Постулати квантне механике

Досадашњим разматрањима улазили смо у математику (математичку физику) која је неопходна за разумевање квантне механике, па самим тим и квантне хемије. У овом поглављу представљамо постулате на којима је базиран квантни опис система. Ти постулати повезују физику система са математичким формализмом.

Они дају одговор на питања:

Како се стање квантног система математички описује у датом тренутку?
Које вредности се могу добити мерењем неке физичке величине и са којом вероватноћом?
У ком стању је систем у неком произвољном тренутку t ако је познато стање у тренутку t_0 ?

Предмет проучавања квантне механике је ***квантни ансамбл***;
То је статистички ансамбл састављен од еквивалентних квантних система (нпр. ансамбл атома или ансамбл молекула, ансамбл нанотуба итд.). (извор монохроматског зрачења; фотони, једнаки по таласној дужини и усмерености кретања, чине ансамбл).

Под квантним системом подразумевамо сваки физички систем на којем се врше мерења чији се резултати не могу објаснити класичном физиком, већ је неопходна квантна механика.

Постулати

Први постулат: опис стања система

Први постулат: Стање физичког система је у неком фиксном тренутку t_0 одређено кетом $|\psi(t_0)\rangle$ из Хилбертовог простора стања ε .

Када кажемо *стање система* мислимо на *кет* из простора стања.
За практичне потребе, (чисто) стање $|\psi(t_0)\rangle$ се често може замислити као стање индивидуалног квантног система
Будући да је ε Хилбертов простор, први постулат подразумева и принцип суперпозиције: линеарна комбинација (суперпозиција) вектора стања је такође вектор стања.

Будући да вектор стања комплетно описује стање система, нема начина да се добију информације о систему које већ нису садржане у вектору стања.
Они носе информацију о резултатима могућих мерења и даће нам оне податке за које смо заинтересовани.

Други постулат: опис физичких величина

Свака физичка величина A која се може мерити описује се неким ермитским оператором $\hat{A}$ који делује у простору ε; овај оператор називамо *опсерваблом*.

Када је векторски простор коначно-димензион, увек је могуће формирати дискретну базу простора од *својствених вектора* ермитског оператора.
Међутим, када је простор бесконачно-димензион, то није увек случај. Ортонормирани скуп својствених вектора опсервабле $\hat{A}$ формира (дискретну или континуалну) *базу* у (Хилбертовом или опремљеном Хилбертовом) простору стања. То се може изразити помињаном релацијом комплетности (разлагања јединице).

Прва квантизација (принцип кореспонденције)

О преласку са варијабли на опсервабле понекад се говори као о квантизацији класичне механике или као о *првој квантизацији*. Исти прелаз се често зове и принципом кореспонденције.

На питање како се некој физичкој величини A која је већ дефинисана у класичној механици придружује оператор $\hat{A}$, одговор је: *положају честице* $\vec{r}(x,y,z)$ *придружује се опсервабла* $\hat{\vec{R}}(X,Y,Z)$ *; импулсу честице* $\vec{p}(p_x,p_y,p_z)$ *придружује се опсервабла* $\hat{\vec{P}}(P_x,P_y,P_z)$.

За било коју физичку величину A која се односи на ову честицу, а која се изражава помоћу фундаменталних динамичких промењљивих $\vec{r}$ и $\vec{p}$, тј. A ($\vec{r}$, $\vec{p}$, t), да би се добила одговарајућа опсервабла $\hat{A}$ у изразу за A ($\vec{r}$, $\vec{p}$, t), промењљиве $\vec{r}$ и $\vec{p}$ се замене опсерваблама $\hat{\vec{R}}$ и $\hat{\vec{P}}$.

1) Линеарна комбинација варијабли прелази у линеарну комбинацију одговарајућих опсервабли;
2) Производ варијабли прелази у симетризовани производ одговарајућих опсервабли, тј. $AB \to \frac{1}{2}\left(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}\right)$;
3) Прелаз је непрекидан, тј. варијабла која је лимес бесконачног низа варијабли прелази у опсерваблу која је такође лимес низа одговарајућих опсервабли;
4) Свака Поасонова заграда прелази у комутатор одговарајућих опсервабли помножен са $-\frac{i}{\hbar}$

Правило о симетризацији.

У класичној механици скаларни производ $\vec{r}\cdot\vec{p}$ је комутативан, међутим оператори $\hat{\vec{R}}$ и $\hat{\vec{P}}$ то нису (погледати канонске комутационе релације). Мора се стога додати правило о симетризацији.
На пример, производу $\vec{r}\cdot\vec{p}$ се придружује оператор $\frac{1}{2}\left(\hat{\vec{R}}\cdot\hat{\vec{P}}+\hat{\vec{P}}\cdot\hat{\vec{R}}\right)$ који јесте ермитски.
Опсервабла $\hat{A}$ *која описује класично дефинисану физичку величину A добија се када се у погодно симетризован израз за A,* $\vec{r}$ *и* $\vec{p}$ *замене опсерваблама* $\hat{\vec{R}}$ *и* $\hat{\vec{P}}$*, редом.*

Са друге стране, постоје физичке величине које немају класичан еквивалент и које се директно дефинишу одговарајућим опсерваблама (на пример спин честице), па се на њих не односе правила кореспонденције.

Важно је истаћи и да се ова правила односе на Декартове координате. Могу се генерализовати за друге координатне системе, али тада немају овако једноставну форму (о томе ћемо више говорити у поглављу о Шредингеровој једначини).

Пример: Хамилтонијан честице у скаларном потенцијалу.

Честица без спина, са наелектрисањем q и масом m смештена у електрично поље са скаларним потенцијалом $\varphi(\vec{r})$ има потенцијалну енергију $U(\vec{r}) = q\varphi(\vec{r})$; класичан хамилтонијан је $H(\vec{r},\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$. За конструкцију квантног оператора $\hat{H}$ нема потребе да се примењују правила симетризације, будући да хамилтонијан има једноставан облик. Тада је хамилтонијан једнак $\hat{H}(\hat{\vec{R}},\hat{\vec{P}}) = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{R}})$.

Канонске комутационе релације.

Премда смо добили (израчунали) канонске комутационе релације у $\{|\vec{r}\rangle\}$ репрезентацији, оне важе у било којој репрезентацији као фундаменталан физички аксиом; мост између класичне и квантне механике се успоставља управо преко њих.

Оператори $\hat{A}$ и $\hat{B}$, који одговарају класичним величинама A и B, испуњавају комутационе релације:

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] = i\hbar\{A,B\}_{op},$$

где је $\{A,B\}_{op}$ оператор који одговара класичној Поасоновој (*Poisson*) загради:

$$\{A,B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i} \right),$$

где су q_i и p_i класичне просторне и импулсне координате система.

Тада из фундаменталних Поасонових заграда следе канонске комутационе релације

$$\left[\hat{q}_i,\hat{q}_j\right] = \left[\hat{p}_i,\hat{p}_j\right] = 0, \qquad \left[\hat{q}_i,\hat{p}_j\right] = i\hbar\delta_{ij}\hat{I}\ .$$

Вредност константе $\hbar$ даје процену области у којој класична механика постаје релевантна: класична физика се може (као апроксимација) примењивати на системе у којима је дејство много веће од $\hbar$.

Трећи постулат: појединачни мерни исходи

Трећи постулат одговара на следеће питање: ***Који су могући исходи мерења***?

У квантној механици се под мерењем подразумева мерење одређене физичке величине (стохастичке варијабле) на *ансамблу* појединачних квантних система.

„**Идеални**" експеримент подразумева да је сваки ентитет ансамбла (појединачни објект или елемент ансамбла) дао један исход мерења, тј. **један елементарни догађај** (статистички гледано).

Укупан **резултат мерења** на ансамблу је расподела вероватноће појединачних мерних исхода по могућим вредностима опсервабле.

Ако сви појединачни објекти (елементи) неког ансамбла дају исту вредност опсервабле, онда се добија тзв. ***оштра вредност* опсервабле**.

***Трећи постулат*:** На сваком појединачном квантном систему једини могући исход при мерењу неке физичке величине A (исход у виду једног реалног броја), може само бити једна од својствених вредности одговарајуће опсервабле $\hat{A}$.

Четврти постулат: вероватноће појединачних мерних исхода

Четврти постулат одговара на питање: ***са којом вероватноћом се добијају својствене вредности?***

Размотримо систем чије је стање у неком тренутку окарактерисано кетом $|\psi\rangle$ који је нормиран на јединицу, тј. $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Желимо да предвидимо исход мерења неке физичке величине A којој је придружен оператор $\hat{A}$.

Случај дискретног недегенерисаног спектра:

Претпоставимо да је спектар $\hat{A}$ (то је скуп свих његових својствених вредности) потпуно дискретан.

$$\hat{A}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle .$$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|u_n\rangle .$$

Када се мери физичка величина A на систему који се налази у *нормираном* стању $|\psi\rangle$, вероватноћа $P(a_n)$ добијања недегенерисане својствене вредности a_n одговарајуће опсервабле $\hat{A}$ је:

$$P(a_n) = c_n^* c_n = |c_n|^2 = |\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

где је $|u_n\rangle$ нормирани својствени вектор од $\hat{A}$ придружен својственој вредности a_n.

Случај дискретног дегенерисаног спектра:

$\hat{A}|u_n{}^i\rangle = a_n|u_n{}^i\rangle$; $i = 1,2,\ldots, g_n$ (g_n је степен дегенерације својствене вредности a_n).

$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n{}^i\rangle$.

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} \left|\langle u_n{}^i|\psi\rangle\right|^2 .$$

Да би овај постулат имао смисла, неопходно је да ако је својствена вредност a_n дегенерисана, **вероватноћа $P(a_n)$ буде независна од избора базе** $\{|u_n{}^i\rangle\}$ потпростора ε_n.

Вектор пројекције $|\psi\rangle$ на потпростор ε_n:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n{}^i\rangle,$$

Очигледно је да тада важи $\boxed{|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle}$.

Вектор $|\psi_n\rangle$ је, према томе, такође својствени вектор са својственом вредности a_n, другим речима он припада својственом потпростору ε_n;

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n{}^i\rangle\langle u_n{}^i|\psi\rangle = \hat{P}_n|\psi\rangle$$

$$\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n{}^i\rangle\langle u_n{}^i|$$

*је **својствени пројектор*** на потпростор ε_n.

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2$$

$$P(a_n) = \langle\psi_n|\psi_n\rangle$$

Будући да квадрат норме $|\psi_n\rangle$ не зависи од избора базе у потпростору ε_n, из овог израза за вероватноћу јасно је да промена базе у ε_n не утиче на $P(a_n)$.

$$P(a_n) = \langle\psi|\hat{P}_n^\dagger \hat{P}_n|\psi\rangle$$

или користећи чињеницу да је $\hat{P}_n$ пројектор ($\hat{P}_n = \hat{P}_n^\dagger, \hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$),

$$P(a_n) = \langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle .$$

У сваком од набројаних случаја укупна вероватноћа једнака је јединици будући да је $|\psi\rangle$ нормирана. Ако она то није, тада важи

$$P(a_n) = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\sum_{i=1}^{g_n} \left|\langle u_n{}^i|\psi\rangle\right|^2$$

Важна напомена.

Размотримо два кета $|\psi\rangle$ и $|\psi'\rangle$, таква да је $|\psi'\rangle = e^{i\theta}|\psi\rangle$, где је θ реалан број. Ако је $|\psi\rangle$ нормиран, нормиран је и $|\psi'\rangle$.

Доказ: $\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|e^{-i\theta}e^{i\theta}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle$.

Вероватноће неког произвољног исхода мерења су исте за $|\psi\rangle$ и $|\psi'\rangle$, јер за било који $|u_n{}^i\rangle$ следи $P'(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n}\left|\langle u_n{}^i|\psi'\rangle\right|^2 = \sum_{i=1}^{g_n}\left|e^{i\theta}\langle u_n{}^i|\psi\rangle\right|^2 = P(a_n)$.

Према томе, вектори стања који се разликују за фазни фактор репрезентују исто физичко стање.

Случај континуалног спектра:

Претпоставимо да је спектар $\hat{A}$ континуалан и недегенерисан.

Систем ортонормираних својствених вектора $|\omega_\alpha\rangle$ од $\hat{A}$, $\hat{A}|\omega_\alpha\rangle = \alpha|\omega_\alpha\rangle$ формира континуалну базу у ε, тако да се $|\psi\rangle$ може развити по бази на следећи начин: $|\psi\rangle = \int c(\alpha)|\omega_\alpha\rangle d\alpha$.

Будући да резултати мерења $\hat{A}$ формирају континуалан скуп, морамо дефинисати ***густину вероватноће*** $\rho(\alpha)$. Вероватноћа $dP(\alpha)$ добијања вредности између α и $\alpha + d\alpha$ дата је са:

$$dP(\alpha) = \rho(\alpha)d\alpha$$

где је

$$\rho(\alpha) = |c(\alpha)|^2 = \left|\langle\omega_\alpha|\psi\rangle\right|^2.$$

Четврти постулат: Када се мери физичка величина A на систему који се налази у нормираном стању $|\psi\rangle$, вероватноћа $dP(\alpha)$ добијања мерног исхода између α и $\alpha + d\alpha$ једнака је:

$$dP(\alpha) = \left|\langle\omega_\alpha|\psi\rangle\right|^2 d\alpha$$

где је $|\omega_\alpha\rangle$ нормирани својствени вектор од $\hat{A}$ који одговара својственој вредности α.

Пети постулат: стање система непосредно након мерења

У којем је стању систем непосредно након (идеалног предиктивног селективног) мерења? (Редукција таласног пакета)

Предиктивно мерење на ансамблу појединачних квантних објеката:

Нека је у лабораторији припремљен ансамбл од N квантних система, и нека је ансамбл чист (хомоген) и описује се вектором стања $|\psi\rangle$.
Претпоставимо да имамо апарат који након интеракције са појединим квантним објектима из нашег ансамбла показује неки исход a_n, који је дискретна својствена вредност опсервабле $\hat{A}$.
Нека $N(a_n)$ система из ансамбла дају одређени мерни исход a_n.

Поменути апарат се назива *квантни мерни апарат*, а његова интеракција са системима поменутог ансамбла *предиктивно мерење* или мерење прве врсте опсервабле $\hat{A}$ ако су задовољена следећа два услова за свако почетно стање $|\psi\rangle$ и за сваку дискретну својствену вредност a_n од $\hat{A}$:

а) Када $N \to \infty$, $P(a_n) = \dfrac{N(a_n)}{N}$;

б) по престанку интеракције апарата и система, сваки од поменутих $N(a_n)$ система има вредност a_n од $\hat{A}$.

Селективно мерење значи да смо издвојили подансамбл од појединачних система који су сви дали исход a_n. Ако и након мерења све објекте оставимо у једном ансамблу, онда говоримо о неселективном мерењу.

Претпоставимо дакле да желимо да меримо физичку величину A. Ако је познат кет $|\psi\rangle$ који представља (чисто) стање система непосредно пре мерења, четврти постулат нам омогућава да предвидимо вероватноће могућих појединачних мерних исхода a_n.

Али када се мерење стварно изврши, *непосредно након мерења* не можемо говорити о „вероватноћи добијања“ ове или оне својствене вредности, јер сад **знамо** која је стварно добијена са којом вероватноћом.

Ми, према томе, поседујемо додатну информацију и разумљиво је да стање система након (селективног) мерења, које мора садржати ову нову информацију, треба бити у општем случају другачије од стања $|\psi\rangle$.

Размотримо прво случај када (селективно) мерење A даје **недегенерисану** својствену вредност a_n опсервабле $\hat{A}$. Тада постулирамо да је стање система непосредно након мерења својствени вектор $|u_n\rangle$ придружен a_n:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} |u_n\rangle$$

Приметили сте да користимо **појмове „непосредно пре“ и „непосредно након“ мерења**. Прецизно значење је следеће. Претпоставимо да се мерење догодило у тренутку $t_0 > 0$, и да знамо стање $|\psi(0)\rangle$ система у тренутку $t = 0$. Као што ћемо видети, шести постулат описује еволуцију система кроз време, тј. омогућава нам да из $|\psi(0)\rangle$ израчунамо стање $|\psi(t_0)\rangle$ „непосредно пре“ мерења. Након мерења стање у неком тренутку $t_1 > t_0$ се мора рачунати из стања $|\psi'(t_0)\rangle = |u_n\rangle$, стања „непосредно после“ мерења, поново користећи шести постулат за одређивање еволуције вектора стања између t_0 и t_1. Ако извршимо друго мерење A непосредно после првог (тј. пре него што је систем успео еволуирати), увек ћемо добити исту вредност a_n, јер је стање непосредно после првог мерења $|u_n\rangle$.

Када је својствена вредност a_n, која је добијена (селективним) мерењем, **дегенерисана**, постулат се може генерализовати на следећи начин. Ако је стање непосредно пре мерења $|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n{}^i\rangle$, модификација вектора стања услед мерења је:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n{}^i\rangle$$

Користећи пројектор $\hat{P}_n$, промену стања услед мерења можемо писати:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} \frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}} = \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}} = \frac{|\psi_n\rangle}{\|\psi_n\|}$$

Пети постулат: Ако (идеално предиктивно селективно) мерење физичке величине A на систему који се налази у стању $|\psi\rangle$ даје исход a_n, стање система непосредно након мерења је нормирана пројекција $|\psi\rangle$ на својствени потпростор придружен a_n, тј. $\frac{|\Psi_n\rangle}{\|\Psi_n\|}$.

Стање система непосредно након мерења је, према томе, увек својствени вектор од $\hat{A}$ са својственом вредности a_n. Наглашавамо, међутим, да се *не добија произвољан кет из тог потпростора*, **већ део од $|\psi\rangle$ који припада том потпростору (нормиран на јединицу)**.

Идеална мерења.

Насупрот ономе што се дешава за време процеса мерења (када систем и мерни уређај чине целину), систем се након завршеног (предиктивног селективног) мерења поново може третирати као ентитет комплетно одвојен од мерног апарата. Поново се може описати помоћу неке таласне функције.

Као што смо рекли, та таласна функција система је другачија од оне непосредно пре мерења, осим уколико је она својствена функција опсервабле $\hat{A}$.

Ову (не-каузалну) промену таласне функције услед процеса мерења зовемо *филтрирање таласног пакета.* Њу не треба мешати са променама током процеса мерења које се могу израчунати (нпр. промена импулса приликом Комптоновог судара на дефинисан начин зависи од фреквенције зрачења). Претпостављамо да се таква *идеална мерења* могу реализовати.

Размотримо идеално мерење величине *A*. Таласна функција система након мерења је недвосмислено позната. Уређај за мерење ради у неком смислу као „савршени филтер”. Таласна функција пре мерења је $\psi = \sum_n c_n \psi_n$. Вероватноћа да је резултат мерења a_n износи $|c_n|^2$. Ако претпоставимо да мерење даје a_n , укупан ефекат процеса мерења је да без дисторзије „прође” само члан $c_n \psi_n$ развоја ψ по својственим функцијама $\hat{A}$.

Идеално мерење је оно када мерни уређај делује као *савршени филтер* и „пропушта” без дисторзије део развоја ψ који се односи на својствену вредност a_n , тј. функцију $\psi_n = \sum_i c_n^i \psi_n^i$, а искључује све остале. Када мерење није идеално, пропуштање ових чланова је праћено неком дисторзијом. Та дисторзија зависи од мерног уређаја. Ми међутим разматрамо „савршене“ уређаје за мерење.

Шести постулат: временска еволуција система

Шести постулат даје одговор на питање: ***Како систем еволуира током времена***?

Шести постулат: Временска еволуција вектора стања $|\psi(t)\rangle$ одређена је Шредингеровом једначином:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle$$

где је $\hat{H}(t)$ опсервабла придружена укупној енергији система. $\hat{H}$ се зове Хамилтонов оператор или хамилтонијан система, јер се добија из класичног хамилтонијана.