

# Kvantová mechanika pro učitele

Oldřich Bílek a Vojtěch Kapsa

*Matematicko-fyzikální fakulta  
Univerzity Karlovy*

Praha

21. února 2003



# Obsah

<b>1</b>	<b>Vznik kvantové fyziky</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Základní postuláty ...</b>	<b>15</b>
2.1	Popis stavu částice . . . . .	15
2.1.1	Vlnová funkce . . . . .	15
2.1.2	Statistická interpretace vlnové funkce . . . . .	17
2.1.3	Princip superpozice stavů . . . . .	18
2.2	Fyzikální veličiny v kvantové mechanice . . . . .	23
2.2.1	Pojem operátoru . . . . .	23
2.2.2	Operátory fyzikálních veličin . . . . .	29
2.2.3	Komutační relace . . . . .	35
2.2.4	Relace neurčitosti . . . . .	42
2.3	Vlastnosti a časový vývoj stavu ... . . . . .	46
2.3.1	Nestacionární Schrödingerova rovnice . . . . .	46
2.3.2	Stacionární Schrödingerova rovnice . . . . .	47
2.3.3	Stacionární a nestacionární stavy . . . . .	50
2.3.4	Rovnice kontinuity . . . . .	52
2.3.5	Operátor časové změny . . . . .	56
2.3.6	Integrály pohybu . . . . .	58
2.3.7	Ehrenfestovy teoremy . . . . .	60
2.3.8	Viriálový teorém . . . . .	61

<b>3</b>	<b>Jednoduché systémy</b>	<b>65</b>
3.1	Volná částice . . . . .	65
3.1.1	Řešení Schrödingerovy rovnice . . . . .	65
3.1.2	Normování na konečný objem . . . . .	67
3.1.3	Normování na Diracovu $\delta$ -funkci . . . . .	68
3.1.4	Obecné řešení . . . . .	69
3.1.5	Vlnové klubko . . . . .	69
3.2	Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě .	71
3.2.1	Jednorozměrná potenciálová jáma . . . . .	71
3.2.2	Nestacionární řešení . . . . .	78
3.2.3	Třírozměrná potenciálová jáma . . . . .	79
3.3	Potenciálová jáma konečné hloubky . . . . .	80
3.3.1	Diskrétní spektrum . . . . .	81
3.3.2	Spojité spektrum . . . . .	87
3.4	Průchod potenciálovým valem . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Lineární harmonický oscilátor</b>	<b>91</b>
<b>5</b>	<b>Atom vodíku</b>	<b>103</b>
5.1	Pohyb v poli centrální síly . . . . .	104
5.2	Atom vodíku . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Souvislost kvantové a klasické mechaniky</b>	<b>115</b>
6.1	Hamiltonova-Jacobiho rovnice . . . . .	115
6.2	Bohrova kvantovací podmínka . . . . .	116
6.3	Ehrenfestovy věty . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Spin</b>	<b>123</b>
7.1	Spinová vlnová funkce . . . . .	123
7.2	Spinové operátory . . . . .	125
7.3	Pauliho rovnice . . . . .	128
7.4	Atom v magnetickém poli . . . . .	133
7.4.1	Normální Zeemanův jev . . . . .	133
7.4.2	Anomální Zeemanův jev . . . . .	137

<i>OBSAH</i>	5
7.5 Precese spinového momentu . . . . .	140
<b>8 Přibližné metody . . . . .</b>	<b>145</b>
8.1 Variační metody . . . . .	145
8.1.1 Obecná metoda . . . . .	145
8.1.2 Ritzova metoda . . . . .	151
8.2 Poruchové metody . . . . .	157
8.2.1 Stacionární poruchová metoda pro nede- generovaný stav . . . . .	158
8.2.2 Stacionární poruchová metoda pro dege- nerovaný stav . . . . .	164
8.2.3 Nestacionární poruchová metoda . . . . .	169
<b>9 Osobnosti v kvantové teorii</b>	<b>175</b>
<b>A Matematické doplňky</b>	<b>177</b>
A.1 Diracova $\delta$ -funkce . . . . .	177
A.2 Kulové funkce . . . . .	178
<b>B Fyzikální konstanty</b>	<b>181</b>
<b>20 Literatura</b>	<b>183</b>



# Kapitola 1

## Vznik kvantové fyziky

Do zhruba první poloviny devatenáctého století se popis fyzikálních dějů dělil na dvě velké skupiny. Na jedné straně byl s pomocí Newtonových rovnic případně dalšího odpovídajícího teoretického aparátu popisován pohyb částic. Na straně druhé se popis fyzikálních dějů zaměřoval na vlny ať už v mechanice kontinua, teorii kmitů strun či elektromagnetického vlnění (Maxwellovy rovnice, 1855). Tyto dvě charakteristiky hmoty, její částicové a vlnové vlastnosti, se zdály být navzájem neslučitelné.

Jak dnes víme, jedním z charakteristických rysů mikrosvěta je jistá diskrétnost či kvantování fyzikálních veličin. Tyto vlastnosti se projevily už tehdy například v chemii, kde se předpokládala existence základních kamenů hmoty — atomů (diskrétnost hmoty). Dalším takovým projevem byla čarová spektra atomů a molekul (například Balmerova serie atomu vodíku, 1885), která ukazovala na diskrétnost energie atomů.

V devadesátých letech 19. století se pak začaly objevovat nové jevy, které se nedaly vysvětlit v rámci klasické fyziky (viz např. přehledný článek [5] nebo skripta [30]). Jako příklad si uvedme Röntgenovo záření (1895), radioaktivitu (Becquerel, 1896) a objev elektronu (Thomson, 1897).

Současně s těmito objevy došlo i k prudkému rozvoji experimentálních technik. Jako příklad uvádíme rentgenovou difrakci (Laue, 1912), mlžnou komoru (Wilson 1912) či ionizační Geiger-Müllerův počítač (Geiger, 1913).

Tato tzv. krize klasické fyziky se začala ještě jasněji projevovat začátkem 20. století. Jak známo, při pokusech objasnit spektrum absolutně černého tělesa, kde klasická fyzika zcela selhala, přišel Planck v roce 1900 k závěru, že pozorované spektrum lze objasnit pouze za předpokladu, že absolutně černé těleso a elektromagnetické záření, s nímž je v rovnováze, si vyměňují energii v jakýchsi dávkách či kvantech, která jsou rovna  $h\nu$

$$E = h\nu = \hbar\omega. \quad (1.1)$$

Zde  $h = 6,6262 \times 10^{-34}$  Js je konstanta nazývaná Planckovou konstantou,  $\hbar = h/(2\pi) = 1,05459 \times 10^{-34}$  Js je odvozená Planckova konstanta často používaná v kvantové fyzice,  $\nu$  je frekvence elektromagnetického záření a  $\omega = 2\pi\nu$  je odpovídající kruhová frekvence. Tento poznatek opět naznačuje, že elektromagnetické záření má kromě vlnových vlastností i vlastnosti částicové (korpukulární). Zmíněná kvanta elektromagnetického záření se nazývají fotony. Dnes je známo, že i záření kosmického pozadí o teplotě 2,7 K přesně splňuje rozdělovací zákon nalezený Planckem.

Dalším významným krokem byla teorie fotoefektu (Einstein, 1905), který se podařilo Einsteinovi objasnit, když předpokládal, že dopadající foton má energii danou vztahem (1.1) a jeho impulz je roven

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (1.2)$$

kde  $\mathbf{k}$  je vlnový vektor dopadajícího elektromagnetického záření o velikosti  $k = 2\pi/\lambda$ .  $\lambda$  je vlnová délka související s frekvencí  $f$  vztahem  $\lambda f = c$ , kde  $c$  označuje rychlost světla. Opět vidíme, že elektromagnetickému vlnění se kromě energie kvanta  $\hbar\omega$  připisuje i hybnost (impulz)  $\hbar\mathbf{k}$ , tj. další korpukulární vlastnost. Za



teorii fotoefektu dostal Einstein Nobelovu cenu. Dalším významným příspěvkem Einsteina v této oblasti byla teorie specifických tepel (Einstein, 1907). Využitím předpokladu, že energie kmitů krystalů je rovna  $E_n = n\hbar\omega$ , kde  $n$  je celé číslo, se Einsteinovi podařilo objasnit nízkoteplotní chování specifických tepel, které je ve sporu s ekvipartičním teorémem známým z termodynamiky a statistické fyziky.

Thomsonův model atomu z konce 19. století předpokládal, že kladný náboj je v atomu spojitě rozprostřen v kouli o určitém poloměru a v tomto kladném náboji se pohybují tehdy již známé elektrony. Významným krokem k dalšímu pochopení struktury atomů byly experimenty Rutherforda (1911), při kterých byl zkoumán rozptyl  $\alpha$  částic na atomech. Ukázalo se, že experimentální výsledky lze objasnit jedině za předpokladu, že celý kladný náboj je soustředěn v bodovém jádru atomu. To tedy vedlo k tzv. planetárnímu modelu atomu, neumožňovalo to však objasnit stabilitu atomů. Podle klasické fyziky musejí elektrony obíhající jádro díky svému nenulovému zrychlení vyzařovat elektromagnetické záření a ztrácet energii. Za poměrně krátkou dobu řádově ps by tak muselo dojít k vyzáření energie elektronů a kolapsu atomů. To se samozřejmě nepozoruje a atomy a molekuly jsou v základním stavu stabilní.

Určitý pokrok v tomto směru znamenala Bohrova kvantová teorie (1913). Podle Bohrovy teorie je třeba z pohybů částice možných podle klasické fyziky vybrat jen pohyby splňující kvantovací podmínku (Wilson, 1915)

$$\oint pdq = nh, \quad (1.3)$$

kde  $p$  a  $q$  jsou kanonicky sdružený impulz a souřadnice a  $n$  je celé číslo. Integrál se zde provádí přes cyklický pohyb ve fázovém prostoru. V případě více než jednoho stupně volnosti se tato podmínka aplikuje na každý pohyb zvlášť. Druhým předpokladem v

Bohrově teorii je, že takto vybrané trajektorie jsou stabilní stacionární stavy, ve kterých nedochází ke kolapsu zmíněnému výše. Třetím postulátem je v Bohrově teorii vzorec, podle kterého se počítá frekvence  $\omega_{mn}$  vyzářeného či absorbovaného elektromagnetického záření

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (1.4)$$

$E_m$  a  $E_n$  jsou zde energie výchozího a konečného stavu při uvažovaném přechodu. Tento vzorec vyjadřuje zákon zachování energie. Pro atom vodíku dostal Bohr energie

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1.5)$$

kde  $1 \text{ Ry} = 1,097373 \times 10^{-1} \text{ m}^{-1}$  je Rydbergova konstanta. Tento výsledek je v souladu s tzv. Ritzovým kombinačním principem, podle něhož lze experimentálně pozorované frekvence přechodů v atomech popsat s pomocí vzorce

$$\nu_{mn} = \frac{A}{m^2} - \frac{B}{n^2}, \quad (1.6)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty. Existence energetických hladin byla později potvrzena experimenty Francka a Hertze. Bohužel, Bohrova teorie zcela selhala u systémů složitějších než je atom vodíku nebo vodíku podobný ion s pouze jedním elektronem.

Stimulovaná emise, jejíž existenci předpověděl Einstein v r. 1917, umožnila v šedesátých letech 20. století objev laseru.

Comptonův jev (1923), při němž byl zkoumán rozptyl rentgenových paprsků na elektronech, byl důkazem reálné existence světelných kvant s energií  $\hbar\omega$  a impulzem  $\hbar\omega/c$ .

Neuspokojivá situace s Bohrovou teorií přetrvávala až do roku 1925, kdy Heisenberg během pobytu na ostrově Helgolandu vymyslel teorii, která se stala známou jako tzv. *maticová kvantová mechanika*. Jeho myšlenkový postup lze popsat zhruba

takto. Diskrétní stavy v atomech jsou, jak je vidět z předcházejícího výkladu, číslovány jedním indexem  $m$ . Při procesech, kdy dochází k přechodům mezi těmito stavy, je třeba, jako v případě  $\omega_{mn}$ , použít dva indexy. To naznačuje, že funkce jako např.  $p$  a  $q$  v klasické fyzice, je třeba v kvantové mechanice nahradit maticemi  $p_{mn}$  a  $q_{mn}$ . To znamená, že např. energie daná pro klasický jednorozměrný konzervativní systém Hamiltonovou funkcí

$$H = \frac{p^2}{2m} + V, \quad (1.7)$$

kde  $V$  je potenciál, se v Heisenbergově kvantové mechanice stane také maticí (nekonečného řádu)

$$H_{mn} = \frac{(p^2)_{mn}}{2m} + V_{mn}. \quad (1.8)$$

Násobení matic není na rozdíl od funkcí používaných v klasické fyzice komutativní a tudíž pro matice neplatí  $qp = pq$ . Heisenberg ukázal, že kvantová analogie klasické Poissonovy závorky je úměrná komutátoru matic  $q$  a  $p$

$$qp - pq = [q, p] \quad (1.9)$$

a požadoval, aby zůstaly zachovány formální vlastnosti klasických Poissonových závorek i v kvantové mechanice. Tak se Heisenberg (1925) dostal k předpokladu

$$qp - pq = ic, \quad (1.10)$$

kde  $c$  je konstanta a  $q$  a  $p$  jsou matice. Řešením harmonického oscilátoru (Born a Jordan, 1925) a atomu vodíku (Pauli, 1926) a požadavkem, aby se výsledky shodovaly s již známými teoretickými i experimentálními výsledky lze ukázat, že  $c = \hbar$ . Stacionární energie určoval Heisenberg tak, že s pomocí vhodné transformace převedl matici  $H$  do diagonálního tvaru. Vlastní čísla na

diagonále této matice pak udávají jednotlivé stacionární energie odpovídajících stacionárních stavů. Při přechodu mezi těmito stacionárními stavy dochází k absorpci či emisi kvanta světla s frekvencí podle rovnice (1.4).

Nedostatkem Heisenbergovy maticové formulace kvantové mechaniky je značná obtížnost hledání transformací, převádějících matice nekonečného řádu na diagonální tvar. Tento problém byl překonán s pomocí tzv. *vlnové kvantové mechaniky* pocházející od Schrödingera.

V roce 1924 přišel de Broglie se zajímavou myšlenkou, že korpuskulárně-vlnové vlastnosti a vztahy (1.1) a (1.2) dosud používané pro elektromagnetické záření lze přenést i na volný elektron. Tato myšlenka byla skvěle potvrzena při experimentálním studiu rozptylu elektronů na krystalech niklu (Davisson a Germer, 1926). Nebylo samozřejmě příliš jasné, jaký je význam frekvence  $\omega$ , vlnového vektoru  $\mathbf{k}$  či vlnové délky  $\lambda$  pro elektron, nicméně to znamenalo korpuskulárně-vlnový přístup jak k fotonu tak i další částici elektronu.

Této myšlenky, za niž dostal de Broglie Nobelovu cenu, se chopil Schrödinger a zavedl obecněji i pro elektron v potenciálovém poli *vlnovou funkci*, pro níž odvodil *Schrödingerovu rovnici* diskutovanou níže (1926). V serii článků pak našel nejen řešení Schrödingerovy rovnice pro několik základních úloh kvantové mechaniky jako je atom vodíku nebo Zeemanův a Starkův jev, ale ukázal i ekvivalenci maticové a vlnové kvantové mechaniky (1926). Schrödingerova formulace kvantové mechaniky se ukázala z hlediska řešení praktických úloh vhodnější než Heisenbergova formulace a až na některé výjimky je dnes všeobecně používána k řešení kvantově-mechanických problémů. Schrödinger vyvinul rovněž poruchovou teorii.

Problémem Schrödingerovy teorie zůstávala interpretace vlnové funkce. Tato otázka byla vyřešena Bornem v roce 1926, který zavedl tzv. *pravděpodobnostní interpretaci kvantové me-*

*chaniky*. Přestože se o této otázce a dalších dodnes vedou diskuse, převažující většina fyziků se kloní k této interpretaci.

Kvantování elektromagnetického pole, tj. pole s nekonečným počtem stupňů volnosti, bylo provedeno Diracem (1927). Rovněž v roce 1927 zavedl Pauli do vlnové rovnice spin objevený Uhlenbeckem a Goudsmitem (1925). Obecnou formulaci kvantové mechaniky bez ohledu na její konkrétní matematickou reprezentaci zavedl Dirac v roce 1930. Rovněž Dirac zavedl relativistickou rovnici pro elektron zahrnující spin a předpověděl existenci pozitronu (1928), později (1933) objeveného Andersonem a Neddermeyerem v kosmickém záření. Následovaly další zajímavé kroky v rozvoji a aplikacích kvantové teorie, které však nevybočují zásadním způsobem z nastíněného přístupu a přesahují mimo rámec úvodu do kvantové mechaniky. Proto se zde jimi nebudeme zabývat a odkazujeme čtenáře na jiné učebnice kvantové mechaniky.



## Kapitola 2

# Základní postuláty a formální schéma kvantové mechaniky

### 2.1 Popis stavu částice

#### 2.1.1 Vlnová funkce

Interpretace experimentálních poznatků, které v první čtvrtině 20. století přispěly ke vzniku kvantové teorie, vyústily v poznání, že formulace nové teorie pro popis vlastností a chování mikroskopických částic se neobejde bez matematického aparátu podstatně odlišného od aparátu klasické mechaniky. Tato skutečnost se dotýká již tak základní otázky každé fyzikální teorie, jakou je popis stavů studovaných systémů. Kvantitativní popis jejich vlastností a chování se totiž neobejde bez přesného popisu stavu systému v daném okamžiku i časové posloupnosti stavů. V zájmu snadnějšího porozumění zvláštnostem aparátu kvantové mechaniky se nejprve omezíme na popis chování jediné částice a později probereme zobecnění výkladu i na mnohačasticové systémy.

V rámci klasické mechaniky je stav jedné částice dostatečně popsán, uvedeme-li v daném okamžiku její polohu pomocí polohového vektoru  $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ , její hybnost  $\mathbf{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$  a síly působící na částici. Její pohyb potom určují pohybové rovnice klasické mechaniky. Při vzniku kvantové mechaniky se ukázalo, že nelze tento způsob popisu stavu převzít ani za předpokladu, že by pohyb částice určovaly odlišné pohybové zákony pro určení časových závislostí  $\mathbf{r}(t)$  a  $\mathbf{p}(t)$ . Překážkou se stal překvapivý fakt, že polohu  $\mathbf{r}$  a hybnost  $\mathbf{p}$  mikročástice vůbec nelze měřením současně určit, jak by vyžadoval přesný popis stavu pomocí nich. Nové poznatky o nezvyklých charakteristikách mikrosvěta - kvantování fyzikálních veličin, statistické povaze některých výroků kvantové mechaniky a zejména o vlnové povaze částic - nakonec vyústily do nového způsobu popisu stavu částice. Místo určení stavu částice šesti čísly  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$  byl navržen a zaveden popis jejího stavu pomocí speciální spojité funkce. Nejprve o tom vyslovíme následující postulát.

### Postulát o popisu kvantového stavu

Stav částice v časovém okamžiku  $t$  je v kvantové mechanice úplně popsán komplexní funkcí  $\psi(\mathbf{r}, t)$  reálných proměnných  $x, y$  a  $z$ , která musí být spojitá a musí mít spojitě všechny první parciální derivace podle souřadnic  $x, y$  a  $z$  a času  $t$ . Tato funkce se nazývá *vlnová funkce*.

Připojme k tomuto postulátu několik poznámek. Polohový vektor  $\mathbf{r}$  zde neznamená polohu částice, ale jeho tři složky  $x, y, z$  jsou spolu s časem proměnnými ve vlnové funkci  $\psi$ . Výrok, že  $\psi$  úplně popisuje stav znamená, že z vlnové funkce je po jejím určení možné pomocí jednoznačného algoritmu vypočítat libovolnou vlastnost částice v příslušném stavu. Požadavky na spojitost funkce  $\psi$  a jejích parciálních derivací jsou neoddělitelnou součástí postulátu a vynechání byť i jediného z nich by znamenalo ztrátu



platnosti teorie. Naproti tomu zmínka o komplexním charakteru vlnové funkce  $\psi$  znamená, že obecně je sice  $\psi$  komplexní, ale může být a často i bývá reálná. Co fyzikálně znamenají oba případy, zjistíme v dalším výkladu.

### 2.1.2 Statistická interpretace vlnové funkce

Vlnová funkce  $\psi$  sice slouží k úplnému popisu stavu částice, avšak její hodnoty nemají konkrétní fyzikální význam. Interpretace vlnové funkce byla odvozena z experimentálních pozorování a má statistický charakter. Z vlnové funkce odvozená veličina

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}, t) = |\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2 \quad (2.1)$$

totiž znamená *hustotu pravděpodobnosti polohy částice*, tj. hustotu pravděpodobnosti, že se částice v daném časovém okamžiku  $t$  nachází v místě  $\mathbf{r}$ . Znamená to, že

$$dP = \rho(\mathbf{r}, t)dV = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \quad (2.2)$$

je dílčí pravděpodobnost, že se částice nachází (byla by měřením zjištěna) ve velmi malém okolí bodu  $\mathbf{r}$  o objemu  $dV$ . V souvislosti s (2.1) se vlnové funkci též někdy říká *amplituda pravděpodobnosti*. Na základě předchozích dvou vzorců je přirozené požadovat, aby úhrnná pravděpodobnost, že se částice nachází kdekoli v prostoru, byla rovna jedné, tj. aby byla splněna podmínka

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1, \quad (2.3)$$

kde integrační symbol bez mezí zde neznámá neurčitý integrál, ale zastupuje třírozměrnou integraci přes celý prostor. Tento způsob označování integrace přes celý prostor budeme používat i v dalším textu, nebude-li řečeno jinak. Pokud provedeme

integraci veličiny (2.1) přes konečný objem symbolicky označený znakem  $\Omega$ , vypočítáme pravděpodobnost

$$P_{\Omega} = \int_{\Omega} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV, \quad (2.4)$$

že se částice nachází uvnitř objemu  $\Omega$ . Výraz  $1 - P_{\Omega}$  pak pochopitelně znamená pravděpodobnost nalezení částice vně objemu  $\Omega$ .

Vztahu (2.3) se říká *normovací podmínka* a o vlnové funkci, které ji splňují, nazýváme *normované vlnové funkce*. K otázce normování vlnové funkce se ještě vrátíme v dalším výkladu.

Z normovací podmínky (2.3) lze mimo jiné zjistit fyzikální rozměr vlnové funkce  $\psi$ . Je evidentní, že veličina  $|\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2$  má rozměr převráceného objemu, takže samotná funkce  $\psi$  se měří v jednotkách  $m^{-3/2}$  (avšak v případě jednorozměrného pohybu v  $m^{-1/2}$  a v případě dvourozměrného pohybu v  $m^{-1}$ ).

### 2.1.3 Princip superpozice stavů

Většina fyzikálních oborů má lineární charakter, to znamená že jejich základní rovnice, případně soustavy rovnic, jsou lineárními diferenciálními rovnicemi a že i řada dalších vztahů má lineární povahu. Tato skutečnost vyplývá z experimentálních pozorování a je obvykle vyjádřena formulací principů superpozice (skládání) určitých fyzikálních veličin. V klasické mechanice se skládají například rychlosti těles a síly na ně působící, skládají se amplitudy elektromagnetických vln, akustických signálů nebo vln na hladině vody. V kvantové mechanice se ukázalo, především rozborem experimentů dokládajících vlnovou povahu částic, že je třeba skládat vlnové funkce (amplitudy pravděpodobnosti). Tomu potom v kvantové mechanice odpovídá tzv. *princip superpozice stavů*. Nejprve zde uvedeme jeho formulaci.

### Princip superpozice stavů

1. Jestliže se kvantový systém může nacházet ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi_1$  a jestliže se také může nacházet ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi_2$ , potom je principiálně realizovatelný i každý stav, jehož vlnová funkce  $\psi$  má tvar

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \quad (2.5)$$

kde  $c_1$  a  $c_2$  jsou libovolná komplexní čísla.

2. Vlnová funkce  $\psi$  a její libovolný násobek  $\lambda\psi$ , kde  $\lambda$  je libovolné nenulové komplexní číslo popisují tentýž stav.

Princip superpozice velmi podstatně ovlivňuje základní rysy matematického aparátu kvantové mechaniky a s jeho důsledky se budeme setkávat v celém dalším výkladu. Především umožňuje nalézt odpověď na otázku, jaký je charakter množiny všech možných vlnových funkcí  $\psi$  popisujících všechny stavy pevně zvoleného kvantového objektu. Ukazuje se na základě rovnice (2.5), že tato množina je z matematického hlediska lineárním prostorem. Budeme tento prostor nazývat *stavovým prostorem* a označovat symbolem  $\mathcal{V}$ . K tomu je ale zapotřebí zdůraznit dvě fakta:

- stavový prostor  $\mathcal{V}$  musí z matematických důvodů obsahovat nulový prvek  $\psi \equiv 0$ , kterému však (jako jedinému) neodpovídá žádný reálný stav,
- stavový prostor  $\mathcal{V}$  musí jakožto lineární prostor obsahovat i funkce  $\psi$ , které nesplňují normovací podmínku (2.3); mezi všemi funkcemi tvaru  $\lambda\psi$  popisujícími podle bodu 2. principu superpozice tentýž stav však lze vždy vybrat (stanovením hodnoty parametru  $\lambda$ ) normované vlnové funkce.

Je účelné zavést v prostoru  $\mathcal{V}$  skalární součin  $(\psi_1, \psi_2)$  uspořádané dvojice funkcí  $\psi_1$  a  $\psi_2$  předpisem

$$(\psi_1, \psi_2) = \int \psi_1^* \psi_2 dV. \quad (2.6)$$

Pomocí skalárního součinu lze například zapsat normovací podmínku (2.3) ve tvaru vzorce

$$(\psi, \psi) = 1 \quad (2.7)$$

nebo v případě platnosti rovnice

$$(\psi_1, \psi_2) = 0 \quad (2.8)$$

nazývat funkce  $\psi_1$  a  $\psi_2$  *ortogonálními vlnovými funkcemi*. Ortogonální vlnové funkce  $\psi_1$  a  $\psi_2$ , které jsou navíc obě normované, tj. pro něž platí  $(\psi_1, \psi_1) = (\psi_2, \psi_2) = 1$ , nazýváme *ortonormálními funkcemi*.

Symbolu skalárního součinu budeme často používat při odvozování některých vztahů jako zkratky za integrály mající tvar pravé strany rovnice (2.6) a tím přispívat k přehlednějšímu popisu prováděných matematických operací. Bude proto užitečné připomenout některé vlastnosti skalárního součinu  $(\psi_1, \psi_2)$ :

- $(\psi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\psi, \psi_1) + c_2(\psi, \psi_2)$ ,
- $(\psi, \varphi) = (\varphi, \psi)^*$ ,
- $(\psi, \psi) \geq 0$ ,
- $(\psi, \psi) = 0 \Rightarrow \psi = 0$ .

Je třeba dát pozor na pravidlo, které je důsledkem spojením první a druhé z uvedených vlastností:  $(c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \psi) = c_1^*(\psi_1, \psi) + c_2^*(\psi_2, \psi)$ . Platnost všech uvedených pravidel lze snadno ověřit

přímo pomocí definice (2.6). V dalším textu je budeme velmi často používat.

Vraťme se znovu k otázce normování vlnových funkcí. V dalším výkladu se postupně přesvědčíme, že většina rovnic kvantové mechaniky, z nichž se vlnové funkce počítají, má takový charakter, že určují svá řešení až na libovolný multiplikativní faktor, tj. spolu s řešením  $\psi$  mají rovněž řešení  $\lambda\psi$ ,  $\lambda \neq 0$ . Z principu superpozice vyplynulo, že všechna tato řešení, mezi nimiž jsou vlnové funkce normované i nenormované, znamenají tentýž stav, takže uvedená nejednoznačnost řešení příslušných rovnic není podstatná pro určení stavu částice. Naproti tomu zároveň uvidíme, že všechny výpočetní postupy vedoucí od vypočítané vlnové funkce k určení vlastností kvantového systému vyžadují dosadit do výpočtu normovanou vlnovou funkci. Jestliže tedy získáme výpočtem pro popis určitého stavu částice vlnovou funkci  $\psi_{nenorm}$ , nebude pravděpodobně splňovat normovací podmínku, ale je možné najít funkci  $\psi_{norm} = \lambda\psi_{nenorm}$  popisující tentýž stav a zároveň splňující normovací podmínku. Pro určení  $\lambda$  musí zřejmě platit

$$1 = (\psi_{norm}, \psi_{norm}) = \lambda^* \lambda (\psi_{nenorm}, \psi_{nenorm}),$$

takže pro  $\lambda$  vychází

$$|\lambda|^2 = \frac{1}{(\psi_{nenorm}, \psi_{nenorm})} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{(\psi_{nenorm}, \psi_{nenorm})^{1/2}} e^{i\eta}.$$

Parametr  $\eta$  ve výsledku pro  $\lambda$  je fyzikálně nepodstatný a díky tomu se (bez újmy na obecnosti) většinou volí výsledek ve tvaru kladného reálného čísla

$$\lambda = \left| \frac{1}{(\psi_{nenorm}, \psi_{nenorm})^{1/2}} \right|,$$

kterému se říká *normovací faktor*. Právě popsaná procedura vedoucí od  $\psi_{nenorm}$  k  $\psi_{norm}$  se nazývá *normování vlnové funkce*.

Vraťme se nyní znovu k principu superpozice, konkrétně ke vzorci (2.5). Je namístě si položit otázku, jaký je smysl komplexních konstant  $c_1$  a  $c_2$  v lineární kombinaci  $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ . Správnou odpověď může naznačit následující úvaha: Budeme-li předpokládat, že vlnové funkce  $\psi_1$  a  $\psi_2$  jsou normované neboli že platí  $(\psi_1, \psi_1) = (\psi_2, \psi_2) = 1$  a navíc vzájemně ortogonální, tj. že  $(\psi_1, \psi_2) = 0$  a budeme-li požadovat aby i funkce  $\psi$  byla normovaná, snadno zjistíme, že

$$1 = (\psi, \psi) = (c_1\psi_1 + c_2\psi_2, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1^*c_1(\psi_1, \psi_1) + c_2^*c_2(\psi_2, \psi_2) + c_1^*c_2(\psi_1, \psi_2) + c_1c_2^*(\psi_2, \psi_1).$$

a po dosazení výše uvedených předpokladů odtud vyjde podmínka

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$$

To lze interpretovat tak, že systém v kvantovém stavu  $\psi$  se s pravděpodobností  $|c_1|^2$  nalézá ve stavu  $\psi_1$  a s pravděpodobností  $|c_2|^2$  ve stavu  $\psi_2$ . K lepšímu pochopení této nepříliš jasné věty je možné uvést následující příklad: Dejme tomu, že vlnová funkce  $\psi_1$  popisuje stav částice, který je charakteristický tím, že při měření veličiny  $F$  se získá její přesná hodnota  $F_1$ , tj. že při libovolném počtu opakovaných měření vždy vyjde  $F_1$  a že ve stavu  $\psi_2$  má veličina  $F$  v tomtéž smyslu přesnou hodnotu  $F_2$ . Potom platí, že uvedeme-li částici do stavu  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ , dostaneme při mnohokrát opakovaném měření veličiny  $F$  střídavě pouze hodnoty  $F_1$  a  $F_2$  (žádné jiné) a jejich četnosti budou shodné s čísly  $|c_1|^2$  a  $|c_2|^2$ .

Není obtížné zobecnit uvedené závěry na případ širší kombinace vlnových funkcí typu

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (2.9)$$

I zde je  $\psi$  vlnovou funkcí nového stavu, v němž jsou za předpokladu splnění normovacích podmínek pro všechny funkce  $\psi$  i  $\psi_n$  a

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 23

za předpokladu vzájemné ortogonality funkcí  $\psi_n$  přítomny s váhami  $|c_n|^2$  typické rysy jednotlivých stavů  $\psi_n$ . Podobnou interpretaci můžeme přisoudit stavu určenému vzorcem (2.9) i tehdy, jestliže funkce  $\psi_n$  nejsou vzájemně ortogonální, avšak statistické váhy zastoupení dílčích stavů  $\psi_n$  v  $\psi$  jsou v tomto případě dány složitějšími formulemi – závisí sice na číslech  $c_n$ , ale nejsou už rovny  $|c_n|^2$ .

## 2.2 Fyzikální veličiny v kvantové mechanice

### 2.2.1 Pojem operátoru

V předchozím oddílu jsme se věnovali popisu stavu mikročástice a bylo přitom zdůrazněno, že přechod od popisu mechanického chování makroskopických těles ke studiu chování mikročástic je spojen s podstatnou revizí způsobu popisu stavů částic (vlnové funkce místo souřadnic a hybností, statistická interpretace vlnové funkce, princip superpozice stavů částic). Nyní přejdeme k otázkám, jak jsou v kvantové mechanice chápány fyzikální veličiny a i zde uvidíme, že matematický aparát nutný k jejich popisu je opět zásadně jiný a složitější než v klasické fyzice. Všimneme si přitom i otázky, zda jsou fyzikální veličiny zavedené a používané v klasické mechanice použitelné i k popisu mikrosvěta a v jaké míře je zapotřebí zavádět veličiny nové.

V klasické mechanice vystupuje každá fyzikální veličina obvykle jako funkce, jejíž číselné hodnoty přímo korespondují s hodnotami naměřenými pro ni v experimentu. V kvantové mechanice se však ukázalo, že pro práci s fyzikálními veličinami je nezbytné rovněž sáhnout po komplikovanějších matematických pojmech. Fyzikální veličiny v ní vystupují jako operátory jistého

typu definované na stavovém prostoru  $\mathcal{V}$ , jehož prvky jsou vlnové funkce  $\psi$ , a to navzdory tomu, že i při měření fyzikálních veličin vztahujících se k mikročásticím mají výsledky charakter čísel. Před výkladem způsobu využití operátorů pro popis fyzikálních veličin se nejprve stručně zaměříme na pojem operátoru.

Pod *operátorem*  $\hat{O}$  definovaným na stavovém prostoru  $\mathcal{V}$  rozumíme matematický objekt, který každému prvku  $\psi$  z  $\mathcal{V}$  jednoznačně přiřadí jiný (případně i tentýž) prvek  $\varphi$  z  $\mathcal{V}$ . Tuto operaci budeme zapisovat takto:

$$\varphi = \hat{O}\psi, \quad \psi \in \mathcal{V}, \varphi \in \mathcal{V}.$$

Uvedme několik konkrétních případů operátorů (pro jednoduchost se zatím omezíme na případ jediné částice, kdy má funkce  $\psi$  pouze proměnné  $x_1, x_2$  a  $x_3$ ):

$$\begin{aligned} \hat{M}\psi &= 3\psi, & \hat{Q}\psi &= \psi^2, & \hat{D}_{x_1}\psi &= \frac{\partial\psi}{\partial x_1}, \\ \hat{K}\psi &= \psi^*, & \hat{X}_1\psi &= x_1\psi, & \hat{L}\psi &= \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_3^2} \equiv \Delta\psi \end{aligned} \quad (2.10)$$

Z velmi bohaté nabídky matematických operátorů jsou pro použití v kvantové mechanice významné operátory, kterým říkáme lineární a hermitovské. Operátor  $\hat{O}$  je *lineární*, jestliže pro libovolná dvě komplexní čísla  $c_1$  a  $c_2$  a libovolné dvě funkce  $\psi_1$  a  $\psi_2$  z  $\mathcal{V}$  splňuje rovnost

$$\hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{O}\psi_1 + c_2\hat{O}\psi_2. \quad (2.11)$$

Z operátorů (2.10) jsou například lineárními operátory  $\hat{M}$ ,  $\hat{D}_x$ ,  $\hat{X}$  a  $\hat{L}$ . Operátor  $\hat{O}$  je *hermitovský*, pokud pro libovolné dvě funkce  $\psi$  a  $\varphi$  z  $\mathcal{V}$  platí

$$(\varphi, \hat{O}\psi) = (\hat{O}\varphi, \psi) = (\psi, \hat{O}\varphi)^*. \quad (2.12)$$



## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 25

Důležité charakteristiky operátoru  $\hat{O}$  používané v kvantové mechanice souvisí s rovnicí

$$\hat{O}\psi = \lambda\psi, \quad (2.13)$$

jejímž řešením se určí neznámé funkce  $\psi$  a neznámá čísla  $\lambda$ . Zpravidla je to diferenciální rovnice (je-li  $\hat{O}$  diferenciální operátor, tj. obsahuje-li derivace). Rovnice (2.13) má nejčastěji netriviální řešení ( $\psi \neq 0$ ) pouze pro některé hodnoty parametru  $\lambda$ . Každá hodnota  $\lambda$ , pro kterou má (2.13) nenulové řešení, se nazývá *vlastní číslo* (též *vlastní hodnota*) operátoru  $\hat{O}$  a příslušné řešení  $\psi$  se nazývá *vlastní funkce* operátoru  $\hat{O}$ . Charakter množiny všech vlastních čísel  $\lambda$  i množiny všech vlastních funkcí  $\psi$  ovšem podstatně závisí na typu operátoru  $\hat{O}$ .

Nebudeme zde provádět rozbor rovnice (2.13) z úplně obecného hlediska, ale zúžíme další výklad pouze na případy, kdy v ní vystupuje lineární a hermitovský operátor  $\hat{O}$ . Je-li operátor  $\hat{O}$  hermitovský (tj. splňuje-li podmínku (2.12)), jsou jeho vlastní čísla reálná. Vyjádříme-li totiž vztah (2.12) pro případ  $\psi = \varphi$ , dostaneme rovnost

$$(\psi, \hat{O}\psi) = (\hat{O}\psi, \psi) = (\psi, \hat{O}\psi)^*$$

a dosadíme-li za  $\psi$  řešení rovnice (2.13), vyjde

$$(\psi, \hat{O}\psi) = \lambda(\psi, \psi) = (\psi, \hat{O}\psi)^* = \lambda^*(\psi, \psi)^*.$$

Z vlastností skalárního součinu snadno plyne, že  $(\psi, \psi)$  má nutně reálnou hodnotu, takže musí platit i rovnost  $\lambda = \lambda^*$ . Každé vlastní číslo  $\lambda$  hermitovského operátoru je tedy reálné.

Pokusme se dále vyšetřit vzájemný vztah dvou vlastních funkcí  $\psi$  a  $\tilde{\psi}$  operátoru  $\hat{O}$  příslušejících dvěma navzájem různým vlastním číslům  $\lambda \neq \tilde{\lambda}$ . Využijeme opět vztahu (2.12), do něhož dosadíme místo funkcí  $\psi$  a  $\varphi$  dvojici funkcí  $\psi$  a  $\tilde{\psi}$  a dostaneme rovnost

$$(\tilde{\psi}, \hat{O}\psi) = (\psi, \hat{O}\tilde{\psi})^*,$$

kterou upravíme použitím rovnice (2.13) a rovnice  $\hat{O}\tilde{\psi} = \tilde{\lambda}\tilde{\psi}$  na tvar (vlastní čísla  $\lambda$  a  $\tilde{\lambda}$  jsou vždy, jak jsme již ověřili, reálná!)

$$\lambda(\tilde{\psi}, \psi) = \tilde{\lambda}^*(\psi, \tilde{\psi})^* = \tilde{\lambda}(\tilde{\psi}, \psi)$$

neboli

$$(\lambda - \tilde{\lambda})(\tilde{\psi}, \psi).$$

Platí tedy závěr, že

$$\lambda \neq \tilde{\lambda} \Rightarrow (\tilde{\psi}, \psi) = 0.$$

Libovolné dvě vlastní funkce téhož operátoru, jimž přísluší navzájem různá vlastní čísla, jsou ortogonální.

Při pohledu na rovnici (2.13) si můžeme snadno povšimnout skutečnosti, že k jednomu vlastnímu číslu  $\lambda$  nepatří jediná vlastní funkce  $\psi$ . Je-li totiž  $\psi$  řešením (2.13), je jejím řešením automaticky i každý násobek  $c\psi$ ,  $c \neq 0$  (zde je důležitý předpoklad, že operátor  $\hat{O}$  je lineární). Tato nejednoznačnost nám nebude vadit při použití rovnice (2.13) v kvantové mechanice, kdy bude její řešení mít obvykle význam vlnové funkce. Naším konečným cílem totiž nebude vypočítat z ní funkci  $\psi$ , ale určit kvantový stav částice, který je vlnovou funkcí  $\psi$  popsán. Již dříve však bylo zdůrazněno, že všechny funkce tvaru  $c\psi$  odpovídají témuž stavu. Můžeme z nich například vybrat takové řešení (výpočtem čísla  $c$ ), které splňuje normovací podmínku.

Tím co bylo řečeno v předchozím odstavci, se ale otázka charakteru množiny vlastních funkcí příslušných jedinému vlastnímu číslu nevyčerpává. Velmi často nastává situace, kdy rovnici (2.13) vyhovuje pro dané  $\lambda$  více různých funkcí  $\psi$ , aniž by některá byla násobkem druhé. Zkusme nejprve předpokládat, že může dojít k tomu, že platí

$$\hat{O}\psi_{\lambda_1} = \lambda\psi_{\lambda_1}, \quad \hat{O}\psi_{\lambda_2} = \lambda\psi_{\lambda_2}, \quad \psi_{\lambda_1} \neq \psi_{\lambda_2},$$

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 27

tj. že dvě různé funkce  $\psi_{\lambda_1}$  a  $\psi_{\lambda_2}$  patří k témuž vlastnímu číslu  $\lambda$ . Díky předpokladu, že operátor  $\hat{O}$  je lineární, však snadno zjistíme, že platí

$$\hat{O}(c_1\psi_{\lambda_1}+c_2\psi_{\lambda_2}) = c_1\hat{O}\psi_{\lambda_1}+c_2\hat{O}\psi_{\lambda_2} = c_1\lambda\psi_{\lambda_1}+c_2\lambda\psi_{\lambda_2} = \lambda(c_1\psi_{\lambda_1}+c_2\psi_{\lambda_2})$$

neboli že každá funkce  $\psi = (c_1\psi_{\lambda_1} + c_2\psi_{\lambda_2})$  je pro libovolná komplexní čísla  $c_1$  a  $c_2$  rovněž vlastní funkcí  $\hat{O}$  příslušnou vlastnímu číslu  $\lambda$ . Tento poznatek můžeme snadno zobecnit i na případ více než dvou funkcí. Předpokládáme, že pro  $d_\lambda$  funkcí  $\psi_{\lambda\alpha}$  platí

$$\hat{O}\psi_{\lambda\alpha} = \lambda\psi_{\lambda\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, d_\lambda. \quad (2.14)$$

Vytvoříme-li libovolnou lineární kombinaci funkcí  $\psi_{\lambda\alpha}$  tvaru

$$\Psi_\lambda = \sum_{\alpha=1}^{d_\lambda} c_\alpha\psi_{\lambda\alpha} \quad (2.15)$$

se zcela libovolnými komplexními koeficienty  $c_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, d_\lambda$ , můžeme opět snadno ověřit, že je splněna rovnost

$$\hat{O}\Psi_\lambda = \hat{O} \sum_{\alpha=1}^{d_\lambda} c_\alpha\psi_{\lambda\alpha} = \lambda \sum_{\alpha=1}^{d_\lambda} c_\alpha\psi_{\lambda\alpha} = \lambda\Psi_\lambda$$

neboli že funkce  $\Psi_\lambda$  je rovněž vlastní funkcí operátoru  $\hat{O}$  příslušnou vlastnímu číslu  $\lambda$ . Je přirozené položit si otázku, jaký je charakter množiny všech možných vlastních funkcí operátoru  $\hat{O}$  příslušných jednomu zvolenému vlastnímu číslu  $\lambda$ . Z předchozího výkladu vyplývá, že je to z matematického hlediska lineární prostor (libovolná lineární kombinace jeho prvků je opět jeho prvkem), který budeme označovat  $\mathcal{V}_\lambda$ . Funkce  $\Psi_\lambda$  jsou však také prvky stavového prostoru  $\mathcal{V}$ , takže platí  $\Psi_\lambda \in \mathcal{V}_\lambda \subset \mathcal{V}$ .

Jsou-li přirozené číslo  $d_\lambda$  a funkce  $\psi_{\lambda\alpha}$  vybrány tak, aby funkce  $\psi_{\lambda\alpha}$  byly lineárně nezávislé (tj. aby žádná z nich nebyla lineární kombinací ostatních) a zároveň aby k témuž vlastnímu číslu

$\lambda$  neexistovala žádná další vlastní funkce operátoru  $\hat{O}$ , kterou nelze vyjádřit ve tvaru (2.15), znamená  $d_\lambda$  dimenzi prostoru  $\mathcal{V}_\lambda$  a funkce  $\psi_{\lambda\alpha}$ ,  $\alpha, \dots, \lambda$  tvoří jeho bázi. Zápis rovnice (2.14) ve skutečnosti odpovídá náhodně zvolené bázi a místo ní je možné vytvořit nekonečně mnoha způsoby volbou  $d_\lambda$  lineárně nezávislých funkcí z množiny  $\mathcal{V}_\lambda$  i báze jiné. Z teoretického i praktického hlediska je velmi výhodné, i když nikoliv nezbytné, poněkud tuto volnost zúžit a konstruovat báze ortonormální. Rovnice (2.14) proto bývá často doprovázena podmínkami ortonormality

$$(\psi_{\lambda\alpha}, \psi_{\mu\beta}) = \delta_{\lambda\mu} \delta_{\alpha\beta},$$

v nichž je první Kroneckerův symbol  $\delta_{\lambda\mu}$  vždy přítomen, neboť vlastní funkce jsou pro dvě různá vlastní čísla ortogonální, zatímco druhý symbol  $\delta_{\alpha\beta}$  je přítomen pouze tehdy, byla-li báze konstruována jako ortonormální.

Jev, který spočívá v tom, že existují dvě nebo více lineárně nezávislých vlastních funkcí operátoru  $\hat{O}$  k témuž vlastnímu číslu  $\lambda$ , se nazývá *degenerace vlastního čísla  $\lambda$* . O samotném čísle  $\lambda$  se říká, že je to *degenerované vlastní číslo* nebo podrobněji  *$d_\lambda$ -násobně degenerované vlastní číslo*. Přirozené číslo  $d_\lambda$  se nazývá *stupeň degenerace vlastního čísla  $\lambda$* . V případě, že  $d_\lambda = 1$  říkáme, že  $\lambda$  je *nedegenerované vlastní číslo*.

Vlastní čísla operátoru mohou spojitě vyplňovat určitý interval (případně několik oddělených intervalů) čísel nebo tvořit diskrétní posloupnost jednotlivých čísel. Nebudeme se zde pokoušet o úplnou klasifikaci všech možností.

Protože je výsledkem působení operátoru na funkci opět funkce, je možné na funkci aplikovat postupně dva i více operátorů. Např. je-li

$$\varphi = \hat{O}_1\psi, \quad \chi = \hat{O}_2\varphi,$$

můžeme oba tyto vztahy shrnout zápisem

$$\chi = \hat{O}_2\hat{O}_1\psi$$

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 29

a chápat operátorový výraz  $\hat{O}_2\hat{O}_1$  jako součin operátorů  $\hat{O}_2$  a  $\hat{O}_1$ . Při této operaci je podstatné v jakém pořadí byly operátory aplikovány. V operátorovém počtu totiž není násobení komutativní (zaměnitelné) jako násobení reálných nebo komplexních čísel. Pro řadu dvojic operátorů platí, že  $\hat{O}_1\hat{O}_2 \neq \hat{O}_2\hat{O}_1$ . O takových operátorech říkáme, že jsou nekomutativní (také že nekomutují). Pro snadnější zápis komutačních vlastností operátorů se zavádí pojem tzv. komutátoru

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] \equiv \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1.$$

Nulová nebo nenulová hodnota komutátoru dvou operátorů znamená, že dotyčné operátory komutují nebo nekomutují. Rovnice, které určují hodnotu komutátoru nebo vyjadřují vztah více komutátorů se obvykle nazývají komutační relace.

Po tomto stručném úvodu věnovaném pojmu operátor se vrátíme k charakteru fyzikálních veličin v kvantové mechanice.

### 2.2.2 Operátory fyzikálních veličin

Při budování teoretického aparátu kvantové mechaniky se ukázalo, že fyzikální veličiny v něm hrají roli operátorů definovaných na stavovém prostoru  $\mathcal{V}$ . Nejprve o této skutečnosti vyslovíme postulát, který je souhrnem několika tvrzení a potom jeho strohé formulace doplníme komentářem.

#### Postulát o operátorech fyzikálních veličin

1. Každé fyzikální veličině  $F$  je v kvantové mechanice přiřazen lineární a hermitovský operátor  $\hat{F}$ .
2. Základním fyzikálním veličinám mechaniky – souřadnicím částice  $x_1, x_2, x_3$  a složkám hybnosti částice  $p_1, p_2, p_3$  – jsou

přiřazeny operátory  $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3$  a  $\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3$  podle schématu

$$x_k \longrightarrow \hat{x}_k = x_k \hat{1}, \quad p_k \longrightarrow \hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad k = 1, 2, 3$$

neboli zapsáno vektorově

$$\mathbf{r} \longrightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \hat{1}, \quad \mathbf{p} \longrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla.$$

3. Je-li fyzikální veličina  $F$  vyjádřena pomocí základních mechanických veličin vztahem  $F = F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , je jí přiřazen operátor podle schématu

$$F \longrightarrow \hat{F} = F(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}).$$

4. Množina vlastních čísel operátoru  $\hat{F}$  koresponduje s množinou možných hodnot veličiny  $F$  naměřených v jednotlivých aktech experimentu.
5. Skalární součin  $(\psi, \hat{F}\psi)$  koresponduje za předpokladu, že  $\psi$  je normovaná vlnová funkce (tj. že  $(\psi, \psi) = 1$ ) se střední hodnotou  $\langle F \rangle_\psi$  veličiny  $F$  ve stavu  $\psi$  vyhodnocenou z dostatečně velkého počtu jednotlivých aktů experimentu.

Tento postulát ještě doplníme dvěma výroky, které vystihují důležitá fakta. Nejsou to již postuláty, ale výroky platné v matematice nebo tvrzení odvoditelná z dříve uvedených tvrzení. Pro snadnější orientaci v následujícím komentáři však budeme pokračovat v číslování.

6. Množina všech vlastních funkcí  $\psi_n$  operátoru  $\hat{F}$  tvoří ve stavovém prostoru  $\mathcal{V}$  úplnou bázi, to znamená že každou funkci  $\psi \in \mathcal{V}$  lze jednoznačně vyjádřit jako lineární kombinaci  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ .

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 31

7. Každá vlastní funkce  $\psi_n$  operátoru  $\hat{F}$  fyzikální veličiny  $F$  popisuje specifický stav částice, v němž má veličina  $F$  tzv. *ostrou hodnotu* shodnou s hodnotou vlastního čísla  $F_n$ , to znamená, že při opakovaném měření  $F$  v tomtéž stavu se vždy naměří  $F = F_n$ .

Připojme k těmto tvrzením několik poznámek. K pravidlu pro konstrukci operátorů složitějších fyzikálních veličin podle bodu čís. 3 je třeba dodat, že pokud je třeba přisoudit operátor součinu dvou veličin  $A$  a  $B$ , jejichž operátory  $\hat{A}$  a  $\hat{B}$  nejsou komutativní, takže hrozí nejistota týkající se správného pořadí obou operátorů v součinu, postupuje se podle pravidla

$$F = AB \quad \longrightarrow \quad \hat{F} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}).$$

Bod čís. 4 je spojovacím můstkem mezi teorií a experimentem tím, že dává do souvislosti teoreticky vypočtená vlastní čísla operátoru  $\hat{F}$ , který je součástí formálního aparátu kvantové mechaniky, s číselnými hodnotami veličiny  $F$  naměřenými v experimentu. To vynikne zejména v případech pro kvantovou mechaniku typických, kdy jsou fyzikální veličiny kvantovány. Nikdy nelze naměřit v jednom aktu experimentu pro veličinu  $F$  číselnou hodnotu, která by nebyla shodná s některým vlastním číslem  $F_n$ . Vzorec pro střední hodnotu fyzikální veličiny  $F$  podle bodu čís. 5 lze upravit na praktičtější tvar

$$\langle F \rangle_\psi = \frac{(\psi, \hat{F}\psi)}{(\psi, \psi)}, \quad (2.16)$$

který je platný pro jakoukoliv funkci  $\psi$  (i nenormovanou) a při jeho používání při výpočtech není třeba hlídat platnost normovací podmínky. Vztah (2.16) představuje další spojovací můstek mezi teorií a experimentem – jeho levá strana odpovídá střední hodnotě veličiny  $F$  získané v dostatečně početné sadě měření a

jeho pravá strana se vypočítá z teorie. Vzorce (2.16) můžeme ihned použít k odůvodnění tvrzení v bodě čís. 7. Dosadíme-li za  $\psi$  vlastní funkci  $\psi_n$ , dostaneme pro střední hodnotu  $F$  ve stavu  $\psi_n$  výsledek

$$\langle F \rangle_{\psi_n} = \frac{(\psi_n, \hat{F}\psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = \frac{(\psi_n, F_n\psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = F_n \frac{(\psi_n, \psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = F_n.$$

Analogickým způsobem dostaneme i střední hodnotu  $F^2$  ve tvaru

$$\langle F^2 \rangle_{\psi_n} = \frac{(\psi_n, \hat{F}^2\psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = \frac{(\psi_n, F_n^2\psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = F_n^2 \frac{(\psi_n, \psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)} = F_n^2$$

a z těchto dvou výsledků snadno určíme střední kvadratickou odchylku

$$(\delta F)^2 = \langle (F - \langle F \rangle_{\psi_n})^2 \rangle_{\psi_n} = \langle F^2 \rangle_{\psi_n} - \langle F \rangle_{\psi_n}^2 = F_n^2 - F_n^2 = 0.$$

To skutečně znamená, že ve stavu  $\psi_n$  se pro fyzikální veličinu  $F$  naměří její ostrá hodnota (s nulovou chybou) a navíc shodná s příslušným vlastním číslem  $F_n$ .

Tvrzení obsažené v bodě čís. 6 má celou řadu důsledků, s kterými se budeme často setkávat v dalším výkladu. Především je toto tvrzení návodem ke konstrukci báze stavového prostoru  $\mathcal{V}$ , která ve vztahu k vybrané fyzikální veličině  $F$  umožňuje fyzikálně porozumět každému stavu  $\psi$ . Konkrétněji, vyjádříme-li vlnovou funkci  $\psi$  studovaného stavu v podobě  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ , budeme si jisti, že při měření veličiny  $F$  pro ni naměříme pouze hodnoty  $F_n$ , a to každou s četností  $|c_n|^2$ .

Uvedme nyní několik konkrétních příkladů operátorů fyzikálních veličin, s kterými se budeme v dalším výkladu nejčastěji setkávat.

Velmi často budeme potřebovat znát tvar operátoru kinetické energie  $T$  částice, pro který v klasické mechanice platí

$$T = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}.$$



## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 33

Nahradíme-li v tomto vzorci složky hybnosti jejich operátory podle výše uvedeného schématu, dostaneme operátor kinetické energie částice ve tvaru

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2}{2m} = \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

Při studiu pohybu částice v konzervativním silovém poli popsaném potenciální energií  $V(\mathbf{r})$  bude vystupovat její operátor  $\hat{V}(\mathbf{r})$ , pro který jednoduše platí ( $V$  je funkcí pouze souřadnic)

$$\hat{V} = V(\mathbf{r})\hat{1}.$$

Pro operátor  $H$  celkové energie částice v konzervativním poli potom už snadno dostaneme vzorec

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})\hat{1}. \quad (2.17)$$

Důvodem pro použití označení  $H$  pro tento operátor (nikoliv tedy  $E$ ) je fakt, že v uvedeném případě je celková energie částice v klasickém případě shodná s její Hamiltonovou funkcí z klasické mechaniky. V kvantové mechanice jí pak přísluší operátor, který se nazývá *Hamiltonův operátor*, nebo častěji zkráceně *hamiltonián*. I v obecném případě, kdy již částice není podrobena působení pouze konzervativních sil, je vždy klasické Hamiltonově funkci přiřazen operátor nazývaný hamiltonián.

Uvedme zde ještě tvar hamiltoniánu pro elektricky nabitou částici s nábojem  $Q$  a hmotností  $M$  podrobenou vlivu elektromagnetického pole popsaného vektorovým potenciálem  $\mathbf{A}$  a skalárním potenciálem  $\varphi$  a současně konzervativního pole s potenciální energií  $V$ . Jeho tvar je

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - Q\mathbf{A}\hat{1})^2}{2M} + Q\varphi\hat{1} + V\hat{1}. \quad (2.18)$$

Je vidět, že při vypnutí elektromagnetického pole ( $\mathbf{A} = 0$ ,  $\varphi = 0$ ) a po dosazení explicitního tvaru operátoru hybnosti  $\hat{\mathbf{p}}$  přejde vzorec (2.18) v (2.17).

V souvislosti s řešením úlohy chování částice v centrálním silovém poli bude klíčovou fyzikální veličinou moment hybnosti  $\mathbf{L}$ , pro který nalezneme příslušný vektorový operátor (trojici operátorů) podle schématu

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \longrightarrow \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}},$$

což po rozepsání do složek vede k výsledkům

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= (\hat{x}_2\hat{p}_3 - \hat{x}_3\hat{p}_2) = i\hbar \left( x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} \right), \\ \hat{L}_2 &= (\hat{x}_3\hat{p}_1 - \hat{x}_1\hat{p}_3) = i\hbar \left( x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} \right), \\ \hat{L}_3 &= (\hat{x}_1\hat{p}_2 - \hat{x}_2\hat{p}_1) = i\hbar \left( x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} \right).\end{aligned}\quad (2.19)$$

Pro popis vlastností a chování částice v centrálním poli se však lépe hodí sférické souřadnice  $r, \theta, \phi$  a proto se budeme nejčastěji setkávat s vyjádřením složek operátoru momentu hybnosti  $\hat{\mathbf{L}}$  v těchto souřadnicích. Příslušné vzorce budou mít tvar

$$\begin{aligned}\hat{L}_1 &= i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_2 &= -i\hbar \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}\quad (2.20)$$

Připojíme k nim i vyjádření druhé mocniny momentu hybnosti

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (2.21)$$

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 35

Snadno si povšimneme, že operátor momentu hybnosti vyjádřený ve sférických souřadnicích vůbec nezávisí na radiální proměnné  $r$ .

### 2.2.3 Komutační relace

V části textu věnované výkladu pojmu operátor jsme se setkali s operacemi sčítání a násobení operátorů. Co se týká násobení operátorů, bylo zdůrazněno, že na rozdíl od násobení reálných nebo komplexních čísel je toto násobení nekomutativní. Pro vystižení této vlastnosti u dané dvojice operátorů  $\hat{O}_1$  a  $\hat{O}_2$  se používá operátorového výrazu definovaného vztahem

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] \equiv \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1. \quad (2.22)$$

Symbolu  $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$  se říká komutátor operátorů  $\hat{O}_1$  a  $\hat{O}_2$ .

Jestliže je komutátor  $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$  nulovým operátorem, jsou operátory  $\hat{O}_1$  a  $\hat{O}_2$  *komutativní* a můžeme je násobit v libovolném pořadí. Není-li tomu tak, jsou oba operátory *nekomutativní*. Je vidět, že při úpravách výrazů obsahujících součiny operátorů je třeba dbát zvýšené opatrnosti. Z tohoto hlediska vypadá nekomutativnost některých dvojic operátorů pouze jako nepříjemnost matematické povahy. Uvidíme však, že tato vlastnost v případě dvojice operátorů reprezentujících v kvantové mechanice dvojici fyzikálních veličin má důležité fyzikální pozadí. Bude proto užitečné alespoň pro operátory nejdůležitějších fyzikálních veličin vyšetřit předem, jaké jsou jejich *komutační relace*. Nazýváme tak vztahy určující komutátory konkrétních párů operátorů nebo i složitější vztahy mezi nimi.

Při odvozování komutačních relací je třeba mít na mysli, že rovnost dvou operátorů  $\hat{A}$  a  $\hat{B}$ , kterou zapisujeme vzorcem  $\hat{A} = \hat{B}$ , je ekvivaletní tvrzení, že pro všechny funkce  $\psi \in \mathcal{V}$  platí rovnost  $\hat{A}\psi = \hat{B}\psi$ .

Začneme otázkou, jaké jsou komutační vlastnosti operátorů základních mechanických veličin, a sice jednotlivých souřadnic  $\hat{x}_1$ ,  $\hat{x}_2$  a  $\hat{x}_3$  a jednotlivých složek hybností  $\hat{p}_1$ ,  $\hat{p}_2$  a  $\hat{p}_3$ . Snadno ověříme, že pro všechna  $\psi$  a pro libovolnou dvojici indexů  $k$  a  $l$  ( $k = 1, 2, 3$ ;  $l = 1, 2, 3$ ) platí následující dva jednoduché vztahy

$$[\hat{x}_k, \hat{x}_l]\psi = (x_k x_l - x_l x_k)\psi = 0,$$

$$[\hat{p}_k, \hat{p}_l]\psi = (\hat{p}_k \hat{p}_l - \hat{p}_l \hat{p}_k)\psi = (-i\hbar)^2 \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_l} - \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \psi = 0.$$

V prvním se uplatní fakt, že násobení čísel  $x_k$  je komutativní a ve druhém záměnnost parciálních derivací podle  $x_k$  v důsledku vlastností vlnové funkce (spojitost  $\psi$  i jejích derivací). Oba výsledky můžeme zapsat ve formě komutačních relací

$$[\hat{x}_k, \hat{x}_l] = \hat{0}, \quad [\hat{p}_k, \hat{p}_l] = \hat{0},$$

které říkají, že operátory souřadnic částice jsou vzájemně komutativní a že operátory složek hybnosti jsou rovněž komutativní. Platí i obecnější tvrzení, že dvě libovolné funkce  $f_1$  a  $f_2$  závislé pouze na operátorech souřadnic částice navzájem komutují a že komutativní jsou i dvě funkce  $f_3$  a  $f_4$  závislé pouze na hybnosti, neboli že platí další komutační relace

$$[f_1(\hat{\mathbf{r}}), f_2(\hat{\mathbf{r}})] = 0, \quad [f_3(\hat{\mathbf{p}}), f_4(\hat{\mathbf{p}})] = 0.$$

Jen o málo složitější je vyšetření komutačních vlastností operátorů vybrané souřadnice  $x_k$  a vybrané složky hybnosti  $p_l$ . Pro libovolnou dvojici indexů  $k$  a  $l$  a pro libovolnou funkci  $\psi$  nyní platí

$$\begin{aligned} [\hat{x}_k, \hat{p}_l]\psi &= (\hat{x}_k \hat{p}_l - \hat{p}_l \hat{x}_k)\psi = (-i\hbar) \left( x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_l} - \frac{\partial}{\partial x_l} (x_k \psi) \right) = \\ &= (-i\hbar) \left( x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_l} - \delta_{kl} \psi - x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \right) = -i\hbar \delta_{kl} \psi. \end{aligned}$$

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 37

To je ekvivalentní komutační relaci

$$[\hat{x}_k, \hat{p}_l] = i\hbar\delta_{kl}\hat{1}. \quad (2.23)$$

Z ní je vidět, že odpovídající si složky ( $k = l$ ) polohového vektoru  $\hat{\mathbf{r}}$  a vektoru hybnosti  $\hat{\mathbf{p}}$  jsou v kvantové mechanice reprezentovány nekomutujícími operátory. S komutační relací (2.23), která patří pro své závažné důsledky k nejdůležitějším, se budeme v dalším výkladu často setkávat.

Složitější komutační relace je možné odvodit z relací jednodušších. Velmi užitečná jsou pro tento účel pravidla vyjádřená vzorci

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}], \quad (2.24)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad (2.25)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}. \quad (2.26)$$

Ověření prvních dvou pravidel je velmi jednoduché, při ověření třetího pravidla se postupuje následovně:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}(\hat{B}\hat{C}) - (\hat{B}\hat{C})\hat{A} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \\ &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\hat{C} + \hat{B}(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}) = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}. \end{aligned}$$

Zejména pravidlo (2.26) je cenné pro odvozování tvaru složitějších komutátorů i komutačních relací. Jeho opakovanou aplikací se dá například složený komutátor  $[\hat{A}\hat{B}^3\hat{C}, \hat{K}^2\hat{L}]$  postupně zredukovat na komutátory dvojic operátorů.

Vyzkoušejme si tato pravidla na některých příkladech. Pro operátory  $k$ -té souřadnice a kinetické energie  $T = \mathbf{p}^2/2M$  bude platit

$$[\hat{x}_k, \hat{T}] = \frac{1}{2M} \sum_{l=1}^3 [\hat{x}_k, \hat{p}_l^2] = \frac{1}{2M} \sum_{l=1}^3 \hat{p}_l [\hat{x}_k, \hat{p}_l] + \frac{1}{2M} \sum_{l=1}^3 [\hat{x}_k, \hat{p}_l] \hat{p}_l =$$

$$= \frac{1}{M} \sum_{l=1}^3 i\hbar \delta_{kl} \hat{p}_l = \frac{i\hbar}{M} \hat{p}_k,$$

takže příslušná komutační relace vyjádřená ve vektorovém zápisu bude mít tvar

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}] = \frac{i\hbar}{M} \hat{\mathbf{p}}. \quad (2.27)$$

Naproti tomu pro komutaci zvolené složky operátoru hybnosti s operátorem potenciální energie dostaneme

$$\begin{aligned} [\hat{p}_k, \hat{V}] \psi &= -i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial x_k}, V \right] \psi = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x_k} (V\psi) - V \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) = \\ &= -i\hbar \left( \frac{\partial V}{\partial x_k} \psi + V \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - V \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) = (-i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_k}) \psi. \end{aligned}$$

Odpovídající komutační relace, zapsaná opět vektorově, tedy zní

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{V}] = -i\hbar \text{grad} V \hat{1}. \quad (2.28)$$

Velmi významné jsou, zejména v souvislosti s popisem chování částice v silovém poli se sféricky symetrickým potenciálem, komutační relace operátorů tří složek momentu hybnosti  $\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3)$ , které mají tvar

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar \hat{L}_3, \quad [\hat{L}_2, \hat{L}_3] = i\hbar \hat{L}_1, \quad [\hat{L}_3, \hat{L}_1] = i\hbar \hat{L}_2. \quad (2.29)$$

Zkusme si ověřit platnost například první z nich. Je to příležitost k procvičení opakovaného použití výše zmíněných pravidel pro manipulace s komutátory, zejména apravidla (2.26). Začneme tím, že do levé strany první komutační relace ve vzorci (2.29) dosadíme za operátory  $\hat{L}_1$  a  $\hat{L}_2$  podle vzorců (2.19) (je zde výhodnější nedosazovat za operátory  $\hat{p}_k$  jejich konkrétní vyjádření) a získaný výraz upravíme na tvar

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1 - \hat{x}_1 \hat{p}_3] =$$

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 39

$$= [\hat{x}_2\hat{p}_3, \hat{x}_3\hat{p}_1] - [\hat{x}_3\hat{p}_2, \hat{x}_3\hat{p}_1] - [\hat{x}_2\hat{p}_3, \hat{x}_1\hat{p}_3] + [\hat{x}_3\hat{p}_2, \hat{x}_1\hat{p}_3].$$

Dostali jsme tak lineární kombinaci čtyř složených komutátorů, z nichž druhý i třetí jsou nulovými operátory, neboť obsahují čtveřice operátorů navzájem spolu komutujících. Není-li to úplně zřejmé, může si to čtenář ověřit jejich pečlivým rozepsáním. První a čtvrtý komutátor obsahují nekomutující operátory  $\hat{x}_3$  a  $\hat{p}_3$ , jejichž komutátor je  $[\hat{x}_3, \hat{p}_3] = i\hbar\hat{1}$ , takže po opakovaném použití (2.26) skutečně dostaneme

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = \hat{x}_2[\hat{p}_3, \hat{x}_3]\hat{p}_1 + \hat{x}_1[\hat{x}_3, \hat{p}_3]\hat{p}_2 = i\hbar(\hat{x}_1\hat{p}_2 - \hat{x}_2\hat{p}_1) = i\hbar\hat{L}_3.$$

Podobně se odvodí komutační relace i pro další dvě dvojice složek momentu hybnosti. Stojí za povšimnutí, že se tyto relace dostanou jedna z druhé cyklickou záměnou indexů 1, 2, 3.

Nemalou pozornost zde věnujeme komutačním relacím operátorů fyzikálních veličin, protože, jak uvidíme, mají významné fyzikální důsledky. Přesto si však ještě nejdříve všimneme jednoho důsledku formálně matematického. Uvažujme dvě fyzikální veličiny  $F$  a  $G$ , jimž přísluší operátory  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$  a předpokládejme, že mají oba operátory společnou množinu vlastních funkcí, tj. že platí

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n, \quad \hat{G}\psi_n = G_n\psi_n.$$

Budeme-li aplikovat na obě strany první rovnice operátor  $\hat{G}$ , dostaneme

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}(F_n\psi_n) = F_n\hat{G}\psi_n = F_nG_n\psi_n.$$

Jestliže naopak zapůsobíme operátorem  $\hat{F}$  na obě strany druhé rovnice, dostaneme podobným způsobem výsledek

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{F}(G_n\psi_n) = G_n\hat{F}\psi_n = G_nF_n\psi_n.$$

Odečteme-li nyní první rovnici od druhé, dostaneme zřejmě

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_n = [\hat{F}, \hat{G}]\psi_n = 0$$

pro všechna  $n$ . Protože můžeme libovolnou funkci  $\psi$  vyjádřit ve tvaru lineární kombinace  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$  a protože  $[\hat{F}, \hat{G}]$  je lineární operátor (neboť  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$  jsou lineární operátory), musí také platit, že

$$[\hat{F}, \hat{G}]\psi = [\hat{F}, \hat{G}] \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n [\hat{F}, \hat{G}]\psi_n = 0.$$

To ovšem znamená, že je splněna komutační relace

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{0}. \quad (2.30)$$

Z toho plyne závěr: Mají-li dva operátory společný systém vlastních funkcí, navzájem spolu komutují.

Je nepochybně na místě i otázka, zda to platí i obráceně. K tomu, abychom na ni našli odpověď, budeme předpokládat, že pro operátory  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$  platí komutační relace (2.30) a že pro operátor  $\hat{F}$  platí

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n. \quad (2.31)$$

Aplikujeme-li na obě strany tohoto vztahu operátor  $\hat{G}$  a využijeme-li toho, že operátory  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$  jsou podle (2.30) vzájemně zaměnitelné, dostaneme

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n,$$

neboli že vlastní funkcí operátoru  $\hat{F}$  je spolu s funkcí  $\psi_n$  také funkce  $\hat{G}\psi_n$ . Vzhledem k tomu, že v zápisu rovnice (2.31) je zahrnut předpoklad, že vlastní číslo  $F_n$  je nedegenerované, musí být obě funkce vzájemně úměrné, tj. musí platit

$$\hat{G}\psi_n = G_n\psi_n.$$

Platí tedy tvrzení: Je-li  $[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{0}$  a je-li  $F_n$  nedegenerované vlastní číslo operátoru  $\hat{F}$ , potom je příslušná vlastní funkce  $\psi_n$



## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 41

společnou vlastní funkcí obou operátorů  $\hat{F}$  i  $\hat{G}$ . Má-li navíc operátor  $\hat{F}$  všechna vlastní čísla  $F_n$  nedegenerovaná, znamená to, že oba komutující operátory mají společný systém vlastních funkcí.

Posudme i poněkud složitější případ, kdy vlastní číslo  $F_n$  je  $d_n$ -násobně degerované, tj. kdy místo rovnice (2.31) platí

$$\hat{F}\psi_{n\alpha} = F_n\psi_{n\alpha}, \quad (\psi_{n\alpha}, \psi_{n\beta}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, d_n. \quad (2.32)$$

V tomto případě přísluší k vlastnímu číslu  $F_n$  operátoru  $\hat{F}$  nikoliv jediná vlastní funkce (a její násobky), ale všechny funkce tvaru

$$\Phi_n = \sum_{\alpha} c_{\alpha}\psi_{n\alpha}$$

tvořící  $d_n$ -dimenzionální podprostor  $\mathcal{V}_n$  stavového prostoru  $\mathcal{V}$  s bází tvořenou funkcemi  $\psi_{n\alpha}$ . Provedeme-li nyní s  $d_n$  rovnicemi (2.32) stejné kroky, jako v předchozím případě s rovnicí (2.31), získáme vztahy

$$\hat{G}\hat{F}\psi_{n\alpha} = \hat{F}\hat{G}\psi_{n\alpha} = F_n\hat{G}\psi_{n\alpha}.$$

Podle nich je sice každá z funkcí  $\hat{G}\psi_{n\alpha}$  vlastní funkcí operátoru  $\hat{F}$ , ale není zároveň vlastní funkcí operátoru  $\hat{G}$  neboť není násobkem  $\psi_{n\alpha}$ . Vzhledem k tomu, že musí být prvkem prostoru  $\mathcal{V}_n$ , má obecně tvar

$$\hat{G}\psi_{n\alpha} = \sum_{\beta} g_{\alpha\beta}\psi_{n\beta}. \quad (2.33)$$

Prvky  $\psi_{n\alpha}$  báze prostoru  $\mathcal{V}_n$  však byly v rovnici (2.32) vybrány náhodně a je možné se pokusit vybrat vhodnější bázi složenou např. z funkcí  $\tilde{\psi}_{n\gamma}$  majících tvar

$$\tilde{\psi}_{n\gamma} = \sum_{\alpha} T_{\gamma\alpha}^{(n)}\psi_{n\alpha} \quad (2.34)$$

a splňujících zároveň podmínku

$$\hat{G}\tilde{\psi}_{n\gamma} = G_n\tilde{\psi}_{n\gamma}, \quad (\tilde{\psi}_{n\gamma}, \tilde{\psi}_{n\nu}) = \delta_{\gamma,\nu}. \quad (2.35)$$

První z těchto vztahů zaručuje, že i funkce  $\tilde{\psi}_{n\gamma}$  budou opět vlastními funkcemi operátoru  $\hat{F}$  a splněním druhého z nich se stanou zároveň vlastními funkcemi i operátoru  $\hat{G}$ . Algebraickými metodami lze ukázat, že vždy lze nalézt transformaci (2.34) tak, aby byly obě podmínky splněny.

Závěrem je tedy možné vyslovit tvrzení: Komutují-li dva operátory  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$ , pak lze vždy zkonstruovat společný systém jejich vlastních funkcí. Neznamená to tedy automaticky, že každá vlastní funkce jednoho z operátorů je i vlastní funkcí druhého.

Nyní si konečně můžeme položit otázku, jaké je fyzikální pozadí komutačních vlastností operátorů fyzikálních veličin a existence společných vlastních funkcí. Mají-li dva operátory  $\hat{F}$  a  $\hat{G}$  společné vlastní funkce, znamená to, že existují stavy těmito funkcemi popsané, v nichž se při měření naměří pro obě veličiny  $F$  i  $G$  současně ostré hodnoty. Zároveň je jasné, že v opačném a velmi častém případě, kdy oba operátory nekomutují a tedy neexistují jejich společné vlastní funkce, nejsou příslušné dvě veličiny principiálně současně měřitelné. Alespoň jedna z nich, ne-li obě, je zatížena při měření objektivní chybou, která není ovlivněna ani kvalitou měřicího přístroje, ani nepozorností experimentátora a ani náhodnými vnějšími vlivy. To co bylo právě řečeno lze pochopitelně rozšířit i na současnou měřitelnost tří i více veličin.

Kvantitativní stránce problému současné měřitelnosti více fyzikálních veličin se budeme věnovat v souvislosti s tzv. relacemi neurčitosti.

### 2.2.4 Relace neurčitosti

Budeme nyní věnovat pozornost otázce současné měřitelnosti dvou (případně i více) fyzikálních veličin, která je důležitá při experimentálním hledání vzájemných vztahů mezi různými veličinami. Je jasné, že pro nalezení vzorců spojujících různé veličiny

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 43

je nezbytné tyto veličiny měřit v témže čase a s minimální možnou chybou. V rámci klasické fyziky je to principiálně splnitelný úkol. Chyby, které se při měření vždy vyskytují, sice není možné úplně odstranit, ale pečlivým úsilím minimalizovat a přesnými algoritmy pro vyhodnocování experimentálních dat dojít k uspokojivým fyzikálním zákonům. Kvantová mechanika však do této problematiky přinesla zřetelně odlišný stav.

Budeme zkoumat problém současné měřitelnosti dvou fyzikálních veličin  $A$  a  $B$ , pro jejichž operátory  $\hat{A}$  a  $\hat{B}$  platí komutační relace

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{K}. \quad (2.36)$$

Abychom mohli sledovat odchylky hodnot veličin  $A$  a  $B$  kolem jejich středních hodnot  $\langle A \rangle$  a  $\langle B \rangle$ , zavedeme operátory těchto odchylek

$$\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle A \rangle \hat{1}, \quad \widehat{\Delta B} = \hat{B} - \langle B \rangle \hat{1}. \quad (2.37)$$

Snadno se ověří, že pro operátory  $\widehat{\Delta A}$  a  $\widehat{\Delta B}$  platí stejné komutační relace jako pro  $\hat{A}$  a  $\hat{B}$ , tedy

$$[\widehat{\Delta A}, \widehat{\Delta B}] = i\hat{K}. \quad (2.38)$$

Za měřítko velikosti chyb při měření veličin  $A$  a  $B$  zvolíme jejich střední kvadratické odchylky definované pomocí  $\widehat{\Delta A}$  a  $\widehat{\Delta B}$  takto:

$$\begin{aligned} \delta A &= |\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle^{1/2}| = |(\psi, (\widehat{\Delta B})^2 \psi)^{1/2}|, \\ \delta B &= |\langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle^{1/2}| = |(\psi, (\widehat{\Delta B})^2 \psi)^{1/2}|. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Veličinám  $\delta A$  a  $\delta B$  se v kvantové mechanice obvykle říká *neurčitosti fyzikálních veličin  $A$  a  $B$* .

Nejprve vytvoříme následující nesporně vždy nezápornou veličinu

$$I(\xi) = ((\xi \widehat{\Delta A} - i \widehat{\Delta B})\psi, (\xi \widehat{\Delta A} - i \widehat{\Delta B})\psi) \geq 0. \quad (2.40)$$

Je vidět, že funkce  $I(\xi)$  je kvadratickou funkcí proměnné  $\xi$ :

$$I(\xi) = \xi^2(\widehat{\Delta A}\psi, \widehat{\Delta A}\psi) - i\xi(\widehat{\Delta A}\psi, \widehat{\Delta B}\psi) + i\xi(\widehat{\Delta B}\psi, \widehat{\Delta A}\psi) + (\widehat{\Delta A}\psi, \widehat{\Delta A}\psi) \quad (2.41)$$

Vzhledem k tomu, že operátory  $\widehat{\Delta A}$  a  $\widehat{\Delta B}$  jsou hermitovské, dá se vyjádření  $I(\xi)$  upravit na tvar

$$I(\xi) = \xi^2(\psi, (\widehat{\Delta A})^2\psi) - i\xi(\psi, \widehat{\Delta A}\widehat{\Delta B}\psi) + i\xi(\psi, \widehat{\Delta B}\widehat{\Delta A}\psi) + (\psi, (\widehat{\Delta A})^2\psi) \quad (2.42)$$

S přihlédnutím k definicím (2.39) snadno shledáme, že ve vzorci pro  $I(\xi)$  se již vyskytují neurčitosti  $\delta A$  a  $\delta B$ :

$$I(\xi) = \xi^2(\delta A)^2 - i\xi(\psi, [\widehat{\Delta A}\widehat{\Delta B} - \widehat{\Delta B}\widehat{\Delta A}]\psi) + (\delta B)^2. \quad (2.43)$$

Ve druhém členu lineárním v proměnné  $\xi$  se objevil komutátor, který můžeme vyjádřit z (2.38) a upravit tak předchozí vztah na tvar

$$I(\xi) = \xi^2(\delta A)^2 + \xi\langle K \rangle + (\delta B)^2 \geq 0. \quad (2.44)$$

Tím jsme dospěli ke kvadratické nerovnosti, která musí být splněna pro všechny hodnoty reálné proměnné  $\xi$ . To je možné jen tehdy, má-li kvadratický trojčlen vyskytující se v (2.44) pouze jeden a nebo žádný reálný kořen a to vede k podmínce, aby příslušný diskriminant byl nekladný, tj.

$$(\langle K \rangle)^2 - 4(\delta A)^2(\delta B)^2 \leq 0, \quad (2.45)$$

která po malé úpravě dostává podobu tzv. relací neurčitosti

$$\delta A \delta B \geq \frac{1}{2} |\langle K \rangle|. \quad (2.46)$$

Tento vzorec platí obecně a jeho konkretizací můžeme získat relace neurčitosti pro řadu konkrétních dvojic fyzikálních veličin.

## 2.2. FYZIKÁLNÍ VELIČINY V KVANTOVÉ MECHANICE 45

V souladu s tím, co již bylo uvedeno, je opět vidět, že klíčovou roli hraje střední hodnota komutátoru  $\hat{K}$  příslušných dvou veličin na pravé straně (2.46). Je-li nenulová, nemůže nikdy nastat případ  $\delta A = \delta B = 0$  a obě veličiny nelze současně přesně určit. V případě nulového komutátoru  $\hat{K}$  není relace (2.46) již tak zajímavá, neboť je splněna automaticky. Pro neurčitosti  $\delta A$  a  $\delta B$  mohou nastat obecně všechny případy a v některých stavech i případ  $\delta A = \delta B = 0$ . Proto mluvíme o principiální současné měřitelnosti.

Při konkretizaci nerovnosti (2.46) je přirozené začít opět u základních mechanických veličin – souřadnic a hybností. Připomeneme-li si komutační relaci  $[\hat{x}_k, \hat{p}_k] = i\hbar\hat{1}$ , můžeme dosazením do (2.46) získat velmi závažnou relaci neurčitosti

$$\delta x_k \delta p_k \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.47)$$

kteří se říká *Heisenbergova relace neurčitosti*. Tato relace nás především nutí vzdát se pojmu trajektorie částice – ta totiž vyžaduje současnou znalost polohy i hybnosti částice. Každý, kdo se začíná seznamovat s kvantovou mechanikou, se musí s tímto problémem vyrovnat a vzdát se představy, že mikročástice se v prostoru přemisťují podobně jako makroskopická tělesa, jenom v jiném měřítku. Pro nikoho není jednoduché tuto chybnou představu nahradit představou jinou.

Z nerovnosti (2.47) je vidět, že tvrzení o nesouměřitelnosti platí jen pro odpovídající si složky polohového vektoru a hybnosti. Naproti tomu veličiny  $x_k$  a  $p_l$  jsou pro  $k \neq l$  současně měřitelné, neboť příslušné operátory komutují. Právě tak jsou současně měřitelné i všechny souřadnice  $x_k$  navzájem i všechny složky hybnosti  $p_l$  navzájem. Je tedy možné určit měřením v určitých stavech polohu částice (ale nikoliv zároveň její hybnost) a v určitých jiných stavech hybnost částice (ale ne polohu). Často ovšem tyto specifické situace představují idealizaci, ke které se fyzikální realita může pouze přiblížit.

Relace neurčitosti vylučující současnou měřitelnost budou platit i pro dvě veličiny, z nichž jedna závisí pouze na souřadnicích částice a druhá pouze na její hybnosti. V tom případě jsou totiž příslušné operátory nekomutativní. Důležitým konkrétním případem jsou kinetická energie  $T(\mathbf{p})$  částice a její potenciální energie  $V(\mathbf{r})$ . Navíc oba spolu nekomutující operátory  $\hat{T}$  a  $\hat{V}$  nekomutují ani s hamiltoniánem, který je jejich součtem. Znamená to, že ve stavech s ostrou hodnotou energie  $E$ , o které se budeme přednostně zajímat, mají její složky  $T$  a  $V$  neostré hodnoty.

Připomeneme-li si relace neurčitosti pro operátory složek momentu hybnosti  $\hat{L}_1$ ,  $\hat{L}_2$  a  $\hat{L}_3$  (žádné dva navzájem nekomutují), dospějeme k ještě překvapivější a komplikovanější situaci, kdy nejde současně měřením přesně určit jednotlivé složky téže vektorové veličiny. Nelze tedy ani příslušný vektor graficky znázornit. Podrobněji se k problematice momentu hybnosti vrátíme při výkladu chování částice v kulově symetrickém poli.

## 2.3 Vlastnosti a časový vývoj stavu kvantového systému

### 2.3.1 Nestacionární Schrödingerova rovnice

K dokončení popisu základního formálního schématu kvantové mechaniky ještě zbývá uvést, jak se v konkrétních případech určí možné kvantové stavy částice nebo souboru částic a jak se získá popis časového vývoje stavu částice neboli jak se popíše kvantový proces. V roce 1926 našel E. Schrödinger diferenciální rovnici, která umožňuje jak určení vlastností kvantového objektu, tak i jeho chování v daných – obecně časově proměnných – podmínkách. Tato rovnice má pro kvantový systém, jemuž přísluší

hamiltonián (Hamiltonův operátor)  $\hat{H}$  tvar

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (2.48)$$

a nazývá se *Schrödingerova rovnice*. Jejím základním účelem je nalézt podle schématu

$$\psi(\mathbf{r}, t = t_0) \longrightarrow \psi(\mathbf{r}, t > t_0) \quad (2.49)$$

jejím řešením vlnovou funkcií systému v libovolném čase  $t > t_0$ , je-li zadán počáteční stav pomocí vlnové funkce  $\psi(\mathbf{r}, t = t_0)$ . Rovnice (2.48) je diferenciální rovnice prvního řádu v časové proměnné, což souvisí s postulátem, že stav částice je úplně popsán vlnovou funkcí. K nalezení řešení rovnice (2.48) proto stačí zadat jako jedinou počáteční podmínku tvar vlnové funkce v počátečním časovém okamžiku.

### 2.3.2 Stacionární Schrödingerova rovnice

Je-li studovaný kvantový systém (částice, soustava částic) dostatečně izolován od svého okolí, je velmi dobře splněn předpoklad, že jeho hamiltonián  $\hat{H}$  nezávisí na čase, neboli že  $\partial \hat{H} / \partial t = 0$ . Ukazuje se, že v takovém případě je možné řešení rovnice (2.48) zjednodušit a navíc zavést užitečné pojmy k popisu vlastností systému. Uvedený předpoklad především umožňuje provést ve vlnové funkci následující separaci prostorových a časové proměnných

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})T(t). \quad (2.50)$$

Pro určení *souřadnicové části*  $\varphi(\mathbf{r})$  a *časové části*  $T(t)$  vlnové funkce  $\psi$  stačí dosadit předpoklad (2.50) do nestacionární Schrödingerovy rovnice (2.48)

$$i\hbar \varphi(\mathbf{r}) \frac{dT(t)}{dt} = T(t) \hat{H} \varphi(\mathbf{r})$$

a vydělit obě strany získaného vztahu součinem  $\varphi(\mathbf{r})T(t)$ . Tím se dospěje k rovnici

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})}, \quad (2.51)$$

jejíž zvláštnost spočívá v tom, že její levá strana je závislá pouze na čase a pravá strana je funkcí pouze prostorových proměnných. Splnit tuto rovnici nazávisle na sobě pro každé  $\mathbf{r}$  a pro každé  $t$  je možné jen tím, že se obě strany budou považovat za konstatní. Navíc mají obě strany fyzikální rozměr energie, takže bude přirozené označit příslušnou konstantu symbolem  $E$ . Tím se rovnice (2.51) rozpadne na dva vztahy vzájemně provázané hodnotou konstanty  $E$ . Prvním z těchto vztahů je velmi jednoduchá diferenciální rovnice

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t), \quad (2.52)$$

jejíž řešení má (až na multiplikatívni faktor) tvar

$$T(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (2.53)$$

s dosud neurčenou konstantou  $E$ . Tuto konstantu je možné určit teprve řešením rovnice, která je druhým důsledkem rovnice (2.51). Tato rovnice má tvar

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (2.54)$$

V této diferenciální rovnici vystupuje hamiltonián  $\hat{H}$  studovaného systému a její konkrétní řešení je tudíž možné až po jeho zadání. Tato rovnice se tedy vždy vztahuje ke konkrétnímu fyzikálnímu systému nacházejícímu se v konkrétních fyzikálních podmínkách a její řešení je klíčem k určení vlastností systému i k nalezení



řešení původní rovnice (2.48). Rovnice (2.54) proto patří k nejzákladnějším a velmi často používaným vztahům kvantové mechaniky a nazývá se *stacionární Schrödingerova rovnice*.

Připomeneme-li si odstavec s výkladem o operátorech fyzikálních veličin, snadno si povšimneme, že rovnice (2.54) je zároveň rovnicí pro výpočet vlastních funkcí  $\varphi_n$  a vlastních hodnot (čísel)  $E_n$  hamiltoniánu  $\hat{H}$ . Můžeme to vyjádřit zápisem rovnice (2.54) s dosazenými řešeními ve tvaru

$$\hat{H}\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\varphi_n(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

a interpretovat čísla  $E_n$  jako jediné možné hodnoty energie  $E$  systému, které lze získat experimentálním měřením. Energie  $E_n$  se často výstižně nazývají *hladinami energie* systému. Rovnice (2.54) a její řešení tedy vystihuje jeden ze základních rysů systémů mikročástic – kvantování energie. Takto jednoduché to je ovšem jen v případě, kdy množina vlastních hodnot  $E_n$  tvoří diskrétní posloupnost od sebe oddělených čísel; ke složitějším případům, kdy mohou vlastní hodnoty hamiltoniánu spojitě vyplňovat určitý interval, případně více intervalů energií, se vrátíme později. Mezi typické případy kvantování energie patří stavy elektronů vázaných v atomech nebo molekulách.

Svou interpretaci mají i funkce  $\varphi_n$ . Jsou vlnovými funkcemi specifických stavů systému, v nichž má jeho energie ostrou hodnotu číselně shodnou s hodnotou příslušného vlastního čísla  $E_n$ . Znamená to, že i při opakovaném měření energie se v takových stavech vždy naměří tatáž hodnota  $E_n$ .

Vrátíme-li se nyní na začátek odstavce, uvidíme, že celkovou vlnovou funkci  $\psi(\mathbf{r}, t)$  řešící rovnici (2.48) dostaneme složením její prostorové a časové části podle vzorce (2.50) ve tvaru

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) \exp(-i\frac{E_n}{\hbar}t). \quad (2.56)$$

### 2.3.3 Stacionární a nestacionární stavy

Vlnovou funkci (2.56) jsme v předchozím odstavci našli jako řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice (2.48). Je však evidentní, že je tato funkce zároveň řešením i stacionární Schrödingerovy rovnice (2.54). Mezi funkcemi  $\psi(\mathbf{r}, t)$  a  $\varphi(\mathbf{r})$  je pouze komplexní multiplikatívni faktor  $\exp(-iE_n t/\hbar)$ , kterým se dají obě strany rovnice (2.54) podle okolností rozšířit nebo zkrátit (závisí totiž pouze na čase, ale nikoliv na  $\mathbf{r}$ ). Jak již bylo dříve řečeno, vlnová funkce a její násobky znamenají automaticky tentýž kvantový stav. Navíc má zmíněný faktor  $\exp(-iE_n t/\hbar)$  absolutní hodnotu rovnající se 1 a to znamená, že obě funkce nejenže znamenají tentýž stav, ale je-li jedna z nich normovaná, je normovaná i druhá.

Stavy kvantového systému popsané vlnovou funkcí tvaru (2.56) se nazývají *stacionární stavy*. Na základě předchozího výkladu můžeme zformulovat tři rovnocenné definice pojmu stacionární stav. Za stacionární stav považujeme stav

- jehož vlnová funkce je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice,
- v němž má systém ostrou hodnotu energie,
- jehož vlnová funkce je závislá na čase pouze prostřednictvím multiplikatívniho faktoru  $\exp(-iE_n t/\hbar)$ .

Termín stacionární stav tedy není dán nezávislostí vlnové funkce na čase, ale časovou závislostí danou právě specifickým faktorem  $\exp(-iE_n t/\hbar)$ . Vlnová funkce sama nemá fyzikální význam, ale vypočítá-li se ve stacionárním stavu jakákoliv měřitelná veličina, časová závislost vlnové funkce se do ní nepromítne. Vezměme například libovolnou fyzikální veličinu  $F$  reprezentovanou operátorem  $\hat{F}$ , která sama o sobě nezávisí na čase, a určíme její střední

hodnotu ve stacionárním stavu (2.56):

$$\begin{aligned}\langle F \rangle_\psi &= (\psi, \hat{F}\psi) = \int \psi^* \hat{F}\psi dV = \\ &= \int \varphi^* \exp(+iE_n t/\hbar) \hat{F} \varphi \exp(-iE_n t/\hbar) dV = \int \varphi^* \hat{F} \varphi dV\end{aligned}\quad (2.57)$$

Je vidět, že výsledek je časově nezávislý. Termín stacionární stav je tedy dán především časovou nezávislostí měřitelných veličin.

Vraťme se nyní znovu k nestacionární Schrödingerově rovnici (2.48) a položme otázku, zda jsme funkcemi (2.56) vyčerpali její všechna řešení. Odpověď na ni je záporná. Jednak platí princip superpozice, podle kterého libovolná lineární kombinace funkcí (2.56) tvaru

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) \exp(-i\frac{E_n}{\hbar}t). \quad (2.58)$$

popisuje možný (realizovatelný) stav tétož kvantového objektu s hamiltoniánem  $\hat{H}$  – stavy (2.56) totiž jistě možnými stavy jsou. Navíc je nestacionární Schrödingerova rovnice (2.48) lineární diferenciální rovnicí a jsou-li jejími řešeními funkce (2.56), musí být jejími řešeními i jejich lineární kombinace. To znamená, že vzorec (2.58) vyjadřuje nejobecnější možný tvar řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice. Stavy, jimž přísluší vlnové funkce (2.58) se nazývají *nestacionární stavy*.

Závěrem je třeba znovu připomenout, že na začátku tohoto výkladu byl vysloven předpoklad, že hamiltonián systému je časově nezávislý. Klasifikace stavů na stacionární a nestacionární se tedy vztahuje jen na tento případ. Totéž se týká stacionární a nestacionární Schrödingerovy rovnice. Má-li naproti tomu studovaný systém časově závislý hamiltonián  $\hat{H}(t)$ , platí pouze nestacionární Schrödingerova rovnice a všechny stavy systému jsou stavy nestacionárními.

### 2.3.4 Rovnice kontinuity

V různých oborech fyziky se často setkáváme s pojmem prostorové hustoty spojité veličiny (hustota kapaliny nebo plynu, hustota látky, hustota energie záření), pro niž platí rovnice kontinuity. Ukážeme, že i v kvantové mechanice je možné z nestacionární Schrödingerovy rovnice získat rovnici kontinuity, a to pro hustotu pravděpodobnosti výskytu částice  $\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)$ . K tomu, abychom získali vztah obsahující  $\rho(\mathbf{r}, t)$  nejprve napíšeme nestacionární Schrödingerovu rovnici (2.48) vynásobenou zleva funkcí komplexně sdruženou s vlnovou funkcí  $\psi$ :

$$i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} = \psi^*\hat{H}\psi$$

a k této rovnici připojíme rovnici s ní komplexně sdruženou:

$$-i\hbar\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \psi(\hat{H}\psi)^*.$$

Po odečtené druhé rovnice od první dostaneme vztah, který již obsahuje hustotu  $\rho$ :

$$i\hbar(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}) = i\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = \psi^*\hat{H}\psi - \psi(\hat{H}\psi)^*.$$

Můžeme ho přepsat na tvar

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} - \frac{2}{\hbar}\Im(\psi^*\hat{H}\psi) = 0, \quad (2.59)$$

kde symbol  $\Im()$  značí imaginární část výrazu v závorce. Až do tohoto okamžiku byly provedené kroky obecné, ale další úpravy směřující k získání typického tvaru rovnice kontinuity závisí na tvaru hamiltoniánu  $\hat{H}$ . Omezme se zde zatím na případ pohybu částice v konzervativním silovém poli charakterizovaném potenciální energií  $V(\mathbf{r}, t)$ . Hamiltonián má v takovém případě tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t)\hat{1}. \quad (2.60)$$

Po jeho dosazení do předchozí rovnice upravíme její tvar na

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\hbar}{m} \Im(\psi^* \Delta \psi) - \frac{2}{\hbar} \psi^* \psi \Im(V) = 0. \quad (2.61)$$

Druhý člen na její levé straně upravíme následovně

$$\psi^* \Delta \psi = \sum_{k=1}^3 \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_k}) - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \frac{\partial \psi}{\partial x_k}$$

a ještě před jeho dosazením do rovnice(2.61) si povšimneme, že poslední člen na pravé straně je jasně reálný a po dosazení do (2.61) se díky jeho nulové imaginární části neuplatní. Zavedeme-li nyní kvůli vhodnému přepisu zbývajících členů jako novou veličinu vektorovou funkci

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\hbar}{m} \Im(\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t)), \quad (2.62)$$

můžeme ho pomocí ní převést na tvar

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_k}) = \frac{m}{\hbar} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial j_k}{\partial x_k} = \frac{m}{\hbar} \operatorname{div} \mathbf{j}$$

a celou rovnici (2.61) potom upravit na tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{2}{\hbar} \rho \Im(V), \quad (2.63)$$

který již je analogický tvarům rovnic kontinuity z jiných oblastí fyziky. V našem případě však ještě musíme vzít v úvahu skutečnost, že potenciální energie  $V(\mathbf{r}, t)$  je reálná veličina a že proto zmizí pravá strana rovnice (2.63), takže rovnice kontinuity má v kvantové mechanice tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (2.64)$$

V důsledku fyzikálního významu veličiny  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , která je hustotou pravděpodobnosti výskytu částice, musíme veličině  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  definované vzorcem (2.62) přisoudit význam *hustoty toku pravděpodobnosti*. Tato vektorová veličina v každém místě vystihuje směr pohybu částic. Je typicky nenulová při přímém pohybu (svazky částic), při změně přímého pohybu (rozptyl částic) nebo při rotaci kolem pevné osy (rotační pohyb elektronů v elektronovém obalu atomu). Stojí za povšimnutí, že z rovnice (2.62) vyplývá, že má-li vlnová funkce  $\psi$  pouze reálné hodnoty, je hustota toku pravděpodobnosti všude nulová. To dává odpověď na otázku, kdy nelze v kvantové mechanice vystačit s reálnými vlnovými funkcemi.

Rovnice (2.64) uvádí do vzájemné souvislosti veličiny  $\rho$  a  $\mathbf{j}$  vždy v tomtéž bodě. V analogii s případy rovnic kontinuity v jiných oborech fyziky ji konkrétněji nazýváme rovnicí kontinuity v diferenciálním tvaru. Jestliže provedeme integraci její levé strany, která je funkcí souřadnic, přes objem  $\Omega$  vymezený vnitřkem libovolné uzavřené plochy  $S_\Omega$  a provedeme-li transformaci objemového integrálu z divergence vektorové funkce na plošný integrál, dostaneme

$$\int_{\Omega} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} \right) dV = 0 \quad (2.65)$$

a provedeme-li podle Gaussovy věty transformaci objemového integrálu z divergence vektorové funkce na plošný integrál, dostaneme rovnici kontinuity v integrálním tvaru

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho dV + \int_{S_\Omega} j_n dS = 0, \quad (2.66)$$

kde  $j_n$  je normálová složka vektoru  $\mathbf{j}$  neboli průmět vektoru  $\mathbf{j}$  do vnější normály k ploše  $S_\Omega$ . Snadno nahlédneme, že časová derivace objemového integrálu na levé straně má význam přírůstek za jednotku času pravděpodobnosti nalezení částice uvnitř objemu  $\Omega$ . Plošnému integrálu pak je možné přisoudit význam

“množství pravděpodobnosti”, které projde za jednotku času celou plochou ohraničující objem  $\Omega$  směrem z něho ven.

Interpretace rovnice kontinuity se může zdát obtížně pochopitelná, mluví-li se v jejím rámci o průchodu množství pravděpodobnosti plochou  $S_\Omega$ . K jejímu lepšímu pochopení uvažujme takto: Stačí si uvědomit, že v případě jedné částice nesoucí elektrický náboj  $Q$  můžeme snadno dát do souvislosti hustotu  $\rho$  s prostorovou hustotou elektrického náboje  $\rho_q$ , konkrétně vztahem  $\rho_q(\mathbf{r}, t) = Q \rho(\mathbf{r}, t)$  (platí totiž, že  $\int \rho_q dV = Q$ , neboť jsme předpokládali normování  $\int \rho dV = 1$ ) a právě tak definovat hustotu elektrického toku  $\mathbf{j}_q(\mathbf{r}, t) = Q \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ . Pro veličiny  $\rho_q$  a  $\mathbf{j}_q$  samozřejmě platí opět rovnice (2.66), shodná v tomto případě s rovnicí kontinuity v elektrodynamice a je ji možno interpretovat jako zákon zachování elektrického náboje. Kdybychom uvažovali analogicky, ale nahradili náboj  $Q$  hmotností částice  $M$ , dospěli bychom stejným způsobem k zákonu zachování hmoty a při záměně náboje  $Q$  počtem částic  $N$  k zákonu zachování počtu částic (zde by  $\tilde{\rho} = N\rho$  mělo význam prostorové hustoty částic).

Jestliže objemový integrál ve vzorci (2.66) rozšíříme na celý prostor, bude se v plošném integrálu integrovat normálová složka  $j_n$  hustoty toku pravděpodobnosti v bodech nekonečně vzdálené plochy  $S_\Omega$ , kde bude nulová, neboť je tam nulová i vlnová funkce. Plošný integrál tedy vypadne a budou platit rovnosti

$$\frac{d}{dt} \int \rho dV = 0 \quad \Rightarrow \quad \int \rho dV = \int \psi^* \psi dV = \text{konst.} \quad (2.67)$$

Tento výsledek vyjadřuje fakt, že se v čase zachovává hodnota integrálu  $\int \psi^* \psi dV$  a to znamená, že při řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice stačí zformulovat počáteční podmínku v podobě normované vlnové funkce  $\psi(\mathbf{r}, t_0)$  a získané řešení  $\psi(\mathbf{r}, t)$  potom bude automaticky splňovat normovací podmínku v kterémkoliv časovém okamžiku  $t$ .

### 2.3.5 Operátor časové změny

Při fyzikálním výzkumu jsou předmětem studia vedle vlastností fyzikálních systémů v daném okamžiku i změny jejich stavů v čase neboli fyzikální děje (rozptyl částic, chemické reakce, magnetizace a demagnetizace látek). Přitom se průběh fyzikálního děje většinou vystihuje sledováním časové změny některých charakteristik systému, většinou vybraných fyzikálních veličin. Chceme-li i v kvantové mechanice při zkoumání chování mikročástic vyhodnotit časovou změnu jejich stavů, nelze tak činit pomocí výpočtu nebo měření hodnot fyzikálních veličin, neboť mají charakter operátorů. Je třeba místo toho sledovat chování středních hodnot vhodně vybraných fyzikálních veličin a zejména jejich závislost na čase. To se nejnázne učiní určením časové derivace (případně i vyšších časových derivací) těchto středních hodnot. K tomu, aby se nemusely vždy počítat explicitně, byl jako vhodný nástroj v kvantové mechanice vytvořen speciální operátor, jehož tvar nyní určíme.

Připomeneme-li si, že střední hodnota fyzikální veličiny  $F(t)$ , u níž obecně připustíme, že závisí explicitně na čase a jíž přísluší operátor  $\hat{F}(t)$  je ve stavu  $\psi$  dána vzorcem  $\langle F(t) \rangle_\psi = (\psi, \hat{F}(t)\psi)$ , můžeme pro derivaci této střední hodnoty psát

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle_\psi = \left( \frac{\partial \psi}{\partial t}, \hat{F} \psi \right) + \left( \psi, \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi \right) + \left( \psi, \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right). \quad (2.68)$$

Pokusme se nalézt takový operátor  $\hat{D}_F$ , aby byla splněna rovnost

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle_\psi \equiv \langle \hat{D}_F \rangle_\psi. \quad (2.69)$$

Protože pravá strana této identity má charakter střední hodnoty, je nezbytné pravou stranu (2.68) také upravit na tvar odpovídající středním hodnotám. Tuto vlastnost má evidentně jen druhý člen, zatímco první a třetí nikoliv. V těchto členech to napra-



víme tím, že s přihlédnutím k platnosti nestacionární Schrödingerovy rovnice (2.48) nejprve dosadíme za derivaci  $\partial\psi/\partial t$  výraz  $(i\hbar)^{-1}\hat{H}\psi$  a dostaneme

$$\frac{d}{dt}\langle F(t) \rangle_\psi = \left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi, \hat{F}\psi\right) + \left(\psi, \frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\right) + \left(\psi, \hat{F}\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi\right). \quad (2.70)$$

Nyní už má druhý i třetí člen na pravé straně podobu výrazu pro střední hodnotu a u prvního členu toho dosáhneme, použijeme-li k jeho úpravě faktu, že hamiltonián  $\hat{H}$  je hermitovský operátor. Přehodíme-li navíc pořadí prvních dvou členů a vytkneme-li faktor  $(i\hbar)^{-1}$  (pozor na změnu znaménka, vytýká-li se tento čistě imaginární výraz z levého prvku skalárního součinu!), dostaneme žádoucí vyjádření

$$\frac{d}{dt}\langle F(t) \rangle_\psi = \left(\psi, \frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\right) - \frac{1}{i\hbar}\left(\psi, \hat{H}\hat{F}\psi\right) + \frac{1}{i\hbar}\left(\psi, \hat{F}\hat{H}\psi\right). \quad (2.71)$$

Hledaný operátor  $\hat{D}_F$ , který se nazývá *operátor časové změny* nebo též *operátor časové derivace*, má tedy, jak plyne ze srovnání rovnic (2.69) a (2.71) tvar

$$\hat{D}_F \equiv \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, \hat{H}]. \quad (2.72)$$

Jako příklad zkusme určit tvar operátoru časové změny pro základní mechanické veličiny – souřadnice  $x_k$  a složky hybnosti  $p_k$ . Pro souřadnici  $x_k$  bude platit

$$\hat{D}_{x_k} = \frac{1}{i\hbar}\left[x_k, \sum_{j=1}^3 \frac{\hat{p}_j^2}{2m}\right] + \frac{1}{i\hbar}[x_k, \hat{V}(\mathbf{r})]. \quad (2.73)$$

Komutátor operátoru souřadnice  $\hat{x}_k$  a operátoru  $\hat{V}$ , který je pouze funkcí souřadnic, je automaticky nulový a tím vypadne

druhý člen na pravé straně předchozí rovnice. Úpravou prvního členu se dostane

$$\hat{D}_{x_k} = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 (\hat{p}_j [\hat{x}_k, \hat{p}_j] + [\hat{x}_k, \hat{p}_j] \hat{p}_j) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 2\hat{p}_j i\hbar \delta_{jk} = \frac{\hat{p}_k}{m}. \quad (2.74)$$

Podobně dostaneme v případě k-té složky hybnosti  $p_k$

$$\hat{D}_{p_k} = \frac{1}{i\hbar} \left[ [\hat{p}_k, \sum_{j=1}^3 \frac{\hat{p}_j^2}{2m}] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_k, \hat{V}(\mathbf{r})] \right]. \quad (2.75)$$

Zde je identicky nulový první komutátor, takže dále platí

$$\hat{D}_{p_k} = \frac{1}{i\hbar} \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \hat{V}(\mathbf{r}) \right] = -\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_k} \hat{1}. \quad (2.76)$$

Získané výsledky můžeme shrnout vektorovým zápisem

$$\hat{D}_{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \hat{D}_{\mathbf{p}} = -\text{grad}V(\mathbf{r})\hat{1}. \quad (2.77)$$

### 2.3.6 Integrály pohybu

V předchozí části jsme zavedli operátor časové změny jako nástroj pro sledování časové závislosti středních hodnot fyzikálních veličin. Tento nástroj nepochybně může posloužit i k nalezení odpovědi na otázku, kdy se střední hodnota určité fyzikální veličiny v čase nemění. Takovou veličinu budeme v kvantové mechanice nazývat *integrálem pohybu* nebo tvrdit, že pro tuto veličinu platí *zákon zachování*. Střední hodnota takové veličiny bude časově konstantní, bude-li operátor její časové změny nulovým operátorem.

Je přirozené začít s fyzikální veličinou nejdůležitější – energií. Protože definice operátoru časové změny obsahuje explicitně hamiltonián systému, má operátor časové změny energie velmi jednoduchou podobu

$$\hat{D}_E = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t}. \quad (2.78)$$

Je vidět, že  $\hat{D}_E$  je nulovým operátorem, je-li hamiltonián systému nezávislý na čase. Fyzikálně to odpovídá podmínkám, kdy je fyzikální soustava odpovídající hamiltoniánu  $\hat{H}$  izolována od svého okolí tak, že do něho nemůže předávat ani od něho přijímat energii.

Položíme-li si otázku, kdy je integrálem pohybu jakákoliv jiná veličina  $F$ , je při pohledu na definici (2.72) jasné, že pro to musí být současně splněny dvě podmínky pro tvar jejího operátoru  $\hat{F}$ :

- operátor  $\hat{F}$  nesmí explicitně záviset na čase, tj. musí být  $\partial \hat{F} / \partial t = 0$ ,
- operátor  $\hat{F}$  musí vzájemně komutovat s hamiltoniánem  $\hat{H}$ , tj. musí být  $[\hat{F}, \hat{H}] = 0$ .

Zkusme tato kritéria aplikovat konkrétně na hybnost  $\mathbf{p}$  částice. Příslušný operátor  $\hat{\mathbf{p}}$  explicitně nezávisí na čase, takže zbývá splnit druhou podmínku  $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = 0$ . To jsme shodou okolností už udělali dříve při odvození vzorce (2.77) pro tvar operátoru  $\hat{D}_{\mathbf{p}}$  časové změny hybnosti. Operátor  $\hat{D}_{\mathbf{p}}$  bude nulovým operátorem neboli hybnost  $\hat{\mathbf{p}}$  bude integrálem pohybu při splnění podmínky

$$\hat{D}_{\mathbf{p}} = -\text{grad}V(\mathbf{r})\hat{1} = 0.$$

Taková situace zřejmě nastane, nebudou-li na částici působit žádné síly.

V dalších kapitolách se setkáme při řešení problému chování částice v kulově symetrickém poli s faktem, že v tomto případě

komutují s hamiltoniánem částice operátor kvadrátu momentu hybnosti  $\hat{\mathbf{L}}^2$  i operátory jeho jednotlivých složek  $\hat{L}_1$  a  $\hat{L}_2$  a  $\hat{L}_3$ . Protože tyto operátory samy nezávisí explicitně na čase, je jasné, že pro částici v kulově symetrickém poli jsou všechny čtyři příslušné veličiny integrály pohybu.

### 2.3.7 Ehrenfestovy teoremy

V předchozí části jsme odvodili, a to pro částici pohybující se v konzervativním silovém poli  $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\text{grad}V(\mathbf{r})$ , operátory časové změny konkrétně pro dvě základní mechanické veličiny – souřadnici  $\mathbf{r}$  a hybnost  $\mathbf{p}$  – ve tvaru

$$\hat{D}\mathbf{r} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \hat{D}\mathbf{p} = -\text{grad}V(\mathbf{r})\hat{1}. \quad (2.79)$$

Oba výsledky ještě můžeme doplnit operátorovým vztahem, který z nich vznikne opětovným působením operátoru časové změny na první rovnici vynásobenou hmotností částice  $m$  a dosazením ze druhé:

$$m\hat{D}^2\mathbf{r} = \hat{D}\mathbf{p} = -\text{grad}V(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r})\hat{1}. \quad (2.80)$$

Jestliže nyní s odvoláním na definici operátoru časové změny přejdeme na obou stranách těchto rovnic od operátorů k jejich středním hodnotám, dostaneme vztahy

$$\frac{d\langle\mathbf{r}\rangle}{dt} = \frac{\langle\mathbf{p}\rangle}{m}, \quad \frac{d\langle\mathbf{p}\rangle}{dt} = -\langle\text{grad}V\rangle, \quad (2.81)$$

které se nazývají *Ehrenfestovy teoremy*. Jejich zajímavým důsledkem je rovnice, kterou dostaneme časovou derivací obou stran prvního vztahu a dosazením za časovou derivaci střední hodnoty hybnosti ze vztahu druhého:

$$\frac{d^2\langle\mathbf{r}\rangle}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{d\langle\mathbf{p}\rangle}{dt} = -\frac{1}{m} \langle\text{grad}V\rangle. \quad (2.82)$$

Přepíšeme-li ji na tvar

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = -\langle \text{grad} V \rangle = \langle \mathbf{F} \rangle, \quad (2.83)$$

získáme rovnici zdánlivě připomínající Newtonův druhý pohybový zákon. Rovnice (2.81) a (2.83) je možno použít k přímému výpočtu časových závislostí středních hodnot souřadnic a hybností, případně veličin z nich odvozených. Obě tyto rovnice vznikly středováním z operátorových rovnic (2.79) a (2.80), kterým se někdy říká kvantové pohybové rovnice.

Rovnice (2.81) a (2.83) mohou zároveň sloužit jako východisko pro diskusi vztahu kvantové a klasické mechaniky.

### 2.3.8 Viriálový teorém

Odvodíme nyní důležitý vztah, který platí pro kvantové střední hodnoty některých fyzikálních veličin. Uvažujme zatím libovolnou fyzikální veličinu  $F$  explicitně nezávislou na čase charakterizující některou vlastnost kvantového systému s hamiltoniánem  $\hat{H}$  rovněž nezávislým na čase. Vyjádříme-li střední hodnotu  $F$  ve stacionárním vázaném stavu (stavu s diskrétní hodnotou energie  $E_n$ ), který je popsán podle předchozího výkladu vlnovou funkcí

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right),$$

bude mít tvar

$$\langle F \rangle_{\psi_n} = \left( \varphi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right), \hat{F} \varphi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) \right) = \left( \varphi_n(\mathbf{r}), \hat{F} \varphi_n(\mathbf{r}) \right),$$

z něhož je jasně vidět, že je časově konstantní (exponenciální časové faktory se po vytknutí ze skalárního součinu vykrátí).

Časová derivace střední hodnoty  $\langle F \rangle$  je tedy nulová a pomocí operátoru časové změny veličiny  $F$  můžeme dospět ke vztahům

$$0 = \frac{d}{dt} \langle F \rangle_{\psi_n} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle_{\psi_n}$$

a odtud k rovnosti

$$\langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle_{\psi_n} = 0, \quad (2.84)$$

která se nazývá *hyperviriálový teorem*.

Místo libovolné veličiny  $F$  nyní uvažujme skalární součin  $\mathbf{r}\mathbf{p}$ . Pro tuto veličinu musí podle předchozího výsledku platit

$$\langle [\mathbf{r}\mathbf{p}, \hat{H}] \rangle = 0.$$

Tuto rovnost upravíme na vhodnější tvar použitím dříve odvozeného pravidla pro úpravu složitějších komutátorů  $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$  komutátorů  $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}] = i\hbar\hat{\mathbf{p}}/M$  a  $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{V}] = -i\hbar\text{grad}V$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \left\langle \sum_{k=1}^3 [\hat{x}_k \hat{p}_k, \hat{H}] \right\rangle = \left\langle \sum_{k=1}^3 \hat{x}_k [\hat{p}_k, \hat{T} + \hat{V}] \right\rangle + \left\langle \sum_{k=1}^3 [\hat{x}_k, \hat{T} + \hat{V}] \hat{p}_k \right\rangle = \\ &= \left\langle \sum_{k=1}^3 \hat{x}_k [\hat{p}_k, \hat{V}] \right\rangle + \left\langle \sum_{k=1}^3 [\hat{x}_k, \hat{T}] \hat{p}_k \right\rangle = -i\hbar \left\langle \sum_{k=1}^3 \hat{x}_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \right\rangle + \frac{i\hbar}{M} \left\langle \sum_{k=1}^3 \hat{p}_k^2 \right\rangle. \end{aligned}$$

Odtud dostaneme rovnost

$$\langle \mathbf{r}\text{grad}V \rangle = 2\langle T \rangle, \quad (2.85)$$

která se nazývá *kvantový viriálový teorem*. Je analogií viriálového teoremu platného v klasické mechanice, který se liší tím, že v něm vystupují místo kvantových středních hodnot kinetické energie a veličiny  $\mathbf{r}\text{grad}V$  jejich střední hodnoty časové. Ve tvaru (2.85) platí obecně pro libovolnou potenciální energii. Střední hodnotu výrazu na levé straně můžeme dále upravit jen když známe tvar funkce  $V(\mathbf{r})$ . V kulově symetrickém poli

může mít například tvar  $V(r) = cr^n$ . V takovém případě je  $\mathbf{r} \text{grad} V = \mathbf{r} cnr^{n-1} \mathbf{r} / r = nV$  a viriálový teorém tak nabývá jednoduššího tvaru

$$n\langle V \rangle = 2\langle T \rangle, \quad (2.86)$$

který přímo spojuje střední hodnoty kinetické a potenciální energie. Protože má ale ve stacionárním stavu částice ostrou hodnotu energie  $E$ , musí být  $E = \langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ , dostaneme elementárním výpočtem výsledky

$$\langle T \rangle = \frac{nE}{n+2}, \quad \langle V \rangle = \frac{2E}{n+2}. \quad (2.87)$$

V případě coulombického potenciálu je  $n = -1$ , což dává výsledky

$$-\langle V \rangle = 2\langle T \rangle, \quad \langle T \rangle = -E, \quad \langle V \rangle = 2E.$$

Podobně pro třírozměrný harmonický oscilátor, kdy je  $n = 2$  dostaneme vztahy

$$\langle V \rangle = \langle T \rangle, \quad \langle T \rangle = \frac{E}{2}, \quad \langle V \rangle = \frac{E}{2}.$$

Všechny uvedené rovnosti platí ve stacionárních stavech přesně. Jsou-li tyto stavy počítány přibližnými metodami, což je běžné, rovnosti se naruší a tato odchylka od jejich platnosti může posloužit k posouzení přesnosti probíhajících výpočtů.





# Kapitola 3

## Jednoduché systémy

### 3.1 Volná částice

Jako ilustraci řešení Schrödingerovy rovnice nejprve vyřešíme nejjednodušší možný problém — volně se pohybující částici. Protože se uvažovaná částice pohybuje volně, na její vlnovou funkci nejsou naloženy žádné okrajové podmínky a lze tedy očekávat, že její energie ani impuls nebudou kvantovány.

#### 3.1.1 Řešení Schrödingerovy rovnice

Pro jednoduchost budeme nejdříve diskutovat volnou částici v jedné dimenzi. Odpovídající časová Schrödingerova rovnice s potenciálem  $V = 0$  má tvar

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.1)$$

Jak jsme uvedli výše, po separaci proměnných je třeba vyřešit nečasovou Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (3.2)$$

Tuto rovnici přepíšeme do tvaru

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = 0 \quad (3.3)$$

a vzhledem k tomu, že pro energii vlnné částice platí  $E \geq 0$ , označíme

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \quad (3.4)$$

kde  $k$  je reálné číslo, obvykle nazývané vlnovým vektorem. Abychom našli řešení obyčejné diferenciální rovnice s konstantními koeficienty (3.3), musíme nalézt řešení odpovídajícího charakteristického polynomu

$$\lambda^2 + k^2 = 0 \quad (3.5)$$

který dává

$$\lambda_{1,2} = \pm ik. \quad (3.6)$$

Odtud vidíme, že partikulární řešení rovnice (3.3) lze psát ve tvaru

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} \quad (3.7)$$

nebo též

$$\psi(x) = e^{\pm \frac{1}{\hbar} px}, \quad (3.8)$$

kde jsme zavedli impuls částice  $p$

$$p = \hbar k \quad (3.9)$$

a u vlnové funkce vynecháváme normalizační faktor. Časová závislost této vlnové funkce je dána vztahem  $\exp(1/(i\hbar)Et)$ , takže časově závislou vlnovou funkci lze psát ve tvaru

$$\psi(x, t) = e^{\frac{1}{i\hbar}(Et - px)}, \quad (3.10)$$

kde impuls  $p$  může nabývat jak kladných tak záporných hodnot a celková energie částice je rovna její kinetické energii

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.11)$$

Shrneme-li, vlnová funkce (3.10) je vlastní funkcí hamiltoniánu

$$\hat{H}\psi = \hat{T}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{p^2}{2m}\psi \quad (3.12)$$

s vlastní hodnotou  $p^2/(2m)$  a operátoru impulsu

$$\hat{p}\psi = -i\hbar \frac{d}{dx}\psi = p\psi \quad (3.13)$$

s vlastní hodnotou  $p$ . Protože tyto dva operátory spolu komutují,

$$[\hat{T}, \hat{p}] = 0 \quad (3.14)$$

a mají tudíž společný systém vlastních funkcí, lze jednorozměrný pohyb volné částice charakterizovat s pomocí její kinetické energie  $p^2/(2m)$  a impulsu  $p$ . Všimněme si, že de Broglieův vztah (3.9) mezi vlnovým vektorem a impulzem částice jsme zde nemuseli předpokládat, ale vyšel nám řešením Schrödingerovy rovnice.

### 3.1.2 Normování na konečný objem

Ve výše uvedeném výpočtu jsme záměrně nezmínili otázku normování vlnové funkce, neboť je zřejmé, že prostorovou část vlnové funkce (3.10) nelze při integraci přes celý prostor normovat vztahem

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (3.15)$$

Vzhledem k tomu, že volná částice je idealizací, není tato skutečnost z fyzikálního hlediska příliš na závadu a lze ji z matematického hlediska napravit dvěma způsoby, které dále popíšeme.

Při *normování na konečný objem* postupujeme tak, že nejprve zavedeme umělé kvantování s pomocí tzv. *cyklických hraničních podmínek*

$$\psi(x) = \psi(x + N), \quad (3.16)$$

kde  $\psi$  je vlnová funkce (3.10) a  $N$  je velké přirozené číslo. Je zřejmé, že tato podmínka vede na kvantování impulzu

$$p_n = \frac{2\pi\hbar n}{N}, \quad (3.17)$$

kde z důvodu periodicity exponenciely stačí uvažovat  $n = 1, \dots, N$ . Vzhledem k periodicitě vlnové funkce (3.16) pak lze zavést její normování při integraci přes libovolný interval délky  $N$ , takže dostáváme vlnové funkce s kvantovanými impulzy

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{1}{i\hbar}(-p_n x)}. \quad (3.18)$$

Veškeré výpočty se pak provádějí s těmito vlnovými funkcemi. Na konci výpočtů pak stačí provést limitu  $N \rightarrow \infty$  a  $N$  z konečných výsledků vymizí.

### 3.1.3 Normování na Diracovu $\delta$ -funkci

Při matematicky poněkud přesnějším postupu normujeme vlnovou funkci na Diracovu  $\delta$ -funkci. Při tom využíváme vyjádření  $\delta$ -funkce ve tvaru

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dx. \quad (3.19)$$

Normujeme-li prostorovou část vlnové funkce (3.10) vztahem

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{1}{i\hbar}(-px)} \quad (3.20)$$

pak dostaneme skalární součin

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p(x)^* \psi_{p'}(x) dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{1}{i\hbar}(p-p')x} dx = \delta(p-p') \quad (3.21)$$

ve shodě se vztahem (3.19).

Toto normování má významné přednosti z hlediska tzv. relací úplnosti a Diracovy symboliky (viz dále).

### 3.1.4 Obecné řešení

Je zřejmé, že obecné řešení časové Schrödingerovy rovnice pro jednorozměrný pohyb volné částice lze psát ve tvaru superpozice řešení (3.10)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p) e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m}t - px)} dp, \quad (3.22)$$

kde  $c(p)$  je komplexní koeficient (funkce) rozvoje do rovinných vln. Z tohoto výrazu je vidět, že funkce  $c(p)$  je Fourierovým obrazem funkce  $\psi(x, 0)$ , který lze určit s pomocí zpětné transformace

$$c(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, 0) e^{\frac{i}{\hbar}px} dx. \quad (3.23)$$

V třírozměrném případě lze řešení zřejmě psát ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int c(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m}t - \mathbf{p}\mathbf{r})} d^3\mathbf{p}, \quad (3.24)$$

kde integrace probíhá přes celý třírozměrný prostor. Funkce  $c(\mathbf{p})$  je Fourierovým obrazem funkce  $\psi(\mathbf{r}, 0)$ , který lze určit ze vztahu

$$c(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}, 0) e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

### 3.1.5 Vlnové klubko

Nyni budeme diskutovat speciální případ řešení jednorozměrné nečasové Schrödingerovy rovnice pro volnou částici, které lze psát ve tvaru tzv. *gaussovského vlnového balíku nebo klubka*

$$\psi(x) = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/4}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\Delta^2}}, \quad (3.26)$$

kde  $\Delta$  je kladné reálné číslo. Snadno lze ověřit, že tato vlnová funkce splňuje normalizační podmínku

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \frac{1}{(\pi\Delta^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-a)^2}{\Delta^2}} = 1. \quad (3.27)$$

Odtud je také vidět, že  $x - a = \Delta$  udává vzdálenost od středu vlnového balíku, pro niž hustota pravděpodobnosti klesne na hodnotu  $1/e$  ve srovnání s její maximální hodnotou.

Výhodou vlnové funkce (3.26) je to, že s ní lze analyticky vypočítat střední hodnotu

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* x \psi(x) dx = a, \quad (3.28)$$

která je totožná s polohou středu balíku. Podobně lze snadno vypočítat i

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* x^2 \psi(x) dx = \frac{\Delta^2}{2} + a^2. \quad (3.29)$$

Odtud pak dostáváme

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* (x - \langle x \rangle)^2 \psi(x) dx \quad (3.30)$$

neboli

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* (x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) \psi(x) dx. \quad (3.31)$$

Uvážíme-li nyní, že  $\langle x \rangle$  je číslo a pro  $\langle x \rangle$  a  $\langle x^2 \rangle$  máme dva předcházející vztahy, dostaneme

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{\Delta^2}{2}. \quad (3.32)$$

Podobný výpočet můžeme provést i pro operátor impulzu. Nejdříve dostaneme

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx = 0 \quad (3.33)$$

### 3.2. ČÁSTICE V NEKONEČNĚ HLUBOKÉ POTENCIÁLOVÉ JÁMĚ 71

(integrál je roven nule, neboť integrovaná funkce je lichá). Dále vypočítáme

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \left( -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) dx = \frac{\hbar^2}{2\Delta^2}. \quad (3.34)$$

Výsledkem je

$$\langle (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2\Delta^2}. \quad (3.35)$$

Pro vlnový balík (3.26) je tedy nenulová střední kvadratická odchylka  $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$  i  $\langle (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 \rangle$ . Při měřeních na kvantově-mechanickém souboru daném touto vlnovou funkcí tedy nedostáváme *ostré hodnoty* souřadnice a impulzu, nýbrž hodnoty, jejichž pravděpodobnostní rozdělení je více nebo méně úzké v závislosti na volbě  $\Delta$ . Je zřejmé, že čím je částice přesněji lokalizována v tzv. souřadnicovém prostoru ( $x$ -prostor), tím nepřesněji je určen její impuls v impulzovém prostoru ( $p$ -prostor) a naopak.

Součin kvadratických odchylek

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \quad (3.36)$$

je konstantní. Hodnota konstanty  $\hbar^2/4$  souhlasí s minimem na pravé straně relací neurčitosti (viz dále). V případech blížících se klasické fyzice lze výraz na pravé straně poslední rovnice zanedbat.

## 3.2 Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě

### 3.2.1 Jednorozměrná potenciálová jáma

Problém pohybu částice v potenciálové jámě budeme nejdříve řešit v jednorozměrném případě.

Předpokládáme, že v intervalu  $(0, a)$  je potenciál  $V(x)$  roven nule  $V = 0$ . Mimo tento interval nabývá potenciál nekonečné hodnoty  $V \rightarrow \infty$ . Pohyb částice je tedy omezen na interval  $(0, a)$  a mimo tento interval se částice nemůže vyskytovat. Pro řešení nečasové Schrödingerovy rovnice tedy platí

$$\psi(x) = 0 \quad (3.37)$$

pro  $x < 0$  a  $x > a$ . Zbývá tedy vyřešit Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (3.38)$$

v intervalu  $(0, a)$ .

Charakteristický polynom odpovídající této diferenciální rovnici s konstantními koeficienty má tvar

$$\lambda^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0. \quad (3.39)$$

Vzhledem k tomu, že energie částice v jámě musí být větší nebo rovna nule, můžeme označit

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \quad (3.40)$$

kde  $k \geq 0$  je reálné číslo. Pak dostaneme

$$\lambda = \pm ik. \quad (3.41)$$

Obecné řešení rovnice (3.38) lze tedy psát ve tvaru

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (3.42)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou libovolné komplexní konstanty.

Podle postulátu o vlnové funkci požadujeme, aby vlnová funkce byla spojitá. Vzhledem k tomu, že  $\psi(x) = 0$  pro  $x < 0$  a  $x > a$ , musí být zřejmě splněny okrajové podmínky

$$\psi(0) = 0 \quad (3.43)$$



a

$$\psi(a) = 0. \quad (3.44)$$

První podmínku splníme tak, že místo obecné vlnové funkce (3.42) vezmeme vlnovou funkci

$$\psi(x) = C \sin(kx). \quad (3.45)$$

Druhou podmínku

$$\sin(ka) = 0 \quad (3.46)$$

splníme tak, že požadujeme

$$ka = \pi n, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.47)$$

kde  $n$  je přirozené číslo, tzv. *kvantové číslo*. Vlnový vektor  $k$  i odpovídající energie jsou tedy kvantovány

$$k_n = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.48)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.49)$$

Vidíme, že kvantování je, jak je tomu v kvantové mechanice obvyklé, důsledkem aplikace okrajových podmínek, které musí vlnová funkce splňovat.

Vlnová funkce příslušející této energii má tvar

$$\psi_n(x) = C \sin \frac{\pi x n}{a}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.50)$$

kde  $C$  je normalizační konstanta. Normalizační konstantu určíme z požadavku

$$\int_0^a |C|^2 \sin^2 \frac{\pi x n}{a} = 1, \quad (3.51)$$

který po jednoduché integraci vede na

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{i\alpha}, \quad (3.52)$$

kde  $\alpha$  je libovolné reálné číslo. Vlnová funkce  $\psi(x)$  je tedy určena až na tzv. *fázový faktor*  $\exp(i\alpha)$ , který zpravidla volíme roven jedné.

Řešení s kvantovým číslem  $n = 0$  vede na řešení  $\psi(x) = 0$ , které nemá fyzikální význam, neboť odpovídající hustota pravděpodobnosti je v celém intervalu  $(0, a)$  rovna nule. Podobně neuvažujeme kvantová čísla  $n = -1, -2, \dots$ , neboť odpovídající vlnové funkce se liší od výše nalezených  $\psi_n(x)$  pouze faktorem  $(-1)^n$  a popisují zřejmě stejný fyzikální stav.

Energie  $E_n$  a vlnové funkce  $\psi_n(x)$  jsou znázorněny na obr. 3.1.

Vidíme, že energie stacionárních stavů mají následující vlastnosti:

- Energie  $E_n$  jsou větší než nula. Stav s energií  $E_n = 0$  není pro konečnou šířku jámy  $a$  možný.
- Energetické spektrum  $E_n$ ,  $n = 1, 2, \dots$  je *diskrétní* a *nede-gerované*.<sup>1</sup>
- Pro velká  $n$  rostou energie  $E_n$  úměrně s  $n^2$

$$E_n \sim n^2, \quad (3.53)$$

zatímco jejich rozdíly rostou lineárně s  $n$

$$E_{n+1} - E_n \sim n. \quad (3.54)$$

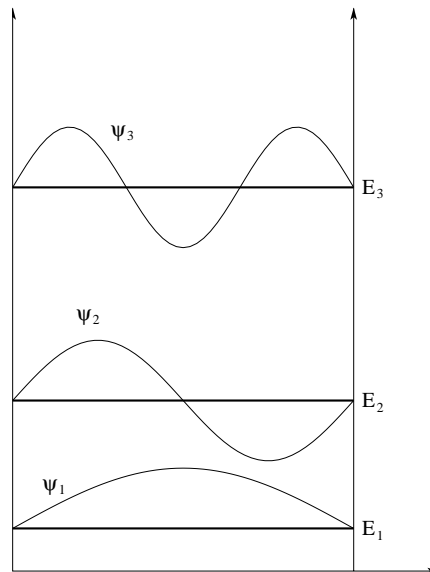
Podíl

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} \sim \frac{1}{n} \quad (3.55)$$

je tedy úměrný  $1/n$ . S rostoucím  $n$  tedy přecházíme postupně ke klasickému případu, kdy nejsou energie kvantovány (jsou spojité).

---

<sup>1</sup>Vlastní číslo se nazývá nede-gerované, pokud mu přísluší pouze jedna vlastní funkce.



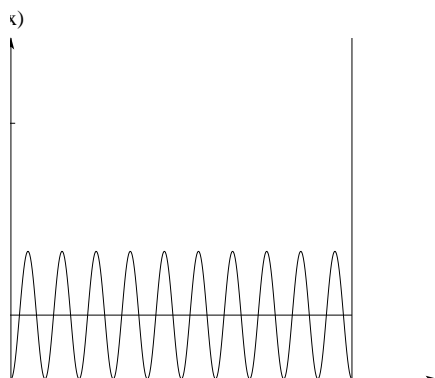
Obrázek 3.1: Nekonečně hluboká potenciálová jáma. Vlnové funkce  $\psi_n$  a energie  $E_n$  pro základní ( $n = 1$ ) a první dva excitované stavy ( $n = 2, 3$ ).

Vlnové funkce  $\psi_n(x)$  mají podobný tvar jako řešení pro kmity struny v klasické fyzice. To je dáno podobností příslušných diferenciálních rovnic. Jejich vlastnosti lze shrnout takto:

- Vlnové funkce  $\psi_n(x)$  jsou ortonormální

$$\int_0^a \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = \delta_{mn} \quad (3.56)$$

a tvoří úplný systém (každé řešení Schrödingerovy rovnice (3.38) s uvažovanými okrajovými podmínkami lze vyjádřit jako rozvoj do těchto funkcí).



Obrázek 3.2: Nekonečně hluboká potenciálová jáma. Hustota pravděpodobnosti  $|\psi_n(x)|^2$  pro  $n = 10$ .

- Počet uzlů (nulových bodů) funkcí v intervalu  $(0, a)$  je roven  $n - 1$ .
- Funkce  $\psi_n(x)$  jsou sudé resp. liché vzhledem ke středu intervalu  $a/2$ , což lze vyjádřit s pomocí jejich *parity*  $(-1)^{n-1}$ . Vlnová funkce základního stavu  $E_1$  je sudá, s rostoucím  $n$  se parita funkcí pravidelně střídá.

Hustoty pravděpodobnosti  $|\psi_n(x)|^2$  jsou ukázány v obr. 3.2. Pomineme-li oscilace v závislosti na  $x$ , s rostoucím kvantovým číslem  $n$  se střední hustota pravděpodobnosti nalézt částici v ur-

čítém místě blíží hodnotě  $1/a$ . To odpovídá klasickému pohledu, kdy jsou všechna místa výskytu částice v jámě stejně pravděpodobná.

Obecné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice lze psát ve tvaru lineární kombinace funkcí  $\psi_n(x)$

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x). \quad (3.57)$$

Uvážíme-li ortonormalitu funkcí  $\psi_n(x)$ , požadavek normování funkce  $\psi(x)$  vede na podmínku

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \sum_{m,n=1}^{\infty} c_m^* c_n \int_0^a \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (3.58)$$

Podle postulátů kvantové mechaniky je pravděpodobnost naměřit energii  $E_n$  ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi(x)$  rovna

$$p_n = |c_n|^2. \quad (3.59)$$

Střední hodnota energie v tomto stavu se pak rovná

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n. \quad (3.60)$$

Jak už jsme uvedli výše, ve stacionárních stavech se hodnoty fyzikálních veličin nevyvíjí v čase. Tato řešení tedy neodpovídají řešením známým z klasické úlohy, kdy se hmotný bod pohybuje v potenciálové jámě tak, že se uvnitř jámy pohybuje volně, odráží se pružně na stěnách a mění přitom svůj impuls z hodnoty  $p$  na  $-p$ . Abychom dostali podobná řešení, musíme zřejmě přejít od stacionárních řešení k obecným nestacionárním řešením časové Schrödingerovy rovnice.

### 3.2.2 Nestacionární řešení

Obecné řešení nestacionární Schrödingerovy rovnice pro částici v jednorozměrné potenciálové jámě lze psát ve tvaru analogického rovnici (3.57)

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{\frac{1}{i\hbar} E_n t}. \quad (3.61)$$

Koeficienty  $c_n$  jsou určeny počáteční podmínkou v čase  $t = 0$

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x). \quad (3.62)$$

Jako konkrétní příklad odpovídající uvažovanému problému vezmeme koeficienty  $c_n$  ve tvaru

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x' n}{a} = \psi_n^*(x'), \quad (3.63)$$

kde  $x'$  je bod v intervalu  $(0, a)$ . Potom dostáváme

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x) \psi_n^*(x'), \quad (3.64)$$

což je podle relací úplnosti (viz ???) rovno

$$\psi(x, 0) = \delta(x - x'). \quad (3.65)$$

V uvažovaném případě je tedy částice v čase  $t = 0$  lokalizována v bodě  $x'$ . Uvažovaný vlnový balík popsáný vlnovou funkcí  $\psi(x, t)$  se vyvíjí v čase, maximum hustoty pravděpodobnosti se pohybuje a původní  $\delta$ -funkce se v čase rozšiřuje (balík se rozplývá), viz Obr. Takový nestacionární stav tedy odpovídá pohybu hmotného bodu v klasické mechanice. Pro makroskopické částice (hmotné body) je rozplývání tak pomalé, že je lze zanedbat.

### 3.2.3 Třírozměrná potenciálová jáma

Třírozměrná potenciálová jáma je charakterizována potenciálem  $V(x, y, z) = 0$  pro  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$  a  $0 \leq z \leq c$ , kde  $a$ ,  $b$  a  $c$  jsou rozměry jámy. Mimo tuto jámu nabývá potenciál nekonečné hodnoty  $V \rightarrow \infty$ . Vlnová funkce je zřejmě rovna nule mimo uvedenou oblast a musí být rovna nule na hranicích této oblasti.

Je zřejmé, že nečasovou Schrödingerovu rovnici pro tento problém

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (3.66)$$

lze řešit separací proměnných

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z). \quad (3.67)$$

V souvislosti s tím předpokládáme, že celková energie  $E$  se dá psát jako součet

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (3.68)$$

Po dosazení těchto dvou předpokladů do Schrödingerovy rovnice (3.66) dostaneme tři jednorozměrné Schrödingerovy rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) = E_x \psi_x(x), \quad (3.69)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = E_y \psi_y(y) \quad (3.70)$$

a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi_z(z) = E_z \psi_z(z), \quad (3.71)$$

které představují tři jednorozměrné potenciálové jámy ve směrech  $x$ ,  $y$  a  $z$  o šířce  $a$ ,  $b$  a  $c$ . Použijeme-li tedy výsledky získané

pro jednorozměrnou potenciálovou jámu, dostaneme normalizovanou vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi_{lmn}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi x l}{a} \sin \frac{\pi y m}{b} \sin \frac{\pi z n}{c}, \quad l, m, n = 1, 2, \dots \quad (3.72)$$

odpovídající energii

$$E_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right), \quad l, m, n = 1, 2, \dots \quad (3.73)$$

Vidíme, že např. pro  $a = b = c$  odpovídá některým energiím vyšším než  $E_{111}$  několik různých lineárně nezávislých funkcí. V takovém případě jde o tzv. *degenerovanou energii*. Energie základního stavu  $E_{111}$  je *nedegenerovaná*.

Obecně se dá ukázat, že všechny energie pro jednorozměrnou Schrödingerovu rovnici jsou nedegenerované. S degenerací hladin se často setkáváme u víceroměrných úloh. S pomocí teorie grup se dá se ukázat, že degenerace hladin souvisí se symetrií hamiltoniánu. Čím větší symetrie problému, tím větší degenerace se dají očekávat.

### 3.3 Potenciálová jáma konečné hloubky

Na rozdíl od nekonečně hluboké potenciálové jámy nyní předpokládáme, že potenciálová jáma má konečnou hloubku (viz Obr. ). Předpokládáme, že v oblasti  $-a/2 \leq x \leq a/2$  je potenciál  $V$  nulový a mimo tuto oblast je roven  $V_0$ , kde  $V_0$  je větší než nula. Takový potenciál může přibližně popisovat například krátkodosahový potenciál, který váže nukleony v jádru atomu (silná interakce).

Budeme řešit nečasovou Schrödingerovu rovnici

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (3.74)$$



Vzhledem k tomu, že uvažovaná jáma má konečnou hloubku a potenciál je konstantní pro  $|x| > a/2$ , má tato Schrödingerova rovnice jednak diskrétní energetické spektrum s konečným nenulovým počtem hladin odpovídajících  $E < V_0$ , jednak spojité spektrum s energiemi  $E \geq V_0$ . Ve shodě s postuláty kvantové mechaniky budeme hledat vlnové funkce  $\psi(x)$ , které jsou konečné, jednoznačné, spojité a mají spojité derivace při konečných změnách potenciálu (body  $x = \pm a/2$ ).

Nejdříve budeme diskutovat diskrétní energetické spektrum.

### 3.3.1 Diskrétní spektrum

V případě diskrétního spektra hledáme řešení, které je kvadraticky integrabilní, tzn. že vlnové funkce musí jít k nule pro  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Při řešení Schrödingerovy rovnice je výhodné využít symetrie potenciálu vůči  $x = 0$ . Je zřejmé, že hamiltonián  $H$  v naší Schrödingerově rovnici (3.74) komutuje s *operátorem inverze*  $I$ , který převádí souřadnici  $x$  na  $-x$

$$[I, H] = 0. \quad (3.75)$$

Existuje tudíž společný systém vlastních funkcí obou operátorů. Protože zřejmě platí  $I^2 = 1$ , pro vlastní čísla operátoru inverze dostáváme

$$\lambda^2 = 1. \quad (3.76)$$

Vlastní čísla operátoru inverze jsou tedy rovna

$$\lambda = \pm 1 \quad (3.77)$$

a odpovídající vlnové funkce jsou buď sudé (pro  $\lambda = 1$ ) nebo liché (pro  $\lambda = -1$ ). Budeme proto předpokládat, že i vlastní funkce hamiltoniánu  $H$  jsou buď sudé nebo liché. Tento předpoklad významně zjednoduší formulaci tzv. sešivacích podmínek na vlnovou funkci v bodech  $x = \pm a/2$ .

Vzhledem k symetrii úlohy se stačí zajímat o řešení Schrödingerovy rovnice na intervalu  $x \geq 0$ . Ze Schrödingerovy rovnice (3.74) dvě diferenciální rovnice. První rovnice

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2\right)\psi_I = 0, \quad (3.78)$$

kde vlnový vektor  $k$  je dán vztahem

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (3.79)$$

platí pro  $0 \leq x \leq a/2$ . Druhá rovnice

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2\right)\psi_{II} = 0, \quad (3.80)$$

kde  $\alpha$  je dáno vztahem

$$\alpha^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}, \quad (3.81)$$

platí pro  $x \geq a/2$ . Vzhledem k tomu, že se zajímáme o diskrétní spektrum s energiemi  $0 \leq E \leq V_0$ , předpokládáme, že  $k$  a  $\alpha$  jsou reálná nezáporná čísla.

Nejdříve budeme diskutovat sudá řešení. V tomto případě můžeme vzít řešení pro  $x \geq 0$  ve tvaru

$$\psi_I = B \cos kx \quad (3.82)$$

a

$$\psi_{II} = Ae^{-\alpha x}, \quad (3.83)$$

kde  $B$  a  $A$  jsou konstanty. Z požadavku spojitosti vlnové funkce a její derivace v bodě  $x = a/2$  dostáváme dvě rovnice pro tyto dvě konstanty

$$B \cos \frac{ka}{2} = Ae^{-\frac{\alpha a}{2}} \quad (3.84)$$

a

$$-B \sin \frac{ka}{2} = -A \frac{\alpha}{k} e^{-\frac{\alpha a}{2}}. \quad (3.85)$$

Z požadavku existence netriviálního řešení této soustavy rovnic pro  $A$  a  $B$  dostáváme, že determinant soustavy musí být roven nule

$$k \tan \frac{ka}{2} = \alpha = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2}. \quad (3.86)$$

Přepsáním této podmínky dostaneme

$$\tan \frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1}, \quad (3.87)$$

tzn. že musí platit

$$\frac{ka}{2} = \arctan \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1} + n\pi, \quad (3.88)$$

kde  $n$  je celé číslo. Další úpravou dostáváme

$$ka = 2 \arctan \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1} + 2n\pi. \quad (3.89)$$

Využijeme-li vztahů

$$\arccos x = \arctan \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} = \arctan \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \quad (3.90)$$

a

$$\arcsin x + \arccos x = \frac{\pi}{2}, \quad (3.91)$$

dostaneme

$$2 \arctan \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1} + 2n\pi = 2 \arccos \frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}} + 2n\pi = \quad (3.92)$$

$$= -2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}} + (2n - 1)\pi.$$

Výsledný vztah určující možné hodnoty vlnového vektoru  $0 \leq k \leq \sqrt{2mV_0}/\hbar$  a tedy i energie  $E = \hbar^2 k^2/(2m)$  má pro sudé vázané stavy tvar

$$ka = (2n - 1)\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}}. \quad (3.93)$$

Na Obr. vidíme levou stranu  $L = ka$  a pravou stranu  $P$  této rovnice jako funkci  $k$ . Pravá strana je nakreslena pro různá  $n = 1, 2, \dots$ . Průsečík mezi přímkou  $L = ka$  a pravou stranou udává možné hodnoty  $k$ -vektoru. Vidíme, že vždy, i pro velmi úzkou a mělkou potenciálovou jámu, existuje průsečík levé strany s pravou stranou pro  $n = 1$ . Vždy tedy existuje alespoň jeden sudý vázaný stav. S rostoucí hodnotou  $a$  se přímka  $L = ka$  napřimuje. Podobně, s rostoucí hodnotou  $V_0$  se posunují křivky udávající pravou stranu  $P$  doprava. V závislosti na těchto dvou parametrech se pak objevují další průsečíky levé a pravé strany a počet vázaných stavů v diskrétním spektru energií roste. Celkový počet sudých vázaných stavů je konečný a větší nebo roven jedné.

Celkem snadno lze provést přechod k nekonečně hluboké potenciálové jámě, kdy platí  $V_0 \gg E$ . V takovém případě je  $\arcsin \hbar k/\sqrt{2mV_0} \approx 0$ , to znamená, že vlnový vektor je roven

$$k \approx (2n - 1) \frac{\pi}{a}. \quad (3.94)$$

Odpovídající energie a normovaná sudá vlnová funkce pak mají pro  $n = 1, 2, \dots$  tvar

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n - 1)^2 \quad (3.95)$$

a

$$\psi_I = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{(2n - 1)\pi x}{a}. \quad (3.96)$$

Pro velice mělkou jámu ( $V_0$  velmi malé) nebo velice úzkou jámu ( $a$  velmi malé) dostáváme pro sudý základní stav  $n = 1$

$$k \approx \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}, \quad (3.97)$$

$$E_1 \approx V_0 \quad (3.98)$$

a

$$\alpha \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{V_0 - E_1}. \quad (3.99)$$

Hodnota  $\alpha$  se tedy blíží nule a příslušná vlnová funkce klesá velmi pomalu s rostoucí vzdáleností od potenciálové jámy.

Lichá řešení lze diskutovat analogicky. Řešení pro  $x \geq 0$  můžeme vzít ve tvaru

$$\psi_I = B \sin kx \quad (3.100)$$

a

$$\psi_{II} = Ae^{-\alpha x}, \quad (3.101)$$

kde  $B$  a  $A$  jsou konstanty. Z požadavku spojitosti vlnové funkce a její derivace v bodě  $x = a/2$  dostáváme dvě rovnice pro tyto konstanty  $A$  a  $B$

$$B \sin \frac{ka}{2} = Ae^{-\frac{\alpha a}{2}} \quad (3.102)$$

a

$$B \cos \frac{ka}{2} = -A \frac{\alpha}{k} e^{-\frac{\alpha a}{2}}. \quad (3.103)$$

Z požadavku nulového determinantu této soustavy pro  $A$  a  $B$  dostaneme podmínku

$$k \cot \frac{ka}{2} = -\alpha = -\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2}. \quad (3.104)$$

Tento vztah můžeme upravit podobným způsobem jako výše a dostaneme výsledek analogický rovnici (3.93)

$$ka = 2n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}} \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.105)$$

Křivky zobrazující pravou stranu pro liché stavy tedy mají stejný tvar jako pro sudé stavy a jsou pouze posunuty směrem nahoru o  $\pi$  (viz Obr.) Diskuse je tedy pro tento případ analogická.

Pro nekonečně hlubokou potenciálovou jámu kdy platí  $V_0 \gg E$  dostaneme

$$k \approx 2n \frac{\pi}{a}. \quad (3.106)$$

Odpovídající energie a normovaná lichá vlnová funkce pak mají pro  $n = 1, 2, \dots$  tvar

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n)^2 \quad (3.107)$$

a

$$\psi_I = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2n\pi x}{a}. \quad (3.108)$$

Nyní provedeme stručnou diskusi pro spojitě spektrum odpovídající energiím  $E > V_0$ . Podrobnější diskuse bude provedena v následující části. Pro  $E > V_0$  je

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (3.109)$$

menší než nula,  $\alpha$  je ryze imaginární a v oblasti mimo potenciálovou jámu dostaneme místo jednoho klesajícího řešení dvě oscilující lineárně nezávislá řešení. V této oblasti tedy budeme mít dvě konstanty v lineární kombinaci těchto funkcí místo jedné funkce. Sešívací podmínky na vlnovou funkci tj. podmínky na spojitost funkce  $\psi(x)$  a její derivace v bodě  $x = a/2$  jsou dvě stejně jako v případě vázaných stavů. Dostáváme tedy dvě rovnice pro tři konstanty, z čehož je zřejmé, že energie  $E > V_0$  nejsou kvantovány a vytváří spojitě spektrum. Je zřejmé, že ke každé energii  $E > V_0$  existují dvě lineárně nezávislá řešení, která se pro  $x \gg a/2$  chovají přibližně jako funkce

$$\psi(x) \approx e^{\pm \frac{ix}{\hbar} \sqrt{2m(E-V_0)}}. \quad (3.110)$$

Tyto dvě funkce představují pohyb částice ve směru kladné a záporné osy  $x$ .

### 3.3.2 Spojité spektrum

Pohybuje-li se částice směrem od záporných hodnot  $x$  ke kladným hodnotám  $x$ , působí na ni v oblasti jámy určitá síla a může dojít buď k průchodu částice oblastí jámy nebo k jejímu odrazu.

Budeme předpokládat, že potenciál, v němž se pohybuje částice s energií  $E > 0$  je roven nule všude s výjimkou oblasti jámy  $-a/2 \leq x \leq a/2$ , kde platí

$$V(x) = -V_0 \quad (3.111)$$

a přitom  $V_0 > 0$ .

V oblasti I, tj. pro  $x \leq -a/2$ , budeme předpokládat, že vlnová funkce částice je rovna

$$\psi_I = Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x}, \quad (3.112)$$

kde

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (3.113)$$

Přitom předpokládáme, že vlnová funkce  $A \exp(ik_0x)$  odpovídá dopadu částice na jámu a funkce  $B \exp(-ik_0x)$  představuje odraz částice.

V oblasti II, tj. pro  $-a/2 \geq x \geq a/2$ , bereme vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi_{II} = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}, \quad (3.114)$$

kde

$$k = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}. \quad (3.115)$$

Konečně, v oblasti III pro  $x \geq a/2$  předpokládáme vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi_{II} = Ce^{ik_0x}, \quad (3.116)$$

která odpovídá průchodu částice přes oblast jámy.

Pravděpodobnost průchodu částice oblastí jámy lze určit z poměru hustoty toku pravděpodobnosti odpovídajícímu průchodu oblastí jámy k hustotě toku pravděpodobnosti odpovídajícímu dopadu částice. Odtud dostaneme *koeficient průchodu*

$$T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \quad (3.117)$$

a podobně i *koeficient odrazu*

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2. \quad (3.118)$$

Součet těchto koeficientů je roven jedné

$$T + R = 1. \quad (3.119)$$

K určení těchto koeficientů je třeba vyjádřit konstanty  $B$  a  $C$  s pomocí konstanty  $A$ .

Sešívací podmínky na vlnovou funkci a její derivaci v bodě  $x = a/2 \equiv b$  mají tvar

$$Ce^{ik_0b} = \alpha e^{ikb} + \beta e^{-ikb} \quad (3.120)$$

a

$$\frac{k_0}{k} Ce^{ik_0b} = \alpha e^{ikb} - \beta e^{-ikb}. \quad (3.121)$$

Z těchto dvou rovnic dostáváme

$$\alpha = \frac{C}{2} \left( 1 + \frac{k_0}{k} \right) e^{i(k_0-k)b} \quad (3.122)$$



a

$$\beta = \frac{C}{2} \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{i(k_0+k)b}. \quad (3.123)$$

Podobně, sešívací podmínky v bodě  $x = -b$  mají tvar

$$Ae^{-ik_0b} + Be^{ik_0b} = \alpha e^{-ikb} + \beta e^{ikb} \quad (3.124)$$

a

$$Ae^{-ik_0b} - Be^{ik_0b} = \frac{k_0}{k} (\alpha e^{-ikb} - \beta e^{ikb}). \quad (3.125)$$

Z posledních dvou rovnic vypočítáme  $A$  a  $B$  a do výsledků dosadíme  $\alpha$  a  $\beta$  z rovnic (3.122) a (3.123)

$$A = \frac{C}{4} e^{ik_0a} \left[ \left(1 + \frac{k}{k_0}\right) \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{-ika} + \left(1 - \frac{k}{k_0}\right) \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ika} \right], \quad (3.126)$$

$$B = \frac{C}{4} \left[ \left(1 - \frac{k}{k_0}\right) \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{-ika} + \left(1 + \frac{k}{k_0}\right) \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ika} \right]. \quad (3.127)$$

Dosazením těchto výsledků do rovnice (3.117) dostaneme koeficient průchodu

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)^2 \sin^2 ka}. \quad (3.128)$$

Koeficient odrazu je roven  $R = 1 - T$ .

Nejprve si všimněme, že pokud potenciálová jáma neexistuje ( $V_0 = 0$ ), potom je  $k = k_0$  a koeficient průchodu je roven jedné. Podobně, pro velmi mělkou jámu ( $V_0$  je malé) se koeficient průchodu  $T$  blíží jedné. Pro obecný případ je koeficient průchodu v závislosti na  $V_0$  a  $a$  ukázán v Obr. ...

Pozoruhodný je následující případ. Předpokládejme, že platí  $ka = n\pi$ , kde  $n$  je celé číslo. Potom dostáváme  $\sin ka = 0$ , takže

koeficient průchodu  $T$  se rovná jedné navzdory přítomnosti jámy. Je zřejmé, že to se stane při energiích

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 - V_0 \geq 0. \quad (3.129)$$

Platí-li tedy

$$n^2 \geq \frac{2a^2 m V_0}{\hbar^2 \pi^2}, \quad (3.130)$$

existují ve spojitém spektru energií výše uvedené *rezonanční energie*, pro něž je koeficient průchodu roven jedné. V tomto případě tedy k odrazu částice nedochází. Protože pro tyto energie platí  $ka = n\pi$  a  $k = 2\pi/\lambda$ , pro rezonanční energie je šířka jámy celistvým násobkem poloviny de Broglieovy vlnové délky

$$a = n \frac{\lambda}{2}. \quad (3.131)$$

Poznamenejme, že vlnová funkce je přítom na okrajích jámy  $x = \pm a/2$  různá od nuly. Tento jev nemá klasickou analogii.

### 3.4 Průchod potenciálovým valem

V této kapitole budeme uvažovat pohyb částice potenciálovým valem o výšce  $V_0$  (viz Obr.)

## Kapitola 4

# Lineární harmonický oscilátor

Lineární harmonický oscilátor představuje snad nejoblíbenější problém v kvantové teorii. Důvodů je proto hned několik:

- Dá se celkem snadno analyticky vyřešit několika různými způsoby; proto se používá k testování různých metod kvantové teorie.
- Mnoho prakticky zajímavých problémů je možné přinejmenším aproximativně převést na lineární harmonický oscilátor. Jsou to například kmity atomů okolo rovnovážných poloh v molekulách a s nimi související infračervená spektra. Kmity atomů nebo molekul v krystalické mřížce jsou odpovědné za měrná tepla. V teorii elektromagnetického pole se ukázalo, že pole lze formálně popsat jako soustavu harmonických oscilátorů; toto zjištění je základem kvantování elektromagnetického pole a celé kvantové elektrodynamiky.

My si při studiu lineárního harmonického oscilátoru ukážeme řadu pracovních postupů běžných nejen v kvantové mechanice.

V klasické fyzice si lze lineární harmonický oscilátor (klasický oscilátor) představit jako kuličku o hmotnosti  $m$  připevněnou na pružinku s tuhostí  $k$ . Počátek systému souřadného položíme do rovnovážné polohy kuličky. Vychýlíme-li kuličku z rovnováhy o  $x$ , bude na ni působit síla

$$F = -kx, \quad (4.1)$$

která se jí bude snažit vrátit do rovnovážné polohy. Pohybovou rovnicí je druhý Newtonův zákon

$$m\ddot{x} = -kx. \quad (4.2)$$

Obecné řešení lze psát ve tvaru

$$x = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t), \quad (4.3)$$

kde

$$\omega = \sqrt{k/m} \quad (4.4)$$

je *vlastní frekvence oscilátoru* a konstanty  $A$ ,  $B$  se určí z počáteční podmínky. Pro speciální případ, kdy kuličku vychýlíme o  $a$  z rovnovážné polohy a v čase  $t = 0$  ji pustíme, mají konstanty hodnotu  $A = a$ ,  $B = 0$  a řešení má tvar

$$x = a \cos(\omega t). \quad (4.5)$$

K tomuto řešení se ještě vrátíme, až budeme analyzovat řešení časové Schrödingerovy rovnice.

Potenciální energii oscilátoru  $U(x)$  snadno určíme integrací rovnice (4.1)

$$U(x) = - \int_0^x F dx = - \int_0^x (-kx) dx = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (4.6)$$

Při přechodu k poslednímu vztahu jsme použili definici (4.4) vlastní frekvence oscilátoru. Kinetickou energii  $T$  můžeme s použitím definice hybnosti  $p = m\dot{x}$  psát ve tvaru

$$T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (4.7)$$

Hamiltonovu funkci neboli klasický hamiltonián pak lze psát několikerým způsobem

$$H = T + U(x) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (4.8)$$

Celková energie oscilátoru odpovídající řešení (4.5) je

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2a^2. \quad (4.9)$$

Pravá strana (4.8) je vhodná k přechodu do světa kvantové mechaniky, "ostříškujeme" souřadnici a hybnost a dostaneme kvantový hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2. \quad (4.10)$$

Tvar hamiltoniánu s frekvencí je výhodnější než tvar s tuhostí pružiny. Důvod je prostý. Zatímco v klasické fyzice není obvykle problém tuhost pružiny změřit, je nejasné jak ji změřit například v molekule vodíku. Atomy v molekule rozhodně nedrží pohromadě pomocí nějaké pružiny ani s nimi nejde snadno manipulovat. Hmotnost kmitajícího atomu je ovšem dobře známa a frekvence kmitů se dá (jak záhy uvidíme) poměrně snadno určit.

S ohledem na náš hamiltonián (4.10) a definici operátorů  $\hat{x}$  a  $\hat{p}$  má stacionární Schrödingerova rovnice tvar

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (4.11)$$

Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice obvykle probíhá v několika krocích

1. Přejít k bezrozměrným veličinám. Důvodů pro přejítí od původních veličin k veličinám bezrozměrným je celá řada. Z nich nejdůležitější jsou:

- (a) Matematické funkce jsou definovány pro bezrozměrná čísla nikoli pro fyzikální veličiny s rozměrem. Proto se v průběhu odvozování řešení objeví před proměnnými faktory složené z různých parametrů systému (např. hmotnost) a běžných fyzikálních konstant (např. rychlost světla  $c$ , Planckova konstanta  $\hbar$ ). V praxi je jednodušší se s tímto přechodem vypořádat hned na začátku.
- (b) Při vhodné volbě převodního faktoru získáme *přirozené měřítko*, tj. pracujeme například v kvantové fyzice spíše na škále nanometrů než metrů a v astronomii na škále parseků nebo světelných let. Při vhodné volbě přirozeného měřítka máme dobrou představu, co je malé a co je velké (vzdálenost  $10^{-15}$  světelného roku je směšně malá v astronomických problémech a absurdně obrovská ve světě atomů).
- (c) Při numerických výpočtech je vhodné, když se pracuje s čísly blízkými jedné, protože při jejich umocňování nebo opakovaném násobení tak snadno nepřekročíme mez největšího nebo nejmenšího čísla zobrazitelného v naší kalkulačce nebo v našem programovacím jazyku.
- (d) Pokud jsou numerické výpočty časově velmi náročné (v praxi např. trvá středně přesný výpočet rozložení elektronů v molekule se zhruba stovkou atomů několik set hodin strojového času nejvýkonnějšího osobního počítače), je lepší je provést jenom jednou a pro podobné systémy (třeba lineární oscilátory s různou

hmotností) výsledky získat jen prostým přeškálováním.

2. Zkoumají se asymptotická řešení, která vystihují chování přesného řešení pro  $x \rightarrow \pm\infty$  a v okolí význačných bodů (často je to počátek souřadnic).
3. Hledané řešení se napíše ve tvaru součinu asymptotických řešení a neznámé funkce  $u$  a dosadí do Schrödingerovy rovnice. Najde se pak rovnice pro funkci  $u$ .
4. Zkusí se najít řešení rovnice pro  $u$ . Velmi často se hledá ve tvaru rozvoje do mocniné řady.

A nyní se už pustíme do řešení rovnice (4.11). Zvolíme souřadnici  $x$  ve tvaru

$$x = \alpha q, \quad (4.12)$$

kde  $q$  je bezrozměrné. Zřejmě platí

$$\frac{d}{dx} = \frac{dq}{dx} \frac{d}{dq} = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dq}. \quad (4.13)$$

Dosadíme-li tyto vztahy do rovnice (4.11) dostaneme po jednoduché úpravě

$$\frac{d^2\psi(q)}{dq^2} - \frac{m^2\omega^2\alpha^4}{\hbar^2}q^2\psi(q) + \frac{2m\alpha^2}{\hbar^2}E\psi(q) = 0. \quad (4.14)$$

Faktor před druhým členem na levé straně této rovnice nám vnuká myšlenku zvolit  $\alpha$  takto

$$\alpha = \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

Pokud zavedeme ještě bezrozměrnou energii vztahem

$$\varepsilon = \frac{m\alpha^2}{\hbar^2}E = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad (4.16)$$

můžeme upravit rovnici (4.14) na tvar

$$\psi'' + (2\varepsilon - q^2)\psi = 0, \quad (4.17)$$

kde čárka u funkce  $\psi(q)$  označuje derivaci podle  $q$ . Ověříme si, že volba koeficientu  $\alpha$  dává rozumně velké přirozené měřítko. Frekvence kmitů atomů v molekulách jsou řádu  $10^{13}$  Hz, velikost výchylek je zhruba  $10^{-11}$  a hmotnost atomu vodíku je řádu  $10^{-27}$  kg. Dosazením do (4.15) obdržíme  $\alpha \sim 10^{-10}$ ,  $q \sim 0.1$ . Jak velikost  $\alpha$ , tak  $q$  je rozumná.

Nyní se budeme zabývat zkoumáním asymptotického chování stacionární Schrödingerovy rovnice (4.17) v bezrozměrných proměnných  $q$  a  $\varepsilon$ . Pro v absolutní hodnotě velmi velké hodnoty  $q$  ( $q \rightarrow \pm\infty$ ) lze zanedbat  $\varepsilon$  vůči  $q^2$ , rovnice (4.17) se pak zjednoduší na rovnici

$$\psi''(q) - q^2\psi(q) = 0. \quad (4.18)$$

Její řešení je na stejné úrovni přesnosti

$$\psi(q) = A y^n \exp\{\pm q^2/2\}. \quad (4.19)$$

Zderivujeme-li totiž dvakrát za sebou  $\psi$ , dostaneme

$$\begin{aligned} \psi'' &= A y^{n+2} \exp\{\pm q^2/2\} \left(1 \pm \frac{2n+1}{q^2} + \frac{n(n-1)}{q^4}\right) \\ &\xrightarrow{q \rightarrow \infty} A q^{n+2} \exp\{\pm q^2/2\} = q^2\psi. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Je zřejmé, že řešení se znaménkem  $+$  v exponentu nemůže být vlnovou funkcí, protože pro velká  $q$  diverguje. Pro všechny konečné hodnoty  $q$  jsou členy rovnice (4.17) konečné, proto se jim nemusíme věnovat speciálně. Funkci  $\psi(q)$  budeme tedy hledat ve tvaru

$$\psi(q) = u(q) \exp\left\{-\frac{q^2}{2}\right\}. \quad (4.21)$$



Dosazením  $\psi(q)$  do (4.17) dostaneme po jednoduché úpravě rovnici pro  $u(q)$

$$u'' - 2qu' + (2\varepsilon - 1)u = 0. \quad (4.22)$$

Protože nás nenapadá žádné šikovnější řešení, zvolíme  $u(q)$  ve tvaru mocninné řady

$$u(q) = \sum_{k=1} c_k q^k, \quad (4.23)$$

kteřou dosadíme do (4.22). Po vhodném přečíslování exponentů dostaneme

$$\sum_{k=1} q^k [c_{k+2}(k+2)(k+1) + c_k(2\varepsilon - 1 - 2k)] = 0. \quad (4.24)$$

Protože rovnice musí platit pro všechny hodnoty  $q$ , musí být všechny koeficienty u mocnin  $q$  identicky rovny nule. Odtud dostaneme rekurentní vztah mezi koeficienty  $c_k$

$$c_{k+2} = c_k \frac{(2k+1-2\varepsilon)}{(k+2)(k+1)}. \quad (4.25)$$

Známe-li tedy koeficienty  $c_0$  a  $c_1$ , známe všechny ostatní koeficienty mocninného rozvoje  $u(q)$ . Dříve než se pustíme do hledání koeficientů  $c_0$  a  $c_1$  budeme se ještě zabývat rozvojem (4.22). Když jsme zkoumali asymptotické chování  $\psi(q)$ , zjistili jsme, že pro velká  $q$  se vlnová funkce chová jako  $\psi(q) = Aq^n \exp\{-q^2/2\}$ , odtud je s ohledem na (4.21) vidět, že pro velká  $q$  se musí  $u(q)$  chovat jako  $q^n$ . Proto musí být rozvoj  $u(q)$  konečný,<sup>1</sup> tj.

$$c_k = 0 \quad \text{pro } k > n, \quad (4.26)$$

---

<sup>1</sup> Existuje i rigoróznější argument pro konečnost rozvoje  $u(q)$ . Dá se totiž dokázat, že je-li rozvoj nekonečný, blíží se jeho součet funkcí  $\exp\{q^2\}$ , to ale znamená, že  $\psi(q) \sim \exp\{q^2/2\}$ , taková funkce ale není normovatelná, a proto nemůže být funkcí vlnovou. Proto je třeba, aby byl rozvoj (4.22) konečný.

kde  $n$  je přirozené číslo. Podle toho jakou hodnotu  $n$  zvolíme, takové řešení obdržíme. Je tedy vidět, že  $n$  hraje roli kvantového čísla. Z rekurentní formule (4.25) pak s ohledem na (4.26) a (4.16) dostaneme pro nějaké pevně zvolené  $n$

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad \text{popř. } E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}). \quad (4.27)$$

Pro  $n$  sudé přitom obsahuje rozvoj (4.22) pouze  $c_k$  se sudými indexy a naopak pro  $n$  liché obsahuje pouze  $c_k$  s indexy lichými. Ukazuje se tedy, že  $u(q)$  je polynom řádu  $n$ . Pohledem do tabulek speciálních funkcí zjistíme, že se jedná o *Hermiteovy polynomy*  $H_n(q)$ . Několik prvních Hermiteových polynomů má tento tvar (koeficienty volíme, tak jak je obvyklé)

$$\begin{aligned} H_0(q) &= 1 \\ H_1(q) &= 2q \\ H_2(q) &= -2 + 4q^2 \\ H_3(q) &= -12q + 8q^3 \\ H_4(q) &= 12 - 48q^2 + 16q^4 \end{aligned} \quad (4.28)$$

Znormování vlnové funkce je poněkud pracné a výsledek závisí na tom, zda ji normujeme v proměné  $q$  nebo  $x$ . Pro

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq = 1 \quad (4.29)$$

obdržíme

$$\psi_n(q) = \left( \frac{1}{\pi 2^{2n} (n!)^2} \right)^{\frac{1}{4}} H_n(q) \exp\left\{-\frac{q^2}{2}\right\}, \quad (4.30)$$

pro

$$\int |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (4.31)$$

pak obdržíme

$$\psi_n(q) = \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi 2^{2n} (n!)^2} \right)^{\frac{1}{4}} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right\}. \quad (4.32)$$

Zkoumejme nyní podrobněji vlastnosti získaného řešení. Ze vztahu (4.27) je vidět, že energetické hladiny jsou rozloženy ekvidistantně s krokem

$$\Delta E = \hbar\omega. \quad (4.33)$$

Nejmenší možná energie — energie základního stavu  $E_0 = \hbar\omega/2$  je nenulová. To je v rozporu s klasickou mechanikou, ale je běžné v mechanice kvantové. Důvod pro tento výsledek lze nalézt v nutnosti respektovat relace neurčitosti. V klasické fyzice můžeme současně přesně určit potenciální i kinetickou energii a obě mohou být současně nulové (oscilátor je v klidu ve své rovnovážné poloze). V kvantové teorii ale spolu operátory kinetické a potenciální energie nekomutují (viz Cvičení 4.1). Proto nemohou být tyto dvě složky celkové energie současně přesně nulové. Trochu jiný pohled, vedoucí ke stejnému závěru využívá relace neurčitosti mezi hybností a souřadnicí. Této relace se dokonce často využívá k odhadnutí energie základního stavu zkoumaného systému (pro oscilátor to ukážujeme v Příkladu??).

**Cvičení 4.1** Nalezněte komutátor mezi operátory kinetické a potenciální energie lineárního harmonického oscilátoru.

Je zajímavé si položit otázku, proč nepozorujeme kvantování energie oscilátoru v klasické fyzice. Abychom si na ni odpověděli, provedeme několik jednoduchých řádových odhadů. Představme si, že máme lineární harmonický oscilátor realizovaný kuličkou o hmotnosti 1 g, která kmitá s frekvencí 1 Hz a její maximální výchylka je 1 cm. Její celková energie spočítaná podle (4.9) je  $E_{\text{klas}} \doteq 2 \cdot 10^{-6}$  J, vzdálenost hladin je podle (4.33) rovna

$\Delta \doteq 7 \cdot 10^{-34}$  J. Je vidět, že vzdálenost dvou sousedních hladin je o 28 řádů menší než je velikost energie. Šance změřit kvantování energie takového oscilátoru je nulová. Tento stav oscilátoru odpovídá naopak vysoce vybuzenému stavu s kvantovým číslem  $n \sim 10^{27}$ . Nekvantové chování zkoumané kuličky na pružince je ve shodě s principem korespondence, podle něhož se systémy ve vysoce excitovaných stavech ve svém chování blíží chování odpovídajících systémů klasických.

Take vlnové funkce mají řadu zajímavých vlastností. Namalujeme-li si vlnové funkce  $\psi_n(x)$ , zjistíme, že  $n$ -tá funkce má  $n$  uzlů (její graf pro  $n$  různých konečných hodnot proměnné protíná osu  $x$ ). Dá se dokonce obecně ukázat, že vlnová funkce  $n$ -tého excitovaného stavu každého jednorozměrného systému má  $n$  uzlů. Toto tvrzení, které se obvykle nazývá *oscilátorová věta* je při zkoumání složitějších jednorozměrných systémů velmi užitečné (zájemci mohou důkaz oscilátorové věty nalézt v [??] na straně ...).

Mezi vlnovými funkcemi platí různé užitečné vztahy, z nich nejdůležitější jsou tyto dva

$$x\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\psi_{n-1} + \sqrt{n+1}\psi_{n+1}), \quad (4.34)$$

$$\frac{d}{dx}\psi_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}(\sqrt{n}\psi_{n-1} - \sqrt{n+1}\psi_{n+1}). \quad (4.35)$$

Tyto vztahy platí i pro  $n = 0$ , v tomto případě ze vzorců vymizí členy s  $\sqrt{n}$ . Je si třeba uvědomit, že se vztahy pro  $n = 0$  musí dokázat zvlášť, protože z čistě matematického hlediska není  $\psi_{-1}(x)$  vůbec definované, a proto se nedá korektně o členech, které  $\psi_{-1}(x)$  obsahují nic říci.

**Cvičení 4.2** Odvodte vztahy (4.34) a (4.35) s pomocí rekurentních vztahů mezi Hermiteovými polynomi a definicí vlnové funkce (4.32).

Klasický oscilátor se může pohybovat v intervalu výchylek  $\langle -a, +a \rangle$ . Pravděpodobnost najít ho při náhodném pohledu v malém okolí  $dx$  bodu  $x$  je dána součinem hustoty pravděpodobnosti  $w_{\text{klas}}(x)$  a tohoto intervalu, tj.  $w_{\text{klas}}(x) dx$ . Tato pravděpodobnost je dána poměrem doby  $dt$ , po kterou se oscilátor nachází v intervalu  $dx$  a délky periody  $T$  kmitu oscilátoru. Odtud odvodíme

$$w_{\text{klas}}(x) dx = \frac{dt}{T} = \frac{dx}{v(x)} \frac{\omega}{2\pi}, \quad (4.36)$$

kde  $v(x)$  je rychlost oscilátoru v bodě  $x$ . Ze vztahu (4.5) snadno odvodíme

$$v(x) = -\omega a \sin(\omega t) = -\omega a \sqrt{1 - (x/a)^2}. \quad (4.37)$$

Ze vztahů (4.36) a (4.37) pak obdržíme pro klasickou hustotu pravděpodobnosti najít oscilátor v okolí bodu  $x$

$$w_{\text{klas}}(x) = \frac{1}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{1 - (x/a)^2}} \quad \text{pro } x \in \langle -a, +a \rangle. \quad (4.38)$$

Je vidět, že  $w_{\text{klas}}(x)$  nabývá maximální hodnoty v okolí bodů obratu  $x = \pm a$ . V kvantové fyzice podle základních postulátů platí

$$w_{\text{kV}}(x) = |\psi_n(x)|^2 \quad \text{pro } x \in (-\infty, +\infty). \quad (4.39)$$

Rozdíl mezi klasickým a kvantovým výsledkem je patrný. Pro  $x \in \langle -a, +a \rangle$   $w_{\text{kV}}(x)$  osciluje a navíc (což je ve zřejmém rozporu s klasickým pohledem a souvisí to podobně jako nenulová energie základního stavu s relací neurčitosti mezi kinetickou a potenciální energií) se může kvantový oscilátor vyskytovat za body obratu  $x = \pm a$ .



# Kapitola 5

## Atom vodíku

Studium atomu vodíku sehrálo významnou roli při budování kvantové mechaniky. I dnes slouží velmi přesné výpočty nejjemnějších detailů k prověření pokročilých partií teorie, zejména kvantové elektrodynamiky. V této kapitole se seznámíme s hlavními výsledky teorie atomu vodíku, které jsou základem pro vysvětlení vlastností atomů a jsou hojně využívány chemiky.

Protože jádro atomu je vždy nejméně o tři řády hmotnější než elektron, budeme ho v prvním přiblížení považovat za nekonečně hmotné a působící na elektron pouze jako zdroj elektrostatické síly. Díky tomu se úloha studia atomu vodíku stane úlohou jednočásticovou zkoumající pouze pohyb elektronu.

Budeme předpokládat, že jádro atomu a elektron spolu interagují pouze elektrostaticky a všechny jemnější efekty (např. spin, magnetické pole buzené pohybujícím se elektronem apod.) zanedbáme. Obecně budeme náboj jádra považovat za  $Ze$ , kde  $e$  je elementární náboj. Pro atom vodíku je  $Z = 1$ , pro iont helia  $\text{He}^+$  je  $Z = 2$ . Pro jiné atomy nebo ionty může  $Z$  nabývat dalších i neceločíselných hodnot (mluvíme pak o efektivním náboji jádra), výpočet je pak ovšem jen přibližným modelem.

Velikost elektrostatické (Coulombické) interakce závisí pouze

na vzdálenosti nábojů a ne na jejich vzájemné orientaci, proto hovoříme v tomto případě o poli centrální síly. Ukazuje se, že je šikovné zkoumat úlohu pohybu v poli centrální síly nejdříve obecně, tj. bez ohledu na konkrétní tvar závislosti interakce na vzdálenosti a teprve potom se věnovat speciálnímu případu Coulombovské interakce.

## 5.1 Pohyb v poli centrální síly

Hamiltonián má v případě pole centrální síly tvar

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r), \quad (5.1)$$

kde  $m_e$  je (klidová) hmotnost elektronu a  $V(r)$  je potenciál centrálního pole. Protože úloha je v tomto případě kulově symetrická, je výhodné přejít do kulových souřadnic. Po zdlouhavém ale rutinním počítání získáme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{2m_e r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r). \quad (5.2)$$

Dá se ukázat, že v kulových souřadnicích má čtverec celkového momentu hybnosti tvar

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (5.3)$$

a  $z$ -ová složka momentu hybnosti vypadá takto

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (5.4)$$

Díky tomu přejde hamiltonián na

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r), \quad (5.5)$$



kde jsme pro první člen hamiltoniánu zavedli označení

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (5.6)$$

Tento člen se často nazývá *kinetickou energií radiálního pohybu*.

Z tvaru operátorů  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  a  $\hat{L}_z$  je zřejmé, že platí

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{a} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (5.7)$$

Proto lze najít taková řešení stacionární Schrödingerovy rovnice, která jsou současně i vlastními funkcemi operátorů  $\hat{L}^2$  a  $\hat{L}_z$ , a díky tomu také můžeme provést separaci vlnové funkce

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi), \quad (5.8)$$

$R(r)$  je *radiální část* a  $Y(\theta, \phi)$  *úhlová část* vlnové funkce. Jednotlivé části vlnové funkce vyhovují rovnicím

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi) \quad (5.9)$$

a

$$\hat{T}_r R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (5.10)$$

Separální konstantu jsme v předtuše výsledku označili  $\hbar^2 l(l+1)$ .

Řešení rovnice (5.9) je zdlouhavé, proto si zde ukážeme pouze výsledek, kterým je speciální *kulová funkce*.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp\{im\phi\}, \quad (5.11)$$

kde  $N_{lm}$  je normovací faktor

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} \quad (5.12)$$

a

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi), \quad (5.13)$$

$P_l(\xi)$  přitom označuje Legendreův polynom, který se dá vypočítat ze vztahu

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l. \quad (5.14)$$

Normovací faktor je zvolen tak, aby byla kulová funkce v kulových souřadnicích normovaná na jedničku

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = 1. \quad (5.15)$$

Kulové funkce je současně vlastními funkcemi  $\hat{L}^2$  a  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad l = 0, 1, \dots, \quad (5.16)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi) \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \quad (5.17)$$

Teď se pustíme do řešení rovnice (5.10) pro radiální část  $R(r)$  vlnové funkce. To je fyzikálně daleko zajímavější problém, než je nalezení kulových funkcí. Ukazuje se, že je šikovné zvolit <sup>1</sup>

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}. \quad (5.18)$$

Snadno se přesvědčíme, že platí

$$\hat{T}_r R(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2 u(r)}{dr^2}. \quad (5.19)$$

<sup>1</sup> Je samozřejmě možné pracovat přímo s funkcí  $R(r)$ , ale některé vztahy během řešení jsou méně úhledné než při námi provedené volbě. Konečně řešení rovnice (5.10), které je v případě atomu vodíku matematicky přesné, nemůže samozřejmě na této volbě záviset. Zvědavým čtenářům doporučujeme, aby si zkusili vyřešit (5.10) přímo s  $R(r)$ .

Po dosazení  $R(r)$  ve tvaru (5.18) do (5.10) dostaneme

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} u + V(r)u = Eu. \quad (5.20)$$

Pro každý fyzikálně rozumný potenciál  $V(r)$  musí platit

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = C, \quad (5.21)$$

přitom se obvykle nulová hladina potenciálu volí tak, aby bylo

$$C = 0. \quad (5.22)$$

V tomto případě odpovídají stavy s  $E > 0$  stavům, kdy pohybující se částice není vázána k silovému centru (to odpovídá rozptylu nalétávající částice na silovém centru), a stavy s  $E < 0$  odpovídají *vázaným stavům* (elektron v atomu, Země pohybující se kolem Slunce). Dále budeme předpokládat, že v okolí počátku (tj. silového centra) se potenciál  $V(r)$  chová takto

$$V_{r \rightarrow 0}(r) = \frac{A}{r^\alpha} \quad 0 \leq \alpha < 2. \quad (5.23)$$

Jak za chvíli uvidíme, není tato volba prakticky omezující (existují skutečně silová působení, např. van der Waalovy síly mezi molekulami, která mají  $\alpha \geq 2$ , ale tato působení nejsou kulově symetrická).

V asymptotice pro  $r \rightarrow \infty$  se rovnice (5.20) pro  $u(r)$  zjednoduší

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2u}{dr^2} = Eu. \quad (5.24)$$

Řešení této rovnice je všeobecně známé.

$$u(r) = C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}, \quad k^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}, \quad E > 0 \quad (5.25)$$

a

$$u(r) = D_1 e^{\lambda r} + D_2 e^{-\lambda r}, \quad \lambda^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2}, \quad E < 0. \quad (5.26)$$

Po dosazení do (5.18) pak obdržíme asymptotiku radiální části vlnové funkce.

$$R(r) = C_1 \frac{e^{ikr}}{r} + C_2 \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad k^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}, \quad E > 0 \quad (5.27)$$

a

$$R(r) = D_1 \frac{e^{\lambda r}}{r} + D_2 \frac{e^{-\lambda r}}{r}, \quad \lambda^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2}, \quad E < 0. \quad (5.28)$$

V případě  $E > 0$  je funkce  $R(r)$  kombinací rozbíhavé a sbíhavé kulové vlny a je konečná pro všechny hodnoty  $r$ ,  $E > 0$  a konstant  $C_1$  a  $C_2$ . V případě  $E < 0$  je řešení  $e^{\lambda r}$  divergentní pro  $r \rightarrow \infty$ , a proto ho musíme vyloučit jako nefyzikální (položíme  $D_1 = 0$ ).

Nyní budeme zkoumat chování v okolí počátku ( $r \rightarrow 0$ ). Funkci  $u(r)$  budeme hledat ve tvaru řady

$$u(r) = r^\gamma (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots). \quad (5.29)$$

Po dosazení tohoto rozvoje do (5.20) ponecháme jen členy s nejnižší mocninou  $r$ , kterou je s ohledem na náš předpoklad (5.23) o chování potenciálu  $V(r)$  v okolí počátku člen  $r^{\gamma-2}$ .

$$[\gamma(\gamma - 1) - l(l + 1)]r^{\gamma-2} + \text{členy vyššího řádu v } r = 0. \quad (5.30)$$

Aby byla tato rovnice splněna, musí být koeficient u  $r^{\gamma-2}$  roven nule, tj.

$$[\gamma(\gamma - 1) - l(l + 1)] = 0. \quad (5.31)$$

Tato rovnice má dvě řešení

$$\gamma = l + 1 \quad \text{a} \quad \gamma = -1. \quad (5.32)$$

V okolí počátku se tedy dá radiální část vlnové funkce  $R(r)$  psát ve tvaru

$$R(r) = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots) + C_2' r^{-(l+1)} (1 + a_1' r + a_2' r^2 + \dots). \quad (5.33)$$

Má-li být ovšem  $R(r)$  v okolí počátku konečné, musí být  $C_2' = 0$ .

Srovnáme-li asymptotiky v nekonečnu a v počátku, začínáme tušit, že v případě  $E > 0$  neexistuje žádné další omezení na hodnoty kladné energie a spektrum je spojité (koeficienty  $C_1$  a  $C_2$  v (5.25) mohou nabývat bez omezení všech hodnot, a proto se dá očekávat, že se je podaří nastavit tak, aby asymptotika pro  $r \rightarrow \infty$  přešla do asymptotiky pro  $r \rightarrow 0$ ). Naopak v případě  $E < 0$  se bude nejspíš energie kvantovat, protože koeficient  $D_1 = 0$  v (5.26).

V tomto okamžiku jsme dospěli do bodu, kdy musíme opustit obecné úvahy o poli centrální síly a musíme pracovat s konkrétním tvarem potenciálu.

## 5.2 Atom vodíku

Potenciál v atomu vodíku a v atomech a iontech jemu podobných můžeme psát ve tvaru

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze'^2}{r}, \quad (5.34)$$

kde jsme pro zjednodušení zápisu zavedli označení

$$e' = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}. \quad (5.35)$$

Budeme se zabývat pouze stavy se zápornou energií, které odpovídají elektronu vázanému v atomu. Přesné řešení pro stavy

s kladnou energií hledat nebudeme, ale dá se postupovat analogicky jako v případě  $E < 0$ , ukáže se, že v tomto případě opravdu není energie kvantovaná a spektrum je tedy spojité.<sup>2</sup>

Je si třeba uvědomit, že i když jsou z hlediska chemického zajímavější stavy vázané, netvoří samy o sobě úplný systém. Úplný systém tvoří dohromady stavy vázané spolu se stavy s kladnou energií.

Dosazením Coulombického potenciálu (5.34) do rovnice (5.20) dostaneme pohybovou rovnici pro funkci  $u(r)$ , která je podstatnou složkou radiální části vlnové funkce. Řešením této rovnice a dosazením výsledku do (5.18) získáme kýženou radiální část stacionárních vlnových funkcí a příslušné energie.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} u - \frac{Ze^2}{r} u = Eu. \quad (5.36)$$

Podobně jako v případě lineárního harmonického oscilátoru přejdeme k bezrozměrné souřadnici  $\rho$  a energii  $\varepsilon$  dané vztahy

$$\rho = \frac{r}{a}, \quad (5.37)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{b}. \quad (5.38)$$

Dosazením těchto vztahů do (5.36) dostaneme po krátké úpravě (vykrátíme celou rovnici faktorem stojícím před druhou derivací)

$$-\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho) - \left( \frac{e^2 m_e}{\hbar^2} a \right) 2Z \frac{u(\rho)}{\rho} = \left( \frac{2m_e a^2}{\hbar^2} b \right) \varepsilon u(\rho). \quad (5.39)$$

<sup>2</sup> Pro úplnost a pro zvědavé čtenáře zde pod čarou uvádíme řešení pro kladnou energii  $R_{kl}(\rho) = e^{\pm ik\rho} \rho^{l+1} F(l+1 \pm Z/ik, 2l+2, \mp 2ik\rho)$ , kde  $\rho$  je definováno vztahem (5.42),  $k = \sqrt{2\varepsilon}$ , kde  $\varepsilon$  je definováno vztahem (5.38) a  $F$  je degenerovaná hypergeometrická funkce.

Budeme-li požadovat, aby se výrazy v kulatých závorkách rovnaly jedné, dostaneme hledané přepočtení faktory  $a, b$

$$a = \frac{\hbar^2}{e'^2 m_e}, \quad (5.40)$$

$$b = \frac{e'^4 m_e}{2\hbar^2}. \quad (5.41)$$

Zkušené oko vidí, že přepočtení faktor  $a$  je totožný z Bohrovým poloměrem, který se obvykle značí  $a_B$ . Proto budeme nadále pro bezrozměrnou souřadnici  $\rho$  psát

$$\rho = \frac{r}{a_B}. \quad (5.42)$$

Pohybová rovnice pro  $u(\rho)$  vypadá nyní takto

$$-\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho) - 2Z \frac{u(\rho)}{\rho} = \varepsilon u(\rho). \quad (5.43)$$

Asymptotické chování rovnice pro  $u(\rho)$  jsme již zkoumali v případě pohybu v poli centrální síly. Proto s ohledem na (5.28), (5.29), (5.32), (5.33) a uvážíme-li, že nyní pracujeme s bezrozměrnými proměnnými, zvolíme  $u(\rho)$  ve tvaru

$$u(\rho) = e^{-\sqrt{-\varepsilon} \rho^{l+1}} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \rho^\nu \quad (5.44)$$

a dosadíme ho do (5.43). Srovnáním koeficientů u stejných mocnin  $\rho$  dostaneme rekurentní vztah mezi koeficienty  $c_\nu$

$$c_{\nu+1} = \frac{2\sqrt{-\varepsilon}(\nu+l+1) - 2Z}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)} c_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (5.45)$$

Podobně jako u lineárního harmonického oscilátoru se dá ukázat, že řada ve vztahu (5.44) pro  $u(\rho)$  se musí mít konečný počet členů (tj. musí být polynomem konečného řádu  $N$ ), protože jinak by  $u(\rho)$  divergovalo pro  $\rho \rightarrow \infty$ . Proto počínaje  $\nu = N + 1$  musí být  $c_\nu = 0$ . Z rekurentní formule (5.45) pak obdržíme podmínku pro kvantování energie, tj.

$$c_{N+1} = 0, \quad (5.46)$$

$$\frac{2\sqrt{-\varepsilon}(\nu + l + 1) - 2Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)} = 0, \quad (5.47)$$

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{(N + l + 1)^2} i \quad N = 0, 1, 2, \dots, l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.48)$$

Zavedeme novou celočíselnou proměnnou  $n$  vztahem

$$n = N + l + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1). \quad (5.49)$$

Explicitně jsme zde uvedli hodnoty kvantového čísla  $l$ , protože ty nyní závisí na hodnotě kvantového čísla  $n$ . Nyní můžeme pro energii psát kvantovací podmínku ve tvaru

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.50)$$

Ukazuje se, že polynomy vystupující v předpisu pro  $u(\rho)$ , jsou přidružené Laguerrovy polynomy, které lze spočítat ze vztahu

$$L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x), \quad (5.51)$$

kde  $L_r(x)$  je Laguerrov polynom

$$L_r(x) = e^x \frac{d^s}{dx^s} (e^{-x} x^k). \quad (5.52)$$



Chceme-li psát předpis pro radiální část vlnové funkce v kompaktní podobě, je výhodné zvolit si novou proměnnou  $\xi_n$

$$\xi_n = \frac{2Z\rho}{n} = \frac{2Z}{na_B}r. \quad (5.53)$$

Po dosazení explicitního tvaru energie do předpisu pro  $u(\rho)$  dostaneme po několika úpravách, beroucích zřetel na tvar přidružených Laguerrových polynomů a definici (5.18), konečný tvar radiální vlnové funkce

$$R_{nl}(\xi_n) = N_{nl}e^{-\xi_n/2}\xi_n^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi_n), \quad (5.54)$$

kde  $N_{nl}$  je normovací faktor. Ten se dá určit z normovací podmínky pro radiální část vlnové funkce v kulových souřadnicích

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(\xi_n)\xi_n^2 d\xi_n = 1. \quad (5.55)$$



# Kapitola 6

## Souvislost kvantové a klasické mechaniky

### 6.1 Hamiltonova-Jacobiho rovnice

Přechod od kvantové mechaniky ke klasické mechanice lze provést různým způsobem. V této kapitole ukážeme, že v limitě  $\hbar \rightarrow 0$  lze z časové Schrödingerovy rovnice odvodit Hamiltonovu-Jacobiho rovnici známou z klasické mechaniky. V téže limitě odvodíme také Bohrovu kvantovací podmínku.

Vlnová funkce volné částice má tvar

$$\psi(x, t) = e^{\frac{1}{i\hbar}(Et - px)}. \quad (6.1)$$

Pro částici, která není volná zobecníme tento vzorec na výraz

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{1}{i\hbar}\phi(x, t)}, \quad (6.2)$$

kde funkce  $\phi(x, t)$  má význam fáze vlnové funkce. Tento výraz dosadíme do časové Schrödingerovy rovnice s potenciálem  $V(x, t)$  a dostaneme rovnici

$$\frac{\left(\frac{\partial\phi(x, t)}{\partial x}\right)^2}{2m} + V(x, t) + \frac{\partial\phi(x, t)}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2\phi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (6.3)$$

Tento vztah nyní porovnáme s Hamiltonovou-Jacobiho rovnicí

$$H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}, t\right) + \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = 0, \quad (6.4)$$

kde v Hamiltonově funkci  $H(x, p, t)$  jsme za impuls  $p$  dosadili

$$p = \frac{\partial S}{\partial x}. \quad (6.5)$$

Souřadnice  $x$  a  $p$  zde mají význam zobecněných souřadnic. Porovnáním rovnic (6.3) a (6.4) vidíme, že

- rovnice (6.3) odvozená z kvantové mechaniky přechází na klasickou rovnici (6.4) v limitě  $\hbar \rightarrow 0$ ,
- klasická akce  $S(x, t)$  má význam fáze vlnové funkce  $\phi(x, t)$ .

Klasická mechanika tedy odpovídá limitě  $\hbar \rightarrow 0$ . To vysvětluje, proč se Planckova konstanta  $\hbar$  v klasické mechanice nevyskytuje.

## 6.2 Bohrova kvantovací podmínka

Nyní uvažujme případ konzervativní soustavy s potenciálem, který závisí pouze na souřadnici  $x$

$$V = V(x) \quad (6.6)$$

s energií  $E$ , která je integrálem pohybu. V takovém případě lze akci  $S(x, t)$  psát ve tvaru

$$S(x, t) = -Et + S^*(x), \quad (6.7)$$

kde  $S^*$  závisí pouze na  $x$ .

Uvažujeme-li tedy potenciál závislý pouze na souřadnici  $V = V(x)$ , můžeme předpokládat v analogii s klasickým případem

$$\phi(x, t) = -Et + \phi^*(x), \quad (6.8)$$

kde pro  $\phi^*(x)$  dostaneme z rovnice (6.3) vztah

$$\frac{\left(\frac{d\phi^*}{dx}\right)^2}{2m} + V = E. \quad (6.9)$$

Odtud dostáváme

$$\frac{d\phi^*}{dx} = \pm\sqrt{2m(E - V)} = \pm p, \quad (6.10)$$

kde jsme využili vztahu  $E = p^2/(2m) + V$  platného pro konzervativní systém. Vezmeme-li v tomto výsledku znaménko plus, vidíme, že funkce  $\phi^*$  je rovna akci známé z klasické fyziky

$$\phi^*(x) = \int_0^x p \, dx. \quad (6.11)$$

Vlnová funkce je tedy v aproximaci, kdy zanedbáváme  $\hbar$  v rovnici (6.3) rovna

$$\psi(x, t) = e^{\frac{1}{i\hbar}(Et - \int_0^x p \, dx)}. \quad (6.12)$$

Podobný výraz je znám i z optiky z teorie eikonálu.

Z poslední rovnice lze snadno odvodit i známou Bohrovu kvantovací podmínku. Předpokládejme, že  $x$  je cyklická souřadnice (např. úhel rotace okolo osy  $z$  v Bohrově modelu atomu vodíku). V takovém případě se po vykonání jednoho cyklu pohybu dostaneme do fyzikálně ekvivalentního místa a vlnová funkce  $\psi(x, t)$  se nesmí změnit. Musí tedy platit

$$\frac{1}{\hbar} \oint p \, dx = n2\pi, \quad (6.13)$$

kde  $n$  je celé číslo. Odtud dostáváme známou Bohrovu podmínku

$$\oint p \, dx = nh. \quad (6.14)$$

To znamená, že přírůstky akce při cyklickém pohybu nemohou být libovolné a musí být rovny  $nh$ . Vzhledem k tomuto kvantování akce jsou pak kvantovány i další související fyzikální veličiny.

Všimněme si, kdy vymizí člen

$$\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.15)$$

v rovnici (6.3). Tento člen vymizí v limitě  $\hbar \rightarrow 0$ . Vymizí ale také v případě kdy je výraz

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} = p = konst \quad (6.16)$$

konstantní. To znamená, že Bohrova teorie dává správné výsledky v případě, kdy je zobecněný impulz během cyklického pohybu konstantní. To platí např. v případě kvantování pohybu elektronu v atomu vodíku, kdy je příslušný zobecněný impulz odpovídající rotaci okolo osy  $z$  během pohybu konstantní. Jak známo, ve složitějších případech Bohrova teorie selhává.

### 6.3 Ehrenfestovy věty

V této kapitole se zaměříme na další pochopení souvislosti kvantové a klasické mechaniky.

Vzhledem k tomu, že operátory souřadnice a impulzu nezávisí explicitě na čase, můžeme napsat operátory časové derivace pro tyto veličiny ve tvaru

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] \quad (6.17)$$

a

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}]. \quad (6.18)$$

Tyto operátorové rovnice jsou kvantové analogie Hamiltonových rovnic z klasické fyziky

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \{q_k, H\} \quad (6.19)$$

a

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = \{p_k, H\}, \quad (6.20)$$

kde  $q_k$  a  $p_k$  jsou zobecněné souřadnice a symbol  $\{, \}$  označuje Poissonovu závorku.

Nyní budeme předpokládat, že hamiltonián má obvyklý tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + V(x, y, z, t). \quad (6.21)$$

Potom z rovnice (6.17) dostaneme

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{2mi\hbar} (\hat{x}\hat{p}_x^2 - \hat{p}_x^2\hat{x}) = \frac{1}{2mi\hbar} (\hat{x}\hat{p}_x\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{p}_x\hat{x}). \quad (6.22)$$

Nyní použijeme komutační relaci

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \quad (6.23)$$

k vyjádření  $\hat{x}\hat{p}_x$  v prvním členu v závorce a  $\hat{p}_x\hat{x}$  ve druhém členu. Po opětovném použití této komutační relace dostaneme

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}_x}{m}. \quad (6.24)$$

Vidíme tedy, že *souvislost mezi operátory rychlosti a impulzu je v kvantové mechanice stejná, jako mezi klasickou rychlostí a impulzem.*

Podobně můžeme postupovat i v případě rovnice (6.18). Dosazením za hamiltonián dostaneme z této rovnice

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{p}_x V - V \hat{p}_x) = \frac{1}{i\hbar} \left( -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} - i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (6.25)$$

což vede na výsledek

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (6.26)$$

Zavedeme-li *operátor síly* vztahem

$$\hat{F}_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad (6.27)$$

vidíme, že *operátor časové změny impulzu je roven operátoru síly* podobně jako je tomu v klasické fyzice pro klasické veličiny. Rovnice (6.25) tedy představuje kvantový protějšek klasických Newtonových rovnic.

Kvantově mechanickým vystředováním rovnic (6.24) a (6.26) dostaneme dvě *Ehrenfestovy rovnice*

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \left\langle \frac{d\hat{x}}{dt} \right\rangle = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m} \quad (6.28)$$

a

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = \left\langle \frac{d\hat{p}_x}{dt} \right\rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle \hat{F}_x \rangle. \quad (6.29)$$

V explicitním tvaru je můžeme zapsat v následující podobě

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi dV = \frac{1}{m} \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dV \quad (6.30)$$

a

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dV = \int \psi^* \left( -\frac{\partial V}{\partial x} \right) \psi dV, \quad (6.31)$$



kde integrace probíhá přes celý třírozměrný prostor. *Klasické pohybové rovnice tedy platí pro kvantově-mechanické střední hodnoty příslušných operátorů.*

Z Ehrenfestových rovnic lze odvodit i *Newtonův zákon*. Postupným použitím Ehrenfestových rovnic dostaneme

$$\frac{d^2\langle\hat{x}\rangle}{dt^2} = \frac{d}{dt} \frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\langle\hat{p}_x\rangle}{m} = \frac{1}{m} \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \frac{\langle\hat{F}_x\rangle}{m}. \quad (6.32)$$

*Newtonův zákon tedy platí pro kvantově-mechanické střední hodnoty příslušných kvantově-mechanických operátorů*

$$m \frac{d^2\langle\hat{x}\rangle}{dt^2} = \langle\hat{F}_x\rangle. \quad (6.33)$$

Vidíme, že klasická fyzika formuluje pohybové zákony s pomocí takových veličin, jako jsou střední hodnota souřadnice vlnového balíku, impulsu či síly. Klasický popis lze zřejmě použít pouze tehdy, když kvantově-mechanické neurčitosti jako jsou  $\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle$  či  $\langle(\Delta\hat{p}_x)^2\rangle$  jsou malé ve srovnání se středními hodnotami těchto veličin  $\langle\hat{x}\rangle$  či  $\langle\hat{p}_x\rangle$ . Pokud nejsou uvedené podmínky splněny, nelze klasickou mechaniku použít.

Na závěr si všimněme, že zatímco Schrödingerova rovnice je lineární vzhledem k vlnové funkci a platí tedy princip superpozice, klasická mechanika, která ve výše uvedeném smyslu pracuje se středními hodnotami veličin, není obecně v těchto středních hodnotách lineární.



# Kapitola 7

## Spin

### 7.1 Spinová vlnová funkce

Experimentální cestou bylo zjištěno, že elektron má vlastní (vnitřní) moment hybnosti a současně i vlastní magnetický moment. Jednotlivé složky obou těchto vektorových veličin jsou kvantované a nabývají vždy pouze dvou hodnot. Tuto skutečnost je nutné vzít v rámci kvantové mechaniky při popisu stavu částice v úvahu jakožto další (čtvrtý) stupeň volnosti, který dostal název *spin*. Průměty spinového momentu hybnosti do libovolného směru prostoru mají vždy hodnoty  $+\hbar/2$  a  $-\hbar/2$ . Spinový moment hybnosti je nezávislý na prostorovém chování částice a nespojuje se tudíž ani s její souřadnicí  $\mathbf{r}$ , ani s jejím impulsem  $\mathbf{p}$ . Je typicky kvantovou veličinou, která nemá předlohu v klasické mechanice. V rámci kvantové mechaniky musí být pochopitelně vzata v úvahu způsobem, který nenaruší její strukturu. Probereme postupně otázky, jak se existence spinu elektronu dotkne pojmu vlnová funkce, jakým operátorem bude spin v kvantové mechanice reprezentován a zda se nějak změní Schrödingerova rovnice.

Co se týče vlnové funkce, je třeba reagovat na fakt existence

dodatečného stupně volnosti. To se realizuje v podobě zavedení nové proměnné  $\chi$ , která má diskrétní charakter a nabývá pouze dvou hodnot  $\pm\hbar/2$  (někdy se pro stručnost též dosazuje jen  $\pm 1/2$  nebo dokonce  $\pm$ ), ale nejčastěji se používá znaků  $\uparrow$  a  $\downarrow$ . Vlnová funkce má tedy tvar  $\psi(\mathbf{r}, \chi, t)$  a nazývá se spinová vlnová funkce nebo stručněji *spinová funkce*.

Fyzikální interpretace spinové funkce je podobně jako u vlnové funkce nezahrnující spin opět statistická. Veličiny

$$\rho(\mathbf{r}, \uparrow, t) = |\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)|^2 \quad \text{a} \quad \rho(\mathbf{r}, \downarrow, t) = |\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)|^2 \quad (7.1)$$

interpretujeme jako hustoty pravděpodobnosti nalezení částice se průmětem spinu  $\uparrow$  a  $\downarrow$  v místě  $\mathbf{r}$ .

Nespinová hustota pravděpodobnosti nalezení částice v místě  $\mathbf{r}$  (bez ohledu na průmět jejího spinu) je potom dána vzorcem

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)|^2$$

a počítáme ji zejména v situacích, kdy se nezajímáme o spinové vlastnosti částice, ale jen o její prostorové chování. Naproti tomu v případech, kdy je důležitý průmět spinu elektronu bez ohledu na jeho polohu, můžeme vyjádřit pravděpodobnosti, že spin částice má průmět  $\uparrow$  nebo  $\downarrow$  v podobě

$$P_{\uparrow} = \int |\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)|^2 dV, \quad P_{\downarrow} = \int |\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)|^2 dV.$$

Na základě předchozích vztahů můžeme snadno zformulovat i normovací podmínku pro spinovou funkci v podobě

$$\int (|\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)|^2) dV = 1. \quad (7.2)$$

Pro praktický zápis vztahů zahrnujících spinovou funkci je výhodnější nedívat se na ni jako na funkci diskrétní spinové proměnné, ale jako na dvojici funkcí zapsaných v podobě jedno-sloupcové dvouřádkové matice takto:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) \\ \psi(\mathbf{r}, \downarrow, t) \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

Tuto funkci nazýváme *dvousložková spinová funkce*. Normovací podmínku pro tuto funkci zapisujeme v podobě

$$\begin{aligned} \int (|\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)|^2) dV &= \int (\psi^*(\mathbf{r}, \uparrow, t)\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) + \psi^*(\mathbf{r}, \downarrow, t)\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)) dV = \\ &= \int \Psi^+(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = 1, \end{aligned}$$

kde

$$\Psi^+(\mathbf{r}, t) = (\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t)^*, \psi(\mathbf{r}, \downarrow, t)^*)$$

je matice hermitovscky sdružená s maticí  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ .

Rozšíření počtu proměnných vlnové funkce o diskrétní spinovou proměnnou  $\chi$  ani přechod ke dvousložkovému zápisu vlnové funkce nic nemění na principu superpozice stavů. Můžeme tedy i o množině všech spinových funkcí mluvit jako o stavovém prostoru a definovat na tomto prostoru skalární součin dvou spinových funkcí  $\Psi_1$  a  $\Psi_2$  předpisem

$$(\Psi_1, \Psi_2) = \int \Psi_1^+ \Psi_2 dV$$

nebo v podrobnějším rozpisu jako

$$(\Psi_1, \Psi_2) = \int (\psi_1^*(\mathbf{r}, \uparrow, t)\psi_2(\mathbf{r}, \uparrow, t) + \psi_1^*(\mathbf{r}, \downarrow, t)\psi_2(\mathbf{r}, \downarrow, t)) dV.$$

## 7.2 Spinové operátory

Podívejme se nyní na otázku, jak se určí tvar operátoru spinu elektronu. Protože jde o fyzikální veličinu, která je vnitřní charakteristikou částice, nelze postupovat podle algoritmu uvedeného v předchozích odstavcích, neboť neexistuje její klasická

předloha ani jakákoliv závislost na souřadnici  $\mathbf{r}$  a impulsu  $\mathbf{p}$  částice. Jedinou možností je vycházet z experimentálních poznatků týkajících se spinu a sledovat i následně souhlas teorie s experimentem.

Zkusme nejprve posoudit možný tvar jakéhokoliv operátoru čistě spinového charakteru – označme ho symbolem  $\hat{O}^{sp}$ . Má-li být lineárním operátorem a nemá-li záviset ani na souřadnicích, ani na čase, musí být v nejobecnějším případě jeho působení na vlnovou funkci vystiženo vzorcem

$$\begin{aligned}\hat{O}^{sp}\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) &= A\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) + B\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t), \\ \hat{O}^{sp}\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t) &= C\psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) + D\psi(\mathbf{r}, \downarrow, t).\end{aligned}$$

Dáme-li tomuto vztahu maticovou podobu

$$\hat{O}^{sp} \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) \\ \psi(\mathbf{r}, \downarrow, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, \uparrow, t) \\ \psi(\mathbf{r}, \downarrow, t) \end{pmatrix},$$

uvidíme, že existuje možnost reprezentovat spinový operátor  $\hat{O}^{sp}$  čtvercovou maticí druhého řádu mající tvar

$$\hat{O}^{sp} \equiv \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Veličiny  $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$  jsou v tomto případě konstanty. Tento vztah můžeme, pokud zůstaneme u zápisu spinových funkcí ve dvousložkové podobě, zobecnit i na operátory nikoliv pouze spinové. Budou opět reprezentovány maticemi druhého řádu, ale příslušné maticové prvky  $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$  se změň v operátory  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  a  $\hat{D}$ .

Vráťme se nyní k otázce určení tvaru operátoru spinu. Soustředíme se nejprve na mechanický spinový moment hybnosti označovaný obvykle symbolem  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ . Z předchozího výkladu víme, že jeho operátor musíme hledat na základě následujících požadavků:

Složky operátoru spinu  $\hat{s}_x$ ,  $\hat{s}_y$  a  $\hat{s}_z$  musí být reprezentovány maticemi, které

- musí být hermitovské, neboť mají mít reálná vlastní čísla,
- musí mít vlastní čísla  $+\hbar/2$  a  $-\hbar/2$ ,
- musí splňovat komutační relace  
 $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$ ,  $[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x$ ,  $[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y$ .

První dva požadavky jsou samozřejmé kvůli zachování formální struktury kvantové mechaniky, poslední se opírá o skutečnost, že spin je momentem hybnosti a měl by splňovat přes svůj odlišný původ komutační relace jako orbitální moment hybnosti.

V praxi se osvědčilo vyjadřovat operátor spinu ve tvaru

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Pro složky operátoru  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  musí ovšem platit požadavky analogické předchozím, a sice že příslušné matice

- musí být hermitovské neboť mají mít reálná vlastní čísla,
- musí mít vlastní čísla  $+1$  a  $-1$ ,
- musí splňovat komutační relace  
 $[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hbar\hat{\sigma}_z$ ,  $[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\hbar\hat{\sigma}_x$ ,  $[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\hbar\hat{\sigma}_y$ .

Tyto požadavky řeší tzv. Pauliho matice

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Tato trojice matic není jediným řešením výše uvedených požadavků, ale všechna ostatní řešení jsou fyzikálně plně ekvivalentní a na trojici Pauliho matic je možné se omezit bez újmy na obecnosti teorie.

Velmi často je zapotřebí pracovat s průmětem spinu do libovolného směru daného například jednotkovým vektorem  $\mathbf{n} = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$  majícím souřadnice vyjádřené pomocí směrových kosinů  $\cos \alpha$ ,  $\cos \beta$  a  $\cos \gamma$ , pro něž je  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ . Odpovídající operátor by měl na základě předchozího výsledku mít tvar

$$\hat{s}(\mathbf{n}) = \hat{\mathbf{s}}\mathbf{n} = \frac{\hbar}{2}(\hat{\sigma}_x \cos \alpha + \hat{\sigma}_y \cos \beta + \hat{\sigma}_z \cos \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \cos \alpha - i \cos \beta \\ \cos \alpha + i \cos \beta & -\cos \gamma \end{pmatrix}.$$

Spinový magnetický moment elektronu má velikost rovnou Bohrovu magnetonu  $\mu_B = |e|\hbar/2m_e$  a jeho průměty mají hodnoty  $\pm\mu_B$ . Protože všechny Pauliho matice mají vlastní čísla  $\pm 1$ , bude operátor magnetického momentu elektronu mít tvar

$$\hat{M}^{sp} = -\mu_B \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Záporné znaménko je zde dáno záporným elektrickým nábojem elektronu.

### 7.3 Pauliho rovnice

Kdybychom ještě předtím, nežli vezmeme na vědomí existenci spinu, vložili elektron (elektricky nabitou částici s nábojem  $-e$  a hmotností  $m_e$ ), do konzervativního pole s potenciální energií  $V$  a zároveň do elektromagnetického pole charakterizovaného vektorovým potenciálem  $\mathbf{A}$  a skalárním potenciálem  $\varphi$ , měl by jeho hamiltonián (operátor odpovídající klasické Hamiltonově funkci) tvar

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi + V.$$

Existence spinu elektronu – přesněji jeho spinového magnetického momentu – musí způsobit změnu hamiltoniánu, neboť



magnetický moment částice má v magnetickém poli dodatečnou energii závislou na jeho prostorové orientaci. Konkrétně se energie částice nesoucí magnetický moment  $\mathbf{M}$  po zapnutí magnetického pole s indukcí  $\mathbf{B}$  změní o veličinu

$$\Delta E = -\mathbf{M}\mathbf{B}. \quad (7.5)$$

V případě elektronu bude  $\mathbf{M} = \mathbf{M}^{sp}$  a energii  $\Delta E$  bude příslušet operátor

$$\widehat{\Delta E} = -\widehat{\mathbf{M}}^{sp}\mathbf{B} = +\mu_B\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{B}, \quad (7.6)$$

který se musí stát dodatečným členem hamiltoniánu. Je-li elektron součástí například atomu, má magnetické pole  $B$  ve skutečnosti dvě složky - interní (vnitroatomovou) a externí. Externí magnetické pole je makroskopické pole, v němž se nachází celý atom a které můžeme při laboratorních experimentech zapínat, vypínat a měnit jeho velikost. Interní magnetické pole vzniká uvnitř atomu jako pole buzené interními elektrickými proudy způsobenými orbitálním pohybem prostorového záporného náboje elektronového obalu atomu. Energie elektronu vznikající v důsledku vzájemného působení jeho spinového magnetického momentu a interního magnetického pole se nazývá *spin-orbitální interakce* a v případě elektronu nacházejícího v kulově symetrickém poli  $V(r)$  (tedy nikoliv pouze v atomu) jí přísluší operátor

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m_e^2c^2r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{4m_e^2c^2r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}. \quad (7.7)$$

Vše co bylo řečeno o elektronu v atomu lze vztáhnout i na složitější systémy (elektron v molekule nebo v pevné látce). Obecnější tvar operátoru spin-orbitální interakce je

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m_e^2c^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\text{grad}V \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (7.8)$$

a snadno se ověří, že vzorec (7.7) je zvláštním případem (7.8).

Na obou vzorcích (7.7) i (7.8) je vidět, že jdou principiálně přepsat do tvaru pravé strany vzorce (7.6). Pro úplnost dodejme, že důsledné odvození tvaru operátoru spin-orbitální interakce je možné jen v rámci relativistické kvantové teorie, z níž existence spinu vyplývá jako samozřejmý důsledek, zatímco do nerelativistické kvantové mechaniky byl včleněn po experimentálním zjištění jeho existence a vlastností.

Výsledný tvar hamiltoniánu pro elektron s nábojem  $-e$ , hmotností  $m_e$ , spinem  $\hbar/2$  v konzervativním poli s potenciální energií  $V(\mathbf{r})$  a v elektromagnetickém poli s potenciály  $\mathbf{A}$  a  $\varphi$ , který se nazývá *Pauliho hamiltonián*, tedy bude

$$\hat{H}^P = \left\{ \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2 - e\varphi + V \right\} \hat{1}_2 + \hat{H}_{so} + \mu_B \hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{B}. \quad (7.9)$$

Označení  $\mathbf{B}$  se v této rovnici vztahuje pouze na indukci vnějšího magnetického pole a je tedy  $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$ . Symbol  $\hat{1}_2$  znamená jednotkovou matici druhého řádu (jednotkový operátor vůči spinové proměnné) a zajišťuje, aby celý Pauliho hamiltonián  $\hat{H}^P$  byl maticí druhého řádu (u druhého a třetího členu je to dáno přítomností spinového operátoru  $\boldsymbol{\sigma}$ ).

Pro ověření srozumitelnosti zápisu vzorce (7.9) ještě přepíšme  $\hat{H}_P$  v maticové podobě

$$\hat{H}^P = \begin{pmatrix} \{ \dots \} + (\hat{H}_{so})_{\uparrow\uparrow} + \mu_B B_z & (\hat{H}_{so})_{\uparrow\downarrow} + \mu_B (B_x - iB_y) \\ (\hat{H}_{so})_{\downarrow\uparrow} + \mu_B (B_x + iB_y) & \{ \dots \} + (\hat{H}_{so})_{\downarrow\downarrow} - \mu_B B_z \end{pmatrix},$$

kde symbol  $\{ \dots \}$  zastupuje celý výraz ve složených závorkách v (7.9).

Ve speciálních případech, kdy je předmětem studia chování mikroskopického systému (elektronu, atomu, molekuly) ve vnějším magnetickém poli, které díky svému makroskopickému charakteru má nehomogenitu měřitelné teprve na vzdálenostech o mnoho řádů převyšujících rozměry studovaného systému, můžeme spolehlivě předpokládat, že systém se bude chovat jako

v homogenním magnetickém poli. Pro tento případ je možné hamiltonián (??) vhodně upravit. Rozvedeme-li první člen na pravé straně a přeuspořádáme-li jednotlivé příspěvky tak, aby byly pohromadě členy, které vymizí při vypnutí vnějšího pole, dostaneme

$$\hat{H}^P = \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V \right\} \hat{1}_2 + \hat{H}_{so} + \left\{ \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}^2 - e\varphi \right\} \hat{1}_2 + \mu_B \hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{B}.$$

Homogenní magnetické pole (složky  $\mathbf{B}$  nezávislé na souřadnicích) lze popsat potenciály  $\mathbf{A} = [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]/2$  a  $\varphi = 0$ , které dávají vztah  $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$ . První výraz ve druhých složených závorkách můžeme upravit následovně

$$\frac{e}{m_e} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{2m_e} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}] \hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{2m_e} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] \mathbf{B} = \frac{1}{\hbar} \mu_B \hat{\mathbf{L}} \mathbf{B}$$

a napsat Pauliho hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H}^P = \hat{H}_0^P + \hat{H}_{lin} + \hat{H}_{nelin}, \quad (7.10)$$

kde

$$\hat{H}_0^P = \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V \right\} \hat{1}_2 + \hat{H}_{so} \quad (7.11)$$

je Pauliho hamiltonián zkoumaného systému bez působení vnějšího magnetického pole,

$$\hat{H}_{lin} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\boldsymbol{s}}) \mathbf{B} \quad (7.12)$$

je změna hamiltoniánu lineárně závislá na velikosti magnetické indukce  $B$  a nakonec

$$\hat{H}_{nelin} = \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}^2 \quad (7.13)$$

je příspěvek kvadraticky závislý na indukci pole, který je významný pouze ve velmi silných polích a vede k nelineárním jevům.

Chceme-li se omezit jen na studium lineární odezvy kvantového systému na vnější magnetické pole, můžeme zanedbat  $\hat{H}_{nelin}$  a nemáme-li vážný důvod orientovat souřadnicový systém určitým způsobem, můžeme zvolit souřadnicovou osu  $z$  ve směru homogenního pole, tj. tak aby platilo  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . V takovém případě má Pauliho hamiltonián velmi přehledný tvar

$$\hat{H}^P = \hat{H}_0^P + \Omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z), \quad (7.14)$$

kde  $\Omega_L = eB/2m_e$  je tzv. *Larmorova frekvence*.

Nyní již můžeme přejít k uvedení základní rovnice, z níž se počítají spinové funkce. Napíšeme-li diferenciální rovnici Schrödingerova typu s Pauliho hamiltoniánem a s dvousložkovou vlnovou funkcí, dostaneme tzv. *nestacionární Pauliho rovnici*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_P \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (7.15)$$

která umožňuje po zadání počáteční podmínky  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t_0)$  spočítat spinovou funkci  $\Psi(\mathbf{r}, t > t_0)$  v každém pozdějším časovém okamžiku.

V případech, kdy je Pauliho hamiltonián  $\hat{H}_P$  nezávislý na čase, tj. kdy na čase nezávisí potenciály vnějších polí  $\mathbf{A}$ ,  $\varphi$  a  $V$ , je možné odvodit stejným způsobem jako v případě Schrödingerovy rovnice *stacionární Pauliho rovnici*

$$\hat{H}^P \Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}). \quad (7.16)$$

## 7.4 Atom v magnetickém poli

### 7.4.1 Normální Zeemanův jev

Uvažujme, co se stane, bude-li atom podroben působení vnějšího statického magnetického pole s indukcí  $\mathbf{B}$ . Dá se očekávat, že atom do jisté míry změní své vlastnosti. Dojde například ke změnám jeho energetických hladin. Jsou-li tyto změny v nepříliš silných magnetických polích lineárně závislé na velikosti magnetické indukce  $\mathbf{B}$ , nazývá se změna energetického spektra atomu způsobená magnetickým polem *Zeemanův jev*. Vzhledem k mikroskopickým rozměrům atomu můžeme vnější magnetické pole považovat za homogenní a zvolit souřadnice tak, aby bylo  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . Pro jednoduchost se zde omezíme na atom s jediným valenčním elektronem. Tato skutečnost znamená, že ostatní elektrony jsou součástí úplně obsazených vnitřních elektronových slupek, jejichž souhrnný orbitální i spinový moment hybnosti je nulový a orbitální a spinový moment hybnosti jediného valenčního elektronu tak reprezentuje orbitální a spinový moment hybnosti atomu. Dále budeme v rámci tzv. jednoelektronového přiblížení předpokládat, že chování valenčního elektronu můžeme v rozumné aproximaci vyšetřit tak, že působení atomového jádra a ostatních elektronů souhrnně nahradíme kulově symetrickým efektivním polem s potenciální energií  $V_{ef}(r)$ . Popsané situaci bude odpovídat hamiltonián

$$\hat{H}^P = \hat{H}_0^{at} + \Omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z), \quad (7.17)$$

v němž první operátor

$$\hat{H}_0^{at} = \hat{H}_{nspin}^{at} + \hat{H}_{so} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{ef}(r) + \hat{H}_{so} \quad (7.18)$$

je hamiltoniánem izolovaného atomu nepodrobeného působení magnetického pole. V něm je vyznačeno oddělení spinově nezávislého členu  $\hat{H}_{nspin}^{at}$  zahrnujícího operátory kinetické a efektivní

potenciální energie elektronu a operátoru spin-orbitální interakce  $\hat{H}_{so}$ . Druhý člen ve vzorci (7.17) odpovídá změně hamiltoniánu v důsledku zapnutí vnějšího pole (magnetická indukce  $B$  je skryta v  $\Omega_L$ ), o čemž svědčí jeho přepis do tvaru

$$\Omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z) = \frac{eB}{2m_e}(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z) = \frac{e}{2m_e}\hat{L}_z B + \frac{e}{m_e}\hat{s}_z B = -\hat{\mu}_z^{orb} B - \hat{\mu}_z^{spin} B$$

majícího význam energie úhrnného magnetického momentu elektronu

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m_e}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}) = \hat{\mu}^{orb} + \hat{\mu}^{spin} \quad (7.19)$$

v magnetickém poli  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ .

Budeme nyní předpokládat, že jsou nám již známy charakteristiky atomu před zapnutím magnetického pole, tj. že je vyřešena úloha odpovídající hamiltoniánu  $\hat{H}_0^{at}$ . Ta je však poněkud komplikována přítomností operátoru  $\hat{H}_{so}$ . Začneme proto jednodušším případem, kdy je možné vliv spin-orbitální interakce neuvažovat. Je jasné, že vzhledem k vzájemné konkurenci operátorů  $\hat{H}_{so}$  a  $-\hat{\mu}_z B$  je to možné jen v tak silném magnetickém poli, aby bylo možné první z nich zanedbat. Přijmeme-li tento předpoklad, bude možné zapsat řešení Pauliho rovnice při vypnutém magnetickém poli ve tvaru

$$\hat{H}_0^{at}\Psi_{nlmm_s} = E_{nl}^{at}\Psi_{nlmm_s}. \quad (7.20)$$

Díky nepřítomnosti operátoru  $\hat{H}_{so}$  má hamiltonián  $\hat{H}_0^{at}$  vlastnosti hamiltoniánu pro pohyb částice v kulově symetrickém poli. Zejména platí, že postupně komutuje s operátory  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  a  $\hat{s}_z$ . To zaručuje, že vlastní funkce  $\Psi_{nlmm_s}$  hamiltoniánu je možné vybrat tak, aby byly zároveň i vlastními funkcemi těchto tří operátorů, takže postupně platí

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2\Psi_{nlmm_s} &= l(l+1)\hbar^2\Psi_{nlmm_s}, \\ \hat{L}_z\Psi_{nlmm_s} &= m\hbar\Psi_{nlmm_s}, \\ \hat{s}_z\Psi_{nlmm_s} &= m_s\hbar\Psi_{nlmm_s}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

a zároveň umožňuje použít pro identifikaci jednotlivých stavů právě čtveřice kvantových čísel  $nlmm_s$ . Poslední ze vztahů (7.21) například znamená, že atomové vlnové funkce můžeme explicitně zapsat ve tvaru

$$\Psi_{nlm\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{nlm} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{nlm\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{nlm} \end{pmatrix}. \quad (7.22)$$

Rozdílný počet kvantových čísel u energií  $E_{nl}$  a vlnových funkcí  $\Psi_{nlmm_s}$  odpovídá degeneraci energetických hladin v kulově symetrickém poli. Stupeň degenerace hladiny  $E_{nl}$  je roven  $2(2l+1)$ , neboť pro dané  $n$  a  $l$  je  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  a  $m_s \pm 1/2$ . Specifická situace nastává u atomu vodíku, kde splývají i energie s různými hodnotami  $l$ .

Vhodnou kombinací vztahů (7.20) a (7.21) celkem snadno dostaneme vztah

$$(\hat{H}_0^{at} + \Omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z))\Psi_{nlmm_s} = (E_{nl}^{at} + \hbar\Omega_L(m + 2m_s))\Psi_{nlmm_s}$$

neboli

$$\hat{H}^P\Psi_{nlmm_s} = E_{nlmm_s}\Psi_{nlmm_s}, \quad (7.23)$$

který je vyřešenou Pauliho rovnicí s hamiltoniánem  $\hat{H}^P$  a v němž veličiny

$$E_{nlmm_s} = E_{nl}^{at} + \hbar\Omega_L(m + 2m_s) \quad (7.24)$$

znamenaají energetické hladiny atomu po zapnutí magnetického pole.

Poslední dvě rovnice vedou k následujícím závěrům:

- Vlnové funkce  $\Psi_{nlmm_s}$  řeší Pauliho rovnici před zapnutím vnějšího magnetického pole i po jeho zapnutí. Znamená to, že magnetické pole neovlivní elektronový obal atomu. Je třeba zdůraznit, že to platí pouze v rámci Zeemanova jevu, kdy se zajímáme o jevy lineárně závislé na velikosti magnetické indukce  $B$ .

- Základním důsledkem vlivu magnetického pole na energetické hladiny atomu je jejich rozštěpení na větší počet subhladin.

Štěpení atomových hladin vlivem magnetického pole, k němuž dochází za podmínek, které jsme zde uvažovali (zanedbání spin-orbitální interakce) se nazývá *normální Zeemanův jev*. Jeho výraznou charakteristikou je skutečnost, že původní hladiny energie  $E_{nl}$  se rozštěpí na subhladiny, jejichž vzájemné energetické difference  $\hbar\Omega_L$  jsou úměrné magnetické indukci  $B$ , ale pro pevné  $B$  jsou pro libovolná  $n$  a  $l$  stejné. To je příčinou toho, že nedojde vlivem magnetického pole k úplnému sejmutí jejich degenerace. Není obtížné ze vzorce (7.24) odvodit, že hladina  $E_{nl}$  se neštěpí na  $2(2l + 1)$  subhladin, ale pouze na  $2l + 3$  subhladin, z nichž 4 subhladiny (dvě nejvyšší a dvě nejnižší) jsou již nedegenerované a zbývající  $2l - 1$  subhladiny jsou dvakrát degenerované.

Z experimentálního hlediska představuje normální Zeemanův jev magnetickým polem vyvolané štěpení spektrálních čar příslušného atomu, které odpovídají přechodům elektronu mezi rozštěpenými atomovými hladinami. Soustředíme-li se na jeden vybraný dovolený přechod, který symbolicky označíme  $nl \rightarrow \tilde{n}\tilde{l}$ , bude mu před zapnutím magnetického pole odpovídat ve spektru spektrální čára s kruhovou frekvencí

$$\omega_{nl,\tilde{n}\tilde{l}} = \frac{E_{nl} - E_{\tilde{n}\tilde{l}}}{\hbar}.$$

Zdánlivě by se tato čára měla po zapnutí pole rozštěpit na  $(2l + 3)(2\tilde{l} + 3)$  čar, avšak výběrová pravidla pro optické přechody v atomu vyžadují, aby byly splněny podmínky  $\Delta m = -1, 0, 1$  a  $\Delta m_s = 0$ , takže ve skutečnosti dojde pouze k přechodům, jimž odpovídají tři kruhové frekvence

$$\omega_{nl,\tilde{n}\tilde{l}} - \Omega_L, \quad \omega_{nl,\tilde{n}\tilde{l}}, \quad \omega_{nl,\tilde{n}\tilde{l}} + \Omega_L.$$



Normální Zeemanův jev tedy spočívá v symetrickém štěpení spektrálních čar na tři komponenty. Jeho název souvisí s faktem, že je tento jev vysvětlitelný i v rámci klasické fyziky.

### 7.4.2 Anomální Zeemanův jev

Poněkud odlišná situace nastane při zkoumání důsledků vlivu velmi slabého magnetického pole na atom. Jestliže velikost magnetické indukce  $B$  klesne natolik, že vliv operátoru  $\Omega_L(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z)$  úměrného velikosti  $B$  je srovnatelný nebo menší než operátoru spin-orbitální interakce  $\hat{H}_{so}$ , nelze už vliv vnitroatomové spin-orbitální interakce zanedbat. V tomto případě je nezbytné již před zapnutím magnetického pole uvažovat jiná výchozí řešení pro atomové energie a vlnové funkce než v případě normálního Zeemanova jevu.

Budeme nyní vycházet z hamiltoniánu pro izolovaný atom bez vlivu vnějších polí ve tvaru

$$\hat{H}_0^{at} = \hat{H}_{nspin}^{at} + \hat{H}_{so} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{ef}(r) + f(r)\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}}, \quad (7.25)$$

kde  $f(r)$  je funkcí pouze radiální proměnné  $r$ . Hlavním důsledkem přítomnosti členu úměrného skalárnímu součinu  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}}$  je to, že operátory  $\hat{L}_z$  a  $\hat{s}_z$  již nekomutují s hamiltoniánem  $\hat{H}_0^{at}$ . Naopak vystoupí do popředí úloha operátoru úhrynného momentu hybnosti

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}. \quad (7.26)$$

Postupně se dá ověřit, že navzájem komutují operátory  $\hat{H}_0^{at}$ ,  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{J}_z$  a  $\hat{\mathbf{s}}^2$ . Pro charakteristiku kvantových stavů izolovaného atomu zvolíme tentokrát čtveřici kvantových čísel  $n, j, l, m_j$  odpovídající prvním čtyřem operátorům  $\hat{H}_0^{at}$ ,  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$  a  $\hat{J}_z$ .

Základní vlastnosti energetických hladin a vlnových funkcí atomu před zapnutím magnetického pole bude vyjadřovat Pauliho rovnice

$$\hat{H}_0^{at} \Phi_{n j l m_j} = E_{n j l}^{at} \Psi_{n j l m_j} \quad (7.27)$$

a další vlastnosti vlnových funkcí  $\Phi_{n j l m_j}$  čtveřice vztahů

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 \Phi_{n j l m_j} &= j(j+1)\hbar^2 \Phi_{n j l m_j}, \\ \hat{J}_z \Phi_{n j l m_j} &= m_j \hbar \Phi_{n j l m_j}, \\ \hat{\mathbf{L}}^2 \Phi_{n j l m_j} &= l(l+1)\hbar^2 \Phi_{n j l m_j}, \\ \hat{\mathbf{s}}^2 \Phi_{n j l m_j} &= (3/4)\hbar^2 \Phi_{n j l m_j}. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Funkce  $\Phi_{n j l m_j}$  jsou, jak je vidět, společnými vlastními funkcemi 5 komutujících operátorů  $\hat{H}_0^{at}$ ,  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{J}_z$  a  $\hat{\mathbf{s}}^2$ , avšak nejsou již vlastními funkcemi operátorů  $\hat{L}_z$  a  $\hat{s}_z$  a tedy ani vlastními funkcemi operátoru komponenty  $\hat{\mu}_z$  magnetického momentu

$$\hat{\mu} = -(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \frac{e}{2m_e}.$$

K tomu, abychom mohli pro řešení naší úlohy i zde použít podobného postupu jako u normálního Zeemanova jevu, je zapotřebí vztáhnout operátor  $\hat{\mu}_z$  nikoliv k operátorům  $\hat{L}_z$  a  $\hat{S}_z$ , ale spíše k operátoru  $\hat{J}_z$ . Pokusme se za tímto účelem nalézt operátor  $\hat{G}$  takový, aby se dal operátor magnetického momentu elektronu vyjádřit ve tvaru

$$\hat{\mu} = \hat{G}\hat{\mathbf{J}} = -(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \frac{e}{2m_e} = -(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}}) \frac{e}{2m_e}. \quad (7.29)$$

Po skalárním vynásobení tohoto operátorového vztahu zprava operátorem  $\hat{\mathbf{J}}$  dostaneme vztah

$$\hat{G}\hat{\mathbf{J}}^2 = -\frac{e}{2m_e}(\hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{J}}),$$

který můžeme dále upravit, uvědomíme-li si, že jistě platí

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}} \Rightarrow \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}} \Rightarrow \hat{\mathbf{L}}^2 = (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 - 2\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{s}},$$

na tvar

$$\hat{G}\hat{\mathbf{J}}^2 = -\frac{e}{2m_e} \left( \frac{3}{2}\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{s}}^2 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 \right).$$

Aplikací této operátorové rovnosti na funkci  $\Phi_{n_j l m_j}$  postupně vyjdou rovnosti

$$\begin{aligned} \hat{G}\hat{\mathbf{J}}^2 \Phi_{n_j l m_j} &= \hat{G}j(j+1)\hbar^2 \Phi_{n_j l m_j} = -\frac{e}{2m_e} \left( \frac{3}{2}\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{s}}^2 - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 \right) \Phi_{n_j l m_j} = \\ &= -\frac{e}{2m_e} \left( \frac{3}{2}j(j+1) + \frac{3}{8} - \frac{1}{2}l(l+1) \right) \hbar^2 \Phi_{n_j l m_j}, \end{aligned}$$

z nichž snadno odvodíme pravidlo pro působení hledaného operátoru  $\hat{G}$  na funkce  $\Phi_{n_j l m_j}$  v podobě

$$\hat{G}\Phi_{n_j l m_j} = -\frac{e}{2m_e} g(jl\frac{1}{2}) \Phi_{n_j l m_j}, \quad (7.30)$$

kde

$$g(jls) = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (7.31)$$

je tzv. Landéův faktor. V našem případě budeme potřebovat pouze  $g(jl\frac{1}{2})$ , neboť pro jediný elektron je  $s = 1/2$  a  $s(s+1) = 3/4$ .

Naším cílem je nyní řešení Pauliho rovnice  $\hat{H}^P \Phi = E\Phi$  s Pauliho hamiltoniánem

$$\hat{H}^P = \hat{H}_0^{at} + \Omega_L(\hat{L}_z + \hat{s}_z) = \hat{H}_0^{at} - \hat{\mu}_z B = \hat{H}_0^{at} - \hat{G}\hat{J}_z B, \quad (7.32)$$

který jsme upravili na konečný tvar s přihlédnutím k (7.29). K tomu je ještě zapotřebí modifikovat rovnost (7.30) tak, abychom

znali působení operátoru  $\hat{G}\hat{J}_z$  na funkce  $\Phi_{n_j l m_j}$ :

$$m_j \hat{G} \Phi_{n_j l m_j} = \hat{G} m_j \Phi_{n_j l m_j} = \hat{G} \hat{J}_z \Phi_{n_j l m_j} = -m_j \frac{e}{2m_e} g(jl \frac{1}{2}) \Phi_{n_j l m_j}. \quad (7.33)$$

Předchozím postupem jsme sice nenalezli explicitní tvar operátoru  $\hat{G}$ , ale pouze jeho dílčí vlastnost (7.33), která nám však postačí. Kombinací vztahů (7.27) a (7.33) totiž snadno dojdeme k vyřešené Pauliho rovnici

$$\hat{H}^P \Phi_{n_j l m_j} = (\hat{H}_0^{at} - \hat{G} \hat{J}_z B) \Phi_{n_j l m_j} = \left( E_{n_j l}^{at} + m_j g(jl \frac{1}{2}) \frac{e\hbar}{2m_e} \right) \Phi_{n_j l m_j}. \quad (7.34)$$

Řešení ukazuje, že ve slabém magnetickém poli opět nedochází k ovlivnění vlnových funkcí elektronu, ale že štěpení energetických hladin popsané vzorcem

$$E_{n_j l m_j} = E_{n_j l}^{at} + m_j g(jl \frac{1}{2}) \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (7.35)$$

které se nazývá *anomální Zeemanův jev*, je složitější než v případě normálního Zeemanova jevu. To je způsobeno přítomností Landéova faktoru  $g(jl \frac{1}{2})$ , díky kterému jsou energetické rozdíly mezi podhladinami různých rozštěpených hladin rozdílné. Ve spektru atomu se pak spektrální čáry štěpí na více než tři složky, neboť se rozštěpené čáry svými frekvencemi nepřekrývají.

## 7.5 Precese spinového momentu

Pro někoho může být velmi obtížné udělat si konkrétní představu o chování spinového momentu hybnosti. Výroky typu spin je orientován ve směru nebo proti směru souřadnicové osy  $z$  svádějí ke grafickému znázornění takových i jiných situací. Vektor  $\mathbf{s}$

však nemá v žádném kvantovém stavu přesně určeny všechny své složky  $s_x, s_y, s_z$ , neboť příslušné operátory  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$  navzájem nekomutují. Znázornění vektoru  $\mathbf{s}$  v podobě, na jakou jsme zvyklí z klasické mechaniky, tedy není možné. Můžeme se však pokusit sledovat chování hypotetického vektoru

$$\mathbf{\Sigma} = (\langle s_x \rangle, \langle s_y \rangle, \langle s_z \rangle) \quad (7.36)$$

jehož složkami jsou střední hodnoty složek spinu.

Budeme se konkrétně zajímat o chování vektoru  $\mathbf{\Sigma}$  v závislosti na čase v případě, kdy je částice nesoucí příslušný spinový moment podrobena působení magnetického pole s indukcí  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . Využijeme k tomu operátory časové změny pro jednotlivé složky spinu a Pauliho hamiltonián ve tvaru (7.14). S přihlédnutím k definici operátoru časové změny a ke skutečnosti, že spinové operátory nejsou explicitně funkcí času například platí

$$\hat{D}_{s_x} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{s}_x, \hat{H}^P] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{s}_x, \hat{H}_0^P] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{s}_x, \Omega_L \hat{L}_z] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{s}_x, 2\Omega_L \hat{s}_z]. \quad (7.37)$$

Zanedbáme-li v operátoru  $\hat{H}_0^P$  nezávislém na vnějším magnetickém poli člen odpovídající spin-orbitální interakci, nebude již obsahovat spinové operátory a první komutátor na pravé straně bude nulový. Nulový bude i druhý komutátor, neboť operátory  $\hat{s}_x$  a  $\hat{L}_z$  komutují. Zbývá tedy vztah

$$\hat{D}_{s_x} = \frac{2\Omega_L}{i\hbar} [\hat{s}_x, \hat{s}_z] = -2\Omega_L \hat{s}_y$$

Zcela analogickým způsobem se dospěje k rovnicím

$$\hat{D}_{s_y} = 2\Omega_L \hat{s}_x,$$

$$\hat{D}_{s_z} = \hat{0}.$$

Těmto třem operátorovým vztahům budou vzhledem k vlastnostem oprátora časové změny po vystředování odpovídat rovnice

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle s_x \rangle &= \frac{2\Omega_L}{i\hbar}\langle [s_x, s_z] \rangle = -2\Omega_L\langle s_y \rangle, \\ \frac{d}{dt}\langle s_y \rangle &= \frac{2\Omega_L}{i\hbar}\langle [s_y, s_z] \rangle = 2\Omega_L\langle s_x \rangle, \\ \frac{d}{dt}\langle s_z \rangle &= 0\end{aligned}$$

určující závislost středních hodnot  $\langle s_x \rangle$ ,  $\langle s_y \rangle$  a  $\langle s_z \rangle$  na čase. Jejich řešení není obtížné. Derivací první rovnice a dosazením z druhé se dostane rovnice

$$\frac{d^2}{dt^2}\langle s_x \rangle = -2\Omega_L\frac{d}{dt}\langle s_y \rangle = -4\Omega_L^2\langle s_x \rangle,$$

která má řešení

$$\langle s_x \rangle = A \cos(2\Omega_L t + \Phi) \quad (7.38)$$

s integračními konstantami  $A$  a  $\Phi$ . Znovu z první rovnice vyplýne, že

$$\langle s_y \rangle = -\frac{1}{2\Omega_L}\frac{d}{dt}\langle s_x \rangle = A \sin(2\Omega_L t + \Phi). \quad (7.39)$$

Diferenciální rovnice pro určení  $\langle s_z \rangle$  je triviální a dává výsledek

$$\langle s_z \rangle = C = \text{konst.} \quad (7.40)$$

Sečtením druhých mocnin výsledků (refstrednisx) a (7.39) dostaneme jednoduchý vztah

$$\langle s_x \rangle^2 + \langle s_y \rangle^2 = A^2.$$

Poslední dva dosažené výsledky ukazují, že vektor  $\Sigma$  koná precesní pohyb s úhlovou frekvencí  $2\Omega_L$ , a to kolem směru homogenního magnetického pole s indukcí  $\mathbf{B}$ . Jeho koncový bod opisuje kružnici o poloměru  $A$  se středem v bodě  $(0, 0, C)$ .

Snadno lze ukázat, že precesní pohyb bude vykonávat i vektor

$$\mathbf{\Lambda} = (\langle L_x \rangle, \langle L_y \rangle, \langle L_z \rangle),$$

jehož složky jsou středními hodnotami složek orbitálního momentu hybnosti. Operátory  $\hat{\mathbf{L}}$  a  $\hat{\mathbf{s}}$  totiž v předchozích rovnicích vystupují téměř symetricky – jediným rozdílem je záměna frekvence  $2\Omega_L$  za frekvenci  $\Omega_L$ . Vektor  $\mathbf{\Lambda}$  tedy vykonává precesi kolem směru magnetického pole  $\mathbf{B}$  s úhlovou frekvencí  $\Omega_L$ .





# Kapitola 8

## Přibližné metody kvantové mechaniky

### 8.1 Variační metody

#### 8.1.1 Obecná metoda

Mezi přibližnými metodami výpočtů energií a vlnových funkcí stacionárních stavů kvantového systému, jehož hamiltonián je  $\hat{H}$ , zaujímají významné místo metody variační. Jsou založeny na využití vlastností funkcionálu

$$\mathcal{F}[\psi] = \frac{(\psi, \hat{H}\psi)}{(\psi, \psi)}, \quad (8.1)$$

který je definován na vektorovém prostoru stavů  $\mathcal{V}$  a přiřazuje každému prvku  $\psi \in \mathcal{V}$  střední hodnotu energie kvantového systému v jeho stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi$ . Je například možné ukázat, že tento funkcionál nabývá minimální hodnoty pro vlnovou funkci  $\psi_0$  základního stavu kvantového systému a že jeho minimální hodnota splývá s energií  $E_0$  jeho základního stavu.

Předpokládejme, že studovaný systém má stacionární stavy odpovídající vlnovým funkcím  $\psi_n$ , tj. že platí

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (8.2)$$

kde  $n = 0, 1, 2, \dots$  a kvantové číslo  $n = 0$  odpovídá základnímu stavu systému, tj. že pro všechna  $n$  platí  $E_n \geq E_0$ . Zároveň předpokládejme, že vlnové funkce  $\psi_n$  tvoří ortonormální bázi v prostoru  $\mathcal{V}$ , tj. že platí  $(\psi_n, \psi_k) = \delta_{nk}$ . Protože každý prvek  $\psi \in \mathcal{V}$  můžeme jednoznačně vyjádřit ve tvaru

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad (8.3)$$

dostaneme po dosazení funkcionál  $\mathcal{F}$  ve tvaru

$$\mathcal{F} = \frac{\sum_n \sum_k c_n^* c_k (\psi_n, \hat{H}\psi_k)}{\sum_n \sum_k c_n^* c_k (\psi_n, \psi_k)}.$$

Jestliže nyní uvážíme, že  $(\psi_n, \hat{H}\psi_k) = (\psi_n, E_0\psi_k) = E_0\delta_{nk}$  a podmínky ortonormality  $(\psi_n, \psi_k) = \delta_{nk}$ , dvojnásobné sumy v čitateli a jmenovateli posledního výrazu se zredukuje na sumy jednoduché a vyjde

$$\mathcal{F} = \frac{\sum_n c_n^* c_n E_n}{\sum_n c_n^* c_n} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \quad (8.4)$$

Odtud už po snadné úpravě s přihlédnutím k nerovnosti  $E_n \geq E_0$  plyne

$$\mathcal{F}[\psi] \geq \frac{E_0 \sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0.$$

Tento závěr znamená, že energii základního stavu  $E_0$  můžeme chápat jako nejmenší možnou hodnotu střední energie systému

$$E_0 = \min_{\psi \in \mathcal{V}} \mathcal{F}[\psi], \quad (8.5)$$

a že vlnovou funkcí základního stavu je taková funkce  $\psi_0 \in \mathcal{V}$ , pro kterou nabývá  $\mathcal{F}$  minimální hodnoty a kterou tedy můžeme po vypočítání  $E_0$  získat z implicitního vztahu

$$E_0 = \mathcal{F}[\psi_0]. \quad (8.6)$$

Výpočet energie a vlnové funkce základního stavu soustavy hledáním minima funkcionalu  $\mathcal{F}$  je obecně stejně obtížný úkol jako původní výpočet založený na řešení Schrödingerovy rovnice a proto se předchozích dvou vztahů pro výpočty nepoužívá. Nabízí se však možnost uvažovat o vytvoření algoritmu vhodného pro alespoň pro přibližný výpočet, založený na myšlence minimalizovat funkcional  $\mathcal{F}$  nikoliv na celém prostoru  $\mathcal{V}$ , ale na vhodné množině  $\mathcal{T}^{(1)}$  testovacích funkcí  $\psi$ , která by byla podmnožinou  $\mathcal{V}$ . Z povahy věci je totiž jasné, že budeme-li hledat minimum funkcionalu  $\mathcal{F}$  pouze na  $\mathcal{T}^{(1)} \subset \mathcal{V}$ , dostaneme zřejmě hodnotu minima  $\mathcal{F}$  číselně vyšší (v krajním případě stejnou, ale nikdy nižší) než je hodnota minima  $\mathcal{F}$  na celém  $\mathcal{V}$ , tj. bude platit

$$E_0^{(1)} \equiv \min_{\psi \in \mathcal{T}^{(1)}} \mathcal{F}[\psi] \geq \min_{\psi \in \mathcal{V}} \mathcal{F}[\psi] \equiv E_0. \quad (8.7)$$

Vypočítáme-li z této formule hodnotu energie  $E_0^{(1)}$  a určíme-li  $\psi_0^{(1)}$  z podmínky  $E_0^{(1)} = \mathcal{F}[\psi_0^{(1)}]$  (srovnej se vztahem (8.6)), můžeme považovat energii  $E_0^{(1)}$  za přibližnou hodnotu energie základního stavu kvantového systému a funkci  $\psi_0^{(1)}$  za přibližnou vlnovovou funkci základního stavu systému.

Kvalita výsledků  $E_0^{(1)}$  a  $\psi_0^{(1)}$  ve srovnání přesnými hodnotami  $E_0$   $\psi_0$  ovšem podstatně závisí na výběru testovací množiny  $\mathcal{T}^{(1)}$ . Tato volba musí vycházet z dobrého odhadu fyzikální situace a ze zkušeností daných předchozími pokusnými výpočty. Jestliže získané výsledky nelze považovat za vyhovující, je možné opakovat výpočty s novou testovací množinou  $\mathcal{T}^{(2)}$ . Chceme-li však mít jistotu, že budou nové výsledky lepší, musí být zvolena tak, aby platilo  $\mathcal{T}^{(1)} \subset \mathcal{T}^{(2)} \subset \mathcal{V}$ . Potom totiž zřejmě bude  $E_0 \leq E_0^{(2)} \leq E_0^{(1)}$ ,

tj. nově určená hodnota energie  $E_0^{(2)}$  se „vklíní“ mezi přesné řešení  $E_0$  a první aproximaci  $E_0^{(1)}$  a bude představovat lepší přiblížení k  $E_0$ . Nestačí-li ani nyní přesnost získaných výsledků  $E_0^{(2)}$  a  $\psi_0^{(2)}$ , můžeme provádět další kroky podle schématu

$$\mathcal{T}^{(1)} \subset \mathcal{T}^{(2)} \subset \mathcal{T}^{(3)} \subset \dots \subset \mathcal{V}, \quad (8.8)$$

$$E_0^{(k)} = \min_{\psi \in \mathcal{T}^{(k)}} \mathcal{F}[\psi], \quad (8.9)$$

$$E_0 \leq \dots \leq E_0^{(3)} \leq E_0^{(2)} \leq E_0^{(1)}. \quad (8.10)$$

Pro praktické využití popsaného principu k výpočtům charakteristik základního stavu kvantového systému se používá postup založený na převedení úlohy nalézt minimum funkcionálu  $\mathcal{F}$  na úlohu určení minima funkce více proměnných. V každém z výše popsaných výpočetních kroků se to provede tak, že se příslušná testovací funkcionální množina  $\mathcal{T}^{(k)}$  definuje jako množina parametrizovaných vlnových funkcí  $\psi(\vec{\mathbf{r}}; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$  a střední hodnota energie systému se potom chápe jako funkce proměnných  $\alpha_k$  určená následovně:

$$\langle E \rangle_\psi = \mathcal{F}[\psi(\vec{\mathbf{r}}; \alpha_1, \dots, \alpha_p)] \equiv \mathcal{E}(\alpha_1, \dots, \alpha_p). \quad (8.11)$$

Podmínkami pro nalezení minima funkce  $\mathcal{E}$  jsou vztahy

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_p} = 0, \quad (8.12)$$

které tvoří soustavu  $p$  algebraických (obecně ale nelineárních) rovnic pro  $p$  neznámých hodnot parametrů  $\alpha_k$ . Řešením této soustavy rovnic lze získat  $p$  konkrétních číselných hodnot parametrů  $\alpha_{k0}$ ,  $k = 1, 2, \dots, p$ . Potom už jen stačí určit přibližnou hodnotu  $E_0^{(k)}$  energie a přibližný tvar  $\psi_0^{(k)}$  vlnové funkce základního stavu studovaného systému ze vztahů

$$\psi_0^{(k)} = \psi(\vec{\mathbf{r}}; \alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots, \alpha_{p0}),$$

$$E_0^{(k)} = \mathcal{F}[\psi_0^{(k)}].$$

Na první pohled se může stát, že popsany algoritmus je použitelný pouze při výpočtu energie a vlnové funkce základního stavu systému. Ve skutečnosti se dá použít po určité modifikaci i k výpočtům excitovaných stavů. Ukážeme si to na případu prvního excitovaného stavu a tím naznačíme cestu k výpočtům týkajícím se i stavů ostatních.

Pro nalezení vhodného postupu pro počítání energie  $E_1$  a vlnové funkce  $\psi_1$  prvního excitovaného stavu si stačí uvědomit, že vlnová funkce  $\psi_1$  musí být ortogonální k vlnové funkci základního stavu  $\psi_0$ , tj. musí platit  $(\psi_1, \psi_0) = 0$ . Tato její vlastnost nabízí možnost hledat  $\psi_1$  analogickým způsobem jako  $\psi_0$ , nikoliv však mezi všemi funkcemi  $\psi$  z vektorového prostoru stavů  $\mathcal{V}$ , ale omezit se na jeho podmnožinu sestávající ze všech funkcí z  $\mathcal{V}$ , které jsou ortogonální k  $\psi_0$ . Označíme takovou podmnožinu symbolem  $\mathcal{V}_1$ . Pro každou funkci  $\psi \in \mathcal{V}_1 \subset \mathcal{V}$  musí platit rovnice (8.30) a navíc podmínka ortogonality  $(\psi_0, \psi) = 0$ . Spojením obou vztahů postupně dostaneme

$$0 = (\psi_0, \psi) = (\psi_0, \sum_n c_n \psi_n) = \sum_n c_n (\psi_0, \psi_n) = \sum_n c_n \delta_{0n} = c_0.$$

Podmínka  $\psi \in \mathcal{V}_1$  je tedy ekvivalentní vyjádření vlnové funkce  $\psi$  ve tvaru

$$\psi = \sum_{n \neq 0} c_n \psi_n \quad (8.13)$$

Vrátíme-li se nyní k funkcionálu  $\mathcal{F}$  s definičním oborem zúženým z prostoru  $\mathcal{V}$  na jeho podmnožinu  $\mathcal{V}_1$ , můžeme v jeho vyjádření (8.4) položit  $c_0 = 0$  (vynechat člen s  $n = 0$ ) a pro  $n \geq 1$  uplatnit nerovnosti  $E_n \geq E_1$  a snadno tak získat nerovnost

$$\mathcal{F}[\psi] \geq E_1$$

platnou pro všechna  $\psi \in \mathcal{V}_1$ . To vede k závěru, že platí vztahy

$$E_1 = \min_{\psi \in \mathcal{V}_1} \mathcal{F}[\psi], \quad E_1 = \mathcal{F}[\psi_1], \quad (8.14)$$

připomínající rovnice (8.5) a (8.6), z nichž jsme odvodili algoritmus pro přibližný výpočet charakteristik základního stavu systému. Je tedy možné při přibližných výpočtech kopírovat stejné kroky, jen množina  $\mathcal{V}$  musí být nahrazena množinou  $\mathcal{V}_1$ , postupné testovací množiny  $\mathcal{T}^{(k)}$  množinami  $\mathcal{T}_1^{(k)}$  atd. Je ovšem třeba vzít v úvahu, že kvalita výsledku bude ovlivněna dvojí chybou – vedle chyby způsobené přibližným výpočetním algoritmem variační metody se navíc objeví chyba daná konstrukcí funkcí  $\psi \in \mathcal{V}_1$ , které jsou ortogonalizovány nikoliv k vlnové funkci  $\psi_0$  základního stavu, ale k její vypočtené aproximaci.

Není obtížné si představit postup při výpočtu dalšího stavu s energií  $E_2$ . Základem pro příslušný výpočetní algoritmus budou vztahy

$$E_2 = \min_{\psi \in \mathcal{V}_2} \mathcal{F}[\psi], \quad E_2 = \mathcal{F}[\psi_2], \quad (8.15)$$

kde množina  $\mathcal{V}_2$  pro minimalizaci funkcionálu  $\mathcal{F}$  bude nyní dána podmínkami  $\psi \in \mathcal{V}$ ,  $(\psi, \psi_0) = 0$  a  $(\psi, \psi_1) = 0$ , tj. přibude opět jedna vedlejší podmínka navíc a tím i příčina další dodatečné chyby. Postup pro výpočet dalších excitovaných stavů je již nyní patrně teoreticky jasný, i když v praxi čím dál komplikovanější.

Variačními metodami i metodami z nich odvozenými se řeší široká škála kvantově mechanických úloh. Jejich výhodou je univerzálnost spočívající v tom, že není třeba formulovat žádné omezující podmínky na tvar hamiltoniánu. Nevýhody má ovšem metoda také: je třeba postupovat důsledně od základního stavu ke stavům s vyššími hladinami energie a hrozí postupná kumulace chyb. Kvalita výsledků závisí na dříve získaných zkušenostech a na dobrém odhadu fyzikální situace.

### 8.1.2 Ritzova metoda

Velmi často se při přibližných výpočtech energií a vlnových funkcí kvantových soustav variační metodou sice používá výše popsaného obecného postupu, ale zcela specifickým způsobem se volí parametrizace funkcí definujících vhodnou testovací množinu funkcí  $\mathcal{T} \subset \mathcal{V}$ , na níž se provádí minimalizace funkcionálu  $\mathcal{F}$ . Množinu  $\mathcal{T}$  tvoří všechny funkce  $\psi(\mathbf{r}; c_1, c_2, \dots, c_p)$ , které mají tvar lineárních kombinací

$$\psi(\mathbf{r}; c_1, c_2, \dots, c_p) = c_1\phi_1(\mathbf{r}) + c_2\phi_2(\mathbf{r}) + \dots + c_p\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^p c_j\phi_j \quad (8.16)$$

předem zvolených  $p$  lineárně nezávislých funkcí  $\phi_j(\mathbf{r})$ . Funkce  $\phi_1, \dots, \phi_p$  a rovněž jejich počet  $p$  jsou volně nastavitelnými veličinami. Budeme předpokládat, že jsou funkce  $\phi_j$  normované, avšak z fyzikálních důvodů je někdy vhodné netrvat na vzájemné ortogonalitě funkcí  $\phi_j$ , takže jejich vzájemné skalární součiny jsou obecně nenulové. Označíme je symboly  $S_{ij}$ , pro které platí

$$S_{ij} = (\phi_i, \phi_j) = S_{ji}^* \quad \text{pro } i \neq j, \quad \text{ale } S_{ii} = (\phi_i, \phi_i) = 1. \quad (8.17)$$

Při výpočtech vlastností kvantového systému s hamiltoniánem  $\hat{H}$  variační metodou budeme po volbě funkcí  $\phi_j$  navíc potřebovat předem vyčíslit i všechny skalární součiny

$$H_{ij} = (\phi_i, \hat{H}\phi_j) = H_{ji}^*. \quad (8.18)$$

V obou předchozích vzorcích (8.17) a (8.18) jsou vyjádřeny i vlastnosti veličin  $S_{ij}$  a  $H_{ij}$ , které plynou z vlastností skalárního součinu a z toho, že hamiltonián  $\hat{H}$  je hermitovský operátor. Jejich důsledkem je, že vytvoříme-li z  $S_{ij}$  a  $H_{ij}$  matice  $p$ -tého řádu  $\|S_{ij}\|$  a  $\|H_{ij}\|$ , budou tyto matice hermitovské.

Volba funkcí  $\phi_j$  i jejich počtu  $p$  závisí na optimálním odhadu fyzikální situace a podstatně ovlivňuje kvalitu dosažených

výsledků. Roli parametrů analogických parametrům  $\alpha_1, \dots, \alpha_p$  z předchozího odstavce zde hrají koeficienty  $c_j$ . Na rozdíl od parametrů  $\alpha_j$ , které se v definici testovacích funkcí mohly nacházet v různých pozicích (v exponentech funkcí, ve jmenovatelích zlomků, v argumentech funkcí apod.) zde všechny parametry  $c_j$  zaujímají rovnocenné pozice (všechny jsou koeficienty lineární kombinace funkcí) a to vede, jak dále uvidíme, k výpočetnímu algoritmu pomocí standardních matematických operací. Poznamenejme ještě, že parametry  $c_j$  jsou obecně komplexní čísla, takže zdánlivý počet  $p$  parametrů (komplexních) znamená ve skutečnosti  $2p$  reálných parametrů.

S přihlédnutím k výkladu z předchozího odstavce nyní musíme nalézt minimum funkcionálu  $\mathcal{F}$  střední hodnoty energie na testovací množině  $\mathcal{T}$  zvolené v souladu se vzorcem (8.16). To se nejlépe provede opět transformací této úlohy na úlohu hledání minima střední energie  $\mathcal{E}$  jakožto funkce parametrů  $c_1, \dots, c_p$ , k níž se dospěje dosazením testovací funkce do vzorce pro  $\mathcal{F}$  podle schématu

$$\langle E \rangle_\psi = \mathcal{F}[\psi(\mathbf{r}; c_1, c_2, \dots, c_p)] \equiv \mathcal{E}(c_1, c_2, \dots, c_p). \quad (8.19)$$

Uskutečníme-li tuto proceduru, získáme závislost střední energie  $\mathcal{E}$  na zvolených parametrech v podobě

$$\mathcal{E} = \frac{(\sum_{i=1}^p c_i \phi_i, \hat{H} \sum_{j=1}^p c_j \phi_j)}{(\sum_{i=1}^p c_i \phi_i, \hat{H} \sum_{j=1}^p c_j \phi_j)} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j} = \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{J}}, \quad (8.20)$$

kde  $\mathcal{C}$  a  $\mathcal{J}$  zkráceně označují výrazy v čitateli a jmenovateli druhého zlomku v (8.20).

K určení minima funkce  $\mathcal{E}$  je zapotřebí splnit požadavky, aby

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k^*} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, p, \quad (8.21)$$



v nichž volíme derivace podle  $c_k^*$ , abychom dospěli, jak potvrdí další kroky, k nalezení rovnic pro výpočet koeficientů  $c_k$ . Pozornějším prohlédnutím vzorce (8.20) lze zjistit, že koeficienty  $c_k$  i  $c_k^*$  vystupují v definici funkce  $\mathcal{E}$  zcela symetricky. Neplatí-li z okolností zcela jasně, že podmínky (8.21) vedou k minimu  $\mathcal{E}$ , je nezbytné připojit i podmínku

$$\det \left\| \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c_k^* \partial c_j^*} \right\| \geq 0,$$

která odliší minimum od maxima.

Uplatnění podmínek (8.21) vede k rovnostem

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial c_k^*} \mathcal{J} = \frac{1}{\mathcal{J}^2} \left( \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial c_k^*} \mathcal{J} - \mathcal{C} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial c_k^*} \right) = \frac{1}{\mathcal{J}} \left( \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial c_k^*} - \mathcal{E} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial c_k^*} \right) = 0$$

a protože je zřejmé

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial c_k^*} = \sum_{j=1}^p H_{kj} c_j, \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial c_k^*} = \sum_{j=1}^p S_{kj} c_j,$$

dostanou nakonec podmínky minima střední energie  $\mathcal{E}$  podobu homogenní lineární soustavy  $p$  rovnic pro dosud neurčené koeficienty  $c_j$

$$\sum_{j=1}^p (H_{kj} - \mathcal{E} S_{kj}) c_j = 0, \quad k = 1, 2, \dots, p, \quad (8.22)$$

která má netriviální řešení pouze při splnění podmínky

$$\det \|(H_{kj} - \mathcal{E} S_{kj})\| = 0, \quad (8.23)$$

která je rovnicí pro určení hodnot  $\mathcal{E}$ . Uvědomíme-li si jednak, jak se počítá determinant a jednak, že maticové prvky matice

$\|H_{kl} - \mathcal{E}S_{kj}\|$  závisejí lineárně na  $\mathcal{E}$ , uvidíme, že levá strana rovnice (8.23) je ve skutečnosti mnohočlenem  $p$ -tého stupně v proměnné  $\mathcal{E}$ . Je možné ukázat, že tento polynom má pouze reálné kořeny. Jednak mají tyto kořeny mít význam reálných hodnot energie a matematicky je to dáno tím, že matice  $\|H_{kj}\|$  a  $\|S_{kj}\|$  jsou hermitovské.

Jestliže se rovnice (8.23) vyřeší vůči veličině  $\mathcal{E}$  (obvykle samozřejmě numericky na počítači), získá se  $p$  hodnot  $\mathcal{E}_n$ ,  $n = 1, \dots, p$ . Pro usnadnění diskuse výsledků předpokládejme, že jsou získané hodnoty energie uspořádány podle velikosti tak, že platí

$$\mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \dots \mathcal{E}_p,$$

kde znaménka rovnosti připouštějí existenci vícenásobných kořenů příslušného mnohočlenu a v termínech kvantové mechaniky existenci degenerovaných hladin energie.

V případě, že jsou funkce  $\phi_j$  zvoleny tak, že jsou všechny vzájemně ortogonální, tj. když  $S_{ij} \equiv \delta_{ij}$ , nazývá se rovnice (8.23) *sekulární rovnice* a hodnoty  $\mathcal{E}_n$  jsou vlastními čísly matice  $\|H_{kj}\|$ . V obecném případě, kdy  $S_{ij} \neq \delta_{ij}$ , se často rovnici (8.23) říká *zobecněná sekulární rovnice*.

Vždy, když položíme  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_n$ , splníme podmínku řešitelnosti rovnice (8.23). Můžeme tedy vypočítat koeficienty  $c_j^{(n)}$  a jejich dosazením do (8.16) získat i vlnovou funkci

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^p c_j^{(n)} \phi_j(\mathbf{r}).$$

Na první pohled se nyní zdá, že vážně bychom se měli zabývat jen řešením odpovídajícím nejnižší vypočítané hodnotě energie  $\mathcal{E}_1$ . Ta totiž znamená minimum funkcionálu  $\mathcal{F}$  na testovací množině  $\mathcal{T}$  a může tedy být považována za aproximaci energie základního stavu systému. Použijeme-li symboliky z předchozího odstavce, můžeme to zapsat ve tvaru

$$E_0^{(1)} = \mathcal{E}_1.$$

Příslušná aproximace vlnové funkce základního stavu pak bude mít tvar

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{j=1}^p c_j^{(1)} \phi.$$

Ve skutečnosti však máme rozumnou interpretaci i pro ostatní řešení

$$\mathcal{E}_2, \psi_2, \mathcal{E}_3, \psi_3, \dots, \mathcal{E}_p, \psi_p.$$

Dá se totiž ukázat, že vlnové funkce  $\psi_n$  jsou všechny navzájem ortogonální. Abychom se o tom snadno přesvědčili, zvolme si libovolná dvě řešení  $\mathcal{E}_n, \psi_n$  a  $\mathcal{E}_{\tilde{n}}, \psi_{\tilde{n}}$  a zapišme nejprve soustavu rovnic (8.22) ve tvaru s dosazeným řešením  $\mathcal{E}_n, c_j^{(n)}$

$$\sum_{j=1}^p (H_{kj} - \mathcal{E}_n S_{kj}) c_j^{(n)} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, p. \quad (8.24)$$

Vynásobíme-li postupně pro  $k = 1, \dots, p$  každou z rovnic soustavy komplexně sdruženým koeficientem  $c_k^{(\tilde{n})*}$  a sečtíme-li všechny takto získané rovnice dohromady, dostaneme postupně

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p c_k^{(\tilde{n})*} H_{kj} c_j^{(n)} &= \mathcal{E}_n \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p c_k^{(\tilde{n})*} S_{kj} c_j^{(n)}, \\ \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p c_k^{(\tilde{n})*} (\phi_k, \hat{H} \phi_j) c_j^{(n)} &= \mathcal{E}_n \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p c_k^{(\tilde{n})*} (\phi_k, \phi_j) c_j^{(n)}. \end{aligned}$$

Poslední vztah je ekvivalentní rovnosti

$$(\psi_{\tilde{n}}, \hat{H} \psi_n) = \mathcal{E}_n (\psi_{\tilde{n}}, \psi_n). \quad (8.25)$$

Kvantová čísla  $n$  a  $\tilde{n}$  jsme zvolili libovolně, takže zaměníme-li vzájemně jejich roli, můžeme jistě stejným způsobem odvodit analogický vztah

$$(\psi_n, \hat{H} \psi_{\tilde{n}}) = \mathcal{E}_{\tilde{n}} (\psi_n, \psi_{\tilde{n}})$$

a provést jeho úpravy

$$(\hat{H}\psi_n, \psi_{\bar{n}}) = \mathcal{E}_{\bar{n}}(\psi_n, \psi_{\bar{n}}) \Rightarrow (\hat{H}\psi_n, \psi_{\bar{n}})^* = \mathcal{E}_{\bar{n}}(\psi_n, \psi_{\bar{n}})^* \Rightarrow (\psi_{\bar{n}}, \hat{H}\psi_n) = \mathcal{E}_{\bar{n}}(\psi_{\bar{n}}, \psi_n).$$

Odečtením poslední rovnosti od rovnosti (8.25) se dojde k výsledku

$$0 = (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{\bar{n}})(\psi_{\bar{n}}, \psi_n),$$

který skutečně potvrzuje fakt, že vlnové funkce vypočítané pro různé hodnoty  $\mathcal{E}_n$  jsou vzájemně ortogonální. Na základě toho jsme oprávněni považovat například řešení  $\mathcal{E}_2$  za aproximaci energie některého z excitovaných stavů soustavy, v optimálním případě (tj. v případě kvalitní volby testovacích funkcí  $\phi_j$ ) energie nejbližšího excitovaného stavu. Použijeme-li opět dříve zavedené notace, můžeme tento výsledek vystihnout vztahy

$$E_1^{(1)} = \mathcal{E}_2, \quad \psi_1^{(1)} = \sum_{j=1}^p c_j^{(2)} \phi_j.$$

Shrneme-li přednosti Ritzovy variační metody, můžeme říci, že

- při její aplikaci se používá standardních operací – řešení zobecněné sekulární rovnice nebo výpočtu vlastních čísel a vlastních vektorů matice,
- jediným řešením soustavy rovnic (8.22) se získá aproximace pro energii a vlnovou funkci nejen základního stavu soustavy, ale zároveň i pro energii a vlnovou funkci jejích dalších  $p - 1$  stavů,
- při vhodné volbě testovacích funkcí  $\phi_j$ , při níž je zřejmá jejich fyzikální interpretace, je možné s přihlédnutím k principu superpozice přisoudit srozumitelný fyzikální význam i koeficientům  $c_j^{(n)}$  (přesněji řečeno výrazům  $|c_j^{(n)}|^2$ ).

Velké opatrnosti je ovšem třeba při interpretaci vypočítaných  $p$  řešení sekulární rovnice. Jen při fyzikálně odůvodněné volbě testovacích funkcí se tato řešení mohou vztahovat na stavy odpovídající prvním  $p$  hladinám energie systému. Při chybné interpretaci výsledků by se totiž mohlo stát, že by byly omylem přisuzovány prvním  $p$  energeticky nejnižším stavům, ačkoliv by šlo o aproximace (pravděpodobně lepší)  $p$  jiných stavů.

## 8.2 Poruchové metody

V období před nástupem elektronických počítačů, které umožnily úspěšný rozvoj kvantově-mechanických výpočtů založených na variačním principu vyloženém v předchozí kapitole, dominovaly mezi přibližnými metodami řešení úloh kvantové mechaniky metody tzv. poruchové. Kapitoly učebnic a skript pojednávající o nich nesou obvykle titul *Teorie poruch*, *Poruchová teorie* nebo *Poruchový počet*.

Základní myšlenkou poruchové teorie je očekávání (povětšinou oprávněné), že pokud se dostatečně málo změní fyzikální prostředí, v němž se nachází studovaný kvantový systém, potom se dostatečně málo změní i jeho vlastnosti a chování. Konkrétním příkladem může být malá změna vlastností původně izolované částice (atomu, molekuly) vložené do slabého vnějšího pole (elektrického, magnetického, ...). Převáděno do jazyka formalizmu kvantové mechaniky to znamená, že dostatečně malá změna hamiltoniánu soustavy způsobí dostatečně malé změny jeho vlastních čísel (energetických hladin) i vlastních funkcí (kvantových stavů soustavy). Příslušná změna hamiltoniánu, způsobená např. zapnutím zmíněných vnějších polí, se obvykle nazývá *porucha* (neboť odpovídá porušení původních podmínek) a k rozlišení pojmů vztahujících se ke studovanému systému před a po zapnutí

poruchy se používá přívlastků neporušený a porušený (např. neporušený hamiltonián, porušená vlnová funkce ap.).

V dalším výkladu budeme rozlišovat, je-li kvantová soustava podrobena vnějšímu působení stálému v čase (stacionární poruše) nebo vnějšímu vlivu časově závislému (nestacionární poruše). Těmto případům odpovídá stacionární a nestacionární poruchová metoda, přičemž každá z nich se, jak uvidíme, zabývá jiným typem problému. Navíc v případě stacionární poruchy se při výpočtech postupuje odlišně v případě, kdy neporušený systém má nedegenerované hladiny energie a v případě, kdy je má degenerované. Probereme nyní tyto případy odděleně.

### 8.2.1 Stacionární poruchová metoda pro nedegenerovaný stav

V poruchové teorii se obvykle vychází z hamiltoniánu zapsaného ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}, \quad (8.26)$$

kde  $\hat{H}_0$  je neporušený hamiltonián,  $\hat{H}$  je porušený hamiltonián a  $\hat{V}$  je operátor poruchy. Skutečnost, že porucha  $\hat{V}$  je malá je v (8.26) vyjádřena jejím rozpisem ve tvaru  $\hat{V} = \lambda \hat{W}$ , tj. vytknutím vhodného malého parametru  $\lambda$ . Tento krok v dalším textu usnadní vzájemné rozlišování veličin různého „řádu malosti“.

Vyjdeme z předpokladu, že neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$  odpovídá problému, který již byl úplně vyřešen. Znamená to, že máme k dispozici úplný systém normovaných vlastních funkcí  $\psi_n^{(0)}$  hamiltoniánu  $\hat{H}_0$  a že jsou známy i neporušené energie  $E_n^{(0)}$ . Soustředíme se zde na případ nedegenerovaného neporušeného spektra, kdy každé hladině energie  $E_n^{(0)}$  odpovídá jediný kvantový stav popsáný funkcí  $\psi_n^{(0)}$  a kdy systém všech funkcí  $\psi_n^{(0)}$  je automaticky ortonormální. Uvedené předpoklady můžeme shr-

nout takto:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \quad (\psi_n^{(0)}, \psi_k^{(0)}) = \delta_{nk}. \quad (8.27)$$

Při řešení porušené Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H} \psi_n = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \psi_n = E_n \psi_n \quad (8.28)$$

se soustředíme na chování  $n$ -té energetické hladiny, která je v neporušeném případě nedegenerovaná. V tom případě může zapnutí poruchy způsobit pouze změnu energie, ale nikoliv rozštěpení hladiny na několik podhladin. Navíc při zapnutí dostatečně malé poruchy je tato změna také malá (chápáno například ve srovnání s hodnotami diferencí  $|E_{n\pm 1}^{(0)} - E_n^{(0)}|$ ) a to znamená, že  $n$ -tá neporušená hladina se změní v  $n$ -tou porušenou hladinu (tj. že porucha nezamění pořadí hladin). Budeme tedy předpokládat, že hodnota energie  $n$ -té energetické hladiny  $E_n$  se v důsledku malé poruchy  $\hat{V}$  změní o velmi malou korekci, kterou lze vyjádřit ve tvaru nekonečné mocninné řady v proměnné  $\lambda$  a přičíst ji k neporušené energii  $E_n^{(0)}$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8.29)$$

Je-li tato mocninná řada konvergentní, je možné vynecháním všech členů počínaje jistou mocninou  $\lambda^p$  získat přijatelnou aproximaci k energii  $E_n$ . V takovém případě říkáme, že jsme provedli výpočet v  $p$ -té aproximaci poruchové teorie.

Podobně můžeme předpokládat, že i vlnovou funkci  $n$ -tého stavu lze vyjádřit ve tvaru rozvoje

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (8.30)$$

Po dosazení rozvoju (8.29) a (8.30) do rovnice (8.28) se dostane

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^{l+p} E_n^{(l)} \psi_n^{(p)} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \sum_{l=0}^k E_n^{(l)} \psi_n^{(k-l)}. \quad (8.31)$$

Po převedení všech členů na levou stranu lze tuto rovnici upravit na tvar:

$$C_0 + \lambda C_1 + \lambda^2 C_2 + \dots \lambda^k C_k + \dots = 0, \quad (8.32)$$

v němž levá strana je nekonečným mocninným rozvojem podle parametru  $\lambda$  s „koeficienty“  $C_n$  majícími charakter funkcí (nikoliv konstant). Požadavek, aby mocninná řada v rovnici (8.32) byla identicky rovna nule vede k podmínkám na nulovou hodnotu všech koeficientů  $C_n$ . Snadno se ověří, že koeficient  $C_0 = (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(0)}$  je díky platnosti rovnice (8.27) automaticky nulový. Pro ostatní koeficienty  $C_n$  tohoto rozvoje potom musí platit:

$$C_1 = (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} + (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} = 0, \quad (8.33)$$

$$C_k = (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(k)} + (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(k-1)} - \sum_{l=2}^k E_n^{(l)}\psi_n^{(k-l)} = 0, \quad k = 2, 3, \dots \quad (8.34)$$

Možný výpočetní postup při určení různých aproximací  $E_n^{(k)}$  a  $\psi_n^{(k)}$  snáze uvidíme, zapíšeme-li schematicky podmínku (8.32) ve tvaru

$$\lambda C_1[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}] + \lambda^2 C_2[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \psi_n^{(2)}] + \lambda^3 C_3[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \psi_n^{(2)}, E_n^{(3)}, \psi_n^{(3)}] + \dots = 0. \quad (8.35)$$

V hranatých závorkách u koeficientů  $C_k$  je vždy uvedeno, na kterých z těchto korekcí závisejí. Je vidět, že chceme-li například spočítat energie a vlnové funkce v  $p$ -té aproximaci teorie poruch, postačí „vynulovat“ pouze prvních  $p$  koeficientů  $C_1, \dots, C_p$ .

Při výpočtech postupných aproximací poruchové teorie je užitečné mít k dispozici následující dva vztahy platné pro libovolnou funkci  $\Psi$ :

$$(\psi_l^{(0)}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi) = ((\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_l^{(0)}, \Psi) = (E_l^{(0)} - E_n^{(0)})(\psi_l^{(0)}, \Psi), \quad (8.36)$$



$$\Psi = \sum_l (\psi_l^{(0)}, \Psi) \psi_l^{(0)}. \quad (8.37)$$

První z těchto rovností (8.36) snadno plyne z toho, že operátor  $\hat{H}_0$  (a tedy i  $\hat{H}_0 - E_0$ ) je hermitovský a že  $\psi_l^{(0)}$  jsou jeho vlastní funkce. Rovnice (8.37) vyjadřuje rozklad libovolné funkce  $\Psi$  podle úplného systému ortonormálních funkcí  $\psi_l^{(0)}$  a ověří se snadno vytvořením skalárního součinu  $(\psi_k^{(0)}, \Psi)$  a uplatněním podmínky ortonormality funkcí  $\psi_l^{(0)}$ .

Pokusme se nejprve o výpočty v první aproximaci poruchové teorie. V tom případě stačí splnit podmínku (8.33). Začneme s energií  $E_n$ . Pro určení korekčního koeficientu  $E_n^{(1)}$  postačí skalárně vynásobit obě strany rovnice (8.33) zleva funkcí  $\psi_n^{(0)}$ :

$$(\psi_n^{(0)}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}) + (\psi_n^{(0)}, (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)}) = 0. \quad (8.38)$$

Srovnáním s (8.36) pro  $l = n$  snadno zjistíme, že první skalární součin je nulový a z nulové hodnoty zbývajících výrazů už se snadno vyjádří hledané  $E_n^{(1)}$  a tím i celá korekce 1. řádu  $\lambda E_n^{(1)}$  ve tvaru

$$\lambda E_n^{(1)} = \lambda (\psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)}) = (\psi_n^{(0)}, \hat{V} \psi_n^{(0)}). \quad (8.39)$$

Pro výpočet 1. korekce k vlnové funkci  $\lambda \psi_n^{(1)}$  se opět vrátíme k rovnici (8.33) a tentokrát ji zleva skalárně vynásobíme některou z funkcí  $\psi_l^{(0)}$  pro  $l \neq n$ . S použitím (8.36) dostaneme vztah

$$(E_l^{(0)} - (E_n^{(0)}))(\psi_l^{(0)}, \psi_n^{(1)}) + (\psi_l^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)}) - E_n^{(1)}(\psi_l^{(0)}, \psi_n^{(0)}) = 0. \quad (8.40)$$

Poslední člen na levé straně je nulový díky ortonormalitě funkcí  $\psi_l^{(0)}$  a po jeho vynechání upravíme zbytek rovnice na

$$(\psi_l^{(0)}, \psi_n^{(1)}) = \frac{(\psi_l^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}, l \neq n. \quad (8.41)$$

Z podmínky (8.33) nelze žádným způsobem určit skalární součin  $(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)})$ . Aniž bychom tedy porušili její platnost, použijeme k jeho určení normovací podmínku, která požaduje, aby

$$\begin{aligned} 1 &= (\psi_n, \psi_n) = (\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)}) = \\ &= (\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}) + \lambda(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}) + \lambda(\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(0)}) + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (8.42)$$

Abychom zůstali konsistentně na půdě 1. řádu poruchové teorie, vynecháme člen  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  obsahující  $\lambda^2$  a budeme předpokládat, že neporušené vlnové funkce  $\psi_n^{(0)}$  jsou normované. Vyjde nám požadavek, aby  $\Re(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}) = 0$ . Co se týče  $\Im(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)})$ , ta není určena ani rovnicí (8.33) ani normovací podmínkou (8.42) a můžeme ji vhodně zvolit, aniž bychom narušili platnost předchozích požadavků. Využijeme k tomu skutečnost, že vlnové funkce jsou vždy určeny až na nefyzikální fázový faktor. Volbou fázového faktoru funkce  $\psi_n^{(1)}$  tedy můžeme vždy docílit toho, aby platil vztah

$$(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}) = 0. \quad (8.43)$$

Použijeme-li nyní vzorce (8.37) pro  $\Psi = \psi_n^{(1)}$  a oddělíme-li v sumě na pravé straně  $n$ -tý člen, dostaneme,

$$\psi_n^{(1)} = (\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)})\psi_n^{(0)} + \sum_{l \neq n} (\psi_l^{(0)}, \psi_n^{(1)})\psi_l^{(0)}. \quad (8.44)$$

Po dosazení za skalární součiny z (8.41) a (8.43) vyjde tvar celkové korekce 1. řádu k vlnové funkci ve tvaru

$$\lambda\psi_n^{(1)} = \lambda \sum_{k \neq n} \frac{(\psi_n^{(0)}, \hat{W}\psi_k^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} = \sum_{k \neq n} \frac{(\psi_n^{(0)}, \hat{V}\psi_k^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \quad (8.45)$$

Při výpočtu energie systému ve druhém řádu poruchové metody vyjdeme z rovnice (8.34) pro  $k = 2$ , která zní

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} + (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0. \quad (8.46)$$

Vynásobíme-li obě její strany zleva skalárně funkcí  $\psi_n^{(0)}$  a provedeme jednoduché úpravy, dostaneme

$$(\psi_n^{(0)}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}) + (\psi_n^{(0)}, \hat{W}\psi_n^{(1)}) - E_n^{(1)}(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}) - E_n^{(2)}(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}) = 0. \quad (8.47)$$

V této rovnici vypadne první člen díky vztahu (8.36) a třetí člen díky (8.43). Po dosazení výsledku (8.45) pro  $\psi_n^{(1)}$  do druhého členu a využití normování funkce  $\psi_n^{(0)}$  už snadno vypočítáme korekci druhého řádu pro energii ve tvaru

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|(\psi_n^{(0)}, \hat{W}\psi_k^{(0)})|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|(\psi_n^{(0)}, \hat{V}\psi_k^{(0)})|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (8.48)$$

Výše popsané algoritmy, které vedly k výsledkům (8.39), (8.45) a (8.48) dostatečně naznačují, jak postupovat při výpočtech korekcí vyšších řádů. Při výpočtech v  $k$ -tém řádu se použije potřebný počet rovnic (8.34) a všech již dříve získaných výsledků pro korekce nižších řádů. Je zřejmé, že s rostoucím řádem poruchové metody vycházejí výsledky pro  $\lambda^k E_n^{(k)}$  a  $\lambda^k \psi_n^{(k)}$  v podobě stále komplikovanějších vzorců.

Tak jako u metod variačních, můžeme i u poruchových metod hovořit o jejich výhodách i nevýhodách. Hlavní nevýhodou je předpoklad o tvaru hamiltoniánu (8.26), který omezuje použití metody jen na situace, které mu odpovídají. Nevýhodou je také, že je často velmi těžké spolehlivě posoudit konvergenci poruchových rozvoju. Naproti tomu se můžeme při výpočtech soustředit jen na změny vlastností vybraných stavů (třeba i jediného). Předností metody při jejím použití do prvního nebo prvních dvou řádů v některých případech bývá, že je explicitně vidět závislost změn energií a vlnových funkcí na parametrech poruchy (například na intenzitě vnějšího elektrického pole).

### 8.2.2 Stacionární poruchová metoda pro degenerovaný stav

V předchozím odstavci jsme se zabývali uplatněním poruchové metody pro výpočet korekcí energie a vlnové funkce kvantové soustavy podrobené působení poruchy za předpokladu, že neporušená hladina energie byla nedegenerovaná. Znamenalo to, že byl-li předmětem výpočtů  $n$ -tý kvantový stav s hladinou energie  $E_n^{(0)}$  a hodnoty ostatních hladin energie byly  $E_k^{(0)}$ , platilo vždy pro  $k \neq n$  že  $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$  neboli že každý kvantový stav odlišný od  $n$ -tého stavu měl odlišnou energii. Kdyby tomu tak nebylo, popsaný algoritmus by selhal, jak je možné se přesvědčit při pečlivém sledování jednotlivých kroků výpočetního algoritmu nebo jak je možné explicitně vidět například z rovnic (8.45) nebo (8.48), v nichž se vyskytují zlomky se jmenovateli  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$  a hrozí tak dělení nulou. Na závadu však není, je-li degenerovaná kterákoliv z hladin  $E_k^{(0)}$  pro  $k \neq n$ .

V případě výpočtu vlivu poruchy na korekci degenerované neporušené hladiny energie se tedy musí postupovat odlišně. Předpokládejme opět, že známe řešení neporušené stacionární Schrödingerovy rovnice  $\hat{H}_0\psi = E\psi$ , které zpětně dosazeno do jejího tvaru vede k rovnostem

$$\hat{H}_0\psi_{n\alpha}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{n\alpha}^{(0)}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, d_n, \quad (8.49)$$

kde kvantové číslo  $n$  odlišuje různé hladiny energie, kvantové číslo  $\alpha$  odlišuje stavy s toutéž energií a symbol  $d_n$  značí stupeň degenerace hladiny  $E_n^{(0)}$ . Připomeňme na tomto místě, jak již bylo uvedeno dříve, že i všechny lineární kombinace

$$\Psi_n^{(0)} = \sum_{\alpha=1}^{d_n} c_\alpha \psi_{n\alpha}^{(0)} \quad (8.50)$$

funkcí  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  jsou rovněž řešeními rovnice (8.49) příslušnými téže energii  $E_n^{(0)}$  a tvoří  $d_n$ -dimenzionální stavový prostor  $\mathcal{V}_n \subset \mathcal{V}$ .

Funkce  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  dosazené do rovnice (8.49) jsou jen vybraná řešení, zvolená tak, aby tvořila jednu z bází bázi prostoru  $\mathcal{V}_n$ , o níž zatím předpokládáme, že je zvolena libovolně až na to, že je ortonormální neboli že platí

$$(\psi_{n\alpha}^{(0)}, \psi_{k\beta}^{(0)}) = \delta_{nk}\delta_{\alpha\beta}. \quad (8.51)$$

Po zapnutí vnější poruchy  $\hat{V} = \lambda\hat{W}$  bude platit Schrödingero-va rovnice ve tvaru

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\psi = E\psi, \quad (8.52)$$

která určí zatím neznámá řešení porušené úlohy  $E = E_{n\alpha}$  a  $\psi = \psi_{n\alpha}$ . Očekávaná a naznačená přítomnost druhého kvantového čísla  $\alpha$  u porušené energie  $E_{n\alpha}$  ve srovnání s jediným kvantovým číslem u degenerované energie  $E_n^{(0)}$  znamená, že typickým kvalitativním efektem zapnutí poruchy bude tzv. *štěpení energetických hladin*. Na  $d_n$ -násobně degenerovanou neporušenou hladinu  $E_n^{(0)}$  se totiž můžeme také dívat jako na  $d_n$  různých stavů s hladinami energie „v zákrytu“, které budou mít po zapnutí poruchy energie různé (rozštěpí se). Jestliže se  $d_n$ -násobně degenerovaná hladina rozštěpí na  $d_n$  různých hladin, hovoříme o *úplném sejmutí degenerace* hladiny  $E_n^{(0)}$  v důsledku působení poruchy. V případě, že zůstanou i některé porušené hladiny degenerované, jedná se o tzv. *částečné sejmutí degenerace*.

Podobně jako v případě poruchové teorie pro nedegenerovanou hladinu energie můžeme při zapnutí dostatečně malé poruchy i zde očekávat, že porušená řešení pro energie a vlnové funkce se budou od řešení neporušených lišit o velmi malé korekce  $\delta E$  a  $\delta\psi$ , takže bude platit

$$E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + (\delta E)_{n\alpha}, \quad (8.53)$$

$$\psi_{n\alpha} = \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} + (\delta\psi)_{n\alpha} \quad (8.54)$$

a že korekce  $\delta E$  a  $\delta\psi$  bude možné vyjádřit v podobě mocninných rozvoju podle malého parametru  $\lambda$

$$(\delta E)_{n\alpha} = \lambda E_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)} + \dots, \quad (8.55)$$

$$(\delta\psi)_{n\alpha} = \lambda\psi_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2\psi_{n\alpha}^{(2)} + \dots. \quad (8.56)$$

Hlavní problém poruchové teorie pro degenerovanou hladinu spočívá ve vzorci (8.54). První člen na jeho pravé straně znamenající nultou aproximaci vlnové funkce (nezávislou na  $\lambda$ ) není totiž před zahájením výpočtu určen. Jeho úmyslné označení symbolem  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  odlišným od  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  podtrhuje skutečnost, že do vzorce (8.54) nelze dosadit kteroukoliv z nekonečně mnoha funkcí řešících neporušenou úlohu (8.49) (tj. žádnou z funkcí  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  ani kteroukoliv z jejich lineárních kombinací (8.50)), ale jednu konkrétní funkci určenou typem poruchy  $\hat{V} = \lambda\hat{W}$ . Plyne to z následující úvahy.

Představíme-li si na okamžik, že již známe řešení porušeného problému a budeme-li poruchu postupně vypínat, tj. provedeme-li přechod  $\lambda \rightarrow 0$ , dojde jistě k následujícím limitním změnám energií a vlnových funkcí:

$$E_{n\alpha} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} E_n^{(0)}, \quad (8.57)$$

$$\psi_{n\alpha} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}. \quad (8.58)$$

První z těchto dvou vzorců nevyžaduje komentáře, ale ze vzorce (8.58) zřetelně plyne, že  $d_n$  porušených vlnových funkcí  $\psi_{n\alpha}$  přejde po odstranění poruchy v  $d_n$  zcela konkrétních funkcí  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  (označených pro odlišení vlnovkou), které jistě nemohou být shodné s funkcemi  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  zvolenými značně libovolně. Přitom právě funkce  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  potřebujeme znát ještě před řešením porušené úlohy, abychom měli k dispozici správný první člen rozvoje (8.54) pro vlnovou funkci  $\psi_{n\alpha}$ . Tento poznatek můžeme shrnout takto: Než přistoupíme k výpočtu první, druhé a vyšších aproximací vlnové funkce, musíme nejprve určit optimální nultou aproximaci  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$ .

Je samozřejmé, že funkce  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  musí být řešenými neporušené úlohy, takže je musíme hledat ve tvaru

$$\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} = \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \psi_{n\beta}^{(0)}. \quad (8.59)$$

Jedná se ve skutečnosti o transformaci od náhodně vybrané ortonormální báze prostoru  $\mathcal{V}_n$  tvořené funkcemi  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  k nové bázi složené právě z funkcí  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$ . Budeme požadovat, aby i funkce  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  byly ortonormální, což znamená, že transformace (8.59) bude unitární transformací. Požadavek ortonormality funkcí  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  plyne z limitního přechodu (8.58), neboť porušené vlnové funkce  $\psi_{n\alpha}$  jsou pro různé (rozštěpené) energie  $E_{n\alpha}$  ortonormální a takovými by měly zůstat i pro  $\lambda \rightarrow 0$ .

Zbývá vyřešit problém, jak určit hledané transformační koeficienty  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  v (8.59) tak, aby byly kompatibilní se zvolenou poruchou  $\hat{V} = \lambda\hat{W}$ . Provádí se to dosazením transformačního vztahu (8.59) do porušené Schrödingerovy rovnice (8.52)

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}) \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \psi_{n\beta}^{(0)} = E \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \psi_{n\beta}^{(0)}.$$

Pro odvození vhodných vztahů pro výpočet  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  nejprve postupně vynásobíme skalárně zleva obě strany této rovnice funkcemi  $\psi_{n\gamma}^{(0)}$  pro  $\gamma = 1, 2, \dots, d_n$ :

$$\sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} (\psi_{n\gamma}^{(0)}, (\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\psi_{n\beta}^{(0)}) = E \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} (\psi_{n\gamma}^{(0)}, \psi_{n\beta}^{(0)}).$$

Vezmeme-li v úvahu ortogonalitu funkcí  $\psi_{n\gamma}^{(0)}$  a skutečnost, že jsou vlastními funkcemi neporušeného hamiltoniánu  $\hat{H}_0$ , dostaneme vztah

$$\lambda \sum_{\beta=1}^{d_n} (\psi_{n\gamma}^{(0)}, \hat{W}\psi_{n\beta}^{(0)}) T_{\alpha\beta}^{(n)} = (E - E_n^{(0)}) T_{\alpha\gamma}^{(n)} = (\delta E) T_{\alpha\gamma}^{(n)},$$

kde  $\delta E = E - E_n^{(0)}$  je vyjadřuje velikost posunu energie. Zavedeme-li zkrácené označení

$$W_{\gamma\beta}^{(n)} \equiv (\psi_{n\gamma}^{(0)}, \hat{W}\psi_{n\beta}^{(0)}),$$

získáme nakonec soustavu lineárních rovnic pro výpočet hledaných transformačních koeficientů  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$

$$\sum_{\beta=1}^{d_n} (\lambda W_{\gamma\beta}^{(n)} - (\delta E) \delta_{\gamma\beta}) T_{\alpha\beta}^{(n)} = 0, \quad \gamma = 1, 2, \dots, d_n. \quad (8.60)$$

Tato homogenní soustava lineárních rovnic pro neznámé  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  má netriviální řešení pouze při splnění podmínky

$$\det \|(\lambda W_{\gamma\beta}^{(n)} - (\delta E) \delta_{\gamma\beta})\| = 0, \quad (8.61)$$

které musí vyhovovat korekce energie  $\delta E$ . S rovnicí typu (8.61), které se říká *sekulární rovnice* jsme se již setkali při výkladu variačních přibližných metod kvantové mechaniky a lze se s ní setkat i v dalších fyzikálních oborech. Tato souvislost může upozornit na hlubší smysl zde nastíněného postupu vedoucího k rovnicím (8.60) a (8.61) – jedná se ve skutečnosti o optimální výběr neporušených vlnových funkcí (8.59) Ritzovou variační metodou.

Explicitní vyjádření determinantu na levé straně rovnice (8.61) má tvar mnohočlenu  $d_n$ -tého stupně v proměnné  $\delta E$ . Řešením rovnice (8.61) se tedy získá  $d_n$  hodnot veličiny  $\delta E = (\delta E)_{n\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, d_n$  (doplňný index  $n$  je pevný a slouží k identifikaci původní neporušené hladiny energie). Na čísla  $(\delta E)_{n\alpha}$  je možno pohlízet také jako na vlastní čísla matice  $\|\lambda W_{\gamma\beta}\|$ . Řešením systému rovnic (8.60), do něhož jsme dosadili za  $\delta E$  vypočítané hodnoty  $(\delta E)_{n\alpha}$ , získáme postupně transformační koeficienty  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  a pomocí nich nakonec ze vztahu (8.59)  $d_n$  hledaných funkcí  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$ .

Výsledky, k nimž jsme dospěli, odpovídají prvnímu řádu poruchové teorie pouze v případě výpočtu energetických hladin. Z



rovnice (8.61) totiž je vidět, že korekce  $(\delta E)_{n\alpha}$  závisejí pouze na první mocnině poruchového parametru  $\lambda$ , takže platí

$$E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + (\delta E)_{n\alpha} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n\alpha}^{(1)}.$$

Vypočítaným vlnovým funkcím  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  musíme přisoudit charakter nultého přiblížení (nazávisejí na  $\lambda$ ), byť byly vybrány jako nejlepší nulté přiblížení.

Popis výpočetních algoritmů pro získání výsledků ve vyšších řádech poruchové metody přesahuje možnosti tohoto textu. Čtenář si jistě udělal z dosavadního výkladu základní představu o fyzikální podstatě metody a v případě potřeby může hledat poučení ve speciálních monografiích. Poznamenejme jen, že v případě úplného sejmutí degenerace už v první aproximaci (tj. když jsou všechny korekce  $(\delta E)_{n\alpha}$  navzájem různé) je další postup snadnější než v případě pouze částečného sejmutí degenerace.

### 8.2.3 Nestacionární poruchová metoda

Věnujme se nyní krátce případu, kdy je kvantový systém podroben působení vnější poruchy, která je časově závislá. Příkladem může být atom nebo molekula interagující s elektromagnetickou vlnou. V takovém případě budeme předpokládat hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t), \quad (8.62)$$

v němž jsou vyznačeny časové závislosti poruchového členu  $\lambda \hat{W}(t)$  a tedy i výsledného hamiltoniánu  $\hat{H}(t)$ . Vytknutí malého parametru  $\lambda$  z poruchy má zde stejný smysl jako při výkladu stacionárních poruchových metod. Neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$  (například atomu nebo molekuly před dopadem elektromagnetické vlny) budeme považovat za časově neproměnný. Z výkladu základních pojmů kvantové mechaniky víme, že systém s hamiltoniánem  $\hat{H}_0$  má stacionární stavy a budeme vycházet z toho, že

jsou nám známy. Jejich energie  $E_n$  a vlnové funkce  $\psi_n$  zapíšeme přímo do již vyřešené neporušené úlohy

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n. \quad (8.63)$$

Naproti tomu porušený hamiltonián (8.62) již žádné stacionární stavy nemá. Z toho je zřejmé, že nestacionární poruchová metoda je nutně spojena s naprosto odlišným typem úlohy než metoda stacionární. Nemůže být cílem výpočet nových (porušených) stacionárních stavů, které neexistují (to je také důvod, proč můžeme u neporušených veličin  $E_n$  a  $\psi_n$  vynechat symboly (0) používané pro rozlišení v předchozích kapitolách), ale základní úlohou bude, jak uvidíme, studovat přechody mezi neporušenými stavy vyvolané časově závislou poruchou.

Uspodíme si formulaci problému předpokladem, že nestacionární porucha  $\lambda\hat{W}(t)$  působí pouze v časovém intervalu  $0 < t < \tau$ . V takovém případě je v časových intervalech  $t < 0$  (před zapnutím poruchy) a  $t > \tau$  (po vypnutí poruchy)  $\lambda\hat{W}(t) = 0$  a  $\hat{H}(t) = \hat{H}_0$  a systém v nich má stacionární stavy. Můžeme proto očekávat, že je-li systém až do zapnutí poruchy v určitém počátečním stacionárním stavu, může se vlivem poruchy po jejím odeznění nalézat ve stavu jiném neboli že dojde k přechodu mezi stacionárními stavy.

K vyšetření změn kvantových stavů systému v celé časové škále je nutné řešit nestacionární Schrödingerovu rovnici. Nejobecnější tvar jejího řešení je

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t)\psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right), \quad (8.64)$$

neboť je to rozvoj  $\psi(\mathbf{r}, t)$  podle funkcí  $\psi_n$ , které tvoří bázi ve stavovém prostoru  $\mathcal{V}$ . Konkrétní řešení se dostane volbou počáteční podmínky a výpočtem koeficientů (časově závislých!)  $c_n(t)$ .

Volbou počáteční podmínky

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \psi_p$$

stanovíme, že byl kvantový systém před zapnutím poruchy v  $p$ -tém (počátečním) stacionárním stavu popsán neporušenou vlnovou funkcí  $\psi_p$ . Tato volba vede k jedinému konkrétnímu řešení

$$\psi^{(p)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n^{(p)}(t) \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right), \quad (8.65)$$

kde počáteční hodnoty koeficientů  $c_n^{(p)}(t)$  se určí z podmínky

$$\psi^{(p)}(\mathbf{r}, t = 0) = \sum_n c_n^{(p)}(0) \psi_n(\mathbf{r}) = \psi_p.$$

Je snadno vidět, že musí být

$$c_n^{(p)}(0) = \delta_{np}.$$

Podarí-li se nám vypočítat všechny koeficienty  $c_n^{(p)}(t)$ , můžeme pomocí nich určit veličinu

$$P_{p \rightarrow k}(\tau) = |c_k^{(p)}(t = \tau)|^2, \quad (8.66)$$

které lze přisoudit srozumitelnou interpretaci. Při pohledu na rovnici (8.65) jí můžeme s odvoláním na princip superpozice stavů oprávněně považovat za pravděpodobnost, že je systém v časovém okamžiku  $t = \tau$  (při vypnutí poruchy) v  $k$ -tém (konečném) stacionárním stavu. Protože však byl kvantový systém před zapnutím poruchy až do okamžiku  $t = 0$  v počátečním stavu s kvantovým číslem  $p$ , je  $P_{p \rightarrow k}(\tau)$  zároveň pravděpodobnost přechodu z počátečního stavu  $\psi_p$  do konečného stavu  $\psi_k$ .

Vidíme, že nestacionární poruchová metoda poskytuje při řešení výše popsaného problému výroky typické pro kvantovou mechaniku. Není možné stanovit, do kterého konkrétního konečného stavu systém působením nestacionární poruchy přejde. Vypočítat lze pouze pravděpodobnosti jednotlivých přechodů. Může se stát, že některé pravděpodobnosti přechodu jsou identicky rovny

nule. Takové přechody se nazývají *zakázané přechody*. V ostatních případech hovoříme o *dovolených přechodech*. Souhrn dovolených a zakázaných přechodů se nazývá *výběrová pravidla*.

Změní-li se stacionární stav kvantového systému v jiný stacionární stav, je to nutně doprovázeno přebytkem nebo deficitem energie. Je-li například poruchou elektromagnetické záření, projeví se to emisí nebo absorpcí fotonu, kterou můžeme experimentálně studovat. Proto je nestacionární poruchová teorie nejčastěji spojována se spektroskopií atomů, molekul, pevných látek aj. Teoreticky vypočítané pravděpodobnosti přechodů a výběrová pravidla pak mohou být vodítkem pro interpretaci spekter těchto mikrosystémů za účelem získání nových poznatků o nich.

Pro konfrontaci teoretických výpočtů s experimentálními výsledky bývá někdy výhodnější počítat místo pravděpodobností přechodů (8.66) veličiny

$$W_{p \rightarrow k}(\tau) = \frac{d}{d\tau} P_{p \rightarrow k}(\tau), \quad (8.67)$$

které mají význam pravděpodobností přechodů za jednotku času a měří se v jednotkách  $s^{-1}$ .

Naznačme ještě cestu k výpočtu funkcí  $c_k^{(p)}(t)$ , jejichž znalost je zapotřebí pro dosazení do vzorců (8.66) a (8.67). Nejprve se dosadí předpokládaný tvar řešení (8.65) do nestacionární Schrödingerovy rovnice:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(p)} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) = \\ &= i\hbar \sum_n \left( \frac{d}{dt} c_n^{(p)} \right) \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) + i\hbar \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \left(-i \frac{E_n}{\hbar}\right) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) = \\ &= \hat{H}_0 \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) + \lambda \hat{W} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right). \end{aligned}$$

Druhý člen na druhém řádku a první člen na třetím řádku jsou díky platnosti rovnice (8.63) stejné, takže zbývá

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n^{(p)} \psi_n \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t) = \lambda \hat{W} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t).$$

Utvoříme-li skalární součin funkce  $\psi_k \exp(-i E_k t / \hbar)$  s oběma stranami této rovnice a využijeme-li ortonormality funkcí  $\psi_n$ , dostaneme soustavu rovnic pro výpočet časových závislostí koeficientů  $c_k^{(p)}(t)$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_k^{(p)}(t) = \sum_n (\psi_k, \lambda \hat{W}(t) \psi_n) \exp(\frac{E_k - E_n}{\hbar} t) c_n^{(p)}(t).$$

Řešení této soustavy diferenciálních rovnic je samozřejmě možné až po zadání tvaru poruchy  $\lambda \hat{W}$  a představuje velmi komplikovanou úlohu. Je-li porucha dostatečně slabá (malé  $\lambda$ ), je možné ji řešit v první aproximaci teorie poruch tak, že se do pravé strany jednotlivých rovnic dosadí za neznámé funkce  $c_n^{(p)}(t)$  jejich nulté přiblížení, kterým jsou jejich známé hodnoty v počátečním časovém okamžiku  $t = 0$ , tj.  $c_n^{(p)}(t) \doteq c_n^{(p)}(t = 0) = \delta_{np}$ . Dostane se tak jednodušší diferenciální rovnice

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_k^{(p)}(t) = (\psi_k, \lambda \hat{W}(t) \psi_p) \exp(\frac{E_k - E_p}{\hbar} t) c_k^{(p)}(t).$$

Zajímáme-li se pouze o přechody, můžeme se při jejím řešení omezit na případy  $k \neq p$  a po její integraci vyjádřit hledané funkce ve tvaru

$$c_k^{(p)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (\psi_k, \lambda \hat{W}(s) \psi_p) \exp(\frac{E_k - E_p}{\hbar} s) ds.$$



## Kapitola 9

# Osobnosti v kvantové teorii

Kvantová teorie je velmi rozsáhlá a stále se rozvíjející oblast fyziky. Je sice pravda, že její základní části se už příliš nemění (ale například mnoho interpretačních otázek se stále diskutuje), ale aplikace kvantového pohledu v různých oblastech jakými jsou například teorie pevných látek, struktura a vlastnosti molekul, mezimolekulární interakce, kvantová elektrodynamika atd., prochází bouřlivým rozvojem za účasti tisíců teoretiků i experimentátorů. V této kapitole chceme stručně přiblížit alespoň nejvýznamější tvůrce kvantového obrazu světa.

**Compton**, Artur Holly (10.9.1892, 15.3.1962). Americký fyzik. Při studiu röntgenových paprsků roku 1922 objevil Comptonův jev. Věnoval se intenzivnímu studiu kosmického záření. Za druhé světové války se podílel na vývoji radaru a americké atomové bomby.

**Lenard**, Philipp (7.6.1862, 20.5.1947). Německý fyzik. Zkoumal katodové paprsky, fotoelektrický jev. Vytvořil tak experimentální základ, z kterého vyšel Albert Einstein při

vysvětlení fotoelektrického jevu. Ještě před Rutherfordem prokázal, že jádro atomu je velmi malé, vysvětlil fosforescenci a ukázal, že elektron musí mít určitou minimální energii, aby mohl ionizovat atomy. Zavedl jednotku *elektronvolt* (eV). Ve své době jeden z nejuznávanějších experimentálních fyziků. V roce 1905 obdržel Nobelovu cenu.



# Příloha A

## Matematické doplňky

### A.1 Diracova $\delta$ -funkce

V tomto dodatku shrneme hlavní vlastnosti Diracovy  $\delta$ -funkce. Podrobněji viz např. [14].

Diracova  $\delta$ -funkce, kterou lze přesně zavést s pomocí tzv. distribucí, působí jako jednotkový operátor při integraci

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a). \quad (\text{A.1})$$

Diracovu  $\delta$ -funkci lze vyjádřit například s pomocí vztahů

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk, \quad (\text{A.2})$$

$$\delta(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin xL}{\pi x} \quad (\text{A.3})$$

nebo

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{a^2 + x^2}. \quad (\text{A.4})$$

Diracova  $\delta$ -funkce je sudá

$$\delta(x) = \delta(-x). \quad (\text{A.5})$$

Platí pro ni následující užitečné vztahy

$$x\delta(x) = 0, \quad (\text{A.6})$$

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}, \quad (\text{A.7})$$

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a), \quad (\text{A.8})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(a-x)\delta(x-b)dx = \delta(a-b), \quad (\text{A.9})$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x-a) + \delta(x+a)}{2|a|} \quad (\text{A.10})$$

a

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{\left| \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=x_i}}, \quad (\text{A.11})$$

kde  $x_i$  jsou kořeny rovnice  $\varphi(x) = 0$ .

Tvoří-li funkce  $\psi_n(x)$  úplný ortonormální systém hermitovského operátoru s diskretním spektrem vlastních čísel, platí tzv. *relace úplnosti*

$$\sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x') = \delta(x-x'). \quad (\text{A.12})$$

Podobný vztah platí i pro spojité spektrum (viz (A.2)).

Lze zavést i derivaci Diracovy  $\delta$ -funkce  $\delta'(x)$ , pro níž platí

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta'(x)f(x)dx = - \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=0} \quad (\text{A.13})$$

a

$$x\delta'(x) = -\delta(x). \quad (\text{A.14})$$

Tyto vztahy lze ověřit s pomocí integrace per partes.

## A.2 Kulové funkce

Pokračování tabulky A.2

$l$	$m$	$Y_{l,m}(\vartheta, \phi)$	$Y_{l,m}(x, y, z)$
3	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)(5z^2 - r^2)}{r^3}$
3	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2 z}{r^3}$
3	$\pm 3$	$\mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm i3\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)^3}{r^3}$
4	0	$\sqrt{\frac{9}{256\pi}} (35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3)$	$\sqrt{\frac{9}{256\pi}} \frac{35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4}{r^4}$
4	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{45}{64\pi}} \sin \theta (7 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{45}{64\pi}} \sin \theta \frac{(x \pm iy)(7z^3 - 3zr^2)}{r^4}$
4	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{45}{128\pi}} \sin^2 \vartheta (7 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{45}{128\pi}} \frac{(x \pm iy)^2 (7z^2 - r^2)}{r^4}$
4	$\pm 3$	$\mp \sqrt{\frac{315}{64\pi}} \sin^3 \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i3\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{315}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)^3 z}{r^4}$
4	$\pm 4$	$\sqrt{\frac{315}{512\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm i4\phi}$	$\sqrt{\frac{315}{512\pi}} \frac{(x \pm iy)^4}{r^4}$

Tabulka A.1: V tabulce jsou uvedeny kulové funkce, které jsou úhlovou částí vlnové funkce vodíkopodobného atomu. Funkce jsou uvedeny jak v kulových souřadnicích (proměnné  $\vartheta, \phi$ ), tak v souřadnicích kartézských (souřadnice  $x, y, z$ , proměnná  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  je velikost polohového vektoru).

$l$	$m$	$Y_{l,m}(\vartheta, \phi)$	$Y_{l,m}(x, y, z)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
1	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
1	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
1	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$

# Příloha B

## Fyzikální konstanty

Název	Ozn.	Hodnota v SI	Hodnota v CGS
rychlost světla ve vakuu	$c$	2,99792458 $\times 10^8$ m s <sup>-1</sup>	2,99792458 $\times 10^{10}$ cm s <sup>-1</sup>
náboj protonu	$e$	1,602177 $\times 10^{-19}$ C	1,602177 $\times 10^{-19}$ stat C
permitivita vakua	$\epsilon_0$	8,8541878 $\times 10^{-12}$ C <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	1
Avogadrova konstanta	$N_A$	6,02214 $\times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>	6,02214 $\times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
hmotnost elektronu	$m_e$	9,10939 $\times 10^{-31}$ kg	9,10939 $\times 10^{-28}$ g
hmotnost protonu	$m_p$	1,672623 $\times 10^{-27}$ kg	1,672623 $\times 10^{-24}$ g
hmotnost neutronu	$m_n$	1,674929 $\times 10^{-27}$ kg	1,674929 $\times 10^{-24}$ g
Planckova konstanta	$h$	6,62608 $\times 10^{-34}$ J s	6,62608 $\times 10^{-27}$ erg s
Faradayova konstanta	$F$	96485,3 C mol <sup>-1</sup>	

Název	Ozn.	Hodnota v SI	Hodnota v CGS
permeabilita vakua	$\mu_0$	$4\pi$ $\times 10^{-7} \text{ N C}^{-2} \text{ s}^2$	1
Bohrův poloměr	$a_0$	5,291772 $\times 10^{-11} \text{ m}$	5,291772 $\times 10^{-9} \text{ cm}$
Bohrův magneton	$\beta_e$	9,27402 $\times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	
jaderný magneton	$\beta_N$	5,05079 $\times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$	
elektronová hodnota $g$	$g_e$	2,0023193044	2,0023193044
protonová hodnota $g$	$g_p$	5,585695	5,585695
plynová konstanta	$R$	8,3145 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	8,3145 $\times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k$	1,38066 $\times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	1,38066 $\times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$
gravitační konstanta	$G$	6,673 $\times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	6,673 $\times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Poznámka:  $F = N_A e$ ,  $e' = e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ ,  $a_0 \equiv a_B = \hbar^2/(m_e e'^2)$ ,  
 $\beta_e = e\hbar/(2m_e)$ ,  $\beta_N = e\hbar/(2m_p)$ ,  $\hbar = h/(2\pi)$ ,  $k = R/N_A$ .

Převodní jednotky energie :

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,602177 \times 10^{-12} \text{ erg} = 23,0605 \text{ kcal/mol} =$$

$$= 8,0660 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ Hartree} = 4,35975 \times 10^{-18} \text{ J} = 27,2114 \text{ eV} = 627,510 \text{ kcal/mol} =$$

$$= 2,1947 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Zpracováno podle [12].





# Literatura

- [1] Afriat A., Selleri F., The Einstein, Podolsky and Rosen Paradox, Plenum Press, New York 1999
- [2] Alonso M., Valk H., Quantum Mechanics: Principles and Applications, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1973
- [3] Bayfield J. E., Quantum Evolution, John Wiley, New York 1999
- [4] Bethe H. A., Intermediate Quantum Mechanics, W. A. Benjamin, New York and Amsterdam 1964
- [5] Bethe H. A., Rev. Mod. Phys. **71** (1999), S1
- [6] Blank J., Exner P., Havlíček M., Lineární operátory v kvantové mechanice, Univerzita Karlova, Praha 1993
- [7] Blochincev D. I., Základy kvantové mechaniky, NČSAV, Praha 1956
- [8] Bohm D., Quantum Theory, Prentice-Hall, New York 1952
- [9] Born M., Atomic Physics, Blackie and son, London and Glasgow 1963

- [10] Bub J., *Interpreting the Quantum World*, Cambridge University Press, Cambridge 1997
- [11] Busch P., Lahti P. J., Mittelstaedt P., *The Quantum Theory of Measurement*, Springer, Berlin 1991
- [12] Cohen E. R., Taylor B. N., *Rev. Mod. Phys.* 59 (1987), 1121
- [13] Cook D. B., *Schrödinger Mechanics*, World Scientific, Singapore 1988
- [14] Davydov A. S., *Kvantová mechanika*, SPN, Praha 1978
- [15] Dickson W. M., *Quantum Chance and Non-locality*, Cambridge University Press, Cambridge 1998
- [16] Dirac P. A. M., *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford 1947
- [17] Drška L., Klimeš B., Slavík J. B., *Základy atomové fyziky*, NČSAV, Praha 1958
- [18] Elbaz E., *Quantum*, Springer, Berlin 1998
- [19] d'Espagnat B., *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Reading, Massachusetts 1976
- [20] Fano G., *Mathematical Methods of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York 1971
- [21] Fermi E., *Kvantovaja mechanika*, Mir, Moskva 1968
- [22] Flügge S., *Practical Quantum Mechanics*, Vol. I, II, Springer, Berlin 1971]
- [23] Formánek J., *Úvod do kvantové teorie*, Academia, Praha 1983

- [24] Greiner W., Quantum Mechanics. Special Chapters, Springer, Berlin 1998
- [25] Healey R., The Philosophy of Quantum Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge 1989
- [26] Quantum Measurement: Beyond Paradox, eds. R. A. Healey, G. Hellman, Minnesota Studies in Philosophy of Science Vol. **XVII**, University of Minnesota Press, Minneapolis 1998
- [27] Heisenberg W., Z. Phys. **43** (1927), 172
- [28] Jammer M., The Conceptual Development of Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1967
- [29] Kaempffer F. A., Concepts in Quantum Mechanics, Academic Press, New York and London 1965
- [30] Klíma J., Velický B., Kvantová mechanika I, II, skriptum, Univerzita Karlova v Praze, Praha 1985, 1990
- [31] Komrska J., Čs. čas. fyz. **A 37** (1987), 492
- [32] Landau L. D., Lifšic E. M., Kvantovaja mechanika, Kratkij kurz teoretičeskoj fiziky, Vol. 2, Nauka, Moskva 1972
- [33] Landau L. D., Lifšic E. M., Kvantovaja mechanika, Nauka, Moskva 1974
- [34] Problems and Solutions on Quantum Mechanics, ed. Yung-Kuo Lim, World Scientific, Singapore 1998
- [35] Mehra J., Rechenberg H., The Historical Development of Quantum Theory Vol. 1-6, Springer, New York 1982

- [36] Messiah A., Quantum Mechanics, Vol. 1-2, North-Holland, Amsterdam 1970
- [37] von Neumann J. V., Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Springer, Berlin 1932
- [38] Omnès R., The Interpretation of Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton 1994
- [39] Omnès R., Quantum Philosophy, Princeton University Press, Princeton 1999
- [40] Omnès R., Understanding Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton 1999
- [41] Pišút J., Gomolčák L., Černý V., Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa a SNTL, Bratislava a Praha 1975
- [42] Pišút J., Černý V., Prešnajdr P., Zbierka úloh z kvantovej mechaniky, Alfa a SNTL, Bratislava a Praha 1985
- [43] Popper K. R., Quantum Theory and Schism in Physics, Routledge, London 1982
- [44] Shankar R., Principles of Quantum Mechanics, Plenum Press, New York and London 1994
- [45] Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1955
- [46] Schmutzer E., Grundlagen der Theoretischen Physik, Vol. I-IV, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1991
- [47] Silverman M. P., More Than One Mystery, Springer, New York 1995

- [48] Sokolov A.A., Loskutov Yu. M., Ternov I. M., Kvantovaja mechanika, Gos. Učeb.-ped. Izd., Moskva 1962
- [49] Quantum Theory and Measurement, eds. J. A. Wheeler, W. H. Zurek, Princeton University Press, Princeton 1983
- [50] Fundamental Problems in Quantum Theory, eds. D. E. Greenberger, A. Zeilinger, Annals of the New York Academy of Sciences Vol. **755**, The New York Academy of Sciences, New York 1995
- [51] Quantum Questions, ed. K. Wilber, New Science Library, Shanbhala 1985
- [52] Zajac R., Pišút J., Šebesta J., Historické pramene súčasnej fyziky, Univerzita Komenského Bratislava, Bratislava 1997

# Rejstřík

- absolutně černé těleso, 8
- amplituda pravděpodobnosti, 17
- Anderson, 13
- atom, 7
- atom vodíku, 103
- Balmerova serie, 7
- Becquerel, 7
- bod obratu klasického oscilátoru, 101
- Bohr, 9
- Bohrova kvantová teorie, 9
- Bohrova kvantovací podmínka, 117
- Born, 11, 12
- celková energie
  - oscilátoru, 93
- Compton, Artur Holly, 175
- Comptonův jev, 10
- cyklická souřadnice, 117
- cyklické hraniční podmínky, 67
- cyklický pohyb, 9
- částice, 7
  - částicové vlastnosti, 8
- Davisson, 12
- de Broglie, 12
- degenerace vlastní hodnoty, 28
- degenerace vlastního čísla, 28
- degenerovaná energie, 80
- degenerovaná vlastní hodnota, 28
- degenerované vlastní číslo, 28
- diagonalizace matice, 11
- Dirac, 13
- Diracova  $\delta$ -funkce, 68
- Diracova symbolika, 68
- diskrétní spektrum, 74, 81, 84
- distribuce, 177
- Ehrenfestovy rovnice, 120
- Ehrenfestovy teoremy, 60
- eikonál, 117
- Einstein, 8, 10
- elektron, 7
- energie
  - kinetická
  - radiálního pohybu, 105

- faktor
  - normovací, 21
- fáze vlnové funkce, 115, 116
- fázový faktor, 74
- fázový prostor, 9
- fotoefekt, 8
- foton, 8
- Fourierův obraz, 69
- Franck, 10
- funkce
  - kulová, 105
  - kulové, 178
  - vlastní, 25
  - vlnová, 16
- fyzikální jednotky, 182
- fyzikální konstanty, 182
- gaussovský vlnový balík, 69
- Geiger, 8
- Geiger-Müllerův počítač, 8
- Germer, 12
- Goudsmit, 13
- hamiltonián, 33
  - oscilátoru, 93
- hamiltonova funkce
  - oscilátoru, 93
- Hamiltonova funkce, 11, 116
- Hamiltonova-Jacobiho rovnice, 116
- Hamiltonovy rovnice, 119
- Hamiltonův operátor, 33
- Heisenberg, 10
- Hermiteovy polynomy, 98
- hermitovský operátor, 24
- Hertz, 10
- hustota pravděpodobnosti, 76
- hustota toku pravděpodobnosti, 54
- hustotu pravděpodobnosti polohy částice, 17
- hybnost, 8
- hyperviriálový teorém, 62
- impulz, 8, 66
- impulzový prostor, 71
- integrál pohybu, 58, 116
- ionizační počítač, 8
- jednorozměrná potenciálová jáma, 71
- jednotky energie, 182
- Jordan, 11
- kinetická energie
  - oscilátoru, 93
- kinetická energie radiálního pohybu, 105
- klasický oscilátor, 91
  - bod obratu, 101
- koeficient odrazu, 88
- koeficient průchodu, 88
- komutační relace, 29, 35
- komutativní operátory, 29, 35
- komutátor, 29, 35
- konzervativní soustava, 116
- korpuskulární vlastnosti, 8
- krize klasické fyziky, 8

- kulová funkce, 105
- kulové funkce, 178
- kvantovací podmínka, 9
- kvantování, 7
- kvantování elektromagnetického pole, 13
- kvantové číslo, 73
- kvantové pohybové rovnice, 61
- kvantum, 8
- Lagandrův polynom, 106
- Laguerrovy polynomy, 112
- laser, 10
- Laue, 8
- Lenard, Philipp, 175
- liché stavy, 81
- lineární harmonický oscilátor, 91
  - celková energie, 93
  - energie
    - celková, 93
    - kinetická, 93
    - potenciální, 92
  - hamiltonián, 93
  - hamiltonova funkce, 93
  - kinetická energie, 93
  - potenciální energie, 92
  - vlastní frekvence, 92
- lineární operátor, 24
- maticová kvantová mechanika, 10
- Maxwellovy rovnice, 7
- měřítko
  - přirozené, 94
- mlžná komora, 8
- Neddermeyer, 13
- nedegenerovaná energie, 80
- nedegenerovaná vlastní hodnota, 28
- nedegenerované spektrum, 74
- nedegenerované vlastní číslo, 28
- nekomutativní operátory, 29, 35
- nestacionární stav, 51, 78
- neurčitost fyzikální veličiny, 43
- Newtonovy rovnice, 120
- Newtonův zákon, 121
- normovací faktor, 21
- normovací podmínka, 18
- normovaná vlnová funkce, 18
- normování na konečný objem, 67
- normování vlnové funkce, 21
- nulový bod funkce, 76
- operátor, 24
  - časové derivace, 57
  - časové změny, 57
  - Hamiltonův, 33
  - hermitovský, 24
  - lineární, 24
- operátor celkové energie, 33
- operátor inverze, 81



- operátor kinetické energie, 33
- operátor potenciální energie, 33
- operátor síly, 120
- operátory
  - komutativní, 29, 35
  - nekomutativní, 29, 35
- ortogonální vlnové funkce, 20
- ortonormální vlnové funkce, 20
- oscilátor
  - klasický, 91
  - bod obratu, 101
  - lineární harmonický, 91
- oscilátorová věta, 100
- ostrá hodnota, 71
- ostrá hodnota fyzikální veličiny, 31
  
- p-prostor, 71
- parita funkce, 76
- Pauli, 11, 13
- Planck, 8
- Planckova konstanta, 8, 116
- podmínka
  - normovací, 18
- Poissonova závorka, 11
- Poissonovy závorka, 119
- polynom
  - Legendreův, 106
- polynomy
  - Hermiteovy, 98
  - Laguerrovy, 112
  - přidružené, 112
- poruchová teorie, 12
- potenciální energie
  - oscilátoru, 92
- potenciálová jáma konečné hloubky, 80
- potenciálový val, 90
- pravděpodobnostní interpretace, 13
- Princip superpozice stavů, 19
- přidružené Laguerrovy polynomy, 112
- přírozené měřítko, 94
  
- radioaktivita, 7
- relace
  - komutační, 35
- relace neurčitosti, 44
- relace úplnosti, 68, 178
- rentgenová difrakce, 8
- rezonanční energie, 90
- Ritzův kombinační princip, 10
- Röntgenovo záření, 7
- rovnice kontinuity, 54
  - v diferenciálním tvaru, 54
  - v integrálním tvaru, 54
- Rutherford, 9
- Rydberg, 10
- Rydbergova konstanta, 10
  
- separace proměnných, 79
- sešivací podmínky, 81, 82, 86
- Schrödinger, 12
- Schrödingerova rovnice, 12

- skalární součin, 19  
 současná měřitelnost fyzikálních veličin, 42, 45  
 souřadnicový prostor, 71  
 spin, 13, 123  
 spojité spektrum, 86, 87  
 stacionární energie, 12  
 stacionární stav, 10, 12, 50  
 Starkův jev, 12  
 stav  
   nestacionární, 51  
   stacionární, 50  
   vázaný, 107  
 stav částice, 16  
 stavový prostor, 19  
 stimulovaná emise, 10  
 stupeň degenerace vlastní hodnoty, 28  
 střední hodnota fyzikální veličiny, 30  
 stupeň degenerace vlastního čísla, 28  
 sudé stavy, 81  
 superpozice stavů, 19  
 symetrie hamiltoniánu, 80  
  
 teorém  
   hyperviriálový, 62  
   viriaálový, 62  
 teorie specifických tepel, 9  
 Thomson, 7, 9  
 třírozměrná potenciálová jáma, 79  
  
 Uhlenbeck, 13  
 uzel funkce, 76  
  
 vázané stavy, 84  
 vázaný stav, 107  
 věta  
   oscilátorová, 100  
 viriálový teorém, 62  
 vlastní číslo, 11, 25  
 vlastní frekvence oscilátoru, 92  
 vlastní funkce, 25  
 vlastní hodnota, 25  
 vlna, 7  
 vlnová délka, 8  
 vlnová funkce, 12, 16  
   normovaná, 18  
 vlnová kvantová mechanika, 12  
 vlnové funkce  
   ortogonální, 20  
   ortonormální, 20  
 vlnové klubko, 69  
 vlnový balík, 69  
 vlnový vektor, 8, 66  
 volná částice, 65  
  
 Wilson, 8  
  
 x-prostor, 71  
  
 základní stav, 76, 80  
 zákon zachování, 58  
 Zeemanův jev, 12  
 zobecněné souřadnice, 116, 119