Лекція 4

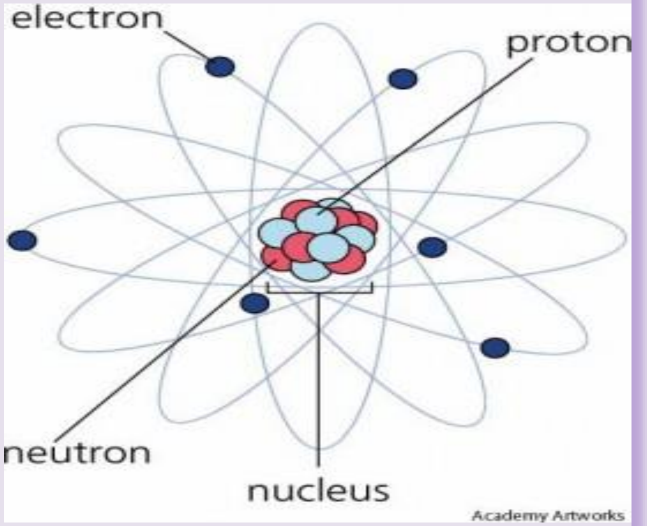
Постулати квантової механіки

План

1. Оператори основних фізичних величин.

2. Коммутація операторів і узагальнений вираз невизначеностей Гейзенберга.

3. Постулати квантової механіки.



Оператори основних фізичних величин

- Оператор імпульсу *p* визначається через оператори його проекцій :

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

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

- Оператор кінетичної енергії :

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

Ввівши позначення Δ - оператор Лапласа:

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

Отримаємо:

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

Оператори основних фізичних величин

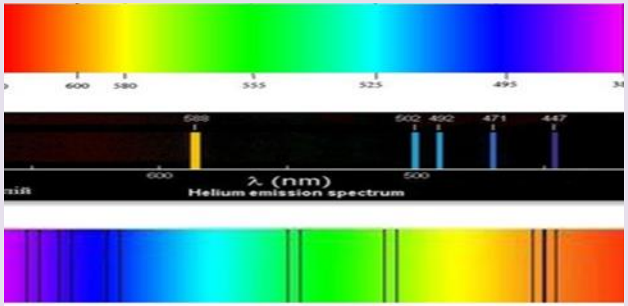
- Оператор потенціальної енергії взаємодії електрона з ядром :

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

- Оператор повної енергії *H (оператор Гамільтона або гамільтоніан*) сума операторів кінетичної і потенціальної енергій.

Наприклад, для одноелектронного атома:

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



Комутація операторів і вираз невизначеностей Гейзенберга.

Операторам $\bar{A}$ і $\hat{G}$ *відповідає* одна і та ж власна функція ψ та власні значення a і q відповідно: $\hat{A}\Psi = a\cdot\Psi$ $\hat{G}\Psi = g\cdot\Psi$

- Подіємо на ліве рівняння оператором G, а на праве A:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi = \hat{G}a\cdot\Psi \qquad \hat{A}\hat{G}\Psi = \hat{A}g\cdot\Psi$$

- Врахуємо, що ψ є власною функцією для обох операторів:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi = a\cdot g\cdot\Psi \qquad \hat{A}\hat{G}\Psi = g\cdot a\cdot\Psi$$

- Віднімаємо від лівого рівняння праве:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi - \hat{A}\hat{G}\Psi = a\cdot g\cdot\Psi - g\cdot a\cdot\Psi = (\hat{G}\hat{A} - \hat{A}\hat{G})\Psi = 0.$$

Отже, дві фізичні величини можуть бути виміряні одночасно в тому випадку, якщо їх оператори коммутують.

Оператори, що коммутують

- Оператори квантової механіки для яких виконується коммутаційне співвідношення:

$$[\hat{x},\hat{y}]=0; \quad [\hat{p}_x,\hat{p}_y]=0$$

- Оператори імпульсу *p* і координати *r, що* не комутують:

$$[\hat{p}_x,\hat{x}]f=\hat{p}_x\hat{x}(f)-\hat{x}\hat{p}_x(f)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\cdot f)-x(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(f)=$$

$$=-i\hbar\cdot x\frac{\partial f}{\partial x}-i\hbar\cdot f+i\hbar\cdot x\frac{\partial f}{\partial x}=-i\hbar\cdot f; \quad т.е. \ [\hat{p}_x,\hat{x}]=-i\hbar.$$

- Аналогічно:

$$[\hat{p}_y,\hat{y}]=-i\hbar; \quad [\hat{p}_z,\hat{z}]=-i\hbar.$$

Співвідношення невизначеності Гейзенберга

В загальному випадку можна записати, що якщо

- $[\bar{A}\ \hat{G}] = i\hat{C}$, то невизначеності у величинах A і G, що задають як $\Delta A = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$ і $\Delta G = \langle G^2\rangle - \langle G\rangle^2$, задовільняють співвідношення:

$$\Delta A\ \Delta G \geq (1/2)\ \langle C\rangle$$

  Цей вираз, суть загального формулювання співвідношення невизначеностей Гейзенберга, з якого легко отримати традиційне: ($\Delta p\ \Delta x > \hbar/2$).

- Але навіть якщо оператори $\bar{A}$ *і* $\hat{G}$ не коммутують, очікуване значення оператора $\hat{C}$, *що визначається за* рівнянням:

$$\langle C \rangle = \int \Psi^*(q)\,\hat{C}\,\Psi(q)\,dq\,,$$

  може дорівнювати 0.

Постулати квантової механіки

Постулат І. Про хвильову функцію.

Стан системи повністю описується деякою функцією $\psi(q_1, q_2, ..., q_n, t)$ від координат і часу, - це функція стану системи .

Постулат ІІ. *Про спосіб опису фізичних величин*. Кожній динамічній змінній (координата, імпульс, енергія) ставиться у відповідність лінійний самоспряжений оператор.

Постулат ІІІ. Про основне рівняння квантової механіки. Функція стану повинна задовільняти рівняння ***Шредінгера:***

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

Стаціонарне рівняння Шредінгера

В звичайних задачах структурної хімії і молекулярної фізики важливі тільки **стаціонарні стани** системи, стани, що не залежать від часу.

$$\psi(q,t) = \psi(q)\cdot\Phi(t)$$

Рівняння Шредінгера:

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

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

Це лінійне диференціальне рівняння другого порядку.

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

Звідки отримаємо знамените стаціонарне рівняння Шредінгера:

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

Постулати

Умова одночасної ортогональності і нормованості (або, як кажуть, ортонормованості) функцій ψ_i ($i = 1, 2, ...,\infty$) :

$$\int \Psi_i \Psi_j dq = \delta_{ij}, \qquad \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & если \; i \neq j, \\ 1, & если \; i = j. \end{cases}$$

Постулат IV. Про можливі значення фізичних величин.

Єдиним можливим значенням, яке може бути отримане при вимірюванні динамічної змінної А, є власне значення Ā операторного рівняння:

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

Постулати

Постулат V. Про середнє значення фізичної величини.

Среднє значення фізичної величини <A>, що має квантово-механічний оператор Ā, в стані ψ:

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

Среднє значення повної енергії системи в стані ψ рівне:

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

Постулати

- ***Постулат VI***. Принцип суперпозиції.

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

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

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

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

- ***Постулат VII.*** Про антисиметричність хвильової функції.

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

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

Дякую за увагу!