудавшемся браке без копейки в кармане. Так было у меня, так будет у твоих родителей. Разорви порочный круг, Морти! Будь выше этого! Займись наукой!

*Рик и Морти.
Сезон 01, эпизод 05.
Перевод Сыендука.*

Дорогой Читатель, спасибо, за открытие этой книги. Это первая часть тетралогии, посвящённой изучению теоретической химии, или по крайней мере некой произвольной части того, что она представляла из себя на конец 2019-го – начало 2020-го годов нашей эры. Чтобы как-то структурировать введение в книгу и сделать его более конкретным, остаток этой части будет посвящён ответам на вопросы “Что?”, “Зачем?” и “Почему?”. “Что?” = “Что я могу найти в этой тетралогии?”, “Зачем?” = “Зачем эта тетралогия вообще была написана?”, а “Почему?” = “Почему она написана в таком отвратительном стиле?”.

Что?

Что я могу найти в этой тетралогии?

Как уже было сказано, в этой серии книг я попытался вообразить себе связанное и логичное изложение минимального набора наиболее важных концеп-

ций современной теоретической химии, или квантовой химии, как её называют почти все в мире. Последний термин я не употребляю по двум причинам. Во-первых, часть вычислительных методов основаны не на квантовой механике, а на классической (метод молекулярной динамики), а термин класс-квантовая химия звучит, согласитесь, отвратительно. Во-вторых, я, как выпускник Химфака МГУ, оказался заражён местной семантикой термина “квантовая химия”: под ней чаще всего понимается поиск только электронных состояний молекул, без всех остальных возможных движений. Иными словами, описание колебаний и вращений молекулы, например, не входят в эту интерпретацию “квантовой химии”. В истории подобного воззрения я особо не копался,¹ но оно вполне может быть интерпретировано как пренебрежительное отношение к программным пакетам “квантовая химия для домохозяек”. Флагманом этого направления является продукт Gaussian Inc., собственно Gaussian Frisch et al. [2016]. Основная направленность этих пакетов – это расчёт электронной структуры молекул, откуда можно “вытащить” поверхности потенциальной энергии, и описать движение ядер по ним только в наипростейшей модели гармонического осциллятора. Естественно, люди, которые эти поверхности используют для более совершенных моделей, к которым квантовые домохозяйки доступа не имеют, будут испытывать некое отвращение от причисления себя к этим квантовым химикам. Поэтому возможно, что это проявление желания диссоциировать себя от этого сообщества, локализовав термин “квантовая химия” на более узкий круг задач.

Так или иначе, теоретическая химия изучает то, что происходит с атомами/молекулами/ионами/радикалами/..., мы этот весь зоопарк будем называть термином “молекула”, на уровне отдельных ядер и электронов: это и то, в каком виде существуют эти частицы (структурная химия), это и то, как эти частицы можно обнаружить (теоретическая спектроскопия, дифракция), это и то, как эти частицы взаимодействуют друг с другом / преобразуются во что-то новое (химические реакции). Правда, любой специалист в этой области наверняка бы переписал предыдущее предложение, поскольку такое разделение ущемило бы его чувства. Поэтому единственным способом отделить теоретическую химию от всех остальных разделов физической химии и химической физики я считаю следующие два критерия.

- Химик-теоретик не должен быть задействован в проведении экспери-

¹Я очень надеюсь, что это не связано с войной с теорией резонанса Полинга и теорией мезомерии Ингольда, как противоречащим диалектическому идеализму, когда Химфак МГУ был одним из участников этой вакханалии, но гарантировать не могу (по этой теме см. Харгиттаи [2003]).

ментов ни в каком виде:² его единственные допустимые инструменты это мозг, карандаш и ластик и компьютер.³

- Уровень, которым оперирует теоретическая химия – это уровень отдельных молекул. Если мы имеем дело со сборищем молекул в качестве элементарной единицы исследования – это уже не теоретическая химия.⁴

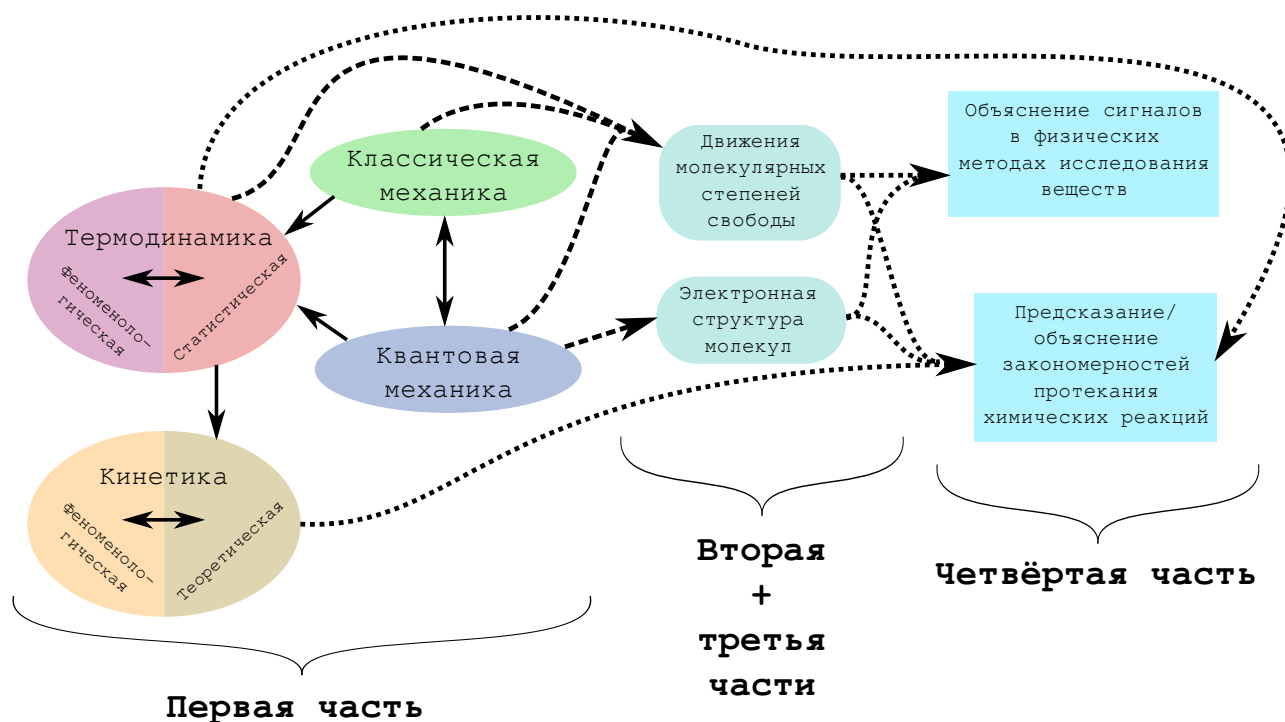


Рис. 1 Общая структура и взаимосвязь разделов тетралогии.

Общий обзор разделов тетралогии приведён на рис. 1. Как можно догадаться, в первой части, которую Вы сейчас держите в руках, о теоретической химии речи вообще не будет: это краткий “гоблинский” пересказ основных разделов физики и физической химии, которые нужны для понимания остальных частей. К сожалению, предсказать средний по больнице бэкграунд Читателя достаточно сложно, из-за различия программ и подходов к обучению физике и химии в разных учебных заведениях. Поэтому, имхо, лучше собрать минимальный набор сведений из смежных областей в одном месте, сопроводив его ссылками на более глубокие литературные омуты по соответствующим предметам, чем бессистемно посылать читателя к тем же самым

²По этому же критерию я не являюсь химиком-теоретиком, и при этом пишу по этой дисциплине книгу. Вот ведь ирония!

³Правда, тут тоже найдутся обиженные, которые будут считать все результаты, полученные с помощью компьютера результатами вычислительной химии.

⁴На это предложение только что плюнули супрамолекулярщики.

источникам, когда по ходу изложения понадобится тот или иной факт. В итоге получился краткий учебник по физике и физической химии для не-физиков и не-математиков, т.е. для химиков, биологов, геологов и далее по списку.

Всего в первой части четыре раздела. Три из них физические (классическая механика, квантовая механика и термодинамика), и один, самый короткий, физхимический (кинетика). Само собой, ни один из этих курсов по ходу изложения не раскрывается больше того, чем это минимально необходимо для понимания концепций теоретической химии. Поэтому изучение этих дисциплин **только** по этой книге – это дело гиблое. Правда, как вспомогательную литературу, при учёбе по другим источникам, вполне можно применять (опять же, имхо).

Вторая часть посвящена собственно тому, что обычно зовут квантовой химией: моделям, которые называют “black box”. Это методы, в которые, как в чёрный ящик, можно запихать какие-то минимальные сведения о молекуле, нажать на кнопку, внутри случится МАГИЯ, и на выходе получится описание жизни одинокой молекулы. Собственно, устройству этих чёрных ящиков и посвящена вторая книга.

Третья часть будет о том, как атомы (ядра) в молекулах двигаются и методами, которыми это описывают. В ней будет разобрано стандартная модель газовой термодинамики (приближение жёсткого ротатора – гармонического осциллятора), а также методы “включил и забыл”: молекулярная динамика и метод Монте-Карло.

Четвёртая же часть будет о связи того, что можно посчитать о молекуле с тем, как мы эти молекулы наблюдаем в реальном мире: о химических реакциях и взаимодействиях с какими-то другими системами. Под “другими системами” мы будем понимать методы исследования этих молекул, а конкретно спектроскопию.

Но это потом, а сейчас ответ на другой животрепещущий вопрос.

Зачем?

Зачем эта тетралогия вообще была написана?

Короткий ответ: потому что в русскоязычной литературе, имхо, не хватает учебников и монографий, которые бы в достаточной степени покрывали потребности студентов, аспирантов и молодых учёных, занимающихся теоретической химией в 2к19. Собственно, после выхода этой тетралогии достаточно их и не станет, но хотя бы на миг станет всем ~~тенлей~~ понятнее.

Помимо этого, Вавилонскую башню невозможно достроить: написание новых книг по существующим дисциплинам не может и не должно никогда останавливаться, поскольку меняется наука \Rightarrow меняется набор минимально необходимых сведений \Rightarrow вместо одного учебника, достаточного для понимания предмета в прошлом, у студентов появляется огромный список литературы, который требует в разных книгах читать разное. Меняется и язык, причём не только в смысле появления новых слов в обиходе, типа “потрачено” и “мема-сы”, а ещё и новой научной терминологии. Например, искать что-то о декогеренции или квантовой криптографии в третьем Ландавшице (Ландау and Лифшиц [1989]) или Блохинцеве (Блохинцев [1976]) совершенно бесполезно.⁵

И конечно же, различные личные выгоды от “хочешь разобраться в предмете – напиши об этом книгу” до “машина, квартира, мировая слава”. Что из этого осуществится – ХЗ, но попробовать стоило.

Почему?

Почему она написана в таком отвратительном стиле?

Я ХЗ, мне просто нравится так писать о сложных вещах. Впрочем, ещё я надеюсь, что кого-то талантливую эта книга направит в предмет, о котором он/она бы не узнал(а) бы по-другому. Я очень извиняюсь перед любителями строгого изложения, сухого научного и/или литературного языка. Так уж получилось, мискузи “_(ツ)_/”.⁶

Disclaimer

Ну и куда же без дисклеймера. Предупреждаю:

- от этой книги у трушных математиков польются кровь из глаз и потоки мата из ротового отверстия,
- люди, с чувством литературного прекрасного будут креститься на каждой странице.

⁵Тут это искать тоже бесполезно, но только потому, что теоретическая химия этим не занимается. На данный момент, по крайней мере.

⁶Lookin’ for some hot stuff, baby this evenin’
I need some hot stuff, baby tonight
I want some hot stuff, baby this evenin’
Gotta have some hot stuff
Gotta have some love tonight. 😊

Я Вас предупредил. Но при этом очень рекомендую это всё к прочтению: я же старался...

Используемые обозначения

Список математических обозначений

- $\text{const}(a)$ – постоянная (константа) относительно параметра a .
- Векторы (столбцы) будут обозначаться жирным шрифтом:⁷

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^\dagger$$

Нулевой вектор тогда будет $\mathbf{0} = (0, 0, \dots, 0)^\dagger$.

- Матрицы будут обозначаться особым курсивом (\mathcal{A}).
- Диагональные матрицы с элементами $a_1, a_2, \dots, a_k, \dots$ на диагонали ($A_{kk} = a_k$) будут обозначаться как $\mathcal{A} = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)$.
- Единичная матрица $\text{diag}(1, 1, 1, \dots)$ будет обозначаться как \mathcal{E} .
- Нулевая матрица (полностью заполненная нулями) будет обозначаться как \mathcal{O} .
- Векторное произведение векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} записывается как $[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$.
- Операторы будут обозначаться крышечкой сверху (\hat{A}).
- Поскольку транспонирование вектора или матрицы – это частный случай сопряжения (транспонирования и замены всех компонент на комплексно-сопряжённые), то для всего подобного мы будем использовать обозначение \dagger ⁸ ($\mathbf{a}^\dagger, \mathcal{A}^\dagger$). Сопряжённые операторы будем также обозначать этим символом (\hat{A}^\dagger).

⁷Про знак транспонирования “ \dagger ” см. ниже.

⁸Терпеть не могу букву “т” в математических обозначениях.

- $\hat{1}$ – единичный оператор.
- $\hat{0}$ – нулевой оператор.
- Обратный оператор для \hat{A} – это \hat{A}^{-1} .
- Верхней точкой будет обозначаться производная по времени $\dot{a} = \frac{da}{dt}$. Аналогично, двумя точками – вторая производная по времени $\ddot{a} = \frac{d^2a}{dt^2}$.
- $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$ – векторный оператор набла.
- i – мнимая единица ($i^2 = -1$).
- Re и Im – действительная и мнимая части комплексного числа (для $c = (a + ib) \in \mathbb{C}$, $a, b \in \mathbb{R}$ $\text{Re}(c) = a$ и $\text{Im}(c) = b$)
- Верхний индекс в виде астериска будет обозначать комплексное сопряжение, т.е. для комплексного числа $(a + ib) \in \mathbb{C}$ ($a, b \in \mathbb{R}$) сопряжённым будет $(a + ib)^* = a - ib$.
- \dim – размерность (от “dimension”).
- $\langle a, b \rangle$ – скалярное произведение векторов или функций a, b .
- $\langle A \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) величины A .
- Ортогональность будет обозначаться верхним индексом \perp (A^\perp).
- $\text{tr}(\mathcal{A}) = \sum_i A_{ii}$ – след (сумма диагональных элементов) матрицы \mathcal{A} , состоящей из элементов A_{ij} .
- $\{a_k|B\}_k$ – множество элементов a_k , пронумерованных индексом k при том, что для каждого элемента верно утверждение B .

Аббревиатуры

- имхо – от церковноанглийского “in my humble opinion”, “по моему скромному мнению”.
- ХЗ – Хунд⁹ это Знает.

⁹Фридрих Хунд (1896 – 1997), один из создателей квантовой химии, наиболее известен по правилу заполнения электронных оболочек имени себя.

- НЁХ – триграмматон, суть которого рекурсивно выражается через него же. Это обозначение чего-то непонятного и неосознаваемого.
- ИСО – инерциальные системы отсчёта.
- МТ – материальная точка.
- ТФКП – теория функций комплексных переменных.
- НКБШ – неравенство Коши-Буняковского-Шварца.
- ОБВМ – очень богатый внутренний мир.

Термины

- Дифур – дифференциальное уравнение.
- Функан – функциональный анализ.
- Вариационка – вариационное исчисление.
- Линейка – в зависимости от контекста использования термина, линейная алгебра или инструмент измерения длины ч...его-нибудь.

Единицы измерения СИ

Международная система единиц (СИ) – система единиц, основанная на Международной системе величин, вместе с наименованиями и обозначениями, а также набором приставок и их наименованиями и обозначениями вместе с правилами их применения, принятая Генеральной конференцией по мерам и весам (CGPM).

*Международный словарь по метрологии
Менделеева and метрологии. [2010]*

- кг – килограмм (единица измерения массы);

- м – метр (единица измерения расстояния);
- с – секунда (единица измерения времени);
- Н = кг · м/с² – ньютон (единица измерения силы);
- Дж = кг · м²/с² – джоуль (единица измерения энергии);
- Па = $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ – паскаль (единица измерения давления);
- К = Дж/к_В – кельвин (единица измерения температуры), где $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ [Дж/К] – постоянная Больцмана;¹⁰

¹⁰СЕПУЛЬКИ — важный элемент цивилизации ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕ-ПУЛЬКАРИИ.

Глава 1

Классическая механика

1.1. Механика Ньютона

“Oh gravity, thou art a heartless bitch!”

*Шэрдон Ли Купер демонстрирует всю
суть потенциальных сил,
Теория Большого Взрыва, сезон 1
эпизод 2*

Как наверное знает каждый, все мы существуем в трёхмерном пространстве, где можно двигаться в трёх направлениях (x, y, z) : “вперёд–назад”, “направо–налево”, “вверх–вниз”.¹ Это означает, что мы можем выразить положение какого-то одного предмета относительно другого при помощи трёх чисел, или говоря умнее, трёхмерного вектора $\mathbf{r} = (x, y, z)^\dagger$. Помимо координат, есть ещё время, в котором тоже вроде как происходит движение, но весьма своеобразно, поэтому мы это рассматривать не будем.² Для нас время будет особого сорта фоновой координатой t , которая:

- меняется сама по себе,
- измеряется при помощи часов в секундах,³
- и как бы отмечает разные кадры Вселенной, заснятые в разные моменты времени.

И вот Исаак Ньютон в конце XVII-го века понял, как описать движения всего, что только видно вокруг нас, осознав, что движение Луны и планет и

¹Движение вниз – это взлёт в обратную сторону, остальное аналогично.

²Альберт Эйнштейн потом показал как именно, создав специальную теорию относительности, СТО. К сожалению, мы весьма далеки от этого прекрасного раздела физики.

³В системе СИ.

движение яблока айфона, запущенного взбешённой девушкой в своего парня, подчиняются одним и тем же законам.⁴ Эти законы он выписал в виде трёх красивых постулатов.

1. Первый закон Ньютона: никому не говорить о законах Ньютона существуют некоторые НЁХ под названием инерциальные системы отсчёта (ИСО), в которых, если на тело не действует ничего, то тело или покоится, или летит по прямой с постоянной скоростью.⁵
2. Второй закон Ньютона. Он выражается в виде дифференциального уравнения 2-го порядка на значение координаты бесструктурной частицы, материальной точки (МТ)⁶, $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t))^\dagger$ во времени t

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} , \quad (1.1)$$

где \mathbf{F} – это величина под названием “сила”⁷, которую мы подробнее обсудим в следующем пункте, а m – масса материальной точки, её фундаментальная характеристика, которая выражается в СИ в килограммах. В механике приняты следующие обозначения, которые мы и дальше будем использовать.

- $\dot{x} = \frac{dx}{dt} = v$ – это т.н. скорость движения частицы.⁸
- $\ddot{x} = \dot{v} = \frac{d^2x}{dt^2} = a$ – это ускорение частицы.⁹

В принципе, уравнение 1.1 можно расширить и на объекты с какой-то структурой, но для данной книги это не нужно.

Для того, чтобы понять как будет двигаться некоторая частица, т.е. как меняется её координата во времени, достаточно решить уравнение второго закона Ньютона. Если задать начальную координату частицы $\mathbf{r}(t = 0) = \mathbf{r}_0$ и её начальную скорость $\dot{\mathbf{r}}(t = 0) = \dot{\mathbf{r}}_0$, то её решение

⁴Это откровение было записано в книге “Математические начала натуральной философии” (лат. Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica) 1687 года. В то время слово “философия” было эквивалентом слова “наука”, но многие современные “фейлософы”, не знакомые с историей науки, любят утверждать, что физику можно познать при помощи философии. И хотя Ньютон какой-то фигурой только не страдал по жизни занимался и философией, и теологией, конкретно это произведение – это образец именно что физического творчества.

⁵Покоиться = лететь по прямой с постоянной нулевой скоростью.

⁶И яблоко, и самолёт, и Землю, и даже Солнце в простейшем случае мы представляем в виде бесструктурной точки.

⁷Буква “f” в обозначении силы происходит от английского “force”.

⁸Буква “v” в обозначении скорости происходит от английского “velocity”.

⁹Буква “a” в обозначении ускорения происходит от английского “acceleration”.

(т.е. функция $\mathbf{r}(t)$) и будет описывать движение частицы.¹⁰ Красиво, не правда ли? Естественно, сила \mathbf{F} сама по себе может вполне зависеть от времени, но когда сила становится известна, сразу же оказывается возможным предсказание движения частицы.

3. Третий закон Ньютона: сила действия равна силе противодействия. Математически он выглядит как

$$\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2} = -\mathbf{F}_{2 \rightarrow 1} .$$

Эта самая НЁХ векторная величина под названием “сила” пребывает с каждым объектом в нашей маленькой и скромной Вселенной, и каким-то образом организует движение этих объектов друг относительно друга по второму закону Ньютона. Измеряется она в СИ в $\text{кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2 = \text{Н}$, ньютонах. Да ещё и кармическая сучка эта сила: если один объект как-то действует этой силой на второй, то и второй действует на первый точно так же, но в обратном направлении. В нашем изучении почти всегда нужно будет рассматривать изолированные системы, где силы можно свести к другой НЁХ: потенциальной энергии взаимодействия (потенциалу), мы её будем обозначать как V . Энергии измеряются в СИ в джоулях ($\text{Дж} = \text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$). А сила связана с V (в случае 1-й частицы) как¹¹

$$\mathbf{F} = -\nabla V = - \left(\frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial z} \right) , \quad (1.2)$$

где $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$ зовётся “векторный оператор¹² набла”. Естественно, работу Ньютон делал не просто так. Он изучал взаимодействие объектов под действием одной из фундаментальных сил: гравитации, для которой потенциал (как оказалось) имеет вид:

$$V(r) = \frac{Gm_1m_2}{r} ,$$

где G – т.н. гравитационная постоянная, равная в СИ $6.674 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$, m_i – массы взаимодействующих частиц, а

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

¹⁰Это называется “поставить задачу Коши для диффура 2-го порядка”.

¹¹А вот потенциал из силы восстанавливается только с точностью до некоторой постоянной: $\int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}_1} (-\mathbf{F}) d\mathbf{l} = V(\mathbf{r}_1) - V(\mathbf{r}_0) + \text{const}$, где $\int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}_1} d\mathbf{l}$ – это криволинейный интеграл. Эта постоянная предоставляет нам свободу выбора для точки отсчёта энергии.

¹²Про операторы будет отдельный разговор в разделе 2.2.2.3..

расстояние между ними.¹³ Следствием первого закона Ньютона (а также ньютоновской гравитации) оказывается, что моя тяжёлая пятая точка притягивает Землю точно также, как и Земля тянет к себе мою пятую точку. Только вот почему-то Земле на это совершенно фиолетово¹⁴, а вот мне – нет. За разницу в движениях отвечает второй закон Ньютона, где ускорение домножается на m (массу МТ), и таким образом вводится “масштаб” взаимодействий, когда сила взаимодействия большой Земли со мной оказывается мала в сравнении с массой планеты, а вот сила воздействия Земли на меня мне очень даже заметна, несмотря на мой избыточный вес.

На этом, по-сути, обсуждение механики как раздела можно заканчивать: общие уравнения выписаны, для каждого случая мы теперь можем найти траекторию движения частиц в системе. Под траекторией мы понимаем набор координат+скоростей всех МТ как функции от времени. Дальше просто надо подставлять силы и получать результаты. Но мы всё же рассмотрим простейший случай движения: когда на частицу не действуют никакие силы ($\mathbf{F} = \mathbf{0}$). Для простоты будем смотреть на движение вдоль одной из координат (пусть это будет x), уравнения по оставшимся всё равно те же самые.

Паоделим, уравнение 1.1 $m\ddot{x} = 0$ на массу $m > 0$: $m\ddot{x} = 0 \mid : m$, получив в результате $\ddot{x} = 0$. Следовательно, зная начальную координату x_0 и скорость \dot{x}_0 , легко получить уравнение движения:

$$\dot{x}(t) - \dot{x}_0 = \int_0^t d\tilde{t} \ddot{x}(t) = \int_0^t \overbrace{0}^{F_x/m} d\tilde{t} = 0 \cdot \underbrace{\int_0^t dt}_{\tilde{t}|_0=t} = 0 ,$$

следовательно $\dot{x}(t) = \dot{x}_0$, т.е. если частицу запустить лететь с какой-то скоростью и не трогать после этого, то она так и продолжит своё путешествие в Бесконечность с этой же самой скоростью. Ну а координата будет меняться по закону

$$x(t) - x_0 = \int_0^t d\tilde{t} \dot{x}(t) = \dot{x}_0 \int_0^t dt \dot{x}_0 t \Rightarrow x(t) = \dot{x}_0 t + x_0 .$$

Такое движение называется равномерным и прямолинейным. И оно служит для определения очень важной штуки, которую мы в первом законе Ньютона назвали ИСО, система, в которой тело, свободное от действие всех сил,

¹³Координата каждой из частиц – это вектор $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^\dagger$, $i = 1, 2$.

¹⁴Если меня убрать с Земли она это даже не заметит и продолжит двигаться без меня точно так же, как и со мной.

движется равномерно и прямолинейно. Вроде звучит как тавтология: есть уравнение Ньютона, описывающее движение всего, разве может быть иначе? Оказывается, что может. По-сути определение ИСО означает, что в системе нет никаких дополнительных подковёрных сил не фундаментальной природы, действующих на частицу. Эти непонятные силы могут появляться, если мы берём в качестве точки отсчёта нашей системы координат что-то, движущееся по нетривиальному закону.

Представим себе: мы в виде некоторого гуманоида едем на маршрутке #1 в Выборг, держа в руках чашку с горячим кофе. Наша система отсчёта связана с нашей пятой точкой. В душном салоне мы встречаем любовь всей нашей жизни, и вот вдруг ни с того ни с сего, водитель, скотина, решил затормозить. В этот момент мы выливаем горячий кофе на нашу идеальную половинку. Вроде на нас ничего не действовало, но вот счастье на всю жизнь сорвалось с крючка. Иными словами, появились некоторые подковёрные (неинерциальные) силы, которые заставили нас стать поставщиком пациентов в местную больницу.¹⁵ Ещё каноническим примером являются вращающиеся системы, например, наша любимая Земля. Хотя мы не чувствуем никаких сил, связанных с её вращением, они всё же есть, что мы можем наблюдать при помощи маятника Фуко: длинной верёвки и мыла груза, формирующих маятник, который, если запустить качаться, будет смещаться от своего начального и конечного положения раскачивания.

Так вот, если у нас есть какая-то ИСО, мы всегда можем перейти к другой ИСО. Для этого достаточно, чтобы другая ИСО двигалась равномерно и прямолинейно в нашей изначальной ИСО. При этом между этими ИСО нет никакой разницы: все законы будут одинаково выполняться и в одной, и в другой системах отсчёта.¹⁶ Доказывается это чрезвычайно просто: переход от координат первой ИСО $\mathbf{r}^{(1)}$ к координатам второй $\mathbf{r}^{(2)}$ даётся как:

$$\mathbf{r}^{(2)} = \mathbf{r}^{(1)} + \mathbf{R}_0 + \mathbf{V}_0 \cdot t ,$$

где \mathbf{R}_0 – стартовое (при $t = 0$) положение ИСО #2 в координатах ИСО #1, а \mathbf{V}_0 – скорость равномерного и прямолинейного движения ИСО #2 относительно ИСО #1. Теперь, дважды продифференцировав это выражение по

¹⁵Конечно, если вдаваться в детали процесса, там много каких сил задействовано, но как грубая иллюстрация вполне подойдёт.

¹⁶Это утверждение называется принципом Галилея.

времени и подставив вторую производную в уравнение 1.1, обнаружим, что

$$\frac{\mathbf{F}^{(2)}}{m} = \ddot{\mathbf{r}}^{(2)} = \underbrace{\ddot{\mathbf{r}}^{(1)}}_{\frac{\mathbf{F}^{(1)}}{m}} + \underbrace{\frac{d^2}{dt^2}(\mathbf{R}_0 + \mathbf{V}_0 \cdot t)}_{=0} = \frac{\mathbf{F}^{(1)}}{m} ,$$

т.е. никакого вклада в силу из-за перехода в новую систему отсчёта не возникает.

На этой весёлой ноте завершаем наше рассмотрение механики Ньютона и переходим к другим формализмам классической механики.

1.2. Формализм Лагранжа

1.2.1. Уравнения Эйлера-Лагранжа

Формализм Лагранжа куда более изощрённый, чем механика Ньютона.¹⁷ В механике Ньютона мы ввели такую штуку, как потенциал V , связанный с силой через уравнение 1.2.¹⁸ Также в ней же можно ввести величину, которую можно назвать кинетической энергией, которая для N частиц имеет вид $T = \sum_{k=1}^N \frac{m_k v_k^2}{2}$, где m_k – массы частиц, а \mathbf{v}_k – их скорости. Но оказывается, что для системы, описываемой какими-то произвольными координатами \mathbf{q} и скоростями изменения этих координат $\dot{\mathbf{q}}$, можно ввести функцию, которую в честь него называли лагранжиан:

$$\mathcal{L}(\dot{\mathbf{q}}, \mathbf{q}, t) = T - V ,$$

где T и V – кинетическая и потенциальная энергии данной системы, зависящие в общем случае от тех же переменных $(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$.

Ну хорошо, вот есть функция \mathcal{L} , а траекторию движения частиц $(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t))$ как найти то? А для этого нам понадобится штука под названием “действие”, величина, определяемая как

$$S = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L} dt .$$

¹⁷На самом деле, в некотором смысле формализм Лагранжа “уже” механики Ньютона, поскольку она работает (в чистом виде) только с потенциальными силами, т.е. силами, задаваемые потенциалом, в то время, как в уравнения Ньютона мы смело можем записать практически любую силу. Простейший пример – это сила трения $F_{\text{тр.},x} = -\gamma \dot{x}$, которая записывается в уравнение Ньютона как 2 байта переслать, а вот формализм Лагранжа для её учёта требует модификации и усложнения математического аппарата.

¹⁸Для x -компоненты силы это выражение, например, имеет вид $F_x = -V'_x$.

Поскольку T и V – энергии, измеряющиеся в СИ в джоулях, то и лагранжиан имеет ту же самую размерность. А следовательно, размерность действия – это “энергия-на-время” (или Дж·с, в СИ). Допустим, что у нас заданы положения системы в начале (t_0) и конце (t_1) движения в заданном отрезке времени: $\mathbf{q}(t_0)$ и $\mathbf{q}(t_1)$. Вопрос: каким образом должна двигаться система при заданном лагранжиане, чтобы перейти из одной точки в другую? Предположим, что мы взяли какую-то произвольную траекторию системы $(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t))$, и теперь попробуем отклониться от неё, прибавив к каждой точке в каждый момент времени некую произвольную малую функцию $\delta\mathbf{q}(t)$ (т.е. $\mathbf{q}(t)$ заменим на $\mathbf{q}(t) + \delta\mathbf{q}(t)$), удовлетворяющую требованиям:

- $\delta\mathbf{q}(t_0) = \delta\mathbf{q}(t_1) = 0$ (т.е. она не портит заданные положения системы в пространстве в начальный и конечный моменты времени),
- скорости $\dot{\mathbf{q}}(t)$ от добавки $\delta\mathbf{q}(t)$ превратятся в $\dot{\mathbf{q}}(t) + \delta\dot{\mathbf{q}}(t)$, где $\delta\dot{\mathbf{q}}(t) = \frac{d}{dt}\delta\mathbf{q}(t)$.

Вроде ничего противоестественного мы не захотели, но таким образом мы предположительно можем “просканировать” все возможные и невозможные траектории, удовлетворяющие “краевым условиям” $\mathbf{q}(t_0)$ и $\mathbf{q}(t_1)$. Фишка в том, что значение скалярной величины действия из-за замены траектории у нас тоже изменилось. Получается, что величина действия как бы зависит от $\mathbf{q}(t)$, функции от времени. Если бы \mathbf{q} просто была бы точкой, то зависимость числа от вектора мы бы обозвали функцией, а тут всё страшнее: число S уже само зависит от целой функции. Но математики взяли и обозвали подобное отношение страшным словом “функционал” и обозначили его как $S = S[\mathbf{q}]$. Помимо этого ещё и аппарат для обращения с подобными конструкциями придумали, и на этом аппарате зиждется постулат, позволяющий нам найти то, как будет двигаться наша система из точки $\mathbf{q}(t_0)$ в точку $\mathbf{q}(t_1)$ при заданном лагранжиане.

Итак, принцип Гамильтона (или принцип стационарного действия). Траекторией движения $(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t))$ будет та, что доставляет некий экстремум функционалу действия. Иными словами, если мы будем шевелить чуть-чуть в разные стороны траекторию на добавку $\delta\mathbf{q}(t)$, то действие будет оставаться примерно тем же.

Формулируется это через понятие первой вариации (обозначается $\delta S[\mathbf{q}]$). Это аналог дифференциала функций, но для функционалов. Как мы помним, в экстремальных точках для функции f , её дифференциал должен быть нулевым ($df = 0$). То же самое требуется и для S : $\delta S[\mathbf{q}] = 0$, осталось только

найти эту вариацию. “Значение действия” не меняется означает, что разность между действием с нужной траекторией $S[\mathbf{q}] = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt$ и “сдвинутой” траекторией $S[\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}] = \int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}} + \delta\dot{\mathbf{q}}, t) dt$ должна быть нулевой:

$$S[\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}] - S[\mathbf{q}] = 0 ,$$

но подобное условие уж больно сложно. Поэтому примем приближение, что $\mathcal{L}(\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}} + \delta\dot{\mathbf{q}}, t) \approx \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \delta\mathbf{q} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \delta\dot{\mathbf{q}} + \dots$ ¹⁹ В этом случае второй функционал превратится

$$S[\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}] \approx \overbrace{\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt}^{S[\mathbf{q}]} + \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \delta\mathbf{q} dt + \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \delta\dot{\mathbf{q}} dt + \dots .$$

И тогда получившаяся упрощённая разность (с точностью до членов, линейных по $\delta\mathbf{q}$ и $\delta\dot{\mathbf{q}}$) и будет первой вариацией (δS):

$$\begin{aligned} 0 = S[\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}] - S[\mathbf{q}] &\approx \delta S[\mathbf{q}] = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \delta\mathbf{q} dt + \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \overbrace{\delta\dot{\mathbf{q}}}^{d\delta\mathbf{q}} dt = \\ &= \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \delta\mathbf{q} dt + \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \delta\mathbf{q} \right|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \delta\mathbf{q} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) dt = \\ &= \underbrace{\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \delta\mathbf{q} \right|_{t_0}^{t_1}}_{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} (\delta\mathbf{q}(t_1) - \delta\mathbf{q}(t_0))} + \int_{t_0}^{t_1} \delta\mathbf{q} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) \right) dt . \end{aligned}$$

Поскольку по нашему соглашению о концах траектории слагаемое $\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \delta\mathbf{q} \right|_{t_0}^{t_1} = 0$, то у нас остаётся следующее условие равенства нулю первой вариации:

$$\delta S[\mathbf{q}] = \int_{t_0}^{t_1} \delta\mathbf{q} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) \right) dt = 0$$

И тут нам потребуется т.н. основная лемма вариационного исчисления: если $\int_{t_1}^{t_2} \delta f \cdot A dt = 0$, то, поскольку приращение δf может быть произвольным, данное уравнение тождественно уравнению $A = 0$. По этой лемме выражение в скобках должно быть равно нулю:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = 0 , \quad (1.3)$$

¹⁹Это означает, что мы берём только первые члены разложения \mathcal{L} в ряд Тейлора по $\delta\mathbf{q}$ и $\dot{\mathbf{q}}$.

это т.н. уравнение Эйлера-Лагранжа, которое и определяет динамику системы в формализме Лагранжа. Как и второй закон Ньютона, уравнение 1.3 – дифференциальное уравнение второго порядка.

Теперь следует показать эквивалентность полученного закона движения уравнениям Ньютона, хотя бы в случае одной единственной частицы с массой m . Допустим, наши обобщённые координаты $(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ – это обычные декартовы координаты и скорости $(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$, наш потенциал зависит только от положения наших частиц ($V = V(\mathbf{r})$), ну и заодно кинетическая энергия имеет знакомый нам вид $T = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} = T(\dot{\mathbf{r}})$. Тогда

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = \nabla V = -\mathbf{F}$$

и

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \frac{d}{dt} m\dot{\mathbf{r}} = m\ddot{\mathbf{r}}.$$

Теперь, подставляя эти формулы в уравнение 1.3, получается привычный нам 2-й закон Ньютона (уравнение 1.1). Случай многих частиц получается точно так же, но выражение для кинетической энергии в этом случае страшнее $T = \sum_k \frac{m_k \dot{\mathbf{r}}_k^2}{2}$.

1.2.2. Интегралы движения

О! Это очень полезная штука. Интегралы движения (они же законы сохранения) – вещь, которая очень часто упрощает жизнь при решении задач. Возникают они не просто так, а из-за симметрий, которые имеются в системе. Симметрия (в общем) это такая штука: ты что-то поменял, а ничего не поменялось. Более конкретно – это какие-то преобразования системы, при которых она остаётся самой собой. Например, одноцветный кубик: какой стороной его на стол ни положи, он всё равно будет выглядеть одинаково. Или ещё хуже: шарик, там вообще фиг отследить, так же его ты положил обратно, или нет.²⁰ Другим примером могут быть рельсы: если смотреть только на них фиг поймёшь: там же ты стоишь, или проехал десяток-сотню километров: поможет только пейзаж вокруг.²¹ Строгое математическое утверждение о том, что симметрии²² приводят к интегралам движения носит название Теоремы Нётер.²³ Мы тут, конечно, эту теорему доказывать не будем, но наивнейшим образом получим её некоторые основные следствия.

²⁰ Это примеры симметрии вращения.

²¹ А это пример трансляционной (сдвиговой) симметрии.

²² Точнее – непрерывные симметрии.

²³ Она была получена и доказана Эмми Нётер в 1918 году.

Выделяют семь фундаментальных (главных) интегралов движения, которые связаны с фундаментальными свойствами Того Нечто (Время + Пространство), в чём двигаются частицы. Если точнее, с инвариантностью относительно произвольных сдвигов/поворотов в этом Нечто.

- 1 интеграл из сдвига во времени (закон сохранения энергии).
- 3 интеграла из сдвигов в пространстве (закон сохранения импульса).
- 3 интеграла из поворотов в пространстве (закон сохранения момента импульса).

Наша общая схема вывода каждого из этих законов сохранения для параметра s будет следующая:²⁴ берём лагранжиан $\mathcal{L}(s)$ и производим сдвиг по выбранному параметру на малую величину δs : $\mathcal{L}(s) \rightarrow \mathcal{L}(s+\delta s) \approx \mathcal{L}(s) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s} \delta s + \dots$, тогда условием инвариантности лагранжиана при малом δs будем считать $\mathcal{L}(s + \delta s) = \mathcal{L}(s) \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s} \delta s = 0$, что означает (поскольку δs произвольно) $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s} = 0$. Ну и дальше при преобразовании применяем где надо уравнение Эйлера-Лагранжа (1.3), в результате чего приходим к выражению вида $\frac{d\mathcal{A}}{dt} = 0 \Rightarrow \mathcal{A} = \text{const}(t)$, из чего следует, что при движении по траектории эта самая величина \mathcal{A} сохраняется, что и означает закон сохранения для величины A . А теперь рассмотрим их в этом же порядке, но поподробнее.

1.2.2.1. Закон сохранения энергии

Ну тут всё просто: инвариантность сдвига по времени означает $\mathcal{L}(t+\delta t) \approx \mathcal{L}(t) + \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}}^0 \delta t = \mathcal{L}(t)$. Выражение $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = 0$ означает, что лагранжиан не зависит от времени в явном виде, т.е. $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t))$. Системы, описываемые подобными лагранжианами называются консервативными. Произвольный сдвиг по времени $t \rightarrow t + \delta t$ фактически означает нашу свободу выбора начала отсчёта.²⁵ Само выражение $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = 0$ нам не дало ничего конкретного, поэтому посчитаем для разнообразия полную производную лагранжиана по времени, куда входит и эта частная производная:

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}}^0 + \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \frac{d\mathbf{q}}{dt}}^{\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}}} \cdot \dot{\mathbf{q}} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \cdot \ddot{\mathbf{q}} = \frac{d}{dt} \left(\dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right),$$

²⁴Очень плохая схема, надо сказать, к теореме Нётер отношение имеющая оооочень отдалённое.

²⁵Т.е. мы можем начать следить за траекторией с любого момента времени, законы, по которым движется система от этого не меняются.

из чего следует, что

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \left(\dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \mathcal{L} \right)}_{\text{const}(t)} = 0 .$$

Сохраняющуюся во времени величину

$$E \stackrel{\text{def}}{=} \dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \mathcal{L} \quad (1.4)$$

и называют полной энергией консервативной системы. Посмотрим чему она равна в случае лагранжиана весьма распространённого типа:

$$\mathcal{L} = \overbrace{\frac{m \dot{\mathbf{q}}^2}{2}}^T - V(\mathbf{q}) . \quad (1.5)$$

В этом случае $\underbrace{\dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}}}^{m\mathbf{q}} = m\mathbf{q}^2 = 2T \Rightarrow E = 2T - T + V = T + V$. Т.е. полная энергия, которая сохраняется – это просто сумма кинетической и потенциальной энергии.

1.2.2.2. Закон сохранения импульса.

Теперь посмотрим на инвариантность относительно сдвигов в пространстве. В каждый момент времени подвинем значения всех наших координат \mathbf{q} на один и тот же произвольный малый сдвиг $\delta \mathbf{q}$: $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + \delta \mathbf{q}$. На скоростях это изменение никак не отражается, поскольку сдвиг в каждый момент времени одинаков, а значит от времени он не зависит и $\frac{d}{dt} \delta \mathbf{q} = 0$. Это смещение предоставляет нам свободу выбора начала отсчёта нашей системы координат: мы её можем поместить куда угодно, движение, которое мы будем описывать, от

этого не изменится. Уравнение имеет вид $\mathcal{L}(\mathbf{q} + \delta \mathbf{q}) \approx \mathcal{L}(\mathbf{q}) + \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{q}}^0 = \mathcal{L}(\mathbf{q})$, следовательно (из уравнения 1.3):

$$0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{d}{dt} \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}}}_{\text{const}(t)} ,$$

т.е. при движения по траектории во времени сохраняется величина, называемая общим импульсом системы:

$$\mathbf{p} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} . \quad (1.6)$$

И вновь проверим, чему равна эта величина для лагранжиана 1.5. В этом случае $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{q}}$ и это выражение совпадает с определением импульса, которое вводят в механике Ньютона.

1.2.2.3. Закон сохранения момента импульса.

Чтобы понять, как преобразуется лагранжиан под действием поворотов, надо сначала понять, как этот самый поворот осуществить. Для этого рассмотрим простую модель: радиус-вектор $\mathbf{R} = (X, Y, Z)^\dagger$, который вращается вокруг оси $0z$ на угол $\delta\varphi$ и переходит в радиус-вектор $\mathbf{R}' = (X', Y', Z)^\dagger$ (см. рис. 1.1). Очень удобно думать о задаче в цилиндрической системе координат,

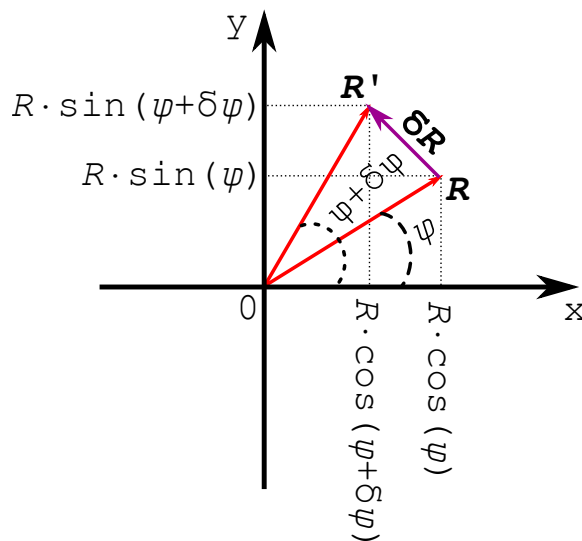


Рис. 1.1 Вращение вектора \mathbf{R} в плоскости $x0y$ вокруг оси z на угол $\delta\varphi$.

в которых каждый вектор представляется как:

- длина проекции вектора на плоскость $x0y$ (поскольку \mathbf{R} вращается вокруг оси $0z$, то она та же, что и для \mathbf{R}' и равна R):
- угол между проекцией вектора на плоскость $x0y$ и осью $0x$ (φ для \mathbf{R} и $\varphi + \delta\varphi$ для \mathbf{R}'),
- проекция вектора на ось $0z$ (для \mathbf{R} и для \mathbf{R}' равна Z).

Тогда выразив компоненты в Декартовой системе координат из цилиндрических координат получим:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \cos(\varphi) \\ R \sin(\varphi) \\ Z \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}' = \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} R \cos(\varphi + \delta\varphi) \\ R \sin(\varphi + \delta\varphi) \\ Z \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} \overbrace{R \cos(\varphi)}^X \cos(\delta\varphi) - \overbrace{R \sin(\varphi)}^Y \sin(\delta\varphi) \\ \underbrace{R \sin(\varphi)}_Y \cos(\delta\varphi) + \underbrace{R \cos(\varphi)}_X \sin(\delta\varphi) \\ Z \end{pmatrix} \xrightarrow{\delta\varphi \rightarrow 0} \begin{pmatrix} X - \delta\varphi Y \\ X + \delta\varphi Y \\ Z \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

(см. рис. 1.1). Иначе говоря, переход $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$ можно представить при помощи матрицы ортогонального преобразования:

$$\mathbf{R}' = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos(\delta\varphi) & -\sin(\delta\varphi) & 0 \\ \sin(\delta\varphi) & \cos(\delta\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\mathcal{U}_{\delta\varphi}} \mathbf{R} \xrightarrow{\delta\varphi \rightarrow 0} \begin{pmatrix} 1 & -\delta\varphi & 0 \\ \delta\varphi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{R} .$$

Поэтому приращение к вектору \mathbf{R} из-за бесконечно малого вращения вокруг оси $0z$ приобретает вид:

$$\delta\mathbf{R} = \overbrace{\begin{pmatrix} X - \delta\varphi Y \\ X + \delta\varphi Y \\ Z \end{pmatrix}}^{\mathbf{R}'} - \overbrace{\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}}^{\mathbf{R}} = \delta\varphi \begin{pmatrix} -Y \\ X \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

который удобно представить как векторное произведение вектора \mathbf{R} и вектора $\delta\boldsymbol{\varphi} = \delta\varphi \cdot (0, 0, 1)^\dagger$, направленного по оси вращения, и равного по модулю углу поворота:

$$\delta\mathbf{R} = \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ 0 & 0 & \delta\varphi \\ X & Y & Z \end{pmatrix} = [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{R}] .$$

Это представление для вращательного приращения справедливо и для произвольной оси вращения, чем мы дальше и воспользуемся. Т.е. приращения к положению и скорости²⁷ частицы из-за поворота выглядят как

$$\begin{cases} \delta\mathbf{r} = [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r}] , \\ \delta\dot{\mathbf{r}} = [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \dot{\mathbf{r}}] , \end{cases} \quad (1.7)$$

²⁶В т.ч. и при бесконечно малом повороте $\delta\varphi \rightarrow 0$, при котором $\cos(\delta\varphi) \rightarrow 1$ и $\sin(\delta\varphi) \rightarrow 0$.

²⁷Для этого просто надо продифференцировать предыдущее выражение по времени, с учётом того, что $\delta\boldsymbol{\varphi}$ от времени не зависит.

Важная вещь: векторное произведение векторов даёт на выходе не вектор, а т.н. **псевдовектор** (или аксиальный вектор). Псевдовекторы и векторы отличаются тем, как ведут себя под действием различных преобразований симметрии (подробнее об этом в следующей части).

Теперь, когда мы подготовили почву, можно произвести преобразование

$$\varphi \rightarrow \varphi + \delta\varphi. \text{ Условие } \mathcal{L}(\varphi + \delta\varphi) \approx \mathcal{L}(\varphi) + \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \delta\varphi} \delta\varphi}_{\delta\mathcal{L}} = \mathcal{L}(\varphi) \text{ придётся}$$

расписать более чётко, поскольку лагранжиан не зависит от угла поворота в явном виде:

$$\delta\mathcal{L} = \underbrace{\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}}}_{\dot{\mathbf{p}}} \cdot \underbrace{\delta\mathbf{r}}_{[\delta\varphi \times \mathbf{r}]} + \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}}}_{\mathbf{p}} \cdot \underbrace{\delta\dot{\mathbf{r}}}_{[\delta\varphi \times \dot{\mathbf{r}}]} .$$

В смешанном произведении трёх векторов можно делать их циклические перестановки без изменения финального значения этого произведения: $\mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{c}] = \mathbf{b}[\mathbf{c} \times \mathbf{a}] = \mathbf{c}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$, поэтому:

$$\delta\mathcal{L} = \dot{\mathbf{p}}[\delta\varphi \times \mathbf{r}] + \mathbf{p}[\delta\varphi \times \dot{\mathbf{r}}] = \delta\varphi \cdot \overbrace{([\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{p}}] + [\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}])}^{\frac{d}{dt}[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]} = \delta\varphi \cdot \underbrace{\frac{d}{dt}[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]}_{\text{const}(t)} \cdot \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \delta\varphi}}_{\text{const}(t)} .$$

Получившаяся постоянная во время движения по траектории величина носит название момента импульса (или углового момента):

$$\mathbf{L} \stackrel{\text{def}}{=} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] , \quad (1.8)$$

и конкретный её вид в случае лагранжиана 1.5 смысла искать уже не имеет, т.к. выражение для импульса мы и так нашли в предыдущем параграфе.

И таким образом мы нашли все 7 фундаментальных законов сохранения: 1 закон сохранения энергии, и законы сохранения 3-х компонент вектора полного импульса и 3-х компонент псевдовектора полного момента. Да здравствуют законы сохранения!

1.3. Формализм Гамильтона

И последнее, что мы вспомним из классической механики, это формализм Гамильтона, который нам также потребуется. Чтобы вывести уравнения дви-

жения в этом формализме надо сначала перейти от лагранжиана к функции Гамильтона (или гамильтониану). Основной приём, который для этого используется – это т.н. преобразования Лежандра. С их помощью можно перейти от старой функции зависящей от одной переменной (в нашем случае это скорость $\dot{\mathbf{q}}$) к другой функции, которая зависит уже от другой переменной, канонически сопряжённой с интересующей нас. Если у нас имеется функция $f(x)$, то координатой, сопряжённой x является $\tilde{x} = \frac{\partial f}{\partial x}$. Т.е. в случае функции $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$ переменной, сопряжённой к $\dot{\mathbf{q}}$ является импульс \mathbf{p} (см. уравнение 1.6). Само интересующее нас преобразование Лежандра выглядит следующим образом:

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{q}} - \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = \dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \mathcal{L} , \quad (1.9)$$

где \mathcal{H} и есть гамильтониан системы. Естественно, при преобразовании вся зависимость от $\dot{\mathbf{q}}$ стирается при помощи выражения этой постоянной через новую переменную. Очевидно, что $\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}$, т.е. координаты импульса и скорости являются канонически сопряжёнными и “в обратную сторону”. Если мы посмотрим на определение полной энергии системы 1.4, то мы быстро поймём, что функция Гамильтона и есть полная энергия системы.²⁸ Ну раз у нас есть новая функция и новые переменные, мы вновь должны найти уравнения движения, которые нам дадут траекторию системы $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ во времени. Сделаем это весёлым образом: рассмотрим полный дифференциал функции Гамильтона в виде уравнения 1.9:²⁹

$$d\mathcal{H} = \underbrace{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}}_{-\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = -\dot{\mathbf{p}}} d\mathbf{q} + \underbrace{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}}_{\dot{\mathbf{q}}} d\mathbf{p} = -\dot{\mathbf{p}} d\mathbf{q} + \dot{\mathbf{q}} d\mathbf{p} ,$$

откуда мы вытаскиваем значения частных производных, в результате чего получаем систему уравнений Гамильтона:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} , \\ \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} . \end{cases} \quad (1.10)$$

Чтобы понять смысл этих самых уравнений вновь обратимся к лагранжиану известного вида (1.5). Как мы уже убедились в предыдущем разделе, в этом

²⁸Естественно, для не-консервативной системы она не будет постоянна во времени, но от этого она меньше полной энергией не станет.

²⁹Не забывая об уравнении Эйлера-Лагранжа, 1.3!

случае $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{q}}$. Гамильтониан после применения преобразования Лежандра (ур. 1.9) примет вид:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) .$$

Теперь посмотрим на уравнения Гамильтона 1.10:

$$\begin{cases} m\ddot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{F} , \\ \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} . \end{cases}$$

Первое уравнение, по-сути, является выражением второго закона Ньютона, в то время как второе уравнение устанавливает связь между импульсом и координатой, что позволяет получать сами координаты при интегрировании уравнений в тех случаях, когда связь между импульсом и координатой не так тривиальна.

1.4. Литература к главе

- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988,
- Г. Голдстейн. Классическая механика. М.: Гостехиздат, 1957,
- В. И. Смирнов. Курс высшей математики, том четвёртый, часть первая. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1974,
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961.

Глава 2

Квантовая механика

*И да узрел Охламон, что сие есть
круть несусветная!*

*Заяц БО о квантовой механике,
Магазинчик БО, эпизод 4 “Свобода
слова”*

2.1. Вводные замечания

Опять же, как и в случае с классической механикой, мы бегло просмотрим только самые базовые из самых базовых элементов квантовой механики. В случае классической механики мы вспомнили три языка (формализма), при помощи которого можно описывать один и тот же класс явлений (движение классических частиц в виде МТ под действием каких-то сил): формализм Ньютона, Лагранжа и Гамильтона.¹ Естественно, у квантовой механики тоже существует не один формализм. Исторически первой (в 1925м году) возникла матричная механика Гейзенберга.² Чуть позже, в том же 1925-м, появилась волновая механика Шрёдингера – самый массовый язык квантмеха.³ Также существуют ещё формализм матриц плотности (к которому приложили руку Лев Ландау, Феликс Блох и Джон фон Нейман), формализм вигнеровских

¹Из главных, мы не трогали формализм Гамильтона-Якоби, поскольку он нам не сильно-то нужен.

²В минимальном варианте это уравнения Гамильтона, где в качестве переменных фигурируют не скалярные величины координаты + импульса, а матрицы, которые в некотором смысле представляют различные исходы измерений. Её Вернер Гейзенберг придумал на отдыхе на острове Гельголенд (Heligoland) в северном море. [Califano \[2012\]](#)

³Не могу не упомянуть, что Эрвин Шрёдингер придумал её на отдыхе в австрийских Альпах в компании очень молодой любовницы. [Califano \[2012\]](#)

функций, а также формулировка квантовой механики в виде интегралов по траекториям.⁴

2.2. Базовые положения волновой механики

2.2.1. Что такое волновая функция?

Короткий ответ: а фиг его знает...

В волновой механике постулируется существование НЁХ: волновой функции. Канонично обозначается она как ψ , по-сути эта буква в XX веке и стала символом именно квантовой механики.⁵ Эта функция однозначно и **полностью** определяет состояние системы.⁶ Функция эта в общем случае является комплексной ($\psi \in \mathbb{C}$), но на практике её можно часто сделать действительной, а значит при численных квантовомеханических расчётах мы вполне можем обойтись действительными числами. И вот теперь внимание: фишка. Если у нас имеются N частиц в нашем 3D пространстве, то в классической механике вся их динамика трёхмерном пространстве⁷ задаётся набором $6N$ переменных:

- $3N$ координат в каждый момент времени $\mathbf{r}(t) = (\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))^{\dagger}$
- и $3N$ импульсов или скоростей (в зависимости от того, каким формализмом пользуемся) $\mathbf{p}(t) = (\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t))^{\dagger}$.

Зная траекторию мы можем вычислить значение любой физически значимой величины (т.н. наблюдаемых), обозначим её буквой \mathcal{O} , от англ. “observable”. Грубо говоря, наблюдаемая – это физическая величина, которую можно измерить каким-то прибором. Это может быть положение частицы, тогда прибором может выступать фотокамера, или даже глаз. Это может быть скорость, тогда прибор = спидометр, или фотокамера у майора ГИБДД + секундомер. Это может быть даже сила тока, тогда прибором будет амперметр, или микрофон, регистрирующий мат электрика Васи, через которого течёт ток. В общем, что в физике из величин не возьми, почти всё является наблюдаемыми.⁸ Поскольку величина физическая, то её можно свести к некоторой

⁴Т.н. “старую” квантовую теорию Бора и Зоммерфельда в расчёт не берём.

⁵А ψ хологи хором идут нафиг.

⁶Строго говоря, только чистые состояния, за подробностями см. раздел 3.2.2..

⁷Траектория = зависимость координат от времени.

⁸Классические примеры ненаблюдаемых: карма, аура, розовые единороги и Летающий Макаронный Монстр. Как видно, они фигурируют не в физике, а в **метафизике**.

функциональной зависимости от координат и импульсов ($\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$).⁹ И вот в классической механике, если мы знаем траекторию системы, то мы можем вычислить и поведение интересующей нас наблюдаемой $\mathcal{O}(t)$.

Волновая же функция для N частиц в 3-х мерном пространстве зависит только от набора $3N$ переменных.¹⁰ Каких – отдельный вопрос. Сейчас для простоты полагаем, что аргументы волновой функции – это координаты частиц $\psi = \psi(\mathbf{r})$, но мы их всегда можем поменять, например, на импульсы (см. раздел 2.2.4.). Пространство координат, на котором определена волновая функция¹¹ называется конфигурационным пространством, и оно $3N$ -мерно. В классической механике же у нас главную роль играло $6N$ -мерное пространство $(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbb{R}^{6N}$, которое называется фазовым пространством. Получается, что в квантовом случае фазовое пространство как бы “ополовинилось” до конфигурационного, а волновой функции всё равно этого достаточно чтобы знать всю динамику системы.

Интерпретаций физического смысла волновой функции дофига и больше,¹² но в данной книженции читателю предлагается на выбор два варианта.

- Копенгагенская интерпретация, самая попсовая штука, за которую Макс Борн получил свою нобелевку по физике, она дальше и будет использоваться.
- Интерпретация “заткнись и считай!”.¹³

Подобной урезанной версии фазового пространства нам будет хватать, поскольку квантовая механика является вероятностной теорией. Постулируется, что точное значение наблюдаемой, которую мы измеряем не можем знать в принципе. Иными словами, предсказать точно исход измерения заранее невозможно, в отличие от классической механики, где после задания начальных условий и получении траектории мы можем предсказывать будущее и видеть прошлое и настоящее для $\mathcal{O}(t)$. В квантовой механике мы можем только предсказать вероятность того, что мы получим определённое значение интересующей нас наблюдаемой \mathcal{O} , и эта информация о вероятностях измерения “записана” в волновой функции. Собственно, такое знание – предел наших

⁹При необходимости добавляются дополнительные “координаты”, например, параметры электромагнитного поля.

¹⁰При необходимости могут добавляться дополнительные координаты, например, спины частиц.

¹¹Ещё раз отметим, что волновая функция является отображением $\psi : \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{C}$.

¹²Многомировая, транзакционная и т.д.

¹³Эта интерпретация принадлежит Дэвиду Мермину. Сам автор является поклонником именно этого взгляда на квантовую механику.

возможностей. Как ни иронично, по существу ни о волновой функции, ни о наблюдаемых в этом разделе мы ничего не узнали: сплошную псевдофилософскую лабуду пережёвывали, поэтому для более детального разбора всех этих НЁХ идём далее.

2.2.2. Операторы, гильбертовы пространства и прочая лабуда...

— Ого, а снаружи маленькое всё такое!
— Балда ты, пространство – фигня!

*Заяц БО очень точно описал смысл
этого раздела.
Магазинчик БО, эпизод 4 “Свобода
слова”*

2.2.2.1. Пространство, в котором живут волновые функции

Чтобы понять, как волновая функция вероятностным образом описывает исходы измерений, придётся обратиться к математике. Конкретно, к функциональному анализу (функану). Вообще, с одним из разделов этой дисциплины, вариационкой,¹⁴ мы уже сталкивались в разделе 1.2.1.). Но теперь мы посмотрим на это всё немного под другим углом.

Функцией называется отображение из пространства координат $A \subseteq \mathbb{R}^M$ или $A \subseteq \mathbb{C}^M$ размерности $\dim(A) = M$ (из области определения функции) в одномерное пространство $B \subseteq \mathbb{R}$ или $B \subseteq \mathbb{C}$ (в область допустимых значений функции), т.е. $\psi : A \rightarrow B$. Если координаты функции комплексные, и сам результат отображения комплексный, то такая функция исследуется в разделе ТФКП,¹⁵ а если $\psi : \mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{C}$, то по-сути эту конструкцию можно рассматривать как две действительные функции:

$$\begin{cases} \operatorname{Re}(\psi) : \mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{R} , \\ \operatorname{Im}(\psi) : \mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{R} , \end{cases}$$

где $\operatorname{Re}(\psi)$ и $\operatorname{Im}(\psi)$ – действительная и мнимая части функции $\psi = \operatorname{Re}(\psi) + i\operatorname{Im}(\psi)$. А значит оперировать с комплекснозначными функциями действи-

¹⁴Вариационным исчислением.

¹⁵Теории функций комплексных переменных.

тельной переменной можно и обычными методами матана.¹⁶

Что такое функция мы вспомнили, но оказывается, что эти самые функции сами живут в своём особом, тёплом и уютном функциональном пространстве. Интересующие же нас волновые функции тоже живут внутри этого пространства, но в своём ещё более уютном, из-за определённой элитарности, подпространстве, называемом \mathfrak{L}^2 ¹⁷ – пространстве функций, интегрируемых со своим квадратом, что обозначает требование $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < \infty$.¹⁸ Поскольку функции комплексные, то приходится интегрировать не просто квадрат, а модуль квадрата $|\psi|^2 = \psi^* \psi = (\text{Re}(\psi))^2 + (\text{Im}(\psi))^2$, чтобы финальное значение получилось действительное, а не комплексное.

Не смотря на то, что мы будем брать только элитные функции из элитного района \mathfrak{L}^2 , в квантовой механике имеется целый огромный раздел,¹⁹ в котором приходится выходить “за границы” \mathfrak{L}^2 , в трущобы вокруг него, чтобы воспользоваться более широким классом функций. Но львиная доля свойств при этом в новом расширенном пространстве функций остаётся, а то, что не остаётся – модифицируется, поэтому сейчас мы на этом заострять внимание не будем.²⁰ Офигительной фишкой \mathfrak{L}^2 является то, что это т.н. гильбертово пространство. Для нас это будет означать, линейное пространство бесконечного размера, а любая линейная комбинация функций $f, g \in \mathfrak{L}^2$ с коэффициентами $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ ²¹ также является функцией из этого же пространства:

$$\alpha f + \beta g \in \mathfrak{L}^2 .$$

Все свойства операции сложения (“+”) полностью наследуются из алгебры комплексных чисел (которые абсолютно те же, что и для \mathbb{R}), так что их перечислять тут не будем. А вот вспомнить о том, что в обычной линейной алгебре у нас была такая конструкция, как скалярное произведение, не помешает. Как мы должны помнить, это была такая штука (\mathbf{f}, \mathbf{g}) , которая отображала любую пару в векторов $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_N)^\dagger, \mathbf{g} = (g_1, g_2, \dots, g_N)^\dagger$ обратно в ее поле, над которым и было это линейное пространство:

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = f_1^* g_1 + f_2^* g_2 + \dots + f_N^* g_N = \sum_{k=1}^N f_k^* \cdot g_k , \quad (2.1)$$

¹⁶ТФКП всё равно активно применяют в квантмехе, но в основном из-за его мегасильной магии, например расчёта разных сложных интегралов.

¹⁷“Эль два”, прям как испанское прозвище какое-то.

¹⁸Т.е. этот интеграл для $\forall \psi \in \mathfrak{L}^2$ имеет конечное значение.

¹⁹Теория рассеяния – задачи, связанные с непрерывным спектром.

²⁰Если конкретно, модифицируется то, что описанный выше интеграл может быть не конечным, а бесконечным, но пропорциональным т.н. δ -функции.

²¹Функции то у нас комплекснозначные, значит и коэффициенты им под стать.

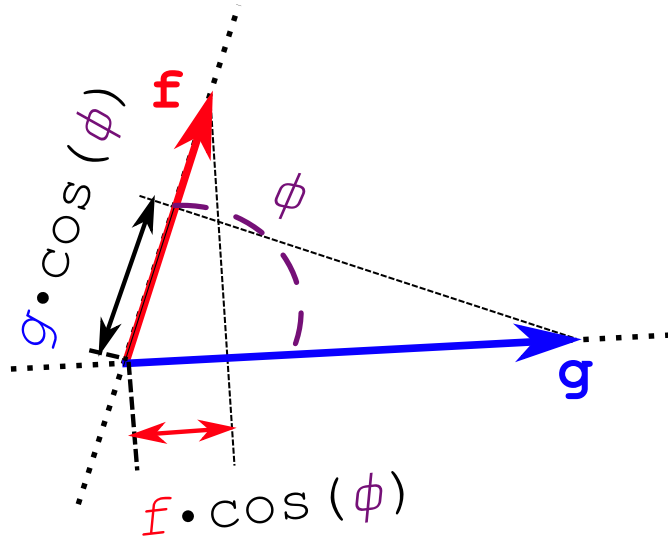


Рис. 2.1 Схематичное скалярного произведения 2-х векторов на плоскости.

комплексное сопряжение f^* добавляем на всякий случай, ведь тем самым полем, откуда сорвали f_k и g_k обычно является или \mathbb{R} или \mathbb{C} . В случае двумерных векторов²² скалярное произведение (\mathbf{f}, \mathbf{g}) имело геометрический смысл произведения длины $|\mathbf{f}| = f$ на проекцию вектора \mathbf{g} на направление вектора \mathbf{f} . Т.е., если между векторами \mathbf{f} и \mathbf{g} на плоскости был угол ϕ , то их скалярное произведение было $(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = f \cdot g \cdot \cos(\phi)$ (см. рис. 2.1). Если вектора \mathbf{f} и \mathbf{g} параллельны $\phi = 0$ или $\phi = \pi$, то скалярное произведение максимально/минимально, т.к. косинус принимает экстремальные значения $+1$ и -1 . А вот если \mathbf{f} и \mathbf{g} перпендикулярны, т.е. угол между ними $\phi = \pm\frac{\pi}{2}$, то $(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = 0$. Ну и конечно $(\mathbf{f}, \mathbf{f}) = f^2$, т.е. скалярное произведение вектора на самого себя даёт квадрат длины этого вектора.

Так вот, скалярное произведение векторов является неотъемлемой штукой во всех линейных пространствах, и \mathfrak{L}^2 тут не исключение, в нём определяется оно как:

$$\langle f, g \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int f^*(\mathbf{x})g(\mathbf{x})dV, \quad (2.2)$$

где dV – элемент объема области определения функций f и g .²³ Это скалярное произведение удовлетворяет всем стандартным свойствам подобных конструкций.

- $\langle f, g \rangle = \langle g, f \rangle^*$. Доказать это проще пареной репы, ведь интегрирование

²²Ну и трёхмерных, но там это геморройнее показывать.

²³В некотором смысле это определения является обобщением выражения 2.1, ведь интеграл – та же сумма, только более сложная, а координата, по которой производится интегрирование – непрерывный (и, возможно, многомерный) индекс суммы.

и взятие комплексного сопряжения – перестановочные операции:

$$\langle f, g \rangle = \int \overbrace{f^*(\mathbf{x})g(\mathbf{x})}^{(f(\mathbf{x})g^*(\mathbf{x}))^*} dV = \overbrace{\left(\int f(\mathbf{x})g^*(\mathbf{x}) dv \right)^*}^{\langle g, f \rangle} .$$

- Для $\alpha \in \mathbb{C} \Rightarrow \langle f, \alpha g \rangle = \alpha \langle f, g \rangle$. Тут даже доказывать ничего не надо – это свойство интеграла.
- $\langle f, f \rangle \geq 0$. Тут тоже всё очевидно, т.к. $\langle f, f \rangle = \int |f|^2 dV$, а квадрат модуля – это неотрицательное число. При этом очевидно, что нулю этот интеграл будет равен, только если функция $f = 0$ во всей своей области определения. Сам же интеграл $\langle f, f \rangle$ имеет прямое (а точнее корневое) отношение к норме функции (обобщённому понятию длины):

$$\|f\| = \sqrt{\langle f, f \rangle} .$$

Ещё одним очень важным свойством является неравенство Коши-Буняковского-Шварца (НКБШ). Так вот, по нему

$$\|f\| \cdot \|g\| \geq \langle f, g \rangle . \quad (2.3)$$

Суть этого неравенства можно понять на примере тех самых двумерных векторов (рис. 2.1) со скалярным произведением $(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = f \cdot g \cdot \cos(\phi)$, и она очень простая: произведение проекции одного вектора на длину другого не может превышать произведение длин векторов. Или если ещё проще: проекция вектора не может быть длиннее длины вектора.

2.2.2.2. Базисы в пространстве волновых функций

*Вступайте в ряды Фурье! Сходимость,
равенство, гильбертово пространство!*

С просторов интернета

В линейных пространствах, если мы помним, была очень полезна концепция базиса. Зачем он нужен? По-сути, базис – это система координат в пространстве. Он фиксирует некоторую конструкцию, при помощи которой мы можем достаточно просто обратиться к любому вектору в пространстве. Без базиса всё наше изучение пространства напоминают осмотр сферического

коня в вакууме, а как только мы выбираем базис, у нас появляется конструкция, позволяющая “реально” (численно), ощупать всё наше пространство. Допустим, у нас этот базис уже имеется – это просто набор векторов, которые в нашем случае являются функциями $(f_1, f_2, f_3, \dots = \{f_k\}_k)$. Если мы захотим выразить какую угодно функцию g из нашего пространства, то мы всегда сможем сделать это “в координатах” выбранного набора как:

$$g = \sum_k \overbrace{\langle g, f_k \rangle}^{c_k} f_k, \quad (2.4)$$

где коэффициенты c_k (которые по смыслу и есть проекции нашей функции g на орт f_k) – и есть координаты вектора g в выбранном базисе. Естественно, абы какой набор базисных векторов выбрать не прокатит. Существует определённое требование к тому, каким должен этот базис быть, и это требование линейной независимости.²⁴ Набор векторов f_1, f_2, \dots, f_N называется линейно зависимым если существует такой набор коэффициентов c_1, c_2, \dots, c_N , что при условии $\sum_k |c_k|^2 > 0$ (т.е. что хотя бы один из $c_k \neq 0$) можно забабахать линейную комбинацию $c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots c_N f_N = 0$. А линейно независимым называется набор f_1, f_2, \dots, f_N , линейная комбинация которого $(c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots c_N f_N)$ будет равна нулю **только** при условии $c_1 = c_2 = \dots = c_N = 0$ (т.е. если выполняется отрицание определения линейной зависимости).

Базисом же пространства будет называться **максимальный** набор линейно независимых векторов, количество же этих векторов – это размерность (\dim) соответствующего линейного пространства.²⁵ Среди базисов всегда удобно выбирать особый вид базисов: ортогональный базис. Как мы помним, скалярное произведение по геометрическому смыслу пропорционально косинусу угла между векторами. А если два вектора идут под углом в 90° (т.е. перпендикулярно, или, по-умному, ортогонально друг другу), то косинус между ними равен нулю, и соответствующее скалярное произведение тоже обращается в ноль. Следовательно, если выбрать базис так, что $\langle f_k, f_l \rangle \propto \delta_{kl} = \begin{cases} \|f_k\|^2, & k = l \\ 0, & k \neq l \end{cases}$, то получается, что каждая ось ортогональна любой другой оси, и тогда всё становится хорошо и просто. Далее мы всегда будем по дефолту предполагать, что любой наш базис – это ортогональный базисный

²⁴Libera la Basis Set! Viva la Revolution!

²⁵Мы тут сильно врём. Для определения базиса в гильбертовом пространстве необходимо думать о полноте и сходимости. Но, поскольку в численных расчётах мы работаем с конечномерными подпространствами \mathfrak{L}^2 , то поэтому будем апеллировать к свойствам базисов обычных линейных пространств.

набор, а если это не так, то это будет оговорено в особом порядке. В любом случае построить из неортогонального базисного набора ортогональный – это простая техническая процедура.²⁶ Ещё более удобным, чем просто ортогональный базисный набор, является ортонормированный базисный набор. Под нормировкой вектора обычно понимают то, что вектор имеет единичную длину (в выбранных единицах). Фактически, нормировка задаёт единицу измерения вдоль направления, по которому “идёт” интересующий вектор. Сделать из ненормированного вектора $\tilde{\mathbf{f}}$ нормированный (\mathbf{f}), очевидно, очень легко:

$$\mathbf{f} = \frac{\tilde{\mathbf{f}}}{\|\tilde{\mathbf{f}}\|} = \frac{\tilde{\mathbf{f}}}{\sqrt{\langle \tilde{\mathbf{f}}, \tilde{\mathbf{f}} \rangle}} .$$

Так вот, ортонормированный базис – это ортогональный базисный набор, где каждый вектор из этого набора нормирован на единицу. Поскольку, операция нормировки элементарна, а поиск аналитических выражений для ортонормированной функции часто является весьма геморройной процедурой,²⁷ то об ортонормированности базиса мы всё же заранее будем сообщать. Тем более, даже если мы выполнили расчёт в ненормированном базисе, то это всегда можно исправить постфактум.

Пространство \mathfrak{L}^2 имеет базис бесконечной длины, поэтому оно является бесконечномерным. А если оно бесконечномерное, то как мы можем быть уверены, что взяв базис $\{f_k\}_{k=1}^{\infty}$ в этом пространстве и представляя при помощи него всевозможные функции g по уравнению 2.4 мы не будем работать с бесконечностями? Поэтому помимо всего хорошего, пространство и базис должны быть полными, т.е. должна всегда иметься возможность построить сходящуюся последовательность функций к любой функции из нашего пространства, а обрубки базиса и будут подобную последовательность организовывать.

2.2.2.3. Что такое операторы и какие у них свойства?

Интересующее нас пространство функций \mathfrak{L}^2 тоже можно отображать куда-то, например в \mathbb{R} , получая различные функционалы (см. раздел 1.2.1.), а можно отображать и само в себя $\mathcal{A} : \mathfrak{L}^2 \rightarrow \mathfrak{L}^2$.²⁸ Такое отображение $\mathcal{A} : f \rightarrow g$, $f, g \in \mathfrak{L}^2$ называется оператором. В квантовой механике же используется

²⁶В случае склероза линейки можно погуглить, например, ортогонализацию Грама-Шмидта.

²⁷Те, кто не верят могут посмотреть на нормировочные коэффициенты в случае, например, задачи об атоме водорода, или о гармоническом осцилляторе.

²⁸Иными словами, у нас имеется некоторое правило \mathcal{A} , согласно которому функции f из пространства \mathfrak{L}^2 сопоставляется другая (или та же самая) функция g из этого же самого функционального пространства.

чуть более конкретный класс операторов, т.н. линейные операторы. Применение линейного оператора к функции обозначается как:

$$\hat{A}f = g ,$$

где \hat{A} и обозначает наш оператор обозначается как $\mathcal{A}\mathbf{f} = \mathbf{g}$.²⁹ Если наш оператор линейный, он должен удовлетворять, как напоминает нам КО, свойству линейности. Значит, когда оператор действует на линейную комбинацию функций,³⁰ результатом будет

$$\hat{A}(\alpha \cdot f + \beta \cdot g) = \alpha \hat{A}f + \beta \hat{A}g .$$

Звучит и так не очень сложно, но с примерами будет ещё понятнее.

- Пример #1: оператор умножения на число. Если $\hat{A} = \gamma \in \mathbb{C}$, то даже доказывать ничего особо не надо – это тупо закон дистрибутивности. Частный случай умножения на число 1 (адын) называется единичным оператором $\hat{1}$. Очевидно, что $\hat{1}f = f$ для $\forall f \in \mathfrak{L}^2$.
- Пример #2: оператор домножения на функцию y ($\hat{A} = y$). Тот же закон дистрибутивности.³¹
- Пример #3: оператор дифференцирования. На самом деле процедуру взятия производной тоже можно обзвать оператором (например, пусть $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$). Тогда $\frac{\partial}{\partial x}(\alpha \cdot f + \beta \cdot g) \stackrel{\text{def}}{=} (\alpha \cdot f + \beta \cdot g)' = \alpha f' + \beta g' = \alpha(\frac{\partial}{\partial x}f) + \beta(\frac{\partial}{\partial x}g)$, что есть одно из свойств производной.³²

На самом деле, эти три примера и представляют собой строительные блоки для всех практически важных операторов в квантовой механике.

Операторы тоже существуют не в вакууме, и не живут под мостом в пространстве функций: они образуют своё, операторное пространство, с блэкджеком и шлюхами. И это пространство существенно веселее, чем пространство волновых функций:



²⁹Это калька с линейной алгебры, где умножение вектора \mathbf{f} на линейный оператор \mathcal{A} (то бишь матрицу) обозначается так же: $\mathcal{A}\mathbf{f} = \mathbf{g}$.

³⁰На сумму функций f и g с некоторыми весами $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$.

³¹На самом деле тут всё сложно: не на каждую функцию можно домножить, чтобы не выйти при этом за пределы \mathfrak{L}^2 . Но этот пример для нас важен, например, в случае оператора потенциальной энергии в координатном представлении, или кинетической энергии в импульсном.

³²Строго говоря, дифференцирование может быть не замкнуто на \mathfrak{L}^2 , т.е. подействовав этим оператором на некоторые из функций, можно получить функцию, не принадлежащую \mathfrak{L}^2 , но для целей квантовой механики это не так существенно.

- операторы можно складывать (линейная комбинация $\alpha \cdot \hat{A} + \beta \cdot \hat{B}$, где $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ также является элементом пространства операторов, причём все свойства линейности работают),
- но самое крутое это то, что операторы можно перемножать $\hat{A} \cdot \hat{B}$ тоже получая при этом операторы.

Конечно, в отличие от пространства волновых функций тут нет скалярного произведения, но сама операция перемножения – ничем не хуже. Мало того, в общем случае это произведение ещё и круче суммы, т.к. оно некоммутативно, т.е. $\hat{A}\hat{B}$ совершенно не обязательно равно $\hat{B}\hat{A}$, иными словами, порядок применения операций к функции имеет значение! Если всё же $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то операторы \hat{A} и \hat{B} называются коммутирующими, а само такое свойство называется коммутативностью. И для его “изображения” придумали штуку, которая называется коммутатор:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.5)$$

Коммутатор – это оператор, который становится нулевым оператором $\hat{0}$, если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют. Оператор $\hat{0}$ – это ноль в пространстве операторов относительно операции суммы ($\hat{0} + \hat{A} = \hat{A} + \hat{0} = \hat{A}$) и бескомпромиссный убийца в пространстве волновых функций ($\hat{0}f = 0, \forall f$).³³ Собственно, это и есть недостающий элемент для свойств операторов, поскольку единичный оператор, необходимый для операции умножения $\hat{1}\hat{A} = \hat{A}\hat{1} = \hat{A}$ мы уже ввели выше. Немного скажем ещё об основных алгебраических свойствах коммутаторов:

- $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$,
- $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$,
- $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$,
- и тождество Якоби $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = 0$.

Все они доказываются однотипно: расписать всё по определению (уравнение 2.5) и привести подобные слагаемые, после чего собрать всё обратно.

Естественно, если операторы можно перемножать, то кроме единичного оператора у каждого оператора \hat{A} должен водиться злой “брат-близнец”: оператор, обратный ему, \hat{A}^{-1} , такой что $\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{1}$. Если злой оператор

³³Т.е. любую функцию он переводит в нулевую функцию, равную нулю на всей своей области определения.

\hat{A}^{-1} произведёлся над бедной функцией f , то добрый брат-близнец \hat{A} восстановит бедняжку, да так, что она ничего и не вспомнит, и наоборот. Напоследок отметим, что $(\hat{A}^{-1})^{-1} = \hat{A}$, т.е. обратный оператор обратного оператора – это сам оператор, иными словами, если смотреть “в обратную сторону”, то злым близнецом относительно \hat{A}^{-1} окажется \hat{A} .

2.2.2.4. Связь функционального анализа с линейкой

Сейчас мы обратимся к аналогии для волновых функций, которую мы уже начали рассматривать, причём аналогии достаточно точной: функция = вектор, оператор = квадратная матрица. Поймём почему она достаточно точная. Допустим, у нас есть базис $\{f_k\}_{k=1}^{\infty}$ для пространства \mathfrak{L}^2 (сейчас для простоты будем считать базис ортонормированным, т.е. $\langle f_k, f_l \rangle = \delta_{kl}$). Тогда любую произвольную функцию g мы можем представить по формуле 2.4 как бесконечный вектор $\mathbf{c} = (\underbrace{\langle f_1, g \rangle}_{c_1}, \underbrace{\langle f_2, g \rangle}_{c_2}, \dots, \underbrace{\langle f_k, g \rangle}_{c_k}, \dots)^{\dagger}$ из коэффициентов перед векторами базисного набора. В этом случае действие оператора \hat{A} на функцию g можно переписать как:

$$\hat{A}g = \hat{A} \sum_{k=1}^{\infty} c_k f_k = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \hat{A}f_k. \quad (2.6)$$

А теперь мы познакомимся с очень важным приёмом, которым мы будем ооочень часто пользоваться по ходу книги: домножение слева на сопряжённую функцию и интегрирование. Слева к выражению выше присобачим одну из базисных функций, f_l , после чего проинтегрируем по области определения наших функций. Иными словами, давайте посчитаем следующее скалярное произведение:

$$\langle f_l, \hat{A}g \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \langle f_l, \hat{A}f_k \rangle.$$

Само по себе это скалярное произведение для нас бесполезно, но если подумать, то новую функцию $\hat{A}g$ мы тоже можем разложить в базисе $\{f_k\}_{k=1}^{\infty}$ как

$$\hat{A}g = \sum_{l=1}^{\infty} \underbrace{\langle f_l, \hat{A}g \rangle}_{c'_l} f_l = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} c_k \langle f_l, \hat{A}f_k \rangle f_k.$$

А теперь, приняв обозначение для бесконечного вектор-столбца

$$\mathbf{c}' = (\underbrace{\langle f_1, \hat{A}g \rangle}_{c'_1}, \underbrace{\langle f_2, \hat{A}g \rangle}_{c'_2}, \dots, \underbrace{\langle f_k, \hat{A}g \rangle}_{c'_k}, \dots)^{\dagger},$$

и вспомнив, что формула выше – это ни что иное, как правило умножения квадратной матрицы на вектор-столбец из линейной алгебры (только тут и матрицы и столбцы бесконечные), можно записать выражение 2.6 в матричном виде:

$$\mathbf{c}' = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \langle f_1, \hat{A}f_1 \rangle & \langle f_1, \hat{A}f_2 \rangle & \langle f_1, \hat{A}f_3 \rangle \\ \langle f_2, \hat{A}f_1 \rangle & \langle f_2, \hat{A}f_2 \rangle & \langle f_2, \hat{A}f_3 \rangle \\ \langle f_3, \hat{A}f_1 \rangle & \langle f_3, \hat{A}f_2 \rangle & \langle f_3, \hat{A}f_3 \rangle & \dots \\ & & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}_{\mathcal{A}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \mathcal{A}\mathbf{c} .$$

Тут бесконечные вектор-столбцы \mathbf{c} – это точные представления волновых функций в выбранном базисе, а \mathcal{A} – точное матричное представление оператора \hat{A} в том же базисе. Естественно, таким точным представлением можно пользоваться или для сферических выкладок в вакууме, или для каких-то очень хороших задач, которые можно пересчитать по пальцам. В реальной же жизни, когда нужно что-то численно посчитать, бесконечный базис обрубают, получая конечномерное подпространство пространства \mathfrak{L}^2 , натянутое на этот конечный базис. Но, поскольку пространство у нас гильбертово, такие обруб-ки с ростом размера подпространства будут сходиться к самому пространству. Поэтому этим способом можно получить адекватное количественное решение соответствующей задачи. Естественно, в случае конечномерных пространств – всё сводится к задачам линейной алгебры.

2.2.2.5. Сопряжённые операторы

Теперь у нас введено скалярное произведение в пространстве функций $\langle f, \hat{A}g \rangle$. А можем ли мы “перетащить” оператор “через границу запятой”? Ответ на этот вопрос: да, но с нюансом. При перетаскивании оператор превратится в свой сопряжённый оператор. Иными словами, оператор \hat{A}^\dagger , сопряжённый оператору \hat{A} – это тот оператор, что удовлетворяет равенству

$$\langle f, \hat{A}g \rangle = \langle \hat{A}^\dagger f, g \rangle .$$

Посмотрим на это выражение и порефлексируем при помощи матричной аналогии $\langle \mathbf{f}, \mathcal{A}\mathbf{g} \rangle$, где $\mathbf{f} = (c_1, c_2, \dots, c_N)^\dagger$, $\mathbf{g} = (c'_1, c'_2, \dots, c'_N)^\dagger$ – вектора, а \mathcal{A} – матрица. Сумма произведений комплексно-сопряжённых компонент вектора-строки на компоненты вектора-столбца (см. уравнение 2.1) – это и есть скалярное произведение для обычных векторов в конечномерном пространстве

$(\langle \mathbf{f}, \mathbf{g} \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^* c'_k)$. Если же мы действуем квадратной матрицей \mathcal{A} на вектор \mathbf{g} , то получаем тоже вектор-столбец. А что же нужно сделать, чтобы подействовать сначала на вектор \mathbf{f} ? А всё просто, получается, что на вектор-строку надо сначала подействовать матрицей, полученной из начальной (\mathcal{A}) транспонированием,³⁴ и, из-за того, что у нас компоненты векторов и матриц комплексные, ещё где заменили каждый получившийся элемент на его комплексно-сопряжённое значение:

$$\mathcal{A}^\dagger = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ \dots & A_{kl}^\dagger & \dots \\ & \vdots & \end{pmatrix} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} & \vdots & \\ \dots & A_{lk}^* & \dots \\ & \vdots & \end{pmatrix} = (\mathcal{A}^\dagger)^* , \text{ где } \mathcal{A} = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ \dots & A_{kl} & \dots \\ & \vdots & \end{pmatrix} ,$$

Получается, что мы как бы “транспонируем” и комплексно сопрягаем выражение $(\mathcal{A}\mathbf{f})^\dagger = \mathbf{f}^\dagger \mathcal{A}^\dagger$, после чего берём его комплексно-сопряжённую версию, чтобы подставить в выражение для скалярного произведения (уравнение 2.1).

Точно так же можно делать и без аналогии с матрицами, просто обращаясь с векторами как с обычными функциями. Найдём сопряжённые операторы для наших строительных блоков (умножение на функцию и взятие производной).

- $\hat{y} = y \in \mathbb{C}$, где y – комплекснозначная функция (константа – это тоже функция). Тогда

$$\langle f, \overbrace{y}^{\hat{y}} g \rangle = \int \underbrace{f^* \cdot \overbrace{y}^{(y^*)^*}}_{(y^* f)^*} \cdot g dV = \langle \overbrace{y^*}^{\hat{y}^\dagger} f, g \rangle ,$$

т.е. сопряжённым оператором для комплекснозначной функции является функция комплексно-сопряжённая ей ($\hat{y}^\dagger = y^*$).

- $\hat{A} = \frac{d}{dx}$. Тут в наших выкладках мы будем считать нашу задачу одномерной, но для частных производных это тоже работает. Воспользуемся формулой интегрирования по частям $\int u dv = uv - \int v du$.

$$\langle f, \overbrace{\frac{d}{dx}}^{g'} g \rangle = \int_a^b \underbrace{f^* \overbrace{g'}^{dg}}_{\langle \frac{d}{dx} f, g \rangle} dx = \overbrace{f^* \cdot g|_a^b}^0 - \underbrace{\int_a^b g \overbrace{\frac{d}{dx}(f^*)}^{(\frac{d}{dx} f^*)'}}_{\langle \frac{d}{dx} f, g \rangle} = \langle \overbrace{\left(-\frac{d}{dx}\right)^\dagger}^{(\frac{d}{dx})^\dagger} f, g \rangle .$$

³⁴Транспонирование = “переворачивание” матрицы на бок.

Значения функций $f = 0$ и $g = 0$ на границе области определения – это одно из физических требований, которое мы обсудим в конце этого подраздела, когда будем говорить о физическом значении операторов. Но зато сейчас при помощи него мы получили $\left(\frac{d}{dx}\right)^\dagger = -\frac{d}{dx}$.

Зачем же нам это всё? А дело в том, что в квантовой механике все наблюдаемые величины являются операторами одного особого класса – т.н. эрмитовыми операторами, или, самосопряжёнными. Тут всё очевидно: это операторы, которые удовлетворяют равенству $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. А такое вообще бывает? Конечно. Опять же, возьмём пример наших операторов $\hat{y} = y$ и $\frac{d}{dx}$. Если значения функции $y \in \mathbb{R}$, то $y^* = y$, и она становится самосопряжённым оператором. С производной всё немного хитрее – сопряжённый оператор имеет обратный знак. Поэтому надо добавить нечто, меняющее знак при перетаскивании “через запятую”. Как мы помним, для $y = \text{Re}(y) + i\text{Im}(y) \in \mathbb{C} \Rightarrow y^* = \text{Re}(y) - i\text{Im}(y)$, т.е. при комплексном сопряжении меняет знак только мнимая часть. И тут кроется выход для нас: если производную домножить на мнимую единицу i , то она при сопряжении погасит эффект изменяющегося знака, и тогда $\left(i\frac{d}{dx}\right)^\dagger = i\frac{d}{dx}$. В общем, если наш оператор \hat{A} не эрмитов, рецепт его превращения в самосопряжённый оператор достаточно прост – всего-то надо взять одну из следующих конструкций

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{\hat{A} + \hat{A}^\dagger}{2} \text{ или } \hat{\mathcal{A}} = \frac{\hat{A} - \hat{A}^\dagger}{2i}.$$

В случае \hat{y} мы неосознанно юзали первую, а в случае $\frac{d}{dx}$ – вторую. Очевидно, что применение “дополняющей” конструкции в каждом из этих случаев тоже давало бы нам сопряжённый оператор, но весьма бесполезный ($\hat{0}$).

Ещё у сопряжённых операторов имеется свойство, похожее на то, что было у обратных операторов: $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$. И в связи с этим, нам надо бы вспомнить про существование ещё одного крутого класса операторов: унитарные операторы. Их определение таково: унитарным оператором \hat{U} называется оператор, имеющий свойство $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$. Рассмотрим скалярное произведение $\langle \hat{U}f, \hat{U}g \rangle$. Мы можем представить себе, что это просто скалярное произведение реинкраниций векторов f и g после глобального песца, в виде действия оператора \hat{U} на всё пространство \mathfrak{L}^2 . Распишем это скалярное произведение:

$$\langle \hat{U}f, \hat{U}g \rangle = \langle f, \overbrace{\hat{U}^\dagger \hat{U}}^{\hat{U}^{-1}} g \rangle = \langle f, g \rangle,$$

т.е. несмотря на то, что мы действовали таким оператором на всё пространство, отношения между векторами, заданные через конструкцию скалярного произведения не поменялись. В контексте векторного пространства это означало бы сохранение всех углов между векторами. А т.к. $\|f\|^2 = \langle f, f \rangle$, то сохраняются ещё и длины. В векторном пространстве такое реализуют унитарные матрицы \mathcal{U} , являющиеся по-сути матрицами хорошего, правильного, канонического от одного базиса к другому. Поскольку $|\det(\mathcal{U})| = 1$, то выделяют два вида унитарных матриц:

- $\det(\mathcal{U}) = +1$ – матрицы *собственного* унитарного преобразования (примером может служить поворот пространства),
- $\det(\mathcal{U}) = -1$ – матрицы *несобственного* унитарного преобразования (а здесь пример – это инверсия всех координат, или отражение всего в какой-нибудь зеркальной плоскости).

Если матрица \mathcal{U} – действительная, то такое хорошее преобразование называют ортогональной матрицей. Единичная матрица \mathcal{E} (имеющая только диагональные элементы, равные 1) – это тоже матрица собственного ортогонального преобразования, то же самое можно сказать и про оператор $\hat{1}$. Так что оставить пространство таким же – это тоже хорошее преобразование пространства. В дальнейшем для преобразования пространства волновых функций мы будем всегда использовать только унитарные преобразования.

2.2.2.6. Спектр оператора

У каждого оператора существует такая штука как спектр собственных значений – собственных функций, которые представляют собой решение следующего уравнения:

$$\hat{A}f = Af, \quad (2.7)$$

где постоянная $A \in \mathbb{C}$ – это собственное значение, а вектор f , являющийся элементом нашего пространства (т.е. \mathfrak{L}^2), это собственная функция. По-сути это уравнение говорит, что нужно найти функции, которые не меняются под действием соответствующего оператора. В качестве примера можно привести пример оператора дифференцирования $\hat{A} = \frac{d}{dx}$:

$$\frac{d}{dx}f = Af \Rightarrow \frac{df}{f} = A dx \Rightarrow \int \overbrace{f^{-1}df}^{\ln(f)} = A \int \overbrace{dx}^{x+\text{const}} \Rightarrow f \propto \exp(Ax).$$

А то, что при дифференцировании экспонента остаётся экспонентой – это тот факт, который известен всем со школы.³⁵ Решений у оператора \hat{A} может быть много, поэтому набор этих самых собственных значений A_k и собственных функций f_k (а именно так обзывают эти решения) называют спектром оператора (k в данном случае нумерует все решения уравнения 2.7). В случае оператора $\frac{d}{dx}$ спектр является непрерывным, т.к. A может иметь произвольное значение, такое тоже бывает.

Поскольку нас интересуют в первую очередь эрмитовы операторы, то посмотрим на свойства их спектров. Для этого предположим, что $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ и мы нашли его спектр:

$$\hat{A}f_n = A_n f_n, \quad n \in \mathbb{N}$$

- Занимательный факт #1. Все собственные значения эрмитовых операторов – действительные числа. Для доказательства этого факта нам понадобится:

1. произвольная пара собственное значение + собственный вектор $\{A_k, f_k\}$,
2. скалярное произведение $\langle f_k, \hat{A}f_l \rangle$.

Далее, в лоб:

$$\underbrace{\langle f_k, \hat{A}f_k \rangle}_{A_k \langle f_k, f_k \rangle} = \underbrace{\langle \hat{A}f_k, f_k \rangle}_{A_k^* \langle f_k, f_k \rangle} : \langle f_k, f_k \rangle = \|f_k\|^2 > 0$$

после деления левой и правой части на квадрат нормы f_k получаем уравнение $A_k = A_k^*$, что эквивалентно тому, что $A_k \in \mathbb{R}$.

- Занимательный факт #2. Если $A_k \neq A_l$, то $\langle f_k, f_l \rangle = 0$. Доказать это тоже не очень сложно, в стиле предыдущего факта. Рассмотрим следующее скалярное произведение:

$$\underbrace{\langle f_k, \hat{A}f_l \rangle}_{A_l \langle f_k, f_l \rangle} = \underbrace{\langle \hat{A}f_k, f_l \rangle}_{\underbrace{A_k^*}_{A_k} \langle f_k, f_l \rangle}.$$

Теперь можно перенести все слагаемые в одну и ту же сторону, получая уравнение:

$$A_l \langle f_k, f_l \rangle - A_k \langle f_k, f_l \rangle = (A_l - A_k) \langle f_k, f_l \rangle = 0$$

³⁵По-сути это и есть одно из возможных определений этой функции.

из чего следует, что если $A_l \neq A_k$, то нулю обязано быть равно произведение $\langle f_k, f_l \rangle$, что и требовалось доказать. Если же $A_l = A_k$, то очевидно, что скобка превращается в ноль, и скалярное произведение $\|f_l\|^2 = \langle f_l, f_l \rangle$ может быть каким угодно. По-сути, данный занимательный факт означает, что спектр оператора, помимо всего прочего, является источником ортогонального базиса в функциональном пространстве. И это очень круто, т.к. даёт ещё один способ быстрого (или не очень, но главное автоматического) построения ортогонального базисного набора. На самом деле тут имеется важный нюанс: одному и тому же собственному значению A_l может соответствовать не одна функция, а целое подпространство $\subset \mathfrak{L}^2$ некоторой размерности. В этом случае мы в задании мы не можем так просто найти ортогональный базис в этом подпространстве, и тут надо прибегать к каким-то танцам с бубнами, чтобы построить ортогональный набор. Случаи, когда размерность этого закуточка $\mathfrak{L}^2 > 1$ (т.е., когда линейно независимых собственных функции у какого-то собственного значения две и более), называются вырожденным спектром. А размерность соответствующего подпространства, характеризующегося одним и тем же собственным значением, называется степенью вырождения.

- Занимательный факт #3. Если два эрмитовых оператора \hat{A} и \hat{B} коммутируют ($\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$), то они имеют общий спектр (т.е. общую систему собственных функций). И наоборот, если у \hat{A} и \hat{B} – общая система собственных функций, то \hat{A} и \hat{B} коммутируют. Иными словами, это необходимое и достаточное условие того, чтобы операторы коммутировали. Докажем это в случае невырожденного спектра. Пусть у нас есть пара собственных значений/функций для одного из операторов $\hat{A}f = af$ и $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$. Тогда подействуем коммутатором на эту функцию:

$$0 = \underbrace{[\hat{A}, \hat{B}]}_{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}} f = \underbrace{\hat{A}\hat{B}f}_{\hat{0}f} - \underbrace{\hat{B}\hat{A}f}_{\hat{B}af} \Rightarrow \hat{A}(\hat{B}f) = a(\hat{B}f) ,$$

т.е. функция $\hat{B}f$ – это собственная функция оператора \hat{A} , соответствующая собственному значению a . А для него у нас спектр невырожден,³⁶ следовательно $\hat{B}f \propto f$, иными словами: $\hat{B}f = bf$, ч.т.д.³⁷

³⁶Соответствующее линейное пространство одномерно, и базис в нём состоит из одного вектора – f .

³⁷В случае с вырожденным спектром надо ещё доказывать, что можно выбрать правильный базис, который будет являться общим спектром.

Однако, стоит уточнить, что утверждение “операторы имеют общую систему собственных функций” не означает, что каждый из операторов имеет только одну систему функций, и всё из-за этого самого возможного вырождения. Дополнительная степень свободы приводит к тому, что иногда для вырожденных собственных значений базис можно выбрать так, что собственные функции для одного оператора не будут собственными для другого. Но это не отменяет того, что если докрутить базис до нужного состояния, то у обоих операторов все собственные функции вновь совпадут.

2.2.2.7. Так всё же, на кой нам эти операторы сдались?

Оказывается, что в квантовой механике **все** физические наблюдаемые представляются в виде эрмитовых операторов. Каждой классической наблюдаемой $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ соответствует оператор $\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{O}}^\dagger$. Естественно, что сами координата \mathbf{r} и импульс \mathbf{p} сами являются наблюдаемыми и им тоже соответствуют операторы $\hat{\mathbf{r}}$ и $\hat{\mathbf{p}}$. Последние в координатном представлении ψ выглядят как $\hat{x} = x$ и $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, и оба они являются эрмитовыми, добавка \hbar в случае оператора импульса необходима для правильной размерности: $[\hat{p}_x] = [\frac{\hbar}{x}] = [\frac{\text{Дж}\cdot\text{сек}}{\text{м}}] = [\frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2}{\text{сек}\cdot\text{м}}] = [\frac{\text{кг}\cdot\text{м}}{\text{сек}}]$. Поэтому построение оператора для произвольной классической наблюдаемой $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ является очень простой задачей – надо просто заменить координаты и импульсы в классической формуле на соответствующие операторы:

$$\hat{\mathcal{O}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{O}(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}}) .$$

Сказать то легко, а как сделать? Если у нас есть наблюдаемая $\mathcal{O}(q) = q^n$, где q – координата или импульс, а степень n – натуральное число, мы можем сообразить как будет выглядеть соответствующий оператор: $\hat{\mathcal{O}} = \underbrace{\hat{q} \cdot \hat{q} \cdot \dots \cdot \hat{q}}_{n \text{ раз}} = \hat{q}^n$,

но как же это осуществить в произвольном случае? А очень просто! Обычно физические величины выражаются через более-менее вменяемые функции, обладающие хорошими математическими свойствами, в частности, они чаще всего являются аналитическими, т.е. их можно **точно** представить в виде ряда Тейлора (для простоты напомним одномерный случай от координаты):

$$\mathcal{O}(q) = \underbrace{\mathcal{O}_0}_{\mathcal{O}(q=0)} + \left. \frac{d\mathcal{O}}{dq} \right|_0 q + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\mathcal{O}}{dq^2} \right|_0 q^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{\left. \frac{d^n \mathcal{O}}{dq^n} \right|_0}_{\frac{d^n \mathcal{O}}{dq^n}(q=0)} q^n .$$

Чуете чем дело пахнет? Ведь для выше мы уже написали способ построения оператора для $\mathcal{O}(q) = q^n$. Так и есть, по определению для произвольной функции $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ её оператор – это просто ряд Тейлора, в котором в каждом слагаемом вместо \mathbf{p} и \mathbf{r} в некоторых степенях стоят их соответствующие операторы в тех же самых степенях. И тогда, например, оператор для $\mathcal{O} = \exp(q)$ будет выглядеть как:

$$\hat{\mathcal{O}} = \exp(\hat{q}) = 1 + \hat{q} + \frac{\hat{q}^2}{2} + \frac{\hat{q}^3}{6} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{q}^n}{n!} .$$

Так что же мы будем получать при измерении этих самых наблюдаемых в случае квантмеха? Всё элементарно: в результате измерения наблюдаемой \mathcal{O} мы можем получить только собственные значения \mathcal{O}_k оператора $\hat{\mathcal{O}}$. Т.е. у нас есть некий чёрный ящик (квантовая система). Мы его трясём (каким-то образом), и оттуда выпадает определённая цифра \mathcal{O}_k , такая, что $\hat{\mathcal{O}}\phi_k = \mathcal{O}_k\phi_k$, причём вероятность “выпадения” мы априорно знаем, при условии того, что решили задачу об этой системе. Как мы говорили в начале данного раздела, волновая функция ψ даёт нам полное описание состояния системы. Значит всё, что нам известно – это ψ и спектр оператора $\hat{\mathcal{O}}$. Система собственных функций $\{\phi_k | \hat{\mathcal{O}}\phi_k = \mathcal{O}_k\phi_k\}_k$ даёт нам базис в пространстве волновых функций \mathfrak{L}^2 , следовательно любую функцию, в т.ч. и ψ можно разложить по этому базису (уравнение 2.4):

$$\psi = \sum_k \underbrace{\langle \phi_k, \psi \rangle}_{c_k} \phi_k .$$

Чтобы упростить себе жизнь, давайте примем, что наш базис ещё и ортонормированный, т.е. $\langle \phi_k, \phi_l \rangle = \delta_{kl}$.³⁸ Так вот, в ходе измерения наблюдаемой \mathcal{O} значение \mathcal{O}_k выпадает с вероятностью $p_k \propto |c_k|^2 = |\langle \phi_k, \psi \rangle|^2$, это т.н. правило Борна. Естественно, полная вероятность выпадения должна быть равна 1, следовательно:

$$\sum_k p_k = 1 \propto \sum_k |c_k|^2 = \sum_k |\langle \phi_k, \psi \rangle|^2 ,$$

т.е.

$$p_k = \frac{|\langle \phi_k, \psi \rangle|^2}{\sum_{k'} |\langle \phi_{k'}, \psi \rangle|^2} . \quad (2.8)$$

По-сути, $\propto \sum_k |c_k|^2 = \sum_k |\langle \phi_k, \psi \rangle|^2$ – ни что иное, как квадрат нормы волно-

³⁸Кст, тут спектр оператора может быть и вырожденным, т.е. $\mathcal{O}_k = \mathcal{O}_l$ – не запрещено, главное, в этом случае не забыть ортогонализировать базис.

вой функции:

$$\|\psi\|^2 = \left\langle \underbrace{\psi}_{\sum_k c_k \phi_k}, \underbrace{\psi}_{\sum_{k'} c_{k'} \phi_{k'}} \right\rangle = \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \underbrace{\langle \phi_k, \phi_{k'} \rangle}_{\delta_{k,k'}} = \sum_k |c_k|^2.$$

Т.е. если бы мы не только базис отнормировали на 1, но ещё и волновую функцию, то $p_k = |c_k|^2$. Именно поэтому в квантовой механике так любят нормированные на единицу волновые функции – это нормировка вероятности.

Согласно копенгагенской интерпретации, в результате измерения наблюдаемой, волновая функция коллапсирует (исчезает), и данное состояние оказывается для нас более не доступно, оно разрушилось. Понять это можно: ведь квантовые системы это ооочень маленькие системы (атомы, молекулы и т.д.), а мы на них действуем огромным и макроскопическим прибором, естественно, мы не можем оставить их движение (читаем: ψ) неизменным, поэтому после измерения волновая функция превращается в нечто страшное и непонятное. Но мы можем наготовить кучу одинаковых систем, и набирать необходимую статистику на них. Для этого даже не надо особо напрягаться, например хотим мы измерить какие-то свойства атомов, допустим их спектры поглощения. Тогда мы набираем в камеру прибора кучу атомов, и начинаем облучать их светом. Сам процесс происходит в квантовой системе из двух объектов: атом и фотон, которым мы светим, но таких объектов у нас огромное количество (если считать в штуках), поэтому на выходе мы будем получать нечто усреднённое по измерениям в этих маленьких системах. Естественно, если у нас есть вероятности выпадения одного из результатов, мы можем посчитать, какой будет результат “в среднем” при этой куче измерений, для этого всего-то надо найти мат.ожидание:

$$\langle \mathcal{O} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \sum_k p_k \mathcal{O}_k = \frac{\sum_k \mathcal{O}_k \overbrace{|\langle \phi_k, \psi \rangle|^2}^{|c_k|^2}}{\underbrace{\sum_k |\langle \phi_k, \psi \rangle|^2}_{\langle \psi, \psi \rangle}}.$$

На самом деле это выражение можно переписать в произвольном базисе. Для этого заметим, что в числителе дроби стоит ни что иное, как:

$$\left\langle \underbrace{\psi}_{\sum_k c_k \phi_k}, \hat{\mathcal{O}} \underbrace{\psi}_{\sum_{k'} c_{k'} \phi_{k'}} \right\rangle = \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \underbrace{\langle \phi_k, \hat{\mathcal{O}} \phi_{k'} \rangle}_{\mathcal{O}_{k'} \delta_{k,k'}} = \sum_k |c_k|^2 \mathcal{O}_k.$$

И тогда выражение для среднего значения наблюдаемой \mathcal{O} по куче одинаковых измерений приобретает очень симпатичный вид:

$$\langle \mathcal{O} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \psi, \hat{\mathcal{O}} \psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle} . \quad (2.9)$$

Теперь, когда мы поняли на какой конструкции строится квантовая механика в формализме Шрёдингера, пришло время задаться очевидным вопросом: откуда, блин, взять эту самую волновую функцию ψ ?

2.2.3. Уравнение Шрёдингера

2.2.3.1. Временное уравнение Шрёдингера

Естественно, если волновая функция полностью описывает состояние системы, то она не может браться из НИИ ЧаВо.³⁹ Должен быть её источник, и он есть! Если в случае классической механики у нас движение описывалось дифференциальными уравнениями, то тут у нас будет конструкция из смежного раздела: уравнение в частных производных. Одним (наверное, холодным) вечером, в Альпах, на отдыхе со своей молодой любовницей, Эрвин Шрёдингер выписал следующее уравнение, которое принесло ему Нобеля:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi , \quad (2.10)$$

где \hat{H} – это оператор Гамильтона, или просто гамильтониан, а $\hbar = 1.054571800(13) \times 10^{-34}$ – приведённая постоянная Планка, связанная с обычной, “школьной” постоянной Планка (h) как $h = 2\pi\hbar$. Само уравнение называется “временное уравнение Шрёдингера” и оно описывает эволюцию волновой функции для изолированной квантовой системы во времени. Т.е. если дать начальное условие $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi(t = 0, \mathbf{r})$, и проинтегрировать данное уравнение, то мы получим ответ на то, что станет (или что было) с волновой функцией в момент времени t . Несмотря на то, что результат измерения наблюдаемых у нас не предскажем, квантовая механика всё равно является детерминистической теорией, в смысле, что вероятности исходов мы всё равно можем предсказывать точно, вычисляя волновую функцию. Осталось понять только что такое \hat{H} . Логично предположить, что если это оператор Гамильтона (т.е. оператор энергии), то наверняка он получается из функции Гамильтона $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ (имеющей смысл энергии, см. раздел 1.3.) заменой $\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ и $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$.

³⁹ Впрочем, может и может, на то это и ЧаВо.

Следовательно, для каждой новой задачи о квантовом движении необходимо проходить следующую цепочку преобразований:

1. построить классическую функцию Лагранжа $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = T - V$,
2. перейти от неё к классической функции Гамильтона через преобразование Лежандра $\mathcal{H} = \underbrace{\mathbf{p}}_{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}}} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \mathcal{L}$,
3. получить оператор Гамильтона $\hat{H} = \mathcal{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$,
4. найти движение системы, решив уравнение Шрёдингера (2.10),
5. ????
6. PROFIT!!!

Но, естественно, подобное делало бы решение каждой новой задачи уж слишком геморройным, и тогда навряд ли бы пользовались такой формулировкой. К счастью, большинство задач имеют лагранжиан определённого вида: система частиц в некотором потенциале (похожего на уравнение 1.5):

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \underbrace{\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{M} \dot{\mathbf{r}}}_T - V(\mathbf{r}) ,$$

где $\mathcal{M} = \mathcal{M}^\dagger$ – симметричная матрица обобщённых масс частиц. В простейшем и самом распространённом случае $\mathcal{M} = \text{diag}(m_1, m_2, \dots, m_k, \dots)$ – это диагональная матрица, на диагонали которой находятся массы частиц m_k . В этом случае $\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{M} \dot{\mathbf{r}} = \sum_k \frac{m_k \dot{r}_k^2}{2}$. Следовательно, $\mathbf{p}^\dagger = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \dot{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{M}$.⁴⁰ При выкладках всё хорошо: сопряжённым вектором к вектору-строке $(\dot{\mathbf{r}})$ получился вектор-столбец $\mathbf{p}^\dagger = \dot{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{M}$ (если делать наоборот, то всё просто транспонируется). Конечно же, тогда $\dot{\mathbf{r}}^\dagger = \mathbf{p}^\dagger \mathcal{M}^{-1} \Rightarrow \dot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p}^\dagger \mathcal{M}^{-1})^\dagger = \mathcal{M}^{-1} \mathbf{p}$, и произведя преобразование Лежандра мы получим:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathbf{p}^\dagger \mathcal{M}^{-1} \mathbf{p}}_{\mathcal{M}^{-1} \mathbf{p}} - \frac{1}{2} \underbrace{\mathbf{p}^\dagger \mathcal{M}^{-1} \mathcal{M} \mathcal{M}^{-1} \mathbf{p}}_T + V(\mathbf{r}) = \underbrace{\frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathcal{M}^{-1} \mathbf{p}}_{T(\mathbf{p})} + V(\mathbf{r}) .$$

⁴⁰Тут мы использовали чёрную магию $\dot{\mathbf{r}}^\dagger (\mathcal{M} \dot{\mathbf{r}}) = \underbrace{(\dot{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{M}) \dot{\mathbf{r}}}_{\dot{\mathbf{r}}^\dagger \underbrace{\mathcal{M}^\dagger}_{\mathcal{M}}}$, т.е. при дифференцировании $\dot{\mathbf{r}}^\dagger$ по $\dot{\mathbf{r}}$ и наоборот, мы получим тот же результат, что и при дифференцировании $\dot{\mathbf{r}}^\dagger$ по $\dot{\mathbf{r}}^\dagger$.

Ну, а тут уже и до оператора Гамильтона, тоже называемого гамильтонианом, уж рукой подать:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{M}^{-1} \hat{\mathbf{p}}}_{\hat{T}} + \underbrace{V(\hat{\mathbf{r}})}_{\hat{V}}, \quad (2.11)$$

ну или в упрощённой версии с диагональной матрицей $\mathcal{M} = \text{diag}(\dots, m_k, \dots)$:

$$\hat{H} = \sum_k \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + V(\hat{\mathbf{r}}).$$

Оператор потенциальной энергии $\hat{V} = V$ не особо интересен, в координатном представлении ψ – это просто сам потенциал. А вот оператор кинетической энергии \hat{T} надо рассмотреть поподробнее. Ограничимся более простой его версией $\hat{T} = \sum_k \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k}$. Как мы помним, $\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}$ – т.е. это просто оператор дифференцирования с каким-то коэффициентом. Если мы им дважды подействуем на функцию, то это значит, что мы тупо возьмём вторую частную производную по этой координате (с каким-то весом) $\hat{p}_k^2 = (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_k^2}$, т.е. оператор \hat{T} принимает следующий вид:

$$\hat{T} = \sum_k \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2}.$$

Итак, мы установили вид гамильтониана для замкнутой системы частиц в некотором потенциале V . Этот гамильтониан не зависит от времени и он всегда будет служить нашей отправной точкой для решения задач. К нему уже можно присобачить любую интересующую добавку, описывающую влияние на эту систему извне, и добавка эта может даже зависеть от времени. Например, мы можем добавить влияние электромагнитного поля на заряды, и если это поле будет меняться во времени, то тогда и $\hat{H} = \hat{H}(t)$. Но сейчас мы рассмотрим другой случай.

2.2.3.2. Стационарное уравнение Шрёдингера

Допустим, наш гамильтониан не зависит явно от времени $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, т.е. в своём выражении он нигде не содержит переменной t (в частности, например, имеет вид 2.11). В этом случае стоит поподробнее приглядеться к самому волновому уравнению Шрёдингера 2.10, в частности с кинетической энергией $\hat{T} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial r_k^2}$. Допустим, наш потенциал $V = 0$ и движение происходит

только по одной координате $\mathbf{r} = x \Rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ (это не обязательно, просто так очевиднее), и тогда оно принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi = (\hat{T} + 0) \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) .$$

Когда мы изучали курс УрЧП (уравнений в частных производных), обычно приводят несколько типов уравнений, в частности:

- уравнение теплопроводности $\frac{\partial y}{\partial t} = c \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$, описывающее распространение тепла по телу, диффузию частиц и т.д. и
- волновое уравнение $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$, которое описывает колебание струны, электромагнитную волну, волны на поверхности воды.

Итак, знатоки, вопрос (БУМ): на какое из этих уравнений (теплопроводности или волновое) похоже *волновое* уравнение Шрёдингера?! Правильно, на первое (правда с мнимым коэффициентом теплопроводности, но это мелочи). Так что несмотря на название, тип уравнения у нас другой. Но это и хорошо, т.к. для подобных задач существует метод Фурье. Сразу же примерим его к уравнению Шрёдингера 2.10. Поскольку в нашем уравнении $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$ операторы $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ и \hat{H} действуют на абсолютно разные переменные, предположим, что мы можем факторизовать волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$ на две функции от соответствующих переменных $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_t(t) \cdot \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$. Подставим их в уравнение и поделим левую и правую части на саму волновую функцию:⁴¹

$$i\hbar \psi_{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial t} \psi_t = \overbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_t \psi_{\mathbf{r}} = \hat{H} \psi_t \psi_{\mathbf{r}} = \psi_t \hat{H} \psi_{\mathbf{r}}}^{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi} : \psi = \psi_t \psi_{\mathbf{r}} .$$

В итоге у нас получается следующее уравнение:

$$i\hbar \frac{1}{\psi_t} \frac{\partial \psi_t}{\partial t} = \frac{\hat{H} \psi_{\mathbf{r}}}{\psi_{\mathbf{r}}} ,$$

в котором левая часть зависит только от t , а правая только от \mathbf{r} . Так вот, когда же две функции зависящие от разных переменных могут быть равны друг другу? Правильно, если только они от этих переменных не зависят, т.е. они – константы. Обозначим эту константу как E , как некоторую энергию, чисто

⁴¹ Да, волновая функция может быть и нулём, идите нафиг.

из размерности: слева размерность $[\frac{\hbar}{t}] = \frac{\text{Дж}\cdot\text{сек}}{\text{сек}} = \text{Дж}$, и справа $[\hat{H}] = \text{Дж}$.⁴² В итоге получаем 2 уравнения:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{1}{\psi_t} \frac{\partial \psi_t}{\partial t} = E \Rightarrow i\hbar \frac{d\psi_t}{dt} = E\psi_t, \\ \frac{\hat{H}\psi_{\mathbf{r}}}{\psi_{\mathbf{r}}} = E \Rightarrow \hat{H}\psi_{\mathbf{r}} = E\psi_{\mathbf{r}}. \end{cases}$$

Первое из этих уравнений мы даже можем решить:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{\psi_t} \frac{d\psi_t}{dt} = E &\rightarrow i\hbar \frac{d\psi_t}{\psi_t} = E dt \rightarrow \\ i\hbar \int_{\psi_{t,0}}^{\psi_t} \frac{d\tilde{\psi}_t}{\tilde{\psi}_t} &= i\hbar \ln(\tilde{\psi}_t)|_{\psi_{t,0}}^{\psi_t} = i\hbar \ln\left(\frac{\psi_t}{\psi_{t,0}}\right) = E \int_0^t d\tilde{t} = E\tilde{t}|_0^t = Et \Rightarrow \\ \psi_t &= \psi_{t,0} \cdot \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) = \psi_{t,0} \left(\cos\left(\frac{Et}{\hbar}\right) - i \sin\left(\frac{Et}{\hbar}\right) \right). \end{aligned}$$

Т.е. зависимость от времени у волновой функции ψ имеет вид осциллирующей функции с циклической частотой $\omega = \frac{E}{\hbar}$.⁴³ Второе же уравнение

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{r}} = E\psi_{\mathbf{r}} \quad (2.12)$$

есть ни что иное, как задача на собственные значения оператора Гамильтона (оператора энергии), и следовательно получаемый спектр оператора \hat{H} обладает всеми ништяками спектра оператора. Энергия – одна из наблюдаемых, следовательно, это уравнение на допустимые наблюдаемые значения энергии и на соответствующие им состояния системы $\psi_{\mathbf{r}}$. Данное уравнение и называется стационарным уравнением Шрёдингера, и оно даёт все возможные состояния консервативной системы, которая бесконечно долго покоится без внешнего вмешательства. Главное отличие данного уравнения от временного уравнения Шрёдингера (2.10) в том, что первое определяет волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$ координат и времени, а второе – только от координат $\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$, а зависимость её от времени и так известна.

Именно из-за стационарного уравнения Шрёдингера квантовая механика и называется квантовой.⁴⁴ Дело в том, что для многих физически важных систем оказывается, что спектр гамильтониана \hat{H} оказывается дискретным (ну или имеет дискретную часть). Иными словами, существуют решения, между которыми спектр меняется рывками, т.е. энергия при переходе от одного

⁴²Оператор Гамильтона, читаем – оператор энергии, имеет размерность энергии.

⁴³Пссст, Пацанчик, не напоминает ли это Тебе соотношение Планка $E = \hbar\omega$, изучаемое в школе?

⁴⁴Сейчас смысл термина “квантование” существенно изменён математиками, но исторически “квантовый” означало “дискретный”.

состояния к другому меняется не непрерывно, как в классмехе. Подобные состояния в классической механике соответствуют траекториям, ограниченным в пространстве, т.е. не разбегающимся частицам – связанным состояниям, когда частицы привязаны друг к другу неким непреодолимым потенциалом. То, что возможны не любые состояния, а только избранные, раньше и называли квантованием (или дискретизацией). Непрерывный же спектр, который не вписывается в \mathfrak{L}^2 , соответствует траекториям, где частицы убегают друг от друга бесконечно далеко (т.е. случаю рассеяния частиц). В этом случае тоже возможны эффекты, не наблюдаемые в классической механике,⁴⁵ но квантования в историческом смысле тут, естественно, нету.

Напоследок отметим, что для стационарного уравнения Шрёдингера, где гамильтониан самосопряжённый,⁴⁶ и следовательно имеет только действительные собственные значения, всегда можно **выбрать** и все собственные волновые функции действительными. В случае невырожденного спектра показать это проще пареной репы. Представим $\psi_{\mathbf{r}}$ как $\psi_{\mathbf{r}} = \text{Re } \psi_{\mathbf{r}} + i \text{Im } \psi_{\mathbf{r}} \in \mathbb{C}$, $\text{Re } \psi_{\mathbf{r}}, \text{Im } \psi_{\mathbf{r}} \in \mathbb{R}$. Тогда, из стационарного уравнения Шрёдингера, линейности \hat{H} и действительности \hat{H} и E :

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{r}} = \hat{H} \text{Re } \psi_{\mathbf{r}} + i\hat{H} \text{Im } \psi_{\mathbf{r}} = E\psi_{\mathbf{r}} = E \text{Re } \psi_{\mathbf{r}} + iE \text{Im } \psi_{\mathbf{r}} .$$

Из этого следуют равенства для действительной и мнимой частей этого всего безобразия $\hat{H} \text{Re } \psi_{\mathbf{r}} = E \text{Re } \psi_{\mathbf{r}}$ и $\hat{H} \text{Im } \psi_{\mathbf{r}} = E \text{Im } \psi_{\mathbf{r}}$, т.е. действительные функции $\text{Re } \psi_{\mathbf{r}}$ и $\text{Im } \psi_{\mathbf{r}}$ также являются собственными для \hat{H} при собственном значении E . В случае вырожденного значения энергии E это тоже остаётся справедливым. Подобная свобода связана с тем, что волновые функции можно домножать на произвольные коэффициенты. Об этом удобно думать, если представить $\psi \in \mathbb{C}$ как $\psi = A \cdot \exp(i\phi)$, где функция $A(\mathbf{r}, t) = \|\psi\| \in \mathbb{R}$ – амплитуда волновой функции, а $\phi(\mathbf{r}, t)$ – фаза волновой функции. Тогда эту свободу домножения на коэффициенты можно параметризовать как домножение на постоянную вида $\exp(i\phi_0) \in \mathbb{C}$ – $\tilde{\psi} = \exp(i\phi_0)\psi$, где постоянная $\phi_0 \in \mathbb{R}$ – дополнительная фаза волновой функции. В этом случае для произвольного оператора \hat{A} будет выполняться $\langle \tilde{\psi}, \hat{A}\tilde{\psi} \rangle = \langle \exp(i\phi_0)\psi, \underbrace{\hat{A} \exp(i\phi_0)\psi}_{\exp(i\phi_0)\hat{A}\psi} \rangle = \langle \psi, \underbrace{\exp(i\phi_0 - i\phi_0)}_1 \hat{A}\psi \rangle = \langle \psi, \hat{A}\psi \rangle$, т.е. для наблюдаемых в среднем всё остаётся по-прежнему, что говорит о том, что мы ничего не испортили.

⁴⁵ Например, резонансные состояния.

⁴⁶ А это все явно физически осмысленные случаи.

2.2.3.3. Оператор эволюции

Время, назад!

Все разделилось вокруг на чужое и наше

Бросив на разные чаши

Против и за

*Сплин об обратимости унитарной
эволюции*

Иногда бывает удобно взглянуть на задачу описания динамики системы с немного другого угла. Допустим у нас есть начальное состояние $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}, t = 0)$ и есть временное уравнение Шрёдингера 2.10. Зная это мы можем найти состояние нашей системы в любой другой момент времени $\psi(t)$. Но, поскольку все функции у нас являются элементами пространства \mathfrak{L}^2 , то по идее мы можем записать формальное уравнение $\psi_t = \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}_{0 \rightarrow t} \psi_0(\mathbf{r})$, т.е. вообразить себе будто у нас есть некоторый оператор, который, как астролог: смотря только на дату рождения (начальное состояние системы, $\psi_0(\mathbf{r})$, функцию вне времени) позволяет установить будущее клиента (состояние системы $\psi(\mathbf{r}, t)$ в другие моменты времени). Но, в отличие от астрологии, подобную конструкцию в квантовой механике мы можем заставить работать. Давайте подставим наше выражение $\psi_t = \hat{U}_{0 \rightarrow t} \psi_0$ во временное уравнение Шрёдингера 2.10:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \overbrace{\hat{U}_{0 \rightarrow t} \psi_0}^{\psi_t} = \hat{H} \overbrace{\hat{U}_{0 \rightarrow t} \psi_0}^{\psi_t} \Rightarrow \left(i\hbar \frac{\partial \hat{U}_{0 \rightarrow t}}{\partial t} - \hat{H} \hat{U}_{0 \rightarrow t} \right) \psi_0 = 0 .$$

Поскольку ψ_0 может быть любой, для справедливости полученного уравнения необходимо приравнять к нулевому оператору оператор в скобке перед ψ_0 :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}_{0 \rightarrow t}}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}_{0 \rightarrow t} .$$

Поскольку операторы образуют своё пространство, будем обращаться с \hat{H} как просто с функцией от времени, то же самое применим и к $\hat{U}_{0 \rightarrow t}$, и решим (формально) это дифференциальное уравнение на “функцию” $\hat{U}(t) = \hat{U}_{0 \rightarrow t}$ так, как мы это умеем делать. Для диффура 1-го порядка необходимо одно начальное условие. Логично взять в качестве него требование: $\hat{U}_{0 \rightarrow 0} \psi_0 = \psi_0 \Rightarrow$

$$\hat{U}(0) = \hat{U}_{0 \rightarrow 0} = \hat{1}.$$

$$\begin{aligned} i\hbar \int_0^t \overbrace{\frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t}}^{d\hat{U}(t)} dt &= \int_0^t \hat{H}(t) \hat{U}(t) dt \Rightarrow \\ \Rightarrow i\hbar \int_{\hat{U}(0)}^{\hat{U}(t)} \frac{d\hat{U}(t)}{\hat{U}(t)} &= i\hbar \ln \left(\underbrace{\frac{\hat{U}(t)}{\hat{U}(0)}}_{\hat{1}} \right) = \int_0^t \hat{H}(t) dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow \hat{U}(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t) dt \right). \end{aligned}$$

Полученное выражение:

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_{0 \rightarrow t} = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t) dt \right) \quad (2.13)$$

и есть наш оператор эволюции, что такое экспонента от оператора мы уже рассматривали в разделе 2.2.2.7.. Если наша квантовая система консервативна, т.е. оператор Гамильтона \hat{H} не зависит явно от времени, то $\int_0^t \hat{H} dt = \hat{H} \cdot t$ и оператор эволюции тоже упрощается:

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_{0 \rightarrow t} = \exp \left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H} \right).$$

Попробуем подействовать подобным оператором на одно из собственных состояний ψ оператора \hat{H} консервативной системы: $\hat{H}\psi = E\psi$:

$$\begin{aligned} \hat{U}_{0 \rightarrow t} \psi &= \overbrace{\left(1 - \frac{it}{\hbar} \hat{H} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 + \dots + \frac{1}{k!} \left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H} \right)^k + \dots \right)}^{\exp\left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H}\right)} \psi = \\ &= \psi - \frac{it}{\hbar} E \psi + \frac{1}{2} \frac{t^2}{\hbar^2} E^2 \psi + \dots + \left(-\frac{it}{\hbar} \right)^k E^k \psi + \dots = \exp \left(-\frac{it}{\hbar} E \right) \psi. \end{aligned}$$

В результате получаем абсолютно то же выражение для общей волновой функции, что и после применения метода Фурье.

Посмотрим кратенько на свойства оператора $\hat{U}_{0 \rightarrow t}$. Во-первых, для стационарной системы мы можем “сдвинуть” начало отсчёта на любую величину

t_0 , вид оператора при этом не поменяется: $\hat{U}_{t_0 \rightarrow t_0+t} = \exp \left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \underbrace{\int_{t_0}^{t_0+t} dt}_t \right) =$
 $\exp \left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar} \underbrace{\int_0^t dt}_t \right) = \hat{U}_{0 \rightarrow t}$. Ещё, мы можем “смотреть” этим оператором и в
 прошлое и в будущее состояния системы = волновой функции:

$$\hat{U}_{t \rightarrow 0} = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_t^0 \hat{H}(t) dt \right) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t) dt \right) = \hat{U}_{0 \rightarrow t}^* .$$

Заодно мы так обнаружили и сопряжённый оператор для $\hat{U}_{0 \rightarrow t}$: $\hat{U}_{0 \rightarrow t}^\dagger = \hat{U}_{0 \rightarrow t}^*$.⁴⁷
 Теперь остаётся понять финальное свойство $\hat{U}_{t \rightarrow 0}$. Попробуем сначала пройти от $t = 0$ до t , после чего придём обратно (не забываем, что операции применяются справа налево):

$$\underbrace{\hat{U}_{t \rightarrow 0}^* = \hat{U}_{t \rightarrow 0}^\dagger}_{\hat{U}_{0 \rightarrow t}} \hat{U}_{t \rightarrow 0} = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t) dt \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t) dt \right) = \exp(0) = 1 = \hat{1} ,$$

т.е. $\hat{U}_{t \rightarrow 0}^\dagger = \hat{U}_{t \rightarrow 0}^{-1}$ – оператор эволюции является унитарным оператором (не зря же мы его сразу буквой U обозначили). Иными словами, при эволюции по уравнению Шрёдингера, все изначально заданные вероятности останутся теми же, “вероятность” никуда не убывает и ниоткуда не вылезает новая. Сколько было возможных исходов, столько и останется (они могут перераспределиться, но не потеряться). Мы также можем ходить в любом направлении по времени – эволюция от этого не меняется (она обратима по времени), т.е. квантовая механика, задаваемая уравнением Шрёдингера, весьма изящна, красива, но проста, и имеет строгие ограничения на свой характер.

2.2.4. Импульсное представление

Как мы узнали ранее, оператор координаты $\hat{x} = x$ – это сама координата, а оператор импульса вдоль той же координаты это $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Чем так выделяется координата по сравнению с импульсом, что одна представляется

⁴⁷Из тождества Эйлера $\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i \sin(\phi)$ следует, что $\exp(-i\phi) = \cos(\phi) - i \sin(\phi) = (\exp(i\phi))^*$, а поскольку гамильтониан хоть и оператор, но всё же величина скалярная, то $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^*$, т.е. транспонировать ничего не требуется.

своим значением, а второй – в виде дифференциального оператора? Нельзя ли сделать всё наоборот, чтобы волновая функция зависела не от x , а от p ?⁴⁸ Рассмотрим для простоты случай одномерного движения, в этом случае волновая функция будет функцией только одной координаты x (положения частицы), и времени t , т.е. $\psi = \psi(x, t)$. Мы знаем (см. раздел 2.2.2.) спектр оператора импульса:

$$\hat{p}f_p(x) = -i\hbar \frac{\partial f_p(x)}{\partial x} = pf_p(x) \Rightarrow f_p(x) = \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right),$$

где собственное значение p обозначает импульс в данном конкретном состоянии. Спектр этот непрерывный, т.к. p может принимать любые значения в интервале $(-\infty, +\infty) = \mathbb{R}$ и собственные функции не принадлежат \mathfrak{L}^2 , но ничего, поработаем и с ними. Разложим по ним нашу волновую функцию $\psi(x, t)$ в выбранный произвольный момент времени t . Фактически p у нас является непрерывным индексом, нумерующим волновые функции, и из-за его непрерывности придётся заменить сумму по номерам состояний на интеграл по p : $\psi(x, t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle f_p(x), \psi(x, t) \rangle f_p(x) dp$. Естественно, не стоит забывать и про нормировочный множитель для функции f_p :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\langle f_p(x), \psi(x, t) \rangle}_{a(p)} \underbrace{\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right)}_{f_p} dp. \quad (2.14)$$

Приведённая формула – это разложение некоторой функции по плоским волнам, называемое преобразованием (или интегралом) Фурье, функция $a(p)$ – это образ нашей функции ψ в импульсном конфигурационном пространстве:

$$a(p) = \langle f_p(x), \psi(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right) \psi(x, t) dx,$$

который показывает вклад плоской волны $\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right)$ с частотой $\omega = \frac{p}{\hbar}$ в финальное разложение.⁴⁹ И именно этот самый Фурье-образ $a(p)$ и является волновой функцией в импульсном представлении.

Скажем пару слов о нормировке непрерывного базисного набора $\{f_p(x)\}$. С ней всё печально: $\langle f_p(x), f_{p'}(x) \rangle$ – это расходящийся интеграл для любых p

⁴⁸Очевидный ответ: наверное можно, иначе бы об этом и не спрашивали.

⁴⁹ $\lambda = \frac{h}{p} = \pi \frac{h}{p}$ – это длина волны де Бройля.

и p' . Но, мы вправе потребовать следующее в наш момент времени t :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \overbrace{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \exp\left(-i\frac{px'}{\hbar}\right) \psi(x') \right)}^{a(p)} \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \psi(x') \overbrace{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-i\frac{px'}{\hbar}\right) \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) \right)}^{2\pi\hbar\delta(x-x')},\end{aligned}$$

т.е. у нас должна появиться некоторая мистическая функция – обобщение кронекеровской δ_{ab} на непрерывные индексы со свойствами:

- $\delta(x) = \delta(-x)$,
- $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$,
- ну и самое главное $\int f(x')\delta(x-x')dx' = f(x)$.⁵⁰

Представить себе её можно по разному, в частности “определение” этой δ -функции⁵¹ от Церкви Физиков следующее: $\delta(x) = \begin{cases} +\infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}$, и математики от него ссутся кипятком, т.к. δ -функция и не функция вовсе, а объект под названием “обобщённая функция”, который является специального рода функционалом. Так или иначе подобное определение полезно, т.к. даёт кучу полезных представлений δ -функции:

- мы уже ввели $\delta(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) dp$,
- прямым из “определения” получаем $\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \begin{cases} \frac{1}{\sigma}, & x \in [-\frac{\sigma}{2}, +\frac{\sigma}{2}] \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$, $\sigma > 0$
- $\delta(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(Lx)}{\pi x}$,
- $\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + x^2}$, т.е. бесконечно узкий пик Лоренца,
- $\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$, т.е. бесконечно узкая гауссиана.

⁵⁰Она как бы делает бэкап от нужного значения функции при интегрировании, остальное выкидывает, а сохранённое значение возвращает.

⁵¹Её ещё называют δ -функцией Дирака, т.к. именно он её и ввёл.

Несложно заметить, что в первом определении мы можем смело интегрировать не по p , а по x , так что $\delta(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right) dx$.

Если у нас есть новая волновая функция, то надо понять какие операторы на неё действуют. Нам достаточно найти новые операторы координаты и импульса. Начнём с последнего:

$$\begin{aligned}\hat{p}\psi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} a(p) \overbrace{\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right)}^{f_p} dp = \\ &= -i\hbar \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} a(p) \underbrace{\frac{\partial f_p}{\partial x}}_{i\frac{p}{\hbar} f_p} dp = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{pa(p)}_{\hat{p}a(p)} f_p dp ,\end{aligned}$$

т.е. в импульсном представлении оператор импульса – это просто умножение на сам импульс ($\hat{p} = p$). С координатой всё аналогично, для этого нужно заметить:

$$\begin{aligned}\hat{x}\psi(x) &= x\psi(x) = x \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} a(p) \overbrace{\exp\left(i\frac{px}{\hbar}\right)}^{f_p} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} a(p) \underbrace{xf_p dp}_{\frac{\hbar}{i} df_p} = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \left(\underbrace{\frac{\hbar}{i} a(p) f_p \Big|_{-\infty}^{+\infty}}_0 - \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\frac{\hbar}{i}}_{-i\hbar} \left(\frac{\partial a(p)}{\partial p} \right) f_p dp \right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\left(i\hbar \frac{\partial a(p)}{\partial p} \right)}_{\hat{x}a(p)} f_p dp ,\end{aligned}$$

т.е. оператор координаты в импульсном представлении – это $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$. Разложив волновую функцию $\psi(x, t)$ в каждый момент времени в интеграл Фурье получим соответствующую ей импульсную волновую функцию $a(p, t)$, а зная вид операторов \hat{x} и \hat{p} сможем построить операторы для любых наблюдаемых $\mathcal{O}(x, p)$. Тогда, поскольку время мы не трогали, уравнение Шрёдингера останется справедливо и для $a(p)$: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a(p) = \hat{H} a(p)$, при учёте того, что оператор \hat{H} будет записан в импульсном представлении. Перейти же обратно в координатное можно тем же способом, через разложение по собственным функциям, но уже оператора координаты: $\hat{x}f_x(p) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} f_x(p) = x f_x(p) \Rightarrow f_x(p) =$

$\exp(-i\frac{px}{\hbar})$. Аналогично уравнению 2.14:

$$a(p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\langle f_x(p), a(p, t) \rangle}_{\psi(x)} \underbrace{\exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right)}_{f_p} dx ,$$

это ни что иное, как обратное преобразование Фурье. Как мы теперь понимаем, разницы между координатным и импульсным представлениями нет от слова совсем, поэтому где удобно будем пользоваться соответствующим из них. Правда, почти всегда это будет координатное, из-за потенциала $V(x)$, вид которого нам (в отличие от кинетической энергии $T(p)$) обычно неизвестен.

2.2.5. Принцип неопределённости Гейзенберга

Ещё одной важной вещью для понимания квантмеха являются т.н. соотношения неопределённости. Существует куча способов их вывода, рассмотрения и интерпретации, но мы рассмотрим самый простой и прямой: соотношения между стандартными отклонениями для измерений наблюдаемых.

Итак, допустим, у нас есть два эрмитовых оператора \hat{A} и \hat{B} ($\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, $\hat{B}^\dagger = \hat{B}$), и пусть есть некоторое состояние, заданное волновой функцией ψ . В этом состоянии мы можем посчитать средние значения наблюдаемых A и B по формуле $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi, \hat{\mathcal{O}}\psi \rangle$, а также их дисперсии (среднеквадратичные отклонения):

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathcal{O}}^2 &= \langle \overbrace{(\mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle)^2}^{\mathcal{O}^2 - 2\langle \mathcal{O} \rangle \mathcal{O} + \langle \mathcal{O} \rangle^2} \rangle = \langle \mathcal{O}^2 \rangle - 2\langle \mathcal{O} \rangle \langle \mathcal{O} \rangle + \langle \mathcal{O} \rangle^2 = \\ &= \langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2 = \langle \psi, \hat{\mathcal{O}}^2 \psi \rangle - \langle \psi, \hat{\mathcal{O}} \psi \rangle^2 , \end{aligned}$$

где $\mathcal{O} = A, B$. Мы можем также посчитать коммутатор $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, который надо бы проверить на эрмитовость:

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = \underbrace{(\hat{A}\hat{B})^\dagger}_{\hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A}} - \underbrace{(\hat{B}\hat{A})^\dagger}_{\hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{A}\hat{B}} = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}] ,$$

т.е. коммутатор – антиэрмитов. Как мы помним из случая оператора координаты (см. раздел 2.2.2.5.), это исправляется при помощи домножения на мнимую единицу i , т.е. $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, где $\hat{C}^\dagger = \hat{C}$ – некоторый эрмитов оператор. Аналогично мы можем посчитать и другую конструкцию, антикоммутатор:

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} ,$$

очевидно, что эта конструкция эрмитова $[\hat{A}, \hat{B}]_+^\dagger = [\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{D}$. Помимо этого (для упрощения жизни) введём себе ещё один рояль в кустах: давайте операторы \hat{A} и \hat{B} заменим на их версии, смещённые на их среднее значение в

состоянии ψ : $\hat{a} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A} - \overbrace{\langle \psi, \hat{A} \psi \rangle}^{\langle A \rangle}$ и $\hat{b} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{B} - \overbrace{\langle \psi, \hat{B} \psi \rangle}^{\langle B \rangle}$. При такой замене ($\mathcal{O} \rightarrow o = \mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle$) у нас значительно упростились выражения для наблюдаемых: $\langle o \rangle = \overbrace{(\hat{\mathcal{O}} - \langle \mathcal{O} \rangle)}^{(\hat{\mathcal{O}} - \langle \mathcal{O} \rangle)^2}$

$\langle \psi, \hat{o} \psi \rangle = 0$, а $\sigma_o^2 = \langle \psi, \hat{o}^2 \psi \rangle = \sigma_{\mathcal{O}}^2$ (дисперсии инвариантны от сдвига среднего значения), где $o = a, b$. И при этом все коммутационные отношения тоже остались прежними: $[\hat{a}, \hat{b}] = [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$ и $[\hat{a}, \hat{b}]_+ = [\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{D}$.⁵²

Ну и всё, все звёзды нашего спектакля на месте, осталось вывести соотношение неопределённостей. Рассмотрим среднее значение оператора $\hat{a}\hat{b}$ (последовательное применение этих операторов даёт нам сначала измерение наблюдаемой b , а потом наблюдаемой a) в состоянии ψ : $\langle \psi, \hat{a}\hat{b} \psi \rangle$. По НКБШ (см. уравнение 2.3) получаем:

$$|\langle \psi, \hat{a}\hat{b} \psi \rangle|^2 = |\langle \hat{a}\psi, \hat{b}\psi \rangle|^2 \leq \langle \hat{a}\psi, \hat{a}\psi \rangle \cdot \langle \hat{b}\psi, \hat{b}\psi \rangle = \langle \psi, \hat{a}^2 \psi \rangle \cdot \langle \psi, \hat{b}^2 \psi \rangle = \sigma_a^2 \cdot \sigma_b^2 = \sigma_A^2 \cdot \sigma_B^2.$$

Естественно, надо бы выразить и само произведение $\hat{a}\hat{b}$ через сумму каких-нибудь эрмитовых операторов. И они у нас есть:

$$\hat{a}\hat{b} = \frac{1}{2} \left([\hat{a}, \hat{b}]_+ + [\hat{a}, \hat{b}] \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{D} + i\hat{C} \right).$$

Ну а тут уже всё просто. Среднее значение эрмитового оператора – действительно, т.к. $\langle \psi, \hat{\mathcal{O}} \psi \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}} \psi, \psi \rangle = \langle \psi, \hat{\mathcal{O}} \psi \rangle^*$, а комплексно-сопряжённое число равно самому числу только в случае действительных чисел. Следовательно,

$$|\langle \psi, \hat{a}\hat{b} \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4} \left| \underbrace{\langle \psi, \hat{D} \psi \rangle}_{\in \mathbb{R}} + i \underbrace{\langle \psi, \hat{C} \psi \rangle}_{\in \mathbb{R}} \right|^2 = \langle \psi, \hat{D} \psi \rangle^2 + \langle \psi, \hat{C} \psi \rangle^2.$$

Ну вот и всё, наше финальное выражение

$$\sigma_A^2 \cdot \sigma_B^2 \geq \frac{1}{4} \left(\langle \psi, \hat{D} \psi \rangle^2 + \langle \psi, \hat{C} \psi \rangle^2 \right) = \frac{1}{4} \left(\langle \psi, [\hat{A}, \hat{B}]_+ \psi \rangle^2 + \langle \psi, (-i[\hat{A}, \hat{B}]) \psi \rangle^2 \right)$$

и есть сильный принцип неопределённости. Если мы выкинем первое слагаемое ($\langle \psi, \hat{D} \psi \rangle^2 \geq 0$), то получим более известный (но ослабленный), принцип неопределённости, который и называют принципом неопределённости:

$$\sigma_A^2 \cdot \sigma_B^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi, \hat{C} \psi \rangle^2 = \frac{1}{4} \langle \psi, (-i[\hat{A}, \hat{B}]) \psi \rangle^2. \quad (2.15)$$

⁵²Инвариантность коммутаторов и антикоммутаторов от замены $\mathcal{O} \rightarrow o$ проверяется в лоб подстановкой + приведением подобных слагаемых.

Он говорит, по-сути, о том, что погрешности измерения среднего значения двух некоммутирующих наблюдаемых для заданного квантового состояния ψ имеет нижний предел в виде определённой константы, и этот предел преодолеть никто не в состоянии. Т.е. если мы можем произвести для состояния ψ ооочень точные измерения одной из наблюдаемых, то у второй будет гиганская дисперсия.

Естественно, нужны такие пары наблюдаемых, которые не коммутируют между собой. Самая известная и популярная, вплоть до анекдотов,⁵³ пара — это координата и импульс. Посчитаем их коммутатор $[x, \hat{p}]$ в координатном представлении. Для этого подействуем коммутатором на некоторую пробную функцию f (да, именно так и надо правильно считать коммутатор):

$$[x, \hat{p}]f = \underbrace{x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f}_{\hat{p}} - (-i\hbar) \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} x f}_{(xf)' = f + x f'_x} = i\hbar \cdot (x f'_x + f - x f'_x) = \underbrace{i\hbar}_{[x, \hat{p}]} f. \quad (2.16)$$

Теперь, зная коммутатор, мы можем применить принцип неопределённости 2.15 к этой паре наблюдаемых (очевидно, что $\hat{C} = \hbar$):

$$\sigma_x^2 \cdot \sigma_p^2 \geq \frac{1}{4} \langle \psi, \hbar \psi \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4},$$

иными словами: $\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$. Т.е. мы можем либо точно знать, где частица, либо точно измерить её скорость ($v = p/m$).

2.3. Методы Квантовой Механики

2.3.1. Зачем нужно рассматривать какие-то там методы?

В квантовой механике честно решаемых задач⁵⁴ раз-два и обчёлся.⁵⁵ В первую очередь это всякие штуки, решаемые и в классической механике: движение свободной частицы, вращение твёрдого тела, задача 2-х тел, связанных,

⁵³Например. Останавливает ДПСник Шрёдингера и спрашивает его: “Вы знаете как быстро Вы ехали?”. А тот отвечает: “Нет, но зато я знаю, где я нахожусь.”

⁵⁴Тех, для решения которых нужны только бумажка, карандаш и ластик.

⁵⁵Как, впрочем, и в других разделах Физики.

например, потенциалом $\propto \frac{1}{r}$, где r – расстояние между частицами (“водородоподобный атом”), гармонический осциллятор, ну и всякие другие, извращённые задачи типа осциллятора Морзе. А вот всевозможные физически интересные объекты, ~~заразы~~, часто не хотят описываться в рамках честно решаемых задач. И что же делать? В лоб численно решать уравнение Шрёдингера для более 10 частиц (на момент написания этого текста) является нетривиальной задачей, поэтому мы рассмотрим 2 базовых подхода к построению приближённых решений, которые иногда позволяют получить аналитические выражения, ну а если не позволяют, то хотя бы дают путь к построению вычислительно-эффективных численных методов. В данном разделе мы рассмотрим только средства для решения стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\psi = E\psi$, поскольку подавляющее большинство задач теоретической химии – стационарные.⁵⁶ Соответственно сейчас и далее под “уравнением Шрёдингера” мы будем подразумевать именно его стационарный вариант.

2.3.2. Вариационный метод

2.3.2.1. Стационарный вариационный принцип.

Посмотрим внимательно на то, что такое энергия в терминах квантовой механики.⁵⁷ Энергия E – это одна из наблюдаемых, и её оператор – это гамильтониан \hat{H} . Он имеет свой спектр, даваемый уравнением Шрёдингера $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$. Для простоты возьмём собственные функции ортонормированными $\langle\psi_m, \psi_n\rangle = \delta_{mn}$. Если мы пронумеруем все решения $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$, то окажется, что основное состояние (т.е. состояние с наименьшей энергией, E_0) для **любой** системы не вырождено, т.е. $E_0 < E_n$, $n > 0$ (мы можем поставить строгое неравенство).⁵⁸ Пусть теперь у нас есть некоторое состояние системы $\tilde{\psi}$, которое совершенно не обязательно является одним из решений уравнения Шрёдингера ψ_n . В этом случае, среднее значение наблюдаемой E ($\langle E \rangle$) будет даваться стандартной формулой 2.9:

$$E = \langle E \rangle = \frac{\langle \tilde{\psi}, \hat{H} \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle} = \frac{\int dV \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi}}{\int dV |\tilde{\psi}|^2}.$$

⁵⁶На момент написания текста баланс сил уже давно смещается в сторону времезависимых задач. Но они всё ещё далеки от black box-овости.

⁵⁷Здесь мы не будем говорить о действии, но оно потребовалось бы в нестационарном случае.

⁵⁸В очень особых случаях основным состоянием может оказаться и вырожденное. Например, в молекуле кислорода (O_2) основное электронное состояние – триплетное, имеющее вырождение по спину. Впрочем, это возникает из-за введённых приближений о том, что спины электронов не входят в гамильтониан. Как только же записать гамильтониан, включающий спины, так вырождение основного состояния снимется.

Иными словами, среднее значение энергии E является функционалом от волновой функции $\tilde{\psi}$: $E = E[\tilde{\psi}]$. Это состояние мы без труда можем разложить по базису стационарных состояний $\{\psi_n\}_n$: $\tilde{\psi} = \sum_n \underbrace{\langle \psi_n, \tilde{\psi} \rangle}_{c_n} \psi_n = \sum_n c_n \psi_n$, причём

$\sum_n |c_n|^2 = \langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle < \infty$ (см. раздел 2.2.2.). Так вот, утверждение, называемое вариационным принципом, состоит в следующем:

$$\forall \tilde{\psi} \text{ справедливо неравенство } E[\tilde{\psi}] = \frac{\langle \tilde{\psi}, \hat{H} \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle} \geq E_0 \quad . \quad (2.17)$$

Иными словами, функционал $E[\tilde{\psi}]$ (среднее значение энергии) не может быть меньше энергии основного состояния. Это весьма просто доказать. Тупо подставим разложение $\tilde{\psi} = \sum_n c_n \psi_n$ в выражение для $E[\tilde{\psi}]$:

$$E[\tilde{\psi}] = \frac{\langle \underbrace{\sum_n c_n \psi_n}_{\tilde{\psi}}, \underbrace{\hat{H} \sum_{n'} c_{n'} \psi_{n'}}_{\hat{H} \tilde{\psi}} \rangle}{\underbrace{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle}_{\sum_n |c_n|^2}} = \frac{\sum_n \sum_{n'} E_{n'} c_n^* c_{n'} \overbrace{\langle \psi_n, \psi_{n'} \rangle}^{\delta_{nn'}}}{\sum_n |c_n|^2} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2},$$

а поскольку $|c_n|^2 \geq 0$, то заменив E_n на $E_0 \leq E_n$, $n = 0, 1, 2, \dots$ мы можем только уменьшить сумму в числителе:

$$E[\tilde{\psi}] = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq E_0 \frac{\sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 ,$$

ч.т.д.

Заметим, что равенство $E[\tilde{\psi}] = E_0$ достигается только если $c_0 = 1$, а $c_n = 0 \forall n > 0$, т.е. если $\tilde{\psi} = \psi_0$. Это эквивалентно тому, что в случае $\tilde{\psi} \neq \psi_0$ нестрогое неравенство заменяется на строгое ($E[\tilde{\psi}] > E_0$).

2.3.2.2. Вариационная теорема.

Эта теорема являет собой вторую половину вариационного принципа. Она гласит: минимум функционала $E[\tilde{\psi}] = \frac{\langle \tilde{\psi}, \hat{H} \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle}$ достигается на собственной функции ψ_0 основного состояния гамильтониана, являющейся решением уравнения Шрёдингера $\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0$. Иными словами: если $E[\tilde{\psi}] = E_0 = \min$, то $\tilde{\psi} = \psi_0$.

Докажем же это утверждение, но для упрощения жизни будем рассматривать не общий случай, где $\tilde{\psi} \in \mathbb{C}$, а частный, но более интересующий нас, в котором $\tilde{\psi} \in \mathbb{R}$. Рассмотрим несколько изменённый функционал: $E[\tilde{\psi}]$, т.е.

избавимся от знаменателя (а то варьировать его не так просто). Для этого нам придётся наложить дополнительное условие фиксированной нормировки на функцию $\tilde{\psi}$ (пусть это будет нормировка на единицу): $\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle = 1$. Тогда придётся ввести новый функционал, добавив дополнительное условие при помощи метода неопределённых множителей Лагранжа:

$$F[\tilde{\psi}, \varepsilon] = \overbrace{\langle \tilde{\psi}, \hat{H}\tilde{\psi} \rangle}^{E[\tilde{\psi}]} - \varepsilon(\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle - 1) ,$$

т.е. мы ввели добавку при помощи дополнительной переменной ε (это и есть неопределённый множитель), и теперь ищем экстремум функционала $F[\tilde{\psi}, \varepsilon]$ по $\tilde{\psi}$ и ε . Очевидно, условие экстремума по ε даёт нам наше требование: $\frac{\partial F[\tilde{\psi}, \varepsilon]}{\partial \varepsilon} = 0 = \langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle - 1 \Rightarrow \langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle = 1$. Поскольку наше условие безразмерно, а F , как и E имеет размерность энергии, то ε тоже имеет размерность энергии. Произведём варьирование $\tilde{\psi}$ (ε при этом постоянна) в окрестности минимума $E[\tilde{\psi}]$, там где трава зелёная, $\tilde{\psi} = \psi$ (функции, минимизирующей функционал), вариация функционала $\delta E[\tilde{\psi}] = 0$ и энергия известная $E = E_0$:

$$\begin{aligned} F[\psi + \delta\psi, \varepsilon] - F[\psi, \varepsilon] &= \\ &= \langle \psi + \delta\psi, \hat{H}(\psi + \delta\psi) \rangle - \varepsilon(\langle \psi + \delta\psi, \psi + \delta\psi \rangle - 1) - \overbrace{\left(\langle \psi, \hat{H}\psi \rangle - \varepsilon(\langle \psi, \psi \rangle - 1) \right)}^{F[\psi, \varepsilon]} = \\ &= F[\psi, \varepsilon] + \langle \psi, \hat{H}\delta\psi \rangle - \varepsilon\langle \psi, \delta\psi \rangle + \underbrace{\langle \delta\psi, \hat{H}\psi \rangle}_{\langle \psi, \hat{H}\delta\psi \rangle} - \varepsilon \underbrace{\langle \delta\psi, \psi \rangle}_{\langle \psi, \delta\psi \rangle} + O(\delta\psi^2) - F[\psi, \varepsilon] \approx \\ &\approx \underbrace{2 \cdot \left(\langle \delta\psi, \hat{H}\psi \rangle - \varepsilon\langle \delta\psi, \psi \rangle \right)}_{\delta F[\tilde{\psi}, \varepsilon]} = 2 \cdot \langle \delta\psi, (\hat{H} - \varepsilon)\psi \rangle = \int dV \overbrace{\delta\psi^*}^{=\delta\psi \in \mathbb{R}} (\hat{H} - \varepsilon)\psi = 0 , \end{aligned}$$

а по основной лемме вариационного исчисления (см. раздел 1.2.1.) получаем, что $(\hat{H} - \varepsilon)\psi = 0 \Rightarrow \hat{H}\psi = \varepsilon\psi$, т.е. волновая функция в минимуме удовлетворяет уравнению Шрёдингера. А так как мы достигли минимума функционала, получается, что решение просто не может быть никаким другим, кроме как $\varepsilon = E_0$ и $\Rightarrow \psi = \psi_0$, ч.т.д.

К счастью, и вариационная лемма и вариационная теорема могут быть применены и к возбуждённым состояниям (т.е. E_n , $n > 0$). Для этого надо просто построить итерационную процедуру:

- найти основное состояние ψ_0 ,

- взять, и откусить от \mathfrak{L}^2 подпространство $\mathfrak{P}_0 = \{a_0\psi_0, \forall a_0 \in \mathbb{R} \text{ или } \mathbb{C}\} \subset \mathfrak{L}^2$, заданное базисом $\{\psi_0\}$,
- применить вариационный принцип и вариационную теорему к пространству, дополнительному (ортогональному) к \mathfrak{P}_0 : $\mathfrak{L}^2/\mathfrak{P}_0 = \mathfrak{P}_0^\perp$ (т.е. к оставшемуся куску \mathfrak{L}^2) и получить следующее состояние ψ_1 с энергией $E_1 > E_0$
- ...
- взять, и откусить от \mathfrak{L}^2 подпространство $\mathfrak{P}_n = \{a_0\psi_0 + a_1\psi_1 + \dots + a_n\psi_n, \forall a_k \in \mathbb{R} \text{ или } \mathbb{C}\} \subset \mathfrak{L}^2$, заданное базисом $\{\psi_k\}_{k=0}^n$,
- применить вариационный принцип и вариационную теорему к пространству, дополнительному (ортогональному) к \mathfrak{P}_n : $\mathfrak{L}^2/\mathfrak{P}_n = \mathfrak{P}_n^\perp$ (т.е. к оставшемуся куску \mathfrak{L}^2) и получить следующее состояние ψ_{n+1} с энергией $E_{n+1} \geq E_n \geq \dots \geq E_1 > E_0$
- ...
- ????
- PROFIT!!!

Поскольку этот алгоритм в общем случае бесконечен, то полный профит не достижим, но каждый может намайнить себе столько профита, сколько ему будет достаточно. Напоследок заметим, что на малину применения вариационного принципа и вариационной теоремы к возбуждённым состояниям, может нагадить тот факт, что возбуждённые состояния (в отличие от основного) могут быть вырожденными. Эти технические детали, правда, тру-юзеру квантмеха не должны помешать сожрать эту малину, применив вариационный принцип. Поэтому будь готов, Адепт Шрёдингера!

2.3.3. Теория возмущений

2.3.3.1. Теория возмущений для невырожденных состояний

Философия теории возмущений очень близка философиям у-вэй и энерго-сберегающей лампочки.⁵⁹ сделать как можно меньше телодвижений/потратить

⁵⁹У-вэй (согласно Педивикии) – созерцательная пассивность. Это слово часто переводится как “неделание”, другим вариантом перевода является “немотивированность”. Самым главным качеством неделания

меньше всего энергии, чтобы познать всё/осветить всю комнату. Конкретнее: если мы уже один раз решили задачу, а потом задача изменилась, но совсем чуть-чуть, то нам бы хотелось задёшево получить решение новой задачи на основе старой.⁶⁰

Представим, что наша изначальная задача имела вид:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)},$$

и её мы решили, найдя спектр $\{\psi_n^{(0)}, E_n^{(0)}\}_{n=0}^{\infty}$, который по счастью оказался невырожденным $E_0^{(0)} < E_1^{(0)} < E_2^{(0)} < \dots$. Всё бы хорошо, но пришёл какой-то кот,⁶¹ и смахнул хвостом в нашу задачу дополнительный член \hat{W} – **W**озмущение. В результате этого новый гамильтониан приобрёл вид $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$. Но для нашего удобства представим ка его в немного другом виде: $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$, где λ – т.н. параметр возмущения. Будем считать, что $\lambda \in [0, 1]$, при $\lambda = 0$ мы получаем обратно нашу изначальную задачу, а при $\lambda = 1$ – предельно возмущённую.⁶² Итак, наш гамильтониан $\hat{H}(\lambda)$ линейно зависит от λ , а что же спектр? Ну тут мы ничего сказать не можем, поэтому предположим, что собственные функции $\psi_n(\lambda)$ и собственные значения $E_n(\lambda)$ являются аналитическими функциями от λ , т.е. представимы в виде сходящегося ряда по параметру возмущения:

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}, \quad (2.18)$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}, \quad (2.19)$$

причём нам хотелось бы (для сходимости), чтобы каждый последующий коэффициент ряда перед λ^k был меньше предыдущего. Тогда λ^k по-сути оказывается маркером порядка малости соответствующего члена ряда. То, что нулевой порядок по λ – это решения невозмущённой задачи, является вполне очевидным фактом, ведь при $\lambda = 0$ наша задача скатывается обратно к изначальной, а все остальные члены ряда при этом значении обращаются в ноль

является отсутствие причин для действий. Нет ни размышления, ни расчёта, ни желания. Между внутренней природой человека и действием его в мире нет вообще никаких промежуточных шагов. Действие происходит внезапно и, как правило, достигает цели самым коротким путём, так как опирается на восприятие здесь и сейчас.

⁶⁰На самом деле мы рассмотрим конкретную версию теории возмущений, т.н. Рэлея-Шрёдингера, но существуют другие её варианты, например, Ван-Флекавская.

⁶¹Возможно, у Шрёдингера сбежал.

⁶²В некотором смысле таким образом мы постепенно решаем задачу при бесконечно малых возмущениях (в окрестности $\lambda = 0$), а потом экстраполируем полученный результат на наше финальное решение.

ноль. Ну что нам остаётся, давайте подставим разложения 2.18 и 2.19 в ту задачу, которую мы и хотим решить:

$$\begin{aligned} \overbrace{\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}\right)}^{\hat{H}(\lambda)} \underbrace{\left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots\right)}_{\psi_n(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}} = \\ = \underbrace{\left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right)}_{E_n(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}} \underbrace{\left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots\right)}_{\psi_n(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}} , \end{aligned}$$

и начнём собирать слагаемые при одних и тех же степенях λ . При этом получившиеся выражения у нас оказываются свободны от параметра возмущения, и они оказываются нашим финальным результатом при $\lambda = 1$.

- Нулевой порядок (коэффициент при $\lambda^0 = 1$):

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} ,$$

т.е. нулевой порядок нашего подхода (который и называется теорией возмущений) – это сама изначальная задача. Скуууучно! Next!

- Первый порядок (коэффициент при λ^1):

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{W} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} . \quad (2.20)$$

Тут уже что-то поинтереснее, появилась хотя бы задача, которую надо решить. Естественно, искать решение этой проблемы абы как мы не будем, а воспользуемся уже готовым набором всего: $\{\psi_n^{(0)}\}_n$, заранее отнормировав эти решения на единицу ($\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle = \delta_{nn'}$). Тогда неизвестную функцию $\psi_n^{(1)}$ мы представим в виде $\psi_n^{(1)} = \sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}$. Наша задача теперь свелась к поиску неизвестной поправки к энергии $E_n^{(1)}$ и кучи неизвестных коэффициентов разложения $\{c_{nn'}^{(1)}\}_{n'}$.

Подставим наше разложение в уравнение 2.22, после чего домножим слева обе части уравнения на какую-то из $(\psi_{n''}^{(0)})^*$ и проинтегрируем по

координатам. Для начала возьмём $(\psi_{n''}^{(0)})^*$ при $n'' \neq n$:

$$\begin{aligned}
\int dV(\psi_{n''}^{(0)})^* \times \left| \underbrace{\hat{H}_0 \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}}}_{\sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} E_{n'}^{(0)} \psi_{n'}^{(0)}} + \hat{W} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \Rightarrow \right. \\
\Rightarrow \sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} E_{n'}^{(0)} \underbrace{\langle \psi_{n''}^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{n''n'}} + \langle \psi_{n''}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle = \\
= E_n^{(0)} \sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} \underbrace{\langle \psi_{n''}^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{n''n'}} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_{n''}^{(0)}, \psi_n^{(0)} \rangle}_0 \Rightarrow c_{nn''}^{(1)} = \frac{\langle \psi_{n''}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n''}^{(0)}} ,
\end{aligned}$$

т.е. раз-два и мы нашли выражение для коэффициентов $c_{nn''}^{(1)}$, $n'' \neq n$.

Двигаемся дальше и переходим к домножению на $(\psi_{n''}^{(0)})^* = (\psi_n^{(0)})^*$:

$$\begin{aligned}
\int dV(\psi_n^{(0)})^* \times \left| \underbrace{\hat{H}_0 \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}}}_{\sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} E_{n'}^{(0)} \psi_{n'}^{(0)}} + \hat{W} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \Rightarrow \right. \\
\Rightarrow \sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} E_{n'}^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{nn'}} + \langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle = \\
= E_n^{(0)} \sum_{n'} c_{nn'}^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{nn'}} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)} \rangle}_1 \Rightarrow \\
\Rightarrow E_n^{(1)} = \underbrace{c_{nn}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_n^{(0)})}_0 + E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle ,
\end{aligned}$$

т.е. теперь у нас есть выражение для поправки $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle . \quad (2.21)$$

Но выражения для $c_{nn}^{(1)}$ у нас так и не появилось. Радует, и кладём $c_{nn}^{(1)} = 0$ для того, чтобы наша нормировка хотя бы в 1-м порядке по λ не портилась.

$$\begin{aligned}
1 = \langle \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \rangle = \\
= \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)} \rangle}_1 + \lambda \underbrace{\left(\langle \psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)} \rangle \right)}_{\text{ДОЛЖНО БЫТЬ}=0} + O(\lambda^2) ,
\end{aligned}$$

а $\langle \psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_n' c_{nn'}^{(1)} \overbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}^{\delta_{nn'}} = c_{nn}^{(1)}$, следовательно наши ментальные позывы мы можем удовлетворить только при $c_{nn}^{(1)} = 0$.

Давайте напоследок посмотрим ещё чууть поподробнее на саму энергию в первом порядке теории возмущений:

$$E_n \approx \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} \rangle}_{E_n^{(0)}} + \lambda \cdot \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}_{E_n^{(1)}} = \langle \psi_n^{(0)}, \overbrace{(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})}^{\hat{H}} \psi_n^{(0)} \rangle .$$

Получившееся выражение для энергии системы $E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, \hat{H} \psi_n^{(0)} \rangle$ – это среднее значение нашего нового гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$ в изначальном состоянии $\psi_n^{(0)}$. Т.е. как бы само состояние у нас ещё не успело поменяться, но энергия уже изменилась, потому что включилось взаимодействие.

- Второй порядок (коэффициент при λ^2):

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{W} \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} . \quad (2.22)$$

Будем действовать по той же схеме, но на этот раз на коэффициенты $c_{nn'}^{(2)}$ разложения $\psi_n^{(2)} = \sum_{n'} c_{nn'}^{(2)} \psi_{n'}^{(0)}$ смотреть уже не будем (уж больно они страшные). Значит, нам надо опять домножить на $(\psi_n^{(0)})^*$ и проин-

тегрировать:

$$\begin{aligned}
& \int dV(\psi_n^{(0)})^* \times \underbrace{\left| \hat{H}_0 \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(2)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(2)}} + \hat{W} \sum_{n' \neq n} \overbrace{\frac{\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \psi_{n'}^{(0)}}^{c_{nn'}^{(1)}} \right|}_{\sum_{n'} c_{nn'}^{(2)} E_{n'}^{(0)} \psi_{n'}^{(0)}} = \\
& = E_n^{(0)} \sum_{n'} \overbrace{c_{nn'}^{(2)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(2)}} + \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}_{E_n^{(1)}} \sum_{n' \neq n} \overbrace{\frac{\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \psi_{n'}^{(0)}}^{c_{nn'}^{(1)}} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \Rightarrow \\
& \Rightarrow \sum_{n'} c_{nn'}^{(2)} E_{n'}^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{nn'}} + \sum_{n' \neq n} \overbrace{\frac{\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}}^{c_{nn'}^{(1)}} \langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_{n'}^{(0)} \rangle = \\
& = E_n^{(0)} \sum_{n'} c_{nn'}^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{nn'}} + \\
& = \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}_{E_n^{(1)}} \underbrace{\sum_{n' \neq n} \overbrace{\frac{\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_{\delta_{nn'}}}_{c_{nn'}^{(1)}} + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)} \rangle}_1, \\
& \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_0
\end{aligned}$$

следовательно

$$E_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}. \quad (2.23)$$

Если мы посмотрим на поправку к основному состоянию $E_0^{(0)}$ во 2-м порядке теории возмущений, то увидим (поскольку $(E_0^{(0)} - E_{n'}^{(0)}) < 0$:

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}_{E_0^{(1)}} - \sum_{n' > 0} \overbrace{\frac{|\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_0^{(0)}}}_{\geq 0},$$

т.е. первый порядок теории возмущений “смещает” общую энергию в произвольную сторону, в то время как второй порядок всегда понижает энергию основного состояния, за счёт “взаимодействия” основного уровня с возбуждёнными.

- и т.д.: чем дальше в лес, тем толще ветки сложнее выражения, поэтому их мы трогать не будем.

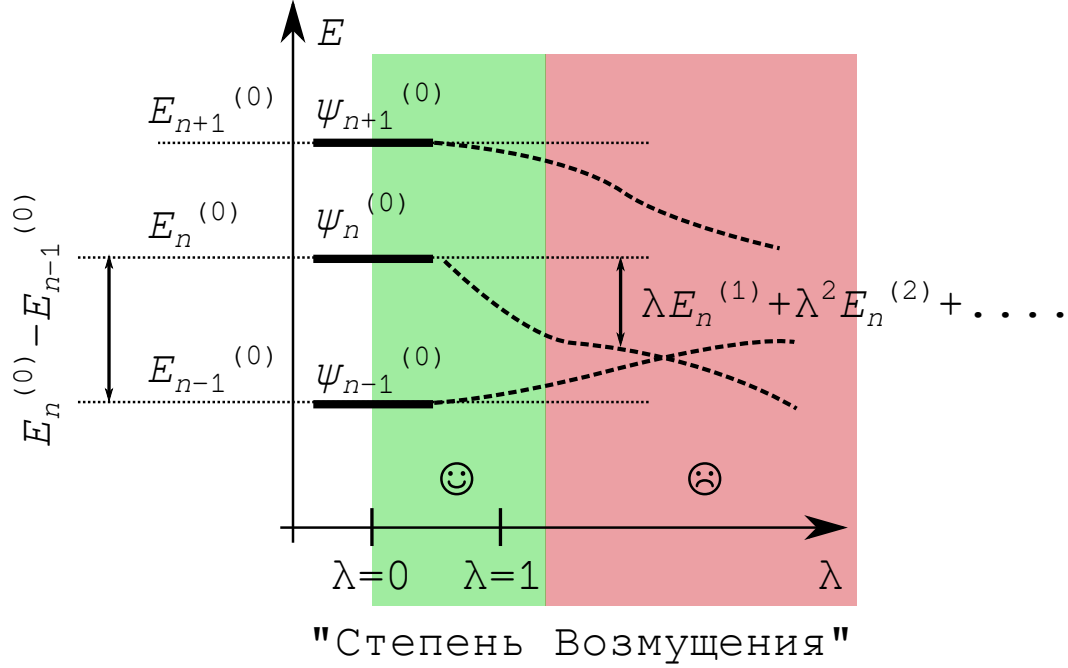


Рис. 2.2 Схематичное изображение границ применимости теории возмущений. Область “😊” (малые λ) – это то, где теория возмущения работает: расстояние между новыми уровнями достаточно большое. В области “☹️” (большие λ) уровни подходят очень близко друг к другу (и даже пересекаются), поэтому теория возмущений больше не применима.

Очевидно, что чтобы наше разложения 2.18 и 2.19 сходились с ростом порядка теории возмущения, необходимо, чтобы вклад других состояний в рассматриваемое был мал, т.е. $c_{nn'}^{(k)} \ll 1$. Применим это к первому коэффициенту:

$$n' \neq n \Rightarrow |c_{nn'}^{(1)}| = \left| \frac{\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \right| \ll 1 \Rightarrow |\langle \psi_{n'}^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}| ,$$

что мы можем вольно проинтерпретировать как “расстояние между стационарными уровнями $E_n^{(0)}$ и $E_{n'}^{(0)}$ ” должно быть много больше, чем энергия взаимодействия этих уровней через возмущение \hat{W} . Поскольку дальнейшие коэффициенты и поправки к энергиям будут и дальше наслаивать слагаемые и множители такого типа, то данное правило оказывается общим требованием для применимости стационарной теории возмущений. Иллюстрацию этого условия применимости можно найти на рис. 2.2.

2.3.3.2. Теория возмущений для вырожденных состояний

Допустим у стартового гамильтониана наличествует вырожденное состояние с энергией $E_n^{(0)}$, т.е. этому собственному значению соответствует набор собственных функций $\{\psi_{n1}^{(0)}, \psi_{n2}^{(0)}, \dots, \psi_{nj}^{(0)}, \dots, \psi_{nN_d}^{(0)}\}$, где N_d – кратность вырождения.⁶³ Будем считать $\{\psi_{nj}^{(0)}\}_{j=1}^{N_d}$ ортонормированным набором функций $\langle \psi_{nj}^{(0)}, \psi_{nj'}^{(0)} \rangle = \delta_{jj'}$.⁶⁴ Ещё раз: что такое вырожденные состояния? Это когда системе пофиг, в каком из состояний $\tilde{\psi}_n^{(0)} = \sum_{j=1}^{N_d} c_j \psi_{nj}^{(0)}$ находится система – она не видит между ними разницы, значит мы можем крутить базисные наборы как только душе угодно, выбирать любые линейные комбинации базисных волновых функций: внутри этого подпространства размерности N_d мы можем извращаться с этими функциями как только душе угодно, а стартовая задача $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ разницы не почувствует. Но теперь задачу озадачили и возмущили при помощи \hat{W} . И вот этому оператору-бяке может быть уже не фиолетово на то, что мы творим в соответствующем пространстве. Как мы помним, начиная с $c_{nn'}^{(1)}$ и $E_n^{(2)}$, наши формулы содержали множители вида $\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$, а поскольку данные формулы будут иметь такую же форму, то в следующих порядках теории возмущений изначально вырожденные состояния $\{\psi_{nj}^{(0)}\}_{j=1}^{N_d}$ между собой “смешиваться” не должны (иначе будем делить на $0 = E_n^{(0)} - E_n^{(0)}$). Значит, работаем с тем, что есть. Будем искать хорошие, годные решения функции в виде

$$\psi_n = \overbrace{\sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)}}^{\psi_n^{(0)}} + \lambda \overbrace{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + \dots,$$

удовлетворяющие прихотям возмущённого гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$. Ну и как обычно, нулевой порядок (множитель перед $\lambda^0 = 1$) – это просто уравнение на собственные значения гамильтониана:

$$\hat{H}_0 \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)} = \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \overbrace{\hat{H}_0 \psi_{nj}^{(0)}}^{E_n^{(0)}} = E_n^{(0)} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)},$$

⁶³“D” is for **d**egeneracy, вырожденность.

⁶⁴А если он не такой, то мы его заставим быть таким, но до наших выкладок.

которое у нас и так выполнено. Значит, смотрим на 1-й порядок:

$$\hat{H}_0 \overbrace{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + \hat{W} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)} = E_n^{(0)} \overbrace{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + E_n^{(1)} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)}$$

Ну а теперь домножим полученное уравнение слева на одну из комплексно-сопряжённых базисных функций нашего вырожденного состояния $\psi_{nj'}^{(0)}$ и проинтегрируем по координатам:

$$\begin{aligned} \int dV (\psi_{nj'}^{(0)})^* \times & \left| \overbrace{\hat{H}_0 \sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} E_n^{(0)} \psi_{n'}^{(0)}} + \hat{W} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)} = \right. \\ & = E_n^{(0)} \overbrace{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \psi_{n'}^{(0)}}^{\psi_n^{(1)}} + E_n^{(1)} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \psi_{nj}^{(0)} \Rightarrow \\ & \Rightarrow \underbrace{\sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} E_n^{(0)} \langle \psi_{nj'}^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_0 + \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \langle \psi_{nj'}^{(0)}, \hat{W} \psi_{nj}^{(0)} \rangle = \\ & = \underbrace{E_n^{(0)} \sum_{n' \neq n} c_{nn'}^{(1)} \langle \psi_{nj'}^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)} \rangle}_0 + E_n^{(1)} \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \overbrace{\langle \psi_{nj'}^{(0)}, \psi_{nj}^{(0)} \rangle}_{\delta_{jj'}} \Rightarrow \\ & \Rightarrow \sum_{j=1}^{N_d} c_{nn,j}^{(0)} \langle \psi_{nj'}^{(0)}, \hat{W} \psi_{nj}^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} c_{nn,j'}^{(0)} . \end{aligned}$$

Домножая каждую функцию $\psi_{nj'}^{(0)}$ по очереди ($j' = 1, 2, \dots, N_d$) получим матричное уравнение:

$$\overbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ \cdots \langle \psi_{nj'}^{(0)}, \hat{W} \psi_{nj}^{(0)} \rangle \cdots \\ \vdots \end{pmatrix}}^{\mathcal{W}} \cdot \overbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ c_{nn,j'}^{(0)} \\ \vdots \end{pmatrix}}^{\mathbf{c}_{nn}^{(0)}} = E_n^{(1)} \overbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ c_{nn,j'}^{(0)} \\ \vdots \end{pmatrix}}^{\mathbf{c}_{nn}^{(0)}} ,$$

иными словами мы получили матричное уравнение на собственные значения $E_n^{(1)}$ – собственные вектора $\mathbf{c}_{nn}^{(0)}$ для оператора \hat{W} в базисе собственных состояний вырожденного уровня:

$$\mathcal{W}\mathbf{c}_{nn}^{(0)} = E_n^{(1)}\mathbf{c}_{nn}^{(0)}. \quad (2.24)$$

Полученная задача будет давать N_d собственных векторов – собственных значений $\{\mathbf{c}_{nn,j''}^{(0)}, E_{nj''}^{(1)}\}_{j''=1}^{N_d}$ и это есть те самые новые состояния, имеющие энергии в 1-м порядке теории возмущений $E_{nj''} \approx E_n^{(0)} + E_{nj''}^{(1)}$, а поскольку $E_{nj''}^{(1)}$ могут получиться разными, то и ранее вырожденные уровни энергии могут такими больше не являться. В таких случаях говорят, что “вырождение снимается”. В случае $N_d = 1$ (невырожденный уровень) уравнение 2.24 сводится к $\langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle c_{nn}^{(0)} = E_n^{(1)} c_{nn}^{(0)}$, т.е. к обычной поправке к энергии в рамках теории возмущений 1-го порядка.

2.4. Формализм Дирака или “бра”-“кет” нотация

*Три кольца - эльфам, под небом рожденным,
 Семь колец - гномам, в пещерах подгорных,
 Девять - смертным, на смерть обреченным,
 А одно - для властителя мрачного трона
 В тьмой окутанном Мордоре.
 Одно - чтоб править ими. Одно - чтоб их найти,
 Одно - чтоб возвратить их и тьмою оплести
 В тьмой окутанном Мордоре.*

*О формализме кольца всевластия,
 Дж.Р.Р. Толкин, Властелин колец
 (пер. Г. Виноградова)*

Выше мы познакомились с двумя представлениями волновой механики: координатным и импульсным (см. раздел 2.2.4.).⁶⁵ И на первый взгляд кажется

⁶⁵ Впрочем, как говорилось во введении в эту главу, есть ещё и другие представления самой квантовой механики, помимо волновой механики.

ся, что у нас царит постмодерн и неопределённость, раз мы можем свободно выбирать между представлениями. Так и есть, но всё же подо всем этим безобразием лежит общая структура, которая не даёт нам погрузиться в полную анархию, некий обобщённый формализм, позволяющий видеть сквозь произвол выбора представлений. Такой формализм и был найден Полем Мари Дираком.

В основе его лежит понятие вектора состояния. Оно обозначается при помощи полуугловой скобки $|\dots\rangle$,⁶⁶ внутри которой помещается некое обозначение этого состояния n , $|n\rangle$. Этим обозначением может быть какое-то значение какой-то наблюдаемой в этом состоянии: координата ($|x\rangle$), импульс ($|p\rangle$), энергия ($|E\rangle$), угловой момент ($|L\rangle$) и т.д., волновая функция этого состояния в каком-то из представлений ($|\psi\rangle$) или же тупо номер этого состояния в удобной нам нумерации ($|n\rangle$). Главное, что обозначение внутри каким-то образом определяет интересующее нас состояние. Эти состояния называются **кет-векторами**, и живут они в своём функциональном пространстве кет-векторов. Естественно, раз это пространство функциональное, там можно ввести и базис $\{|k\rangle\}_k$, так, что любой вектор $|n\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$. На любые вектора состояний можно действовать самосопряжёнными операторами \hat{A} , и обозначается это как $\hat{A}|n\rangle$.

У каждого из кет-векторов $|n\rangle$ есть сопряжённый ему вектор $(|n\rangle)^\dagger = \langle n|$, который называется **бра-вектором**. Живут эти вектора в своём пространстве бра-векторов, сопряжённом пространству кет-векторов, и являющему собой некое его “отражение”.⁶⁷ Соответственно, результатом аналогичным $\hat{A}|n\rangle$ будет $\langle n|\hat{A}^\dagger = \langle n|\hat{A}$, где оператор $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ действует справа налево. И для векторов из бра- и кет-пространств можно ввести скалярное произведение, которое обозначается как $\langle n|m\rangle$. И тут уже всем становится очевидно, что бра (bra) и кет (ket) идут от слова “**bracket**” (скобка с церковноанглийского).⁶⁸ Между бра- и кет-векторами достаточно уютно помещается самосопряжённый оператор, например, \hat{A} : $\langle n|\hat{A}|m\rangle$. Эта конструкция в любом из представлений, когда векторам состояний $\langle n|$ и $|m\rangle$ соответствуют волновые функции ψ_n и ψ_m равна результату

$$\langle n|\hat{A}|m\rangle = \langle \psi_n, \hat{A}\psi_m \rangle .$$

Поэтому многие предпочитают писать все интегралы в квантах как $\langle \psi_n|\hat{A}|\psi_m\rangle$. Мы так делать тут не будем, чтобы не терять связи с конкретными представ-

⁶⁶Вообще в своих работах Дирак его обозначал как $|\dots\rangle$, но именно угловые скобки стали популярны.

⁶⁷Ни в коем случае не трактовать “отражение” буквально, с точки зрения математики, это образное высказывание.

⁶⁸В канонічному переведі Л.Д.Ландау – “ско” и “бка”, соответственно.

лениями и интегралами, а также, чтобы не париться об эрмитовости операторов. Дираковские же обозначения мы будем употреблять, если будем работать в формализме вторичного квантования, ибо так удобно.⁶⁹

2.5. Разложение единицы

Про единичный оператор $\hat{1}$ мы уже говорили в разделе 2.2.2.3.. Это тот, любой оператор \hat{A} и состояние $|\psi\rangle$ не меняет, т.е. $\hat{1}\hat{A} = \hat{A}\hat{1} = \hat{A}$ и $\hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$. Иногда этот оператор удобно представить в виде **разложения единицы**. Конструкция эта очень проста, и опирается на базис в пространстве состояний $\{|k\rangle\}_k$. Допустим, что наш набор ортонормирован, т.е. $\langle k|k'\rangle = \delta_{kk'}$. Любое состояние $|\psi\rangle$ тогда мы можем представить в виде $|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$. Коэффициенты разложения c_k – это проекции нашего изначального кет-вектора $|\psi\rangle$ на базисное состояние $|k\rangle$: $\langle k|\psi\rangle = \sum_{k'} c_{k'} \underbrace{\langle k|k'\rangle}_{\delta_{kk'}} = c_k$. Значит, изначальное разложение имеет вид:

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle \cdot |k\rangle = \underbrace{\sum_k |k\rangle \langle k|}_{\text{оператор?}} \overbrace{\left(\sum_k \langle k|\psi\rangle \right)}^{\hat{1}} \psi = \left(\sum_k |k\rangle \langle k| \right) |\psi\rangle .$$

Иными словами, мы нашли возможное представление единичного оператора на основе полного ортонормированного базисного набора $\{|k\rangle\}_k$

$$\hat{1} = \sum_k |k\rangle \langle k| . \quad (2.25)$$

Аналогичная конструкция работает и в конкретных представлениях с полным базисом в пространстве волновых функций, только интегрирование там надо будет прописывать в явном виде.

2.6. Литература к главе

По квантовой механике рекомендуется читать следующие книги.

⁶⁹На самом деле, самый цимес представления Дирака мы не разобрали, а именно связь с конкретными представлениями. Но нам это не нужно для понимания материала книги, поэтому оставляю Читателю самому разобраться в этой сложной теме.

- М.Г. Иванов. Как понимать квантовую механику. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2015,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
- В.В. Балашев and В.К. Долинов. Курс квантовой механики. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001,
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
- Б.П. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1976,
- А. Мессиа. Квантовая механика, volume 1. М.: “Наука”, 1978,
- А.А. Соколов, И.М. Тернов, and В.Ч. Жуковский. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1979,
- И.В. Савельев. Квантовая механика, volume 2. М.: “Наука”, 1977,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии. М.: Едиториал УРСС, 2004.

Для въезжания в математику, стоящую за квантами, можно читать следующие произведения:

- И. Фон Нейман. Математические основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1964,
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961,
- Б.П. Демидович. Математические основы квантовой механики. СПб.: “Лань”, 2005.

Глава 3

Термодинамика

3.1. Феноменология

3.1.1. Термодинамические системы, переменные и процессы

*Границы ключ переломлен пополам
А наш батюшка Ленин совсем усон
Он разложился на плесень и на липовый
мёд
А перестройка всё идёт и идёт по
плану
А вся грязь превратилась в голый лёд*

*Иллюстрация релаксации
изолированной/закрытой системы к
равновесному состоянию от
Гражданской Обороны.*

3.1.1.1. Термодинамические системы

Ранее, что в классической, что в квантовой механике, мы говорили о системах состоящих из маленького числа частиц. За каждой из этих частиц мы могли проследить, нам было просто предсказать куда и как они будут двигаться, в общем детерминистический рай. В термодинамике же, как говорит нам Капитан Очевидность (КО), изучаются термодинамические системы и термодинамические процессы, происходящие с ними. Попробуем как-то понять, что же это за системы и процессы, и почему для них нам приходится

выдумывать целый новый раздел.

Начнём с систем. Термодинамические системы – это в первую очередь **макроскопические** системы. Изначально термодинамика исходила из описания вполне осязаемых предметов (в XIX веке, скажем, это были паровые машины, паровозы и т.д.). Но когда развился аппарат сей чудесной науки, стало понятно, что системы им описываемые не обязательно можем взять и потрогать, кинуть в соседа, положить в ~~швейцарский банк~~ Сбербанк и т.п. Оказалось, что для работы термодинамики необходимо, чтобы система состояла из оооочень большого числа частиц: чем больше, тем лучше. Это может быть одно тело, скажем банка с водой в вакууме, или куча тел, например, космонавты + их оборудование + воздух + отходы жизнедеятельности космонавтов, запертые в консервной банке космической станции, или даже целые космические объекты, гораздо больше нашей Земли, но главное, чтобы молекул при этом было чуть более, чем дофига. Типичная термодинамическая система содержит порядка моля частиц, т.е. их число имеет порядок числа Авогадро $N_A \approx 6.022 \cdot 10^{23}$. И да, десять в 23-й степени – это и так ну 1000000000000000000000000чень много.¹

Обычно в термодинамике выделяют три типа систем. Все они основаны на том, что каждая из систем может быть как-то выделена в пространстве, т.е. можно провести физическую или воображаемую границу “система” – “окружающая среда”.

1. Изолированные системы (см. рис. 3.1). Это системы, полностью отделённые от внешнего мира, у которых границы ключ переломлен пополам. В них ничто (ни вещество, ни энергия) не может проникнуть через границу, и их ничто изнутри системы не может покинуть границы этой системы и попасть во Внешний Мир. Это системы с ОБВМ.
2. Закрытые системы (см. рис. 3.1). Эти системы всё ещё не могут обмениваться веществом с окружающей средой, но вот энергией уже вполне могут, за счёт границы “система – среда”. Если представить себе систему человеком, сидящим в запёртом подвале, куда к нему никто ничего не может доставить, не открыв люка, то доставку энергии можно представить, как общение с внешним миром через азбуку Морзе, постукиванием по крышке люка. Эта аналогия весьма точная. Представим, что летит очень быстрая молекула внешней среды, и свою энергию перемещения

¹Как мы помним, в начале это было число атомов водорода, содержащихся в 1 кг водорода. Сейчас мерой частиц является $\frac{1}{12}$ массы изотопа ^{12}C , но суть изменилась не сильно – это количество частиц (настоящих или воображаемых) определённого рода, содержащиеся в 1 кг этих частиц.



Рис. 3.1 Схематическое изображение трёх видов термодинамических систем.

она хочет передать какой-то молекуле внутри системы. Для этого обе молекулы оказываются в один и тот же момент времени около одного участка стены, разделяющие внешний и внутренний мир, после чего быстрая молекула извне бьёт стенку, стенка же в свою очередь бьёт молекулу внутри, теряя полученную энергию. Итог: внешняя молекула передала свою энергию молекуле внутри закрытой системы. К сожалению, аналогично изолировать систему, разрешив обмен веществом, но не позволяя обмениваться энергией уже не получается, ведь вещество, в частности, эту энергию и переносит. Поэтому второго типа закрытых систем, где нет обмена энергией, но есть обмен веществом, к сожалению (или к счастью) не существует.

3. Открытые системы (см. рис. 3.1). Тут уже царит мама – анархия! Граница “система – окружающая среда” тут как в шенгенской зоне между странами: только номинальная, и обмен веществом и энергией идёт во всю. В связи с тем, что подобные системы весьма специфичны, хотя и наиболее распространены, мы их тут трогать вообще не будем, а сосредоточимся на первых двух.

3.1.1.2. Термодинамические переменные

Естественно, что если в рассматриваемых нами системах очень много частиц, то идея описывать движение каждой конкретной частицы кажется идиотской. Поэтому для таких систем люди искали какие-то макроскопические дескрипторы, которые бы позволяли что-то конкретное говорить о системах, а также предсказывать их поведение. И такие величины нашли. Тех, что мы можем наблюдать напрямую, оказалось всего три штуки: давление (P), объём (V), и температура (T). Каждую из этих величин мы можем померить приборами.

- Давление (P) можем измерить барометром. По механическому определению – это сила, действующая на определённую площадь, поэтому измеряется давление в паскалях (Па) = $\frac{\text{ньютон (Н)}}{\text{метр (м)}^2}$.² Естественно, есть и другие часто юзаемые единицы измерения: бар = 10^5 Па, торр ≈ 133.3 Па, атмосферы (атм.) = 101325 Па, psi³ = 6894.8 Па, но в СИ есть только паскали.
- Объём (V) можем измерить например, линейкой, или мерным цилиндром. Объём системы – это сколько места занимает наша система в нашем бренном трёхмерном пространстве. Значит, если наша система находится в чёрной прямоугольной коробке определённого размера, нам достаточно измерить каждую сторону этой коробки (a , b , c) линейкой, скажем в метрах, и получить объём $V = a \cdot b \cdot c$ по формуле объёма параллелепипеда. Очевидно, что размерность объёма тогда $[V] = \text{м}^3$. Как и в случае с объёмом, есть альтернативные единицы измерения объёма. Из любимых у всех – это литры⁴ = 10^{-3} м^3 и пинты,⁵ или как удобнее всего их измерять: примерно две и одна кружка пива, соответственно.
- Температура (T) – это единственная НЁХ из данной тройки. Вроде мы её померить можем, специальный прибор для этого есть – термометр. Но что именно мы меряем – совершенно непонятно, т.е. каждый из этих приборов калибруется на определённый физический процесс,

²Онеkdот. Попали все известные физики после смерти в рай и играют там в прятки. Водит Лаплас. Пока он считал, все спрятались, а Ньютон остался на месте, но нарисовал вокруг себя квадрат. Лаплас поворачивается и говорит: “Нашёл Ньютона”, а Ньютон такой: “Нифига! Ньютон на метр квадратный – это Паскаль!”

³Per square inch. Это сила $F = mg$, с которой давит груз с массой 1 фунт на площадь в 1 квадратный дюйм, где $g \approx 10[\text{м}/\text{с}^2]$ – ускорение свободного падения.

⁴Литр – это примерно объём воды весом 1 кг, т.е. объём кубика с ребром в 10 см.

⁵Пинты бывают разные. С пивом обычно ассоциируется английская, равная 0.57 литра.

который совершенно не очевиден для понимания. Существуют три основные шкалы температур: две нормальные – Цельсий ($^{\circ}\text{C}$) и Кельвин (K) $\approx T[^{\circ}\text{C}] + 273.15$, и стрёмный Фаренгейт ($^{\circ}\text{F}$) пересчитываемый как $32 + \frac{9}{5}T[^{\circ}\text{C}]$. Шкала Цельсия калибрована на две величины – температуру плавления воды (принято за 0°C) и температуру кипения воды (принято за 100°C), при этом все процессы изменения состояния воды должны происходить при давлении в 1 атмосферу. Кельвин – это шкала Цельсия, смещённая на определённую величину, так, что ноль К – это т.н. абсолютный ноль. Оказывается, что если для любого газа в количестве $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ частиц (а.к.а. с количеством вещества 1 моль) построить график $V(T)$ при выбранном давлении P , то каждый подобный график приблизительно будет прямой линией, и будет сходиться примерно к одной и той же точке (см. рис. 3.2).⁶ Т.е. если надуть шарик

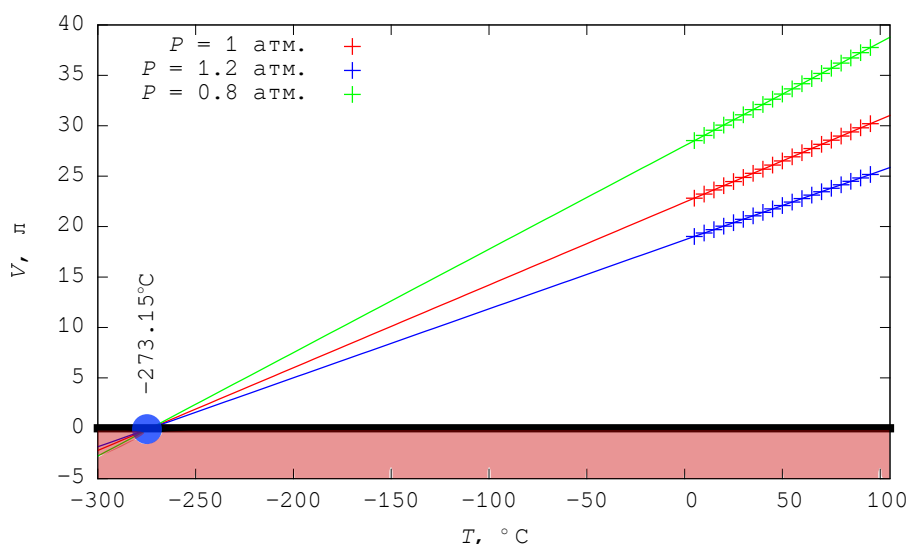


Рис. 3.2 Схема определения абсолютного нуля по ~~континентам~~ изобарам ($V(T)$ при $P = \text{const}$) 1 моль газа. Крестики обозначают “измеренные экспериментально” точки $V(T)$, а пунктирные линии – “экстраполяции” полученных зависимостей. Естественно, по-честному на графике тупо изображено соотношение Клайперона-Менделеева $PV = nRT$, но именно из таких измерений у него (точнее у разных газовых законов) и растут ноги.

выбранного газа с нужным числом частиц, а потом помещать его то в баню, то в холодильник и при этом записывать изменение объёма, (а атмосферное давление при этом не будет меняться), то полученное измерение будет иметь примерно вид, указанный на рисунке 3.2. Иными словами, при какой-то температуре $T \approx -273.15^{\circ}\text{C}$ объём любого газа

⁶Это т.н. газовый закон Гей-Люссака.

стал бы нулевым.⁷ Суммируя все подобные измерения умные люди сначала нашли кучу частных газовых законов, связывавшие между собой разные пары переменных из тройки (P, V, T) , которые в итоге свелись к красивому соотношению

$$PV = nRT ,$$

где $n = \frac{N}{N_A}$ – количество вещества в молях, T – абсолютная температура системы (т.е. в кельвинах), а $R \approx 8.314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная, связанная с константой Больцмана $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, которую мы дальше будем активно юзать, соотношением $R = N_A \cdot k_B = 8.314$ [Дж · моль⁻¹К⁻¹]. Это т.н. универсальный газовый закон, или просто уравнение Клайперона – Менделеева. Естественно, настоящие газы ведут себя так только приближённо, поэтому данное выражение описывает только т.н. идеальный газ: то, на что все газы примерно похожи.

Итак, у нас есть наша тройка термодинамических переменных (P, V, T) , про которые нифига не понятно, но которые мы можем измерить.⁸ Поэтому дальше люди наворотили сложный аксиоматический матаппарат, который только избранным понять под силу, но мы всё ж немного его коснёмся.

Итак, для начала умные люди забабахали постулаты о равновесных системах. Под равновесием системы подразумевается некое офигенно стабильное состояние, в котором она может пребывать если не вечно, то ооочень долго.

- Любая термодинамическая система, если её оставить надолго, скатится в состояние равновесия. И вот с этими равновесными состояниями мы работаем.
- Если в большой равновесной системе найти подсистемы, которые в равновесии друг с другом, то температура у них у всех одинаковая.

⁷Ох, если бы хоть один газ бы до этой температуры охлаждался бы...

⁸На самом деле эти три координаты относятся к двум разным классам координат. Представим себе, что у нас была системка. А мы взяли и увеличили количество частиц в системе, скажем, в M раз, получив систему с теми же свойствами, что и изначальную, но в M раз больше. Очевидно, что объём при этом тоже увеличился во столько же раз $V' = MV$. Переменные, масштабируемые при росте системы называются экстенсивными, т.е. связанными с внешними параметрами системы. А что температура и давление? Вот они то как раз не должны поменяться: $P' = P$, $T' = T$. Те переменные, которые вот так не зависят от того, сколько в системе вещества, называются интенсивными.

- Если мы хотим проследить за изменениями равновесной системы, то они должны происходить в виде термодинамического процесса. Это означает, что на протяжении всего перехода системы из начального в конечное состояние она должна проходить только через равновесные состояния. Описать это формально можно следующим образом. У системы есть некоторый период релаксации к равновесному состоянию. Если какой-то макроскопический наблюдаемый параметр \mathcal{O} отличается от равновесного, то релаксация будет описываться уравнением $\frac{d\mathcal{O}}{dt} = -\frac{\mathcal{O}}{\tau}$, где τ – полупериод релаксации. Значит изменение параметров системы в термодинамическом процессе на величину $\delta\mathcal{O}$ надо проводить за такое время δt , чтобы система успевала отрелаксировать к равновесию ($\delta t \gg \tau$). Иными словами, $\frac{\delta\mathcal{O}}{\delta t} \ll \frac{\delta\mathcal{O}}{\tau}$, скорость изменения параметра в термодинамическом процессе $\frac{\delta\mathcal{O}}{\delta t}$ должна быть много меньше скорости релаксации системы к равновесию $\frac{\delta\mathcal{O}}{\tau}$.

3.1.2. Постулаты термодинамики

Ограничившись от реального мира и работая в своём уютном, термодинамическом, мирке люди дальше обнаружили замечательную вещь, что существуют ещё какие-то НЁХ, для которых можно найти ещё больше закономерностей и ещё больше законов! Не вдаваясь в философские подробности типа “что такое энергия”, “что такое вечный двигатель” и т.д. быстренько пробежимся по термодинамическим постулатам. Поскольку прибора “энергомер” не существует,⁹ то заранее оговоримся, что всю энергию мы меряем косвенно, но от этого она менее наблюдаемой, а точнее вычисляемой из других наблюдаемых, не становится.

Стандартно говорят о двух началах термодинамики, но многие авторы часто добавляют ещё и третье, а некоторые доводят количества ещё и до больших чисел. Но, поскольку нас термодинамика особо не колышет, остановимся только на первых двух. Эти постулаты не просто так возникли: они суммируют огромный экспериментальный опыт проб и ошибок, накопленный научным и инженерным сообществом за долгий срок его существования. Но для формализации термодинамики и перевода её на вычислительные рельсы удобно их обозначить в виде каких-то аксиом, из которых можно легко и просто получать какие-то предсказания.

⁹А те приборы, что измеряют “энергию” обычно просто конвертирует в неё нечто другое.

3.1.2.1. Первое начало термодинамики

Суть первого начала это чистая физическая бухгалтерия. Если у нас есть термодинамическая система, она может совершить некоторую работу δW . В ответ система может потребовать/отдать энергию δQ_{ext} – это т.н. внешняя теплота, которая подводится к системе из окружающей среды. Естественно, работа не обязательно равна подведённой теплоте. Откуда же берётся разница? Значит, существует ещё какая-то НЁХ: энергия, которая относится к самой системе. И этот “сток” лишней энергии так и называют – “внутренняя энергия системы”, и обозначают буквой U . Таким образом:

$$\delta Q_{\text{ext}} = \delta U + \delta W , \quad (3.1)$$

по-человечески это означает, что подведённая теплота расходуется на изменение энергии системы и на совершение этой системой работы. Работу обычно выражают как $dW = PdV - \sum_i p_i dq_i$,¹⁰ где PdV – это работа расширения системы в окружающую среду, а $-\sum_i p_i dq_i$ – все оставшиеся виды работ. Иными словами, энергия, подведённая и уведённая к/от системы стоит на строгом балансе, и никуда потеряться/возникнуть из ниоткуда не может. Значит всякие вечные двигатели, берущие энергию из ниоткуда (т.е. вечные двигатели 1-го рода) – это бред.

3.1.2.2. Второе начало термодинамики

Если первое начало было бухгалтерским, то второе начало можно назвать началом чёрной бухгалтерии, или законом распила и отката. Для этого нам потребуется ввести ещё одну НЁХ – энтропию S . Второй закон термодинамики гласит, что

$$TdS \geq \delta Q_{\text{ext}} = \delta U + \delta W , \quad (3.2)$$

причём $TdS = \delta Q_{\text{ext}}$ для обратимых процессов (т.е. можно термодинамический процесс повторить в обратном направлении), а $TdS > \delta Q_{\text{ext}}$ – для необратимых процессов.¹¹ По-сути, постулированием необратимых процессов был подведён итог долгому поиску вечных двигателей 2-го рода, которые бы гоняли туда-сюда внутреннюю энергию и работу, не затрачивая на это никакой теплоты извне системы ($\delta Q_{\text{ext}} = 0$).

¹⁰Знаки в этом выражении – чистая конвенция.

¹¹Тех, отмена которых потребует ещё дополнительного вливания энергии.

3.1.3. Что можно посчитать в термодинамике?

3.1.3.1. Термодинамические потенциалы

Теперь, сосредоточимся только на обратимых процессах, т.е. теперь у нас $TdS = dU + dW$. Для простоты сейчас забудем на другие виды работ, кроме работы расширения системы, оставив $dW = PdV$. Как мы помним из мата-на, дифференциал функции f – это конструкция $df = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} dx_i$, где $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} = q_i$ – частная производная функции по переменной x_i при фиксированных переменных $x_j, j \neq i$,¹² а x_i – это переменные, от которых зависит функция $f = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N)$. При этом, частные производные q_i можно воспринимать как переменную, канонически сопряжённую к x_i , в смысле преобразований Лежандра (см. раздел 1.3. для освежения памяти). Эти переменные $\{x_i\}_i$ для функции f называются естественными переменными, поскольку дифференциал f в них выглядит прилично (не надо пользоваться цепочным правилом¹³ взятия производных). Теперь с этим воспоминанием разберёмся с функциями U и S , для этого перепишем наше выражение в двух вариантах в виде полных дифференциалов.

- $dU = TdS - PdV$, т.е. $U = U(S, V)$. Естественные переменные для внутренней энергии – это S энтропия и объём V , а канонически сопряжённые этим естественным переменным $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ и $P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$.
- $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \Rightarrow S = S(U, V)$ (а с частными производными и так очевидно всё, сопряжённые к естественным переменным (U, V) будут $\frac{1}{T}$ и $\frac{P}{T}$, соответственно).

В химии не очень любят зависимости вида $V = \text{const}$, и не удивительно, ведь синтезы проще и удобнее проводить при давлении постоянном $P = \text{const}$ (в т.ч. от научного руководителя), и желательно атмосферном, т.е. в чугунном котле на лысой горе под светом луны и обязательном приеутствии чёрной кенки стаканчике/колбе с открытой крышкой.¹⁴ Поэтому то, что и наша внутренняя энергия, и наша энтропия зависят от объёма – не круто. Поэтому попробуем перейти к зависимостям от давления, и сделаем это при помощи

¹²В термодинамике приходится отмечать какие переменные фиксированные, потому что в этой дисциплине то и дело берут частные производные по тем координатам, от которых функция зависит весьма странными образами

¹³ $\frac{df_0(f_1(f_2(\dots f_n(x))))}{dx} = \frac{df_0}{df_1} \cdot \frac{df_1}{df_2} \cdot \dots \cdot \frac{df_n}{dx}$.

¹⁴И неудивительно. Закрытый объём при бурном выделении газа может привести к огромному росту давления, и как следствие – взрыву, что не очень приятно.

преобразования Лежандра. Для начала найдём другую версию внутренней энергии. Введём функцию $H = U + PV$, называемую энтальпией. Очевидно, что дифференциалы dU и dH тогда связаны как $dU = dH - VdP - PdV$. Тогда 1-е начало термодинамики можно записать как:

$$TdS = \delta Q_{\text{ext}} = \underbrace{dH - VdP - PdV}_{dU} + PdV = dH - VdP,$$

т.е. $H = H(S, P)$, а S в свою очередь теперь тоже является функцией от других координат $S = S(H, P)$. Само собой, функции H и U зависят от непонятно-как-получаемой энтропии S , поэтому от них обычно переходят ещё к двум другим функциям: т.н. функциям свободной энергии. Поскольку “внутренние энергии системы” (H и U) наличествуют в количестве двух штук, то и функций свободной энергии тоже две. И они обе две являются именными:

- свободная энергия Гельмгольца: $F = U - TS = F(V, T)$,
- и свободная энергия Гиббса: $G = H - TS = G(P, T)$.

Можно при помощи преобразований Лежандра понастроить ещё разных функций, но мы на этом остановимся, все самые главные мы ввели. Функции U , H , F , G являются термодинамическими потенциалами. Причём слово “потенциал” соответствует определению, данному в разделе 1.1., а ещё говорит о том, что эти функции имеют размерность энергии. А слово “термодинамический” говорит о том, что:

- изменение этих функций определяет направление самопроизвольного протекания термодинамического процесса,
- если функция зависит от каких-то термодинамических переменных, то по первым производным термодинамического потенциала можно восстановить все остальные возможные переменные,
- вторые производные этих функций дают всякие другие термические характеристики системы (сжимаемость, коэффициент термического расширения и т.д.), которые мы не будем рассматривать.

Энтропия тоже попадает под эти свойства, но она имеет размерность энергия-делённая-на-температуру, поэтому пролетает со вступлением в клуб потенциалов.

3.1.3.2. Теплоёмкости

Помимо тех величин, что мы уже ввели есть ещё две полезные циферки, на которые стоит смотреть – т.н. теплоёмкости. По определению – теплоёмкость – это количество теплоты (т.е. энергии), которые нужно затратить, чтобы нагреть систему на 1 градус. Среди стандартно юзаемых наиболее важны 2 теплоёмкости:

- теплоёмкость при постоянном объёме $c_V = \frac{\overbrace{\delta Q_{\text{ext}}^{dU+PdV}}}{dT} \Big|_{V=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ и
- теплоёмкость при постоянном давлении $c_P = \frac{\overbrace{\delta Q_{\text{ext}}^{dH-VdP}}}{dT} \Big|_{P=\text{const}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

И между этими величинами можно даже установить связь:

$$c_P = \frac{\overbrace{\delta Q_{\text{ext}}^{dU+PdV}}}{dT} \Big|_{P=\text{const}} = \overbrace{\left(\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{c_V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right)}^{\frac{dU}{dT}} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$
$$= c_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right).$$

3.2. Статистическая термодинамика

3.2.1. Ансамбли в статистической термодинамике

*Но ты не плачь, это Солнце
Взойдет еще не раз,
И твой поезд уходит не завтра
Туда, где играет джаз
Наш самый веселый на этой планете
ансамбль.*

Крематорий об ансамблях

Статистическая термодинамика существенно проще феноменологической. Вместо того, чтобы постулировать существование каких-то НЁХ и возиться с

аксиомами, берутся системы частиц с их микроскопическими законами движения, над этими системами производится МАГИЯ, позволяющая стереть все воспоминания о том, что делала конкретно выбранная частица в конкретный момент времени, после чего выводятся все те же самые наблюдаемые термодинамические характеристики. Но поскольку магия статистической термодинамики очень сильная штука, часто для экономии времени и сил мы будем пользоваться аналогиями и результатами феноменологической термодинамики, просто потому что некоторые вещи в ней выводятся проще. Так что у нас появляется сильная дуальность, с помощью которой нам всё по плечу: с одной стороны исходя из модели системы мы можем получить в явном виде все термодинамические функции, а с другой между этими функциями у нас имеется априорная связь, с помощью которой из одной-двух функций мы можем строить все остальные.

Как и в феноменологической термодинамике, в статистической изучаются разные типы **равновесных** систем, но уже в явном виде. В феноменологии мы говорили о существовании трёх типов систем: изолированные, закрытые и открытые. Логично, что теперь каждой из этих систем мы должны сопоставить некую модель. Эти модели зовутся в статистической термодинамике ансамблями. Рассмотрим их по отдельности.

3.2.1.1. Малый канонический ансамбль

Малый канонический ансамбль – это модель изолированной системы: наша система частиц одна единственная, в вакууме, а вокруг пустота. В итоге наша система не обменивается веществом с другими системами, а значит число частиц в системе $N = \text{const}$.¹⁵ Обмена энергией тоже нет, а значит энергия системы равна своему равновесному значению $E = \text{const}$.¹⁶ Если ещё стенки системы жёстко фиксированы и не дают ей меняться (объём системы постоянен $V = \text{const}$), то такой ансамбль мы можем обозначить по фиксированным и известным термодинамическим переменным: NVE -ансамбль. Посмотрим конкретнее на то, как он устроен в деталях. Начнём с квантового случая и для простоты рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц (см. рисунок 3.3 для иллюстрации). Система стационарна, значит, по-идее, для каждой из частиц системы можно записать стационарное уравнение Шрёдингера $\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle$,¹⁷ и как-то его решить, получив L уровней ($\{|i\rangle\}_{i=1}^L$). Те-

¹⁵ А если, например, идут какие-то реакции, число частиц меняется, значит система ещё не в равновесии, и нет ей ансамбля.

¹⁶ Из закона сохранения энергии, ведь система консервативна.

¹⁷ Это уравнение учитывает взаимодействие выбранной частицы с другими.

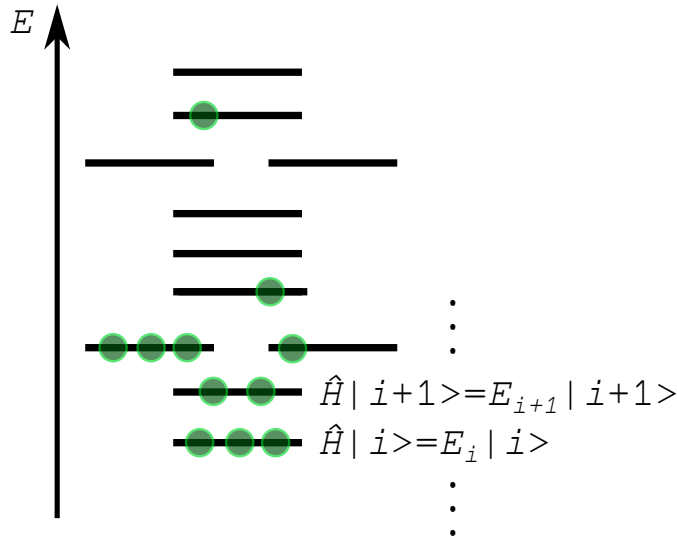


Рис. 3.3 Микро и макросостояния в квантовом случае.

перь мы хотим узнать, как распределены частицы по этим уровням энергии: сколько частиц находится в состоянии $|i\rangle$ (обозначим это как N_i). Частицы в системе у нас неразличимы между собой, а значит то, какие именно частицы из общего набора N частиц находятся в состоянии $|i\rangle$ нам по барабану: всё равно с макроскопической точки зрения разницы не увидим. Значит, если на i -м уровне сидит N_i частиц, то мы можем пошуровать перестановками, и получить $N_i!$ различных вариантов размещения частиц на этом уровне.¹⁸ И так с каждым уровнем. Всего же частиц, как мы помним $N = \sum_{i=1}^L N_i$. Теперь мы можем посчитать сколько различных вариантов размещения по уровням $|i\rangle$ мы сможем наделать, при условии, что на каждом из уровней есть N_i частиц. Оно должно быть пропорционально общему числу перестановок всех частиц $N!$ и обратно пропорционально произведению всех возможных вариантов перестановок внутри каждого уровня $|i\rangle$ ($\propto N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_L!$, L — это общее число уровней), т.к. перестановки внутри уровня не дают нового состояния. Получается, что искомое число неразличимых размещений всех частиц

¹⁸Заметим, что допускается случай, что на уровне $\#i$ частиц нет совсем ($N_i = 0$), т.к. $0! = 1$.

на уровнях:¹⁹

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_L!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^L N_i!} . \quad (3.3)$$

Каждое конкретное размещение частиц, когда мы точно знаем где и какая частица находится, называется **микросостоянием**, а то состояние, которое мы увидим не вдаваясь в детали о каждой из частиц – это **макросостояние**. И тут мы постулируем, что в термодинамике, смотря только на макроскопические параметры системы, мы можем видеть макросостояние, но не микросостояние. Но огромное значение имеет то, из скольких микросостояний это макросостояние состоит. И это число мы нашли, оно дано уравнением 3.3, а важно оно, потому что через него определяется понятие энтропии изолированной системы:

$$S \stackrel{\text{def}}{=} k_B \ln W = k_B \left(\ln(N!) - \sum_{i=1}^L \ln(N_i!) \right) , \quad (3.4)$$

где $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ [Дж/К] всё та же постоянная Больцмана. Ещё для замкнутой системы мы можем ввести понятие внутренней энергии. Очевидно, что это суммарная энергия системы $U = E$, но помимо прочего её можно определить через энергию каждого уровня $|i\rangle$ (E_i). Если на уровне $|i\rangle$ находится N_i частиц, то полная энергия системы имеет вид:

$$U \stackrel{\text{def}}{=} E = \sum_{i=1}^L N_i \cdot E_i . \quad (3.5)$$

Тут ничего комментировать не надо: суммарная энергия системы = сумме энергий всех частиц.

В квантовом случае всё понятно, что же делать в случае классической механики? Начнём с того, что введём т.н. **эргодическую гипотезу**, которая облегчит нам жизнь. Если у нас есть равновесная система, то мы наблюдаем за поведением системы во времени (так уж мы устроены), и для системы в равновесии всё должно оставаться стационарным. Что это значит?

¹⁹Это обобщение биномиального коэффициента $C_n^k = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$, показывающего число способов выбора k частиц из общего набора n частиц. Выводится это соотношение из C_n^k следующим образом. Изначально у нас N частиц. В первую ячейку мы можем положить N_1 частиц $C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ числом способов. Во вторую из остатка $(N - N_1)$ мы можем положить N_2 частиц $C_{N-N_1}^{N_2} = \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$ числом способов, а значит всего вариантов заполнить две ячейки у нас $C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} = \frac{N!}{N_1!N_2!(N-N_1-N_2)!}$ числом способов. Продолжая заполнять таким же способом все остальные ячейки, и учитывая, что $N = \sum_{i=1}^L N_i$, мы и придём к формуле 3.3.

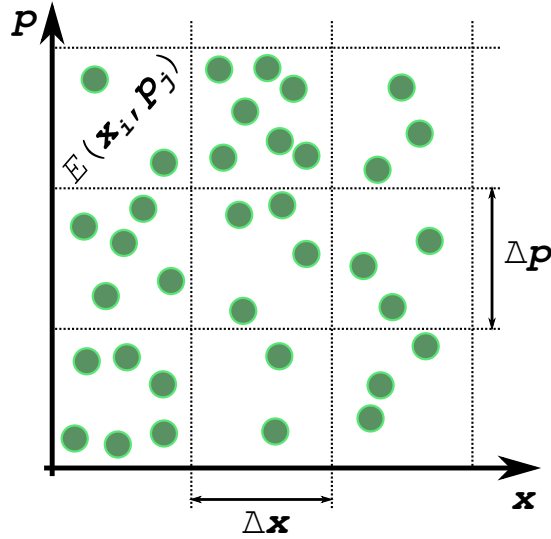


Рис. 3.4 Микро и макросостояния в классическом случае.

Когда мы следим за нашей системой в равновесии, то всё её макроскопические наблюдаемые \mathcal{O} остаются постоянными во времени. Конечно, на самом деле они не совсем постоянные даже в равновесии, они могут немного флуктуировать туды-сюды, система всё-таки состоит из кучи частиц. Но если мы долго будем следить за системой, то с ней **в среднем** ничего произойти не должно, т.е. среднее значение той наблюдаемой \mathcal{O} за которой мы наблюдаем

$$\langle \mathcal{O} \rangle_t \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{O}(t) dt \quad (3.6)$$

должно во время нашего просмотра оставаться постоянной сколько бы мы не смотрели. А вот эргодическая гипотеза²⁰ гласит, что это значение наблюдаемой по времени мы можем заменить усреднением по фазовому пространству с определённой весовой функцией $\rho = \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)$, т.е.:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int \dots \int \rho \cdot \mathcal{O} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{p}_N .$$

Чтобы записать это выражение короче в статистической термодинамике придумали обозначения для фазовых пространств:

- 6-ти мерное фазовое пространство 1-й частицы (3 пространственные координаты \mathbf{x} + 3 импульса \mathbf{p}) называют μ -пространством. Соответственно, $d\mathbf{x}d\mathbf{p} \stackrel{\text{def}}{=} d\mu$.

²⁰Основанная на теореме Пуанкаре о возвращении, гласящей, что есть системы с определёнными свойствами, для которых верно, что с какой бы начальной точки их эволюция не стартовала, всегда вернутся к этой изначальной точке за какое-то, но возможно бесконечно, большое время.

- $6N$ -мерное фазовое пространство для всех N частиц системы

$$(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) = \oplus_{i=1}^N \mu_i$$

называют Γ -пространством, что ведёт к обозначению

$$d\mathbf{x}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{p}_N = \prod_{i=1}^N d\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} d\Gamma .$$

Значит выражение выше можно записать короче:

$$\langle \mathcal{O} \rangle_{\Gamma} \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\Gamma} \rho \cdot \mathcal{O} d\Gamma . \quad (3.7)$$

В случае изолированной системы весовая функция ρ будет иметь не очень красивый вид:

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) = \delta(\mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) - E) ,$$

т.к. в нашей изолированной системе энергия должна быть постоянна.²¹ Исходя из введённых выше обозначений, мы можем красиво и коротко сформулировать эргодическую гипотезу как равенство двух средних значений наблюдаемых \mathcal{O} : во времени и в фазовом пространстве

$$\langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle_{\Gamma} . \quad (3.8)$$

Весьма нетривиальное утверждение, согласитесь.²² В стационарном квантовом случае у нас особо ничего интересного нет. Если есть какая-то наблюдаемая \mathcal{O} , то ей соответствует оператор $\hat{\mathcal{O}}$, на каждом уровне $|i\rangle$ среднее значение наблюдаемой имеет вид $\langle i | \hat{\mathcal{O}} | i \rangle = \mathcal{O}_i$ ²³ и среднее значение для наблюдаемой по системе, и оно же по времени, получается:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{i=1}^L N_i \overbrace{\langle i | \hat{\mathcal{O}} | i \rangle}^{\mathcal{O}_i} .$$

А вот в классическом – в случае усреднения по времени всё понятно, оно происходит по своему определению 3.6. А вот для фазового пространства в

²¹Забывшим, что такое δ -функция, можно посмотреть раздел 2.2.4..

²²Оно, конечно, справедливо не всегда, но для стандартных нужд статистической термодинамики оно принимается как должное.

²³Постоянство во времени в стационарном случае возникает по определению, и связан с тем, что эволюция во времени задаётся фазовым множителем $\exp(-iE_i/\hbar)$, который исчезает при интегрировании.

случае одинаковых частиц, нам придётся поделить наше μ -пространство на кусочки $\Delta_i\mu = \Delta\mathbf{x}_i\Delta\mathbf{p}_i$ (т.е. в центре этого элемента лежит точка $(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)$ с энергией $E_i = \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)$), в каждом из которых сможет находиться N_i частиц (см. рис. 3.4).²⁴ Всего μ -пространство мы этим образом разбиваем на L кусков. В этом случае мы снова получаем ту же формулу для числа микросостояний в макросостоянии (ур. 3.3).²⁵

Разобравшись с этим мы можем двигаться дальше, к модели закрытой системы.

3.2.1.2. Канонический ансамбль

*Все отболит, и мудрый говорит —
каждый костер когда-то догорит.
Ветер золу развеет без следа.
Но до тех пор, пока огонь горит,
каждый его по своему хранит,
Если беда, и если холода.*

*Машина Времени о принципе
максимума энтропии*

Распределение Больцмана-Гиббса Итак, канонический ансамбль — это модель закрытой системы, т.е. системы, которая имеет обмен со средой энергией, но всё вещество заперто от внешнего мира границами этой самой системы. Иными словами у нас вновь число частиц фиксировано $N = \text{const}$ и объём (или давление) системы у нас тоже фиксирован(о), т.е. $V = \text{const}$ (или $P = \text{const}$), а вот энергия — нет. Точнее, энергию нашей системы определяет внешняя среда,²⁶ при этом влияние системы на среду влияет пренебрежимо мало. Среда может отбирать энергию у каждой частицы системы, которая осмелится подойти к стенке, а может и наоборот, давать этой самой частице избыток энергии. Причём делает это всё среда весьма и весьма агрессивно.²⁷ Что же делать, как спастись системе, ведь она не очень любит переходить из одного состояния в другое? А очень просто: получается, что внешняя среда,

²⁴На самом деле эту операцию мы уже неявно проделали, когда ввели усреднение по фазовому пространству, ур. 3.7.

²⁵Данная схема называется “метод ячеек Больцмана”.

²⁶ $E = U$ равно энергии, предопределённой внешней средой.

²⁷Ничего не напоминает? Границы фиксированы, число частиц фиксировано, а извне дают/отбирают ~~деньги~~ энергию, через совершение работы. Так ещё и влияние внутренней системы на внешнюю пренебрежимо. Да это же тоталитаризм в чистом виде, где внешняя система — это всемогущее правительство.

которую ещё называют “термостат”, своими действиями перемешивает систему из одного макросостояния в другое (точнее она меняет микросостояния, но в результате может измениться и макросостояние), значит в какой-то момент среда “домешает” до макросостояния с наибольшим числом вариантов $W \rightarrow \max$ реализаций в виде микросостояний, и это макросостояние и будет равновесным состоянием (вероятность перехода в новое макросостояние будет понижена, т.к. и микросостояний будет хватать, чтобы не перейти в новое макросостояние в результате буллинга²⁸ среды). А если $W \rightarrow \max$, то и логарифм числа микросостояний будет максимальным, т.е. данное условие можно переписать через энтропию (ур. 3.4):

$$S = S(N_1, N_2, \dots, N_L) = k_B \ln(W) \rightarrow \max ,$$

что, как мы помним, было одним из утверждений феноменологической термодинамики. Естественно, нельзя просто так взять и найти максимум энтропии, у нас ещё есть дополнительные условия для нашей системы:

- число частиц у нас фиксировано ($N = \text{const} \Rightarrow N = \sum_{i=1}^L N_i$),
- средняя энергия системы тоже фиксирована, но уже не непроницаемыми стенками, а внешней средой ($E = \sum_{i=1}^L N_i E_i = \text{const}$).

Т.е. нам нужно найти максимум функции S от переменных (N_1, N_2, \dots, N_L) при наложенных выше условиях. Сделать мы это можем при помощи метода неопределённых множителей Лагранжа (см. раздел 2.3.2.2.): вместо поиска максимума самой функции S мы будем искать экстремум другой, эффективной функции

$$\Phi = \underbrace{k_B \left(\ln(N!) - \sum_{i=1}^L \ln(N_i!) \right)}_S - \alpha k_B \left(\sum_{i=1}^L N_i - N \right) - \beta k_B \left(\sum_{i=1}^L N_i E_i - E \right) \rightarrow \max ,$$

где α и β – и есть те самые неопределённые коэффициенты. Первый – безразмерен, а вот множитель β , чтобы ничего не напортить, должен иметь размерность $\frac{1}{\text{Дж}}$ (т.е. обратная энергия). Если есть функция, то можно найти её экстремум по условиям $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = 0$. Единственное, что смущает, это логарифмы

²⁸От англ. bully – хулиган.

от факториалов $\ln(N_i!)$, т.к. дифференцировать подобное весьма сложно. Но тут нам на помощь приходит формула Стирлинга:²⁹

$$n \rightarrow +\infty \Rightarrow \ln(n!) \approx n \ln(n) - n .$$

Для применимости этой формулы нужно, чтобы каждое N_i было действительно большим числом, но поскольку у нас и так термодинамическая система должна состоять из до безобразия огромного числа частиц (N обычно порядка одного моля, т.е. $N_A \approx 6.022 \cdot 10^{23}$, или больше), то это не должно быть проблемой. Значит, мы можем переписать Φ как:

$$\Phi \approx k_B \underbrace{\left(N \ln(N) - N - \sum_{i=1}^L (N_i \ln(N_i) - N_i) \right)}_S - \alpha k_B \left(\sum_{i=1}^L N_i - N \right) - \beta k_B \left(\sum_{i=1}^L N_i E_i - E \right) \rightarrow \max ,$$

и тут уже брать производные куда проще:

$$0 = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = k_B \left(\ln(N_i) + \overbrace{N_i \cdot \frac{1}{N_i}}^1 - 1 \right) - \alpha k_B - \beta k_B E_i \Rightarrow \ln(N_i) = -(\alpha + \beta E_i) ,$$

иными словами:

$$N_i = C \cdot \exp(-\beta E_i) ,$$

где $C = e^{-(\alpha)}$ – коэффициент, общий для всех N_i . Теперь осталось понять смысл неопределённых коэффициентов α и β , только вместо α у нас теперь производная величина от него – C . Для начала посмотрим на первое условие, которое мы наложили:

$$N = \sum_{i=1}^L N_i = C \underbrace{\sum_{i=1}^L \exp(-\beta E_i)}_Z \Rightarrow C = \frac{N}{Z_\mu} ,$$

²⁹Выводится эта формула до безобразия просто. Распишем логарифм от факториала $n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n$ поподробнее: $\ln(n!) = \ln(1) + \ln(2) + \dots + \ln(n-1) + \ln(n) = \sum_{k=1}^n \ln(k) \cdot \underbrace{1}_{\Delta k}$. Это до боли похоже на интеграл $\ln(n!) = \sum_{k=1}^n \ln(k) \cdot \underbrace{\Delta k}_1 \approx \int_1^n \ln(k) dk = k \ln(k) \Big|_1^n - \int_1^n \underbrace{k \frac{d \ln(k)}{dk}}_{1/k} dk = n \ln(n) - \ln(1) - n + 1 \approx n \ln n - n$, что

и соответствует нашей любимой формуле Стирлинга $n! \approx (n/e)^n$, знакомой со времён матана. Вот и всё, единственное, что нам требуется, чтобы n было как можно большим, чтобы $\Delta k = 1$ было действительно считать пренебрежимо малым отрезком.

где введённая нами величина³⁰

$$Z_\mu \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (3.9)$$

называется статистической суммой, а поскольку она посчитана в пространстве состояний одной частицы, то это статсумма для μ -пространства.³¹ А значит, выражение для количества частиц в состоянии с энергией E_i имеет вид:

$$N_i = \frac{N}{Z_\mu} \exp(-\beta E_i) . \quad (3.10)$$

Мы также можем определить вероятность нахождения частицы из ансамбля неени и нляеок в состоянии $|i\rangle$:

$$w_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z_\mu} \exp(-\beta E_i) . \quad (3.11)$$

И на самом деле, удобнее пользоваться w_i , чем N_i (ведь общее число частиц мало кого обычно волнует). Иными словами, $\alpha \rightarrow C \rightarrow Z_\mu$ даёт нормировку вероятности найти частицу.

У нас есть ещё один непонятный множитель $-\beta$. Чтобы узреть его предназначение, посмотрим поподробнее на энтропию (ур. 3.4) нашего канонического ансамбля:³²

$$\begin{aligned} S &\approx k_B \left(N \ln(N) - N - \sum_{i=1}^L N_i \ln \left(\underbrace{\frac{\frac{N}{Z_\mu} \exp(-\beta E_i)}{N_i}} \right) + \sum_{i=1}^L \overbrace{N_i}^N \right) = \\ &= k_B \left(N \ln(N) - \ln(N) \sum_{i=1}^L \overbrace{N_i}^N + \ln(Z_\mu) \sum_{i=1}^L \overbrace{N_i}^N + \beta \sum_{i=1}^L \overbrace{N_i E_i}^{E=U} \right) = \\ &= k_B (N \ln(Z_\mu) + \beta U) . \quad (3.12) \end{aligned}$$

³⁰Буква “Z” в обозначении идёт от немецкого “Zustandssumme”, обозначающего этот термин.

³¹Выражение 3.9 очень часто переписывают в виде: $Z = \sum_{i'} g_{i'} \exp(-\beta E_{i'})$, где $g_{i'}$ – вырожденность уровней (число уровней с энергией $E_{i'}$). Тут стоит быть аккуратнее, т.к. в выражении 3.9 идёт суммирование без разбора какие там уровни, главное пройти по всем (т.е. энергии E_i у различных слагаемых могут быть одинаковыми, каждый вырожденный уровень считается за уровень). А выражение, приведённое в этой сноске производит суммирование только по уникальным уровням энергии, т.е. каждая серия вырожденных уровней комбинируется в одно слагаемое. Эквивалентность этих выражений очевидна.

³²Естественно, с уже применённой формулой Стирлинга.

Если теперь мы вспомним 2-й закон термодинамики $TdS = dU + PdV$ (см. уравнение 3.2) в виде $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$, то получим из него $(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T}$. Ну, сделаем ту же операцию с выражением для энтропии 3.12:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

что совпадает с нашими требованиями размерности. Т.е. $\beta = (k_B T)^{-1}$ – это т.н. обратная температура в энергетических единицах.

Чтобы закончить с пониманием происходящего, разберём ещё и вид статсуммы (ур. 3.9) и заселённости состояния для распределения Больцмана (ур. 3.11) в классическом случае. Как мы помним, мы пикселизуем наше μ -пространство³³ на маленькие кусочки $\Delta \mathbf{x}_i \Delta \mathbf{p}_i$ с энергией в центре этого кусочка $E_i = \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)$ (см. рис. 3.4). Получается, что вероятность тоже оказывается пикселизованной (в том смысле, что она зависит от того, насколько мелко мы разбили всё пространство на кусочки): $w_i \rightarrow \Delta w_i$ и в соответствии с ур. 3.11 мы можем записать:

$$\Delta w_i \propto \frac{1}{Z_\mu} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)) \Delta \mathbf{x}_i \Delta \mathbf{p}_i .$$

И вот тут нас поджидает беда: статсумма Z_μ – это безразмерная величина, множитель $\exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i))$ – тоже, и вероятность нахождения частицы в пикселе $\Delta \mathbf{x}_i \Delta \mathbf{p}_i$, т.е. Δw_i тоже должна быть безразмерной (это же вероятность!), а наше выражение не безразмерно, т.к. пропорционально $\Delta \mathbf{x}_i \Delta \mathbf{p}_i$. Что же делать? И в этот момент совершают одну странную вещь: размерность вдоль одного из направлений нашей ячейки μ -пространства $[\Delta x_i \Delta p_i] = [xp] = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{сек}} = [S]$ – это размерность действия. А в случае действия на ум приходит только одна физическая постоянная – константа Планка: \hbar . Недолго думая, люди тупо поделили $\Delta x_i \Delta p_i$ на нормальную постоянную Планка $h = 2\pi\hbar$, чтобы обезразмерить вероятность, т.е.:³⁴

$$\Delta w_i = \frac{1}{Z_\mu} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i)) \left(\frac{\Delta \mathbf{x}_i \Delta \mathbf{p}_i}{h^{N_f}} \right) ,$$

³³Нам нужно μ -пространство, т.к. тут мы смотрим на состояние 1-й частицы.

³⁴В этом месте некоторые любят поспекулировать. Дескать, $\Delta x_i \Delta p_i$ мы делим на h , так это же означает, что $\Delta x_i \Delta p_i = h$, а это уже соотношение неопределённости Гейзенберга, т.е. Больцман предсказал дискретность пространства до создания квантовой механики! Но соотношение неопределённости, как мы помним ничего про дискретность не говорит, да множитель там другой. А подобное сходство конструкций служит всего-лишь фактором, убаюкивающим совесть из-за нашего произвола.

где $N_f = \dim(\mathbf{x}) = \dim(\mathbf{p}) = \dim(\mu)/2$ – это число степеней свободы одной частицы.³⁵ Переходя к бесконечно малому разбиению получаем:

$$dw = \frac{1}{Z_\mu} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) \left(\frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{h^{N_f}} \right). \quad (3.13)$$

Ну и раз уж мы нашли вероятность, то перепишем статсумму через неё ($\sum \rightarrow \int d\mathbf{x}d\mathbf{p}$):

$$Z_\mu = \frac{1}{h^{N_f}} \int d\mathbf{x}d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) = \frac{1}{h^{N_f}} \int d\mu \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})). \quad (3.14)$$

Ярмарка термодинамических функций Мы уже встали на скользкий путь выведения выражений для термодинамических функций (потенциалов и просто переменных) из микроскопических принципов, поэтому продолжим скатываться от сладкого сна феноменологии к гадкой реальности явных выражений и модельных систем. Главным нашим инструментом в этой деятельности станет статсумма Z_μ , все функции мы в итоге будем выражать через неё.

- Начнём с внутренней энергии $U = \sum_i N_i E_i$. Используя явную форму N_i (выражение 3.10) получим: $U = \frac{N}{Z_\mu} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i)$. Тут нам придётся чуть-чуть напрячься, чтобы заметить один забавный факт. Рассмотрим величину $\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \beta}$:

$$\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_\mu} \cdot \sum_i \frac{\partial \exp(-\beta E_i)}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z_\mu} \cdot \sum_i E_i \exp(-\beta E_i),$$

а это у нас и есть в выражении для U , т.е. мы можем записать:

$$U = N \cdot \overbrace{\frac{1}{Z_\mu} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}^{-\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \beta}} = -N \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \beta}.$$

Для тех, кому не нравится вид β , а нравится температура, придётся воспользоваться фокусом производной для сложной функции $\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta}$. Поскольку $\beta = (k_B T)^{-1}$, то $T = T(\beta) = (k_B \beta)^{-1} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial \beta} = -(k_B \beta^2)^{-1} = -k_B T^2$, а значит:

$$U = -N \frac{d \ln(Z_\mu)}{d \beta} = -N \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T} \cdot \overbrace{\frac{\partial T}{\partial \beta}}^{-k_B T^2} = N k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T}.$$

³⁵ На самом деле N_f вполне может быть больше $3x$, если мы за частицу будем считать не атом, а молекулу.

- На очереди энтропия, S . В выражении 3.12 мы уже почти всё вывели, остановившись в шаге от финала, поэтому продолжим с того, на чём там закончили:

$$S = k_B \left(N \ln(Z_\mu) + \overbrace{\frac{1}{\beta}}^{1/(k_B T)} U \right) = k_B N \ln(Z_\mu) + \frac{U}{T} =$$

$$= k_B N \left(\ln(Z_\mu) + T \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T} \right) .$$

- Зная S и U , мы можем перейти к свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$:

$$F = U - T \cdot \underbrace{\left(k_B N \ln(Z_\mu) + \frac{U}{T} \right)}_S = -N k_B T \ln(Z_\mu) .$$

- Раз так пошло всё бодро, то почему бы не найти давление P , предположив, что статсумма Z_μ в явном виде содержит зависимость от объёма системы ($Z_\mu = Z_\mu(V)$). Как мы помним (см. раздел 3.1.3.1), давление является канонически сопряжённой координатой к объёму, т.е. нам нужны из всего нашего арсенала функций те, что имеют своими естественными координатами объём. Таких вариантов у нас два: $U = U(S, V)$ и $F = F(V, T)$. Поскольку зависимость U от S не очень очевидна, то воспользуемся свободной энергией Гельмгольца:

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -N k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial V} \right)_T .$$

- Зная давление мы теперь можем найти, например, энтальпию системы $H = U + PV$:³⁶

$$H = \overbrace{N k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T}}^U + V \cdot \overbrace{\left(-N k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial V} \right)_T \right)}^P =$$

$$= N k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T} - N k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \ln(V)} \right)_T$$

³⁶учтя, что $d \ln(V) = \frac{1}{V} dV$, и следовательно $V \frac{df}{dV} = \frac{df}{d \ln(V)}$

- Ну и напоследок, найдём выражение для свободной энергии Гиббса $G = F + PV$, пользуясь аналогичными трюками, что и в случае H :

$$G = \overbrace{-Nk_B T \ln(Z_\mu)}^F + V \cdot \overbrace{\left(-Nk_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial V} \right)_T \right)}^P =$$

$$= -Nk_B T \ln(Z_\mu) - Nk_B T \left(\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial \ln(V)} \right)_T .$$

Теперь, когда у нас есть все выражения для разных величин, мы можем отметить один принципиальный момент: везде стоит зависимость вида $\propto N \cdot \ln(Z_\mu) = \ln(Z_\mu^N)$, а у нас всегда присутствовала статсумма для μ -пространства. Статсумма же Γ -пространства (поскольку $d\Gamma = d\mu_1 \cdot \dots \cdot d\mu_N$ и $\int dx f(x) \int dy f(y) = (\int dx f(x))^2$) – это как раз $Z_\Gamma = Z_\mu^N$. И при помощи этого мы можем разбивать нашу систему на подсистемы со своими μ -пространствами как нашей душе угодно. Например, можно считать частицей не каждый атом, а молекулу, составленную из N_{mol} , и интегралы в статсумме у нас будут не 6-ти мерные, а $6N_{\text{mol}}$ -мерные.

3.2.2. Матрица плотности

There is no spoon.

3.2.2.1. Что это?

Напоследок частично разберём ещё один из формализмов квантовой механики, который позволяет описывать термодинамические системы: метод матрицы плотности. Выводить все выражения мы будем основываясь на обычной квантовой механике, но полученные формулы будут работать в более широком круге случаев.³⁷ Итак, пусть у нас есть некоторый ортонормированный³⁸ базис $\{|n\rangle\}_n$ по которому мы сможем разложить любое состояние $|\psi\rangle$ как $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$. Для любой наблюдаемой \mathcal{O} выражаемой своим оператором $\hat{\mathcal{O}}$ среднее значение будет даваться выражением

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{O}} | \psi \rangle = \sum_n \sum_m \underbrace{c_n^* c_m}_{\rho_{nm}} \underbrace{\langle n | \hat{\mathcal{O}} | m \rangle}_{\mathcal{O}_{nm}} .$$

³⁷Например, позволяя более естественным образом строить описание диссипативных квантовых систем.

³⁸ $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$.

А в таких обозначениях это очень сильно напоминает выражение для произведения двух квадратных матриц одинакового размера.³⁹ Иными словами, если мы представим себе матрицу ϱ из элементов $\rho_{nm} = c_n^* c_m$ и матрицу наблюдаемой в заданном базисе состояний \mathcal{O} , состоящую из \mathcal{O}_{nm} , то выражение для среднего значения наблюдаемой можно переписать в виде

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_m \overbrace{\left(\sum_n \mathcal{O}_{mn}^* \rho_{nm} \right)}^{(\mathcal{O}^\dagger \varrho)_{mm}} = \text{tr}(\mathcal{O}^\dagger \varrho) .$$

Иными словами, можно представить усреднение по состоянию как след⁴⁰ произведения матрицы наблюдаемой на некую матрицу ϱ , которая и зовётся матрицей плотности. Само собой, раз наблюдаемые, представляемые в виде операторов, мы тут представляем в виде матриц, то и матрица плотности – это тоже оператор. Это понятно, если записать ϱ через её стандартное определение:

$$\varrho = \sum_i \sum_j \rho_{ij} |i\rangle \langle j| . \quad (3.15)$$

Конструкция $|i\rangle \langle j|$ как бы расставляет элементы по своим местам в матрице. Этим оператором мы можем действовать на произвольные состояния $|\psi\rangle$ стандартным способом $\varrho|\psi\rangle = \sum_i \sum_j \rho_{ij} |i\rangle \langle j|\psi\rangle = \sum_i \left(\underbrace{\sum_j \rho_{ij} \langle j|\psi\rangle}_{c_i} \right) |i\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$,

получая на выходе новые волновые функции.

Если матрице плотности в заданном базисе соответствует некое состояние $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$, с помощью которого можно представить каждый элемент ϱ как $\rho_{nm} = c_n^* c_m$, то такое состояние системы зовётся чистым. Базис матриц можно крутить в пространстве состояний при помощи унитарных преобразований \hat{U} . Подобным образом мы сможем повернуть базис $\{|n\rangle\}_n$ так, что матрицу плотности общего вида (ур. 3.15) мы сможем повернуть так, что одним из базисных векторов станет $|\psi\rangle$, в итоге она приобретёт простой вид:

$$\varrho' = \hat{U} \underbrace{\varrho}_{\sum_n \sum_m c_n^* c_m |n\rangle \langle m|} \hat{U}^\dagger = |\psi\rangle \langle \psi| .$$

Это ни что иное как проектор на состояние системы $|\psi\rangle$, т.к. если мы возьмём любое состояние системы $|\phi\rangle$, то подействовав ϱ' мы получим $\varrho'|\phi\rangle = |\psi\rangle \langle \psi|\phi\rangle = \langle \psi|\phi\rangle \cdot |\psi\rangle$ – проекцию состояния $|\phi\rangle$ на состояние $|\psi\rangle$.

³⁹Если $\mathcal{A} = (A_{ij})$ и $\mathcal{B} = (B_{ij})$, тогда $\mathcal{A}^\dagger \mathcal{B}$ состоит из элементов $(\mathcal{A}^\dagger \mathcal{B})_{ij} = \sum_k A_{ik}^* B_{kj}$.

⁴⁰След (tr, от английского “trace”, или Sp от немецкого “spur”) – это сумма всех диагональных элементов матрицы.

Но матрица плотности не ограничивает нас чистыми состояниями, откуда мы её и получили. Если факторизация элементов в виде $\rho_{nm} = c_n^* c_m$ невозможна, или, что эквивалентно, матрица плотности не представима в виде $\varrho = |\psi\rangle\langle\psi|$, то такое состояние называется **грязным смешанным**, и именно описания таких состояний и недостижимы для обычной квантовой механики.⁴¹ Лучший вид, к которому может быть сведена матрица плотности таких состояний, это диагональный вид:

$$\varrho = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| .$$

Введённая конструкция обладает некоторыми важными свойствами.

- Во-первых, матрица плотности – это эрмитова матрица/эрмитов оператор. В смысле матрицы это означает, что транспонированная и комплексно-сопряжённая матрица к изначальной и есть изначальная матрица, т.е. $\rho_{nm} = \rho_{mn}^*$. В чистом состоянии это очевидно: $\rho_{nm} = c_n^* c_m = (c_m^* c_n)^* = \rho_{mn}^*$.
- Матрица плотности может и должна быть отнормирована. Посчитаем след матрицы чистого состояния: $\text{tr}(\varrho) = \text{tr}(\mathcal{E}\varrho) = \sum_n \rho_{nn}$. Если $\rho_{nn} = c_n^* c_n = |c_n|^2$, и состояние $|\psi\rangle$, откуда мы матрицу плотности вытащили, нормировано на единицу $\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$, то и

$$\text{tr}(\varrho) = \sum_n \rho_{nn} = 1 ,$$

что и является условием нормировки ϱ .

- И последним свойством матрицы плотности является $\varrho^2 = \varrho$, свойство идемпотентности.⁴² В чистом состоянии оно очевидно:

$$\varrho^2 = \underbrace{|\psi\rangle\langle\psi|}_{\varrho} \underbrace{|\psi\rangle\langle\psi|}_{\varrho} = \underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_1 \underbrace{|\psi\rangle\langle\psi|}_{\varrho} = \varrho .$$

3.2.2.2. Матрица плотности + распределение Больцмана = ♡

Матрица плотности оказывается очень удобной конструкцией для применения в статистической физике. Например, представим, что у нас есть стационарные уровни одиночной системы, полученные из решения уравнения

⁴¹Вот так просто, индуктивным методом мы сформулировали более сильную конструкцию, чем имели до этого.

⁴²Т.е. свойство не меняться от повторения.

Шрёдингера $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Мы знаем, что статсумма в μ -пространстве будет даваться выражением $Z_\mu = \sum_n \exp(-\beta E_n)$. Но распределение Больцмана означает, что система при температуре $T = (k_B\beta)^{-1}$ находится в состоянии $|n\rangle$ с вероятностью, пропорциональной $\exp(-\beta E_n)$.⁴³ На языке матрицы плотности это означает, что в базисе собственных состояний гамильтониана \hat{H} состояние системы будет смешанным состоянием, описываемым как

$$\varrho_\beta = \sum_n \exp(-\beta E_n) |n\rangle \langle n| .$$

Заметим, что нормировка ϱ_β у нас неправильная, т.к.

$$\text{tr}(\varrho_\beta) = \sum_n \exp(-\beta E_n) = Z_\mu ,$$

а значит, что все наблюдаемые в равновесном состоянии замкнутой системы при заданной температуре надо вычислять как

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\beta = \frac{1}{Z} \text{tr}(\mathcal{O} \varrho_\beta) = \frac{1}{Z} \sum_n \exp(-\beta E_n) \langle n | \hat{\mathcal{O}} | n \rangle . \quad (3.16)$$

Впрочем, удобство матрицы плотности заключается в том, что нам не обязательно работать с диагональной её версией в базисе собственных состояний гамильтониана $\{|n\rangle\}_n$. Нам сойдёт и произвольный ортонормированный базис $\{|\psi_k\rangle\}_k$. Преобразование матрицы плотности из одного базиса в другой чрезвычайно простое. Надо всего-то подействовать по правилу преобразования матриц $\varrho_{\text{новая}} = \mathcal{U} \varrho_{\text{старая}} \mathcal{U}^\dagger$ элементарнейшим унитарным оператором: единичным, записанным в искомом базисе ($\hat{U} = \hat{1} = \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$):⁴⁴

$$\begin{aligned} \varrho'_\beta &= \left(\sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \underbrace{\left(\sum_n \exp(-\beta E_n) |n\rangle \langle n| \right)}_{\varrho_\beta} \left(\sum_l |\psi_l\rangle \langle \psi_l| \right) = \\ &= \sum_k \sum_l \sum_n \exp(-\beta E_n) |\psi_k\rangle \langle \psi_k | n \rangle \langle n | \psi_l \rangle \langle \psi_l| = \\ &= \sum_k \sum_l \underbrace{\left(\sum_n \exp(-\beta E_n) \langle \psi_k | n \rangle \langle n | \psi_l \rangle \right)}_{\rho'_{kl}(\beta)} |\psi_k\rangle \langle \psi_l| = \\ &= \sum_k \sum_l \rho'_{kl}(\beta) |\psi_k\rangle \langle \psi_l| . \end{aligned}$$

⁴³Если быть точными, вероятность равна $p_n = \exp(-\beta E_n)/Z$.

⁴⁴А Вы заметили, что единичная матрица тоже является матрицей плотности диагонального вида? Только в ней все состояния равновероятны.

В случае несовпадения старого и нового базисных наборов ($\{|\psi_k\rangle\}_k \neq \{|n\rangle\}_n$) новая матрица, естественно, окажется недиагональной. Кажется, что ничего полезного мы не получили, но на самом деле формулы при таком преобразовании не сильно усложнятся.

Прежде, чем мы выведем красивые соотношения, нам понадобится немного подготовки. Посмотрим поподробнее на выражение вида $\exp(-\beta E_n)|n\rangle$ в случае $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. В этом случае его можно обобщить как $\exp(-\beta \hat{H})|n\rangle = \exp(-\beta E_n)|n\rangle$. Доказывается это просто, используя определение экспоненты в виде ряда Тейлора:⁴⁵

$$\begin{aligned} \exp(-\beta \hat{H})|n\rangle &= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-\beta \hat{H})^k}{k!} |n\rangle = \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \underbrace{\hat{H} \cdot \dots \cdot \hat{H}}_{\hat{H}^k |n\rangle} |n\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-\beta E_n)^k}{k!} |n\rangle = \\ &= \exp(-\beta E_n) |n\rangle . \end{aligned}$$

В связи с этим посмотрим на обобщённое выражение для статсуммы. При унитарном преобразовании матрицы её след не меняется, поэтому $Z_\mu = \text{tr}(\varrho'_\beta)$. А значит мы можем проделать следующее:

$$\begin{aligned} Z_\mu &= \text{tr}(\varrho_\beta) = \text{tr}(\varrho'_\beta) = \\ &= \sum_k \sum_n \underbrace{\exp(-\beta E_n) \langle \psi_k | n \rangle \langle n | \psi_k \rangle}_{\rho'_{kk}(\beta)} = \sum_k \langle \psi_k | \exp(-\beta \hat{H}) \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) | \psi_k \rangle = \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \exp(-\beta \hat{H}) | \psi_k \rangle . \quad (3.17) \end{aligned}$$

Иными статсумма в любом ортонормированном базисном наборе считается по этой простой формуле.⁴⁶

Ну и логично эту формулу распространить и на произвольную наблюдаемую для замкнутой системы, которая при диагональной матрицы плотности

⁴⁵ $\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{x^k}{k!}$, это точное представление.

⁴⁶ Ну для расчёта не такой уж и простой, т.к. экспонента от оператора – ещё та радость для вычисления.

ϱ_β вычисляется по формуле 3.16. Поскольку статсумму мы уже вычислять умеем, то можно сосредоточиться только на числителе:

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\beta \propto \sum_n \exp(-\beta E_n) \langle n | \hat{\mathcal{O}} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{1} \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) \hat{1} | n \rangle .$$

Засовывая в заготовленные места уже родное нам $\hat{1} = \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ для замены базиса, мы получаем

$$\begin{aligned} \sum_n \langle n | \left(\overbrace{\sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|}^{\hat{1}} \right) \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) \left(\overbrace{\sum_l |\psi_l\rangle \langle \psi_l|}^{\hat{1}} \right) | n \rangle &= \\ &= \sum_k \sum_l \sum_n \langle n | \psi_k \cdot \langle \psi_k | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \psi_l \rangle \cdot \langle \psi_l | n \rangle = \\ &= \sum_k \sum_l \underbrace{\left(\sum_n \langle \psi_l | n \rangle \langle n | \psi_k \rangle \right)}_{\langle \psi_l | \left(\underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n|}_{\hat{1}} \right) | \psi_k \rangle = \langle \psi_l | \psi_k \rangle = \delta_{kl}} \langle \psi_k | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \psi_l \rangle = \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \psi_k \rangle . \end{aligned}$$

Т.е. аналогичная структура сохраняется и для произвольной наблюдаемой.⁴⁷ Подводя итог, в любом ортонормированном базисе $\{|\psi_k\rangle\}_k$ при помощи больцмановского оператора $\exp(-\beta \hat{H})$ мы можем легко посчитать значение любой наблюдаемой замкнутой системы при заданной температуре, используя выражение простейшего вида:

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\beta = \frac{1}{Z_\mu} \sum_k \langle \psi_k | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \psi_k \rangle , \quad (3.18)$$

где статсумма вычисляется по аналогичному выражению 3.17.

Вот как красиво матрица плотности связывает квантовую механику нулевых температур с температурными распределениями.

3.3. Литература к главе

- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976,

⁴⁷Что весьма логично, поскольку статсумма – это частный случай формулы для $\hat{\mathcal{O}} = \hat{1}$.

- G. Jeschke. Lecture Notes. Advanced Physical Chemistry. Statistical Thermodynamics. –, 2015. URL <http://www.epr.ethz.ch>,
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982,
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006,
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967,
- А. Мюнстер. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002,
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977,
- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT.

Глава 4

Химическая кинетика

4.1. О чём нам поведаёт химическая кинетика?

В школьной физике “кинематикой” называют всякие задачки, связанные с движением, энергия, описывающее движение частиц, называется “кинетической”, движущиеся картинки на экране называют “кино”. Корень всех этих слов греческий, происходит от $\kappaινειν$ ¹ – двигаться, значит “кинетика” должна описывать какое-то движение. Но ведь в химических реакциях мы чаще всего не видим ничего перемещающегося, чему же посвящён раздел химической кинетики?

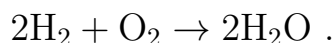
Этот раздел физической химии изучает закономерности протекания химических реакций во времени, т.е. движение происходит в пространстве химических веществ. Принципиальная задача кинетики выглядит следующим образом. У нас есть какое-то количество вещества различных реагентов, и мы хотим знать, что случится с этой смесью через какое-то время: сколько и каких продуктов образуется, и сколько и каких реагентов израсходуется. Очевидно, применений у химической кинетики огромное множество: от рассказа о формировании всех веществ во Вселенной,² до расчёта оптимальных параметров каких-нибудь реакторов на нефтехимических производствах.

Предсказание скоростей реакции не может происходить просто так. Не гадание на хрустальном шаре помогает нам видеть будущее, а знание механизмов работы разных кусков Вселенной, и химическая кинетика тут не исключение. Нам нужны механизмы химических реакций. Допустим, мы хотим рассмотреть во времени какую-нибудь простейшую реакцию, например,

¹“Кинеин”.

²Вплоть до тех думающих биомакромолекулярных систем, которые пишут/редактируют/читают этот текст.

горения водорода в кислороде:



Мы правда думаем, что две молекулы воды просто образуются при встрече двух молекул водорода и одной молекулы воды? Это же так маловероятно: даже три человека не могут нормально встретиться в одном месте в одно и то же время и решить что-то, куда уж трём молекулам подобное проделать! В реальности эта простейшая реакция происходит по очень сложному механизму: связи одних молекул рвутся, образуя кучу активных частиц типа H^\bullet , OH^\bullet , OOH^\bullet и т.д., все они реагируют с реагентами, продуктами, давая в итоге тот самый продукт, покрывающий 70% поверхности нашей планеты, ну и, если плохо проведено, взрыв. Введение дополнительных веществ в исследуемые реакции, типа ингибиторов и катализаторов и примесей, меняет механизм реакции, из-за чего мы можем получать различные результаты, и даже продукты. Зато, зная механизм, мы сразу же узнаем всё о интересующей нас реакции, поэтому химическая кинетика завязана и на изучение механизмов химических реакций.

Химическая кинетика (как и термодинамика) традиционно делится на два огромных раздела.

- Феноменологическая кинетика. Она изучает реакции в деталях механизмов, и занимается предсказанием течения всяких реакций. Как и в термодинамике, феноменология завязана на эксперимент: она находит параметры разных реакций, устанавливает механизмы, но не способна ответить на вопрос “почему получаемые механизмы и параметры именно такие, а не иные?”.
- Теоретическая кинетика. Этот раздел концентрируется изучении элементарных процессов, приводящих к химическим реакциям. Ультимативная задача этого раздела: предсказать параметры и механизмы реакций вообще без привязки к экспериментам. Используемые модели в ней достаточно сложны и требуют знания о том, что такое молекула, поэтому рассматривать теоретические модели, позволяющие предсказывать скорости, с которыми протекают химические реакции, мы не будем в первой части книги. Здесь мы коснёмся только т.н. теории активных столкновений (ТАС), которая позволяет вывести уравнение скорости реакции.

4.2. Феноменологическая кинетика

4.2.1. Закон действующих масс

*Ничто не может произойти из ничего,
и никак не может то, что есть,
уничтожиться.*

*Закон сохранения Всего Сущего от
Эмпедокла из V века до н.э.
(Сивоглазов *et al.* [2019])*

Чтобы предсказать поведение химических реакций, надо узнать, что такое химическая реакция. Возьмём для примера образование соляной кислоты (солянки, HCl) из хлора (Cl₂) и водорода (H₂):



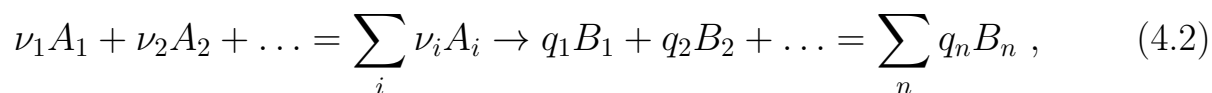
Слева от знака реакции “→”, который с переменным успехом может быть заменён на его аналоги (“↔”/“⇌”/“=”) стоят вещества – реагенты, а справа, вещества – продукты реакции. Циферки перед веществами – это т.н. стехиометрические коэффициенты. Они показывают нам соотношение, в котором расходуются продукты и образуются реагенты. Именно поэтому в школьных задачках мы можем с уверенностью сказать, что если в системе протекает только реакция 4.1, и на неё ушло, скажем, 100 молекул водорода, то в то же самое время из системы гарантированно исчезло ещё 100 млн. \$ молекул хлора, но взамен образовалось 200 молекул HCl. И это есть тот самый школьный закон сохранения масс, который выражен во вступительной цитате к этому подразделу. Поэтому правил расстановки этих циферок два:³

- количество атомов одного и того же вида⁴ справа и слева относительно знака реакции, отделяющего продукты от реагентов, должно быть одинаково;
- суммарный всех частиц (молекул, ионов, радикалов, ...) заряд справа и слева от знака реакции тоже должен быть одинаковым.

³На самом деле это можно сформулировать как одно условие: сохранение всех ядер и электронов. Естественно, ядерные реакции, этому не удовлетворяют, потому что они являются не химическими реакциями, а алхимическими процессами. 😊

⁴Можно было бы написать “элементы”, но существуют, например, реакции изотопного обмена, типа $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$, где H = ¹H – протий, а D = ²H – дейтерий.

Нахождения этих цифрок **любую** химическую реакцию можно представить в виде:



где $\{A_i\}_i$ – это реагенты, $\{B_n\}_n$ – продукты элементарной реакции, а ν_i и q_n – это стехиометрические коэффициенты реакции. В случае реакции образования солянки (уравнение 4.1) $A_1 = \text{H}_2$, $A_2 = \text{Cl}_2$, $B_1 = \text{HCl}$ и, соответственно, $\nu_1 = \nu_2 = 1$, $q_1 = 2$.

Несмотря на школьные запреты учителей, стехиометрические коэффициенты могут быть любыми цифрами. Мы совершенно спокойно можем записать реакцию 4.1 поделив все коэффициенты на любое ненулевое число, например, на 2, получив уравнение $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$. Ничего в наших выкладках по применению закона сохранения массы при этом не испортится, если не нарушаются два требования, данные в предыдущем параграфе. Но от этой произвольности так и разит не-фундаментальностью и фальшивостью. Как будто мы смотрим на химическую реальность через надетый ей на голову пакет, который можно вертеть туда-сюда, но внешний вид чего-то ненастоящего никуда не денется.

Снятие пакета в случае химических реакций – это установление механизма реакции: того, как на самом деле в деталях протекают интересующие нас превращения. Например, в случае всё той же реакции 4.1 в случае фотоиндуцирования⁵ будет происходить сначала разрыв связи в молекуле хлора с образованием свободных атомов ($\text{Cl}_2 + \text{свет} \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$). Потом эти атомы будут взаимодействовать с другими атомами, образуя новые атомы и молекулы, в частности ту же HCl ($\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$). И вот так, из под пакета на нас вылезет страшный монстр, с тентаклями и клыками, состоящий из кучек кусочков конструктора. Но у этого есть и свои плюсы: мы узрели Истину.

Таким образом механизм реакции состоит из элементарных актов = стадий = реакций: химических реакций, которые **реально** происходит в процессе протекания интересующей нас химической реакции. И именно это понятие является основным в химической кинетике. Элементарный акт, поскольку это обычная химическая реакция, тоже может быть записан в виде уравнения 4.2, но стехиометрические коэффициенты в этом случае могут быть только целыми числами, поскольку “полторы молекулы” на уровне единичных атомов и молекул не бывает.

⁵Запуске реакции при помощи света с определённой длиной волны.

Скоростью реакции по веществу A называется скорость изменения числа частиц \propto количества вещества \propto концентраций \propto парциальных давлений \propto ... вещества A , т.е. одна и та же реакция может характеризоваться несколькими различными скоростями. Обычно скорости измеряют через объёмные концентрации веществ,⁶ которые в химической кинетике принято обозначать как $[A_i]$, в квадратных скобках указано вещество.

Прелесть элементарных реакций заключается в том, что для них есть точное выражение для скорости реакции, называемое законом действующих масс. Для реакции вида 4.2 для реагента A_i оно записывается как:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = -\nu_i \cdot k_r \cdot [A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2} \cdot \dots = -\nu_i \cdot k_r \prod_j [A_j]^{\nu_j} . \quad (4.3)$$

Из выражения видно, что раз скорость отрицательная, значит количество реагента при движении во времени уменьшается, что логично. Скорость уменьшения пропорциональна стехиометрическому коэффициенту, что тоже логично, ведь если в реакции на один элементарный процесс нужно больше вещества, значит и уменьшаться оно будет быстрее. Ну и то, что скорость реакции пропорциональна концентрации веществ в их степени тоже весьма естественно. По-сути выражение 4.2 означает, что все реагенты должны встретиться в одном месте в одно и то же время, а концентрация $[A_i]$ – это вероятность найти частицу A_i в заданной точке пространства, а поскольку вероятности найти разные частицы независимы друг от друга, то вероятность встречи пропорциональна произведению вероятностей найти каждую из частиц. Сумма $\sum_i \nu_i$ называется молекулярностью, и, исходя из данной интерпретации уравнения 4.3, это число показывает скольким молекулам нужно встретиться, чтобы МАГИЯ элементарная реакция случилась. Число k_r – это т.н. **константа скорости реакции**, феноменологический параметр который описывает вероятность протекания элементарной химической реакции, если все звёзды частицы реагентов сойдутся в одном месте и в одно время. Именно эту величину и пытаются предсказать (посчитать) теории химической кинетики.

Для продуктов закон действующих масс имеет аналогичный вид:

$$\frac{d[B_n]}{dt} = +q_n \cdot k_r \prod_j [A_j]^{\nu_j} ,$$

откуда очевидно, что количество вещества продукта увеличивается во време-

⁶Число молекул (N)/количество вещества (n), делённое на объём системы V : $n/V = N_A N/V$.

ни, а поскольку продукты не определяют скорость своего образования,⁷ то скорость их возникновения не содержит зависимости от концентрации продуктов.

Элементарные реакции – это, конечно, хорошо, но что же делать в случае, если таких элементарных стадий много, это же кошмар? Но всё оказывается очень просто. Любое уравнение реакции можно записать в обобщённом виде:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (4.4)$$

где для реагентов $\nu_n > 0$, для продуктов $\nu_n < 0$ и для веществ, не участвующих в реакции $\nu_n = 0$. Например реакцию 4.1 мы можем переписать как $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 0 \cdot (\text{F}_2 + \text{все известные вещества во Вселенной}) - 2\text{HCl} = 0$.

Допустим, что в системе происходит туча (N штук) элементарных стадий, в которых реагируют/образуются M веществ, которые можно записать в виде системы химических уравнений:

$$\begin{cases} \nu_1^1 A_1 + \nu_2^1 A_2 + \dots + \nu_M^1 A_M &= \sum_{i=1}^M \nu_i^1 A_i = 0 \\ \nu_1^2 A_1 + \nu_2^2 A_2 + \dots + \nu_M^2 A_M &= \sum_{i=1}^M \nu_i^2 A_i = 0 \\ \dots & \\ \nu_1^N A_1 + \nu_2^N A_2 + \dots + \nu_M^N A_M &= \sum_{i=1}^M \nu_i^N A_i = 0 \end{cases},$$

и для каждой реакции номер $n = 1, 2, \dots, N$ известна константа реакции $k_{r,n}$. В этом случае скорость реакции по каждому из реагентов A_i можно записать как

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \sum_{n=1}^N \nu_i^n \cdot k_{r,n} \cdot \prod_{j=1}^M [A_j]^{q(\nu_j^n)},$$

где

$$q(\nu) = \begin{cases} \nu, & \text{при } \nu \geq 0, \\ 0, & \text{при } \nu < 0. \end{cases}$$

Иными словами, скорости образования/расходования веществ складываются линейно из скоростей реакции каждой стадии.

⁷В реальности это не всегда так, т.к. бывают т.н. автокаталитические реакции вида $A + B \rightarrow 2B$, когда продукт ускоряет своё образование.

⁸Это можно также записать в матричном виде как $\mathcal{V}\mathbf{A} = \mathbf{0}$, где \mathcal{V} – матрица стехиометрических коэффициентов, состоящая из элементов ν_i^j , а $\mathbf{A} = (A_1, A_2, \dots, A_M)^\dagger$ – вектор, составленный из веществ.

4.2.2. Простейшие типы элементарных реакций

Чтобы представлять как происходят простейшие реакции, надо бы решить уравнения их образования/расходования для простейших случаев элементарных реакций. На практике их всего две штуки: реакции первого порядка, или реакции распада, и бимолекулярные реакции, т.е. реакции второго порядка.

Элементарных реакций нулевого порядка ничего $\rightarrow B$ не бывает, ибо это алхимия, даже хуже образования золота из свинца.⁹ Трёхмолекулярные реакции, конечно всё ещё возможны, но по сравнению с первыми двумя типами – это большая редкость, которой во почти всех случаях можно пренебречь.

4.2.2.1. Реакции первого порядка

Реакциями первого порядка называют реакции вида



когда у нас есть вещество A и оно медленно превращается в нечто совершенно иное. Во всех случаях это означает, что молекула A – это две или больше составных частиц, случайно запертые в неглубоком минимуме на общей потенциальной энергии системы (см. рис. 4.1). Иными словами, A – метастабильное состояние. Но через стенку, отделяющими это состояние от свободы, система может перейти, как классически (над преградой), так и квантово (под барьером). Примеров таких реакций огромное множество.¹⁰ Чаще всего это распад возбуждённого состояния молекулы, обычно обозначаемого значком “*”

- с испусканием света,¹¹ как в случае синглетного кислорода



- с испусканием электрона e^- , это то, что происходит с молекулами в фотоэлектронной спектроскопии $A + \text{свет} \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$;
- или же просто развал молекулы на две части, что обычно характерно для разных короткоживущих интермедиатов в реакциях.

⁹ Впрочем, подобное приближение бывает в реальности полезно, например, если в системе есть источник вещества A , типа трубы из бочки с A , откуда с постоянной скоростью что-то льётся.

¹⁰ Под этот класс реакций попадает и радиоактивный распад, но это алхимия, поэтому его мы не обсуждаем.

¹¹ В этом случае, правда такую красивую картинку с потенциалом нельзя построить.

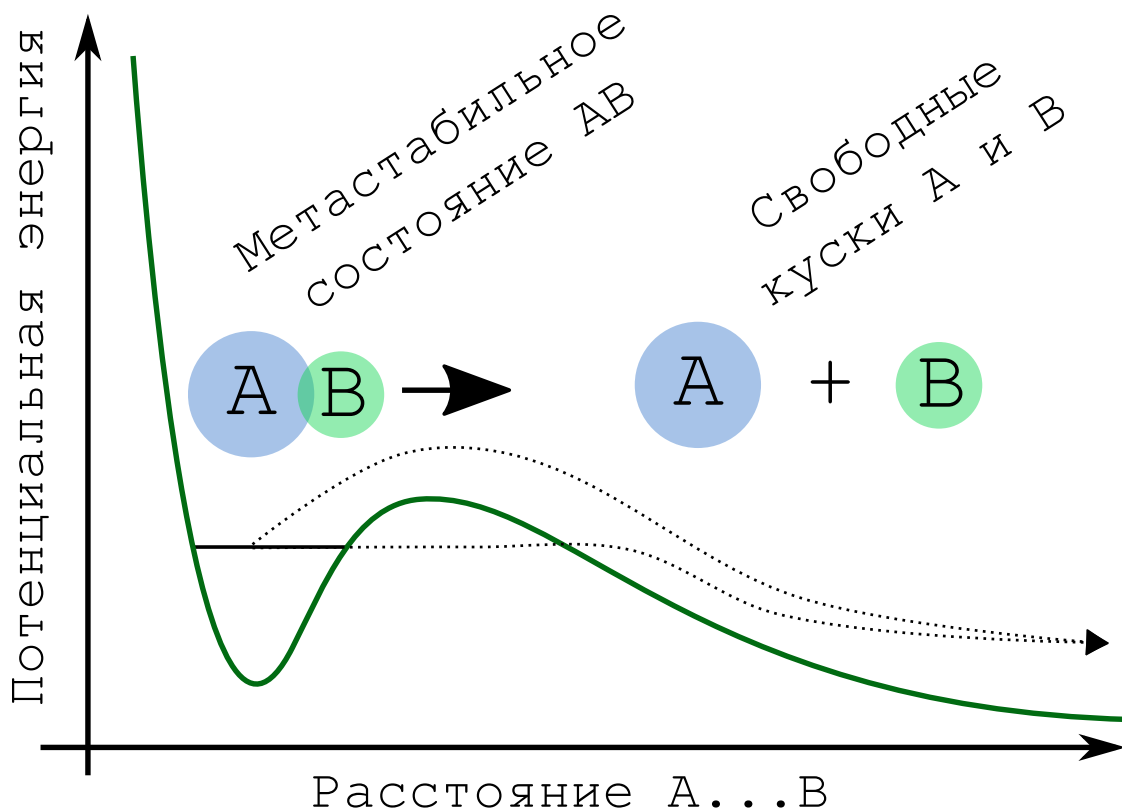


Рис. 4.1 Что такое реакции первого порядка. Пунктирными линиями обозначены классический (верхний) и квантовый (нижний) пути развала молекулы АВ.

Уравнение скорости реакции для реагента А выглядит как

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] .$$

Решить его не составляет никаких проблем:

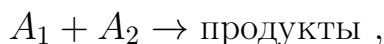
$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] &\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_r dt \rightarrow \\ &\rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[\tilde{A}]}{[\tilde{A}]} = \ln \left(\frac{[A](t)}{[A]_0} \right) - k_r \int_0^t d\tilde{t} = -k_r t \Rightarrow \\ &\Rightarrow [A](t) = [A]_0 \cdot \exp(-k_r t) , \end{aligned}$$

где $[A]_0 = [A](t = 0)$ – это концентрация интересующего нас вещества в начальный момент времени. Размерность константы скорости реакции k_r в случае реакций первого порядка – это обратное время (с^{-1} в СИ), смысл её – это вероятность распада молекулы А за время dt . Но для удобства, вместо константы скорости распада обычно вводят величину $\tau_r = \ln(2)/k_r$, которая называется временем полураспада. С ней зависимость концентрации реагента

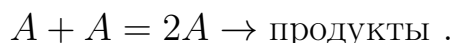
от времени выглядит как $[A](t) = [A]_0 \cdot 2^{-t/\tau_r}$, т.е. при $t = \tau_r$ остаётся ровно половина молекул от их количества в момент $t = 0$.

4.2.2.2. Реакции второго порядка

Реакции второго порядка имеют вид



но мы рассмотрим упрощённый вариант этой реакции¹² вида



Примером такой реакции может служить, например, рекомбинация двух радикалов с испусканием света,¹³ т.е. процесс обратный фотоиндуцированию ($2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{свет}$).

Скорость реакции в этом случае выглядит как¹⁴

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2 .$$

Решается это уравнение также просто:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2 &\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k_r dt \rightarrow \\ &\rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[\tilde{A}]}{[\tilde{A}]^2} = - \left(\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} \right) = -k_r \int_0^t d\tilde{t} = -k_r t \Rightarrow \\ &\Rightarrow [A](t) = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k_r t} , \end{aligned}$$

где $[A]_0$ вновь является концентрацией реагента A в начальный момент времени.

¹²Если других реакций в системе нет, эти два случая по-сути эквивалентны.

¹³При рекомбинации у радикалов имеется излишек энергии, который надо куда-то обязательно скинуть, чтобы образовать молекулу. Поэтому рекомбинации или происходят с участием среды, например, молекул инертного газа (тогда это трёхмолекулярный процесс), или на стенках реакционной смеси, или, например, в жидкости, когда вся жидкая среда служит “ванной”, куда можно слить лишнюю энергию.

¹⁴Здесь константа скорости реакции уже имеет размерность обратного времени на стандартную концентрацию вещества A .

4.2.3. Уравнение Аррениуса

Феноменологическая кинетика была бы полностью фундаментальной, если бы константы скоростей реакций k_r были бы воистину константами. На самом деле это не так, они зависят от разных факторов: от того, как проводится реакция, в какой среде,¹⁵ с каким давлением, и, конечно же, при какой температуре. И именно температурная зависимость обычно является самой главной и интересной.¹⁶

В конце XIX века Сванте Аррениус¹⁷ изучая зависимость скоростей реакций от температуры увидел,¹⁸ что получаемые графики можно описать уравнением вида

$$k_r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

где A – это некий предэкспоненциальный множитель,¹⁹ а E_a – то, что называли **энергией активации химической реакции**. Это уравнение (4.5) – экспериментальный факт. Но чтобы понять, почему зависимость именно такая, а не какая-то другая, и были созданы модели теоретической кинетики. В этой части книги мы познакомимся с простейшей из них, позволяющей объяснить подобную зависимость для бимолекулярных реакций. И это...

4.3. Теория активных столкновений

Святой грааль теоретической кинетики – это получение выражения для константы скорости реакции. К сожалению, большая часть моделей требуют знания о том, что такое молекула по каким законам она существует и т.д. Поэтому здесь мы ограничимся самой простой и самой неточной моделью из всех: теорией активных столкновений (ТАС). Данная модель химической реакции была создана независимо Максом Траутцом (в 1916?) и Вилльямом Льюисом (в 1918 [Lewis \[1918\]](#)), и предназначена она для описания бимолекулярных реакций в газовой фазе.

¹⁵Газ, поверхность раздела фаз, растворитель, причём какой именно это растворитель тоже играет роль.

¹⁶Другие факторы меняют механизмы реакций, не влияя на сами константы элементарных актов. Например, давление будет в первую очередь менять концентрации веществ.

¹⁷Тот самый нобелевский лауреат 1903 года, получивший приз за теорию электролитической диссоциации.

¹⁸Через т.н. аррениусовские графики вида $\ln(k_r) = \text{const} - \frac{\text{const}}{T}$, навеянные уравнением Вант-Гоффа из термодинамики.

¹⁹Позже выяснилось, что он также зависит от температуры, но существенно слабее, чем экспоненциально, всего лишь как $A \propto T^n$.

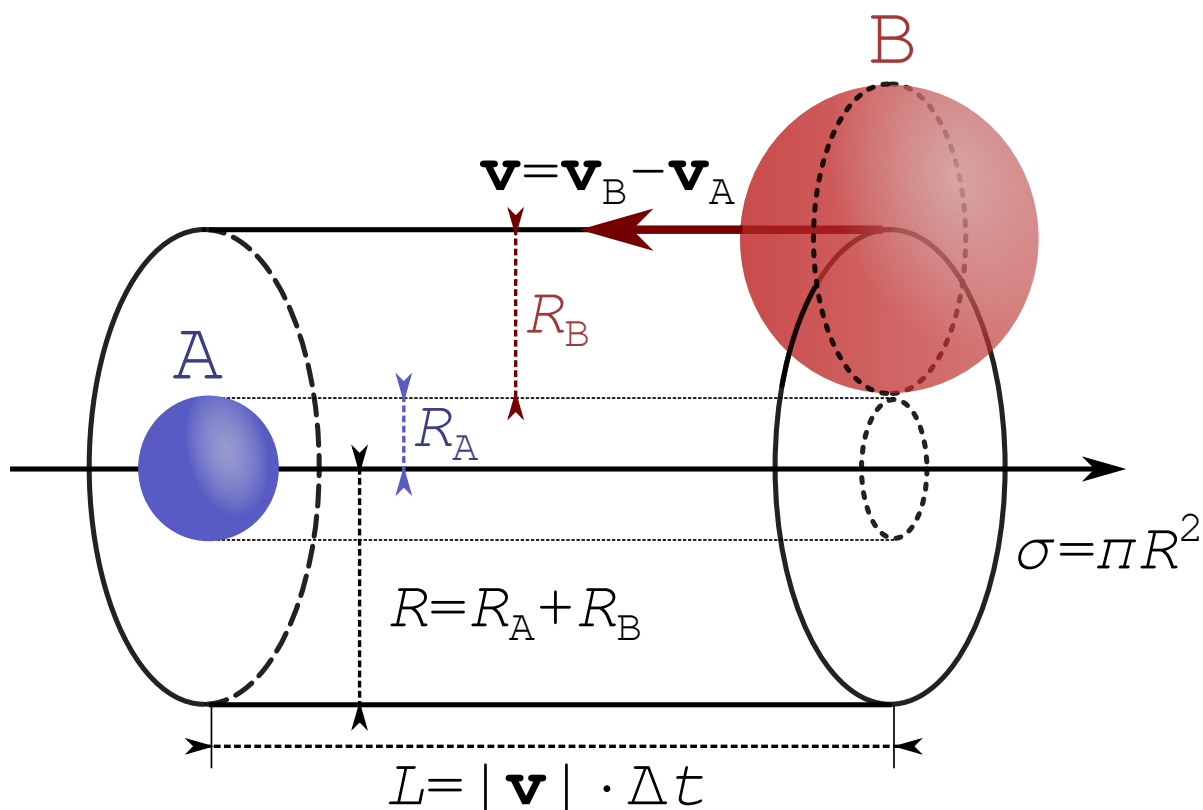


Рис. 4.2 Как посчитать число столкновений молекулы *A* с молекулой *B*, приближающейся к *A* со скоростью *v*.

Допустим, у нас имеется сосуд объёмом V , заполненный газом из молекул двух типов: *A* и *B*, которые не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. Но если эти молекулы столкнутся, то они могут вступить в реакцию



Пусть сосуд имеет температуру T , и для упрощения жизни будем считать, что молекулы *A* и *B* – это сферы с радиусами R_A и R_B и массами m_A и m_B , соответственно (см. рис. 4.2). Если газ достаточно разреженный, то столкновения происходят редко, и между этими столкновениями молекулы двигаются равномерно и прямолинейно, поскольку они не чувствуют друг друга на расстоянии. В этом случае, возьмём и посадим себя на одну из молекул *A*, имеющую скорость \mathbf{v}_A в системе отсчёта сосуда, как раз в этой фазе полёта. Очевидно, система отсчёта, связанная с этой молекулой – это ИСО, поэтому никакого криминала мы от такой операции не ждём. Теперь попробуем посчитать, сколько раз молекула может столкнуться с молекулами *B*, которые летят со скоростью \mathbf{v}_B , за время Δt . Для этого надо понять, что молекула *B* летит в сторону молекулы *A* со скоростью $\mathbf{v} = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A$. Этот вектор и расстояние между центрами молекул *A* и *B* образуют плоскость, и проекция расстояния

между молекулами в этой плоскости на расстояние, перпендикулярное \mathbf{v} – это т.н. прицельный параметр. Молекулы В распределены хаотично, но нам известна их концентрация $[B]$, равная отношению числа частиц к объёму. Но за время Δt к молекуле А успеют подлететь только те, что находятся на расстоянии не далее $L = |\mathbf{v}| \cdot \Delta t$ по направлению скорости подлёта \mathbf{v} , а столкнуться – только те, что имеют прицельный параметр не более суммы радиусов А и В ($R = R_A + R_B$). Эти условия формируют цилиндр²⁰ возможных положений молекул В с объёмом $V_{\text{ц}}(\mathbf{v}_B) = L \cdot \sigma$, где $\sigma = \pi R^2$ – это площадь основания. Входящие в этот цилиндр молекулы заведомо точно врежутся в А (см. рис. 4.2). Число же этих молекул равно $N_B = [B] \cdot V_{\text{ц}}(\mathbf{v}_B) = [B] \cdot |\mathbf{v}| \cdot \Delta t \cdot \sigma$. Значит, столкновений молекулы А с частицами В, имеющими скорость \mathbf{v}_B за время Δt будет

$$\Delta n_A(\mathbf{v}) = N_B = \sigma \cdot |\mathbf{v}| [B] \Delta t . \quad (4.6)$$

Величина σ , имеющая размерность площади, зовётся сечением (в данном случае сечением реакции). Если переписать эту формулу как $\sigma = \frac{\Delta n_A}{|\mathbf{v}| [B] \Delta t}$, то эта же размерность можно переинтерпретировать по-другому. В числителе у нас стоит число интересующих нас событий, а в знаменателе – произведение времени (Δt) на поток (скорость на концентрацию, $|\mathbf{v}| \cdot [B]$) – число частиц, проходящих через поверхность заданной площади. Иными словами, сечение – это сколько событий нужного типа произойдёт за единицу времени при заданном потоке налетающих частиц. Подобные величины очень важны как в физике частиц, так и в молекулярной физике. Поэтому мы постараемся писать везде сечение реакции в общем виде (σ), поскольку его всегда можно заменить с простого нашего приближения ($\sigma = \pi R^2$) на что-то более мудрёное.

В полученном выражении (ур. 4.6) у нас в явном виде фигурирует зависимость от того, как именно ориентирован вектор \mathbf{v} , что завязано на то, как расположены друг относительно друга вектора \mathbf{v}_B и \mathbf{v}_A при фиксированном угле друг относительно друга. Поскольку нас особо это не колышит, то надо бы усреднить по всем возможным направлениям вектора \mathbf{v} . Это удобно сделать в полярных координатах, введя $v = |\mathbf{v}|$ – длину вектора \mathbf{v} , и сферические углы $\varphi \in [0, 2\pi)$, $\theta \in [0, \pi)$. Усреднение по направлениям делается интегрированием по сферическим углам

$$\langle f \rangle_{\varphi, \theta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta f(\varphi, \theta) .$$

²⁰На самом деле у “цилиндра” будет выпуклая стенка, там где В и вогнутое основание со стороны молекулы А, но мы об этом не будем париться, поскольку объём его будет тем же.

Поскольку выражение 4.6 не зависит от направления вектора \mathbf{v} такое усреднение сведётся к домножению на сферический угол $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = 4\pi$. Но при последующих интегрированиях по оставшейся координате v , нам придётся не забывать дописывать v^2 , т.к. элемент объёма в декартовых координатах $d\mathbf{v}$ в сферических выглядит как $d\mathbf{v} = v^2 \sin(\theta) dv d\varphi d\theta$.²¹ В итоге у нас остаётся выражение:

$$\Delta n_A(v) = N_B = \sigma \cdot v \cdot [B] \Delta t . \quad (4.7)$$

Теперь бы нам бы учесть распределение скоростей молекул А и В при температуре T , чтобы посчитать полную вероятность столкновения молекулы А с молекулами В. Это, конечно, можно сделать “в лоб” усреднив по скоростям \mathbf{v}_A и \mathbf{v}_B в явном виде, но это требует достаточно сложных выкладок, поэтому попробуем упростить себе задачу, выделив распределение для v в явном виде. Система из двух молекул А и В имеет кинетическую энергию²²

$$\mathcal{T} = \underbrace{\frac{m_A \mathbf{v}_A^2}{2}}_{\mathcal{T}_A} + \underbrace{\frac{m_B \mathbf{v}_B^2}{2}}_{\mathcal{T}_B} .$$

Но мы можем представить эту же энергию через скорость центра масс $\mathbf{V} = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}$ и $\mathbf{v} = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A$, относительную скорость частиц друг относительно друга. В этом случае \mathcal{T} будет выглядеть как

$$\mathcal{T} = \underbrace{\frac{M \mathbf{V}^2}{2}}_{\mathcal{T}_{\text{cm}}} + \underbrace{\frac{\mu \mathbf{v}^2}{2}}_{\mathcal{T}_{\text{rel}}} ,$$

где $M = m_A + m_B$ – полная масса молекулы, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – приведённая масса, \mathcal{T}_{cm} и \mathcal{T}_{rel} – кинетические энергии движения центра масс и относительного движения молекул А и В.²³ Самое замечательное при этом преобразовании это то, что оно не портит разделение переменных в распределении для скоростей

²¹Иными словами, якобиан перехода в сферические координаты равен $J = v^2 \sin(\theta)$.

²²Мы здесь меняем классическое обозначение кинетической энергии T на \mathcal{T} , чтобы избежать путаницы с имеющейся у нас температурой.

²³Достаточно подставить в выражение $\mathcal{T} = \frac{m_A \mathbf{v}_A^2}{2} + \frac{m_B \mathbf{v}_B^2}{2}$ преобразованные $\mathbf{v}_A = \mathbf{V} - \frac{m_B}{M} \mathbf{v}$ и $\mathbf{v}_B = \mathbf{V} + \frac{m_A}{M} \mathbf{v}$.

молекул, зовущимся распределением Максвелла-Больцмана.²⁴

$$\exp \left(-\frac{\overbrace{\mathcal{I}_A + \mathcal{I}_B}^{\mathcal{I}}}{k_B T} \right) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B = \exp \left(-\frac{\overbrace{\mathcal{I}_{\text{cm}} + \mathcal{I}_{\text{rel}}}^{\mathcal{I}}}{k_B T} \right) d\mathbf{V} d\mathbf{v} .$$

Поскольку распределения для \mathbf{V} и \mathbf{v} – независимы, мы можем выкинуть первое, а из второго вытащить плотность вероятности получения скорости сближения молекул А и В равной v :

$$\frac{1}{Z_v} \exp \left(-\frac{\mathcal{I}_{\text{rel}}}{k_B T} \right) v^2 dv = \frac{1}{Z_v} \exp \left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) v^2 dv , \quad (4.8)$$

где

$$Z_v = \int_0^{+\infty} \exp \left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) v^2 dv = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^{3/2} .$$

это нормировочный множитель.²⁵ Полный сферический угол 4π в числителе сократился при этом с тем же значением в знаменателе Z_v , но v^2 из якобиана осталось на месте.

Теперь, вооружившись распределением относительных скоростей молекул А и В при заданной температуре T (ур. 4.8), мы можем посчитать полное число столкновений, в которые сможет вступить молекула А за время Δt (из уравнения 4.7):²⁶

$$\langle \Delta n_A \rangle = \frac{1}{Z_v} \int_0^{+\infty} \Delta n_A(v) \exp \left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) v^2 dv = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} [\text{B}] \Delta t ,$$

но нам оно не очень то и интересно. Вопрос, который нас волнует: в сколько **реакций** вступит молекула А за это время. И тут мы приходим к главному ингредиенту ТАС: условию протекания химической реакции.²⁷ Чтобы реакция прошла, кинетическая энергия столкновений молекул А и В ($\mathcal{I}_{\text{rel}} = \mu v^2/2$)

²⁴В этом нам помогает тот факт, что замена $(\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B) \rightarrow (\mathbf{V}, \mathbf{v})$ имеет единичный якобиан: $J = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{v}_A} & \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{v}_B} \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_A} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_B} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} \frac{m_A}{M} & \frac{m_B}{M} \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{m_A}{M} + \frac{m_B}{M} = 1$.

²⁵Вычисляется через интегрирование по частям ($\int u dv = uv - \int v du$) из интеграла Эйлера-Пуассона $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2/(2\sigma)) dx = \sqrt{2\pi}\sigma = 2 \int_0^{+\infty} \exp(-x^2/(2\sigma)) dx \right)$.

²⁶Его мы здесь вычислять не будем, поскольку чуть позже мы получим обобщение этого выражения (ур. 4.9).

²⁷Это условие является постулатом теории и ниоткуда в ней не выводится.

должна превышать некое пороговое значение, E_a , ту самую энергию активации. Смысл этого параметра заключается в следующем: химическая реакция подразумевает разрыв/формирование химических связей, а это ни что иное, как перестройка электронной структуры молекул. Чтобы это осуществить, необходимо затратить некую энергию на разрушение старого строя электронов, и эту энергию неоткуда взять, кроме как из энергии столкновения молекул. Подынтегральное выражение у нас имеет вид $v \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) v^2 dv$, и мы можем его переписать через \mathcal{T}_{rel} как

$$v \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) v^2 dv = \frac{2}{\mu^2} \mathcal{T}_{\text{rel}} \exp\left(-\frac{\mathcal{T}_{\text{rel}}}{k_B T}\right) d\mathcal{T}_{\text{rel}} .$$

В итоге, у нас изменяется нижний предел интегрирования, он теперь не $\mathcal{T}_{\text{rel}} = 0$, а $\mathcal{T}_{\text{rel}} = E_a$. Значит искомое число реакций будет равно²⁸

$$\begin{aligned} \langle \Delta n_{r,A} \rangle &= \frac{1}{Z_v} \int_{\sqrt{2E_a/\mu}}^{+\infty} \Delta n_A(v) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) v^2 dv = \\ &= \frac{\sigma[B]\Delta t}{Z_v} \cdot 2\mu^2 \int_{E_a}^{+\infty} \mathcal{T}_{\text{rel}} \exp\left(-\frac{\mathcal{T}_{\text{rel}}}{k_B T}\right) d\mathcal{T}_{\text{rel}} = \\ &= \sigma \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B T}} \cdot (E_a + k_B T) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot [B]\Delta t . \end{aligned} \tag{4.9}$$

В пределе высоких температур ($E_a \ll k_B T$) оно переходит в²⁹

$$\langle \Delta n_{r,A} \rangle = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot [B]\Delta t .$$

²⁸Интеграл $I = \int_{E_a}^{+\infty} \mathcal{T}_{\text{rel}} \exp\left(-\frac{\mathcal{T}_{\text{rel}}}{k_B T}\right) d\mathcal{T}_{\text{rel}}$ вычисляется через интегрирование по частям: $I = -k_B T \left(\underbrace{\mathcal{T}_{\text{rel}} \exp\left(-\frac{\mathcal{T}_{\text{rel}}}{k_B T}\right)}_{0 - E_a \exp(-E_a/(k_B T))} \Big|_{E_a}^{+\infty} - \underbrace{\int_{E_a}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{T}_{\text{rel}}}{k_B T}\right) d\mathcal{T}_{\text{rel}}}_{(-k_B T) \cdot (0 - \exp(-E_a/(k_B T)))} \right) = k_B T \exp(-E_a/(k_B T)) \cdot (E_a + k_B T).$

²⁹Обычно от лишней E_a в множителе $(E_a + k_B T)$ избавляются, выбирая σ не $\sigma = \pi R^2$, а $\sigma(\mathcal{T}_{\text{rel}}) = \begin{cases} 0, & \mathcal{T}_{\text{rel}} < E_a \\ \pi R^2 (1 - E_a/\mathcal{T}_{\text{rel}}), & \mathcal{T}_{\text{rel}} \geq E_a \end{cases}$, и проговаривая магические заклинания “это учёт энергии, приходящейся на столкновение ровно по центру молекул”. Наш же вариант, по аналогии можно представить как $\sigma(\mathcal{T}_{\text{rel}}) = \begin{cases} 0, & \mathcal{T}_{\text{rel}} < E_a \\ \pi R^2, & \mathcal{T}_{\text{rel}} \geq E_a \end{cases}$

Для вычисления полного числа молекул А, исчезнувших из системы в результате реакций с В за время Δt , которое мы обозначим ΔN_A , надо домножить $\langle \Delta n_{r,A} \rangle$ на число молекул А (N_A):

$$\Delta N_A = \langle \Delta n_{r,A} \rangle \cdot N_A ,$$

но обычно нас интересуют не количества молекул, а концентрации, поэтому поделив обе части этого выражения на полный объём системы (V), мы получим выражение для изменения концентраций $[A] = N_A/V$:

$$\Delta[A] = \langle \Delta n_{r,A} \rangle \cdot [A] = \underbrace{\pi R^2}_{\sigma} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot [A] \cdot [B] \Delta t .$$

Поделив это всё на Δt , и взяв предел $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \rightarrow \frac{d[A]}{dt}$ при $\Delta t \rightarrow 0$, мы получаем стандартное выражение скорости реакции второго порядка

$$\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{\pi R^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}_{k_r} \cdot [A] \cdot [B]$$

с константой скорости k_r даваемой выражением

$$k_r = \pi R^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) .$$

Это выражение и называется уравнением Траутца – Льюиса. Как видно, это выражение имеет форму уравнения Аррениуса (4.5), но предэкспоненциальный фактор $A = \pi R^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$ у нас зависит от температуры как $A \propto \sqrt{T}$. Получить хоть сколько-нибудь адекватные предсказания из этого уравнения не особо получается. Зато ТАС даёт объяснение тому, откуда берётся уравнение Аррениуса, хотя бы для бимолекулярных реакций.

4.4. Литература к главе

- Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: “Экзамен”, 2006,
- И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, and А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: Издательство Московского Университета, 1995,

- Н.М. Эмануэль and Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: “Высшая школа”, 1984,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006.

Заключение

В следующей серии

В следующей (второй части) книге мы поговорим о

- приближении Борна-Оппенгеймера,
- симметрии молекул,
- методах квантовой химии описания электронной структуры, включая метод Хартри-Фока, пост-Хартри-Фоковские методы (MP, CI, CC), и методы функционала плотности (DFT).

До встречи!

Извините, если что

Надеюсь, рассмотрение этих разделов никого не задело/напрягло. Если нашли какие-то ошибки, возникли какие-то вопросы, замечания, предложения, пишите пожалуйста на e-mail: theoretical.chemistry.book@yandex.ru.

Предметный указатель

- δ -функция (Дирака), 60
Аррениуса уравнение, 120
Борна правило, 48
Фурье интеграл, 59
Фурье преобразование, 59
Гамильтона принцип, 19
Гамильтона уравнения, 27
Лагранжа, метод неопределённых коэффициентов, 67
Лежандра преобразование, 27, 89
Траутца – Льюиса уравнение, 126
аксиальный вектор, 26
акт элементарный, 114
активации энергия, 120, 125
аналитические функции, 47
антикоммутатор, 62
базис, 35
бра-вектор, 78
давление, 84
действие, 18
единичный оператор ($\hat{1}$), 38, 79
единичный оператор (разложение), 79
элементарный акт/реакция, 114
энергия Гельмгольца, 90
энергия Гиббса, 90
энергия активации, 120, 125
энергия потенциальная, 15
энергия свободная, 90
энергия внутренняя, 88
энтальпия, 90
энтропия, 88, 94
эргодическая гипотеза, 94
эрмитов оператор, 43
фаза волновой функции, 55
фазовое пространство, 31
формализм бра-кет (Дирака), 77
функции аналитические, 47
функции собственные, 44
функционал, 19
функция Гамильтона, 27
функция Лагранжа, 18
гамильтониан, 27, 50
гипотеза эргодическая, 94, 96
интеграл Фурье, 59
интеграл движения, 21
интерпретация копенгагенская, 49
канонически сопряжённые переменные, 27
кет-вектор, 78
коэффициенты неопределённые, 67
коллапс волновой функции, 49
коммутативность, 39
коммутатор, 39
конфигурационное пространство, 31
константа Планка, 50
константа скорости реакции, 115
копенгагенская интерпретация, 49
лагранжиан, 18
лемма вариационного исчисления основная, 20
макросостояние, 94

механизм химической реакции, 111, 114
 метод Фурье, 53
 метод неопределённых коэффициентов Лагранжа, 67
 микросостояние, 94
 молекулярность, 115
 момент импульса, 26
 набла, 15
 наблюдаемая, 30, 47
 начала термодинамики, 87
 начало термодинамики, первое, 88
 начало термодинамики, второе, 88
 некоммутативность, 39
 ненаблюдаемая, 30
 неопределённых коэффициентов Лагранжа метод, 67
 неравенство Коши-Буняковского-Шварца, 35
 нулевой оператор ($\hat{0}$), 39
 объём, 84
 обратный оператор, 39
 оператор, 37
 оператор Гамильтона, 50
 оператор единицы ($\hat{1}$), 38, 79
 оператор эволюции, 57
 оператор импульса, 47
 оператор координаты, 47
 оператор набла, 15
 оператор нуля ($\hat{0}$), 39
 оператор самосопряжённый (эрмитов), 43
 оператор сопряжённый, 41
 операторы унитарные, 43
 ортогональный базис, 36
 ортонормированный базис, 37
 основная лемма вариационного исчисления, 20
 параметр прицельный, 122
 переменная термодинамическая, 84
 переменные канонически сопряжённые, 27
 постоянная Планка, 50
 постулаты термодинамики, 87
 потенциал, 15
 потенциал термодинамический, 89
 потенциальная энергия, 15
 правило Борна, 48
 преобразование Фурье, 59
 преобразование Лежандра, 27, 89
 преобразования унитарные, 43
 прицельный параметр, 122
 принцип Гамильтона, 19
 принцип неопределённости (сильный), 63
 принцип неопределённости (слабый), 63
 принцип стационарного действия, 19
 принцип вариационный, 66
 процесс (не)обратимый, 88
 пространство, 13
 пространство фазовое, 31
 пространство конфигурационное, 31
 псевдовектор, 26
 работа, 88
 равновесие, 86
 разложение единицы, 79
 разложение оператора единицы, 79
 реакции химические, 111
 реакция элементарная, 114
 релаксация термодинамической системы, 87
 самосопряжённый оператор, 43
 сечение реакции, 122

сила, 14, 15
 симметрия, 21
 система изолированная, 82
 система открытая, 83
 система термодинамическая, 82
 система закрытая, 83
 скалярное произведение, 33
 скорость, 14
 собственное значение/функция оператора, 44
 сопряжённый оператор, 41
 состояние чистое, 105
 спектр оператора, 44
 спектр вырожденный, 46, 75
 степень вырождения, 46, 75
 свободная энергия, 90
 температура, 84
 теорема вариационная, 66
 теория возмущений (Рэля-Шрёдингера) для вырожденных состояний, 75
 теория возмущений (Рэля-Шрёдингера) невырожденная, 68
 теплота, 88
 теплоёмкость, 91
 термодинамическая переменная, 84
 термодинамическая система, 82
 тождество Якоби, 39
 траектория, 16
 транспонирование, 42
 угловой момент, 26
 унитарные операторы, 43
 уравнение Аррениуса, 120
 уравнение Эйлера-Лагранжа, 21
 уравнение Шрёдингера (временное), 50
 уравнение Шрёдингера стационарное, 54
 уравнение Шрёдингера, стационарное, 52
 уравнение Траутца – Льюиса, 126
 уравнение идеального газа (Клайперона – Менделеева), 86
 уравнения Гамильтона, 27
 ускорение, 14
 вариационная теорема, 66
 вариационный принцип, 66
 вариация функционала, 20
 вектор аксиальный, 26
 вектор собственный, 44
 вырождение, 46, 75
 волновая функция, 30
 время, 13
 закон сохранения энергии, 22
 закон сохранения импульса, 23
 закон сохранения момента импульса, 24
 закон термодинамики, первый, 88
 закон термодинамики, второй, 88
 законы Ньютона, 14
 законы сохранения, 21
 значение собственное, 44

Список литературы

- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006.
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.
- S. Califano. Pathways to Modern Chemical Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- G. Jeschke. Lecture Notes. Advanced Physical Chemistry. Statistical Thermodynamics. —, 2015. URL <http://www.epr.ethz.ch>.
- William Cudmore McCullagh Lewis. Xli.—studies in catalysis. part ix. the calculation in absolute measure of velocity constants and equilibrium constants in gaseous systems. J. Chem. Soc., Trans., 113:471–492, 1918. doi: 10.1039/CT9181300471. URL <http://dx.doi.org/10.1039/CT9181300471>.

- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- В.В. Балашев and В.К. Долинов. Курс квантовой механики. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001.
- В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008.
- Б.П. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1976.
- Г. Голдстейн. Классическая механика. М.: Гостехиздат, 1957.
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
- Б.П. Демидович. Математические основы квантовой механики. СПб.: “Лань”, 2005.
- М.Г. Иванов. Как понимать квантовую механику. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2015.
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977.
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989.
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961.
- Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева and Белорус. гос. ин-т метрологии. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины. СПб.: НПО “Профессионал”, 2010. ISBN 978-5-91259-057-3.
- А. Мессиа. Квантовая механика, volume 1. М.: “Наука”, 1978.
- А. Мюнстер. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002.

- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии. М.: Едиториал УРСС, 2004.
- Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: “Экзамен”, 2006.
- И.В. Савельев. Квантовая механика, volume 2. М.: “Наука”, 1977.
- И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, and А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: Издательство Московского Университета, 1995.
- В. Сивоглазов, О. Габриелян, И. Остроумов, Н. Пурешева, and С. Сладков. Естествознание. 10 класс. Базовый уровень. ЛитРес, 2019. ISBN 9785040770625. URL <https://books.google.de/books?id=LcUODwAAQBAJ>.
- В. И. Смирнов. Курс высшей математики, том четвёртый, часть первая. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1974.
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982.
- А.А. Соколов, И.М. Тернов, and В.Ч. Жуковский. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1979.
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991.
- И. Фон Нейман. Математические основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1964.
- И. Харгиттаи. Откровенная наука. Беседы со знаменитыми химиками. М.: Едиториал УРСС, 2003.
- Н.М. Эмануэль and Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: “Высшая школа”, 1984.