# Лекція 2

**Тема.** Постулати квантової механіки.

**Мета.** Освоїти поняття оператори основних фізичних величин. Вивчити основні закони (постулати) квантової механіки.

# План.

1. Оператори основних фізичних величин.
2. Комутація операторів і узагальнений вираз невизначеностей Гейзенберга.
3. Постулати квантової механіки.
	1. *Оператори основних фізичних величин.*

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

або

Оператор імпульсу *р* визначається через оператори його проекцій (наприклад, на декартові осі координат):





Функція від будь-яких динамічних змінних *А(р, q) замінюється на оператор Ấ(р, q),* який отримують із класичного виразу цієї функції заміною *р, q* на відповідні оператори:



Наприклад оператор кінетичної енергії електрона легко отримати, замінивши в класичному виразі:



компоненти імпульсу *рх, ру, рz* відповідними операторами:



Або ввівши позначення Δ - оператор Лапласа:

Отримаємо:



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



Повна енергія *Е* класичної системи рівна сумі кінетичної *Т* і потенціальної *V* енергій. Аналогічно, в квантовій механіці оператор повної енергії *Н (оператор Гамільтона або гамільтоніан* системи) сума операторів кінетичної і потенціальної енергій. Наприклад, для одноелектронного атома:



Із правил побудови операторів динамічних змінних видно, що квантовій механіці принципово необхідна класична для своєї побудови і обгрунтування.

* 1. *Комутація операторів і узагальнений вираз невизначеностей Гейзенберга.*

Уявимо, що квантова система знаходиться в деякому стані, що характеризується хвильовою функцією ψ. Припустимо також, що в цьому стані можливе одночасне вимірювання фізичних величин *А* і *G*. З чого випливає, що обом операторам *Ā* і *Ĝ* відповідає одна і та ж власна функція ψ та власні значення *а* і *g* відповідно:



Подіємо на ліве рівняння оператором *G*, а на праве *А*:



Врахуємо, що ψ є власною функцією для обох операторів:



Віднімемо від лівого рівняння праве:



Вираз в дужках є коммутатор операторів *Ā* і *Ĝ.* Оскільки хвильова функція відмінна від нуля, равність виконується тільки в тому випадку, якщо коммутатор рівний нулю: [*Ā Ĝ*] = 0. Звідки можна зробити важливий висновок:

*дві фізичні величини можуть бути виміряні одночасно з будь-яким наперед заданим ступенем точності в тому випадку, якщо їх оператори коммутують.*

Розглянемо, для яких операторів квантової механіки виконується коммутаційне співвідношення. Очевидно, що

*і т.д.*

Оператори імпульсу *р* і координати *r* не є коммутуючими. Дійсно:



Аналогично,



Відсутність коммутації операторів *p* и *r* між собою відображає саме ті обставини, що координата та імпульс однієї і тієї ж частини не можуть бути одночасно виміряні з будь-яким наперед заданим ступенем точності. Таким чином, дані співвідношення є другою математичною формою принципу невизначеності.

В загальному випадку можна записати, що якщо [*Ā Ĝ*] = *iĈ,* то невизначеності у величинах *A* і *G*, що задають як *ΔA = <A2> - <A>2* і *ΔG = <G2>*

*-<G>2* , задовольняють співвідношення:

*ΔA ΔG (1/2) <С>*

Цей вираз, суть загального формулювання співвідношення невизначеностей Гейзенберга, з якого легко отримати як традиційну (Δ*p* Δx *> ħ/2),* так і інші форми відомої нерівності.

Відмітимо одну цікаву обставину. Навіть якщо оператори *Ā і Ĝ* не коммутують, очікуване значення оператора *Ĉ,* що визначається за рівнянням:



може дорівнювати нулю. В цьому випадку дві фізичні величини виміряні з будь-яким ступенем точності. Таким чином, умова коммутації двох операторів достатня, але не необхідна ознака можливості точного і одночасного вимірювання відповідних цим операторам фізичних величин.

* 1. *Постулати квантової механіки. Постулат I. Про хвильову функцію.*

Будь-який стан системи повністю описується деякою функцією ψ(q1, q2,

..., qn, t) від координат всіх частин, що утворюють систему і часу, що називається функцією стану системи або її хвильовою функцією.

Постулат II. Про спосіб опису фізичних величин. Кожній динамічній змінній (координата, імпульс, енергія і т.д.) ставиться у відповідність лінійний

самоспряжений оператор. Всі функціональні співвідношення між величинами класичної механіки в квантовій механіці замінюються відношеннями між операторами.

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

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

В звичайних задачах структурної хімії і молекулярної фізики, при інтерпретації реакційної здатності і фізичних властивостей молекул важливі тільки так звані стаціонарні стани системи, тобто стани, що не залежать від часу. При їх описанні вважається, що гамільтоніан не залежить від часу. Тоді в приведеному рівнянні можна розділити змінні, показавши хвильову функцію *ψ(q,t*) у вигляді добутку координатної *ψ(q)* і часової *Ф(t)* частин: *ψ(q,t*) = *ψ(q)∙Ф(t)*

Неважко помітити, що обидві частини рівняння рівні постійній величині, що є власним значенням оператора Гамільтона, тобто повній енергії квантової системи. Звідки отримаємо знамените **стаціонарне рівняння Шредінгера:**



Це лінійне дифференціальне рівняння другого порядку.



Друге рівняння має розв’язок ***Ф(t) = Ф0∙ехр(-iEt/ħ).***

В рівнянні Шредінгера для стаціонарних станів гамільтоніан - лінійний самоспряжений оператор - завжди має повну систему власних функцій ψ(q1), кожній із яких відповідає власне значення *Еі.* Якщо одне власне значення відповідає декільком (*m*) власним функціям, то даний стан називають виродженим з кратністю виродження, рівною *т.* (Забігаючи вперед, можна навести приклад: 3р*-* орбіталі атома азоту мають одну і ту ж енергію, тобто кратність виродження даного стану рівна 3).

Функції ψі і ψJ, що відносяться до різних власних значень *Е*1 и *E*j, ортогональні, тобто виконується співвідношення:

Умова одночасної ортогональності і нормованості (або, як кажуть, ортонормованості) функцій ψі (*і* = *1, 2, ...,)* записується наступним чином:





*Постулат IV. Про можливі значення фізичних величин.*

Єдино можливими значеннями, які можуть бути отримані при вимірюванні динамічної змінної А, є власні значення Ā операторного рівняння:



*Постулат V. Про середнє значення фізичної величини.*

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

Среднє значення повної енергії системи в стані ψ рівне:



Нехай набір ортонормованих функцій ψі (і = 1, 2, ...,) утворює повну систему власних функцій оператора Ĥ, тобто



Розкладемо ψ в ряд за функціями цієї системи:



де *cі=∫*Ψ*\**Ψ*dq*. Враховуючи ортонормованість системи, отримаємо вираз для очікуваного середнього значення *Ē*:



Аналогічно для будь-якого оператора *Ā*, у якого система власних функцій співпадає з системою власних функцій гамільтоніана, тобто ψі є рішеннями рівняння



середнє значення *Ā* рівне:



Для коефіцієнтів *ci* виконується співвідношення:



Що означає умову нормування ψ при розкладі за ортонормованим базисним набором. Це дозволяє інтерпретувати |cі|2 як ймовірність того, що в результаті

окремого вимірювання величини *А,* буде отримане значення *Аі,* що відповідає власні функции ψі. Якщо ψі співпадає з одною із функцій ψі, тоді

З цього випливають два важливі висновки:

1. в квантовій механіці фізична величина має визначене значення в даному стані ψ тільки в тому випадку, коли хвильова функція, що описує стан системи, є власною функцією оператора, що відповідає даній фізичній величині;
2. якщо два оператори (в нашому випадку *Ĥ і Ā*) мають однакову систему власних функцій, то вони можуть одночасно мати визначенні значення, тобто бути одночасно виміряними з будь-якою заданою точністю.

*Постулат VI. Принцип суперпозиції.*

Якщо система може знаходитися в станах, що описуються хвильовими функціями *ψ1* і ψ2, то вона може знаходиться і в стані:

де *С1* і *С2* - довільні константи, які за умови ортонормованості *ψ1* і ψ2 знаходять із співвідношення



Цей постулат відомий під назвою принципу суперпозиції. З постулату V випливає, що функція *ψ* описує такий стан, при якому система знаходиться або в стані *ψ1* з ймовірністю, рівною *С12,* або в стані ψ2 з ймовірністю *С22* .

*Постулат VII. Про антисиметричність хвильової функції.*

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

# Література:

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. - 476 с.
2. Боженко К.В. Основы квантовой химии - М.: Российский университет дружбы народов, 2010. - 128 с.
3. Вакарчук I. О. Квантова механiка : пiдручник / I. О. Вакарчук. - 4-те вид., доп.- Львiв : ЛНУ iменi Iвана Франка, 2012. - 872 с.
4. Лекції з курсу фізики. Елементи квантової фізики/ Уклад. В.П.Брагінець. С.О.Подласов.-К. НТУ. КПИ, 2016 106 с.
5. Юхновський І. Р. Основи квантової механіки. - К.: Либідь.

# Запитання для самоконтролю.

* 1. В чому суть поняття невизначеності?
	2. Які постулати квантової хімії пам’ятаєте?
	3. В чому суть принципу суперпозиції?
	4. Як виводиться стаціонарне рівняння Шредінгера і коли застосовується?