

Obsah

1. Počátky kvantové fyziky	3
1.1. Korpuskulární pojetí záření a Planckova hypotéza	3
1.1.1. Záření černého tělesa a Planckova konstanta	3
1.1.2. Fotoefekt a Einsteinovy fotony	4
1.1.3. Comptonův jev	6
1.2. Diskrétní energetické hladiny a Bohrov model atomu	7
1.2.1. Čárová spektra a stavba atomů	7
1.2.2. Bohrovy postuláty	8
1.2.3. Atom vodíku v Bohrově teorii	9
1.2.4. Úspěchy, potíže a meze použitelnosti staré kvantové teorie	11
2. Vlnová funkce	13
2.1. Úvodem k nové kvantové teorii	13
2.2. Vlnové vlastnosti částic a de Broglieho hypotéza	14
2.3. Interpretace vlnové funkce	15
2.3.1. Bornova pravděpodobnostní interpretace	15
2.3.2. Normalizace vlnové funkce	17
2.3.3. Vlastnosti vlnových funkcí	18
2.4. Princip superpozice	19
2.5. Heisenbergovy relace neurčitosti	20
2.5.1. Relace neurčitosti pro souřadnici a hybnost. Vlnové klubko	20
2.5.2. Dva experimenty k relaci neurčitosti	24
2.5.3. Příklady použití relace neurčitosti	26
3. Schrödingerova vlnová mechanika	30
3.1. Schrödingerova rovnice	30
3.1.1. Časový vývoj stavu	30
3.1.2. Stacionární stavy	31
3.2. Rovnice kontinuity	33
3.3. Jednorozměrné potenciály	35
3.3.1. O jednorozměrných potenciálech	35
3.4. Potenciálový schod	38
3.4.1. Potenciálová bariéra. Tunelový jev	43
3.4.2. Pravoúhlá potenciálová jáma. Vázané stavy	46
3.4.3. Potenciálová jáma obecného tvaru	56
3.4.4. Dvojitá potenciálová jáma - část I	65
3.4.5. Dvojitá potenciálová jáma - část II: Časový vývoj stavu	67
3.4.6. Parabolická potenciálová jáma. (Harmonický oscilátor)	70
3.4.7. Částice v trojrozměrné krabici. Degenerace	78
3.4.8. Částice v periodickém potenciálovém poli. Energetické pásy	81
4. Úvod do formalismu kvantové mechaniky	87
4.1. Matematický aparát	87

4.2.	Hermitovské operátory	93
4.3.	Postuláty kvantové mechaniky	94
4.3.1.	Popis stavu soustavy (částice)	95
4.3.2.	Měřitelné fyzikální veličiny a operátory	96
4.3.3.	Střední hodnota	99
4.3.4.	Časový vývoj stavu	101
4.3.5.	Současně měřitelné veličiny a úplný soubor kvantových čísel	102
5.	Pohyb v centrálním poli	105
5.1.	Moment hybnosti	105
5.1.1.	Operátory momentu hybnosti	105
5.1.2.	Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátorů \hat{L}_z a \hat{L}^2	107
5.2.	Atom vodíku	110
5.2.1.	Schrödingerova rovnice pro atom vodíku	110
5.3.	Moment hybnosti	113
6.	Spin	120
6.1.	Experimentální podněty k zavedení spinu	120
6.1.1.	Operátory - matice	121
6.1.2.	Operátory spinu	122
6.1.3.	Spinové vlnové funkce	124
6.1.4.	Zeemanův jev	126
7.	Soustavy stejných částic	129
7.1.	Dvě různé částice	129
7.1.1.	Princip nerozlišitelnosti částic	130
7.1.2.	Vlnové funkce soustavy stejných částic. Symetrické a antisymetrické stavy	132
7.1.3.	Molekula vodíku. Chemická vazba	137
8.	Dodatek	142
8.1.	Posuv čar atomu vodíku, redukováná hmotnost	142
8.2.	Gaussova funkce a její graf	143
8.3.	Potenciálový schod	143
8.4.	Více o hermitovských operátorech	144
8.4.1.	Definice	145
8.4.2.	Vlastnosti vlastních hodnot a vlastních funkcí hermitovských operátorů	145
8.4.3.	Součet a součin hermitovských operátorů	146
8.4.4.	Vlastní funkce komutujících operátorů	147
8.4.5.	Operátory souřadnice a hybnosti a další	148
8.5.	Některé žertovné matematické úpravy	149
8.6.	Vektorový prostor – úvod	149
8.7.	Diracova symbolika – úvod	153
	Literatura	154

1 Počátky kvantové fyziky

Experimentální kořeny kvantové mechaniky sahají hluboko do XIX. století. Studium rentgenových paprsků, radioaktivity, katodových paprsků, tepelného záření, fotoefektu a řady dalších jevů je možné plným právem považovat za zdroje kvantové teorie. Tato skutečnost se stávala zřejmou postupně, mnohdy až souběžně s rozvojem vlastní kvantové mechaniky. Ohromné úspěchy, kterých dosáhla klasická fyzika (mechanika, elektrodynamika, elektromagnetická teorie světla, termodynamika a statistická fyzika), vedly na přelomu XIX. a XX. století k přesvědčení, že fyzikální obraz je téměř dokončen. Existovaly jevy, které se stále nedaly objasnit, ale mezi fyziky převládalo přesvědčení, že je jenom otázkou času, kdy tyto obláčky na zářivě modrém nebi fyziky zmizí. Dnes při pohledu zpět vidíme, že právě v nich byl zárodek zcela nového pohledu na svět.

Na cestě k současné kvantové teorii lze vystopovat dvě základní křivolaké linie, které se přibližovaly, vzdalovaly a jak dnes vidíme, někdy i protínaly, až se konečně spojily v jediné teorii — kvantové mechanice. První z nich je spojena především s řešením úloh teorie záření. Kvantovou se stala díky pracím Maxe Plancka (1900) a Alberta Einsteina (1905). Fyzika jí vděčí například za zavedení pojmů kvantum energie, foton, indukované záření a za vyjasnění korpuskulárně-vlnového charakteru světla. Podél druhé linie se řešily hlavně problémy stavby atomů a optických spekter. Do kvantové teorie vešla až v roce 1913 pracemi Nielse Bohra. Přinesla s sebou představy o diskrétních energiových hladinách a přechodech mezi nimi, kvantová čísla, výběrová pravidla atd. V následujících odstavcích se jen krátce zmíníme o některých problémech, jejichž řešení mělo pro budování kvantové teorie klíčový význam. Podrobnější vyličení historie vzniku kvantové teorie spolu s populárním výkladem základů, přístupným studentům středních škol, je možné nalézt v [1] a [2]. Pokud jde o podrobný popis a vysvětlení klíčových experimentů moderní fyziky, upozorníme na knihu [3].

1.1. Korpuskulární pojetí záření a Planckova hypotéza

1.1.1. Záření černého tělesa a Planckova konstanta

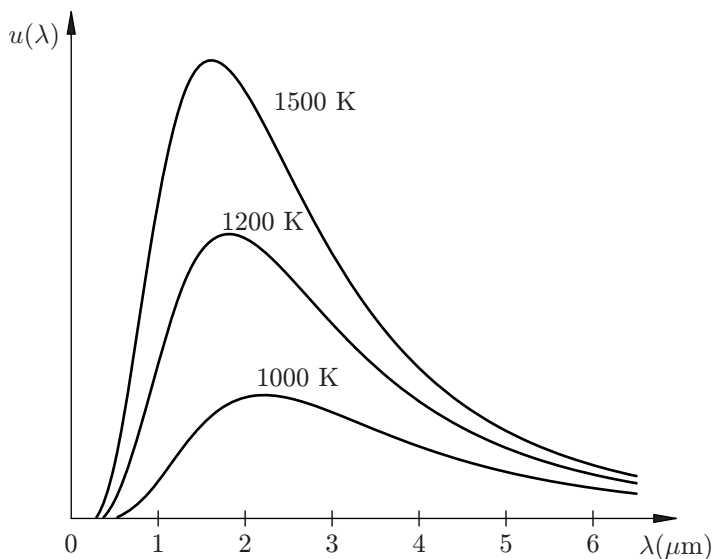
Chronologicky se první náznak zhroucení klasických představ objevil u dosti komplikovaného jevu, který nazýváme zářením černého tělesa, při kterém se jedná o termodynamický popis výměny energie mezi zářením a látkou. V klasickém pojetí předpokládáme, že tato výměna energie je spojitá, tj. že světlo o frekvenci ν může odevzdat jakékoli množství energie, je-li pohlceno. Přesné množství v každém jednotlivém případě pak závisí pouze na intenzitě světla. Na základě těchto představ se však nedařilo vysvětlit experimentálně zjištěnou závislost spektrální hustoty zářivé energie v dutině černého tělesa na vlnové délce (obr. 1.1).

Max Planck odvodil (1900) správný vztah dávající výsledky v souladu s experimentem za předpokladu, že výměna energie není spojitá, nýbrž se děje po kvantech úměrných frekvenci ν záření

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

kde

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$



Obr. 1.1
Spektrální rozdělení energie záření
černého tělesa pro tři teploty

se nazývá Planckova konstanta. Ve fyzice se užívá častěji než frekvence ν kruhová frekvence $\omega = 2\pi\nu$. Pomocí ní vztah (1.1) zní

$$E = \hbar\omega, \quad (1.2)$$

kde

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

1.1.2. Fotoefekt a Einsteinovy fotony

Mnohem jednodušší příklad pro korpuskulární pohled na záření představuje fotoelektrický jev. Jestliže ozáříme svazkem viditelného nebo ultrafialového záření o úhlové frekvenci ω povrch kovu, může dojít k emisi elektronu. Pro klasickou fyziku byly nevysvětlitelné tyto pozorované zákonitosti (obr. 1.2 a 1.3):

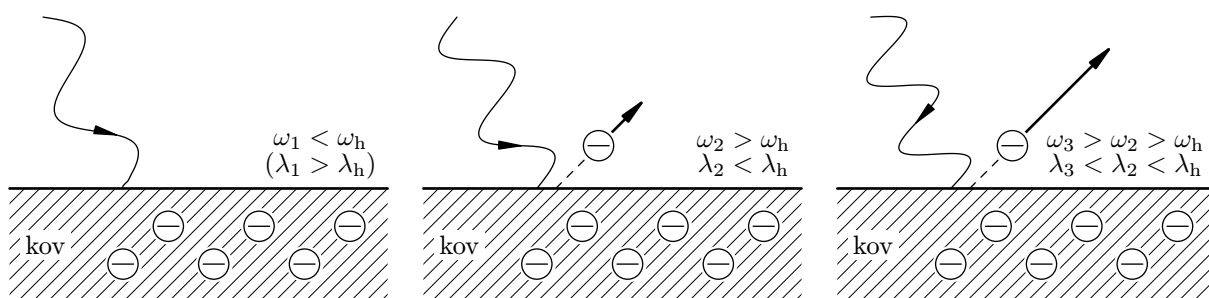
- i) K emisi dochází jen pro světlo s úhlovou frekvencí $\omega > \omega_h$, přičemž hraniční frekvence ω_h je pro různé kovy různá.
- ii) Kinetická energie T vylétujících elektronů závisí jen na frekvenci světla, a to lineárně (obr. 1.3). Růst intenzity světla dané frekvence zvětšuje pouze počet emitovaných elektronů, nikoli jejich kinetickou energii.

Z hlediska klasické fyziky zvětšení intenzity světla vede ke zvětšení intenzity elektrického pole elektromagnetické vlny a to by mělo vést k urychlení elektronu na větší rychlost při výstupu z kovu; to se však právě nikdy nepozoruje. Rovněž existenci hraniční frekvence klasická fyzika nevysvětlí.

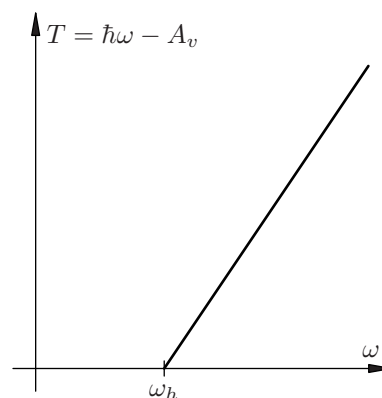
Zjištěné zákonitosti objasnil Albert Einstein (1905) na základě Planckovy hypotézy o nespojitě výměně energie. Einstein šel dál a Planckovu hypotézu přeformuloval tak, že záření o úhlové frekvenci ω se chová jako soubor částic (fotonů) o energii

$$E = \hbar\omega,$$

kteřé mohou být vyzařovány nebo pohlcovány látkou jen jako celek.



Obr. 1.2 Fotoefekt. Při dopadu záření s frekvencí $\omega > \omega_h$ na kov dochází k emisi elektronů; $\omega_h = A_v/\hbar$, kde A_v je výstupní práce daného kovu



Obr. 1.3

Závislost kinetické energie T emitovaných elektronů na frekvenci ω dopadajícího záření. Směrnice přímky je pro všechny emitující materiály stejná, mění se jen ω_h (tj. výstupní práce)

Poněvadž se pohybují rychlostí světla, musí být podle speciální teorie relativity jejich klidová hmotnost rovna nule. Z relativistického vztahu mezi energií a hybností

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 \mp m^2 c^2, \quad (1.3)$$

potom plyne, že pro fotony platí

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.4)$$

Zavedeme-li vlnový vektor \vec{k} ($k = 2\pi/\lambda$), můžeme psát

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (1.5)$$

Vztahy

$$E = \hbar\omega, \quad (1.6)$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (1.7)$$

spojují parametry (E, \vec{p}) částice — fotonu a parametry (ω, \vec{k}) pro odpovídající rovinnou vlnu¹⁾

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[-i \left(\omega t - \vec{k}\vec{r} \right) \right]. \quad (1.8)$$

¹⁾ Nezaměňujte, prosím, vektor elektrické intenzity \vec{E} s energií částice (v našem případě fotonu) E .

Pomocí představy o kvantování elektromagnetického pole zní pak vysvětlení zákonitostí fotoefektu takto: dopadající foton se absorbuje a jeho energii $E = \hbar\omega$ získá elektron. Poněvadž k uvolnění elektronu z kovu je nutná jistá energie (nazývá se výstupní práce a označuje se A_v), bude kinetická energie T vyletujícího elektronu rovna

$$T = \hbar\omega - A_v . \quad (1.9)$$

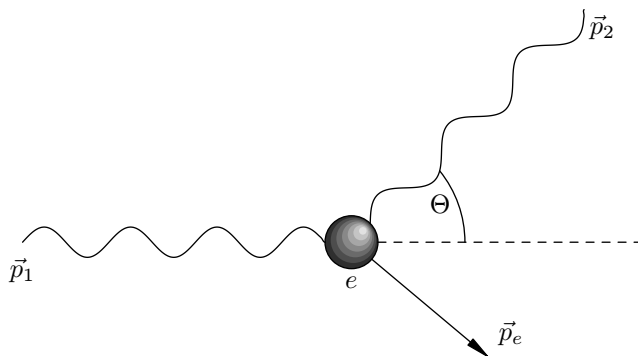
Závislost (1.9) je na obr. 1.3, přičemž $\omega_h = A_v/\hbar$. Je-li $\hbar\omega < A_v$, energie, kterou předá foton elektronu, nestačí k jeho vytržení z kovu, a tudíž nedochází k emisi elektronu z kovu. Zvětšení (zmenšení) intenzity světla s danou frekvencí ω znamená zvětšení (zmenšení) počtu dopadajících fotonů s energií $\hbar\omega$ a tím i zvětšení (zmenšení) počtu emitovaných elektronů.

Fotoelektrický jev je tudíž velmi specifickým potvrzením Planckovy hypotézy, protože zde dochází k přímé výměně energie mezi zářením a elektrony a žádné jiné fyzikální aspekty zde nevystupují.

Po úspěšném rozvoji optiky v XIX. století, završeném Maxwellovou teorií se zdálo, že vlnová povaha světla je nepochybná. Einsteinova práce však ukázala, že k objasnění některých jevů bude nutné přijmout částicovou (korpuskulární) představu, i když k výkladu jiných (interference, difrakce) bude zase třeba zůstat u představy vlnové. Budoucnost ukázala, že tato dvojjakost projevů světla, tzv. korpuskulárně-vlnový dualismus, obsažených ve vztazích (1.6), (1.7) patří spolu s nespojitou změnou — kvantováním — některých fyzikálních veličin k základním charakteristikám mikrosvěta.

1.1.3. Comptonův jev

Fotoelektrický jev a záření černého tělesa ukazují pouze, že výměna energie se děje výměnou kvant $\hbar\omega$. Korpuskulární charakter záření samého se nejjasněji projevuje v rozptylu záření γ na elektronech (tzv. Comptonův zjev – 1922). Tento děj popíšeme stejně jako srážky dvou kulečnickových koulí Obr. 1.4 znázorňuje, jak lze tuto situaci schematicky zobrazit: foton o hybnosti \vec{p}_1 (energií p_1c) narazí na elektron v klidu (energie $m_e c^2$).



Obr. 1.4 Znázornění srážky fotonu s hybností \vec{p}_1 s elektronem nalézajícím se v klidu. Z místa srážky je elektron vyražen s hybností \vec{p}_e a rozptýlený foton má hybnost \vec{p}_2 (Comptonův zjev)

Po srážce má foton hybnost \vec{p}_2 (energii p_2c) a elektron má hybnost \vec{p}_e (energii $\sqrt{p_e^2c^2 + m_e^2c^4}$). Podle zákona zachování hybnosti

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_e . \quad (1.10)$$

Odtud dostáváme

$$p_e^2 = p_1^2 + p_2^2 - 2p_1p_2 \cos \theta . \quad (1.11)$$

Z (relativistického) zákona zachování energie (viz 1.3) plyne

$$p_1c + m_e c^2 = p_2c + \sqrt{p_e^2c^2 + m_e^2c^4} . \quad (1.12)$$

Vyloučíme-li p_e^2 z (1.11) a (1.12), obdržíme snadno

$$m_e c (p_1 - p_2) = 2p_1p_2 \sin^2 \frac{\theta}{2} .$$

Vydělíme-li tento vztah p_1p_2 a vyjádříme-li výsledek pomocí vlnových délek λ_1 a λ_2 , pro něž z rovnice (1.4) máme

$$\lambda_1 = \frac{h}{p_1} , \quad (1.13)$$

$$\lambda_2 = \frac{h}{p_2} , \quad (1.14)$$

dostáváme

$$\lambda_2 - \lambda_1 = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2} .$$

kde λ_c je tzv. Comptonova vlnová délka. Pro elektron

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} \doteq 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ m} .$$

Tato změna vlnové délky, jež závisí pouze na úhlu rozptylu záření θ , a nikoli na původní frekvenci, je právě to, co se experimentálně pozoruje. Výsledek je přímým důsledkem jednoduchého korpuskulárního pojetí srážky fotonu s elektronem a nemůže být vysvětlen v rámci vlnového popisu záření.

1.2. Diskrétní energiové hladiny a Bohrov model atomu

1.2.1. Čarová spektra a stavba atomů

Z experimentálního studia spekter atomů vyplynuly dva závěry:

- i) Každý prvek má své neměnné čarové spektrum.
- ii) Každý prvek absorbuje takové záření, jaké může též emitovat.

První kvantitativní závislostí v teorii spekter byla formule odvozená J. Balmerem (1885) pro frekvence odpovídající tehdy známým čarům²⁾ vodíkového atomu

$$\omega_{2,n} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) , \quad n = 3, 4, 5, \dots , \quad (1.15)$$

²⁾ Elektromagnetické záření v rozmezí vlnových délek mezi 390 nm a 790 nm detekujeme naším zrakem. Tomuto intervalu vlnových délek odpovídají úhlové frekvence ($\omega = 2\pi c/\lambda$) v rozmezí $\omega_{spodni\lambda} \doteq 4,83 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ $\omega_{horni\lambda} \doteq 2,39 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

kde $R = 2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ je Rydbergova konstanta³). Balmerova formule ve tvaru (1.15) navozuje myšlenku, že mohou existovat i jiné serie čar, pro něž by platilo

$$\omega_{m,n} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.16)$$

kde $m < n$ jsou přirozená čísla. Skutečně roku 1908 objevil Lyman v ultrafialové oblasti spektra⁴) serii čar odpovídající $m = 1$ a $n = 2, 3, 4, \dots$ a týž rok Paschen našel v infračervené oblasti⁵) serii čar s $m = 3$ a $n = 4, 5, 6, \dots$.

Mechanismus vzniku čarových a naprosto reprodukovatelných spekter, jednoznačně identifikujících prvky, svědčící o stabilitě atomů, byl však začátkem století záhadou, jejíž rozřešení bezprostředně souviselo s problémem stavby atomů. Vyvozením formule (1.16) se stalo prvním úkolem a základním testem všech budoucích teorií. Klasický výklad použitý k popisu elektronu v atomu vodíku přitom zřetelně selhal.

Z Rutherfordových experimentů (1909) vyplynulo, že atom si můžeme představit složený z negativně nabitých elektronů obíhajících kolem masivního, pozitivně nabitého jádra (pro vodík je to jediný proton). Zanedbáme-li záření, máme systém zcela analogický k Slunci a planetě kolem něho klotající, v němž gravitační působení mezi hmotnostmi je nahrazeno Coulombovou přitažlivou silou mezi opačně nabitými náboji. Záření však nemůžeme zanedbat. Obíhající elektron představuje náboj pohybující se se zrychlením, který se podle Maxwellovy teorie chová jako zdroj záření. Podle klasické elektrodynamiky by měl za 10^{-9} s dopadnout na jádro a zbavit se tak své mechanické energie vysláním elektromagnetického záření. Frekvence vysílaného záření závisí na frekvenci oběhu elektronu. Protože elektron vyzařuje postupně energii, tato frekvence — opět podle klasické teorie — by se měla rychle, avšak spojitě měnit a vznikající záření by mělo mít tudíž spojitou oblast frekvencí.

Klasická teorie Rutherfordova planetárního modelu atomu má tedy dva důležité kvalitativní rysy:

- i) Atom by měl být velmi nestabilní.
- ii) Atom by měl vysílat elektromagnetické záření ve spojitě oblasti spektra.

Oba jsou však v úplném protikladu k experimentu.

1.2.2. Bohrovy postuláty

V roce 1913 uveřejnil Niels Bohr serii prací, v nichž se pokusil o spojení Planckovy a Einsteinovy kvantové hypotézy s Rutherfordovým modelem atomu; jeho cílem bylo objasnit především stabilitu atomů a vznik čarových spekter. Uvědomoval si přitom jasně, že nahromaděný experimentální materiál zřejmě svědčí proti extrapolaci klasické mechaniky a elektrodynamiky do atomových dimenzí, v nichž nikdy předtím nebyly experimentálně ověřovány.

Bohrovy předpoklady a závěry lze shrnout takto:

- i) Postulát o stacionárních stavech

Elektron v atomu se může nacházet jen v kruhových orbitách, na nichž velikost L momentu hybnosti⁶) elektronu je celistvým násobkem \hbar

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.17)$$

³) Všimněme si například velikosti $\omega_{2,3} = 2,77 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{2,4} = 3,75 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ případně $\omega_{2,n \rightarrow \infty} = 5,00 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

⁴) UV – rozmezí vlnových délek 10 nm až 390 nm.

⁵) IR – interval délek 790 nm až 3000 nm.

⁶) $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$, $|\vec{L}| = L = |\vec{r}| |m\vec{v}| \sin \alpha = r m v \sin(\pi/2)$.

Na těchto stacionárních drahách elektron nevyzařuje elektromagnetické záření.

Požadavek diskretních hodnot pro moment hybnosti bezprostředně vede k diskretním hodnotám energie E_1, E_2, \dots .

ii) Postulát o kvantových skocích

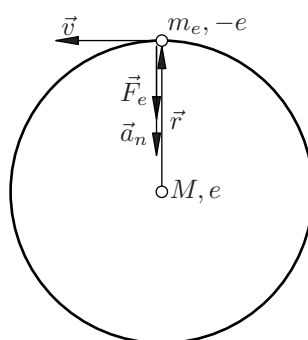
Atom emituje nebo absorbuje elektromagnetické záření pouze při přechodu elektronu z jednoho stacionárního stavu do druhého. Při přechodu ze stavu s energií E_i do stavu s energií⁷⁾ E_f se emituje ($E_i > E_f$) nebo absorbuje ($E_i < E_f$) foton s energií

$$\hbar\omega_{f,i} = |E_i - E_f|. \quad (1.18)$$

1.2.3. Atom vodíku v Bohrově teorii

Atom vodíku je tvořen jádrem s hmotností M a nábojem $+e$, kolem něhož obíhá elektron s hmotností m a nábojem $-e$ (obr. 1.5). Protože $M \doteq 2 \cdot 10^3 m_e$, můžeme s dobrou přesností⁶⁾ považovat jádro za nehybné. Na elektron působí jádro přitažlivou silou, jejíž velikost je podle Coulombova zákona rovna

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}. \quad (1.19)$$



Obr. 1.5 Elektron ($m_e, -e$) obíhající kolem nehybného jádra (M, e)

Velikost dostředivého zrychlení elektronu, který se pohybuje rovnoměrně rychlostí o velikosti v po kruhové dráze o poloměru r , je

$$a_n = \frac{v^2}{r}. \quad (1.20)$$

Z druhého Newtonova zákona⁷⁾

$$F_e = m_e a_n \quad (1.21)$$

⁷⁾ i – initial (počáteční), f – final (konečný) stav.

⁶⁾ Pokud by se nezbednému bakaláři výše zmíněná přesnost nezdála býti dostatečnou, může v dodatcích na straně 142 nalézt řešení tohoto problému v soustavě těžišťové, jenž povede na posun čar ve spektru atomu vodíku.

⁷⁾ Vzhledem k velikostem gravitační síly a coulombovské síly působící mezi jádrem a elektronem je možno gravitační působení zanedbat a za výslednici sil tak považovat pouze sílu odpovídající vzájemné elektrostatické interakci (viz rovnice 1.19).

po dosazení z (1.19) a (1.20) dostáváme

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow m_e v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (1.22)$$

Celková energie elektronu je rovna součtu jeho kinetické a potenciální energie

$$E = T + V = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (1.23)$$

Dosadíme-li za $m_e v^2$ z rovnice (1.22), obdržíme

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.24)$$

Poloměr r orbity nemůže však být libovolný, musí vyhovovat kvantové podmínce (1.17). Poněvadž $\vec{v} \perp \vec{r}$, je velikost orbitálního momentu hybnosti rovna

$$L = m_e v r. \quad (1.25)$$

Podmínka (1.17) tak dává, že

$$m_e v r = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.26)$$

Rovnice (1.22) a (1.26) představují dvě rovnice pro dvě neznámé r a v . Vyloučíme-li z nich v , dostaneme poloměry stacionárních orbit rozlišené závislostí na čísle n

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2. \quad (1.27)$$

Dosazením (1.27) do (1.24) získáme energii n -tého stacionárního stavu

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.28)$$

Základní stav (stav s nejnižší energií) atomu odpovídá kvantovému číslu $n = 1$. Poloměr příslušné orbity r_1 je tzv. Bohrov poloměr

$$r_{n=1} = a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (1.29)$$

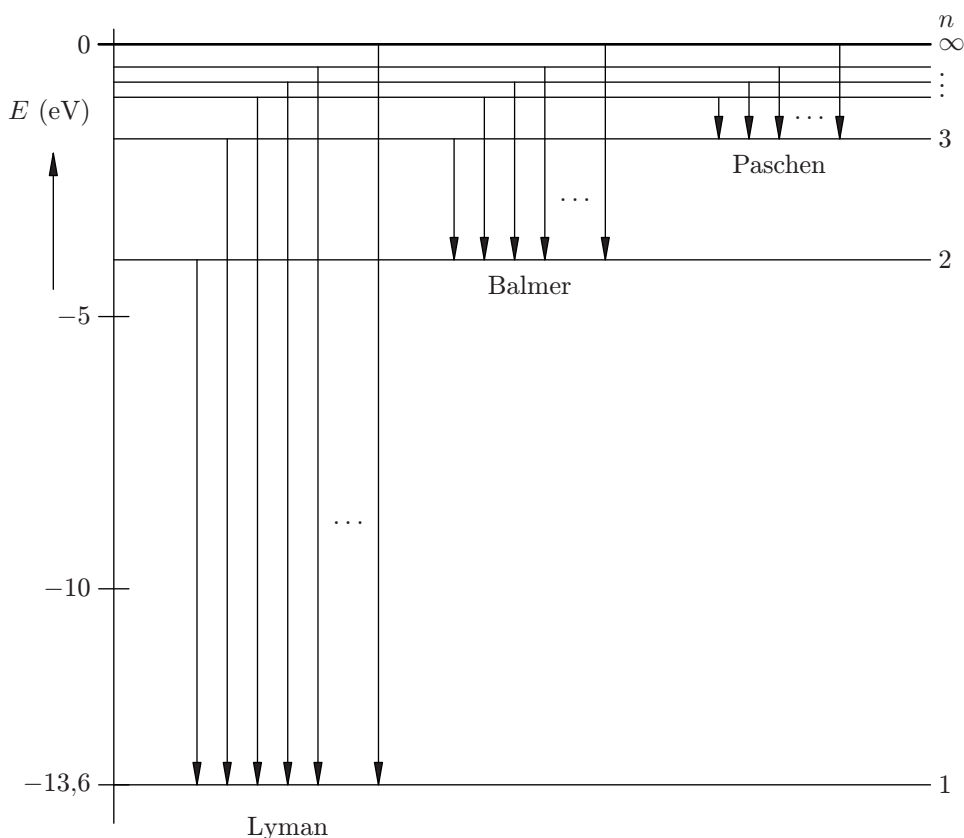
a energie základního stavu je⁸⁾

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = -2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}. \quad (1.30)$$

Frekvence $\omega_{m,n}$ světla emitovaného při přechodu elektronu z energetické hladiny E_n na E_m ($n > m$) je podle (1.18) a (1.30) rovna

$$\omega_{m,n} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.31)$$

⁸⁾ Již jsme si zajisté povšimli, že v kvantové mechanice si nevystačíme s jednotkami mechaniky klasické, jsou pro nás velmi velké. Proto nás ani nepřekvapí, že se nebudeme příliš často setkávat s jednotkou energie [J] v klasické mechanice tak oblíbenou, ale spíš s její velmi malou (příbuznou) jednotkou - [eV]. Energií 1 eV získá totiž elektron, který je urychlen rozdílem potenciálů 1 V na vzdálenosti 1 m.



Obr. 1.6 Přechody mezi energetickými hladinami atomu vodíku. Jsou vyznačeny Lymanova, Balmerova a Paschenova spektrální série

kde

$$R = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} = 2,068 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \quad (1.32)$$

je Rydbergova konstanta.

Odvození zobecněného Balmerova vztahu (1.16) a velice dobrá shoda Rydbergovy konstanty vypočtené podle (1.32) s hodnotou naměřenou znamenaly vskutku triumf Bohrově teorie.

1.2.4. Úspěchy, potíže a meze použitelnosti staré kvantové teorie

Stará kvantová teorie založená na Bohrových pracích z roku 1913 a rozpracovaná v letech 1913-1924 ve své konečné podobě umožnila značný pokrok ve studiu spekter, neboť dávala obecný návod k výpočtu spektrálních termů určité třídy atomových a molekulárních soustav. Výsledky získané pro atom vodíku bylo možno snadno zobecnit na ionty He^+ , Li^{++} a atomy alkalických kovů; teorie byla rovněž použitelná na rotační a vibrační spektra molekul a na rentgenovská spektra atomů. Na druhé straně však narážela na značné potíže při řešení problému složitějších atomů; dokonce se ani nepodařilo dosáhnout přesné shody s pozorovaným spektrem atomu He.

Tato stará kvantová teorie však nebyla úplná. K jejím vážným omezením patřila skutečnost, že pravidla kvantování byla použitelná pouze na periodické pohyby. Tak zůstávala mimo rámec této teorie např. celá problematika srážek (rozptylu) částic.

Principiální obtíže staré kvantové teorie však spočívaly v její logické struktuře. Empiricky zavedená kvantová pravidla představují jen čistě formální omezení, kladená na řešení klasických pohybových rovnic; bez jakéhokoliv hlubšího zdůvodnění předepisují, že ze všech možných klasických řešení je třeba ponechat jen nepatrnou podmnožinu, má-li být dosaženo shody s experimentem. Přitom je navíc obtížné sladit dohromady pravidla kvantování s používaným pojmem trajektorie. Existence klasické trajektorie částice znamená, že částice má v každém okamžiku přesně určenou polohu a hybnost a tyto veličiny se spojitě mění s časem. Jak ale potom bude vypadat trajektorie elektronu, když zde elektron mění svoji energii skokem? Nebo naopak: protože existenci diskrétních energiových hladin (předávání energie po kvantech) lze považovat za experimentálně prokázanou, bude zřejmě nutné opustit představu klasické trajektorie u mikročástic.

Stará kvantová teorie, tato podivuhodně vymyšlená kombinace klasické mechaniky a ad hoc⁹⁾zavedených kvantových pravidel, tedy nebyla — navzdory ohromným zásluhám, které si v historii fyziky vydobyla — úplnou, logicky bezspornou fyzikální teorií.

⁹⁾ Ad hoc – jen k tomu účelu; schválně.

2 Vlnová funkce

2.1. Úvodem k nové kvantové teorii

Ke vzniku moderní kvantové teorie, tj. dnešní kvantové mechaniky, došlo dvěma v podstatě nezávislými cestami.

V roce 1925 Heisenberg, Born a Jordan zformulovali tzv. maticovou mechaniku, v níž jsou měřitelné fyzikální veličiny reprezentovány (obecně nekomutujícími) maticemi. Pomocí této teorie se jim podařilo odvodit Bohrovu kvantovou podmínku (1.18) a nalézt energiové hladiny kvantového harmonického oscilátoru. Když o rok později našel W. Pauli stejnou metodou kvantování energie atomu vodíku, většina fyziků uznala správnost této teorie.

Téměř současně, v roce 1926, publikoval E. Schrödinger čtyři práce nazvané „Quantisierung als Eigenwertproblem“¹⁾, v nichž byl položen základ tzv. vlnové mechaniky. Schrödinger vyšel při její formulaci z hypotézy L. de Broglieho (1924), podle níž je volné částici²⁾ přiřazena rovinná vlna. Tato hypotéza byla vskutku převratná, uvědomíme-li si, že v té době neexistovaly žádné přímé experimentální důkazy o vlnových vlastnostech částic; ty byly podány až o tři roky později (C. J. Davisson a L. H. Germer – 1927). Schrödinger zobecnil de Broglieho hypotézu předpokladem, že i částice, jež se pohybuje v silovém poli, je třeba popsat „vlnovou funkcí“ (která je ovšem komplikovanější než rovinná vlna a vlnu svým matematickým tvarem obecně vůbec nepřipomíná), a našel diferenciální rovnici, kterou tato vlnová funkce splňuje a která od té doby nese jeho jméno. V uvedených čtyřech pracích také vyřešil několik základních kvantových úloh. Matematická příbuznost jeho teorie s problémy teorie vlnění způsobovala, že Schrödingerovy práce byly mnohem přijatelnější než abstraktní a tehdy nezvyklý maticový přístup Heisenbergu, Bornův a Jordanův. Proto byla Schrödingerova teorie ihned nadšeně přijímána. V roce 1926 byla nalezena také vyhovující (pravděpodobnostní) interpretace vlnové funkce (M. Born 1926).

Na první pohled se zdálo, že Heisenbergova maticová mechanika a Schrödingerova vlnová mechanika jsou dvě naprosto odlišné teorie, přestože dávají stejné a správné výsledky. Již roku 1926 však Schrödinger dokázal, že jsou to dvě různé formulace (reprezentace) jedné teorie. Rozpracování zcela obecného formalismu této teorie bylo provedeno brzy poté (P. M. A. Dirac 1930). Tak během několika let byly položeny základy nerelativistické kvantové mechaniky. Cesta ke studiu atomů a molekul byla otevřena.

Obecný formalismus, vycházející z axiomatického základu, představuje bezesporu nejelegantnější a logicky nejuspokojivější způsob výkladu kvantové mechaniky. Pro naprosté začátečníky (za něž se při prvním studiu tohoto textu nutně musíme považovat) je v tomto přístupu skryto nebezpečí, že se za abstraktním matematickým aparátem začne vytrácet fyzikální podstata studovaných jevů. Odložíme proto úvod k tomuto přístupu až do kapitoly 4 nazvané „Úvod do formalismu kvantové mechaniky“ (strana 87). I zde se však omezíme pouze na jednu z možných reprezentací, a to na tzv. souřadnicovou reprezentaci, která se při řešení kvantově-mechanických úloh také nejčastěji používá) a do té doby se přidržíme názornějšího výkladu: v této kapitole 2 „Vlnová funkce“ zavedeme základní pojmy a v kapitole 3 „Jednorozměrné potenciály“ na straně 30 je budeme aplikovat na řešení několika úloh. Takto připraveni se snad snadněji „smíříme“ s postuláty uvedenými v následující 4 kapitole (strana 87).

¹⁾ Ann. Phys. 79, (1926) 361, 79 (1926) 489, 80 (1926) 437, 81 (1926) 109

²⁾ Volná částice – částice, na kterou nepůsobí žádná síla.

2.2. Vlnové vlastnosti částic a de Broglieho hypotéza

Víme, že elektromagnetické záření má jak vlastnosti vlnové, tak korpuskulární, přičemž vlnové charakteristiky — frekvence ω a vlnový vektor \vec{k} — jsou vázány s částicovými charakteristikami — energií E a hybností \vec{p} — vztahy (1.6), (1.7). Základní de Broglieho myšlenka spočívá v rozšíření základních zákonů kvantové teorie světla na pohyb částic. Louis de Broglie předpokládal (1924), že každé volné částici (tj. částici, na niž nikde nepůsobí žádné vnější síly) o energii E a hybnosti \vec{p} lze přiřadit rovinnou monochromatickou vlnu

$$\psi(\vec{r}, t) = C \exp \left[-i \left(\omega t - \vec{k} \vec{r} \right) \right] ; \quad (2.1)$$

frekvence ω této vlny a její vlnový vektor \vec{k} souvisí s energií E a hybností \vec{p} částice podle týchž rovnic, které platí pro fotony, tj.

$$\omega = \frac{1}{\hbar} E , \quad (2.2)$$

$$\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p} . \quad (2.3)$$

Když L. de Broglie formuloval svou hypotézu, neexistoval žádný experiment ukazující na vlnové vlastnosti částic; experimentální důkaz přišel až o tři roky později v roce 1927 (Davisson a Germer³⁾).

Abychom dokázali projevy předpokládané vlnové povahy částic, musíme hledat typické vlastnosti vln, jako jsou interference a difrakce. Připomeňme, že interferenční a difrakční jevy se projevují zřetelně jen tehdy, jestliže vlna interaguje s objekty, jejichž velikost je srovnatelná s její vlnovou délkou. Nejdříve si proto musíme udělat konkrétnější představu o typických vlnových délkách vln přiřazených částicím. Za prvé uvažujme částici, kterou pozorujeme při sledování Brownova pohybu: její průměr může být $1 \mu\text{m}$, hmotnost $m \doteq 10^{-15} \text{ kg}$ a střední kinetická energie při pokojové teplotě je $T \doteq 10^{-20} \text{ J}^4$). Podle vztahu (2.3) jí přísluší vlna o vlnové délce

$$\lambda = \frac{h}{p} \sim 10^{-15} \text{ m} .$$

Vlnová délka takové částice je o mnoho řádů menší než je její velikost, a proto se vlnové vlastnosti v tomto případě nemohou zřejmě projevit. Za druhé uvažujme elektron ($m_e = 9,31 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) urychlený napětím $U = 100 \text{ V}$. Ten získá kinetickou energii $T = eU = 100 \text{ eV} = 100 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} = 1,60 \cdot 10^{-17} \text{ J}$, a podle vztahu (2.3) mu přísluší vlna s vlnovou délkou

$$\lambda = \frac{h}{p} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m} .$$

Tato vlnová délka je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi v krystalech. Necháme-li pak takový elektronový svazek dopadat na povrch krystalu, pozorujeme stejné interferenční efekty, jako kdybychom krystal ozářili elektromagnetickou vlnou o téže vlnové délce $\lambda = h/p$ (pokusy Davissona a Germera z roku 1927).

³⁾ Za přibližně 15 řádků se už konečně trpělivý student dozví, jaké to vlastně byly pokusy.

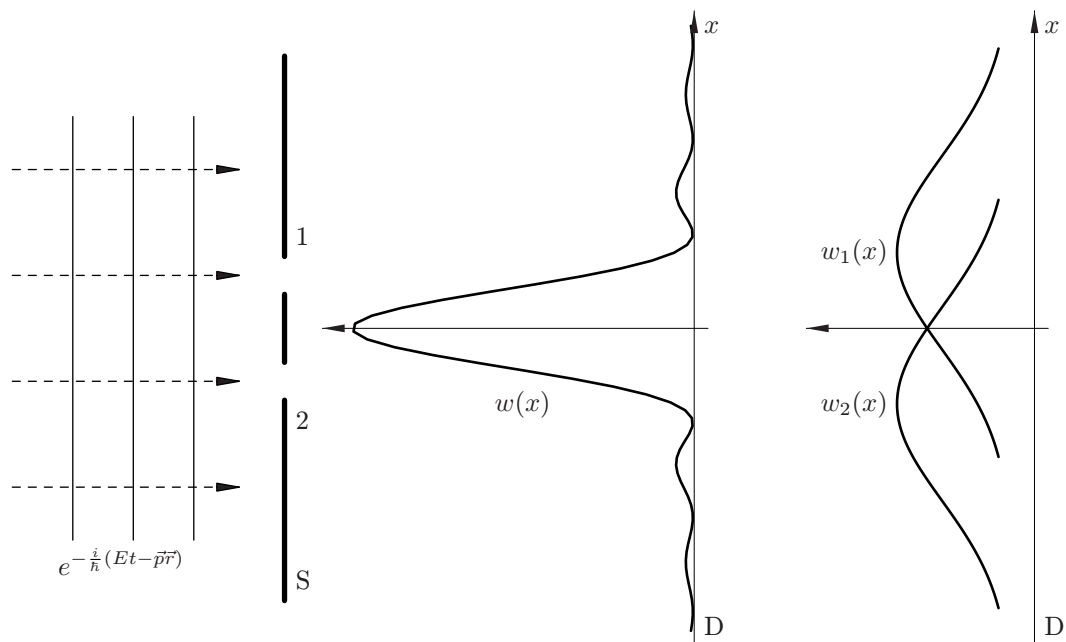
⁴⁾ K této hodnotě se dopracujeme, uvědomíme-li si, jak souvisí energie tepelného pohybu např. molekul plynu s teplotou. Podle kinetické teorie plynů jsou to řádové jednotky kT , kde k je Boltzmanova konstanta ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, T absolutní teplota v kelvinech).

2.3. Interpretace vlnové funkce

2.3.1. Bornova pravděpodobnostní interpretace

V předchozím odstavci jsme volné částici přiřadili rovinnou monochromatickou vlnu (2.1). Obecně v kvantové mechanice popisujeme chování každé částice (tedy i částice v silovém poli) vlnovou funkcí $\psi(x, y, z; t)$. Vlnová funkce je v obecném případě velmi složitá funkce souřadnic částice x, y, z a času t , nepřipomínající svým funkčním předpisem nějakou vlnu a přívlastek „vlnový“ je zde jen z historických důvodů.

Před námi nyní stojí otázka, jak fyzikálně interpretovat vlnovou funkci. Odpověď na ni si ozřejmíme pomocí dvouštěrbinového experimentu⁵⁾(obr. 2.1).



Obr. 2.1 Dvouštěrbinový experiment

- Rozložení $w(x)$ registrovaných elektronů na desce D , jsou-li otevřeny obě štěrbin y 1 a 2
- Rozložení $w_1(x)$ ($w_2(x)$) registrovaných elektronů na desce D , je-li otevřena štěrba 1 (2) a štěrba 2 (1) je zakryta

Rovnoběžný svazek elektronů s hybností \vec{p} , který je svázán s rovinnou vlnou (2.1), dopadá na stínítko S se dvěma štěrbinami 1 a 2. Za stínítkem S je deska D , na níž jsou velmi hustě rozmístěny „bodové“ detektory registrující dopad elektronu (např. Geigerovy čítače). V principu lze experiment provést tak, aby se v soustavě mezi stínítkem S a deskou D nacházel vždy pouze jeden elektron. Prvních několik elektronů je detekováno ve zcela náhodných polohách na desce D . Jak se zvětšuje počet zaregistrovaných elektronů, začíná se objevovat pravidelný obrazec

⁵⁾ Dvouštěrbinový experiment je sotva možné rozebrat lépe, než to provedl Feynman [4]. Doporučujeme pilnému bakaláři, aby si přečetl jeho originální výklad.

rozložení počtu registrovaných elektronů podél osy x v rovině desky D . Získané výsledky můžeme nakonec shrnout takto:

- 1) Experimentálně získané rozložení $w(x)$ počtu registrovaných elektronů na desce D , znázorněné na obr. 2.1, je přesně takové, jako rozložení intenzity, které bychom získali, jestliže by na dvoušterbinu dopadalo elektromagnetické vlnění s vlnovou délkou $\lambda = h/p$ (Youngův interferenční experiment⁶⁾).
- 2) Interferenční obraz vzniká postupným dopadem jednotlivých elektronů, a tudíž jeho vysvětlení nelze hledat ve vzájemném působení elektronů prošlých různými šterbinami.
- 3) Každý elektron je detekován vždy jediným detektorem na desce D jako celek.

Interpretace fyzikálního významu vlnové funkce musí být taková, aby neodporovala žádnému z těchto faktů. Taková je právě Bornova pravděpodobnostní interpretace (1926). Podle ní je vlnová funkce $\psi(\vec{r}, t)$ mírou pravděpodobnosti toho, že elektron (částici) najdeme v čase t v elementárním objemu opsaném bodu \vec{r} . Přesněji se postuluje:

Pravděpodobnost $dP(\vec{r}, t)$ nalezení částice v čase t v elementárním objemu $d\tau = dx dy dz$ opsanému bodu \vec{r} je dána výrazem:

$$dP(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau . \quad (2.4)$$

$w(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ je tedy hustota pravděpodobnosti nalezení částice v čase t v bodě \vec{r} .

Bornova interpretace nenarází na žádné těžkosti při výkladu interferenčních ani jiných pokusů, obsáhne vznik interferenčního obrazu i lokalizace částice při detekci. Zavádí však do fyziky pravděpodobnostní prvek, cizí klasické mechanice, a v tom spočívá také koncepční odlišnost kvantové a klasické teorie. Pro tuto vlastnost byla Bornova interpretace často předmětem kritiky, ale čas a praxe potvrdily její oprávněnost.

V kvantové mechanice je nutný i nový pohled na měření. Vlnová funkce zadává pouze pravděpodobnost výskytu částice, z čehož plyne, že informace o poloze částice v kvantové mechanice je pouze statistická. Měření v takovém případě musíme definovat jako měření na velkém počtu identických systémů, z nichž každý je popsán touž vlnovou funkcí $\psi(\vec{r}, t)$. Představme si, že máme N takových identických systémů (částic) a měříme polohu částice. Za tím účelem rozdělíme prostor na velmi malé krychličky o objemu δV umístěné v bodech $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$. Nechť měření (v daném čase t) ukáže, že v N_1 systémech byla částice v krychličce umístěné v bodě \vec{r}_1 (tj. výsledkem N_1 pokusů bylo nalezení částice v bodě \vec{r}_1), v N_2 systémech v krychličce umístěné v bodě \vec{r}_2 (tj. výsledkem N_2 pokusů bylo nalezení částice v bodě \vec{r}_2) atd. Pak musí zřejmě platit⁶⁾

$$\frac{N_1}{N} = |\psi(\vec{r}_1, t)|^2 \delta V , \quad \frac{N_2}{N} = |\psi(\vec{r}_2, t)|^2 \delta V \text{ atd.} \quad (2.5)$$

Uvedený dvoušterbinový experiment realizovaný jednotlivě přicházejícími elektrony, z nichž každý je popsán touž vlnovou funkcí, je typickým příkladem měření v kvantové mechanice. Z právě uvedených poznámek je jistě dobře zřejmá souvislost experimentálního rozdělení $w(x)$ počtu registrovaných elektronů s hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu v místě o souřadnici x na desce D .

V kvantové mechanice se dále postuluje (viz podrobnější výklad na straně 94), že ve vlnové funkci je obsažena veškerá informace o částici. To tedy znamená, že stav částice v kvantové mechanice je v daném čase t plně určen vlnovou funkcí $\psi(\vec{r}, t)$. To je podstatně jiná situace než v klasické mechanice, kde je stav částice v daném čase t určen polohovým vektorem $\vec{r}(t)$

⁶⁾ Poznamenejme, že z hlediska jednoho elektronu lze funkci $w(x)$ interpretovat jako hustotu pravděpodobnosti, že tato částice bude zaregistrována na desce D v bodě o souřadnici x .

⁶⁾ Poznamenejme, že dále uvedené vztahy platí přesně pro $N \rightarrow \infty$.

a rychlostí $\vec{v}(t)$ částice, tj. šesti údaji $[x(t), y(t), z(t); v_x(t), v_y(t), v_z(t)]$, jež mají bezprostřední fyzikální smysl. V kvantové mechanice naproti tomu je stav systému (částice) určen vlnovou funkcí, jež nemá bezprostřední fyzikální smysl; přímý fyzikální smysl má až čtverec její absolutní hodnoty. Z pravděpodobnostní interpretace plyne, že dvě vlnové funkce $\psi_1(\vec{r}, t)$ a $\psi_2(\vec{r}, t)$, které se liší jen faktorem $\exp(i\alpha)$ (α je reálné číslo), tj. $\psi_2(\vec{r}, t) = \exp(i\alpha)\psi_1(\vec{r}, t)$, popisují týž stav, poněvadž pro ně platí $|\psi_1(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_2(\vec{r}, t)|^2$.

2.3.2. Normalizace vlnové funkce

Pravděpodobnost nalezení částice v čase t někde v objemu V je podle věty o sčítání pravděpodobností nezávislých jevů rovna

$$P(V, t) = \iiint_V |\psi(x, y, z; t)|^2 dx dy dz . \quad (2.6)$$

Rozšíříme-li integraci na celý prostor, dostaneme pravděpodobnost, že se částice v okamžiku t někde nachází. Tato pravděpodobnost je zřejmě rovna jistotě. V teorii pravděpodobnosti se pravděpodobnost jevu, který jistě nastane, klade rovna 1. Proto požadujeme, aby pro vlnovou funkci platilo

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z; t)|^2 dx dy dz = 1 . \quad (2.7)$$

Tato podmínka se nazývá normalizační a funkci, která jí vyhovuje, nazýváme normalizovanou.

Zopakujme si vše ještě pro jednorozměrný případ, kde vlnová funkce závisí na jedné prostorové proměnné x a na čase t , tedy $\psi = \psi(x, t)$. Potom:

- i) Pravděpodobnost, že částice bude v čase t nalezena v infinitesimálním intervalu $\langle x, x + dx \rangle$ je (obr. 2.2a)

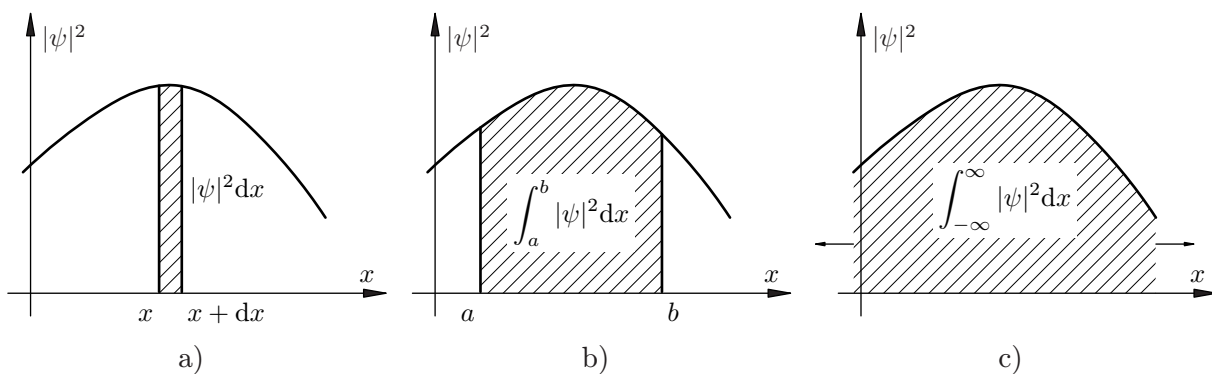
$$dP(x, t) = |\psi(x, t)|^2 dx ;$$

- ii) Pravděpodobnost, že částice bude v čase t v konečném intervalu $\langle a, b \rangle$ na ose x je (obr. 2.2b)

$$P(\langle a, b \rangle, t) = \int_a^b |\psi(x, t)|^2 dx \quad (2.8)$$

- iii) Pravděpodobnost, že částice bude v čase t nalezena někde na ose x je (obr. 2.2c) rovna jistotě, a tedy

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 . \quad (2.9)$$

Obr. 2.2 Pravděpodobnost, že částice bude v čase t nalezena:

- a) v infinitesimálním okolí bodu x
 - b) v intervalu $\langle a, b \rangle$
 - c) kdekoli na ose x
- (Pravděpodobnost je vždy úměrná vyšrafované ploše pod křivkou)

Může se stát, že normalizační podmínku (2.7) nelze splnit — vlnová funkce není kvadraticky integrabilní. Tato situace zřejmě nastává hned v případě volné částice, která je popsána rovinnou vlnou (2.1), neboť pravděpodobnost $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |C|^2$ nalezení volné částice je stejná ve všech bodech prostoru a tudíž integrál

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (2.10)$$

nutně diverguje.⁷⁾

Normovat takovou funkci k jedničce je proto nemožné. Způsob normování vlnových funkcí, jež nejsou kvadraticky integrabilní, se musí změnit; je výhodné užít formalismu normování k tzv. Diracově delta funkci. Výklad tohoto formalismu přesahuje rámec této přednášky a zájemce odkazujeme na literaturu ([5–10]).

2.3.3. Vlastnosti vlnových funkcí

Z přijaté pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce plyne řada vlastností, které každá vlnová funkce musí mít. Pro naše účely je budeme formulovat takto:

Vlnová funkce musí být:

- i) všude spojitá i se svými prvními derivacemi,
- ii) jednoznačná,
- iii) všude omezená.

⁷⁾ De Broglieho vlna je idealizací a matematickou stránkou této „fyzikální nereálnosti“ je fakt, že de Broglieho vlna není kvadraticky integrabilní. Idealizací téhož druhu je zavedení rovinné elektromagnetické vlny v teorii elektromagnetického pole: přesně rovinná vlna není rovněž experimentálně realizovatelná, ale podobně jako s de Broglieho vlnou se s ní dobře počítá.

Tyto podmínky budeme v dalším nazývat standardními podmínkami. Vyjma požadavku spojitosti prvních derivací⁸⁾, jsou důvody pro všechny zbývající požadavky nasnadě. Nespojité funkce by v bodě nespojivosti dávala nejednoznačnou pravděpodobnost výskytu částice. Totéž by — i když z jiného důvodu — dávala funkce víceznačná. Požadavek na omezenost funkce souvisí s možností její normalizace (nejčastěji budeme muset vylučovat funkce, které pro $x \rightarrow \infty$ divergují).

2.4. Princip superpozice

Při diskusi Davissonova-Germerova pokusu (v odstavci 2.2 na straně 14) i při diskusi dvouštěrbínového experimentu (odstavec 2.3.1, strana 15) jsme už hovořili o tom, že de Broglieovy vlny interferují stejně, jako by interferovaly klasické vlny s touž vlnovou délkou. Při formálním popisu interferenci elektronů na dvouštěrbině popíšeme takto: Uvažujme nějaký bod o souřadnici x na desce D . Představme si, že zakryjeme štěrbinu 2. Potom elektron může procházet pouze otvorem 1 a jeho stav v čase t_0 v bodě x na desce D je pak popsán vlnovou funkcí $\psi(x, t_0)$. Hustota pravděpodobnosti $w_1(x, t_0)$, že elektron v tomto případě padne do bodu o souřadnici x je podle Bornovy pravděpodobnostní interpretace rovna (srovnej obr. 2.1b)

$$w_1(x, t_0) = |\psi_1(x, t_0)|^2 . \quad (2.11)$$

Představme si dále, že zakryjeme otvor 1. Potom elektron může procházet pouze štěrbinou 2. Jeho stav (v čase t_0) v bodě o souřadnici x na desce D je pak popsán vlnovou funkcí $\psi_2(x, t_0)$, takže hustota pravděpodobnosti $w_2(x, t_0)$ nalezení elektronu v bodě x je rovna (srovnej obr. 2.1b)

$$w_2(x, t_0) = |\psi_2(x, t_0)|^2 . \quad (2.12)$$

Pokud jsou otevřené obě štěrbiny, potom stav částice v čase t_0 v bodě x na desce D je popsán vlnovou funkcí

$$\psi(x, t_0) = \psi_1(x, t_0) + \psi_2(x, t_0) . \quad (2.13)$$

Z této rovnice je vidět, že nelze říct, kterou štěrbinou elektron prošel. Taková otázka zde prostě nemá smysl. Elektron je ve stavu, který je superpozicí stavu ψ_1 (otevřená štěrbina 1) a stavu ψ_2 (otevřená štěrbina 2). Hustota pravděpodobnosti $w(x, t_0)$ nalezení elektronu v bodě x na desce D je pak dána výrazem

$$\begin{aligned} w(x, t_0) &= |\psi(x, t_0)|^2 = |\psi_1(x, t_0) + \psi_2(x, t_0)|^2 = \\ &= |\psi_1(x, t_0)|^2 + |\psi_2(x, t_0)|^2 + \psi_1(x, t_0)\psi_2^*(x, t_0) + \psi_1^*(x, t_0)\psi_2(x, t_0) = \\ &= w_1(x, t_0) + w_2(x, t_0) + 2\text{Re}[\psi_1(x, t_0)\psi_2^*(x, t_0)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

(2.15)

Vidíme, že výraz (2.15), který určuje rozdělení registrovaných elektronů na desce D (viz obr. 2.1a), vskutku obsahuje interferenční člen $2\text{Re}(\psi_1\psi_2^*)$, a neplatí tudíž, že $w(x, t_0)$ se rovná součtu $w_1(x, t_0) + w_2(x, t_0)$.

Mohli bychom si představit i situaci, kdy jsou štěrbiny jen částečně propustné. Odpovídající vlnová funkce by pak byla

$$\psi(x, t_0) = c_1\psi_1(x, t_0) + c_2\psi_2(x, t_0) , \quad (2.16)$$

kde c_1 a c_2 jsou komplexní čísla.

⁸⁾ Tento požadavek je „ospravedlněn“ na straně 37 (odstavec 3.3.1).

Uvedené výsledky se zobecňují v kvantové mechanice takto: Jestliže soustava (částice) může být ve stavu, který je popsán vlnovou funkcí $\psi_1(\vec{r}, t)$, nebo též ve stavu, který je popsán vlnovou funkcí $\psi_2(\vec{r}, t)$, potom soustava (částice) může být ve stavu s vlnovou funkcí

$$\psi(\vec{r}, t_0) = c_1\psi_1(\vec{r}, t_0) + c_2\psi_2(\vec{r}, t_0), \quad (2.17)$$

kde c_1 a c_2 jsou komplexní čísla. Toto tvrzení je známé jako princip superpozice kvantových stavů.

Opětovným opakováním principu superpozice dojdeme k závěru, že vlnová funkce $\psi(\vec{r}, t_0)$ možného stavu soustavy může být vytvořena z libovolného počtu vlnových funkcí $\psi_1(\vec{r}, t_0)$, $\psi_2(\vec{r}, t_0)$, $\psi_3(\vec{r}, t_0)$, ... popisujících fyzikálně možné stavy soustavy takto

$$\psi(\vec{r}, t_0) = c_1\psi_1(\vec{r}, t_0) + c_2\psi_2(\vec{r}, t_0) + c_3\psi_3(\vec{r}, t_0) + \dots = \sum_n c_n\psi_n, \quad (2.18)$$

kde c_1 , c_2 jsou komplexní čísla.

Z hlediska matematického formalismu má přijetí principu superpozice významný důsledek: rovnice, kterým mají vyhovovat vlnové funkce, musí být lineární. Pro lineární rovnici totiž platí: jsou-li ψ_1 , ψ_2 řešení této rovnice, potom také $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ je jejím řešením. Například diferenciální rovnice

$$\frac{d\psi(x)}{dx} + a\psi(x) = 0 \quad (a \text{ je konstanta}) \quad (2.19)$$

je lineární, zatímco diferenciální rovnice

$$\left[\frac{d\psi(x)}{dx} \right]^2 + a\psi(x) = 0 \quad (2.20)$$

nebo

$$\frac{d\psi(x)}{dx} + a\psi^2(x) = 0 \quad (2.21)$$

jsou příklady nelineárních rovnic.

2.5. Heisenbergovy relace neurčitosti

2.5.1. Relace neurčitosti pro souřadnici a hybnost. Vlnové klubko

Ukážeme si nyní, že vzhledem k vlnovému chování mikročástic neexistuje kvantověmechanický stav, v němž by částice měla současně přesně definovanou polohu i hybnost. Uvažujme vlnou částici v jednorozměrném případě. Víme, že stav, v němž je přesně určena její hybnost, je popsán de Broglieho vlnou

$$\psi_{p_x}(x, t) = C \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - p_x x) \right]. \quad (2.22)$$

Příslušná hustota pravděpodobnosti výskytu

$$|\psi_{p_x}(x, t)|^2 = |C|^2 \quad (2.23)$$

je však konstantní, a proto lze částici ve stavu (2.22) nalézt se stejnou pravděpodobností kdekoli na přímce x . Můžeme se však pokusit na základě principu superpozice zkonstruovat takovou vlnovou funkci volné částice (např. v čase $t = 0$)

$$\psi(x, t = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} c(p_x) \exp\left(\frac{ip_x x}{\hbar}\right) dp_x, \quad (2.24)$$

aby příslušná hodnota hustoty pravděpodobnosti $|\psi(x, 0)|^2$ jejího výskytu se podstatně lišila od nuly jen v některém úzkém intervalu délky Δx . Stav popsáný vlnovou funkcí (2.24) je vytvořen z mnoha stavů s přesně definovanou x -ovou složkou hybnosti (superpozice rovinných vln (2.22)), a proto částice v tomto stavu nemá přesně definovanou hybnost.

Uvažujme například částici, jejíž stav je dán superpozicí stavů s x -ovými složkami hybnosti z intervalu $\langle p_{0x} - \Delta p_x, p_{0x} + \Delta p_x \rangle$. Položme zde (obr. 2.3a)⁹⁾

$$c(p_x) = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{\pi\hbar\Delta p_x}} & \text{pro } p_x \in \langle p_{0x} - \Delta p_x, p_{0x} + \Delta p_x \rangle, \\ 0 & \text{pro } p_x \notin \langle p_{0x} - \Delta p_x, p_{0x} + \Delta p_x \rangle. \end{cases} \quad (2.25)$$

Dosadíme-li 2.25 do 2.24, dostaneme

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\hbar\Delta p_x}} \int_{p_{0x}-\Delta p_x}^{p_{0x}+\Delta p_x} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) dp_x. \quad (2.26)$$

Integrál ve 2.26 se vypočte snadno¹⁰⁾, takže

$$\psi(x, 0) = \sqrt{\frac{\hbar}{\pi\Delta p_x}} \frac{\sin\left(\frac{\Delta p_x x}{\hbar}\right)}{x} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_{0x} x\right). \quad (2.27)$$

O normalizaci této vlnové funkce se přesvědčíme¹¹⁾ přímým výpočtem

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx = \frac{\hbar}{\pi\Delta p_x} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta p_x x}{\hbar}\right)}{x^2} dx = \frac{\hbar}{\pi\Delta p_x} \left(\frac{\Delta p_x \pi}{\hbar}\right) = 1. \quad (2.28)$$

Hustota pravděpodobnosti $|\psi(x, 0)|^2$ částice ve stavu 2.28 je pak znázorněna na obr. 2.3.

Budeme-li určovat polohu ve stavu popsáném vlnovou funkcí 2.28, najdeme ji s vysokou pravděpodobností v intervalu šířky $2\Delta x$ kolem počátku $x = 0$. Přitom

$$\Delta x = \frac{\pi\hbar}{\Delta p_x}. \quad (2.29)$$

Definice Δx je zřejmá z obr. 2.3b. Cenou, kterou jsme za tuto lokalizaci zaplatili, je částečná ztráta informace o hybnosti částice. Budeme-li totiž měřit x -ovou složku hybnosti částice ve

⁹⁾ Význam koeficientů $c(p_x)$ plyne z postulátů kvantové mechaniky: $|c(p_x)|^2 dp_x$ udává pravděpodobnost, s níž u částice ve stavu (2.24) naměříme x -ovou složku hybnosti v intervalu $(p_x, p_x + dp_x)$ — viz odstavec 4.3.3 a strana 101.

¹⁰⁾ Pozorní čtenáři tohoto druhu literatury zpravdila nemají formulace ... snadno se vypočte ..., případně ... důkaz této věty je tak jednoduchý, že ... atp. příliš v oblibě, takže se budeme snažit podobným tvrzením vyhnout, případně naznačit oprávněnost jejich použití. Tedy integrál v (2.26) se vypočte snadno, pokud si vzpomeneme, jak se integruje funkce $\exp(K \cdot p_x) dp_x$ (opravdu jednoduché). Zbývá ještě zvládnout dosadit správné meze integrálu a po vytknutí výrazu $\exp\left(\frac{i}{\hbar} p_{0x} x\right)$ rozpoznat ve zbylé závorce výraz pro $2i \sin \alpha$ (plynoucí z Moirova vztahu $\exp(\pm i\alpha) = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$). Pokud ani teď není rovnice daná vztahem (2.26) snadno řešitelná, bude asi nutné konzultovat dále uváděné vztahy s někým v matematice zběhlejším (případně se na celý výpočet zbaběle podívat do dodatku).

¹¹⁾ Radostné či méně radostné?

stavu popsaném vlnovou funkcí 2.28, můžeme zřejmě naměřit kteroukoliv hodnotu z intervalu $\langle p_{0x} - \Delta p_{0x}, p_{0x} + \Delta p_{0x} \rangle$. Podstatné přitom je, že součin $\Delta x \Delta p_x$ je konstantní:

$$\Delta p_x \Delta x = \Delta p_x \left(\frac{\pi \hbar}{\Delta p_x} \right) = \pi \hbar, \quad (2.30)$$

takže každé zmenšení (zvětšení) neurčitosti v poloze částice je provázeno zvětšením (zmenšením) neurčitosti v odpovídající složce hybnosti částice.

Zkusme se nyní na tento problém podívat trochu jinak:

- Zvolme si „komplikovanější“ tvar závislosti koeficientů $c(p_x)$ ¹²⁾:

$$c(p_x) = \frac{1}{\sigma_p^{1/2} \sqrt[4]{2\pi}} \exp \left(-\frac{(p_x - p_{0x})^2}{4\sigma_p^2} \right). \quad (2.34)$$

- Pokusme se opět na základě principu superpozice zkonstruovat vlnovou funkci volné částice (v čase $t \neq 0$) ve tvaru rovnice 2.24 a v první aproximaci nahradíme zmíněný integrál sumou¹³⁾:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n(x, t), \quad (2.35)$$

kde $\psi_n(x, t)$ jsou harmonické vlny 2.22 odpovídající různým hodnotám p_x :
($p_x \rightarrow p_{n,x} = p_{0x} - n \Delta p_x$ ¹⁴⁾):

$$\psi_n(x, t) = c(p_{n,x}) \exp \left(\frac{i p_{n,x} x}{\hbar} \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right). \quad (2.36)$$

Užitím vztahu 2.22 lze tento vztah přepsat do následujícího tvaru:

$$\psi_n(x, t) = c(p_{n,x}) \psi_{p_{n,x}}(x, t). \quad (2.37)$$

¹²⁾ Funkce

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_x^2} \right) \quad (2.31)$$

se nazývá Gaussova funkce – graf této funkce pro různé hodnoty σ_x (tzv. disperze) je uveden v dodatku na straně 143. Tato funkce je normovaná - platí totiž:

$$\frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_x^2} \right) dx = 1 \quad (2.32)$$

Tento vztah si můžeme sami ověřit, pokud si uvědomíme, že hodnota tzv. Laplaceova - Gaussova integrálu (viz např. [11] na straně 481) je rovna

$$\int_0^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \quad a > 0 \quad (2.33)$$

a připomeneme si skutečnost, že funkce $f(x)$, (případně $c(p_x)$) jsou funkce sudé. Stojí ještě za povšimnutí souvislost Gaussovy funkce a našich koeficientů $c(p_x)$: $c^2(p_x) = f(p_x)$.

¹³⁾ Tento postup se vyjasní za chvíli – pro konečný počet N mohu totiž tuto „sumu“ graficky znázornit sečtením odpovídajících (viz rovnice 2.22) harmonických vln (přesněji řečeno jejich reálné, případně imaginární části). Tyto harmonické vlny ovšem ve výrazu 2.22 „uvidíme lépe“ po roznásobení funkcí $f(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E_n t \right)$ (viz též poznámka pod čarou na straně 40).

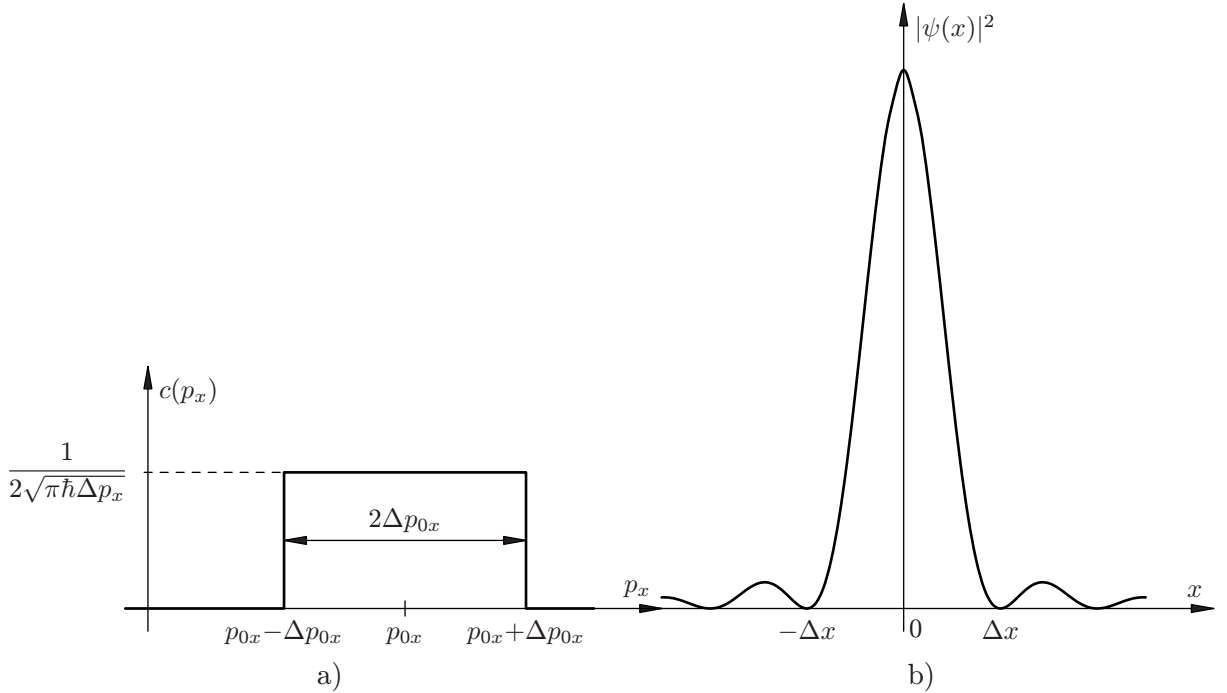
¹⁴⁾ Toto Δp_x nezaměňujte, prosím, s Δp_{0x} na obrázku 2.3.

Integrál 2.24 tak nahradíme následující sumou:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=-N}^{n=N} c(p_{n,x}) \exp\left(\frac{ip_{n,x}x}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \Delta p_x = \quad (2.38)$$

$$= \sum_{n=-N}^{n=N} c(p_{0x} - n\Delta p_{0x}) \exp\left(\frac{i(p_{0x} - n\Delta p_{0x})x}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \Delta p_x . \quad (2.39)$$

Na obrázku ... jsou znázorněny jednotlivé reálné části $\text{Re}[\psi_n(x, t)]$ harmonických vln $\psi_n(x, t)$ včetně jejich součtu – tedy reálné části $\text{Re}[\psi(x, t)]$ v čase $t = 0$, tvořící tzv. vlnové klubko. Pověšme si bodů, které jsou vyneseny na každé harmonické vlně pro stejnou hodnotu x^{12}). Na obrázku .. jsou pak vyneseny reálné části týchž harmonických vln $\text{Re}[\psi_n(x, t)]$, ale v následném čase $t_1 \neq 0$. Vidíme, že naše „značkovací“ body urazily různé dráhy Δx , neboť jednotlivé vlny se šířily různou fázovou rychlostí $c_n = \omega_n/k_n = (E_n/\hbar)/(p_n/\hbar) = E_n/p_n = p_n^2/(2mp_n) = p_n/2m$ závisující na p_n^{13}). Tím dochází jednak k „rozplývání“ našeho vlnového klubka a jednak ke snižování jeho „výšky“ – je to dáno závislostí disperze σ_x na čase.



Obr. 2.3

- a) funkce $c(p_x)$ zadaná vztahem 2.25
 b) hustota pravděpodobnosti výskytu volné částice ve stavu s vlnovou funkcí 2.27, která je superpozicí stavů s hybnostmi v intervalu $\langle p_{0x} - \Delta p_{0x}, p_{0x} + \Delta p_{0x} \rangle$ (viz tento obr. a). Pravděpodobnost výskytu částice je velká v intervalu $(-\Delta x, \Delta x)$, kde $\Delta x = \pi\hbar/\Delta p_x$

¹²⁾ Stojí za zmínku i jejich výšky – vidíme, že se vzrůstajícím p_n velikosti amplitud vln zvonovitě rostou a posléze opět zvonovitě klesají – je to kvůli námi zvolenému (gaussovskému) průběhu koeficientů $c(p_x)$. Pověšme si rovněž, jak se vyvíjí vlnová délka vln ve směru rostoucího p_n – podle vztahu 1.7 nepříme úměrně.

¹³⁾ Zde jsme využili nám dobře známých vztahů 1.6 a 1.7, jakož i vztah mezi energií a hybností volné částice ($E = p^2/2m$).

Hodnotu součinu $\Delta p_x \Delta x$ podle 2.30 jsme dostali pro funkci $c(p_x)$ definovanou vztahem 2.25. Různá volba funkce $c(p_x)$ dává různé hodnoty součinu $\Delta p_x \Delta x$. Podrobný rozbor však ukazuje, že vždy platí

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.40)$$

Nerovnost (2.40) je známa jako Heisenbergova relace neurčitosti pro souřadnici a hybnost (Werner Heisenberg – 1927). Pro y -ové a z -ové složky souřadnice a hybnosti platí obdobně

$$\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.41)$$

2.5.2. Dva experimenty k relaci neurčitosti

Bylo by velmi nepříjemné, kdyby se ukázalo, že bez ohledu na to, co říká kvantová mechanika, je možné na základě experimentu určit současně hybnost i polohu částice s přesností lepší než povolují relace 2.40. Analýza různých myšlenkových (i reálných) experimentů však ukazuje, že polohu i hybnost částice vskutku nemůžeme změřit s přesností lepší, než to povoluje relace neurčitosti.

Jako první ukázkou takového experimentu uvedeme příklad na měření polohy elektronu mikroskopem (viz obr. 2.4). Předpokládejme, že elektron je někde na ose x a je v klidu. Tedy $\Delta p_x = 0$, ale $\Delta x = \infty$.

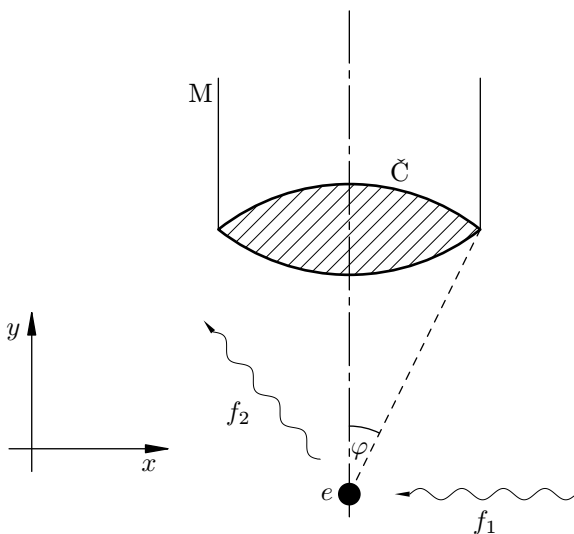
Polohu částice měříme tak, že na elektron necháme dopadnout záření, které se na něm rozptýlí a dopadne do mikroskopu. Rozlišovací schopnost, tj. přesnost, s níž mikroskopem můžeme určit polohu (elektronu), je dána vztahem.

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \varphi} \quad (2.42)$$

Tento vztah nebudeme odvozovat; je však zřejmé, že polohu částice nelze určit přesněji, než je vlnová délka dopadajícího záření, přičemž při malém úhlu φ víme s horší přesností, odkud světlo do mikroskopu přichází, a tím se zhoršuje i informace o poloze částice.

Uvažujme foton odpovídající záření o vlnové délce λ , který dopadá na elektron. Foton se na elektronu rozptýlí tak, že vstoupí do mikroskopu. Zanedbáme-li změnu vlnové délky záření vzniklou rozptylem (srovnej Comptonův jev — odstavec 1.1.3 a strana 6), je velikost hybnosti fotonu f_2 vstupujícího do mikroskopu rovna (viz rovnice (1.4))

$$p_f = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.43)$$



Obr. 2.4

Schéma mikroskopu. Polohu elektronu e měříme pomocí světla, které se na elektronu rozptyluje a dopadá na čočku \check{C} mikroskopu M . f_1 je dopadající foton, f_2 je rozptýlený foton

Vidíme-li v mikroskopu záblesky, nevíme kudy foton f_2 do mikroskopu vešel. Z obr. 2.4 je zřejmé, že neurčitost x -ové složky hybnosti rozptýleného fotonu f_2 detekovaného v mikroskopu je rovna

$$\Delta p_{fx} = p_f \sin \varphi = \frac{h}{\lambda} \sin \varphi . \quad (2.44)$$

Při rozptylu fotonu na elektronu platí zákon zachování hybnosti (viz Comptonův jev). Elektron se po srážce s fotonem začne pohybovat a x -ová složka hybnosti elektronu po srážce s fotonem bude rozmazána zhruba o stejnou hodnotu, jakou má velikost neurčitosti x -ové složky hybnosti fotonu f_2 ; pro Δp_x elektronu tedy platí

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\lambda} \sin \varphi . \quad (2.45)$$

Vynásobíme-li Δp_x dané vztahem 2.45 a Δx dané vztahem 2.42 dostaneme

$$\Delta p_x \Delta x \sim \left(\frac{h}{\lambda} \sin \varphi \right) \left(\frac{\lambda}{\sin \varphi} \right) = h , \quad (2.46)$$

což je v souladu s Heisenbergovou relací neurčitosti 2.40.

Použijeme-li v mikroskopu záření s velmi malou vlnovou délkou, (např. rtg. záření), dostaneme jako výsledek měření velmi malé hodnoty Δx , ale velké rozmazání (velké Δp_x) v určení hybnosti elektronu. Elektron by se jevil při takovém měření jako poměrně lokalizovaný objekt. Při měření pomocí záření s velkou vlnovou délkou (například infračervené záření) bychom naopak dostali velké Δx a elektron by vypadal jako prostorově rozmazaný objekt s poměrně dobře definovanou hybností.

Přehlédneme-li ještě jednou provedený rozbor měření mikroskopem, vidíme, že podstatnou roli zde hraje kvantová povaha záření. Výsledný vztah 2.46 podstatně závisí na vztahu 2.43 mezi vlnovou délkou záření a hybností fotonu.

Jako druhý experiment uvedeme difrakci elektronů na štěrbině (viz obr. 2.5). Nejjednodušší způsob, jak získat informaci o jedné ze souřadnic elektronu, je propustit jej stínítkem s jednou štěrbinou šířky d .

Po průchodu štěrbinou budeme znát jeho polohu ve směru osy x s nepřesností

$$\Delta x = d . \quad (2.47)$$

Ozáříme stínítko S se štěrbinou svazkem elektronů s hybností $\vec{p} = (0, p, 0)$. Všimněme si směru x kolmého k hybnosti dopadajících elektronů. X -ová složka hybnosti dopadajících elektronů je nulová, tedy $\Delta p_x = 0$. Při průchodu elektronů štěrbinou dojde k difrakci elektronů; na desce D vznikne typický difrakční obrazec. Nejvíce elektronů dopadne do prvního maxima vymezeného úhlem φ , pro nějž platí (viz optika) $\sin \varphi = \lambda/d$. Je-li původní hybnost elektronu \vec{p} , potom po průchodu štěrbinou bude neurčitost x -ové složky hybnosti pro elektrony dopadající do prvního difrakčního maxima dána vztahem

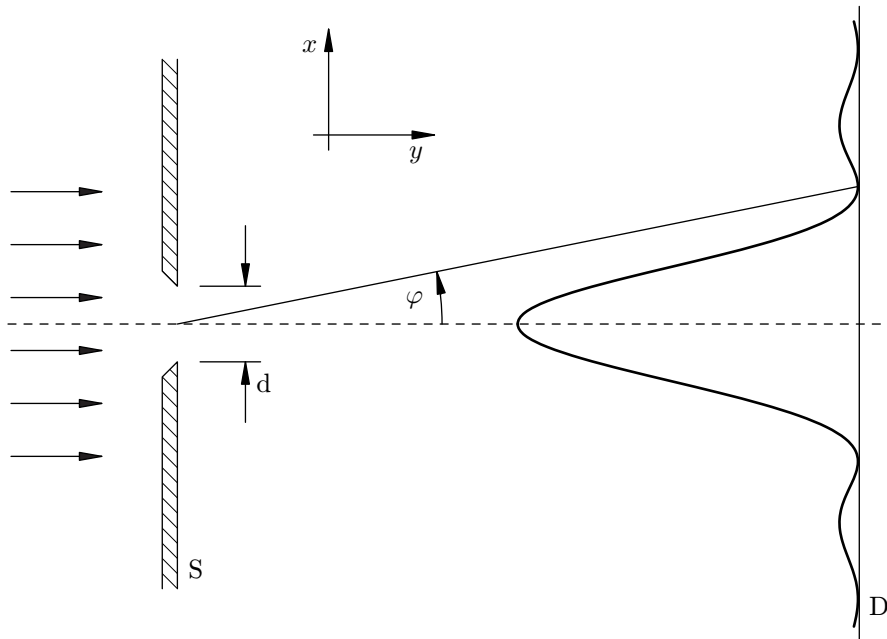
$$\Delta p_x \sim p \sin \varphi = p\lambda/d . \quad (2.48)$$

Podle de Broglieho vztahu (2.3) je ale $\lambda = h/p$, a proto

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{d} . \quad (2.49)$$

Vynásobíme-li Δp_x dané vztahem (2.49) a Δx dané vztahem (2.47), dostaneme

$$\Delta p_x \Delta x = h , \quad (2.50)$$



Obr. 2.5 Difrakce na štěrbině: rovinná monochromatická vlna odpovídající elektronu s hybností $\vec{p} = (0, p, 0)$ dopadá na stínítko na stínítko S se štěrbinou šířky d . Na desce D pozorujeme difrakční obrazec. Nejvíce elektronů dopadne do prvního difrakčního maxima daného podmínkou $d \sin \varphi = \lambda$, kde $\lambda = h/p$.

odkud je vidět, že relace neurčitosti (2.40) je opět splněna. Je patrné, že čím přesněji určíme polohu částice (čím užší je štěrba), tím větší je neurčitost x -ové složky hybnosti elektronu, a naopak. Zdůrazněme ještě jednou, že relace neurčitosti vyplývá bezprostředně z toho, že stav částice je v kvantové mechanice popsán vlnovou funkcí, která se interpretuje pravděpodobnostně, tedy plyne přímo z formalismu kvantové mechaniky. Relace neurčitosti ukazuje omezení, která musíme respektovat, jestliže chceme elektron popisovat pojmy klasické fyziky jako je hybnost, souřadnice a trajektorie.

2.5.3. Příklady použití relace neurčitosti

Argumenty založené na relaci neurčitosti poskytují často velmi rychlou kvalitativní orientaci v daném fyzikálním problému. Ukážeme si to na třech příkladech:

Příklad 1

Odhadněte energii základního stavu (tj. stavu s nejnižší energií) částice uvězněné v jedno-rozměrné schránce s nepropustnými stěnami (hovoříme také o částici uvězněné v pravoúhlé nekonečně hluboké potenciálové jámě).

Řešení:

Uvažujme, že částice je uvězněna v intervalu $(0, a)$ na ose x . V intervalu $(0, a)$ na ni nepůsobí žádné síly, a proto je zde její potenciální energie konstantní, pro jednoduchost ji volíme rovnu nule. V bodech $x = 0$ a $x = a$ jsou nekonečně vysoké potenciálové stěny, takže částice (dokonce s libovolně vysokou energií) nemůže proniknout vně intervalu $(0, a)$. V intervalu $(0, a)$ je energie částice tudíž rovna její kinetické energii

$$E = T = \frac{p_x^2}{2m}. \quad (2.51)$$

Částice je někde na úsečce $(0, a)$, a tudíž neurčitost souřadnice x je rovna

$$\Delta x \sim \frac{a}{2}. \quad (2.52)$$

Z relace neurčitosti (2.40) plyne, že

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{2\Delta x} \sim \frac{\hbar}{a}. \quad (2.53)$$

Nejnižší možná hodnota kinetické energie naší částice je tedy

$$T_{min} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (2.54)$$

Tudíž minimální hodnota energie naší částice je

$$E_{min} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (2.55)$$

což je dolní odhad energie základního stavu. Přesná hodnota energie základního stavu je rovna $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ (viz rovnice (1.30)¹⁴)

Příklad 2

Odhadněte energii základního stavu lineárního harmonického oscilátoru.

Řešení:

Energie lineárního harmonického oscilátoru je dána vztahem

$$E = T + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}, \quad (2.56)$$

kde m je hmotnost částice a ω_0 je kruhová frekvence oscilátoru.

Z relace neurčitosti je zřejmé, že energie oscilátoru nemůže být rovna nule, neboť potom by byla přesně určena souřadnice ($x = 0$) i hybnost ($p_x = 0$)¹⁴.

Uvažujme, že amplituda kmitů částice je A . V tomto případě se částice s velkou pravděpodobností nachází v intervalu $(-A, A)$ a tudíž neurčitost její polohy je

$$\Delta x \sim A. \quad (2.57)$$

Z relace neurčitosti (2.40) plyne, že

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{2\Delta x} \sim \frac{\hbar}{2A}. \quad (2.58)$$

Velikost hybnosti částice musí tedy být minimálně $\hbar/2A$. Pro kinetickou energii částice pak platí

$$T \sim \frac{\hbar^2}{8mA^2}. \quad (2.59)$$

Zvážíme-li vztahy (2.56) a (2.59), dostáváme pro celkovou energii podmínku

$$E \sim \frac{\hbar^2}{8mA^2} + \frac{m\omega_0^2 A^2}{2} = f(A). \quad (2.60)$$

¹⁴) K tomuto přesnému řešení se trpělivý bakalář dopracuje na straně 48.

¹⁴) Sčítají se totiž kvadráty těchto veličin (viz rovnice 2.56), tj. kladné hodnoty – má-li být jejich součet nulový, musí být samy rovny nule.

Naším úkolem je určit energii základního stavu, a proto musíme najít minimální hodnotu, jíž funkce $f(A)$, definovaná ve vztahu (2.60), může nabýt. Této minimální hodnoty nabývá¹⁵⁾ pro taková $A = A_0$, pro něž

$$\left. \frac{df(A)}{dA} \right|_{A=A_0} = 0. \quad (2.61)$$

Derivace $f(A)$ je rovna

$$\frac{df(A)}{dA} = -\frac{\hbar^2}{4mA^3} + m\omega_0^2 A \quad (2.62)$$

a když ji položíme rovnu nule, pro hodnotu A_0 dostáváme

$$A_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}. \quad (2.63)$$

Dosadíme-li (2.63) do (2.60), dostaneme

$$E_0 \sim \frac{1}{2}\hbar\omega_0. \quad (2.64)$$

Získali jsme tak dolní odhad energie základního stavu lineárního harmonického oscilátoru. Poznamenejme, že hodnota $\hbar\omega_0/2$ je v tomto případě rovna přesné hodnotě energie základního stavu – viz odstavec 3.4.6 (strana 73).

Příklad 3

Odhadněte velikost atomu vodíku a energii jeho základního stavu.

Řešení:

Uvažujme stav, v němž se elektron ($-e$) nachází s největší pravděpodobností ve vzdálenosti a od jádra ($+e$). Potenciální energie elektronu v tomto stavu je

$$V(a) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}. \quad (2.65)$$

Je-li elektron v oblasti s lineárním rozměrem řádově rovným a , je neurčitost velikosti jeho hybnosti řádově rovna \hbar/a . Kinetická energie bude v uvažovaném stavu nenulová a větší než

$$T(a) = \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (2.66)$$

Vidíme, že zmenšujeme-li a , klesá $V(a)$ (znaménko mínus), avšak roste $T(a)$. Nejnížší možná celková energie elektronu kompatibilní s relacemi neurčitosti bude určena minimum funkce

$$E(a) = T(a) + V(a) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}. \quad (2.67)$$

Abychom našli minimum funkce $E(a)$, zderivujeme ji podle a , tuto derivaci položíme rovnu nule a z této podmínky určíme hodnotu a , označíme ji a_0 , pro niž $E(a_0)$ má minimální hodnotu. Tak dostáváme

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}. \quad (2.68)$$

¹⁵⁾ Jak někteří víme.

Tomu odpovídá energie

$$E(a_0) = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}. \quad (2.69)$$

Skutečnost, že a_0 dané vztahem (2.68) je právě Bohrov poloměr (1.29) a $E(a_0)$ dané vztahem (2.69) je rovno přesně energii základního stavu atomu vodíku (viz odstavec 5.2.1), je nutné považovat za náhodu, protože jsme prováděli pouze řádový odhad. Poučení vyplývající z provedeného odhadu spočívá v tom, že základní stav atomu je výsledkem kompromisu mezi velikostmi kinetické a potenciální energie: čím menší je oblast, v níž je lokalizován elektron, tím menší je jeho potenciální energie a větší jeho kinetická energie.

3 Schrödingerova vlnová mechanika

3.1. Schrödingerova rovnice

3.1.1. Časový vývoj stavu

Z předcházející kapitoly víme, že v kvantové mechanice je stav částice popsán vlnovou funkcí. Explicitní vyjádření vlnové funkce však známe (podle de Broglieho hypotézy) pouze pro volnou částici (viz odstavec 2.2). V našem dalším kroku udáme pravidlo, podle něhož můžeme získat vlnovou funkci $\psi(\vec{r}, t)$ částice, která se nachází v nějakém silovém poli. Budeme zde studovat chování částice s nenulovou klidovou hmotností, pohybující se rychlostí značně menší, než je rychlost světla, takže je možný nerelativistický přístup. Toto pravidlo pro určení vlnové funkce je pak vyjádřeno diferenciální rovnicí nazývanou Schrödingerova rovnice. Je to základní pohybová rovnice kvantové mechaniky udávající časový vývoj stavu částice.

Pro částici o hmotnosti m nacházející se v silovém poli s potenciální energií $V(x, y, z, t)$ má Schrödingerova rovnice tvar

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t), \quad (3.1)$$

kde Δ je Laplaceův operátor

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

Vidíme, že na rozdíl od Newtonovy mechaniky, která pracuje s působícími silami $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V$, je v kvantové mechanice základní veličinou, která charakterizuje interakci a jež vystupuje v pohybové rovnici, potenciální energie $V(\vec{r}, t)$. V kvantové mechanice bývá zvykem nazývat $V(\vec{r}, t)$ stručně potenciálem.

Schrödingerova rovnice zaujímá v kvantové mechanice stejné místo, jako v klasické mechanice Newtonova pohybová rovnice $\vec{F} = m d^2 \vec{r} / dt$. Schrödingerova rovnice se stejně jako Newtonova pohybová rovnice neodvozuje, nýbrž postuluje, a oprávněnost tohoto postulátu se dokládá souhlasem předpovědí teorie s výsledky experimentů. Abychom tuto skutečnost zdůraznili, uvedli jsme tvar Schrödingerovy rovnice přímo bez předběžného komentáře. Zdůrazněme, že ani přesvědčivé fyzikální argumenty uváděné v literatuře ve prospěch tvaru rovnice (3.1) nelze považovat za její odvození.

Aby funkce $\psi(\vec{r}, t)$ popisovala stav částice, musí vyhovovat nejen Schrödingerově rovnici, ale musí splňovat také standardní podmínky kladené na vlnovou funkci (viz strana 19 v odstavci 2.3.3). Platnost principu superpozice pro řešení Schrödingerovy rovnice je zřejmá z toho, že diferenciální rovnice (3.1) je lineární. Schrödingerova rovnice obsahuje první derivaci podle času. Proto jednoznačné řešení dostaneme pouze tehdy, známe-li vlnovou funkci v jistém časovém okamžiku t_0 , tj. musíme zadat počáteční podmínku $\psi(\vec{r}, t_0) = \phi(\vec{r})$. Jinak řečeno, známe-li stav částice v čase t_0 , pomocí Schrödingerovy rovnice (3.1) můžeme předpovědět, v jakém stavu bude částice v jiném okamžiku t .

Srovnáme popis pohybu částice v rámci klasické mechaniky a kvantové mechaniky:

	klasická mechanika:	kvantová mechanika:
popis stavu:	$[\vec{r}(t), \vec{v}(t)]$	$\psi(\vec{r}, t)$
pohybová rovnice:	$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$	$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi$

Na závěr tohoto odstavce se přesvědčíme, že vlnová funkce volné částice vyjádřená podle de Broglieho hypotézy rovinnou vlnou

$$\psi(\vec{r}, t) = C \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \vec{p}\vec{r}) \right] \quad (3.2)$$

vyhovuje Schrödingerově rovnici. Poněvadž jde o částici, na níž nepůsobí žádné síly, její potenciální energie $V(\vec{r}, t)$ je všude konstantní a můžeme ji (pro jednoduchost) zvolit rovnu nule. Potom Schrödingerova rovnice má jednoduchý tvar

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t). \quad (3.3)$$

Derivováním funkce (3.2) se snadno¹⁾ přesvědčíme, že platí

$$\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

$$\Delta \psi(\vec{r}, t) = -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.5)$$

Tedy jestliže de Broglieho vlna (3.2) má být řešením Schrödingerovy rovnice, musí platit, že

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (3.6)$$

což je očekávaný nerelativistický vztah mezi energií a hybností volné částice známý z klasické mechaniky.

3.1.2. Stacionární stavy

Ve velkém počtu případů potenciál V nezávisí na čase (takže $V = V(x, y, z)$). V takovém případě se dají při řešení Schrödingerovy rovnice (3.1) separovat proměnné, tzn. řešení rovnice (3.1) lze hledat ve tvaru součinu dvou funkcí

$$\psi(\vec{r}, t) = f(t)\varphi(\vec{r}), \quad (3.7)$$

z nichž jedna ($f(t)$) závisí jen na t a druhá ($\varphi(\vec{r})$) jen na prostorových souřadnicích x, y, z . Funkce $f(t)$ a $\varphi(\vec{r})$ budou přitom řešením jistých rovnic, které obdržíme následujícím způsobem: dosadíme předpokládaný tvar řešení (3.7) do rovnice (3.1). Poněvadž

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} [f(t)\varphi(\vec{r})] = \varphi(\vec{r}) \frac{df(t)}{dt} \quad (3.8)$$

¹⁾ A už zase je to tak snadné! Uvědomíme-li si ale, jak derivovat podle času funkci, jež je navíc funkcí \vec{r} , tak se správného výsledku prostě dobratí musíme. Nápovědou pro ty z vás, kteří jste, nešťastní, při probírání této části matematiky zrovna chyběli, budiž poznatek, že funkci více proměnných derivujeme podle jedné z nich podle stejných pravidel, jako funkci jedné proměnné s tím rozdílem, že zbylé proměnné můžeme považovat za konstanty.

a

$$\Delta\psi(\vec{r}, t) = \Delta[f(t)\varphi(\vec{r})] = f(t)\Delta\varphi(\vec{r}), \quad (3.9)$$

dostaneme

$$i\hbar\varphi(\vec{r})\frac{df(t)}{dt} = f(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r})\right]. \quad (3.10)$$

Rovnici (3.10) lze přepsat²⁾ na tvar

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r})\right], \quad (3.11)$$

kde levá strana je funkcí pouze proměnné t a pravá strana funkcí pouze proměnných x, y, z . Rovnice (3.11) přitom vyjadřuje, že obě strany se musí rovnat pro všechny možné hodnoty t a $\vec{r} = (x, y, z)$. To je možné jen tehdy, je-li levá i pravá strana této rovnice rovna téže konstantě³⁾. Označíme-li tuto reálnou konstantu E , právě vyslovené tvrzení vede (po matematické úpravě⁴⁾) k diferenciální rovnici pro funkci $f(t)$

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Ef(t) \quad (3.12)$$

a taktéž diferenciální rovnici pro hledanou funkci $\varphi(\vec{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (3.13)$$

Rovnice (3.12) má řešení⁵⁾

$$f(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right). \quad (3.14)$$

Rovnice (3.13) pro prostorovou část $\varphi(\vec{r})$ vlnové funkce $\psi(\vec{r}, t)$ je tzv. stacionární (nebo též bezčasová) Schrödingerova rovnice. Její řešení musí zřejmě splňovat standardní podmínky (viz strana 19) kladené na vlnovou funkci $\psi(\vec{r}, t)$, tzn., že po $\varphi(\vec{r}, t)$ budeme požadovat, aby byla

- i) všude spojitá i se svými prvními derivacemi,
- ii) jednoznačná,
- iii) všude omezená.

Jak se uvedené podmínky uplatní, poznáme při řešení konkrétních problémů. Poznamenejme, že přesné analytické řešení rovnice (3.13) je možné jen v několika málo případech, kdy potenciál $V(\vec{r})$ má velmi speciální tvar. S některými z nich se seznámíme v následujících odstavcích. V ostatních případech se musí rovnice (3.13) řešit aproximativními metodami.

²⁾ Vydělíme-li obě strany rovnice výrazem $f(t)\varphi(\vec{r})$.

³⁾ K lepšímu pochopení by snad mohlo posloužit následující vysvětlení: na obou stranách rovnice (3.11) se nenacházejí pouze derivace neznámých funkcí, ale tyto jsou ještě násobeny těmito neznámými funkcemi (v případě funkce $f(t)$ pak násobena její převrácenou hodnotou). Tedy díky tomuto součinu „máme šanci“ obdržet rovnost obou těchto součinů jedné konstantě, aniž by neznáme funkce ($f(t)$, $\varphi(\vec{r})$) samy musely být konstantní (rovný této konstantě).

⁴⁾ Ale opravdu jednoduché (bude hůř)!

⁵⁾ Pokud neumíme řešit jednoduché (ve smyslu nikoliv parciální) diferenciální rovnice tohoto typu, můžeme se alespoň přesvědčit o správnosti „nabízeného“ řešení tak, že toto řešení dosadíme do rovnice 3.12 a porovnáme obě její strany.

Úplné řešení (časové) Schrödingerovy rovnice (3.1) v případě, že potenciál nezávisí na čase, je tedy

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right), \quad (3.15)$$

kde $\varphi(\vec{r})$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice (3.13). Nezapomínejme, že $\varphi(\vec{r})$ závisí na hodnotě parametru E , tj. píšeme $\varphi_E(\vec{r})$. Jaký je význam konstanty E naznačíme za chvíli.

Je-li částice ve stavu popsaném vlnovou funkcí (3.15), potom hustota pravděpodobnosti výskytu částice

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\varphi(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}Et}\varphi^*(\vec{r}, t) = |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

nezávisí na čase; mluví se proto o stacionárním stavu.

Z rovnice (3.16) plyne: má-li vlnová funkce $\psi(\vec{r}, t)$ byla normalizovaná, tj.

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1,$$

musí být prostorová část $\psi(\vec{r}, t)$ vlnové funkce charakterizující stacionární stav normalizovaná, tj. musí platit

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1.$$

Na vlnovou funkci (3.15) se můžeme dívat jako na jakési „zobecnění“ de Broglieho vlny (3.2) na případ, kdy se částice nachází v silovém poli (nejde o volnou částici), a tedy kdy potenciál V není všude konstantní. Působení silového pole „deformuje“ rovinnou vlnu

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}\right) \quad (3.17)$$

(index \vec{p} značí, že jde o částici s ostrou hodnotou hybnosti) popisující prostorovou část vlnové funkce volné částice (3.2). Srovnáme-li de Broglieho vlnu zapsanou ve tvaru

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right), \quad (3.18)$$

kde $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})$ je rovinná vlna (3.17), s vlnovou funkcí tvaru (3.15), nabízí se myšlenka interpretovat konstantu E jako energii této částice. Tato interpretace konstanty E , jak uvidíme později (v odstavci 4.3.2 na straně 97), plyne z jednoho z postulátů kvantové mechaniky. Na základě této interpretace konstanty E můžeme říci, že stacionární stavy jsou stavy s určitou (ostrou) hodnotou energie.

3.2. Rovnice kontinuity

Jestliže se pravděpodobnost výskytu částice v nějakém ohraničeném objemu s časem zmenšuje (zvětšuje), potom pravděpodobnost, že částice bude nalezena vně tohoto objemu, se musí o stejnou hodnotu zvětšovat (zmenšovat). Zachování pravděpodobnosti výskytu je nutnou podmínkou nerozpornosti pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce. V tomto odstavci ukážeme, že řešení, která dostaneme ze Schrödingerovy rovnice (3.1), takovou podmínku splňují. Tím současně dokážeme časovou nezávislost normy vlnové funkce.

Aby se vlastní myšlenka neztrácela v komplikovanějších matematických úpravách, provedeme nejprve výklad pro jednorozměrný případ, kdy všechny veličiny závisí kromě na čase pouze na jedné souřadnici x .

Chceme zjistit, jak se s časem mění hustota pravděpodobnosti výskytu částice $w(x, t) = \psi(x, t)\psi^*(x, t)$. Pro funkci $\psi(x, t)$ platí Schrödingerova rovnice (3.1)

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t)\psi(x, t) \quad (3.19)$$

a pro funkci $\psi^*(x, t)$ platí rovnice komplexní sdružená (V je reálné)

$$-\frac{i}{\hbar} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x, t) + V(x, t)\psi^*(x, t) \quad (3.20)$$

Rovnici (3.19) vynásobíme funkcí $\psi^*(x, t)$ a rovnicí (3.20) vynásobíme funkcí $\psi(x, t)$ a obě rovnice pak odečteme. Součin $V(x, t)\psi(x, t)\psi^*(x, t)$ se přitom zruší a zůstane rovnice

$$i\hbar \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \psi(x, t) \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} \right). \quad (3.21)$$

Levá strana této rovnice představuje časovou derivaci součinu $\psi(x, t)\psi^*(x, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi(x, t)\psi^*(x, t)) = \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t}. \quad (3.22)$$

Pravou stranu rovnice (3.21) upravíme takto:

$$\psi^*(x, t) \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \psi(x, t) \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \right). \quad (3.23)$$

Pomocí dvou posledních vztahů je možno rovnici (3.21) převést na tvar

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t)) = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \right) \right]. \quad (3.24)$$

Označíme-li

$$w(x, t) = \psi(x, t)\psi^*(x, t), \quad (3.25)$$

a

$$j_x(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \right), \quad (3.26)$$

má rovnice (3.24) tvar

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_x(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (3.27)$$

Obdobným způsobem, ale pouze matematicky komplikovaněji, dostaneme pro trojrozměrný případ rovnici

$$\frac{\partial w(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (3.28)$$

kde

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right). \quad (3.29)$$

Vzpomeneme-li si na definici vektorového operátoru

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.30)$$

vidíme, že $j_x(x, t)$ definované vztahem (3.26) je vskutku x -ová složka vektoru $\vec{j}(\vec{r}, t)$ ⁶⁾. Připomeňme ještě, že

$$\operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\partial j_x(\vec{r}, t)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(\vec{r}, t)}{\partial y} + \frac{\partial j_z(\vec{r}, t)}{\partial z}. \quad (3.31)$$

Rovnice (3.28) má formálně stejný tvar jako rovnice kontinuity v hydrodynamice, případně elektrodynamice:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.32)$$

Z této analogie odvodíme význam vektoru $\vec{j}(\vec{r}, t)$ v rovnici (3.28): v hydrodynamice je $\rho(\vec{r}, t)$ hustota kapaliny a $\vec{j}(\vec{r}, t)$ je hustota toku kapaliny, v elektrodynamice je $\rho(\vec{r}, t)$ hustota náboje a $\vec{j}(\vec{r}, t)$ je hustota elektrického proudu — v kvantové mechanice jest $w(\vec{r}, t)$ hustotou pravděpodobnosti výskytu částice a tudíž $\vec{j}(\vec{r}, t)$ budeme interpretovat jako hustotu toku pravděpodobnosti výskytu částice.

Rovnice kontinuity vyjadřuje vždy zákon zachování; v hydromechanice zákon zachování hmotnosti, v elektrodynamice zákon zachování elektrického náboje, v kvantové mechanice pak zákon zachování pravděpodobnosti výskytu částice.

Jako jednoduchý příklad vypočítáme hustotu pravděpodobnosti a hustotu toku pravděpodobnosti výskytu pro volnou částici popsanou de Broglieho vlnou

$$\psi(\vec{r}, t) = C \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \vec{p}\vec{r}) \right]. \quad (3.33)$$

V tomto případě je hustota pravděpodobnosti výskytu částice rovna

$$w(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t) = |C|^2, \quad (3.34)$$

a to znamená, že je všude stejná. Poněvadž

$$\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) = i\psi(\vec{r}, t) \frac{\vec{p}}{\hbar}, \quad \text{ověřte!} \quad (3.35)$$

je⁷⁾

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}, t) \left(i\psi(\vec{r}, t) \frac{\vec{p}}{\hbar} \right) - \psi(\vec{r}, t) \left(-i\psi^*(\vec{r}, t) \frac{\vec{p}}{\hbar} \right) \right] = \frac{\vec{p}}{m} \psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t). \quad (3.36)$$

3.3. Jednorozměrné potenciály

3.3.1. O jednorozměrných potenciálech

⁶⁾ Jedná se o skalární součin $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$.

⁷⁾ Nejde-li to, podívejte se do Dodatků, ale jen v nejnútnejším případě, když už není vyhnutí.

Abychom se blíže seznámili s řešením Schrödingerovy rovnice a interpretací získaných výsledků, rozebereme si podrobně několik jednoduchých⁸⁾ jednorozměrných úloh. V těchto úlohách předpokládáme, že se částice nachází stále na přímce, kterou volíme například osu x . Z matematického hlediska mají jednorozměrné úlohy tu přednost, že stacionární Schrödingerova rovnice (3.13) je pro ně obyčejná (nikoliv parciální) diferenciální rovnice; po malé⁹⁾ úpravě ji můžeme přepsat takto

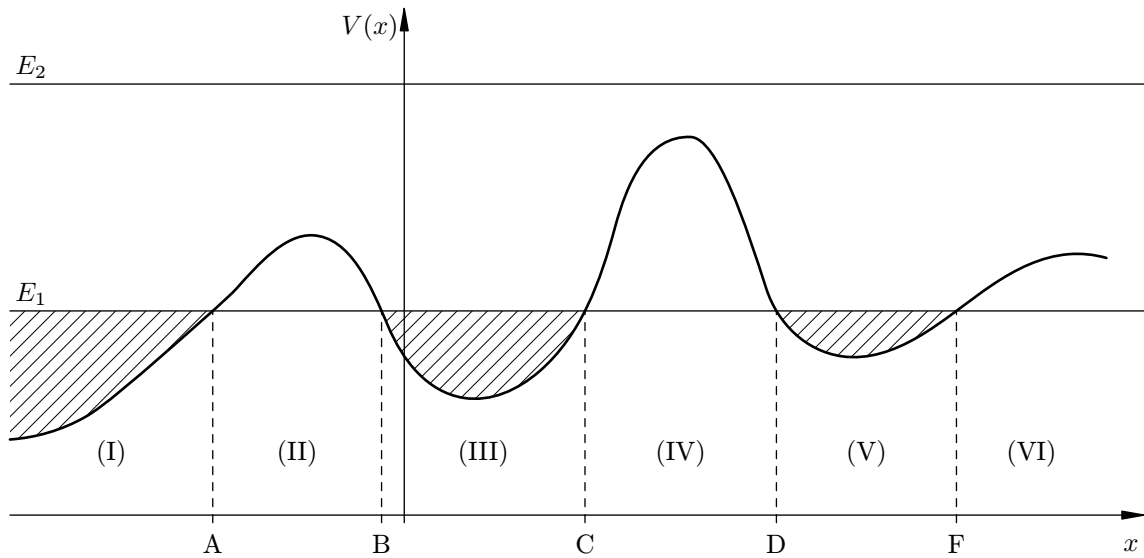
$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi(x) = 0 \quad (3.37)$$

Řešení takovéto rovnice je mnohem prostší než řešení parciálních diferenciálních rovnic, které získáváme v třírozměrných úlohách. Jednorozměrné úlohy jsou ale zajímavé nejen proto, že nám dovolují poznat základní charakteristické rysy kvantových zjevů, které se zpravidla zachovávají i v mnohem složitějších problémech, nýbrž i proto, že mnoho vícerozměrných úloh může být po vhodné transformaci a separaci proměnných redukováno na řešení rovnice typu (3.37).

Nejprve si připomeneme, jak se chová klasická částice (tj. částice řídicí se zákony platné v klasické mechanice) v jednorozměrném potenciálovém poli jak je znázorněno na obr. 3.1. Při dané celkové energii E_1 ($E_1 = T(x) + V(x)$) budou pro klasickou částici nedostupné ty oblasti na ose x , v nichž $V > E$, poněvadž kinetická energie $T = mv^2/2$ musí být vždy nezáporná. To znamená, že klasickou částici o energii E_1 můžeme nalézt pouze v oblastech I, III a V. Oblasti II, IV a VI jsou pro ni nedostupné. Částice, která se pohybuje od $-\infty$ v kladném směru osy x , dospěje do místa A , kde se celá její energie změní v energii potenciální (tzv. bod obratu) – zastaví se $T = 0$ a začne se pohybovat zpět do oblasti I. Do oblasti II proniknout nemůže. O této částici řekneme, že se odrazila na potenciálové bariéře. O částici v oblasti III resp. V pravíme, že osciluje v potenciálové jámě, a tento stav označujeme jako vázaný. Částice s energií E_2 vyšší, než je maximální hodnota, kterou nabývá potenciální energie $V(x)$, se bude pohybovat stále jedním směrem (např. zleva doprava), aniž by se mohla někde odrazit, a přitom se bude měnit pouze její rychlost tak, aby bylo splněno stále $E_2 = T(x) + V(x)$.

⁸⁾ A už je to tady zase! Pokuste se ale, je-li to možné, posekat s posouzením a případným odsouzením této věty až po důkladném přečtení a pokud možno bedlivém prostudování následující kapitoly.

⁹⁾ Tato úprava spočívá v převedení všech členů rovnice na jednu stranu a osamostatnění druhé derivace funkce $\varphi(x, t)$, respektive vytknutí této funkce. Pokuste si rovnici (3.37) oblíbit, budeme ji v následujících odstavcích dost často používat a odkazovat se na ni.



Obr. 3.1 Pohyb částice v jednorozměrném potenciálovém poli

Pro jednoduchost budeme v našich prvních úlohách pracovat s tzv. pravoúhlými potenciály, kde se řešení Schrödingerovy rovnice (3.1) dá celkem bez obtíží provést¹⁰). Typický pravoúhlý potenciál je schematicky znázorněn na obr. 3.2a — osa x je rozdělena na několik oblastí, v nichž je potenciál konstantní a na styku těchto oblastí se mění skokem (nespojité). Pochopitelně, že taková funkce nepředstavuje reálný průběh potenciálu, který musí být hladký, jak je např. znázorněno na obr. 3.2b. Jsou-li však rozměry oblastí, v nichž dochází ke změně potenciálu, velmi malé v porovnání s de Broglieho vlnovou délkou, je pravoúhlý potenciál dobrou aproximací reálného potenciálu.

V případě pravoúhlých potenciálů najdeme řešení Schrödingerovy rovnice pro každou oblast, v níž je potenciál konstantní zvlášť, a řešení v sousedních oblastech „sešijeme“ tak, aby na styku těchto oblastí, kde je (konečný) skok v potenciálu $V(x)$, byly vlnová funkce $\varphi(x)$ i její první derivace $d\varphi(x)/dx$ spojité.

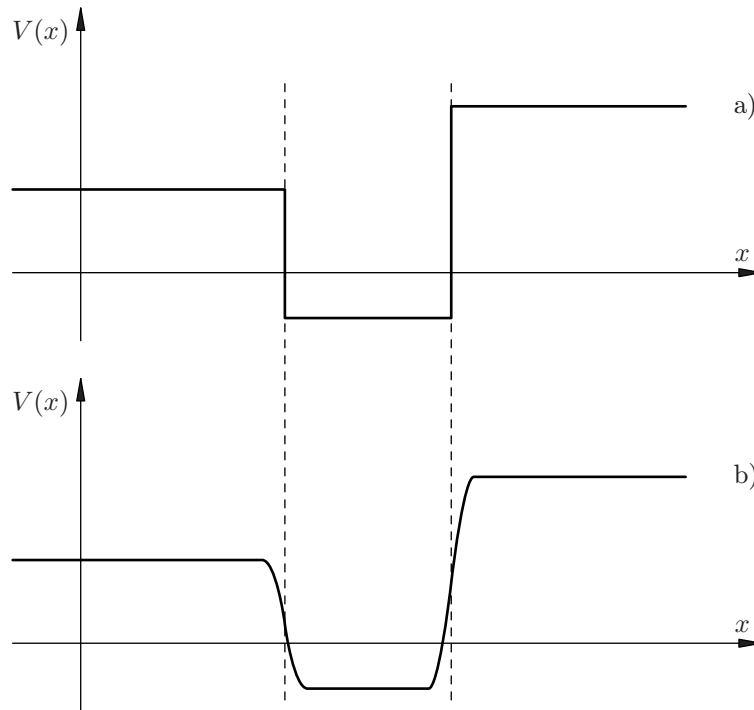
Závěrem tohoto odstavce si ukážeme, proč by měla být i první derivace vlnové funkce spojitá. Požadavky spojitosti, jednoznačnosti a omezenosti (viz odstavec 2.3.3 strana 19) vyžaduje přímo Bornova pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce. Podmínka spojitosti prvních derivací je pak důsledkem toho, že vlnová funkce je řešením Schrödingerovy rovnice. V jednorozměrném případě se o tom snadno přesvědčíme. Integrací rovnice (3.37) dostáváme, že první derivace vlnové funkce $\varphi'(x)$ je rovna:

$$\varphi'(x) = \varphi'(x_0) - \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0}^x [E - V(\xi)] \varphi(\xi) d\xi, \quad (3.38)$$

kde x_0 je libovolný pevný bod. Je-li potenciál $V(\xi)$ všude spojitý, není o tom, že $\varphi'(x)$ je nutně spojitá, pochyb. Zajímají nás však především body, kde existuje „skok“ (nespojité) v potenciálu $V(\xi)$. Z matematické analýzy je známo¹¹), že integrál je spojitý i tehdy, když integrand

¹⁰) Nepropadejte panice, skoro všechny výpočty zde budou nejen naznačeny, ale dovedeny až k vyjádření konečného výsledku. Je to především proto, že málokdo odolá v kvantové mechanice dovést řešení příkladu až ku správnému, přesnému (analytickému) vyjádření vlnové funkce, jež je řešením Schrödingerovy rovnice (3.1). Je to především proto, že těchto možností je v kvantové mechanice pohříchu málo.

¹¹) Pokud někdo opět zrovna chyběl na příslušné přednášce z matematiky, pak lze toto tvrzení najít (a případně si jej vyzkoušet na vhodném příkladu) v knize [11] na straně 465 (definice 2, poznámka 2).



Obr. 3.2 Pravoúhlý potenciál (a) aproximující reálný průběh (b)

obsahuje konečnou nespojitost ve spočetně mnoha bodech. Z rovnice (3.38) tedy plyne, že první derivace vlnové funkce je všude, kde není skok v potenciálu nekonečný, spojitá. V bodech, kde je skok v potenciálu nekonečný, první derivace $\varphi'(x)$ již podle (3.38) spojitá není; v tom případě budeme požadovat (kromě zbývajících standardních podmínek) pouze spojitost vlnové funkce (a nikoliv spojitost i její první derivace, když to podle (3.38) není možné). K této situaci dojde například při řešení problému částice, která se nachází v nekonečně hluboké potenciálové jámě (odstavec 3.4.2 strana 47).

3.4. Potenciálový schod

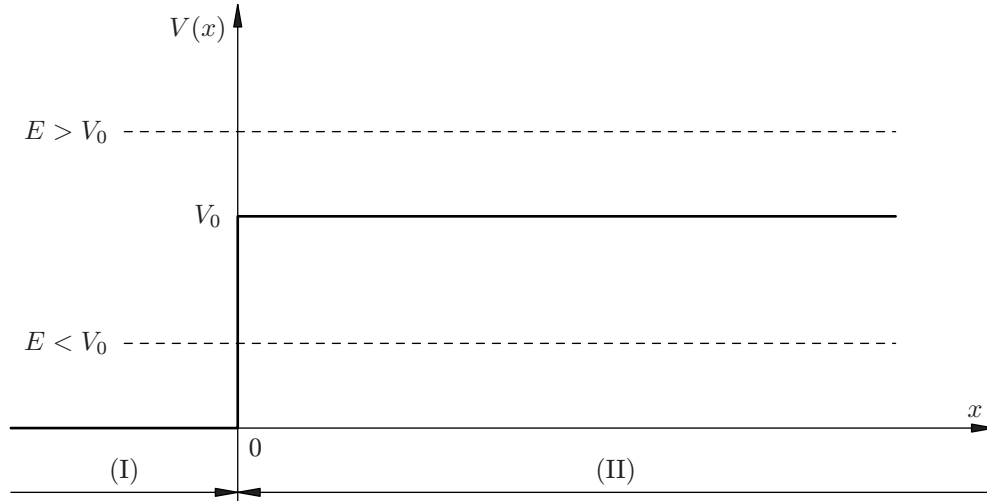
Jako první příklad použití Schrödingerovy rovnice určíme vlnovou funkci $\varphi(x)$ částice s danou energií E v jednorozměrném potenciálovém poli znázorněném na obr. 3.3; tato situace se nazývá potenciálový schod a je popsána potenciálem

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pro } x < 0 \\ V_0 & \text{pro } x > 0. \end{cases} \quad (3.39)$$

Vzhledem k nespojitosti funkce $V(x)$ v bodě $x = 0$ musíme napsat stacionární (bezčasovou) Schrödingerovu rovnici (3.37) zvlášť pro oblast $x < 0$ (oblast (I)) a oblast $x > 0$ (oblast (II)):

$$\frac{d^2\varphi_{(I)}}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi_{(I)}(x) = 0 \quad \text{pro } x < 0, \quad (3.40)$$

$$\frac{d^2\varphi_{(II)}}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi_{(II)}(x) = 0 \quad \text{pro } x > 0. \quad (3.41)$$



Obr. 3.3 Pravoúhlý potenciálový schod

Obecná řešení těchto rovnic jsou¹²⁾

$$\varphi_{(I)}(x) = A \exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + B \exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) \quad (3.42)$$

pro $x < 0$,

$$\varphi_{(II)}(x) = C \exp\left(i\sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}x\right) + D \exp\left(-i\sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}x\right) \quad (3.43)$$

pro $x > 0$.

Protože vždy platí $2mE/\hbar^2 > 0$, má funkce (3.42) oscilující charakter a je vhodné definovat kladnou konstantu

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0. \quad (3.44)$$

Výraz pod odmocninou v exponenciále v řešení (3.43) může být naproti tomu jak záporný (jestliže $E < V_0$), tak kladný (jestliže $E > V_0$). Budeme řešit oba případy ($E < V_0 \sim$ (a), $E > V_0 \sim$ (b)) odděleně.

(a) Energie $E < V_0$

Definujeme

$$\alpha^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} > 0. \quad (3.45)$$

Užijeme-li označení definovaná rovnicemi (3.44) a (3.45), můžeme řešení vyjádřená rovnicemi (3.42, 3.43) zapsat takto

$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{pro } x < 0, \quad (3.46)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad \text{pro } x > 0. \quad (3.47)$$

¹²⁾ Lze je snadno najít například v [11] na straně 649, možná méně snadné ale velmi vhodné pro další radostné studium jest jejich pochopení. Pro následující výklad nabývá ovšem znalost řešení podobných typů diferenciálních rovnic zásadního významu, stojí tedy zato se s tímto typem blíže seznámit (pokud se tak ještě nestalo v základním kursu fyziky — např. při řešení diferenciální rovnice klasického harmonického oscilátoru (viz strana 71)).

Zatím neurčené konstanty A, B, C, D stanovíme pomocí standardních podmínek kladených na vlnové funkce (viz odstavec 2.3.3 strana 19). V našem případě použijeme tyto:

- i) $\varphi(x)$ musí být všude omezená, proto v řešení (3.47) pro $x > 0$ musí být $D = 0$, neboť jinak by $\varphi_{(II)}(x)$ rostla pro $x \rightarrow 0$ nade všechny meze;
- ii) $\varphi(x)$ musí být všude spojitá i se svou první derivací¹³⁾, proto v bodě $x = 0$ musí řešení $\varphi_{(I)}(x)$ dané rovnicí (3.46) spojitě navazovat i s první derivací na řešení $\varphi_{(II)}(x)$ dané rovnicí (3.47).

$$\varphi_{(I)}(0) = \varphi_{(II)}(0), \quad (3.48)$$

$$\left. \frac{d\varphi_{(I)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=0}. \quad (3.49)$$

Dosadíme-li sem za $\varphi_{(I)}(x)$ a $\varphi_{(II)}(x)$ z rovnic (3.46) a (3.47), dostaneme

$$A + B = C \quad (3.50)$$

$$ik(A - B) = -\alpha C. \quad (3.51)$$

To jsou dvě rovnice pro tři neznámé. Určíme z nich konstanty B a C pomocí konstanty A (o té předpokládáme, že ji známe (je zadána); její fyzikální smysl se ozřejmí za chvíli):

$$B = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} A, \quad C = \frac{2ik}{ik - \alpha} A. \quad (3.52)$$

Vlnová funkce částice je tedy dána takto:

$$\varphi_{(I)}(x) = A \left(e^{ikx} + \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} e^{-ikx} \right) \quad \text{pro } x < 0, \quad (3.53)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = \frac{2ik}{ik - \alpha} A e^{-\alpha x} \quad \text{pro } x > 0. \quad (3.54)$$

Podívejme se na získaná řešení z fyzikálního hlediska. Funkce $\varphi_{(I)}(x)$ pro $x > 0$ je superpozicí (dopadající) vlny postupující vpravo (e^{ikx}) a (odražené) vlny postupující vlevo (e^{-ikx})¹³⁾. Z rovnice (3.53) navíc plyne, že intenzita dopadající vlny je $|A|^2$ a intenzita odražené vlny je

$$|B|^2 = \left| \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} A \right|^2 = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} \frac{-ik + \alpha}{-ik - \alpha} |A|^2 = |A|^2. \quad (3.55)$$

Tedy intenzity dopadající a odražené vlny jsou stejné; dochází k úplnému odrazu. Tento výsledek můžeme interpretovat také tak, že všechny částice dopadající na potenciálový schod a mající energii $E < V_0$ jsou odraženy zpět. Konečně najdeme hustotu pravděpodobnosti výskytu částice v oblasti $x < 0$. Pro její výpočet vyjádříme funkci $\varphi_{(I)}(x)$ ve tvaru

$$\varphi_{(I)}(x) = \frac{A}{ik - \alpha} [(ik - \alpha)e^{ikx} + (ik + \alpha)e^{-ikx}]. \quad (3.56)$$

¹³⁾ Důvod, proč musí být i první derivace vlnové funkce spojitá, je ozřejmen na straně 37. Potenciálový schod má totiž v bodě $x = 0$ konečnou nespojitost.

¹³⁾ Použitá tvrzení „vlna postupující vlevo, vpravo“ mají vlastně plný smysl až pro úplnou vlnovou funkci (která se od vlnové funkce $\varphi(x)$ liší násobením funkcí $f(t) = \exp[-iEt/\hbar]$). Vzpomeneme-li si navíc, jak lze matematicky zapsat výchylku elementu o souřadnici x v čase t , je-li tento účasten postupného vlnění (základní kurs fyziky), máme vyhráno. (Pouze pro ty, co zase chyběli v ten nejméně vhodný okamžik — jedno z možných vyjádření: $u(x, t) = A \cos(\omega t \pm kx) = \text{Re} \{A \exp[i(\omega t \pm kx)]\}$. Je-li znaménko před součinem kx stejné (opačné) jako před členem ωt , pak se vlnění šíří v kladném (záporném) směru osy x). A to, že E/\hbar se rovná ω , už víme dávno (viz rovnice (1.6).

Použijeme-li Moivrova vztahu:

$$e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx, \quad (3.57)$$

a po následném roznásobení pravé strany rovnice (3.56) a sečtením všech členů obdržíme

$$\varphi_{(I)}(x) = \frac{2ik}{ik - \alpha} A \left(\cos kx - \frac{\alpha}{k} \sin kx \right), \quad (3.58)$$

a nakonec po sečtení členů v závorce¹⁴⁾

$$\varphi_{(I)}(x) = \frac{2i\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} A \cos(kx + \gamma), \quad (3.59)$$

kde $\gamma = \arctan(\alpha/k)$ je fázový posuv. Hustota pravděpodobnosti výskytu částice v oblasti $x < 0$ je¹⁵⁾

$$|\psi_{(I)}(x, t)|^2 = |\varphi_{(I)}(x)|^2 = \varphi_{(I)}(x)\varphi_{(I)}^*(x) = 4|A|^2 \cos^2(kx + \gamma), \quad (3.60)$$

a vyznačuje se tudíž oscilujícím průběhem, který nemá analogii v klasické mechanice a je výsledkem interference dopadající a odražené vlny.

Podívejme se nyní do oblasti $x < 0$, kde je vlnová funkce dána výrazem (3.54). Vidíme, že i v této oblasti — z hlediska klasické mechaniky nedostupné — je pravděpodobnost výskytu částice nenulová¹⁶⁾:

$$|\psi_{(II)}(x, t)|^2 = |\varphi_{(II)}(x)|^2 = \frac{4k^2}{k^2 + \alpha^2} |A|^2 e^{-2\alpha x}. \quad (3.61)$$

Hustota pravděpodobnosti výskytu částice podél osy x spočtená pro $E = V_0/2$ je na obr. 3.4a.

(b) Energie $E < V_0$

V tomto případě definujeme kladnou veličinu

$$q^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \Rightarrow q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} > 0. \quad (3.62)$$

Řešení (3.42) a (3.43) budou mít jak pro $x < 0$, tak pro $x > 0$ týž charakter:

$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \text{ pro } x < 0, \quad (3.63)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{iqx} + De^{-iqx} \text{ pro } x > 0, \quad (3.64)$$

kde k a q jsou definována po řadě rovnicemi (3.44) a (3.62).

Budeme předpokládat, že částice dopadá na potenciálový schod zleva, potom v oblasti $x < 0$ bude existovat jak vlna dopadající ($A \neq 0$), tak vlna odražená ($B \neq 0$), a v oblasti $x > 0$ jen

¹⁴⁾ Tak úplně jednoduché sečtení to možná nebylo, museli jsme použít několik úprav, které nejsou zcela zjevné. Uvědomíme-li si, jaký je vztah pro $\cos(kx \pm \gamma) = \cos kx \cos \gamma \mp \sin kx \sin \gamma$ a při porovnávání s výrazem v závorce vidíme, že jsme z ní museli snad trochu uměle vytknout kladný výraz $\sqrt{k^2 + \alpha^2}$. Tím nám ale v závorce „zůstane“ u výrazu $\cos kx$ poměr $k/\sqrt{k^2 + \alpha^2}$, a u výrazu $\sin kx$ pak poměr $\alpha/\sqrt{k^2 + \alpha^2}$. Tak jsme celkem jednoduše „zařídili“, aby $\sin \gamma$, resp. $\cos \gamma$ byly bezrozměrné (Jestlipak je α a k stejných rozměrů? - další otázka pro vás.), jak nám ostatně velí definice funkcí sinus a kosinus. Jen pro kontrolu správnosti je možno konfrontovat váš samostatný postup s postupem uvedeným v dodatku na straně 143.

¹⁵⁾ Výpočet je proveden v dodatku (opět viz strana 143), ale už jste určitě natolik dobří, že jej zvládnete sami!

¹⁶⁾ Zase ten dodatek? (Strana 143.)

3. Schrödingerova vlnová mechanika

vlna postupující vpravo,¹⁷⁾ tzn. $C \neq 0$ a $D \neq 0$. Použijeme-li opět podmínky (3.48), (3.49) dostaneme

$$A + B = C, \quad (3.65)$$

$$k(A - B) = qC. \quad (3.66)$$

Odtud obdržíme

$$B = \frac{k - q}{k + q} A, \quad (3.67)$$

$$C = \frac{2k}{k + q} A, \quad (3.68)$$

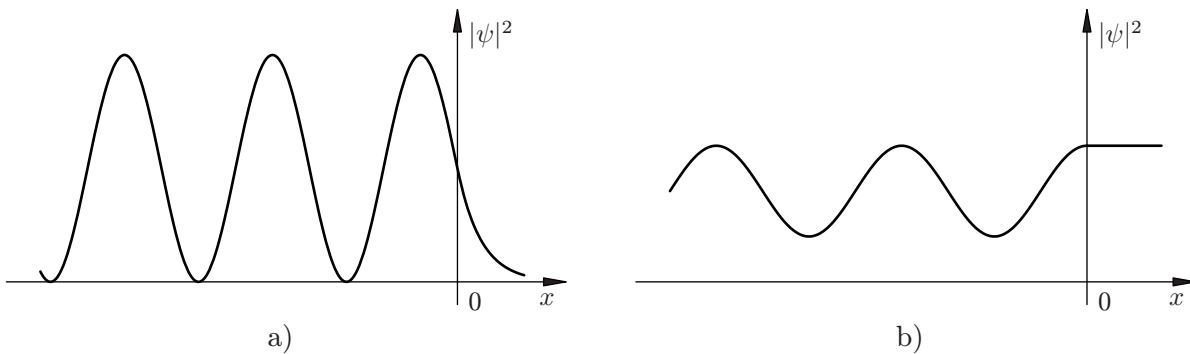
a tedy

$$\varphi_{(I)}(x) = A \left(e^{ikx} + \frac{k - q}{k + q} e^{-ikx} \right) \text{ pro } x < 0, \quad (3.69)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = \frac{2k}{k + q} A e^{iqx} \text{ pro } x > 0. \quad (3.70)$$

Vidíme, že i v tomto případě ($E > 0$) dojde k částečnému odrazu¹⁸⁾ na potenciálovém schodu, což je výsledek z hlediska klasické mechaniky opět neočekávaný.

Hustota pravděpodobnosti výskytu částice podél osy x spočtená pro $E = 2V_0$ je na obr. 3.4b.



Obr. 3.4 Hustota pravděpodobnosti výskytu částice v potenciálovém poli z obr. 3.3 pro

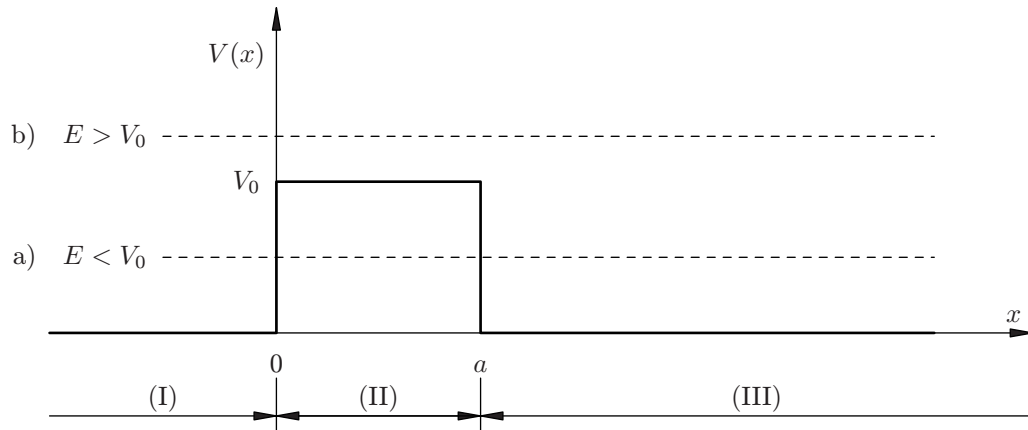
a) $E = V_0/2,$

b) $E = 2V_0.$

Všimněte si oscilujícího průběhu v oblasti $x < 0$, který nemá analogii v klasické mechanice a je výsledkem superpozice dopadající a odražené vlny. Prosakování hustoty pravděpodobnosti do oblasti $x > 0$ pro $E = V_0/2$ je rovněž typickým kvantověmechanickým výsledkem

¹⁷⁾ Nemá se již na čem odrazit.

¹⁸⁾ Viz oscilace hustoty pravděpodobnosti výskytu částice, které jsou výsledkem interference vlny dopadající na schod a vlny částečně od schodu odražené.

Obr. 3.5 Pravoúhlá potenciálová bariéra výšky V_0 a šířky a

3.4.1. Potenciálová bariéra. Tunelový jev

Přejdeme nyní k úloze, v níž má potenciál skok ve dvou bodech; uvažovaný průběh na obr. 3.5 se nazývá potenciálová bariéra (někdy též potenciálový val):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pro } x < 0 \text{ a } x > a, \\ V_0 & \text{pro } 0 < x < a. \end{cases} \quad (3.71)$$

Na základě poznatků z předcházejícího odstavce můžeme řešení Schrödingerovy rovnice pro uvažovaný potenciál (3.71) odhadnout: k částečnému odrazu i průchodu dojde nejen v bodě $x = 0$, ale i v bodě $x = a$. Na rozdíl od klasického řešení pro částici s energií $E < V_0$ bude existovat nenulová pravděpodobnost, že částice projde do oblasti na druhé straně bariéry. Skutečnost, že částice s energií menší, než je výška bariéry, může proniknout do oblasti $x > a$, která je pro ni z hlediska klasické mechaniky nedostupná, se nazývá tunelový jev. Využijeme-li výsledků z předcházejícího odstavce, můžeme formální řešení Schrödingerovy rovnice provést již velmi rychle. Stacionární Schrödingerova rovnice pro oblasti (I) a (III) je

$$\frac{d^2\varphi_{(I,III)}(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi_{(I,III)}(x) = 0 \quad \text{pro } x < 0 \text{ a } x > a \quad (3.72)$$

a pro oblast bariéry je

$$\frac{d^2\varphi_{(II)}(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi_{(II)}(x) = 0 \quad \text{pro } 0 < x < a. \quad (3.73)$$

Musíme rozlišit opět dva případy: $E < V_0$; $E > V_0$.

(a) Energie $E < V_0$

Obecné řešení Schrödingerovy rovnice (3.72) a (3.73) je¹⁹⁾ (srovnej rovnice (3.46) a (3.47)):

$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{pro } x < 0, \quad (3.74)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad \text{pro } 0 < x < a, \quad (3.75)$$

$$\varphi_{(III)}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad \text{pro } x > 0, \quad (3.76)$$

¹⁹⁾ Za konstanty volíme takové symboly, aby nedošlo k záměně – E je již „vyhrazeno“ pro celkovou energii částice.

3. Schrödingerova vlnová mechanika

kde opět

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0 \text{ a } \alpha = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} > 0. \quad (3.77)$$

Uvažujme opět částici přicházející zleva. Proto v oblasti 3 může být pouze prošlá vlna postupující vpravo;²⁰⁾ tudíž je třeba položit $G = 0$.

Protože řešení (3.75) použijeme jen v konečné oblasti $0 < x < a$, jsou pro tato x obě exponenciály konečné, takže není důvod některou z nich vyloučit (tak jak jsme to učinili v předchozím odstavci); tzn., že obecně je jak $C \neq 0$, tak $D \neq 0$.

Konstanty A, B, C, D, F určíme z podmínek spojitosti²¹⁾ funkce $\varphi(x)$ a její první derivace $d\varphi/dx$ v bodech $x = 0$ a $x = a$:

$$\varphi_{(I)}(0) = \varphi_{(II)}(0); \quad \left. \frac{d\varphi_{(I)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=0}, \quad (3.78)$$

$$\varphi_{(II)}(a) = \varphi_{(III)}(a); \quad \left. \frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\varphi_{(III)}(x)}{dx} \right|_{x=a}. \quad (3.79)$$

Dosazením do těchto rovnic z (3.74, 3.75, 3.76) (přičemž již $G = 0$) dostaneme:

$$A + B = C + D, \quad (3.80)$$

$$ik(A - B) = -\alpha(C - D), \quad (3.81)$$

$$Ce^{-\alpha a} + De^{\alpha a} = Fe^{ika}, \quad (3.82)$$

$$-\alpha(Ce^{-\alpha a} - De^{\alpha a}) = ikFe^{ika}. \quad (3.83)$$

Z těchto čtyř rovnic pak můžeme vyjádřit čtyři koeficienty B, C, D, F pomocí amplitudy A dopadající vlny. Jejich explicitní tvar zde nebudeme vypisovat (provedte to jako cvičení!²²⁾). Nyní již známe pro všechna x vlnovou funkci částice v potenciálovém poli (3.71).

Hustota pravděpodobnosti výskytu částice s energií $E = V_0/2$ vypočtená pro dvě šířky potenciálového valu je na obr. 3.6. Je vidět, že se vzrůstající šířky potenciálového valu rychle klesá pravděpodobnost tunelování částice bariérou.

Poprvé tunelový jev použil G. Gamow v roce 1928 pro objasnění energiového spektra a pravděpodobnosti α -rozpadu jádra. Částice α je poměrně stabilní útvar a lze předpokládat, že v jistém smyslu existuje v jádře předtím, než z něho při rozpadu vyletí. Existují odhady potenciálu, jímž jádro působí na α částici. Tento potenciál je schematicky znázorněn na obr. 3.7. Energie α částice opouštějící jádro je však často značně menší než je maximum potenciálu $V(r)$ označené V_0 . Z klasického hlediska nebylo možno tento jev vysvětlit.

Tunelový jev se projevuje i v polovodičích, kde na styku dvou materiálů mohou vznikat komplikované potenciálové valy. Podrobnosti nebudeme rozebírat, uvedme alespoň název „tunelová dioda“, který už sám ukazuje na souvislost s tunelovým jevem.

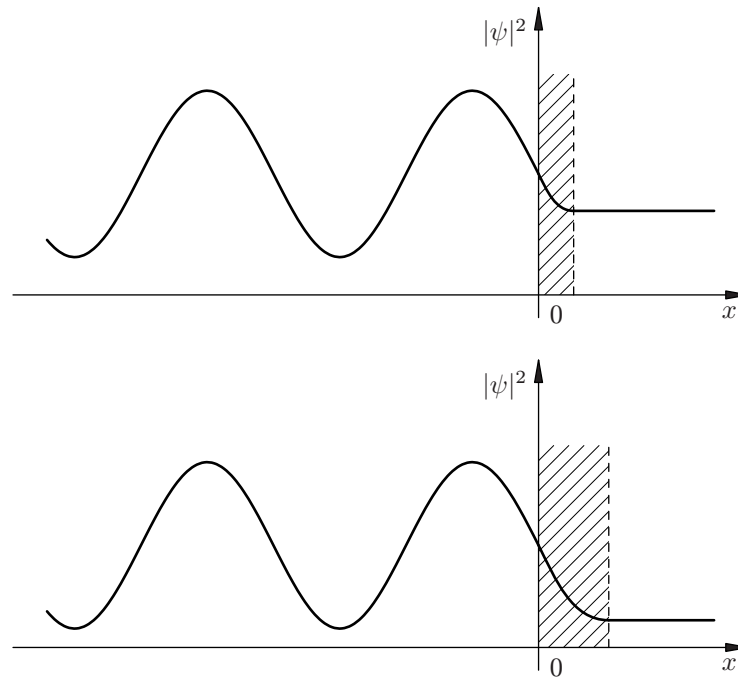
Podrobněji se zmíníme pouze o měřicím zařízení, jež zmíněného tunelového efektu využívá k zobrazování morfologie vodivých povrchů (s atomárním rozlišením²³⁾). Tunelovací mikroskop umožňuje měřit tzv. tunelovací proud, který teče potenciálovou bariérou (která se utvoří mezi vodivým povrchem zkoumaného vzorku (zpravidla polarizovaném) a velmi tenkým měřicím hrotem). Velikost tohoto proudu je úměrná pravděpodobnosti výskytu nositele proudu za bariérou; tato zase exponenciálně závisí na šířce valu. Jsme-li schopni rastrovat hrotem velmi jemně (setiny až tisíce nanometrů!) nad povrchem zkoumaného vzorku a stejným jemným posuvem ve

²⁰⁾ Viz poznámka na straně 42.

²¹⁾ Viz strana 19.

²²⁾ Snad se vám to podaří bez pomoci listování Dodatky.

²³⁾ Pod pojmem atomární rozlišení se opravdu skrývá možnost „vidět“ jednotlivé atomy povrchu, jak je např. vyobrazeno v [12].



Obr. 3.6 Hustota pravděpodobnosti výskytu částice přicházející k potenciálové bariéře zleva s energií $E = V_0/2$, kde V_0 je výška bariéry, pro dvě šířky bariéry (vyšrafovaná oblast)

směru kolmém na povrch „vyrovnávat“ polohu hrotu tak, aby tunelovací proud byl konstantní (rozumějme šířka valu byla konstantní), máme vyhráno. Pak totiž stačí odečíst hodnoty tohoto tzv. z -posuvu a zobrazit jej v závislosti na poloze rastru $[x, y]$ a mapa povrchu je hotová²⁴⁾!

(b) Energie $E > V_0$

V řešení Schrödingerovy rovnice (3.72, 3.73) se změní pouze vlnová funkce (3.75) na

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{iqx} + De^{-iqx} \text{ pro } 0 < x < a, \quad (3.84)$$

kde

$$q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = i\alpha. \quad (3.85)$$

Funkce $\varphi_{(I)}(x)$ a $\varphi_{(III)}(x)$ dané vztahy (3.74, 3.76) zůstávají nezměněné:

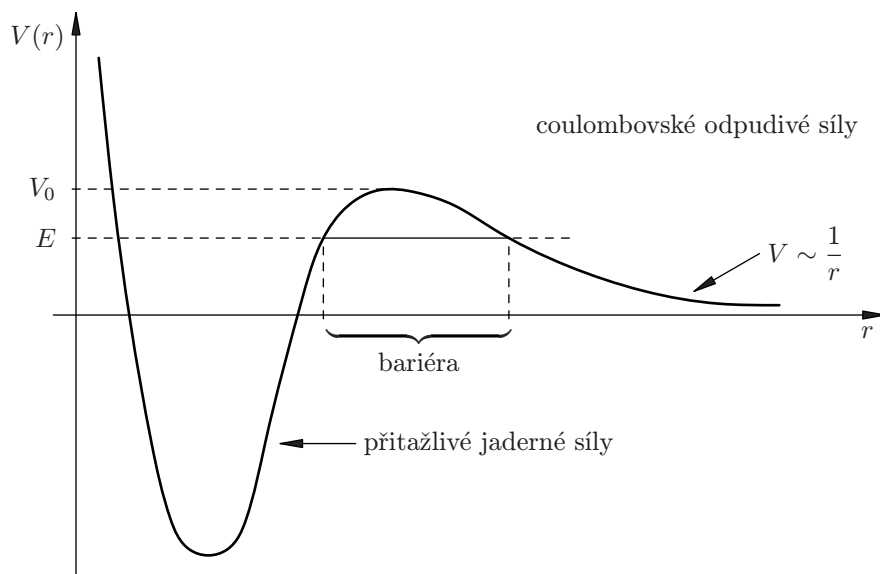
$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad x < 0, \quad (3.86)$$

$$\varphi_{(III)}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad x > 0, \quad (3.87)$$

kde opět

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0 \text{ a } \alpha = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} > 0. \quad (3.88)$$

²⁴⁾ Jak už to v mnoha případech bývá, není praktické řešení problému stejně jednoduché, jako jeho teoretické zvládnutí. Asi největší problém spočívá v onom jemném a navíc velice přesně definovaném posuvu hrotu nad povrchem vzorku. Naštěstí existují materiály, které mění své rozměry s požadovanou přesností a v požadované velikosti (tzn. v řádu 10^{-11} m až 10^{-12} m) po aplikaci definovaného napětí — jedná se o tzv. piezokeramiky. Pokud by některý ze čtenářů projevil o tuto metodu, nazývanou Scanning Tunneling Microscopy, vážný zájem, doporučujeme si přečíst např. [12].



Obr. 3.7 Schématické znázornění potenciálu, v němž se nachází částice α , v jádře a vně jádra

stejně jako podmínky (3.78), (3.79).

Máme-li již provedeno řešení rovnic (3.78), (3.79) pro $E < V_0$, je zbytečné je řešit znovu; využijeme-li relaci (3.85) a porovnáme-li funkce (3.84) a (3.75), vidíme, že je postačující pouze ve všech výsledcích zaměnit α za $-iq$, tedy:

$$A + B = C + D, \quad (3.89)$$

$$ik(A - B) = iq(C - D), \quad (3.90)$$

$$Ce^{iqa} + De^{-iqa} = Fe^{ika}, \quad (3.91)$$

$$iq(Ce^{iqa} - De^{-iqa}) = ikFe^{ika}. \quad (3.92)$$

3.4.2. Pravoúhlá potenciálová jáma. Vázané stavy

Až dosud jsme probírali potenciály, v nichž částice byla volná v tom smyslu, že se mohla vzdálit do nekonečna (připomeňme si vlnové funkce (3.74) a (3.76), které jsou konečné i pro $x \rightarrow \pm\infty$). Viděli jsme, že v takovém případě existují fyzikálně přijatelná řešení (tj. řešení splňující podmínky kladené na vlnovou funkci) Schrödingerovy rovnice pro libovolnou hodnotu energie.

Nyní si všimneme potenciálů, které odpovídají přitažlivému silovému působení. V takovém případě bude existovat nový typ řešení — tzv. vázané stavy, kdy výskyt částice je omezen na jistou oblast prostoru. Uvidíme, že energie částice ve vázaném stavu může nabývat jen určitých diskretních hodnot. Tak dostaneme další specifický výsledek kvantové mechaniky — kvantování energie.

Nejdříve se budeme zabývat případem z matematického hlediska nejprostším, na kterém si však můžeme nejjednodušeji ukázat, jak se při řešení Schrödingerovy rovnice dojde ke kvantování energie vázaných stavů. Půjde o pravoúhlou nekonečně hlubokou potenciálovou jámu. V závěru odstavce provedeme rovněž řešení fyzikálně reálnější situace, kdy silové pole modelujeme pravoúhlou potenciálovou jámou konečné hloubky. I v tomto případě uvidíme, že vázané stavy mají diskretní hodnoty energie. Diskusi kvantování energie v potenciálové jámě obecného tvaru odložíme do následujícího odstavce.

Pravoúhlá nekonečně hluboká potenciálová jáma

Nejjednodušší pro matematické řešení Schrödingerovy rovnice je pravoúhlá nekonečně hluboká potenciálová jáma

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pro } 0 < x < a, \\ \infty & \text{pro } x < 0 \text{ a } x > a. \end{cases} \quad (3.93)$$

Tento potenciál vyjadřuje skutečnost, že v bodech $x = 0$ a $x = a$ působí na částici nekonečně velká síla, která jí nedovolí nikdy (při žádné hodnotě energie) opustit úsečku $(0, a)$; částice je „vázána“ na úsečku $(0, a)$, a proto vně jámy musí být $\varphi_{(I,III)}(x) = 0$.

Uvnitř jámy, kde jsme pro jednoduchost položili $V(x) = 0$, má stacionární Schrödingerova rovnice (3.37) tvar

$$\frac{d^2\varphi_{(II)}(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi_{(II)}(x) = 0. \quad (3.94)$$

Její obecné řešení je

$$\varphi_{(II)}(x) = A \exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + B \exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) \text{ pro } 0 < x < a. \quad (3.95)$$

Řešení (3.95) uvnitř jámy musí v bodech $x = 0$ a $x = a$ spojitě navazovat²⁵⁾ na řešení vně jámy. Tedy řešení (3.95) musí vyhovovat těmto dvěma okrajovým podmínkám²⁶⁾

$$\varphi(0) = 0, \quad (3.96)$$

$$\varphi(a) = 0. \quad (3.97)$$

Použijeme-li okrajovou podmínku (3.96), dostaneme

$$\varphi(0) = A + B = 0 \Rightarrow B = -A, \quad (3.98)$$

takže

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= A \left[\exp\left(i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) - \exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) \right] = \\ &= 2iA \sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x = C \sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x, \end{aligned} \quad (3.99)$$

kde jsme označili $C = 2iA$. Okrajová podmínka (3.97) dává

$$\varphi(a) = C \sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = 0. \quad (3.100)$$

Poněvadž C se nemůže rovnat nule (potom by totiž vlnová funkce byla identicky rovna nule pro všechna x , což není fyzikálně možné), musí být

$$\sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = 0 \Rightarrow \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = n\pi, \quad (3.101)$$

²⁵⁾ Viz naše standardní podmínky kladené na vlnovou funkci (odstavec 2.3.3 strana 19).

²⁶⁾ Index 2 budeme již dále vynechávat, a to ze dvou důvodů - víme již, že se jedná o vlnovou funkci v oblasti jámy (pro jiná x nabývá nulových hodnot) a proto, že brzy přibude další (a to index n).

kde n je přirozené číslo ($n = 0$ je nutné vyloučit, protože odpovídající vlnová funkce by byla rovněž všude identicky rovna nule).

Dostáváme tedy, že fyzikálně přijatelná řešení rovnice (3.94), tj. řešení, splňující okrajové podmínky (3.96), (3.97), existují pouze tehdy, jestliže E nabývá některé z diskretních hodnot

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.102)$$

kde n nazýváme kvantovým číslem. To znamená, že energie částice je kvantována. Vlnová funkce (3.99) odpovídající stacionárnímu stavu s kvantovým číslem n , jehož energie E_n je²⁷⁾

$$\varphi_n(x) = C_n \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (3.103)$$

Zbývá určit konstantu C_n . Tu určíme z podmínky, aby vlnová funkce (3.103) byla normalizovaná, tj. aby platilo

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (3.104)$$

Dosadíme-li sem za $\varphi_n(x)$, dostaneme

$$C_n^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1, \quad (3.105)$$

poněvadž funkce $\varphi_n(x)$ je nenulová pouze v intervalu $(0, a)$. Hodnota integrálu je²⁸⁾ $a/2$. Tudíž $C_n = \sqrt{2/a}$. Proto normalizované vlnové funkce stacionárního stavu s kvantovým číslem n jsou

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (3.106)$$

Normalizované vlnové funkce $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$ a $\varphi_3(x)$ pro tři stacionární stavy s nejnižší energií jsou spolu s hustotami pravděpodobnosti $|\varphi_1(x)|^2$, $|\varphi_2(x)|^2$ a $|\varphi_3(x)|^2$ vyneseny na obr. 3.8.

Vlnové funkce (3.106) mají důležitou vlastnost: jsou ortogonální, tzn. že platí

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x) dx = 0 \quad \text{pro } n \neq n'. \quad (3.107)$$

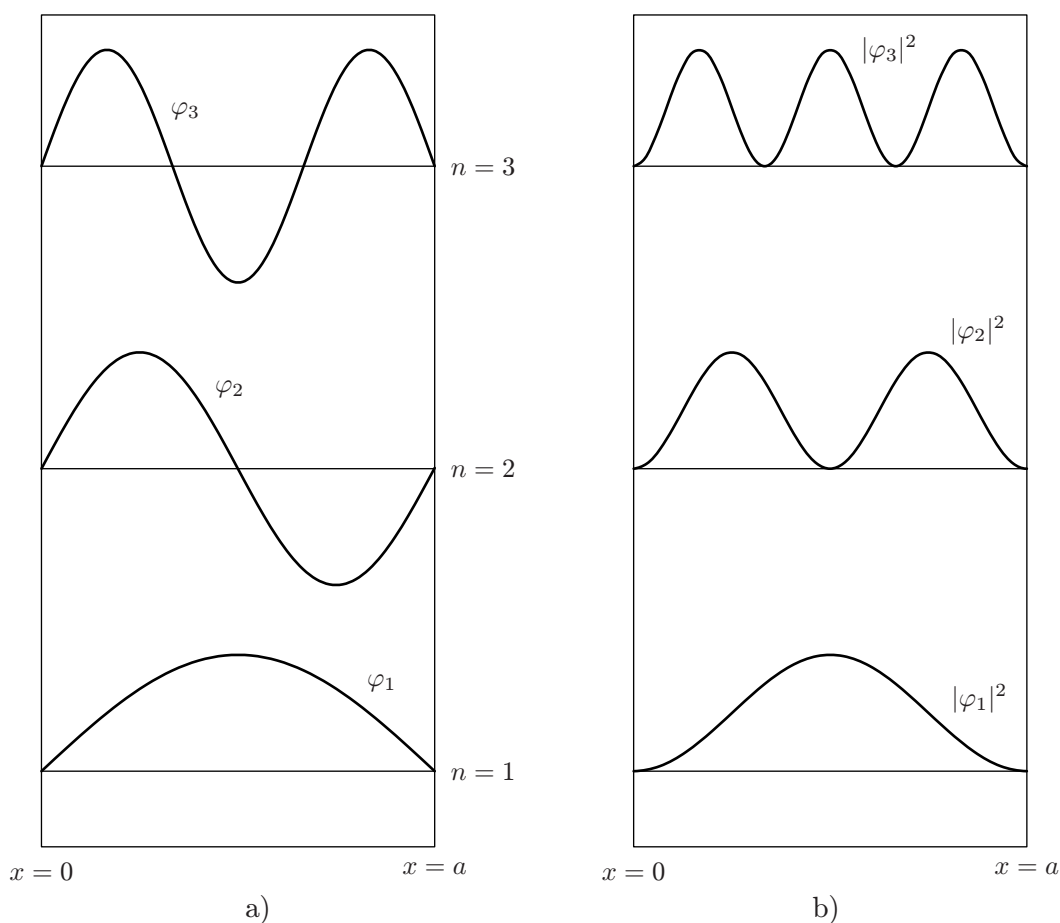
O platnosti tohoto tvrzení se přesvědčíme snadno²⁹⁾ spočteme-li integrál na levé straně (3.107). Ke stejnému závěru lze dospět ještě rychleji, všimneme-li si na obr. 3.8, jaká funkce může vzniknout například vynásobením φ_1 s φ_2 – od nuly do poloviny jámy bude mít znaménko kladné (násobíme kladné funkční hodnoty obou zmiňovaných funkcí), kdežto v druhé polovině jámy bude mít součin znaménko záporné. Vzhledem k tvaru křivek je jasné, že plochy (tj. hodnoty integrálů) pod křivkou této nové funkce budou pro obě poloviny jámy stejné, ale "opačného" znamení, tj. pro celou jámu nulové. Jak ukážeme v následující kapitole na straně 93, ortogonalita vlnových funkcí je obecnou vlastností řešení stacionární Schrödingerovy rovnice.

Pravoúhlá potenciálová jáma konečné hloubky

²⁷⁾ A už je tady zmiňovaný nový index - n .

²⁸⁾ A opět ty Dodatky nebo se pokusíte sami?

²⁹⁾ Dosadíme-li za funkce (3.106) a použijeme-li (několikrát!) metodu integrace per partes (případně se podíváme do Dodatků).



Obr. 3.8

- a) Vlnové funkce
 b) Odpovídající hustoty pravděpodobnosti výskytu částice v nekonečně hluboké pravoúhlé potenciálové jámě pro tři stacionární stavy s nejnižší energií

V závěru tohoto odstavce si všimneme částice v pravoúhlé potenciálové jámě, která má konečnou hloubku V_0 (obr. 3.9):

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{pro } -a/2 < x < a/2, \\ 0 & \text{pro } x < -a/2 \text{ a } x > a/2. \end{cases} \quad (3.108)$$

Matematické řešení tohoto problému není principiálně obtížné a ve srovnání s předcházejícími pravoúhlými potenciály nevyžaduje nové postupy, je však zdlouhavé. Proto je jen naznačíme s tím, že užijeme výsledků předchozích odstavců.

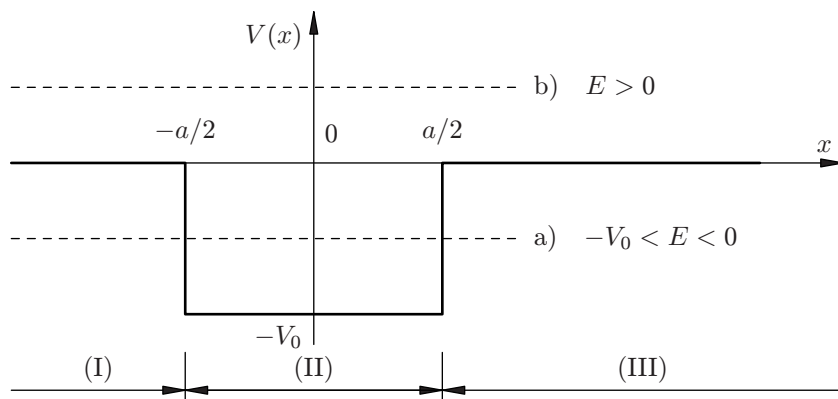
Musíme rozlišit opět dva případy, kdy $V_0 < E < 0$ (a) a $E > 0$ (b).

(a) $-V_0 < E < 0$ (vázané stavy)

Stacionární Schrödingerova rovnice (3.37) má tvar

$$\frac{d^2\varphi_{(I,III)}(x)}{dx^2} - \beta^2\varphi_{(I,III)}(x) = 0 \quad \text{pro } |x| > a/2, \quad (3.109)$$

$$\frac{d^2\varphi_{(II)}(x)}{dx^2} + K^2\varphi_{(II)}(x) = 0 \quad \text{pro } |x| < a/2, \quad (3.110)$$

Obr. 3.9 Pravoúhlá potenciálová jáma hloubky V_0 ($V_0 > 0$) a šířky a

kde

$$\beta = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} > 0, K = \sqrt{\frac{2m(V_0 + E)}{\hbar^2}} > 0. \quad (3.111)$$

Obecná řešení v jednotlivých oblastech jsou

$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} \quad \text{pro } x < -a/2, \quad (3.112)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{iKx} + De^{-iKx} \quad \text{pro } -a/2 < x < a/2, \quad (3.113)$$

$$\varphi_{(III)}(x) = Fe^{\beta x} + Ge^{-\beta x} \quad \text{pro } x > a/2, \quad (3.114)$$

Konstanty A, \dots, G určíme opět ze standardních podmínek (viz strana 19) kladených na vlnovou funkci:

- i) Aby řešení Schrödingerovy rovnice bylo fyzikálně přijatelné, musí být všude omezené, tedy i pro $x \rightarrow \pm\infty$. Poněvadž pro $x \rightarrow -\infty$ funkce $\exp(-\beta x)$ diverguje, musíme v řešení (3.112) pro oblast 1 položit $B = 0$ a podobně v řešení (3.114) v oblasti 3 musíme položit $F = 0$, poněvadž pro $x \rightarrow \infty$ diverguje funkce $\exp(\beta x)$. Zvažíme-li, že $B = F = 0$, je z tvaru řešení (3.112) až (3.114) vidět, že největší pravděpodobnost výskytu částice je v oblasti jámy, zatímco vně jámy (pro $x > |a/2|$) pravděpodobnost jejího výskytu exponenciálně klesá k nule tak, jak se od oblasti jámy vzdalujeme. V tomto smyslu zde tedy hovoříme o vázaném stavu.
- ii) Z požadavku spojitosti vlnové funkce a její derivace v bodech konečné nespojitosti potenciálu $x = -a/2$ a $x = a/2$ dostáváme čtyři podmínky:

$$\varphi_{(I)}\left(-\frac{a}{2}\right) = \varphi_{(II)}\left(-\frac{a}{2}\right); \quad \left.\frac{d\varphi_{(I)}(x)}{dx}\right|_{x=-a/2} = \left.\frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx}\right|_{x=-a/2}, \quad (3.115)$$

$$\varphi_{(II)}\left(\frac{a}{2}\right) = \varphi_{(III)}\left(\frac{a}{2}\right); \quad \left.\frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx}\right|_{x=a/2} = \left.\frac{d\varphi_{(III)}(x)}{dx}\right|_{x=a/2}. \quad (3.116)$$

Dosadíme-li sem obecná řešení (3.112), (3.113) a (3.114) a $B = F = 0$, dostaneme soustavu čtyř homogenních (algebraických) rovnic pro čtyři neznámé A, C, D, G . Tato soustava bude mít netriviální řešení (triviálním se rozumí $A = C = D = G = 0$, které nás z fyzikálních důvodů

nezajímá) pouze tehdy, bude-li determinant soustavy roven nule³⁰). Odtud dostáváme podmínku (odvoďte ji, prosím³¹)

$$\operatorname{tg} Ka = \frac{2\beta K}{K^2 - \beta^2}. \quad (3.117)$$

S užitím vztahu

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2 \operatorname{tg} \alpha}{1 - \operatorname{tg}^2 \alpha} \quad (3.118)$$

lze rovnici (3.117) upravit na tvar

$$\left(K \operatorname{tg} \frac{Ka}{2} - \beta \right) \left(K \operatorname{cotg} \frac{Ka}{2} + \beta \right) = 0, \quad (3.119)$$

odkud plyne, že buď

$$K \operatorname{tg} \frac{Ka}{2} = \beta, \quad (3.120)$$

nebo

$$K \operatorname{cotg} \frac{Ka}{2} = -\beta. \quad (3.121)$$

Tyto transcendentní³²) rovnice lze pak řešit snadněji než původní transcendentní rovnici (3.117).

Protože K i α jsou funkcemi E (viz definice (3.111)), rovnice (3.120), (3.121) představují rovnice pro energie E . Uvidíme, že řešení těchto rovnic dostaneme vždy pouze konečný počet diskrétních hodnot energie E .

Dříve, než přistoupíme k řešení rovnic (3.120), (3.121), se podíváme na celý problém ještě jednou, přičemž využijeme důsledků, které plynou ze symetrie potenciálu. Uvažovaná potenciálová jáma je symetrická vůči bodu $x = 0$, platí

$$V(-x) = V(x), \quad (3.122)$$

takže i pravděpodobnost výskytu částice pohybující se v tomto potenciálovém poli v bodě $-x$ musí být stejná jako v bodě x , tj. musí platit

$$|\varphi(-x)|^2 = |\varphi(x)|^2. \quad (3.123)$$

Odtud pro vlnovou funkci dostáváme

$$\varphi(-x) = \pm \varphi(x), \quad (3.124)$$

což znamená, že hledaná funkce $\varphi(x)$ musí být buď sudá (+), nebo lichá (-).

³⁰) Tady je možná vhodné trochu se zastavit. Je-li determinant soustavy homogenních rovnic (tedy s nulovou pravou stranou) roven nule, znamená to, že např. jeden řádek je lineárně závislý. To vede k situaci, kdy máme více neznámých nežli počet (nezávislých) rovnic. Pak jednu neznámou zvolím jako parametr, pomocí kterého mohu vyjádřit zbývající neznámé. Nejlépe si problém ozřejmíte výpočtem jednoduchého příkladu dvou homogenních, ale nejprve závislých rovnic pro dvě neznámé — např. $2x + 4y = 0$ a $4x + 8y = 0$ — determinant soustavy ($D = 2.8 - 4.4$) je roven nule a $y = 2x$. Kdyby determinant nebyl roven nule, tj. rovnice by byly nezávislé — např. $2x + 4y = 0$ a $2x + y = 0 \Rightarrow D = -7$, pak by se x i y muselo nutně rovnat té samé nule, má-li $2x + 4y = 2x + y = 0$. Tomuto řešení se říká triviální.

³¹) Samozřejmě, že jednodušší, ale asi i méně „výchovné“ řešení, je podívat se rovnou do Dodatků.

³²) Co to je - transcendentní? Filozoficky - přesahující hranice vědomí a poznání, v matematice - transcendentní rovnice je rovnice, ve které se neznámá vyskytuje např. pod odmocninou, v exponentu, nebo jako argument transcendentní funkce (tj. funkce goniometrické, hyperbolické, exponenciální a jejich funkce inverzní - viz např. [11] strana 330).

α) Všimněme si nejdříve **sudých řešení**. Z rovnic (3.112) až (3.114) v tomto případě plyne

$$\text{pro } x > a/2 : \quad \varphi_{(I)}(-x) = \varphi_{(III)}(x) \Rightarrow A = G (= A_+) , \quad (3.125)$$

$$\text{pro } |x| < a/2 : \quad \varphi_{(II)}(-x) = \varphi_{(II)}(x) \Rightarrow C = D (= \frac{C_+}{2}) . \quad (3.126)$$

Tedy sudé řešení je

$$\varphi_{(I)}^{(+)}(x) = A_+ e^{\beta x} \quad \text{pro } x < -a/2 , \quad (3.127)$$

$$\varphi_{(II)}^{(+)}(x) = C_+ \cos Kx \quad \text{pro } |x| < a/2 , \quad (3.128)$$

$$\varphi_{(III)}^{(+)}(x) = A_+ e^{-\beta x} \quad \text{pro } x > a/2 . \quad (3.129)$$

Z podmínek (3.115) (podmínky (3.116) by daly tytéž rovnice) pak dostáváme dvě rovnice pro dvě konstanty A_+, C_+ :

$$A_+ \exp\left(-\frac{\beta a}{2}\right) - C_+ \cos\left(\frac{Ka}{2}\right) = 0 , \quad (3.130)$$

$$\beta A_+ \exp\left(-\frac{\beta a}{2}\right) - K C_+ \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) = 0 . \quad (3.131)$$

Aby tato soustava homogenních rovnic měla netriviální řešení, musí být determinant soustavy roven nule³³⁾:

$$\begin{vmatrix} \exp\left(-\frac{\beta a}{2}\right) & -\cos\left(\frac{Ka}{2}\right) \\ \beta \exp\left(-\frac{\beta a}{2}\right) & -K \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.132)$$

Vypočteme-li tento determinant³⁴⁾, po úpravě dostáváme rovnici (podmínka pro existenci sudého řešení)

$$K = \text{tg} \frac{Ka}{2} = \beta , \quad (3.133)$$

což je právě rovnice (3.120) Řešením této rovnice získáme energii příslušející sudým řešením.

β) V případě **lichých řešení** budeme postupovat zcela analogicky. Z rovnic (3.112) až (3.114) nyní plyne:

$$\text{pro } x > a/2 : \quad \varphi_{(I)}(-x) = -\varphi_{(III)}(x) \Rightarrow A = -G (= A_-) , \quad (3.134)$$

$$\text{pro } |x| < a/2 : \quad \varphi_{(II)}(-x) = -\varphi_{(II)}(x) \Rightarrow C = -D (= \frac{C_-}{2i}) . \quad (3.135)$$

Tedy liché řešení je

$$\varphi_{(I)}^{(-)}(x) = A_- e^{\beta x} \quad \text{pro } x < -a/2 , \quad (3.136)$$

$$\varphi_{(II)}^{(-)}(x) = C_- \sin Kx \quad \text{pro } |x| < a/2 , \quad (3.137)$$

$$\varphi_{(III)}^{(-)}(x) = A_- e^{-\beta x} \quad \text{pro } x > a/2 . \quad (3.138)$$

³³⁾ Viz poznámka na straně 51

³⁴⁾ Je to ale opravdu snadné!

Zavedme bezrozměrné proměnné

$$\xi = \frac{Ka}{2} > 0, \quad \eta = \frac{\beta a}{2} > 0. \quad (3.142)$$

V tomto označení rovnice (3.120), respektive (3.121) vypadají následovně

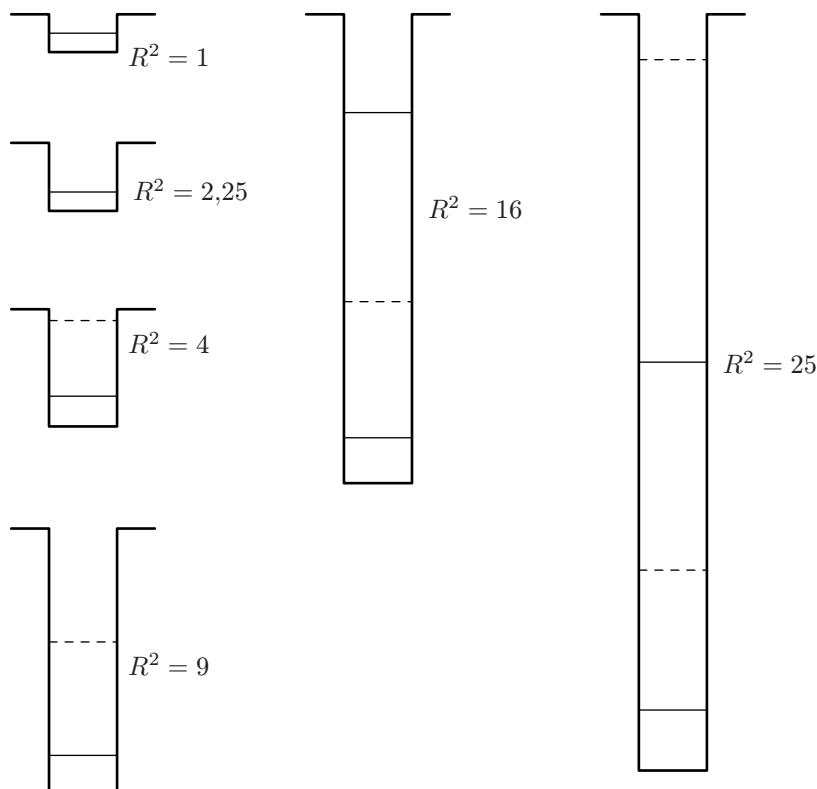
$$\xi \operatorname{tg} \xi = \eta, \quad (3.143)$$

$$\xi \operatorname{cotg} \xi = -\eta, \quad (3.144)$$

přičemž z definic parametrů K a β plyne, že

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{m}{2\hbar^2} V_0 a^2 \equiv R^2. \quad (3.145)$$

Odtud je vidět, že možné hodnoty ξ a η (a tedy i možné hodnoty energie) budou určeny průsečíky křivek $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ (sudá $\varphi^{(+)}(x)$) nebo křivek $\eta = -\xi \operatorname{cotg} \xi$ (lichá $\varphi^{(-)}(x)$) s částí kružnice o poloměru $R = (mV_0 a^2 / 2\hbar^2)^{-1/2}$, která leží v prvním kvadrantu (ξ a η jsou podle definice kladnými parametry). Všimněme si, že jáma je charakterizována parametrem R , který plně určuje počet řešení (energiových hladin) pro danou jámu. I když je R sebemenší, v případě symetrické potenciálové jámy vždy existuje alespoň jedno sudé řešení a pokaždé, když poloměr R projde násobkem $\pi/2$, objeví se jedno další řešení. Z obr. 3.10 také vyplývá, že počet průsečíků kružnice s daným poloměrem R s množinou křivek (3.143) a (3.144) je vždy konečný, a tudíž i počet energiových hladin v jámě je konečný. Energiové hladiny v jámách různých hloubek jsou znázorněny na obr. 3.11.



Obr. 3.11 Energiové hladiny v potenciálových jámách různých hloubek určených parametrem

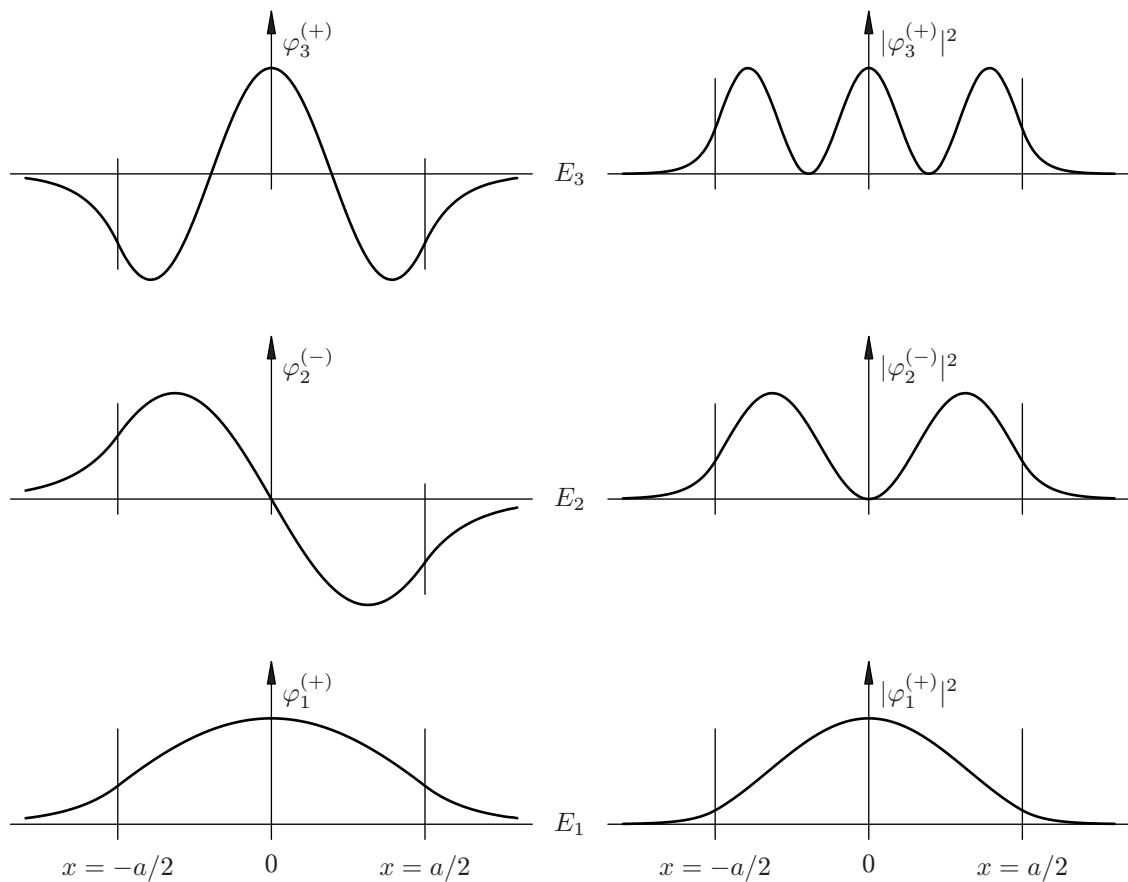
$$R = \sqrt{\frac{mV_0 a^2}{2\hbar}}$$

Plnou čarou jsou vyznačeny hladiny odpovídající sudým řešením, čárkovaně hladiny odpovídající lichým řešením

Typické tvary vlnových funkcí a odpovídající hustoty pravděpodobnosti výskytu částice v jámě jsou uvedeny v obr. 3.12. Pověšimněte si, že kvantová mechanika předpovídá nenulovou pravděpodobnost výskytu částice i v klasicky nedostupné oblasti, tj. pro $x \notin \langle -a/2, a/2 \rangle$. Nepřehlédněte, že pravděpodobnost nalezení částice v této oblasti exponenciálně ubývá se vzrůstající vzdáleností od hranice klasicky dostupné oblasti (v tom smyslu hovoříme o vázaném stavu). Přitom pokles je tím rychlejší, čím menší je rozdíl $V_0 - |E_n|$ ($n = 1, 2, \dots, n_{\max}$) a čím těžší je částice.

Došli jsme k závěru, že částice vázaná v oblasti potenciálové jámy (3.108) může být jen ve stacionárních stavech, jimž přísluší diskrétní hodnoty energie E_n , ($n = 1, 2, \dots, n_{\max}$); pro jiné hodnoty energie $E < 0$ nelze najít takové řešení stacionární Schrödingerovy rovnice, jež by v celém intervalu $x \in (-\infty, +\infty)$ splňovala podmínky kladené na vlnovou funkci.

Příklady, s nimiž se setkáme v následujících odstavcích, jsou sice složitější, avšak tuto vlastnost mají společnou s naší jámou. V právě diskutovaném případě pravoúhlé jednorozměrné potenciálové jámy existovaly dva „nebezpečné body“, a to $x \rightarrow -\infty$ a $x \rightarrow \infty$. Nebezpečné byly proto, že v jejich okolí existuje jedno „vyhovující“ řešení typu $\exp(-\beta|x|)$ a jedno „nevyhovující“ řešení typu $\exp(\beta|x|)$. Má-li mít výsledná vlnová funkce $\varphi(x)$ fyzikální smysl, potom koeficienty u „nevyhovujícího řešení“ v obou „nebezpečných bodech“ musí být nulové. Tyto podmínky jsou právě tím, co vybírá jen množinu stacionárních stavů, a tedy i tím, co „kvantuje“ energii.



Obr. 3.12 Vlnové funkce (a) a odpovídající hustoty pravděpodobnosti výskytu (b) částice v pravoúhlé potenciálové jámě konečné hloubky (viz obr. 3.9)

Nyní přejděme k druhé alternativě:

(b) Energie $E > 0$

Tuto úlohu již máme vyřešenu na straně 45 – (situace $E > V_0$). Stačí jen ve výrazu (3.85) pro q zaměnit V_0 za $-V_0$ a všechny výsledky tam zmiňované pak platí pro náš nynější případ. Pro úplnost si raději vlnové funkce uvedme:

$$\varphi_{(II)}(x) = Ce^{iqx} + De^{-iqx} \text{ pro } 0 < x < a, \quad (3.146)$$

kde

$$q = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} = i\alpha. \quad (3.147)$$

Funkce $\varphi_{(I)}(x)$ a $\varphi_{(III)}(x)$ dané vztahy (3.74, 3.76) zůstávají nezměněné:

$$\varphi_{(I)}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad x < 0, \quad (3.148)$$

$$\varphi_{(III)}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad x > 0, \quad (3.149)$$

kde opět

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0 \quad \text{a} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} > 0. \quad (3.150)$$

Máme-li již provedeno řešení rovnic (3.78), (3.79) pro $E < V_0$, je zbytečné je řešit znovu; využijeme-li relací (3.85) a porovnáme-li funkce (3.84) a (3.75), vidíme, že je postačující pouze ve všech výsledcích zaměnit α za $-iq$, tedy:

$$A + B = C + D, \quad (3.151)$$

$$ik(A - B) = iq(C - A), \quad (3.152)$$

$$Ce^{iqa} + De^{-iqa} = Fe^{ika}, \quad (3.153)$$

$$iq(Ce^{iqa} - De^{-iqa}) = ikFe^{ika}. \quad (3.154)$$

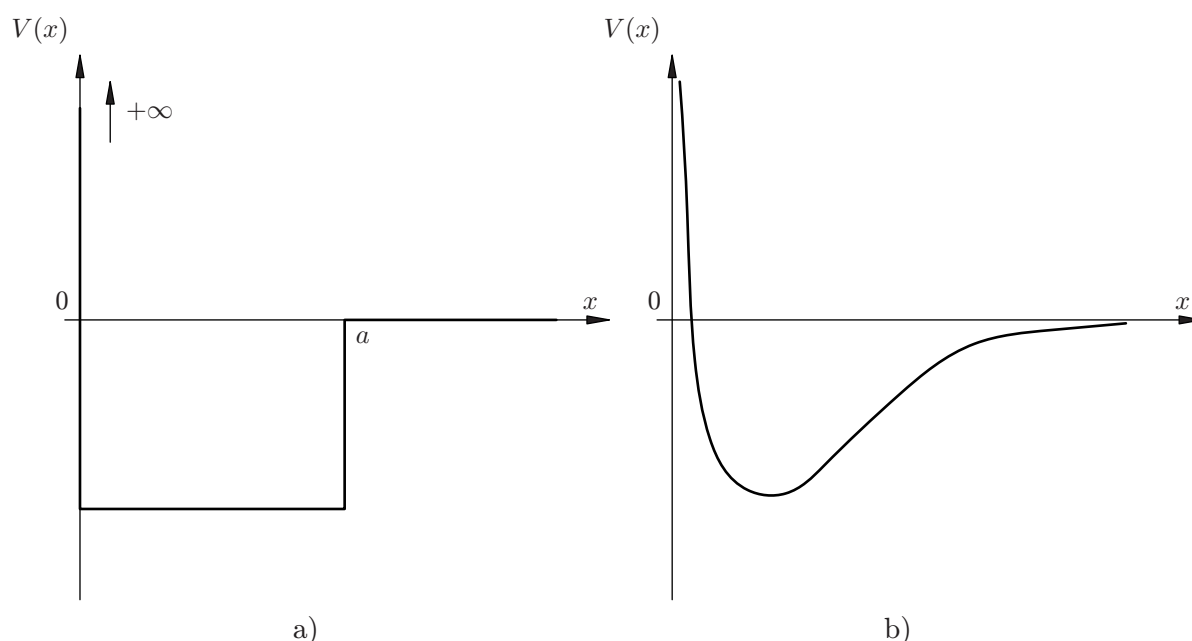
Tyto podmínky nevedou k žádnému omezení na možné hodnoty energie E částice. Tedy energiové spektrum částice pohybující se v potenciálovém poli (3.108) je v oblasti kladných hodnot ($E > 0$) spojitě. Při průchodu oblastí jámy se částice bude rozptylovat, ale nedojde k trvalé lokalizaci v oblasti jámy, tj. pro $E > 0$ neexistují vázané stavy.

Na závěr tohoto odstavce si uvedme ještě jednu úlohu:

Najděte energiové hladiny a vlnové funkce částice v potenciálovém poli znázorněném na obr. 3.13a. V bodě $x = 0$ jde potenciální energie do nekonečna, pro $0 < x < a$ má potenciální energie konstantní hodnotu $-V_0$ ($V_0 > 0$) a pro $x > a$ je nulová. Tento pravoúhlý potenciál aproximuje molekulární potenciál znázorněný na obr 24b. Všimněte si, že je-li $mV_0a^2/\hbar^2 < \pi^2/8$, neexistuje žádný vázaný stav³⁴).

3.4.3. Potenciálová jáma obecného tvaru

³⁴) Je to proto, že potenciální energie není symetrická vůči záměně $x \rightarrow -x$, tedy „první“, tj. „sudé řešení“ (odpovídající průsečíku křivky $\xi \operatorname{tg} \xi$ s čtvrtkružnicí $\xi^2 + \eta^2$) neexistuje.



Obr. 3.13 Pravoúhlý potenciál (a) aproximující molekulární potenciál (b)

Na příkladu pravoúhlé potenciálové jámy jsme si ukázali, že ze Schrödingerovy rovnice plyne existence diskrétních hodnot energie v případě vázaných stavů. Po matematické stránce je pravoúhlá potenciálová jáma opravdu snadný problém, ale přesto by se mohlo stát, že matematický formalismus zatěmňuje při počítání základní mechanismus, jímž se dostáváme k diskrétním stacionárním stavům, a tedy i ke kvantování energie. Podíváme se proto na problém potenciálové jámy ještě jednou a nyní jej bude řešit „bez počítání“, pouze kvalitativně. Jediné, co budeme potřebovat znát z matematiky, je geometrický význam derivace (první, případně druhé). Při kvalitativním řešení Schrödingerovy rovnice se již nemusíme omezovat na pravoúhlý potenciál, zvolený pro jednoduchost matematického (kvantitativního) řešení, ale můžeme uvažovat potenciálovou jámu obecného tvaru podle obr. 3.14, jenž vystihuje reálnou fyzikální situaci.

Stacionární Schrödingerovu rovnici (3.13)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (3.155)$$

můžeme pro jednorozměrný případ vyjádřit ve tvaru:

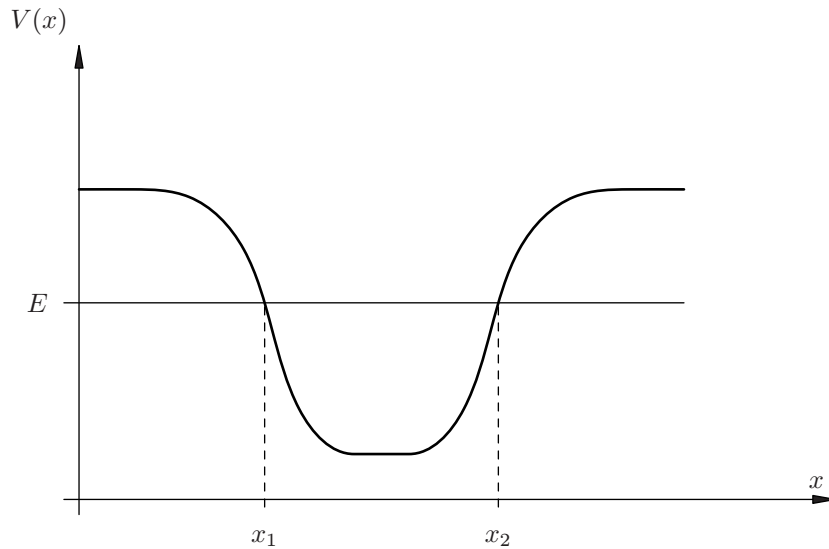
$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m}[V(x) - E]\varphi(x). \quad (3.156)$$

Tato rovnice říká, že pro libovolné x je druhá derivace funkce $\varphi(x)$ podle x (tedy $\varphi''(x)$) přímo úměrná funkční hodnotě $\varphi(x)$ s koeficientem úměrnosti rovným rozdílu potenciálu $V(x)$ a energie částice E . Přitom druhá derivace funkce má názorný geometrický význam: určuje, jak rychle se mění sklon funkce (viz obr. 3.15), a tedy i její křivost³⁵).

Z obr. 3.15 je vidět: je-li v nějakém bodě x_A

$$\text{i) } \left. \frac{d^2f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_A} > 0, \quad (3.157)$$

³⁵) V extrémech, kde $df(x)/dx = 0$, je křivost funkce přímo rovna hodnotě její druhé derivace. V obecných bodech je vztah pro křivost složitější. Uvědomíme-li si ale, že první derivace funkce v nějakém bodě udává hodnotu směrnice tečny v tomto bodě, pak hodnota druhé derivace udává opět hodnotu směrnice tečny ke křivce odpovídající závislosti $\varphi'(x)$ na x .



Obr. 3.14 Potenciálová jáma obecného tvaru

leží v něm graf funkce $f(x)$ nad tečnou (bod A v obr. 3.15)

$$\text{ii) } \left. \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_B} < 0, \quad (3.158)$$

leží v něm graf funkce $f(x)$ pod tečnou (bod B v obr. 3.15)

$$\text{iii) } \left. \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_C} = 0, \quad (3.159)$$

přechází v něm funkce ležící nad tečnou ve funkci ležící pod tečnou (bod C v obr. 3.15)

Z rovnice (3.156) vidíme, že v bodech, kde $V(x) > E$ (interval nalevo od x_1 a napravo od x_2 v obr. 3.14) má druhá derivace $\varphi''(x)$ stejné znaménko jako funkce $\varphi(x)$; tedy tam, kde

$$\varphi(x) > 0, \text{ je } \frac{d^2 f(x)}{dx^2} > 0 \quad (3.160)$$

a funkce $\varphi(x)$ leží nad tečnou, a tam, kde

$$\varphi(x) < 0, \text{ je } \frac{d^2 f(x)}{dx^2} < 0 \quad (3.161)$$

a funkce $\varphi(x)$ leží pod tečnou.

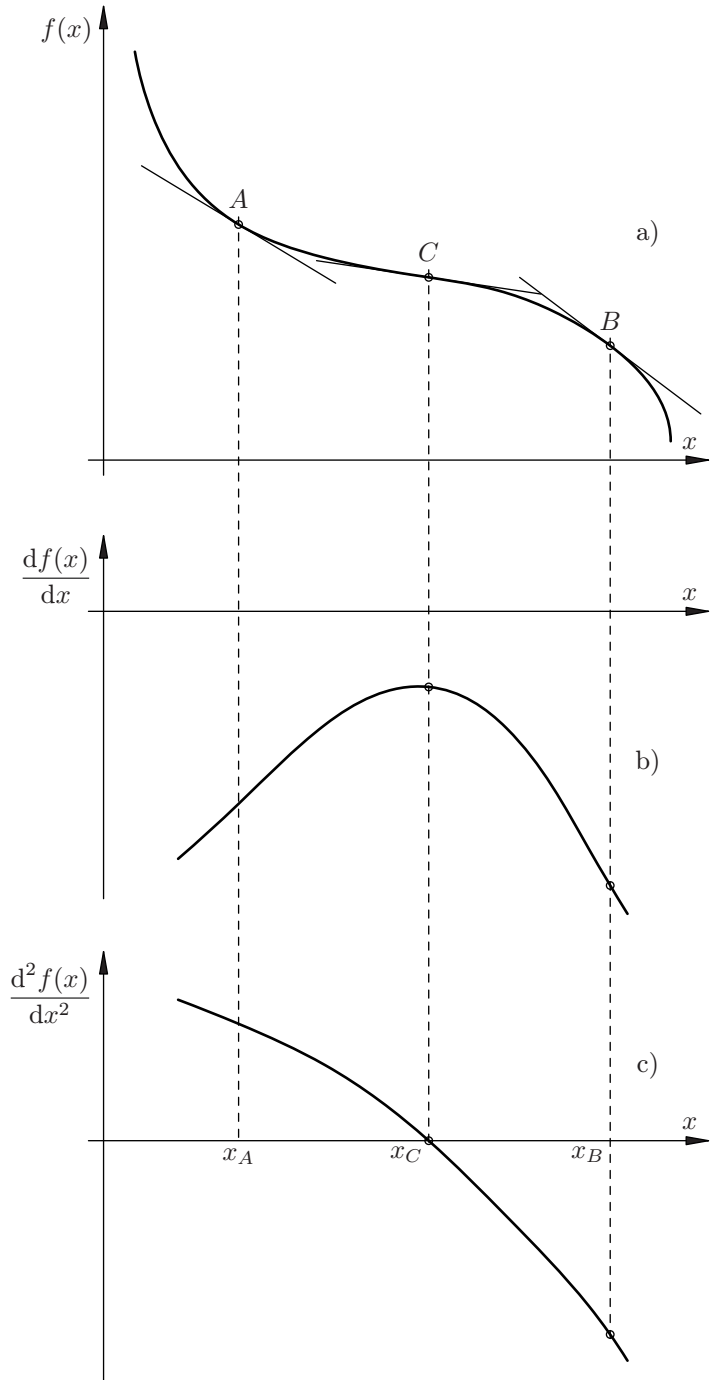
Tudíž v intervalech $(-\infty, x_1)$ a (x_2, ∞) bude mít vlnová funkce $\varphi(x)$ průběh podobný některé z křivek na obr. 3.16a.

V bodech, kde $V(x) < E$ (interval mezi body x_1 a x_2 v obr. 3.14), mají funkce $\varphi(x)$ a její druhá derivace $\varphi''(x)$ opačná znaménka; tedy tam, kde

$$\varphi(x) < 0, \text{ je } \frac{d^2 f(x)}{dx^2} > 0 \quad (3.162)$$

a funkce $\varphi(x)$ leží nad tečnou, a tam, kde

$$\varphi(x) > 0, \text{ je } \frac{d^2 f(x)}{dx^2} < 0 \quad (3.163)$$



Obr. 3.15

Průběh funkce $f(x)$ (a), její první (b) a druhé derivace (c).

První derivace funkce určuje směrnici tečny ke grafu funkce (tj. sklon funkce).

Druhá derivace funkce určuje směrnici tečny ke grafu první derivace (tj. sklon první derivace).

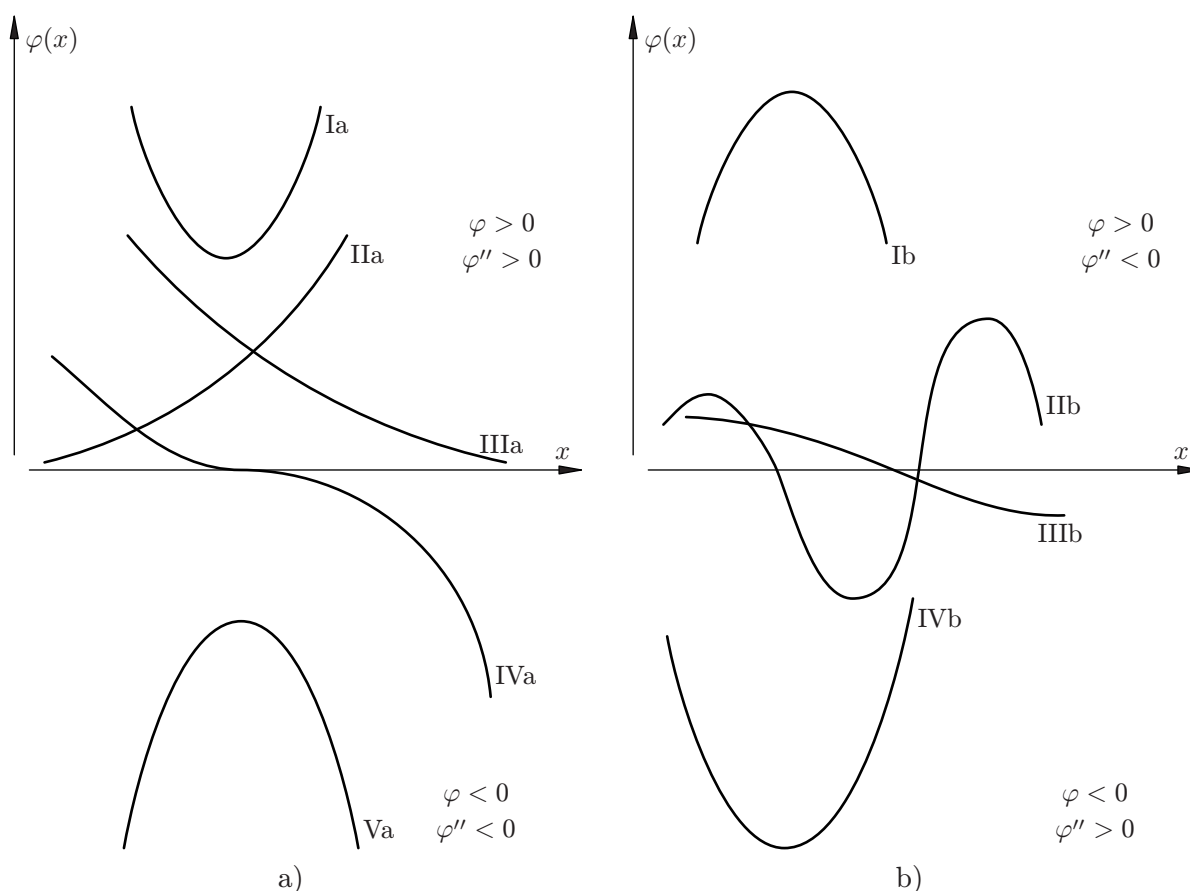
V bodě A , kde $d^2f/dx^2 > 0$, graf funkce leží nad tečnou.

V bodě B , kde $d^2f/dx^2 < 0$, graf funkce leží pod tečnou.

V inflexním bodě C , kde $d^2f/dx^2 = 0$, přechází funkce nad tečnou (nalevo od C) ve funkci pod tečnou (napravo od C).

a funkce $\varphi(x)$ leží pod tečnou. Tudiž v intervalech (x_1, x_2) bude mít vlnová funkce $\varphi(x)$ průběh podobný některé z křivek na obr. 3.16b. Vlnová funkce má v tomto případě oscilující charakter, podobně jako části sinusovky.

Zvolme energii částice rovnou nějaké hodnotě E_a podle obr. 3.17a a pokusme se graficky znázornit odpovídající vlnovou funkci $\varphi(x)$ v závislosti na x , která je řešením Schrödingerovy rovnice (3.156) s potenciálem $V(x)$ zobrazeným na obr. 3.17a. Zajímá nás vázaný stav, kdy je částice uvězněna uvnitř potenciálové jámy, tudiž hledáme řešení, které pro x mimo oblast jámy nabývá velmi malých hodnot. Proto pro $x \in (-\infty, x_1^a)$, kde $V(x) > E_a$, vyhovuje z křivek,

Obr. 3.16 Možný průběh vlnové funkce $\varphi(x)$ při $V > E$ (a) a $V < E$ (b)

kteří podle obr. 3.16a přicházejí v úvahu, pouze křivka typu IIa, která pro $x \rightarrow -\infty$ jde k nule a plavně roste, přibližujeme-li se zleva k bodu x_1^a . V bodě x_1^a je $V(x_1^a) = E_a$, a tedy

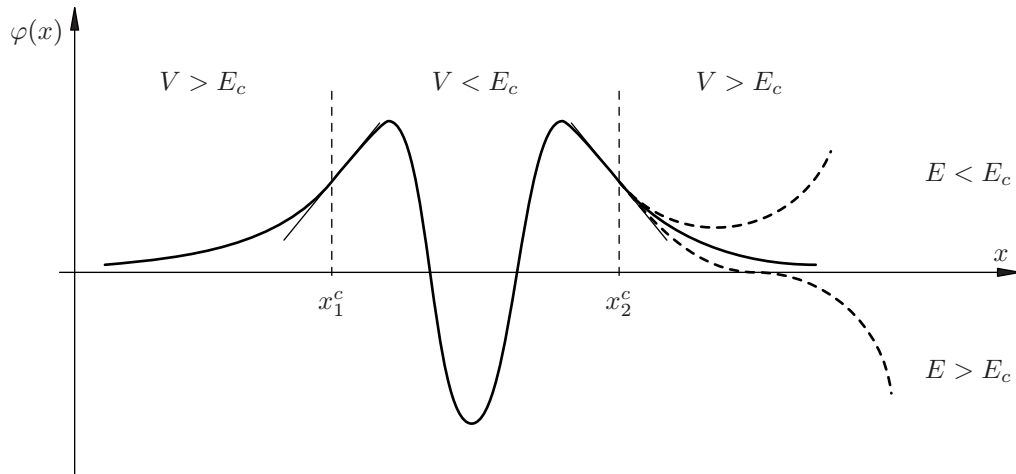
$$\left. \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} \right|_{x=x_1^a} = 0. \quad (3.164)$$

Pro $x \in (x_1^a, x_2^a)$ je $V(x) < E_a$, takže hledanou funkci zde vybereme z křivek na obr. 27b. Řešení pro $x \in (x_1^a, x_2^a)$ musí v bodě x_1^a navazovat na řešení v intervalu $x \in (-\infty, x_1^a)$ tak, aby v bodě x_1^a byla spojitá jak funkce $\varphi(x)$, tak její první derivace ($\varphi'(x)$). Možný průběh vlnové funkce pro $x \in (-\infty, x_1^a)$ je pak ukázán na obr. 3.17b. Nyní prodloužíme křivku napravo od x_2^a . Protože pro $x \in (x_2^a, \infty)$ je opět $V(x) > E_a$, musíme možná řešení hledat mezi křivkami na obr. 3.16a. Z požadavku spojitosti vlnové funkce a její první derivace (která určuje sklon tečny ke křivce) plyne, že na naše řešení v intervalu (x_1^a, x_2^a) může v bodě x_2^a navázat pouze křivka typu IIa z obr. 3.16a. Hledaná řešení Schrödingerovy rovnice napravo od bodu x_2^a tedy s rostoucím x rostou rychleji a rychleji, takže pro $x \rightarrow \infty$ jde k nekonečnu, jak je to patrné z obr. 3.17c. Řešení z obr. 3.17c příslušející energii E_a není fyzikálně přijatelné, poněvadž nesplňuje jednu ze standardních podmínek, totiž není omezené. Tedy částice nemůže mít energii E_a .

Zkusme zvolit jinou hodnotu energie, např. E_b , o něco vyšší než E_a , $E_b > E_a$ (obr. 3.18a). Jestliže budeme opět požadovat, aby se řešení $\varphi(x)$ pro $x \rightarrow -\infty$ blížilo k nule, dojdeme na základě týchž úvah jako v případě energie E_a k vlnové funkci, jejíž průběh v intervalu $(-\infty, x_1^b)$ je vidět na obr. 3.18b. Křivka z obr. 3.18b příslušející energii E_b , která je jen o málo vyšší než

E_a , se liší jen málo od křivky z obr. 3.17b příslušející energii E_a . Pouze uvnitř jámy (tj. mezi body x_1^b a x_2^b řešení pro E_b osciluje rychleji než řešení pro E_a . To proto, že pro větší hodnotu rozdílu $E - V(x)$ je podle Schrödingerovy rovnice (3.156) větší i hodnota druhé derivace vlnové funkce, a tedy v extrémech musí mít větší křivost. Prodloužíme-li řešení E_b do oblasti napravo od bodu x_2^b (opět samozřejmě tak, aby funkce $\varphi(x)$ byly i se svojí první derivací v bodě x_2^b spojitě) podle křivky IVa z obr. 3.16a, zprvu se zdá být situace v tomto případě lepší než v případě energie E_a , protože se nyní funkce $\varphi(x)$ blíží k nule. Křivka $\varphi(x)$ však nakonec osu x protne a přejde do záporných hodnot. Poněvadž pro $x \in (x_2^b, \infty)$, kde $E < V(x)$, se řešení Schrödingerovy rovnice musí podle obr. 3.16 ohýbat od osy x tak, jako křivka IVa na obr. 3.16a, bude hledané prodloužení nakonec opět pro $x \rightarrow \infty$ divergovat, tentokrát se bude se vzrůstajícím x blížit k $-\infty$ (obr. 3.18c). Tedy ani v tomto případě jsme nezískali fyzikálně přijatelné řešení, a proto částice nemůže mít energii E_b .

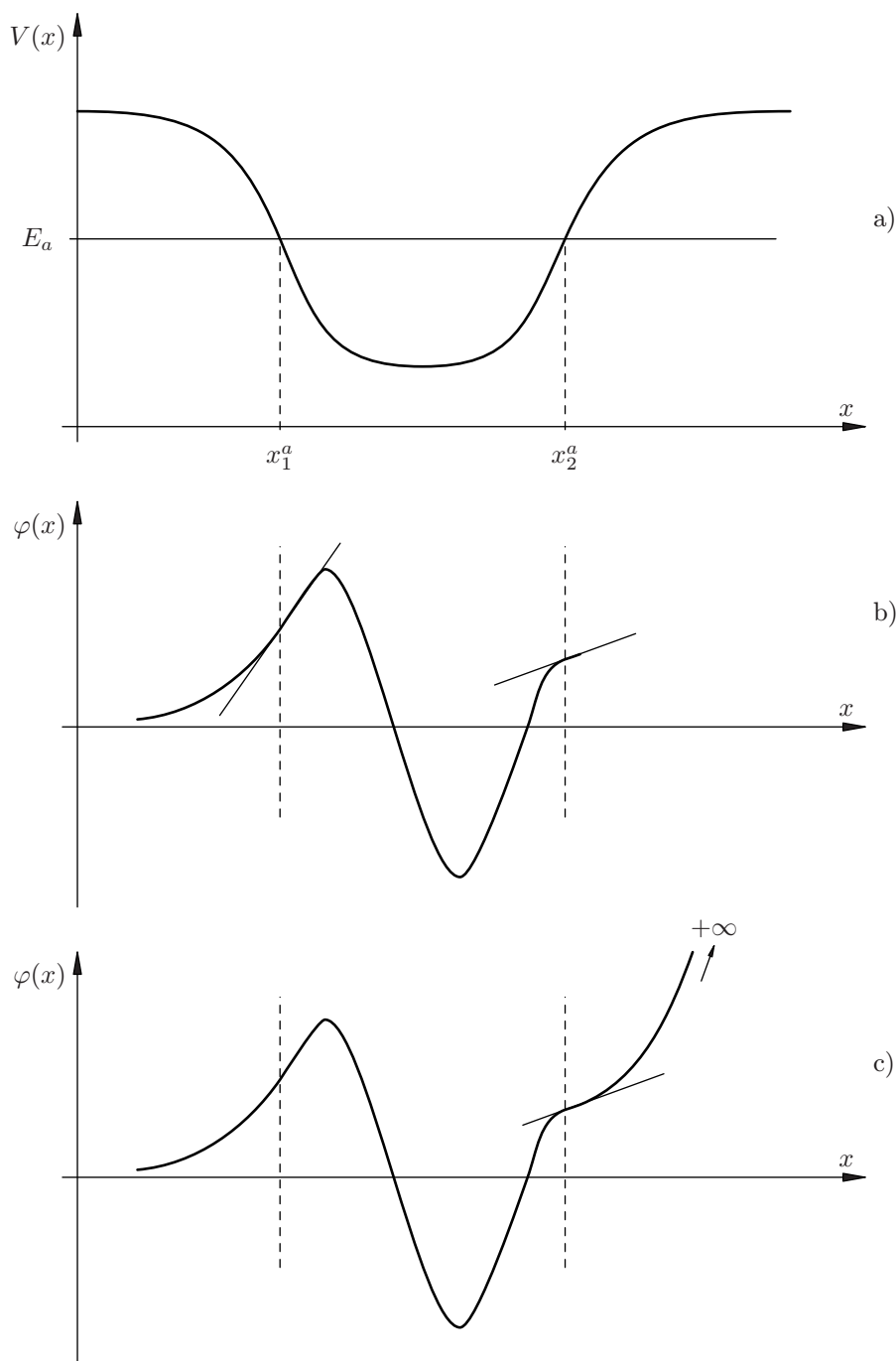
Zjistili jsme, že malá změna energie z hodnoty E_a na hodnotu E_b způsobila, že řešení napravo od oblasti jámy přešlo z jedné strany osy x na druhou (srov. obr. 3.17c a 3.18c). Můžeme tedy očekávat, že existuje taková hodnota energie E_c ležící mezi E_a a E_b ($E_a < E_c < E_b$), pro niž odpovídající řešení $\varphi(x)$ půjde s rostoucím x asymptoticky k nule jako křivka IIIa z obr. 3.16a. Průběh fyzikálně přijatelného řešení, které je všude omezené, je na obr. 3.19.



Obr. 3.19 Vlnová funkce stacionárního stavu s energií E_c ($E_a < E_c < E_b$)

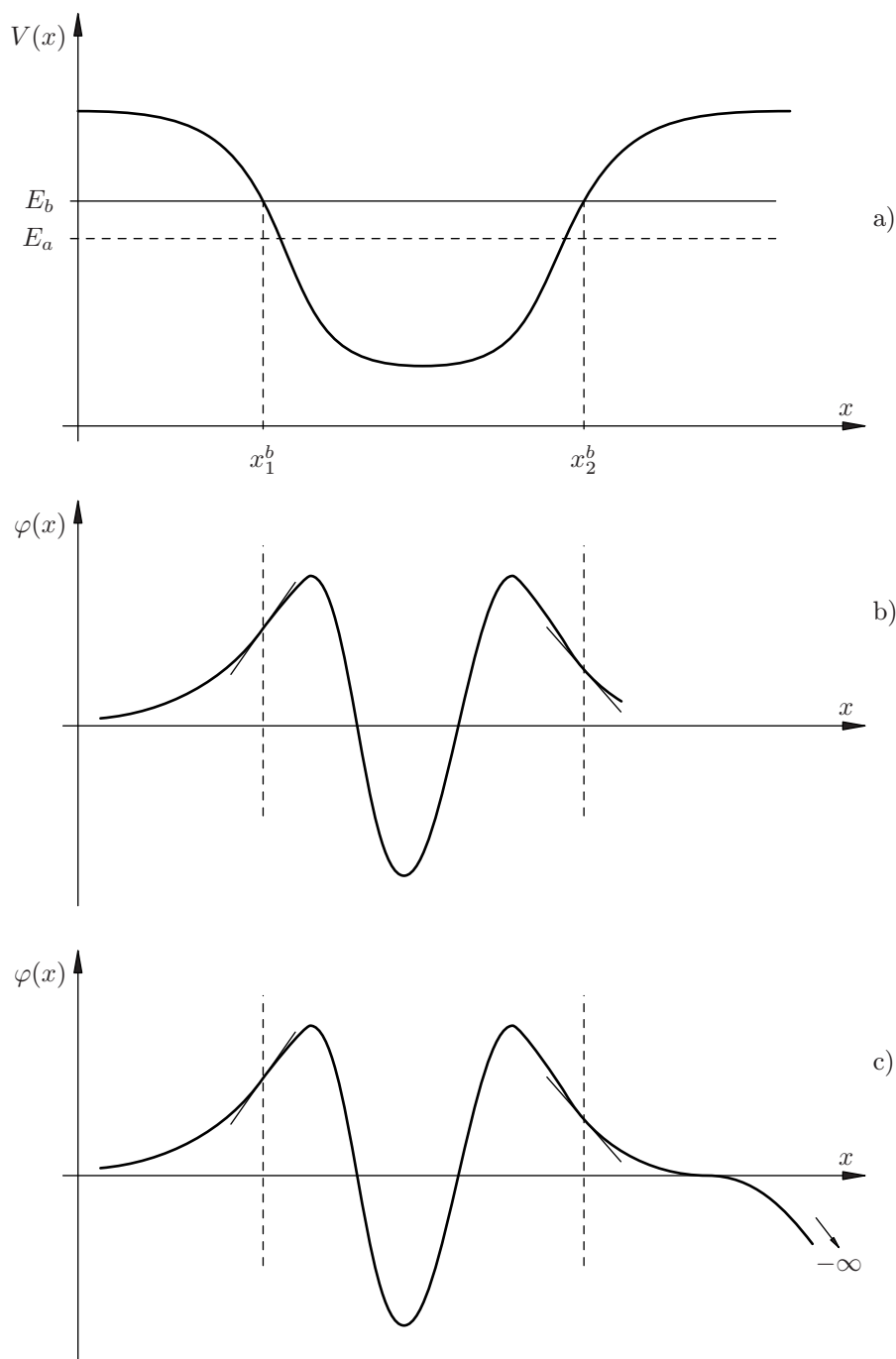
Je nutné si uvědomit, že řešení na obr. 3.19 je výjimečné. Jestliže bychom jenom o málo zvětšili nebo naopak zmenšili energii tohoto stavu, potom by se průběh vlnové funkce napravo (nebo nalevo) od oblasti jámy drasticky změnil tak, jak je čárkovaně naznačeno na obr. 3.19, a nedostali bychom fyzikálně přijatelné řešení. Došli jsme tedy k závěru, že energie částice v potenciálové jámě ve vázaném stavu může mít jen jistou přesně určenou hodnotu.

Takových hodnot energie, pro něž řešení Schrödingerovy rovnice (3.156) splňuje všechny standardní podmínky, a je tudíž fyzikálně přijatelné, existuje obecně více. Tyto možné energie vázaných stavů nemohou však ležet blízko sebe. Jaké jsou vlnové funkce příslušející těmto energiím? Všimněme si nejprve vlnové funkce na obr. 3.19 vázaného stavu s energií E_c . Tato vlnová funkce prochází v intervalu (x_1^c, x_2^c) dvakrát osou x . Víme, že pro menší hodnotu rozdílu $E - V(x)$ je křivost funkce v extrémech menší, a tedy funkce odpovídající možné energii E menší než E_c bude v oblasti jámy pomaleji oscilovat než vlnová funkce na obr. 3.19 příslušející možné energii E_c , a může tedy procházet osou x pouze jednou, nebo při nejnižší energii E_0 ani jednou. Podobně jestliže zvolíme možnou energii větší než E_c , potom dostaneme řešení v oblasti jámy



Obr. 3.17 Vlnová funkce příslušející energii E_a částice v potenciálovém poli (a) se pro $x \rightarrow -\infty$ blíží k nule (b), ale její prodloužení napravo od oblasti jámy jde pro $x \rightarrow +\infty$ k $+\infty$ (c)

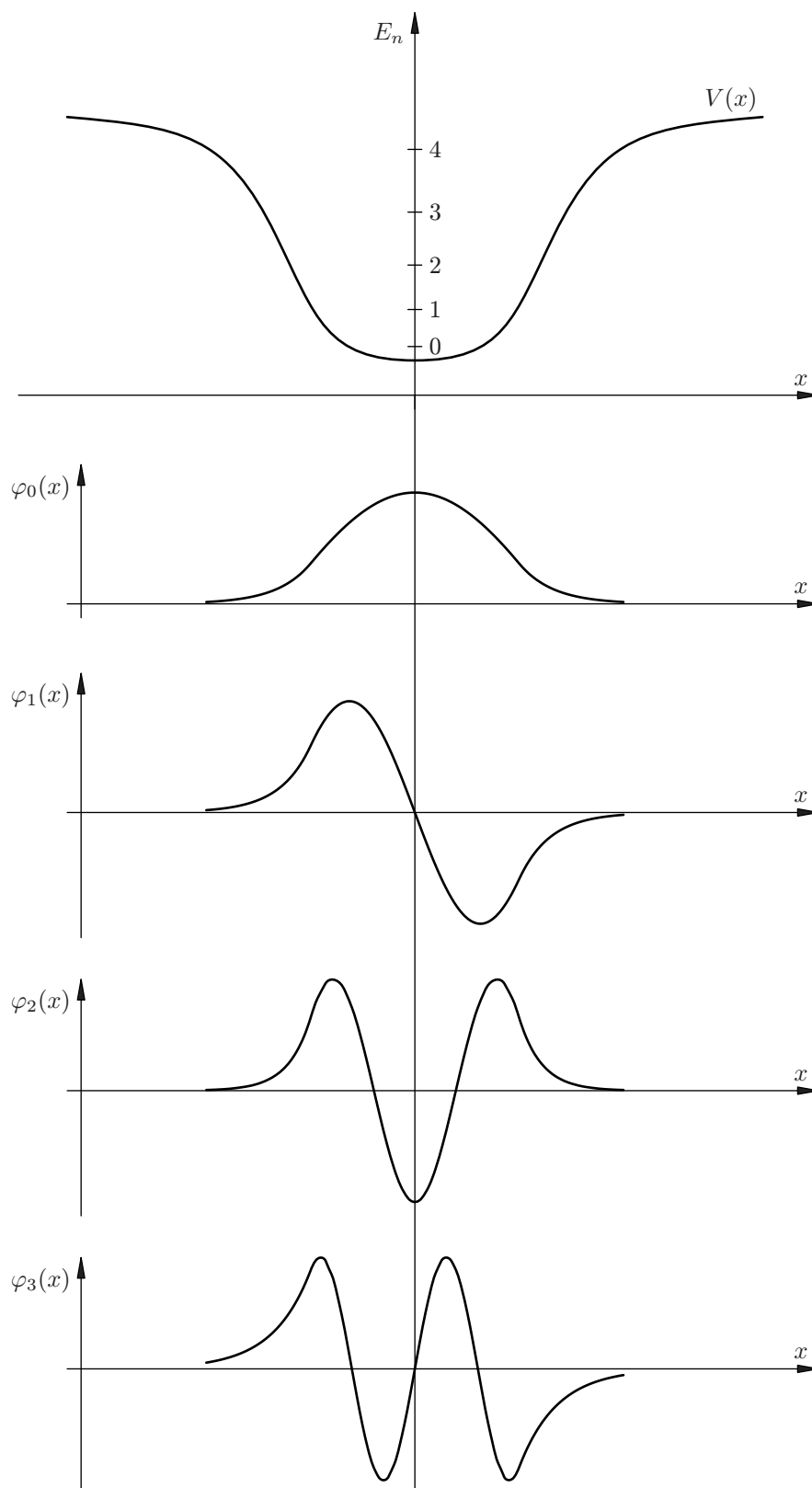
rychleji oscilující, které osu x protne třikrát, čtyřikrát, atd. Řešení, které by odpovídalo energii menší nebo větší než E_c a procházelo by osou x rovněž dvakrát, vně jámy nutně diverguje, a proto je fyzikálně nepřijatelné. Fyzikálně přijatelná řešení Schrödingerovy rovnice (3.156) s potenciálem z obr. 3.14 odpovídající několika nejnižším možným hodnotám energie jsou uvedeny na obr. 3.20. Stav s nejnižší energií (tzv. základní stav) obvykle označujeme indexem 0, stav s následující možnou energií indexem 1 atd. Takto zvolený index pak označuje počet nulových bodů vlnové funkce, tj. kolikrát vlnová funkce $\varphi(x)$ protne osu x .



Obr. 3.18 Vlnová funkce příslušející energii $E_b > E_a$ částice v potenciálovém poli (a) se pro $x \rightarrow -\infty$ blíží k nule (b), ale její prodloužení napravo od oblasti jámy jde pro $x \rightarrow +\infty$ k $-\infty$ (c)

Počet vázaných stavů, a tedy i počet možných energií, je dán hloubkou potenciálové jámy; v hlubší jámě existuje více vázaných stavů.

Zjistili jsme tedy, že energie částice ve vázaném stavu může vždy nabývat jen určitých hodnot, které tvoří diskrétní spektrum. Chápeme nyní, že důsledkem diferenciální rovnice — stacionární Schrödingerovy rovnice (3.156) — ve které vystupují pouze spojité funkce spojitých proměnných, může být pozoruhodný fakt kvantování energie.

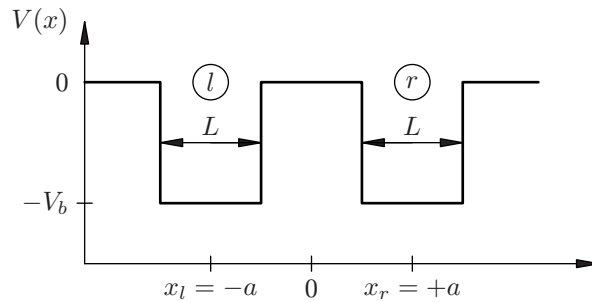


Obr. 3.20 Vlnová funkce čtyř stacionárních stavů s nejnižšími energiemi

Závěrem si ještě povšimněme případu, kdy energie částice E je vyšší než absolutní maximum V_{\max} potenciálu $V(x)$, tj. pro všechna x platí $E > V(x)$. Odpovídající řešení Schrödingerovy rovnice (3.156) má pak na celé ose x oscilující charakter jako křivka IIb na obr. 3.16b a nepopisuje vázaný stav. Toto řešení odpovídá rozptylu částice na potenciálové jámě a v této souvislosti hovoříme o rozptylovém stavu. Získané řešení popisující rozptylový stav je všude omezené, ale nelze jej normovat k jedné (srovnejme s de Broglieho rovinnou vlnou (rovnice 2.1)). Tedy pro libovolnou hodnotu energie $E > V_{\max}$ dostaneme fyzikálně přijatelné řešení. To znamená, že energové spektrum rozptylových stavů není diskrétní, nýbrž spojitě.

3.4.4. Dvojitá potenciálová jáma - část I

Tento odstavec je určen pro pokročilejší studenty – předpokladem jeho radostného studia je seznámení s formalismem kvantové mechaniky a tzv. Diracovou symbolikou³⁶).



Obr. 3.21 Dvě vlnové funkce

Pokusme se nalézt stacionární stavy kvantově-mechanické částice v symetrické dvojitě pravoúhlé potenciálové jámě, známe-li stacionární stavy této částice v jedné (izolované) jámě (viz odstavec 3.4.2).

Hamiltonián částice lze vyjádřit³⁷):

$$\hat{H}_{DW} = \hat{T} + \hat{V}_l(x) + \hat{V}_r(x) \quad (3.165)$$

kde

$$V_i(x) \equiv V_b(x - x_i) = \begin{cases} 0 & \text{pro } |x - x_i| > L/2, \\ V_b & \text{pro } |x - x_i| < L/2, i = l, r. \end{cases} \quad (3.166)$$

Známe-li řešení rovnice

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_b(x - x_i) \right] \varphi_\nu(x - x_i) = E_\nu \varphi_\nu(x - x_i), \quad (3.167)$$

můžeme řešení rovnice

$$\hat{H}_{DW} \psi(x) = \mathcal{E} \psi(x) \quad (3.168)$$

³⁶) Není třeba ale propadat panice – jestliže jste při svém studiu dospěli až sem, je velmi pravděpodobné, že zvládnete s pochopením projít i následující odstavec. Pokud by se přeci jen vyskytly nějaké obtíže, podívejte se do Dodatku na stranu 153, kde je Diracova symbolika velmi stručně popsána a na stranu 96, na které se nachází jeden z postulátů kvantové mechaniky. Rovněž stojí za povšimnutí rovnice 4.85, která je obdobou rovnice 3.167.

³⁷) DW - Double Well, l - left (levá), r - right (pravá).

vyjádřit pomocí vlnových funkcí $\varphi_\nu(x - x_l), \varphi_\nu(x - x_r)$:

$$\psi(x) = \sum_\nu a_\nu \varphi_\nu(x - x_l) + b_\nu \varphi_\nu(x - x_r) , \quad (3.169)$$

kde ν probíhá diskrétní i spojitou část spektra. Zajímají nás nejnižší energetické stavy, tj. základní stavy. Odpovídající vlnovou funkci vytvoříme pouze z vlnových funkcí $\varphi_0(x - x_l), \varphi_0(x - x_r)$ základních stavů v levé a pravé izolované jámě:

$$\psi(x) = \alpha \varphi_0(x - x_l) + \beta \varphi_0(x - x_r) . \quad (3.170)$$

V tzv. Diracově symbolice³⁸⁾ vypadá zápis této rovnice takto:

$$|\psi\rangle = \alpha |\varphi_l\rangle + \beta |\varphi_r\rangle . \quad (3.171)$$

kde $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \varphi_0(x - x_i) = \langle x|\varphi_i\rangle$. Dosaďme rovnici 3.171 do rovnice 3.167:

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_l + \hat{V}_r \right] (\alpha |\varphi_l\rangle + \beta |\varphi_r\rangle) = \mathcal{E} (\alpha |\varphi_l\rangle + \beta |\varphi_r\rangle) \quad (3.172)$$

$$\alpha \left[\hat{T} + \hat{V}_l \right] |\varphi_l\rangle + \alpha \hat{V}_r |\varphi_l\rangle + \beta \left[\hat{T} + \hat{V}_r \right] |\varphi_r\rangle + \beta \hat{V}_l |\varphi_r\rangle = \quad (3.173)$$

$$\alpha E_0 |\varphi_l\rangle + \alpha \hat{V}_r |\varphi_l\rangle + \beta E_0 |\varphi_r\rangle + \beta \hat{V}_l |\varphi_r\rangle = \alpha \mathcal{E} |\varphi_l\rangle + \beta \mathcal{E} |\varphi_r\rangle \quad (3.174)$$

Rovnici 3.172 vynásobíme postupně bra-vektory $\langle \varphi_l|$ a $\langle \varphi_r|$. Po úpravě dostaneme

$$\begin{vmatrix} E_0 + s - \mathcal{E} & (E_0 - \mathcal{E})r + t \\ (E_0 - \mathcal{E})r + t & E_0 + s - \mathcal{E} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha \\ \beta \end{vmatrix} = 0 , \quad (3.175)$$

kde

$$\langle \varphi_l|\varphi_l\rangle = \langle \varphi_r|\varphi_r\rangle = 1, \quad (3.176)$$

$$r = \langle \varphi_l|\varphi_r\rangle = \langle \varphi_r|\varphi_l\rangle \quad \text{je překryvový integrál,} \quad (3.177)$$

$$s = \langle \varphi_l|\hat{V}_r|\varphi_l\rangle = \langle \varphi_r|\hat{V}_l|\varphi_r\rangle , \quad (3.178)$$

$$s = \langle \varphi_l|\hat{V}_r|\varphi_l\rangle = \langle \varphi_r|\hat{V}_l|\varphi_r\rangle , \quad (3.179)$$

Podmínka řešitelnosti³⁹⁾ systému rovnic 3.175 dává

$$\mathcal{E}^\pm = E_0 \pm \frac{t}{1 \pm r} + \frac{s}{1 \pm r} \begin{cases} + & \text{odpovídá } \alpha_+ = \beta_+ , \\ - & \text{odpovídá } \alpha_- = -\beta_- \end{cases} \quad (3.180)$$

Energii \mathcal{E}^+ (tedy pro $\alpha_+ = \beta_+$) odpovídá sudá vlnová funkce $\psi^+(x) = \psi^+(-x)$, a proto \mathcal{E}^+ popisuje energii základního stavu⁴⁰⁾. V další diskusi zanedbáme hodnotu překryvového integrálu⁴¹⁾, tj. položíme $r = 0$. Dokažte⁴²⁾ jako cvičení, že $s < 0$ a $t < 0$.

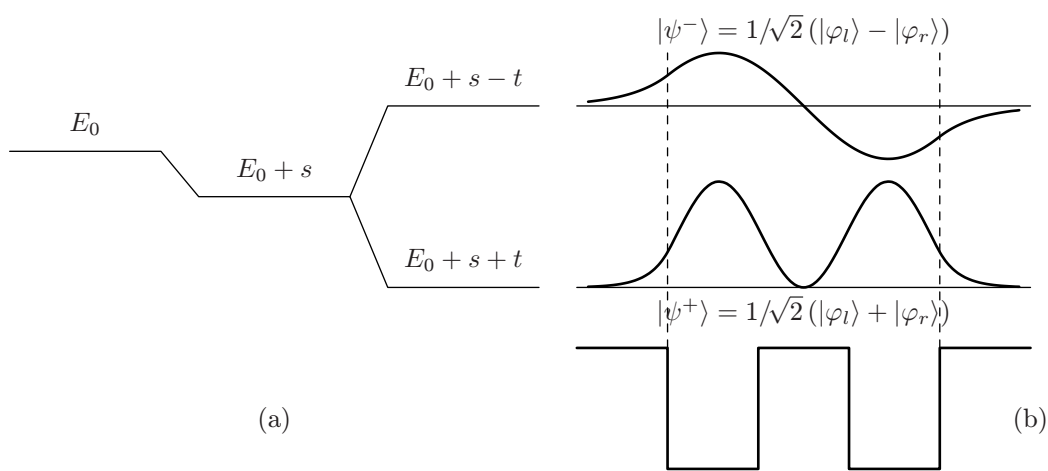
³⁸⁾ Funkce $\langle x|$ se nazývá bra-vektor, zatímco funkce $|\psi\rangle$ ket-vektor z anglického bracket <závorka>.

³⁹⁾ Jedná se o stále stejné zdůvodnění jako například na straně 51.

⁴⁰⁾ Viz například naše diskuse při řešení kvantového harmonického oscilátoru na straně 73, nebo též převážná část odstavce 3.4.3.

⁴¹⁾ Toto "opomenutí" si můžeme dovolit, jsou-li od sebe jednotlivé jámy vzdáleny dostatečně tak, aby mohlo dojít k "poklesu" funkčních hodnot vlnové funkce φ_l v pravé jámě a naopak - funkce popisující stav částice v pravé jámě - φ_r - dosahuje zanedbatelných hodnot pro x z jámy levé (nikoli lvové, prosím).

⁴²⁾ V prvním "přiblížení" k problému bez Dodatků, pokud možno.



Obr. 3.22 Dvě vlnové funkce

Dosadíme-li tedy do rovnice 3.171 doposud obdržené výsledky výpočtů koeficientů α a β , můžeme výslednou vlnovou funkci $|\psi\rangle$ napsat ve tvaru⁴³⁾

$$|\psi^+\rangle = \alpha^+|\varphi_l\rangle + \beta^+|\varphi_r\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_l\rangle + |\varphi_r\rangle), \quad (3.181)$$

a obdobně pro funkci $|\psi^-\rangle$:

$$|\psi^-\rangle = \alpha^-|\varphi_l\rangle + \beta^-|\varphi_r\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_l\rangle - |\varphi_r\rangle), \quad (3.182)$$

Dosažené výsledky jsou shrnuty v následujícím obrázku:

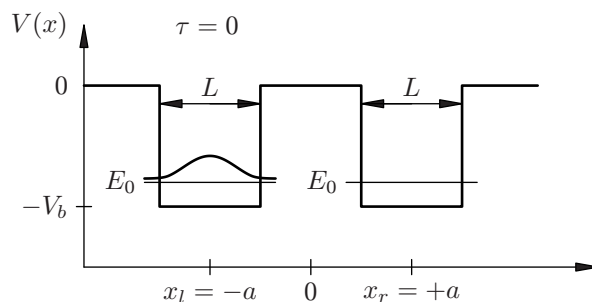
3.4.5. Dvojitá potenciálová jáma – část II: Časový vývoj stavu

Podobně, jako tomu bylo v předchozím odstavci, stať projednávána v této části je o něco málo obtížnější. Pečlivému studentovi, který objevuje krásy kvantové mechaniky poprvé při studiu (případně zábavné četbě) těchto skript a není doposud zběhlý v používání základního aparátu kvantové mechaniky (Diracova symbolika, postuláty kvantové mechaniky), nemůžeme než doporučit nejdříve prostudovat odpovídající části z kapitoly 4⁴⁴⁾. Jinému studentovi ale můžeme s klidným svědomím doporučit, aby se ke studiu této problematiky, bude-li mu vůbec připadat zajímavá, vrátil až po prostudování prvních čtyř kapitol těchto skript.

Uvažujme, že v čase $\tau = 0$ se částice nachází v nám známém stavu $|\varphi_l\rangle$ – jedná se o základní stav v levé (izolované) jámě. Pokusíme se určit pravděpodobnost $P(\tau)$ s jakou nalezneme částici ve stavu $|\varphi_r\rangle$ – tj. v základním stavu pravé izolované jámy. Pravděpodobnost, že částice se bude

⁴³⁾ Komu připadá divné, že se z koeficientů α a β staly najednou čísla $1/\sqrt{2}$ dlužíme upozornění, že funkce $|\varphi_l\rangle$ a $|\varphi_r\rangle$ jsou normované a taktéž funkce $|\psi^\pm\rangle$, mají-li splňovat naše oblíbené standardní podmínky, jsou normované, tj. musí platit $\langle\psi^+|\psi^+\rangle = |\psi^+|^2 = 1$, což například pro koeficienty α^+ a $\beta^+ = \alpha^+$ znamená splňovat rovnici $|\alpha^+|\varphi_l\rangle + \alpha^+|\varphi_r\rangle|^2 = 1$. To je splněno pro $\alpha^+ = 1/\sqrt{2}$.

⁴⁴⁾ Jedná se především o odstavce pojednávající o operátorech v kvantové mechanice zhruba používaných (tj. odstavce 4.1 a 4.2) dále pak postulát o střední hodnotě na straně 99 a odstavec 8.7 věnovaný krátkému úvodu do Diracovy symboliky.



Obr. 3.23 Dvě vlnové funkce

nacházet v tomto stavu, je podle důsledku postulátu o střední hodnotě (viz rovnice 4.104 na straně 101) rovna

$$P(\tau) = |\langle \varphi_r | \psi(\tau) \rangle|^2, \quad (3.183)$$

kde $|\psi(\tau)\rangle$ splňuje Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(\tau)\rangle}{\partial \tau} = [\hat{T} + \hat{V}_l + \hat{V}_r] |\psi(\tau)\rangle \quad (3.184)$$

s počáteční podmínkou $|\psi(0)\rangle = |\varphi_l\rangle$. V prvním přiblížení vytvoříme funkci $|\psi(t)\rangle$ jako lineární superpozici stavů $|\varphi_l\rangle$ a $|\varphi_r\rangle$:

$$|\psi(\tau)\rangle = \{a_l(\tau)|\varphi_l\rangle + a_r(\tau)|\varphi_r\rangle\} \exp\left(-\frac{iE_0\tau}{\hbar}\right). \quad (3.185)$$

Rovnici 3.185 dosadíme do rovnice 3.184:

$$i\hbar [\dot{a}_l(\tau)|\varphi_l\rangle + \dot{a}_r(\tau)|\varphi_r\rangle] + E_0 \{a_l(\tau)|\varphi_l\rangle + a_r(\tau)|\varphi_r\rangle\} \exp\left(-\frac{iE_0\tau}{\hbar}\right) = \quad (3.186)$$

$$= \left\{ a_l(\tau) [\hat{T} + \hat{V}_l] |\varphi_l\rangle + a_l(\tau) \hat{V}_r |\varphi_l\rangle + a_r(\tau) [\hat{T} + \hat{V}_r] |\varphi_r\rangle + a_r(\tau) \hat{V}_l |\varphi_r\rangle \right\} \exp\left(-\frac{iE_0\tau}{\hbar}\right). \quad (3.187)$$

což lze upravit na tvar:

$$i\hbar \{\dot{a}_l(\tau)|\varphi_l\rangle + \dot{a}_r(\tau)|\varphi_r\rangle\} + E_0 = a_l(\tau)E_0|\varphi_l\rangle + a_l(\tau)\hat{V}_r|\varphi_l\rangle + a_r(\tau)E_0|\varphi_r\rangle + a_r(\tau)\hat{V}_l|\varphi_r\rangle. \quad (3.188)$$

Rovnici 3.186 vynásobíme postupně bravektory $\langle \varphi_l |$ a $\langle \varphi_r |$. Po úpravě⁴⁵⁾ dostaneme

$$i\hbar \dot{a}_l(\tau) = s a_l(\tau) + t a_r(\tau) \quad (3.189)$$

$$i\hbar \dot{a}_r(\tau) = s a_r(\tau) + t a_l(\tau) \quad (3.190)$$

s počáteční podmínkou $a_r(0) = 0$ a $a_l(0) = 1$, kde opět

$$r = \langle \varphi_l | \varphi_r \rangle = \langle \varphi_r | \varphi_l \rangle \doteq 0, \quad (3.191)$$

$$s = \langle \varphi_l | V_r | \varphi_r \rangle = \langle \varphi_r | V_l | \varphi_l \rangle, \quad (3.192)$$

$$t = \langle \varphi_l | V_l | \varphi_r \rangle = \langle \varphi_r | V_r | \varphi_l \rangle. \quad (3.193)$$

⁴⁵⁾ Opět se pokuste nejdříve sami, až když už není zbytlí lze se podívat do Dodatků na stranu ..

Vyjádříme-li neznáme funkce $a_l(\tau)$ a $a_r(\tau)$ ve tvaru

$$a_l(\tau) = a_l \exp\left(i\frac{\epsilon}{\hbar}\tau\right) \quad (3.194)$$

a

$$a_r(\tau) = a_r \exp\left(i\frac{\epsilon}{\hbar}\tau\right) \quad (3.195)$$

pak nenulové řešení systému rovnic 3.189 a 3.190

$$\begin{bmatrix} s + \epsilon & t \\ t & s + \epsilon \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_l \\ a_r \end{bmatrix} = 0 \quad (3.196)$$

vede k podmínce pro ϵ

$$\epsilon^\pm = -(s \pm t). \quad (3.197)$$

Dosadíme-li takto spočtené ϵ zpět do rovnic⁴⁶⁾ pro časově závislé rozvíjející koeficienty $a_l(\tau)$ a $a_r(\tau)$, dostaneme

$$a_l(\tau) = a_l^+ \exp\left(-i\frac{s+t}{\hbar}\tau\right) + a_l^- \exp\left(-i\frac{s-t}{\hbar}\tau\right), \quad (3.198)$$

$$a_r(\tau) = a_l^+ \exp\left(-i\frac{s+t}{\hbar}\tau\right) + a_l^- \exp\left(-i\frac{s-t}{\hbar}\tau\right). \quad (3.199)$$

Po aplikaci počátečních podmínek vypočteme konstanty $a_l^+ = a_l^- = 1/2$. Můžeme tedy shrnout dosažené výsledky do následujícího vyjádření funkce $|\psi(\tau)\rangle$:

$$|\psi(\tau)\rangle = \left\{ \frac{1}{2} \left[\exp\left(i\frac{-s-t}{\hbar}\tau\right) + \exp\left(i\frac{-s+t}{\hbar}\tau\right) \right] |\varphi_l\rangle + \right. \quad (3.200)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left[\exp\left(i\frac{-s-t}{\hbar}\tau\right) - \exp\left(i\frac{-s+t}{\hbar}\tau\right) \right] |\varphi_r\rangle \right\} \exp\left(-i\frac{E_0}{\hbar}\tau\right). \quad (3.201)$$

Je tedy

$$|\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{2} (|\varphi_l\rangle + |\varphi_r\rangle) \exp\left(-i\frac{E_0 + s + t}{\hbar}\tau\right) + \frac{1}{2} (|\varphi_l\rangle - |\varphi_r\rangle) \exp\left(-i\frac{E_0 + s - t}{\hbar}\tau\right) \quad (3.202)$$

Vzpomeneme-li si na výsledek rovnic 3.181 a 3.182, které vyjadřovaly vlnovou funkci, popisující stav částice nalézající se v poli dvou potenciálových jam, pomocí lineární superpozice vlnových funkcí, popisující stav částice pouze v jedné (pravé či levé) izolované jámě, můžeme též psát:

$$|\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{2} (|\varphi_l\rangle + |\varphi_r\rangle) \exp\left(-i\frac{E_0 + s + t}{\hbar}\tau\right) + \frac{1}{2} (|\varphi_l\rangle - |\varphi_r\rangle) \exp\left(-i\frac{E_0 + s - t}{\hbar}\tau\right) \quad (3.203)$$

nebo-li

$$|\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{2}|\psi^+(\tau)\rangle \exp\left(-i\frac{E_0 + s + t}{\hbar}\tau\right) + \frac{1}{2}\sqrt{2}|\psi^-(\tau)\rangle \exp\left(-i\frac{E_0 + s - t}{\hbar}\tau\right), \quad (3.204)$$

⁴⁶⁾ Jedná se o rovnice 3.194 a 3.195.

což (známe-li⁴⁷⁾ 3.180) vede k výslednému vyjádření výsledné vlnové funkce⁴⁸⁾ $|\psi(\tau)\rangle$ buď ve tvaru

$$|\psi(\tau)\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{2}|\psi^+(\tau)\rangle \exp\left(-i\frac{\mathcal{E}^+}{\hbar}\tau\right) + \frac{1}{2}\sqrt{2}|\psi^-(\tau)\rangle \exp\left(-i\frac{\mathcal{E}^-}{\hbar}\tau\right). \quad (3.205)$$

nebo

$$|\psi(\tau)\rangle = \left[\cos\left(\frac{|t|\tau}{\hbar}\right) |\varphi_l\rangle + i \sin\left(\frac{|t|\tau}{\hbar}\right) |\varphi_r\rangle \right] \exp\left(-i\frac{E_0 + s}{\hbar}\tau\right). \quad (3.206)$$

Nyní již bude možné vyjádřit pravděpodobnost, s jakou se částice bude nacházet v základním stavu druhé izolované jámy, když se v čase $\tau = 0$ nacházela v základním stavu levé izolované jámy:

$$P(\tau) = |\langle\varphi_r|\psi(\tau)\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{|t|\tau}{\hbar}\right). \quad (3.207)$$

Závěrem tohoto jistě nelehkého odstavce si definujme veličinu

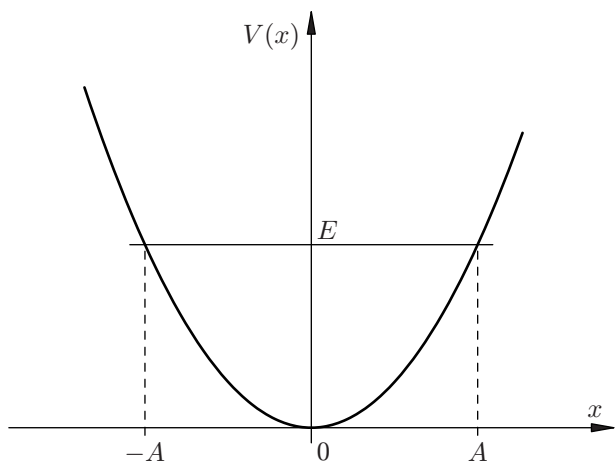
$$\omega_{DW} \equiv \frac{2|t|}{\hbar} = \frac{2}{\hbar} |\langle\varphi_l(\tau)|V_l|\varphi_r(\tau)\rangle|. \quad (3.208)$$

3.4.6. Parabolická potenciálová jáma. (Harmonický oscilátor)

Budeme studovat pohyb částice v jednorozměrné potenciálové jámě

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2, \quad (3.209)$$

jejíž tvar je na obr. 3.24



Obr. 3.24
Potenciální energie harmonického oscilátoru

⁴⁷⁾ $\mathcal{E}^\pm = E_0 + s \pm t$.

⁴⁸⁾ Aby toho nebylo málo, tak můžeme ještě dodat, že norma tohoto bravektoru se zachovává, neboť platí: $\langle\psi(\tau)|\psi(\tau)\rangle = \cos^2(t\tau/\hbar)\langle\varphi_l(\tau)|\varphi_l(\tau)\rangle + \sin^2(t\tau/\hbar)\langle\varphi_r(\tau)|\varphi_r(\tau)\rangle = 1$.

Klasický oscilátor

Potenciálu (3.209) odpovídá síla

$$F_x = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx. \quad (3.210)$$

Newtonova pohybová rovnice popisující pohyb klasické částice v silovém poli (3.210) je

$$F_x = ma_x \Rightarrow \frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{k}{m}x(t) = 0 \quad (3.211)$$

a má řešení

$$x(t) = A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \alpha\right), \quad (3.212)$$

(kde konstanty A, α určíme z počátečních podmínek). V tomto případě říkáme, že částice koná harmonické kmity s úhlovou frekvencí

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.213)$$

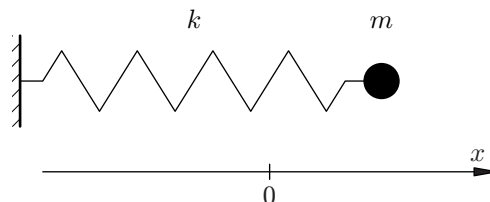
kolem rovnovážné polohy $x = 0$; příslušné systémy se nazývají harmonické oscilátory. Příkladem klasického harmonického oscilátoru je těleso o hmotnosti m kmitající na pružině o tuhosti k . (obr. 3.25).

Obr. 3.25

Klasický harmonický oscilátor: Síla jíž pružina o tuhosti k působí na částici o hmotnosti m , je dána Hookeovým zákonem

$$F_x = -kx,$$

a odpovídající pohyb částice je pak popsán pohybovou rovnicí (3.211)



V bodech $x = \pm A$ je rychlost (a tedy i kinetická energie částice) rovna nule. Proto amplituda A souvisí s celkovou energií E , která se zachovává a nabývá libovolné hodnoty, vztahem

$$E = \frac{1}{2}kA^2 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2E}{k}} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_0^2}}. \quad (3.214)$$

Určíme nyní pravděpodobnost $w_{\text{klas}}(x)dx$ výskytu harmonicky kmitající částice v intervalu $(x, x + dx)$. Tato pravděpodobnost je úměrná době dt , během které částice prochází úsekem dx . Jestliže perioda kmitů je $T = 2\pi/\omega_0$, potom

$$w_{\text{klas}}(x)dx = 2\frac{dt}{T} = \frac{\omega_0}{\pi} \left| \frac{dx}{v_x} \right|, \quad (3.215)$$

kde v_x je rychlost částice. Vyjádříme v_x jako funkci x :

$$v_x = \frac{dx}{dt} = \omega_0 A \cos(\omega_0 t + \alpha) = \pm \omega_0 A \sqrt{1 - \sin^2(\omega_0 t + \alpha)}, \quad (3.216)$$

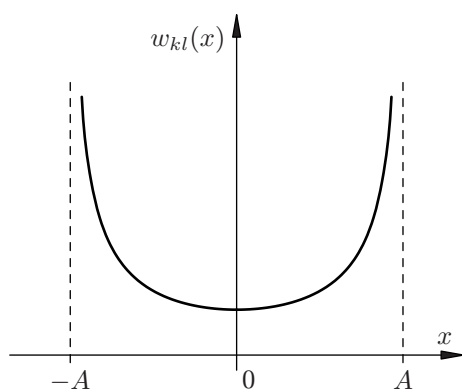
odkud užitím (3.212) dostaneme

$$|v_x| = A\omega_0 \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}. \quad (3.217)$$

Dosadíme-li (3.217) do (3.215), obdržíme

$$w_{\text{klas}}(x)dx = \frac{1}{\pi A} \frac{dx}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2}}, \quad -A \leq x \leq A, \quad (3.218)$$

kde A závisí na energii E podle vztahu (3.214). Právě vypočtená pravděpodobnost je zobrazena na obr. 3.26. Pravděpodobnost výskytu klasické částice je tedy maximální v okolí bodů obratu $x = \pm A$, kde je rychlost částice nulová, a minimální v rovnovážné poloze $x = 0$, kde je rychlost částice maximální.



Obr. 3.26

Hustota pravděpodobnosti výskytu klasické harmonicky kmitající částice. Částice s energií E se může vyskytovat pouze v intervalu $(-A, +A)$, kde A závisí na energii E podle vztahu (3.214)

Kvantový oscilátor

Přejdeme ke kvantověmechanickému vyšetřování harmonického oscilátoru. V oblasti mikrosvěta je tento druh pohybu velmi důležitý, patří sem kmity atomů v molekulách a pevných látkách. Rovněž elektromagnetické pole lze reprezentovat systémem nezávislých harmonických oscilátorů.

V kvantové mechanice se potenciální energie (3.209) vyjadřuje obvykle pomocí hmotnosti m částice a úhlové frekvence ω_0

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2. \quad (3.219)$$

Dosadíme-li do stacionární Schrödingerovy rovnice (3.13) za potenciál $V(x)$ z rovnice (3.219), dostaneme

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \right) \varphi(x) = 0. \quad (3.220)$$

Harmonický oscilátor patří k jednomu z mála kvantově-mechanických systémů, které se dají řešit přesně (analyticky). Najít řešení rovnice (3.220), jež splňuje standardní podmínky, je však již náročnější na znalosti z matematiky. Nebudeme proto hledat hned obecné řešení, nýbrž se pokusíme na základě fyzikální argumentace „uhodnout“ vlnové funkce několika stavů s nejnižšími energiemi. Užijeme přitom bohatě výsledků kvalitativního rozboru chování vlnové funkce popisující vázaný stav v potenciálové jámě provedeného v předcházejícím odstavci.

Ukážeme, že funkce

$$\varphi_0(x) = A_0 \exp(-\alpha x^2) \quad (3.221)$$

je pro jisté $\alpha > 0$ řešením Schrödingerovy rovnice (3.220) popisující stav s nejnižší energií E_0 (tzv. základní stav). Výběr funkce (3.221) nebyl náhodný: jde o nejjednodušší hladkou funkci (potenciál je taktéž reprezentován hladkou funkcí), která se pro $x \rightarrow \pm\infty$ rychle blíží k nule (podmínka, aby šlo o vázaný stav) a neprotíná osu x (podmínka, aby šlo o základní stav). Dosadíme-li (3.221) do (3.220), dostaneme

$$A_0 \exp(-\alpha x^2) \left\{ (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) + \left[\frac{2mE_0}{\hbar} - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 x^2 \right] \right\} = 0, \quad (3.222)$$

což dále upravíme na tvar

$$A_0 \exp(-\alpha x^2) \left\{ \left[4\alpha^2 - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 \right] x^2 + \left(\frac{2mE_0}{\hbar} - 2\alpha \right) x^0 \right\} = 0. \quad (3.223)$$

Poněvadž tato rovnice musí platit pro libovolné x , koeficient u x^2 i koeficient u x^0 ve výrazu ve složené závorce musí být nulový⁴⁹). Tak dostáváme dvě rovnice pro dvě neznámé α, E_0 :

$$4\alpha^2 - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 = 0, \quad (3.224)$$

$$\frac{2mE_0}{\hbar} - 2\alpha = 0. \quad (3.225)$$

Z rovnice (3.224) dostáváme, že

$$\alpha = \frac{m\omega_0}{2\hbar}, \quad (3.226)$$

a z rovnice (3.225) potom plyne

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{m} \alpha = \frac{\hbar^2}{m} \frac{m\omega_0}{2\hbar} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0. \quad (3.227)$$

Zbývá určit konstantu A_0 v rovnici (3.221). Tu určíme z normovací podmínky

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_0(x)|^2 dx = A_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\alpha x^2) dx = 2A_0^2 \int_0^{\infty} \exp(-2\alpha x^2) dx. \quad (3.228)$$

Poněvadž

$$\int_0^{\infty} \exp(-2\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}, \quad (3.229)$$

z rovnice (3.228)

$$A_0 = \sqrt[4]{\frac{2\alpha}{\pi}} = \sqrt[4]{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}}. \quad (3.230)$$

⁴⁹⁾ Na pravé straně stojí u odpovídajících mocnin nulové koeficienty a porovnáním s levou stranou získáme pro odpovídající si koeficienty následující rovnice.

Tedy základní stav kvantového harmonického oscilátoru má energii rovnou

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \quad (3.231)$$

a je popsán vlnovou funkcí

$$\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} x^2\right). \quad (3.232)$$

Vlnová funkce $\varphi_{(I)}(x)$ odpovídající hodnotě energie $E_1 > E_0$ musí jednou protínat osu x . Budeme ji proto hledat ve tvaru

$$\varphi_{(I)}(x) = A_1 x \exp(-\alpha x^2), \quad (3.233)$$

kde α je dáno vztahem (3.226) a konstanta A_1 se určí z normovací podmínky. Funkce (3.233) splňuje podmínku

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi_{(I)}(x) = 0 \quad (3.234)$$

a pouze pro $x = 0$ nabývá nulové hodnoty. Dosadíme-li (3.233) do Schrödingerovy rovnice (3.220), dostaneme

$$A_1 \exp(-\alpha x^2) \left\{ (-6\alpha + 4\alpha^2 x^2) x + \left[\frac{2mE_1}{\hbar^2} - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 x^2 \right] x \right\} = 0 \quad (3.235)$$

a po další úpravě

$$A_1 \exp(-\alpha x^2) \left\{ \left[4\alpha^2 - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 \right] x^3 + \left(\frac{2mE_1}{\hbar^2} - 6\alpha \right) x \right\} = 0. \quad (3.236)$$

Aby tato rovnice platila pro libovolné x , musí být

$$4\alpha^2 - \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^2 = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{m\omega_0}{2\hbar} \quad (3.237)$$

a

$$\frac{2mE_1}{\hbar} - 6\alpha = 0 \Rightarrow E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega_0. \quad (3.238)$$

Dá se očekávat, že vlnová funkce $\varphi_{(II)}(x)$ odpovídající energii $E_2 > E_1$ bude mít tvar

$$\varphi_{(II)}(x) = A_2 f_2(x) \exp(-\alpha x^2), \quad (3.239)$$

kde $f_2(x)$ je jistý polynom druhého stupně, který nabývá nulových hodnot pro dvě $x \in \mathbb{R}$, a energie E_2 bude mít hodnotu

$$E_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega_0. \quad (3.240)$$

Po poněkud zdlouhavém počítání se o tom lze přesvědčit⁵⁰).

Nyní nás nepřekvapí obecný výsledek⁵¹):

⁵⁰) Viz Dodatky.

⁵¹) Podrobné matematické řešení Schrödingerovy rovnice pro harmonický oscilátor je uvedeno v každé učebnici kvantové mechaniky.

Řešení rovnice (3.220), které se pro $x \rightarrow \pm\infty$ blíží k nule, existuje jen tehdy, jestliže energie E nabývá pouze některé z diskretních hodnot

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n - \frac{1}{2} \right), \quad \text{kde } n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.241)$$

a je rovno

$$\varphi_n(x) = N_n H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x \right) \exp \left[- \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right) \frac{x^2}{2} \right], \quad (3.242)$$

kde N_n je normalizační konstanta a $H_n \left(\left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^{-1/2} x \right)$ je jistý polynom n -tého stupně, známý pod jménem Hermitův polynom⁵²).

Hermitovy polynomy $H_n(\xi)$ jsou definovány pro libovolné reálné ξ a několik prvních Hermitových polynomů je

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad (3.243)$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad H_4(\xi) = 16\xi^4 - 18\xi. \quad (3.244)$$

Vlnové funkce několika stavů s nejnižšími energiemi spolu s příslušnými hustotami pravděpodobnosti jsou na obr. 3.27.

Výraz (3.242) pro hladinu energie kvantového harmonického oscilátoru je jedna z nejdůležitějších v kvantové mechanice. Odůvodňuje Planckův výklad interakce záření s pevnou látkou za předpokladu, že látku můžeme považovat za soubor oscilátorů, z nichž každý vysílá nebo pohlcuje záření o frekvenci ω_0 jemu vlastní. Výměna energie je potom omezena vlastními hodnotami pro dané oscilátory tak, že může probíhat jen po kvantech $\hbar\omega_0$ — a to je právě Planckova hypotéza.

Srovnání klasického a kvantového oscilátoru.

Výsledky získané při klasickém a kvantovém řešení harmonického oscilátoru se liší, jak je patrné z následujícího srovnání:

Klasický oscilátor:

- Spektrum energie je spojitě.
- Nejnižší hodnota energie je $E = 0$.
- Pohyb částice je omezen na interval $\langle -A, A \rangle$, kde

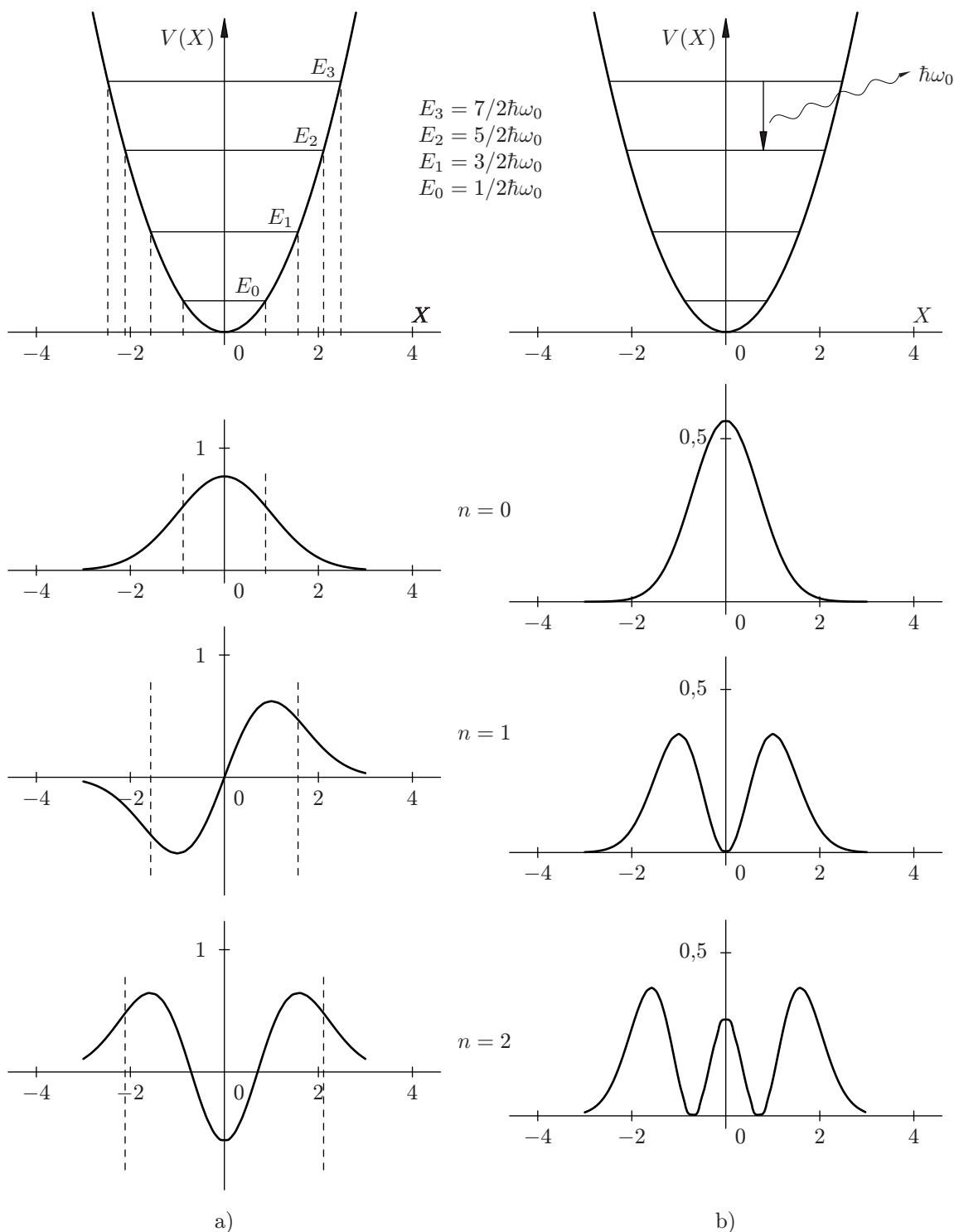
$$A = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_0^2}}. \quad (3.245)$$

- Pravděpodobnost výskytu částice $w_{\text{klas}}(x)dx$ je maximální u bodů obratu $x = \pm A$ a minimální v rovnovážné poloze $x = 0$.

Kvantový oscilátor:

- Spektrum energie je diskretní, sousední energiové hladiny se liší o kvantum energie $\hbar\omega_0$.

⁵²) Viz například [11], strana 607.



Obr. 3.27 (a) Vlnové funkce a (b) odpovídající hustoty pravděpodobnosti výskytu částice v parabolické jednorozměrné potenciálové jámě (lineární harmonický oscilátor).

$$X = \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^{-1/2} x$$

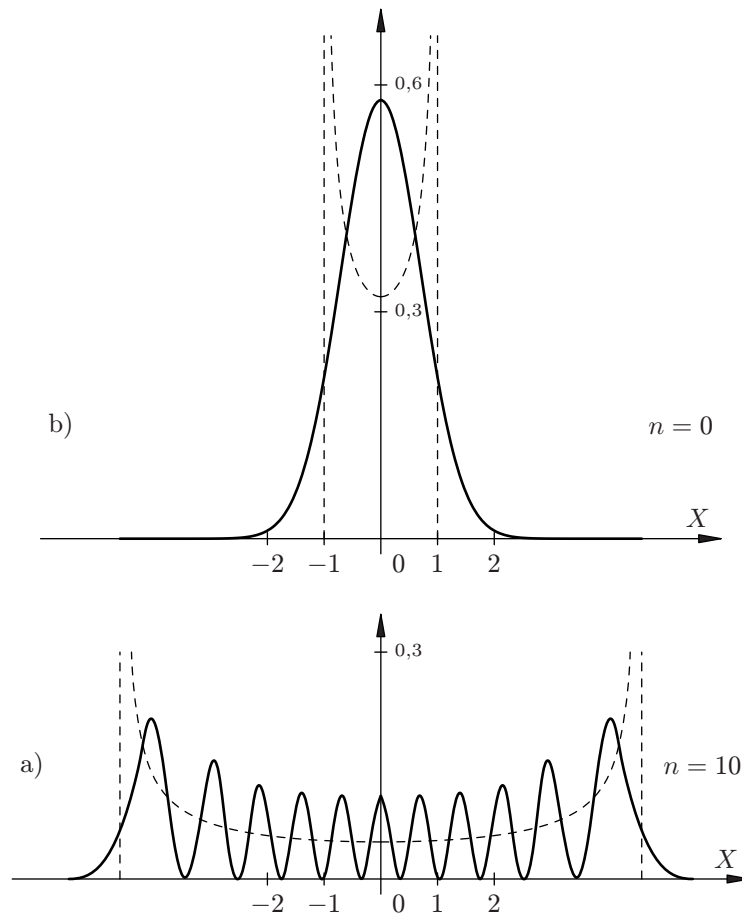
a na ose ordinát jsou vynášeny hodnoty

$$\text{a) } \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{-1/4} \varphi_n(x), \quad \text{b) } \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{-1/2} \varphi_n^2(x).$$

V obrázcích jsou čárkovane vyznačeny body obratu klasického oscilátoru; pro oscilátor s energií E_n leží v bodech

$$X_n = \pm\sqrt{2n+1}$$

- b) Nejnižší hodnota energie je $E_0 = 1/2\hbar\omega_0$ (je důsledkem Heisenbergovy relace neurčitosti⁵³).
- c) Existuje nenulová pravděpodobnost výskytu částice i vně intervalu $\langle -A, A \rangle$, exponenciální „ocásek“ hustoty pravděpodobnosti za hranicemi $x = \pm A$ co do velikosti klesá s rostoucím n .
- d) Pravděpodobnost výskytu částice $w_n(x) = |\varphi_n(x)|^2 dx$ je závislá na kvantovém čísle n a zejména pro malá n se značně liší od klasické. Srovnání průběhu hustoty pravděpodobnosti klasického a kvantového oscilátoru pro energie E_0 a E_{10} je vidět na obr. 3.28. Odtud je patrné, že $|\varphi_{10}(x)|^2$ bude mít po vystředování přes x přibližně charakter klasické hustoty pravděpodobnosti $w_{\text{klas}}(x)$.



Obr. 3.28 Srovnání průběhu hustoty pravděpodobnosti kvantového (plná čára) a klasického (přerušovaná čára) oscilátoru pro energii $E_{n=0}$ (a) a $E_{n=10}$ (b).

$$X = \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^{-1/2} x$$

a na ose ordinát jsou vynášeny hodnoty

$$\left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{-1/2} \varphi_n^2(x)$$

pro kvantový oscilátor, resp.

$$\left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{-1/2} w_{\text{kl}}(x)$$

pro klasický oscilátor. V obrázcích jsou čárkovaně vyznačeny body obratu klasického oscilátoru s danou energií

⁵³) Viz též poznámka na straně 27.

Kvantový popis harmonického oscilátoru se stále více blíží popisu klasickému, zvyšujeme-li hodnotu kvantového čísla n . V oblasti klasických energií, řekněme $E \sim 1\text{J}$, a mechanických oscilátorů kmitajících s úhlovou frekvencí $\omega_0 \sim 1\text{ s}^{-1}$, je kvantum energie $\hbar\omega_0 \sim 10^{-34}\text{ J}$, tak malé, že změnu energie můžeme považovat za spojitou. Energii $E \sim 1\text{J}$ pak odpovídá kvantové číslo $n \sim 10^{34}$. Naproti tomu energie atomových oscilátorů kmitajících na úhlových frekvencích $\omega_0 \sim 10^{13}\text{ s}^{-1}$, jsou kvantovány s krokem $\hbar\omega_0 \sim 10^{-21}\text{ J} \sim 0,01\text{ eV}$, což v oblasti energií $E \sim 10\text{ eV}$ typických pro valenční elektrony atomů⁵³⁾ představuje podstatnou nespojitost.

3.4.7. Částice v trojrozměrné krabici. Degenerace

Ačkoli v řadě fyzikálních problémů vystačíme s jediným rozměrem, mnohé problémy — včetně základní úlohy atomové struktury (viz kapitola „Pohyb v centrálním poli“ na straně 105) — je nutné zkoumat v trojrozměrném prostoru. Studium případu částice uvězněné v trojrozměrné krabici bude pro nás úvodem ke způsobu řešení trojrozměrné stacionární Schrödingerovy rovnice (separace proměnných) a seznámení s obecným charakterem těchto řešení.

V trojrozměrném prostoru má stacionární Schrödingerova rovnice tvar (viz rovnice (3.13))

$$\frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} (E - V(\vec{r})) \varphi(\vec{r}) = 0. \quad (3.246)$$

Nejjednodušší případ vhodný k vyřešení této rovnice představuje částice v trojrozměrné krabici s nekonečně tuhými stěnami⁵⁴⁾. Krabice má tvar krychle s hranou délky a . Taková krabice odpovídá potenciálu $V(x, y, z)$ jehož hodnota $V = 0$ uvnitř a $V \rightarrow \infty$ vně krabice. Uvnitř krabice stacionární Schrödingerova rovnice zní

$$\frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} E \varphi(\vec{r}) = 0, \text{ pro } \begin{cases} 0 < x < a, \\ 0 < y < a, \\ 0 < z < a. \end{cases} \quad (3.247)$$

Krabice je ohraničena nekonečně vysokými potenciálovými stěnami, a proto vlnová funkce musí vyhovovat okrajové podmínce

$$\varphi(\vec{r}) \equiv 0 \quad (3.248)$$

na stěnách krychle.

V rovnici (3.247) lze provést separaci proměnných, tj. je možné hledat její řešení $\varphi(x, y, z)$ ve tvaru součinu tří funkcí $X(x)$, $Y(y)$ a $Z(z)$, jež závisí vždy jen na jedné proměnné x , y , respektive z :

$$\varphi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z). \quad (3.249)$$

Dosadíme-li výraz (3.249) do rovnice (3.247), dostaneme⁵⁵⁾

$$Y(y)Z(z) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + X(x)Z(z) \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + X(x)Y(y) \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} X(x)Y(y)Z(z) = 0. \quad (3.250)$$

⁵³⁾ Srovnejte např. s rovnicí (1.30) na straně 10.

⁵⁴⁾ Podobnost s námi již zvládnutým problémem částice v nekonečně hluboké jámě (viz strana 47) je nasnadě, zhodnotíme čas, který jsme strávili při jeho řešení tím, že nám bude právě předložený problém připadat jednoduchý a snáze pochopitelný.

⁵⁵⁾ Všimněme si, že v dalším uvažujeme definiční obor proměnných x, y, z odpovídající „vnitřku krabice“ (kde $V = 0$), jak je ostatně uvedeno v rovnici (3.247).

Dělením této rovnice součinem $X(x)Y(y)Z(z)$ a uspořádáním členů obdržíme

$$-\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} - \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} - \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (3.251)$$

První člen na levé straně této rovnice závisí jen na x , druhý jenom na y a třetí pouze na z . Součet těchto tří členů má být roven konstantě a to pro všechna x, y, z z definičního oboru. To je možné pouze tehdy, jestliže se každý člen rovná nějaké samostatné konstantě⁵⁶⁾, což vyjádříme vztahy:

$$-\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \alpha^2 X(x) = 0, \quad (3.252)$$

$$-\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = \beta^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \beta^2 Y(y) = 0, \quad (3.253)$$

$$-\frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = \gamma^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + \gamma^2 Z(z) = 0, \quad (3.254)$$

Aby byla splněna rovnice (3.251), musí konstanty $\alpha^2, \beta^2, \gamma^2$ vyhovovat podmínce

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (3.255)$$

Rovnice (3.252), (3.253) a (3.254) jsou obyčejné⁵⁷⁾ diferenciální rovnice přesně téhož tvaru jako stacionární Schrödingerova rovnice (3.94) pro částici v nekonečně hluboké potenciálové jámě. Řešení této rovnice již samozřejmě známe

$$X(x) = A_x e^{i\alpha x} + B_x e^{-i\alpha x}, \quad (3.256)$$

a podobně

$$Y(y) = A_y e^{i\beta y} + B_y e^{-i\beta y}, \quad (3.257)$$

$$Z(z) = A_z e^{i\gamma z} + B_z e^{-i\gamma z}. \quad (3.258)$$

Je ještě třeba splnit okrajové podmínky (3.248). Tak například z podmínek

$$\varphi(0, y, z) = X(0)Y(y)Z(z) = 0, \quad (3.259)$$

$$\varphi(a, y, z) = X(a)Y(y)Z(z) = 0, \quad (3.260)$$

plynou podmínky pro funkci $X(x)$:

$$X(0) = 0, \quad (3.261)$$

$$X(a) = 0. \quad (3.262)$$

Dosadíme-li do rovnice (3.256) za $x = 0$, respektive $x = a$, s užitím podmínky (3.261), respektive (3.262) obdržíme

$$X(0) = A_x + B_x = 0 \quad \Rightarrow \quad B_x = -A_x, \quad (3.263)$$

$$X(a) = A_x e^{i\alpha a} - A_x e^{-i\alpha a} = 2iA_x \sin \alpha a = 0. \quad (3.264)$$

⁵⁶⁾ Asi nám celá situace připadá jako bychom ji už někdy prožili, známé dějů vu (již „viděno“) se stává v našem případě dějů lu (již „čteno“) a to na straně 32, kde jsme separovali proměnné při přechodu od časové Schrödingerovy rovnice ke stacionární.

⁵⁷⁾ Ve smyslu „obyčejných“ derivací funkce jedné proměnné podle této proměnné, jinak jsou samozřejmě neobyčejné — umožňují nám srozumitelný „vhled“ do problematiky degenerace energetických hladin.

Poněvadž $A_x \neq 0$, je poslední rovnice splněna pouze tehdy, je-li

$$\alpha a = n_x \pi, \quad \text{kde } n_x = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.265)$$

Odtud

$$\alpha_{n_x} = \frac{n_x \pi}{a}, \quad \text{kde } n_x = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.266)$$

Aby byly splněny okrajové podmínky, funkce (3.256) tedy musí mít tvar

$$X(x) = C_x \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right), \quad (3.267)$$

kde $C_x = 2iA_x$.

Podobně postupujeme i v případech funkcí $Y(y)$ a $Z(z)$; dostaneme

$$\beta_{n_y} = \frac{n_y \pi}{a}, \quad \text{kde } n_y = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.268)$$

$$\gamma_{n_z} = \frac{n_z \pi}{a}, \quad \text{kde } n_z = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.269)$$

a

$$Y(y) = C_y \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right), \quad (3.270)$$

$$Z(z) = C_z \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right), \quad (3.271)$$

Použijeme-li získaných řešení (3.267), (3.270) a (3.271), můžeme napsat vlnovou funkci (3.249)

$$\varphi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = C \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right) \quad (3.272)$$

kde $C = C_x C_y C_z$ je normovací konstanta (určíme ji tak, aby vlnová funkce (3.272) byla normalizovaná⁵⁸). Dosadíme-li do (3.255) za α, β a γ z rovnic (3.266), (3.268) a (3.269), obdržíme odpovídající možné energie částice v tuhé krabici

$$E_{n_x n_y n_z} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (3.273)$$

Namísto jednoho kvantového čísla (jak tomu bylo u jednorozměrné jámy) je v tomto trojrozměrném případě zapotřebí tří kvantových čísel n_x, n_y, n_z k tomu, abychom určili stav částice. To je obecný rys trojrozměrných problémů a setkáme se s ním znovu v kapitole 5, kde se budeme věnovat kvantové teorii atomu vodíku.

Novou skutečností, se kterou jsme se dosud u jednorozměrných potenciálů nesetkali, je zjištění, že více kvantovým číslům přísluší stejná energie. Taková energiová hladina se nazývá degenerovaná. Například stavům charakterizovaným kvantovými čísly (2, 2, 1), (1, 2, 2) a (2, 1, 2) přísluší energie

$$9 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (3.274)$$

Tato energiová hladina je tedy trojnásobně degenerovaná a jí odpovídající vlnové funkce jsou

$$\varphi_{2\ 2\ 1} = C \sin \frac{2\pi x}{a} \sin \frac{2\pi y}{a} \sin \frac{\pi z}{a}, \quad (3.275)$$

$$\varphi_{1\ 2\ 2} = C \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi y}{a} \sin \frac{2\pi z}{a}, \quad (3.276)$$

$$\varphi_{2\ 1\ 2} = C \sin \frac{2\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{2\pi z}{a}. \quad (3.277)$$

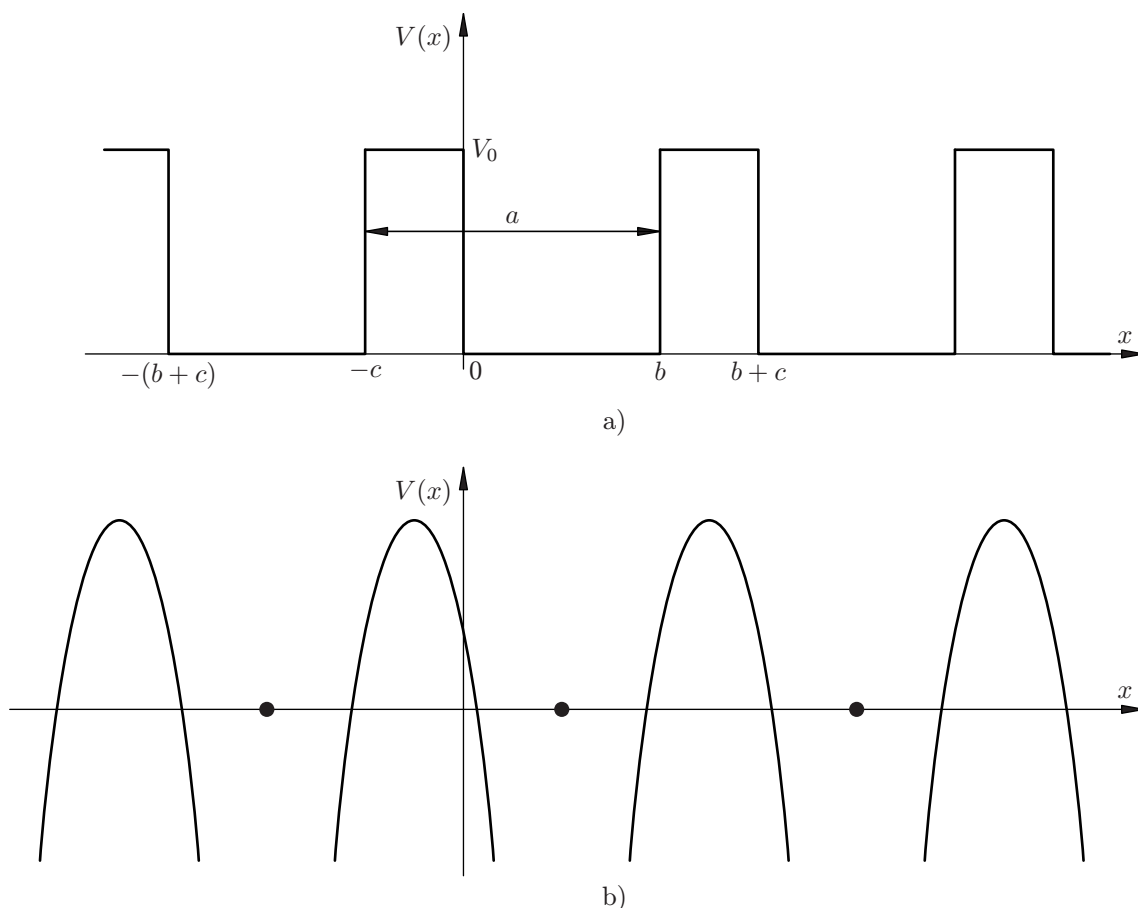
⁵⁸) Dodatek?

3.4.8. Částice v periodickém potenciálovém poli. Energové pásy

V tomto odstavci budeme studovat pohyb elektronu v periodickém potenciálovém poli. S takovým periodickým polem se setkáváme v krystalech, kde jsou periodicky rozložena jádra atomů, resp. ionty, a tedy i střední hustota elektrického náboje. Potenciál elektrického pole buzeného takto rozloženým nábojem je též periodickou funkcí souřadnic. V takovém případě má tedy elektron potenciální energii, jež je periodickou funkcí s periodou krystalové mřížky.

Základní znaky chování elektronu v periodickém potenciálovém poli je možno ukázat na jednoduchém jednorozměrném modelu, v němž se předpokládá, že potenciální energie elektronu má tvar periodického uspořádání obdélníkových jam⁵⁹⁾ (obr. 3.29a). Tímto pravoúhlým potenciálem opět nahrazujeme reálný průběh potenciálu znázorněný na obr. 3.29b. Perioda potenciálu $V(x)$ je $a = b + c$, takže

$$V(x + a) = V(x) . \quad (3.278)$$



Obr. 3.29 Periodické uspořádání obdélníkových potenciálových jam (a) nahrazuje průběh potenciální energie elektronu v krystalu (b). Poloha atomových jader je zobrazena černým kroužkem. Perioda potenciálu je $a = b + c$

⁵⁹⁾ Toto periodické uspořádání obdélníkových jam se v literatuře označuje jako Kronigův-Pennyův model.

V mezích jedné periody, např. v oblasti $-c \leq x \leq b$, je potenciál určen vztahy

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{pro } -c < x < 0 \\ 0 & \text{pro } 0 < x < b. \end{cases} \quad (3.279)$$

Přístupme k řešení stacionární Schrödingerovy rovnice s periodickým potenciálem. Její řešení $\varphi(x)$ musí být takové, aby hustota pravděpodobnosti výskytu částice elektronu v ekvivalentních bodech $x, x+a$ byla stejná⁶⁰). To znamená, že musí platit

$$|\varphi(x+a)|^2 = |\varphi(x)|^2. \quad (3.280)$$

Odtud plyne, že funkce $\varphi(x+a)$ a $\varphi(x)$ se mohou lišit pouze faktorem $\exp(iv)$, kde v je reálné číslo; tedy⁶¹)

$$\varphi(x+a) = e^{iv} \varphi(x). \quad (3.281)$$

V teorii pevných látek se místo parametru v zavádí (reálný) parametr k (z důvodů jistých analogií nazývaný vlnové číslo), svázaný s v vztahem $v = k a$. V tomto označení rovnice (3.281) zní

$$\varphi(x+a) = e^{ika} \varphi(x). \quad (3.282)$$

Postupná aplikace (3.282) umožní vyjádřit hodnotu funkce $\varphi(x)$ v bodě $x+a$ pomocí hodnoty funkce φ v bodě x :

$$\varphi(x+na) = e^{inka} \varphi(x). \quad (3.283)$$

Stacionární Schrödingerova rovnice (3.37) má v potenciálovém poli (3.279) v oblasti jedné periody $x \in (-c, b)$ tvar

$$\frac{d^2 \varphi_{(I)}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \varphi_{(I)}(x) \quad \text{pro } -c < x < 0, \quad (3.284)$$

$$\frac{d^2 \varphi_{(II)}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_{(II)}(x) \quad \text{pro } 0 < x < b, \quad (3.285)$$

Budeme předpokládat, že energie E elektronu je menší než V_0 . Potom řešení rovnic (3.284) a (3.285) je následovně

$$\varphi_{(I)}(x) = A e^{\alpha x} + B e^{-\alpha x} \quad \text{pro } -c < x < 0, \quad (3.286)$$

$$\varphi_{(II)}(x) = C e^{i\beta x} + D e^{-i\beta x} \quad \text{pro } 0 < x < b, \quad (3.287)$$

kde α a β jsou parametry definované vztahy

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad \text{a} \quad \beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (3.288)$$

Konstanty A, B, C, D určíme z podmínek spojitosti vlnové funkce a její první derivace v bodech nespojivosti potenciálu $x = 0, x = b$ (viz strana 19). K tomu potřebujeme znát vlnovou

⁶⁰) Opět se možná trochu zdržíme — ale opravdu jen trochu, vždyť tato situace je obdobná té, kterou jsme „probírali“, když jsme řešili stacionární Schrödingerovu rovnici pro částici (elektron) v jámě konečné hloubky, která byla symetrická vůči záměně $x \rightarrow -x$. A tehdy se nám nezdálo divné, že existují sudá a lichá řešení stacionární Schrödingerovy rovnice (viz strana 52). A jejich existence plynula z rovnosti hustot pravděpodobností výskytu částice v bodech $x \rightarrow -x$ právě kvůli symetrii zmíněného potenciálu.

⁶¹) Tvrzení vyjádřené rovnicí (3.281) se nazývá Blochův teorém (F. Bloch 1928) a funkce vyhovující této rovnici bývá zvykem nazývat Blochovy funkce. Uvedené tvrzení má pro teorii pevných látek zásadní význam.

funkci $\varphi_{(III)}(x)$ v intervalu $(b, b+c)$, který přísluší sousední periodě (viz obr. 3.29a). K tomu nám poslouží Blochův teorém (3.282). Pomocí něj vyjádříme hledané $\varphi_{(III)}(x)$ definované pro $x \in (b, b+c)$ prostřednictvím známého řešení v intervalu $(-c, 0)$, tj. pomocí funkce $\varphi_{(I)}(x-a)$ definované pro $-c < x < 0$, takto:

$$\varphi_{(III)}(x) = e^{ika} \varphi_{(I)}(x-a) = e^{ika} [Ae^{\alpha(x-a)} + Be^{-\alpha(x-a)}] \quad (3.289)$$

pro $b < x < b+c$.

Dosadíme-li do následujících podmínek

$$\varphi_{(I)}(0) = \varphi_{(II)}(0) \quad ; \quad \left. \frac{d\varphi_{(I)}(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=0} , \quad (3.290)$$

$$\varphi_{(II)}(b) = \varphi_{(III)}(b) \quad ; \quad \left. \frac{d\varphi_{(II)}(x)}{dx} \right|_{x=b} = \left. \frac{d\varphi_{(III)}(x)}{dx} \right|_{x=b} \quad (3.291)$$

za $\varphi_{(I)}(x)$, $\varphi_{(II)}(x)$ a $\varphi_{(III)}(x)$ z rovnic (3.286), (3.287) a (3.289), dostaneme

$$A + B = C + D \quad (3.292)$$

$$\alpha(A - B) = i\beta(C - D) , \quad (3.293)$$

$$Ce^{i\beta b} + De^{-i\beta b} = e^{ika} (Ae^{-\alpha c} + Be^{\alpha c}) , \quad (3.294)$$

$$i\beta (Ce^{i\beta b} + De^{-i\beta b}) = \alpha e^{ika} (Ae^{-\alpha c} + Be^{\alpha c}) , \quad (3.295)$$

poněvadž $b-a = -c$. Tato soustava čtyř algebraických lineárních homogenních rovnic pro čtyři neznámé A, B, C, D má netriviální řešení pouze tehdy⁶²⁾, když determinant soustavy je roven nule:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \alpha & -\alpha & -i\beta & i\beta \\ \exp(ika - \alpha c) & \exp(ika + \alpha c) & -\exp(i\beta b) & -\exp(-i\beta b) \\ \alpha \exp(ika - \alpha c) & -\alpha \exp(ika + \alpha c) & -i\beta \exp(i\beta b) & i\beta \exp(-i\beta b) \end{vmatrix} = 0 . \quad (3.296)$$

Vypočteme-li⁶³⁾ tento determinant, dostaneme

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha c) \sin(\beta b) + \cosh(\alpha c) \cos(\beta b) = \cos[k(b+c)] , \quad (3.297)$$

kde α, β jsou dány vztahy (3.288).

Aby se tato situace zjednodušila, budeme uvažovat případ, kdy $V_0 \rightarrow \infty$ a $c \rightarrow 0$ takovým způsobem, že součin $V_0 c$ zůstává konečný. V tom případě pak totiž platí

$$a = b + c \rightarrow b , \quad (3.298)$$

a

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} c = \frac{m(V_0 c)}{\hbar^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} c \rightarrow \frac{m(V_0 c)}{\hbar^2} , \quad (3.299)$$

$$\frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 c - Ec)}c\right)}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 c - Ec)}c} \rightarrow 1 , \quad (3.300)$$

$$\cosh(\alpha c) = \cosh\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 c - Ec)}c\right) \rightarrow 1 , \quad (3.301)$$

$$\sin(\beta b) = \sin(\beta a) , \quad (3.302)$$

$$\cos(\beta b) = \cos(\beta a) . \quad (3.303)$$

⁶²⁾ Už jsme se s tímto problémem setkali (triviální \sim nulové) v poznámce na straně 51 si vše ozřejmili.

⁶³⁾ Dodatky? Dodatky!

Použijeme-li tyto vztahy, rovnice (3.297) se zjednoduší takto:

$$\frac{m(V_0c)}{\hbar^2\beta} \sin(\beta a) + \cos(\beta a) = \cos(ka) . \quad (3.304)$$

Připomeňme si, že β souvisí s energií E podle vztahu (3.288) a k je libovolné reálné číslo. Z rovnice (3.304) tedy dostaneme pro každé k možné hodnoty energie; závislost energie $E = E(k)$ nazýváme disperzním vztahem.

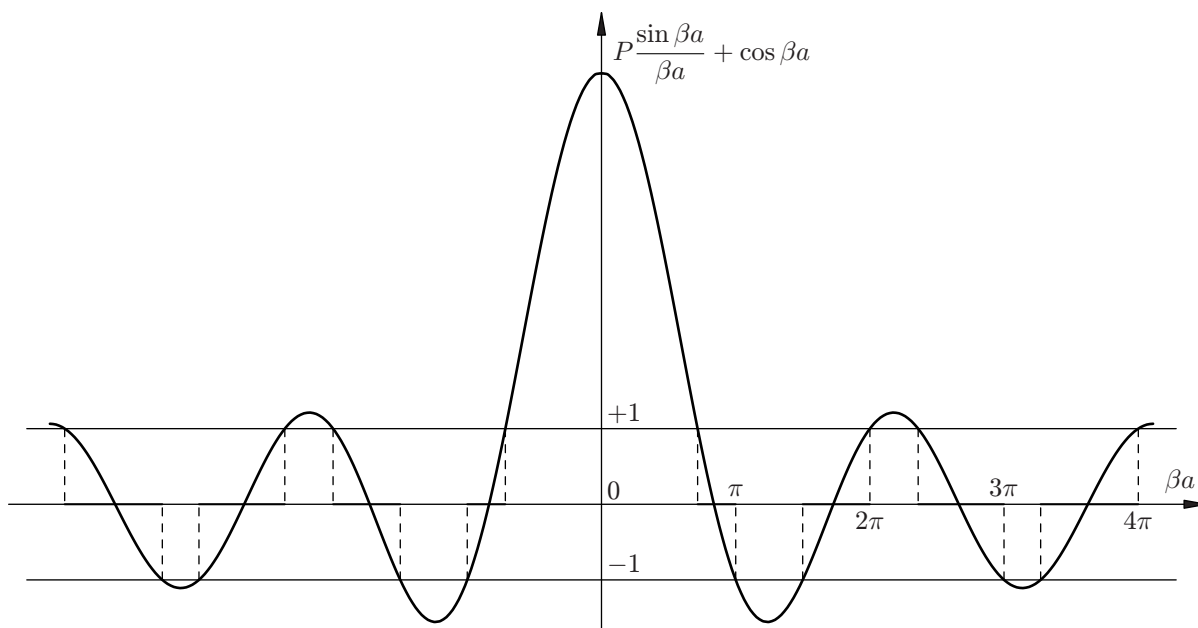
Zavedme veličinu

$$P = \frac{m(V_0c)a}{\hbar^2} , \quad (3.305)$$

která charakterizuje potenciálovou bariéru: vyšší hodnota P fyzikálně znamená silnější vazbu elektronu k určité potenciálové jámě. Použijeme-li parametr P definovaný v (3.305), rovnice (3.304) zní

$$P \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} + \cos(\beta a) = \cos(ka) . \quad (3.306)$$

Na obr. 3.30 je znázorněna levá strana tohoto výrazu jako funkce součinu βa pro hodnotu $P = 3\pi/2$. Připomeňme si, že β^2 je úměrné energii (viz rovnice (3.288)), a proto osa βa je mírou energie E . Dále je důležité si uvědomit, že pravá strana rovnice (3.306) může nabýt jen hodnot mezi -1 a $+1$, jak je vyznačeno na obr. 3.30 horizontálami. Proto je možno podmínku (3.306) splnit jen pro ty hodnoty βa , pro něž má levá strana hodnoty mezi -1 a $+1$. Z toho bezprostředně plyne, že energiové spektrum elektronu se skládá z řady pásů dovolených energií oddělených zakázanými oblastmi. Z rovnice (3.306) je také možné získat energii E vyjádřenou jako funkci k .



Obr. 3.30 Graf funkce $P \sin(\beta a)/(\beta a) + \cos(\beta a)$ pro $P = 3\pi/2$. (Vzhledem k definici parametru β má tato funkce fyzikální smysl pouze pro kladné argumenty βa .) Dovolené hodnoty energie E jsou vymezeny oblastmi proměnné

$$\beta a = \frac{a\sqrt{2mE}}{\hbar} ,$$

pro které funkční hodnoty leží mezi $+1$ a -1

Z obr. 3.30 je patrné, že nespojitosti v hodnotách energie nastávají pro

$$k = \frac{n\pi}{a}, \text{ kde } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.307)$$

pro něž pravá strana rovnice (3.306) nabývá mezních hodnot -1 a $+1$. Ze vztahu (3.306) je rovněž vidět, že uvnitř určitého energiového pásu je energie periodickou funkcí k . Například nahradíme-li hodnotu k hodnotou $k + 2\pi n/a$, kde n je celé číslo, pravá strana rovnice (3.306) se nezmění. Jinými slovy, k není určeno jednoznačně. To demonstruje obr. 3.31a. Proto je často výhodné zavést tzv. „redukované vlnové číslo k “, které je omezeno na oblast

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (3.308)$$

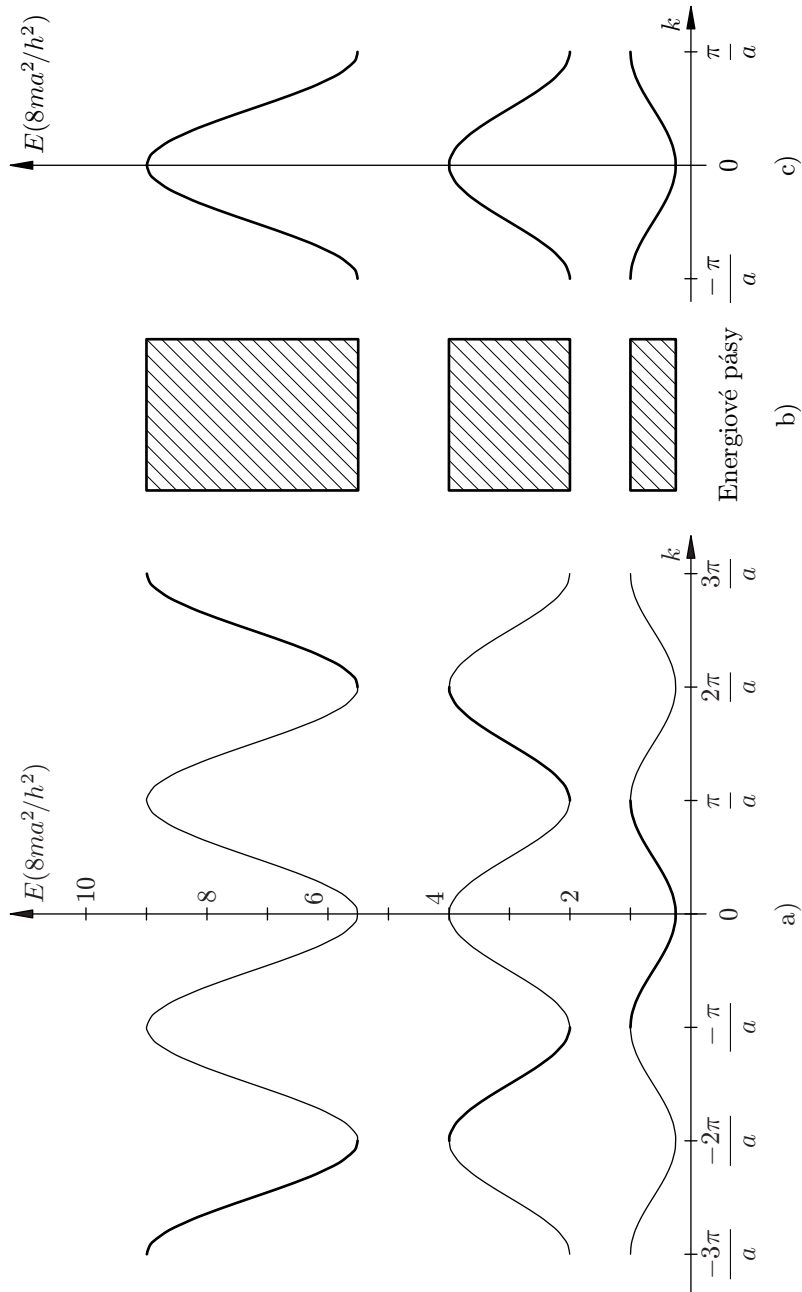
(V teorii pevných látek se oblast vymezená podmínkou (3.308) nazývá první Brillouinova zóna.) Závislost energie E na redukovaném k je znázorněna na obr. 3.31b.

Závěrem si všimněme, jak energiové spektrum závisí na hodnotě P vyjadřující vazbu elektronu k určité potenciálové bariéry. Je patrné, že pro rostoucí hodnotu P se energiové pásy zužují a v limitním případě, kdy $P \rightarrow \infty$, energiové spektrum se sestává z diskretních energiových hladin. V tomto případě má rovnice (3.306) řešení jen tehdy, je-li $\sin(\beta a) = 0$, tj. je-li $\beta a = \pm n\pi$, $n = 1, 2, \dots$. Použijeme-li rovnici (3.288), kde je definovaný parametr β , dostáváme možné hodnoty energie:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2. \quad (3.309)$$

Poznáváme v nich energiové hladiny částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě (viz odstavec 3.4.2). Fyzikálně se mohl takový výsledek očekávat, protože při velkých hodnotách P je průchod bariérou (tunelový zjev) nepravděpodobný a částice je uvězněna uvnitř jedné jámy. Na druhé straně se ukazuje, že možnost tunelování vede k rozšíření energiových hladin v pásy.

Nejdůležitějším výsledkem tohoto odstavce je zjištění, že energiové spektrum částice v periodickém poli je pásové. Pásové energiové spektrum je fundamentální (základní) vlastností krystalů a je základem pro pochopení jejich fyzikálních vlastností.



Obr. 3.31 Závislost energie E (v jednotkách $h^2/(8ma^2)$) na vlnovém čísle k pro $P = 3\pi/2$. Uvnitř určitého energiového pásu je energie periodickou funkcí k s periodou $2\pi/a$ (a). Pro danou energii není tedy určena jednoznačně, a proto zpravidla zakresluje závislost energie na k v intervalu $(-\pi a, \pi a)$ (b). Energiové spektrum elektronu v periodickém poli se skládá z řady pásů dovolených energií oddělených zakázanými oblastmi (c)

4 Úvod do formalismu kvantové mechaniky

V této kapitole zformulujeme základní postuláty současné nerelativistické kvantové mechaniky. Uvidíme, že výsledky uvedené v předcházejících kapitolách jsou pouze speciálními případy tohoto obecného formalismu kvantové mechaniky. Pochopení předcházejících tří kapitol by se mělo právě zde projevit v tom, že tyto postuláty nebudou pro nás naprosto nečekaným překvapením¹⁾.

Dříve však, než přistoupíme k vlastnímu fyzikálnímu výkladu, uvedeme přehled matematického aparátu užívaného v kvantové mechanice. Podstatná část následujícího odstavce budiž tedy chápána jako výkladový slovník pojmů, které budeme v dalším potřebovat.

4.1. Matematický aparát

(Výkladový slovník matematických pojmů potřebný pro kvantovou mechaniku)

Operátory

Operátorem rozumíme předpis, který jedné funkci φ z dané množiny \mathcal{F} přiřazuje obecně jinou funkci χ množiny \mathcal{F} . Symbolicky to vyjádříme zápisem

$$\chi = \hat{O}\varphi, \quad (4.1)$$

kde $\chi \in \mathcal{F}$, a $\varphi \in \mathcal{F}$ a \hat{O} je operátor definovaný na množině funkcí \mathcal{F} .

Uveďme některé příklady operátorů:

- identický operátor $\hat{O} \equiv 1$, který funkci φ přiřazuje tutéž funkci $\chi = \varphi$;
- operátor druhé odmocniny $\hat{O} = \sqrt{\quad}$, který funkci φ přiřazuje funkci $\chi = \sqrt{\varphi}$;
- operátor derivování $\hat{O} = d/dx$, který funkci φ přiřazuje funkci

$$\chi = \frac{d\varphi}{dx}; \quad (4.2)$$

- Laplaceův operátor $\hat{O} = \Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, který funkci φ přiřazuje funkci

$$\chi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

Prostor vlnových funkcí

Definovat operátor má smysl pouze tehdy, jestliže zadáme množinu funkcí \mathcal{F} , na níž operátor působí. V případě kvantové mechaniky \mathcal{F} značí množinu všech vlnových funkcí, které odpovídají možným stavům²⁾ uvažovaného systému (např. jedné částice). Z toho plynou vlastnosti, které množina \mathcal{F} má. Jejimi prvky jsou ty funkce, které splňují podmínky kladené na vlnové funkce, tj. jsou všude spojitě se všemi prvými derivacemi, jednoznačné a omezené (viz strana 19). Krátce

¹⁾ Když už budou překvapením, tak pouze radostně očekávaným.

²⁾ Rozumějme vlnovým funkcím, které popisují stav kvantově-mechanické částice.

říkáme, že vlnová funkce splňuje standardní podmínky. Dále musí být zaručeno splnění principu superpozice kvantových stavů. To je zaručeno tehdy, je-li \mathcal{F} lineární vektorový prostor³⁾, známý z vektorové algebry.

V tomto lineárním prostoru \mathcal{F} je výhodné definovat skalární součin dvou funkcí (z tohoto prostoru). Skalární součin přiřazuje dvojici funkcí $\varphi \in \mathcal{F}$ a $\psi \in \mathcal{F}$ komplexní číslo, které budeme značit (φ, ψ) , podle definičního předpisu:

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^* \psi d\tau, \quad (4.4)$$

kde se integruje přes celý definiční obor nezávisle proměnných.

Pro skalární součin platí⁴⁾:

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*, \quad (4.5)$$

$$(\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\varphi, \psi_1) + c_2(\varphi, \psi_2), \quad (4.6)$$

$$(c_1\varphi_{(I)} + c_2\varphi_{(II)}, \psi) = c_1^*(\varphi_{(I)}, \psi) + c_2^*(\varphi_{(II)}, \psi), \quad (4.7)$$

(φ, φ) je reálné číslo a platí

$$(\varphi, \varphi) \geq 0, \quad (4.8)$$

přičemž $(\varphi, \varphi) = 0$ pouze pro $\varphi = 0$. Přitom $\varphi, \psi, \varphi_{(I)}, \varphi_{(II)}, \psi_1, \psi_2$ jsou z \mathcal{F} a c_1, c_2 jsou komplexní čísla. Nechť φ je libovolná funkce z \mathcal{F} . Z vlastností lineárního prostoru plyne, že také $\psi = c\varphi$ (c je komplexní číslo) je funkce z \mathcal{F} . Zřejmě lze nalézt konstantu c tak, aby platilo

$$(\psi, \psi) = \int \psi^* \psi d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (4.9)$$

O funkci ψ říkáme, že je normována (viz též strana 17) k jedničce⁵⁾.

Jestliže pro dvě funkce $\varphi \in \mathcal{F}$ a $\psi \in \mathcal{F}$ je

$$(\varphi, \psi) = 0, \quad (4.10)$$

říkáme, že funkce φ a ψ jsou ortogonální.

Potřebnost skalárního součinu pro formalismus kvantové mechaniky uvidíme vzápětí.

Lineární operátory

Působením operátorů na vlnové funkce se nesmí narušit princip superpozice stavů. Proto budeme v kvantové mechanice používat pouze operátory, které na lineární kombinaci dvou funkcí působí tak, že platí

$$\hat{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{O}\psi_1 + c_2\hat{O}\psi_2. \quad (4.11)$$

Operátory, jež pro všechna $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{F}$ a libovolná komplexní čísla c_1, c_2 splňují podmínku (4.11), se nazývají lineární operátory.

Příklady lineárních operátorů:

³⁾ Pokud chce vědět více o vektorových prostorech, dovolujeme si odkázat například na knihu [11].

⁴⁾ Přesvědčete se o tom na základě pravidel pro výpočet integrálů.

⁵⁾ Jinými slovy: původní funkci φ jsme normovali k jedničce.

- identický operátor:

$$\hat{O} = \hat{1}, \quad (4.12)$$

- operátor násobení funkcí x

$$\hat{O} = x \quad (4.13)$$

- Laplaceův operátor:

$$\hat{O} = \Delta, \quad (4.14)$$

- operátor derivování

$$\hat{O} = \frac{d}{dx}. \quad (4.15)$$

Příkladem nelineárního operátoru je operátor druhé odmocniny, poněvadž

$$\sqrt{c_1\psi_1 + c_2\psi_2} \neq c_1\sqrt{\psi_1} + c_2\sqrt{\psi_2}. \quad (4.16)$$

Operace s operátory

Máme-li dány nějaké lineární operátory, můžeme z nich vytvořit lineární operátory složitější. Způsoby konstrukce složitějších operátorů z jednodušších plynou z definice samotných operátorů a mohou být zformulovány na základě několika algebraických pravidel, která nyní uvedeme.

Součtem dvou lineárních operátorů \hat{O}_1 a \hat{O}_2 rozumíme takový operátor \hat{O} , pro nějž platí

$$\hat{O}\varphi = \hat{O}_1\varphi + \hat{O}_2\varphi. \quad (4.17)$$

Symbolicky to zapisujeme takto:

$$\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2. \quad (4.18)$$

Z definičního vztahu (4.17) plyne, že součet operátorů je komutativní, tj.

$$\hat{O}_2 + \hat{O}_1 = \hat{O}_1 + \hat{O}_2. \quad (4.19)$$

Snadno se přesvědčíme, že operátor \hat{O} je lineární, tj. že splňuje podmínku (4.11).

c -násobkem lineárního operátoru \hat{A} rozumíme takový operátor \hat{B} , platí-li

$$\hat{B}\varphi = c(\hat{A}\varphi), \quad (4.20)$$

Jednoduše zjistíme, že operátor \hat{O} je opět lineární.

Součinem dvou lineárních operátorů \hat{O}_1 a \hat{O}_2 rozumíme takový operátor \hat{O} , pro nějž platí

$$\hat{O}\varphi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\varphi), \quad (4.21)$$

tj. nejdříve necháme působit na funkci φ operátor \hat{O}_2 a na takto získanou funkci $\psi = \hat{O}_2\varphi$ pak působíme operátorem \hat{O}_1 (operátory při násobení působí v pořadí zprava doleva). Symbolicky to zapisujeme takto:

$$\hat{O} = \hat{O}_1\hat{O}_2. \quad (4.22)$$

Přesvědčte se, že operátor \hat{O} je opět lineární⁶⁾.

Součin operátorů není obecně komutativní, tj. obecně

$$\hat{O}_1\hat{O}_2 \neq \hat{O}_2\hat{O}_1 \quad (4.23)$$

(v takovém případě říkáme, že operátory \hat{O}_1 a \hat{O}_2 nekomutují, v opačném případě (tedy je-li $\hat{O}_2\hat{O}_1 = \hat{O}_1\hat{O}_2$) hovoříme o komutativních operátorech). Ukážeme si to na příkladu. Budiž $\hat{O}_1 = x$ a $\hat{O}_2 = \frac{d}{dx}$. Potom pro libovolnou $\varphi(x) \in \mathcal{F}$ platí

$$\hat{O}_1\hat{O}_2\varphi(x) = \hat{O}_1(\hat{O}_2\varphi(x)) = x \left(\frac{d\varphi(x)}{dx} \right) = x \frac{d\varphi(x)}{dx} = \left(x \frac{d}{dx} \right) \varphi(x), \quad (4.24)$$

$$\hat{O}_2\hat{O}_1\varphi(x) = \hat{O}_2(\hat{O}_1\varphi(x)) = \frac{d}{dx}(x\varphi(x)) = \varphi(x) + x \frac{d\varphi(x)}{dx} = \left(1 + x \frac{d}{dx} \right) \varphi(x), \quad (4.25)$$

Vidíme, že působení operátoru $\hat{O}_1\hat{O}_2$ na funkci $\varphi(x)$ dává jiný výsledek, než působení operátoru $\hat{O}_2\hat{O}_1$ na tutéž funkci $\varphi(x)$. Tedy operátor $\hat{O}_1\hat{O}_2$ není roven operátoru $\hat{O}_2\hat{O}_1$, tj. $\hat{O}_1\hat{O}_2 \neq \hat{O}_2\hat{O}_1$. Ze vztahů (4.24,4.25) dále dostáváme, že

$$\hat{O}_1\hat{O}_2 = x \frac{d}{dx} \quad (4.26)$$

a

$$\hat{O}_2\hat{O}_1 = \hat{1} + x \frac{d}{dx} \quad (4.27)$$

Všimněte si, že explicitní tvar operátoru definovaného jako součin operátorů zjistíme tak, že operátory necháme působit na nějakou funkci z prostoru \mathcal{F} .

Pro účely kvantové mechaniky je užitečné zavést tzv. komutátor operátorů \hat{O}_1 a \hat{O}_2 . Jde opět o operátor, jenž označujeme symbolem $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$ a definujeme takto:

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1. \quad (4.28)$$

Z této definice je zřejmé, že platí

$$[\hat{O}_2, \hat{O}_1] = -[\hat{O}_1, \hat{O}_2]. \quad (4.29)$$

Poznamenejme, že komutátor dvou komutujících operátorů roven nule, zatímco komutátor dvou nekomutujících operátorů je nenulový operátor.

Užijeme-li vztahy (4.26),(4.27) dostaneme, že komutátor operátorů $\hat{O}_1 = x$ a $\hat{O}_2 = \frac{d}{dx}$ z našeho příkladu je roven

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -\hat{1}. \quad (4.30)$$

($-\hat{1}$ je operátor, který mění jen znaménko funkce, tj. násobí ji -1).

n -tá mocnina operátoru \hat{O} je operátor, který označujeme \hat{O}^n a definujeme jako

$$\hat{O}^n = \underbrace{\hat{O} \dots \hat{O}}_n, \quad (4.31)$$

⁶⁾ Nápověda: použijeme-li (viz rovnice (4.11)) vztah $\hat{O}_1\hat{O}_2(c_1\varphi_{(I)} + c_2\varphi_{(II)}) = \hat{O}_1(\hat{O}_2c_1\varphi_{(I)}) + \hat{O}_1(\hat{O}_2c_2\varphi_{(II)}) = \hat{O}_1\psi_1$ atd.

tj. působení tohoto operátoru na nějakou funkci je ekvivalentní n -násobnému postupnému působení operátoru \hat{O} na tuto funkci. Například pro $\hat{O} = \frac{d}{dx}$ je

$$\hat{O}^2 = \frac{d^2}{dx^2}, \dots, \hat{O}^n = \frac{d^n}{dx^n}. \quad (4.32)$$

Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru

Působí-li nějaký operátor \hat{O} na funkci $\varphi \in \mathcal{F}$, získáme obecně jinou funkci $\psi = \hat{O}\varphi$ z prostoru \mathcal{F} . V určitých případech se může stát, že působení operátoru \hat{O} na funkci φ dostaneme stejnou vynásobenou pouze určitou konstantou, tj.

$$\hat{O}\varphi = \lambda\varphi. \quad (4.33)$$

Číslo λ nazýváme vlastní hodnotou operátoru \hat{O} a funkci φ vlastní funkcí operátoru \hat{O} příslušející vlastní hodnotě λ .

Pro daný operátor \hat{O} může existovat obecně nekonečný počet vlastních hodnot a funkcí (je-li prostor \mathcal{F} nekonečné dimenze). Označme lineárně nezávislé vlastní funkce operátoru \hat{O}

$$u_1, u_2, \dots, u_n, \dots \quad (4.34)$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots \quad (4.35)$$

Lineární nezávislost vlastních funkcí zdůrazňujeme proto, abychom zabránili nejednoznačnosti; každá funkce cu_n (c je libovolná komplexní konstanta) je totiž také vlastní funkcí operátoru \hat{O} příslušející vlastní hodnotě λ_n . Vynásobíme-li totiž rovnici (4.33) konstantou c , dostaneme pro $\varphi = u_n$ a $\lambda = \lambda_n$

$$c(\hat{O}u_n) = \hat{O}(cu_n) = \lambda_n(cu_n). \quad (4.36)$$

Libovůle v konstantě c tak umožňuje normovat vlastní funkce.

Může se však stát, že k této vlastní hodnotě přísluší více lineárně nezávislých funkcí; potom říkáme, že tato vlastní hodnota je degenerovaná. Abychom tuto skutečnost zachytili, vezmeme za základ indexy rozlišující vlastní hodnoty. Vlastní funkce příslušející k dané vlastní hodnotě pak rozlišíme dalším indexem; budeme tedy psát

$$\underbrace{u_1^{(1)}, \dots, u_1^{(g_1)}}_{\lambda_1}; \underbrace{u_2^{(1)}, \dots, u_2^{(g_2)}}_{\lambda_2}; \dots; \underbrace{u_n^{(1)}, \dots, u_n^{(g_n)}}_{\lambda_n}; \dots \quad (4.37)$$

a říkat, že vlastní hodnota λ_n je g_n -násobně degenerovaná. Jestliže $g_n = 1$, vlastní hodnota λ_n je nedegenerovaná. Vidíme, že libovolná lineární kombinace vlastních funkcí příslušejících g_n -násobně degenerované vlastní hodnotě λ_n operátoru \hat{O} , tj.

$$v_n = c_1 u_n^{(1)} + c_2 u_n^{(2)} + \dots + c_{g_n} u_n^{(g_n)}, \quad (4.38)$$

kde c_1, c_2, \dots, c_{g_n} jsou libovolná komplexní čísla, je také vlastní funkce příslušející vlastní hodnotě λ_n operátoru \hat{O} . Přesvědčte se o tom⁷⁾!

Množina vlastních hodnot $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ daného operátoru \hat{O} se nazývá spektrum operátoru \hat{O} . Dosud jsme mlčky předpokládali, že vlastní hodnoty a funkce se dají rozlišit diskrétně se

⁷⁾ Dodatky používejte až v nouzi nejvyšší, případně pouze pro kontrolu, vždyť už toho z kvantové mechaniky umíte daleko víc, než tomu bylo například při čtení (lépe řešeno studiu) kapitoly 1.

měnícím indexem; v takovém případě budeme mluvit o diskretním spektru. Běžný je však i případ, kdy se 'index mění spojitě', tzn., že se jedná o spojitě se měnící proměnnou. Označíme-li ji k , nahradí se v předcházejících výrazech u_n funkcí $u(k)$ a λ_n funkcí $\lambda(k)$. V takovém případě mluvíme o spojitém spektru.

Najít vlastní hodnoty a vlastní funkce např. diferenciálního operátoru znamená řešit diferenciální rovnici s danými okrajovými podmínkami. S tímto problémem jsme se již setkali v předcházející kapitole při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice, která je vlastně rovnicí pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) . \quad (4.39)$$

Vše, co jsme si právě řekli, si ozřejmíme na následujících příkladech.

Příklad 1

$$\hat{O} = -i\frac{d}{dx} \quad (4.40)$$

Poněvadž

$$-i\frac{d}{dx}(e^{ikx}) = k(e^{ikx}) , \quad (4.41)$$

je funkce

$$\varphi = e^{ikx} \quad (4.42)$$

vlastní funkcí operátoru \hat{O} příslušející vlastní hodnotě k (k je libovolné reálné číslo; pro k komplexní by buď pro $x \rightarrow -\infty$ nebo pro $x \rightarrow +\infty$ divergovala, a nebyla by omezená).

Tedy vlastní hodnoty operátoru \hat{O} jsou reálné, nedegenerované a tvoří spojitě spektrum.

Příklad 2

$$\hat{O} = \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.43)$$

a

$$\varphi_{(I)}(x) = \sin(kx) \quad \text{a} \quad \varphi_{(II)} = \cos(kx) \quad (4.44)$$

jsou vlastní hodnoty operátoru \hat{O} příslušející téže vlastní hodnotě k^2 (k je libovolné reálné číslo).

Tedy spektrum operátoru \hat{O} je spojitě, přičemž každá jeho vlastní hodnota je reálná a dvojnásobně degenerovaná.

Příklad 3

(Srovnej řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro částici v nekonečně hluboké pravoúhlé jámě - odstavec 3.4.2.)

$$\hat{O} = \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.45)$$

a požadujeme, aby vlastní funkce splňovaly okrajové podmínky

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0 . \quad (4.46)$$

Vlastní funkce operátoru \hat{O} jsou pouze

$$\varphi_n(x) = \sin(k_n x), \quad (4.47)$$

kde

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (4.48)$$

a odpovídající vlastní hodnoty jsou k_n^2 .

Tedy operátor \hat{O} má v tomto případě diskrétní spektrum, přičemž každá jeho hodnota je reálná a nedegenerovaná.

4.2. Hermitovské operátory

V kvantové mechanice se budeme setkávat pouze s tzv. lineárními hermitovskými (nebo stručněji jen hermitovskými) operátory⁸). Tyto operátory mají dvě pro kvantovou mechaniku důležité vlastnosti:

- vlastní hodnoty hermitovských operátorů jsou reálné
- vlastní funkce hermitovského operátoru příslušné k různým vlastním hodnotám jsou navzájem ortogonální .

Druhá věta nám zaručuje, že vlastní funkce hermitovského operátoru, které přísluší různým vlastním hodnotám, jsou ortogonální. Můžeme něco podobného tvrdit i o souboru funkcí $u_n^{(i)}$, ($i = 1, 2, \dots, g_n$), které patří ke g_n -násobně degenerované vlastní hodnotě λ_n ? Víme již, že také každá lineární kombinace (4.38) je vlastní funkcí \hat{O} příslušející k vlastní hodnotě λ_n . Nic nám proto nebrání vytvořit z g_n lineárně nezávislých funkcí $\{u_n^{(i)}\}$ stejný počet nových, lineárně nezávislých funkcí $\{v_n^{(i)}\}$ (to znamená napsat g_n rovnic typu (4.38) a určit c_1, c_2, \dots, c_{g_n}) tak, aby platilo

$$(v_n^{(i)}, v_n^{(j)}) = 0, \quad (4.49)$$

jestliže

$$i \neq j \quad (i, j = 1, 2, \dots, g_n). \quad (4.50)$$

Shrneme:

Můžeme vždy předpokládat, že pro soubor vlastních funkcí hermitovského operátoru platí

$$(u_n^{(i)}, u_m^{(j)}) = \delta_{nm} \delta_{ij} \quad (4.55)$$

pro všechna n, m, i, j , tzn., že (všechny) vlastní funkce jsou vzájemně ortogonální, neboli tvoří ortonormální systém. Automaticky je splněna jen ortogonalita vlastních funkcí s $n \neq m$ plynoucí z výše uvedené věty. Normalizaci všech vlastních funkcí a ortogonalizaci vlnových funkcí degenerovaných stavů musíme vždy prověřit a podle potřeby vždy provést.

Víme, že ze souboru lineárních operátorů můžeme pomocí několika algebraických pravidel vytvořit operátory složitější. Nechť výchozí operátory jsou hermitovské. Potom se nabízí otázka, za jakých podmínek jsou z nich vytvořené lineární operátory opět hermitovské. Na tuto otázku lze odpovědět následujícími třemi tvrzeními:

⁸) Podrobnější výklad je uveden v dodatku na straně 144.

- a) Nechť operátory \hat{O}_1 a \hat{O}_2 jsou hermitovské. Potom operátor $\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$ je rovněž hermitovský.
- b) Nechť \hat{A} je hermitovský operátor a α je reálné číslo. Pak operátor $\hat{B} = \alpha\hat{A}$ je hermitovský.
- c) Nechť \hat{O}_1 a \hat{O}_2 jsou dva hermitovské operátory, jež komutují, tj. $\hat{O}_1\hat{O}_2 = \hat{O}_2\hat{O}_1$. Potom operátor $\hat{O} = \hat{O}_1\hat{O}_2$ je rovněž hermitovský.

O všech hermitovských operátorech používaných v kvantové mechanice se předpokládá, že systém všech vlastních funkcí každého operátoru tvoří úplný systém funkcí. Úplnost systému vlastních funkcí znamená, že libovolnou funkci $\psi \in \mathcal{F}$ můžeme vyjádřit ve tvaru řady tvořené vlastními funkcemi $u_n^{(i)} \in \mathcal{F}$ takového operátoru:

$$\psi = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)} \quad (4.56)$$

Koeficienty $c_n^{(i)}$ v tomto rozkladu určíme jednoduše⁹⁾, využijeme-li ortonormovanost systému funkcí $u_n^{(i)}$. Vynásobíme-li rovnici (4.56) funkcí $u_m^{(j)*}$ a integrujeme přes celou definiční oblast proměnných. Jinými slovy vypočteme skalární součin levé i pravé strany (4.56) s funkcí $u_m^{(j)}$. Dostaneme

$$(u_m^{(j)}, \psi) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} (u_m^{(j)}, u_n^{(i)}) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} \delta_{nm} \delta_{ij} = c_m^{(j)}, \quad (4.57)$$

přičemž jsme použili vztah (4.55) a předpokládali jsme, že můžeme zaměnit pořadí sumy a integrálu¹⁰⁾. Dostali jsme tedy

$$c_m^{(j)} = (u_m^{(j)}, \psi) = \int u_m^{(j)*} \psi d\tau. \quad (4.58)$$

Zatímco v případě diskrétního spektra jsou vlastní funkce hermitovského operátoru kvadraticky integrovatelné, v případě spojitého spektra vlastní funkce obvyklým způsobem normovat nemůžeme, neboť integrál

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |u(\vec{r}; k)|^2 d^3r \quad (4.59)$$

diverguje. Divergence tohoto integrálu souvisí s tím, že funkce $u(\vec{r}; k)$ se neblíží v nekonečnu k nule¹¹⁾. Výše uvedená tvrzení o hermitovských operátorech platí i pro spojitě spektrum. Vlastnosti ortogonálnosti vlastních funkcí spojitěho spektra lze nejnadhěji vyjádřit pomocí tzv. Diracovy delta funkce. S pomocí této funkce lze pak také normovat vlastní funkce spojitěho spektra. Výklad tohoto formalismu však přesahuje rámec této přednášky, a proto zájemce odkazujeme na literaturu ([5], [6], [7], [8], [9], [10]).

4.3. Postuláty kvantové mechaniky

Formální stavbu kvantové mechaniky shrneme do pěti postulátů, z nichž se vychází při řešení kvantově-mechanických úloh a následně fyzikální interpretaci těchto řešení. Podotkneme, že

⁹⁾ Víceméně.

¹⁰⁾ V případě, že řada (4.56) je nekonečná, není možnost provést tuto záměnu vůbec zřejmá.

¹¹⁾ Příkladem takové funkce je de Broglieho vlna $\exp[i\vec{p}\vec{r}/\hbar]$.

některé z postulátů byly již uvedeny (i když třeba jen implicitně a pouze kvalitativně) a diskutovány v předchozích kapitolách. Postuláty, které zde uvedeme, nepředstavují nejobecnější soubor postulátů, z nichž lze kvantovou mechaniku vybudovat. Jsou ale voleny tak, aby byly co nejjednodušší a nejnázornější. Z tohoto důvodu jsou postuláty 4.3.1 až 4.3.4 vysloveny pro systém tvořený jen jednou částicí. Slova částice a systém budeme používat jako synonyma. O problematice více částic pojednává kapitola 7, kde je také uveden pátý postulát o nerozlišitelnosti stejných částic (strana 134, odstavec 7.1.2).

4.3.1. Popis stavu soustavy (částice)

Jak jsme již konstatovali dříve, kvantová mechanika se musí obejít bez pojmu trajektorie. Stav kvantověmechanické částice není zadán její polohou a rychlostí, ale komplexní funkcí reálných proměnných:

Postulát 1

Veškerá informace o stavu kvantověmechanické částice v čase t_0 je obsažena ve vlnové funkci $\psi(x, y, z; t_0)$ z lineárního prostoru funkcí \mathcal{F} . Čtverec absolutní hodnoty této funkce udává hustotu pravděpodobnosti výskytu částice v místě (x, y, z) v daném čase t_0 :

$$w(x, y, z; t_0) = |\psi(x, y, z; t_0)|^2 . \quad (4.60)$$

Jelikož pravděpodobnosti nezávislých jevů se sčítají, pravděpodobnost výskytu částice v objemu V v daném čase t_0 je dána vztahem

$$P(V; t_0) = \iiint_V |\psi(x, y, z; t_0)|^2 dV . \quad (4.61)$$

Splývá-li oblast V v (4.61) s celým prostorem, je tato pravděpodobnost rovna jistotě, takže

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z; t_0)|^2 dV = 1 . \quad (4.62)$$

Říkáme, že vlnová funkce $\psi(\vec{r}, t)$ je normována k jedničce; aby to bylo vůbec proveditelné, vlnová funkce musí být kvadraticky integrabilní. Nutnou podmínkou je tedy její konvergence (pro $|r| \rightarrow \infty$ se blížila k nule). Častý je i případ (viz rozptylové stavy), kdy je vlnová funkce všude omezená, ale pro $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ se k nule neblíží, a nelze ji tudíž normovat podle rovnice (4.62). V tomto případě se užívá formalismu normování k tzv. Diracově delta funkci - viz také poznámky v odstavcích 2.3.2 (na straně 18) případně 4.2 (strana 94).

Z předpokladu, že prostor \mathcal{F} vlnových funkcí je lineární prostor, plyne princip superpozice stavů. Tedy, jsou-li $\psi_1(\vec{r}, t_0)$ a $\psi_2(\vec{r}, t_0)$ dvě vlnové funkce popisující dva možné fyzikální stavy částice, pak také vlnová funkce

$$\psi(\vec{r}, t_0) = c_1\psi_1(\vec{r}, t_0) + c_2\psi_2(\vec{r}, t_0) , \quad (4.63)$$

kde c_1 a c_2 jsou komplexní čísla, představuje možný fyzikální stav téže částice.

Konečně nesmíme zapomínat, že vlnová funkce musí splňovat tzv. standardní podmínky¹²⁾. Proto prostor \mathcal{F} vlnových funkcí je tvořen pouze funkcemi, jež jsou na celém svém definičním oboru

- spojitě se všemi svými prvními derivacemi

¹²⁾ Tyto jsou uvedeny na stranách 19, 32.

- jednoznačné
- omezené.

4.3.2. Měřitelné fyzikální veličiny a operátory

Stav částice je v kvantové mechanice popsán vlnovou funkcí z prostoru \mathcal{F} . Fyzikální veličiny jsou pak reprezentovány operátory, které v tomto prostoru působí. To je obsahem druhého postulátu:

Postulát 2

Každé měřitelné fyzikální veličině A je přiřazen lineární hermitovský operátor \hat{A} , jehož vlastní funkce tvoří úplný systém.

Vlastní hodnoty α tohoto operátoru \hat{A} jsou jediné hodnoty, jichž může veličina A nabýt (a které můžeme také naměřit)

Poznámky:

- Operátory přiřazené v kvantové mechanice měřitelným fyzikálním veličinám musí být lineární proto, že působením lineárních operátorů se nenarušuje princip superpozice stavů, požadovaný postulátem 4.3.1.
- Protože výsledkem měření může být jen reálné číslo, museli jsme se omezit na takové lineární operátory, jejichž vlastní hodnoty jsou reálné; tuto vlastnost mají právě hermitovské operátory.
- Nutnost požadavku úplnosti systému vlastních funkcí operátoru, který reprezentuje měřitelnou fyzikální veličinu, se ozřejmí v diskusi postulátu 4.3.3 o střední hodnotě.

Konkrétní přiřazení operátorů jednotlivým fyzikálním veličinám definovaným v klasické mechanice je dán tímto návodem:

- V tzv. souřadnicové reprezentaci kartézské souřadnici x odpovídá operátor \hat{x} definovaný vztahem¹³⁾

$$\hat{x}\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z) \quad (4.64)$$

což symbolicky zapisujeme

$$\hat{x} = x, \quad (4.65)$$

a x -ové složce hybnosti p_x odpovídá operátor \hat{p}_x definovaný vztahem

$$\hat{p}_x\psi(x, y, z) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x, y, z), \quad (4.66)$$

což symbolicky zapisujeme

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad (4.67)$$

a analogicky pro složky y a z :

$$\hat{y} = y, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad (4.68)$$

¹³⁾ Vlnová funkce závisí stále na čase, ale jelikož v postulátu 4.3.2 a 4.3.3 jde o daný časový moment t_0 , argument t pro jednoduchost nevypisujeme.

$$\hat{z} = z \quad , \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad , \quad (4.69)$$

b) operátor \hat{A} reprezentující klasicky definovanou veličinu

$$A = A(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \quad (4.70)$$

se získá tak, že za souřadnice x, y, z a složky hybnosti p_x, p_y, p_z se do výrazu pro A (rovnice (4.70) dosadí odpovídající operátory $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ a $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ podle rovnic (4.65 - 4.69).

Jsou však i veličiny, které nemají klasickou analodii. Potom je třeba definovat přímo operátor tak, aby výsledky získané s jeho pomocí byly v souladu s experimentem. Na příkladu spinu to uvidíme v kapitole 6.

Pro další studium je důležité uvědomit si, že operátory souřadnice a hybnosti splňují komutační relace

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0 \quad , \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad , \quad [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad , \quad (4.71)$$

kde $i, j = x, y, z$, a $\hat{q}_x \equiv \hat{x}, \hat{q}_y \equiv \hat{y}, \hat{q}_z \equiv \hat{z}$.

Dále uvedeme operátory zobrazující nejdůležitější fyzikální veličiny. Uvážíme-li tvrzení o součtu a součinu hermitovských operátorů (viz odstavec 4.1, snadno se přesvědčíme o tom, že všechny níže uvedené operátory vytvořené z hermitovských operátorů souřadnice a hybnosti¹³) jsou rovněž hermitovské.

i) Operátor kinetické energie \hat{T}

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \longrightarrow \hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \quad (4.72)$$

Dosadíme-li sem za $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ z (4.67 - 4.69), dostaneme

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad , \quad (4.73)$$

kde Δ je Laplaceův operátor.

ii) Operátor potenciální energie \hat{V}

$$V = V(x, y, z) \longrightarrow \hat{V} = V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \quad (4.74)$$

Dosadíme-li sem obdobně z rovnic (4.65, 4.68 a 4.69), dostaneme

$$\hat{V} = V(x, y, z) \quad , \quad (4.75)$$

tj. operátor potenciální energie je přímo roven funkci $V(x, y, z)$.

iii) Operátor (celkové) energie = hamiltonián \hat{H}

$$E = T + V \longrightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.76)$$

Dosadíme-li sem z rovnic 4.73 a 4.75), dostaneme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad . \quad (4.77)$$

¹³) Důkaz toho, že operátory souřadnice a hybnosti jsou hermitovské, je proveden v Dodatku (strana 148).

4. Úvod do formalismu kvantové mechaniky

Celková energie vyjádřená jako funkce hybnosti a souřadnic se v klasické mechanice nazývá Hamiltonovou funkcí $H(\vec{p}, \vec{r}) = E$. Proto se operátor \hat{H} nazývá v kvantové mechanice také Hamiltonův operátor, případně kratěji hamiltonián.

iv) Operátor momentu hybnosti \hat{L}

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \longrightarrow \hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} \quad (4.78)$$

anebo ve složkách

$$L_x = yp_z - zp_y \longrightarrow \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad (4.79)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \longrightarrow \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad (4.80)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \longrightarrow \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (4.81)$$

Dosadíme-li sem za $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ a $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ podle (4.65 - 4.69), dostaneme

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (4.82)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (4.83)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (4.84)$$

Blíže si nyní povšimněme dvou měřitelných¹⁴⁾ - a) energie - b) hybnosti

a) Možné hodnoty energie E částice v daném potenciálovém poli $V(\vec{r})$ jsou dány vlastními hodnotami hamiltoniánu \hat{H} . Dosadíme-li do rovnice

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad (4.85)$$

za hamiltonián \hat{H} ze vztahu (4.77), dostaneme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (4.86)$$

neboli

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (4.87)$$

což je nám ze strany 32 dobře známá stacionární Schrödingerova rovnice. Vidíme, že řešit tuto stacionární Schrödingerovu rovnici znamená hledat vlastní hodnoty a vlastní funkce hamiltoniánu. Tento problém jsme již mnohokrát řešili v kapitole 3. Tam jsme viděli, že spektrum operátoru \hat{H} může být jak spojité, tak diskrétní (v případě vázaných stavů). Energie v kvantové mechanice může být tedy kvantována.

b) Možné hodnoty x -ové složky hybnosti p_x částice najdeme řešením rovnice

$$\hat{p}_x\varphi(x) = p_x\varphi(x), \quad (4.88)$$

¹⁴⁾ Více se o pojmu současně měřitelné veličiny dozvíme v odstavci 4.3.5.

kde p_x jsou vlastní hodnoty operátoru \hat{p}_x . Dosadíme-li do této rovnice za operátor \hat{p}_x z rovnice (4.67), dostaneme diferenciální rovnici

$$-i \frac{d}{dx} \varphi(x) = p_x \varphi(x) . \quad (4.89)$$

Jejími řešením jsou funkce

$$\varphi_{p_x}(x) = A \exp\left(\frac{ip_x x}{\hbar}\right) , \quad (4.90)$$

kde A nezávisí na x (může však obecně záviset na y, z).

Je zřejmé, že ať je p_x jakékoli, funkce (4.90) se nebude pro $|x| \rightarrow \infty$ nikdy blížit k nule, a není tudíž kvadraticky integrabilní. Tato funkce je příkladem funkce, která nesplňuje normalizační podmínku (4.62). Tuto podmínku je v tomto případě nutné nahradit normalizací k tzv. Diracově delta funkci, o níž jsme se již zmínili. Funkce (4.90) však i v tomto případě musí být všude omezená, z čehož plyne, že p_x musí být reálné (v opačném případě by funkce (4.90) divergovala buď pro $x \rightarrow \infty$, nebo pro $x \rightarrow -\infty$). Na druhé straně dospíváme k názoru, že každé reálné číslo p_x je vlastní hodnota operátoru \hat{p}_x , a tudíž z toho plyne, že hybnost není v kvantové mechanice kvantována.

4.3.3. Střední hodnota

Postulát 3

Mějme systém popsany normalizovanou vlnovou funkcí ψ a měřme na něm veličinu A . Potom pro střední hodnotu této veličiny A ve stavu ψ platí

$$\langle A \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau , \quad (4.91)$$

kde \hat{A} je operátor reprezentující veličinu A .

Jak jsme se již zmínili v souvislosti s postulátem 1 v odst. 4.3.1, je informace o kvantovém systému pouze statistická a měření je nutné chápat jako měření na velkém počtu ($N \rightarrow \infty$) navzájem nezávislých identických systémech, z nichž každý je popsán touž vlnovou funkcí ψ . Podle postulátu 2 v odst. 4.3.2 pak při každém měření veličiny A obdržíme některou z vlastních hodnot α_n operátoru \hat{A} (pro jednoduchost předpokládáme, že operátor \hat{A} má diskrétní spektrum). Jestliže z celkového počtu N měření nalezneme hodnotu α_n celkem N_n –krát, pak střední hodnota $\langle A \rangle$ ze všech měření je rovna

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_n \alpha_n \frac{N_n}{N} = \sum_n \lim_{N \rightarrow \infty} \alpha_n \frac{N_n}{N} = \sum_n \alpha_n P_n , \quad (4.92)$$

kde

$$P_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} \quad (4.93)$$

je pravděpodobnost, že u systému ve stavu ψ naměříme při měření veličiny A hodnotu α_n . Podle postulátu 4.3.3 můžeme experimentálně stanovenou veličinu $\langle A \rangle$ vypočítat z vlnové funkce ψ podle předpisu (4.91). Ukážeme si, jak souvisí vztah (4.91) se vztahem (4.92).

Vztah (4.91) můžeme upravit do tvaru (4.92), rozložíme-li funkci ψ podle vlastních funkcí operátoru \hat{A} - tedy $u_n^{(i)}$ (ty tvoří podle postulátu 2 odst. 4.3.2 úplný systém),

$$\psi = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)}, \quad (4.94)$$

kde

$$c_n^{(i)} = (u_n^{(i)}, \psi), \quad (4.95)$$

a dosadíme-li tento rozvoj do (4.91). Pak dostaneme

$$\langle A \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \sum_n \alpha_n \sum_{i=1}^{g_n} |(u_n^{(i)}, \psi)|^2. \quad (4.96)$$

Důkaz:

$$\langle A \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)}, \hat{A} \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} c_m^{(j)} u_m^{(j)} \right) = \quad (4.97)$$

$$= \left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)}, \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} c_m^{(j)} \hat{A} u_m^{(j)} \right) = \text{viz pozn. (a)} = \quad (4.98)$$

$$\left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)}, \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} c_m^{(j)} \alpha_m u_m^{(j)} \right) = \text{viz pozn. (b)} \quad (4.99)$$

$$= \text{viz pozn. (b)} \sum_n \sum_m \sum_{i=1}^{g_n} \sum_{j=1}^{g_m} c_n^{(i)*} c_m^{(j)} \alpha_m (u_n^{(i)}, u_m^{(j)}) = \text{viz pozn. (c)} \quad (4.100)$$

$$= \text{viz pozn. (c)} \sum_n \sum_m \sum_{i=1}^{g_n} \sum_{j=1}^{g_m} c_n^{(i)*} c_m^{(j)} \alpha_m \delta_{nm} \delta_{ij} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)*} c_n^{(i)} \alpha_n = \quad (4.101)$$

$$= \sum_n \alpha_n \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^{(i)}|^2 = \text{viz pozn. (d)} = \sum_n \alpha_n \sum_{i=1}^{g_n} |(u_n^{(i)}, \psi)|^2. \quad (4.102)$$

Zde jsme použili:

- (a) Skutečnost, že $u_m^{(j)}$ je vlastní funkce operátoru \hat{A} příslušející g_m -násobně degenerované vlastní hodnotě α_n ;
- (b) vlastností skalárního součinu vyjádřené vztahy (4.6, 4.7)
- (c) ortonormálnost souboru vlastních funkcí $u_n^{(i)}$ - viz rovnice (4.55);
- (d) vztah (4.58);

Srovnáním (4.67 a (4.69) nacházíme důležitý výsledek:

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^{(i)}|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |(u_n^{(i)}, \psi)|^2. \quad (4.103)$$

Z postulátu 4.3.3 plyne tento důsledek¹⁵⁾:

¹⁵⁾ Tento důsledek postulátu 4.3.3 lze zobecnit i na případ operátoru se spojitým spektrem (např. \hat{p}_x).

Je-li systém popsán normalizovanou funkcí ψ , pak pravděpodobnost P_n , že při měření veličiny A nalezneme hodnotu α_n , je rovna

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |(u_n^{(i)}, \psi)|^2, \quad (4.104)$$

kde $u_n^{(1)}, \dots, u_n^{(g_n)}$ je ortonormální soubor všech vlastních funkcí operátoru \hat{A} , které přísluší g_n -násobně degenerované vlastní hodnotě α_n , tj.

$$\hat{A}u_n^{(i)} = \alpha_n u_n^{(i)}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, g_n. \quad (4.105)$$

Odtud plyne fyzikální význam vlastních funkcí operátoru \hat{A} :

Vlastní funkce $u_n^{(i)}$ operátoru \hat{A} popisuje stav, kdy při měření veličiny A nalezneme právě hodnotu α_n .

4.3.4. Časový vývoj stavu

Dosud uvedené postuláty nedávají žádnou informaci o vývoji stavu systému v čase. Abychom získali dynamickou teorii, je nutné připojit další postulát:

Postulát 4

Časový vývoj stavu vlnové funkce $\psi(\vec{r}, t)$ je určen Schrödingerovou rovnicí

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r}, t). \quad (4.106)$$

kde \hat{H} je operátor energie, neboli hamiltonián systému¹⁶).

Rovnice (4.106) obsahuje první derivaci podle času, a proto, abychom předpověděli stav částice v čase t , musíme znát stav částice v nějakém čase t_0 , tj. musíme zadat počáteční podmínku $\psi(\vec{r}, t_0) = \varphi(\vec{r})$.

V případě, že hamiltonián nezávisí na čase, lze řešení Schrödingerovy rovnice (4.106) hledat ve tvaru (viz strana 31))

$$\psi(\vec{r}, t) = f(t)\varphi(\vec{r}). \quad (4.107)$$

Dosadíme-li (4.107) do Schrödingerovy rovnice (4.106), po úpravě dostaneme

$$\frac{1}{f(t)} \left[i\hbar \frac{df(t)}{dt} \right] = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[\hat{H}\varphi(\vec{r}) \right]. \quad (4.108)$$

Ježto levá strana této rovnice je funkcí t a pravá strana funkcí x, y, z , může tato rovnice platit jen tehdy, jsou-li obě její strany rovny téže konstantě, kterou označme E . Dostáváme

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \quad (4.109)$$

$$\hat{H}\varphi_E(\vec{r}) = E\varphi_E(\vec{r}). \quad (4.110)$$

Rovnice (4.109) má řešení

$$f(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \quad (4.111)$$

¹⁶) Přestaňte už, prosím, říkat tomu hamiltoniánu κ .

Rovnici (4.110) pro vlastní hodnoty a vlastní funkce hamiltoniánu známe jako stacionární Schrödingerovu rovnici. Podle postulátu 2 v odst. 4.3.2 má konstanta E význam energie. Stav popsaný funkcí (4.107)

$$\psi_E(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{-i}{\hbar}Et\right)\varphi_E(\vec{r}) \quad (4.112)$$

s ostrou hodnotou energie se nazývá stacionární stav. Toto pojmenování odráží skutečnost, že střední hodnoty fyzikálních veličin (které samy nezávisí na čase) jsou ve stavu (4.112) nezávislé na čase. Skutečně:

$$\langle A \rangle_{stac} = \left(\psi_E(\vec{r}, t), \hat{A}\psi_E(\vec{r}, t)\right) = \int \psi_E^*(\vec{r}, t)\hat{A}\psi_E(\vec{r}, t)d^3\vec{r} = \quad (4.113)$$

$$= \int \exp\frac{iEt}{\hbar}\varphi_E^*(\vec{r})\hat{A}\exp\frac{-iEt}{\hbar}\varphi_E(\vec{r})d^3\vec{r} = \quad (4.114)$$

$$= \int \varphi_E^*(\vec{r})\hat{A}\varphi_E(\vec{r})d^3\vec{r} = \left(\varphi_E(\vec{r}), \hat{A}\varphi_E(\vec{r})\right), \quad (4.115)$$

a tedy $\langle A \rangle_{stac}$ nezávisí na čase. Speciálně ani hustota pravděpodobnosti výskytu částice ve stacionárním stavu, tj.

$$|\psi_E(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi_E(\vec{r})|^2, \quad (4.116)$$

nezávisí na čase.

4.3.5. Současně měřitelné veličiny a úplný soubor kvantových čísel

Podle důsledku postulátu 3 v odst. 4.3.3 víme, že shoduje-li se vlnová funkce některého stavu částice s vlastní funkcí operátoru \hat{A} , reprezentující fyzikální veličinu A , má v tomto stavu veličina A ostrou hodnotu rovnou příslušné vlastní hodnotě operátoru \hat{A} . Je zřejmé, že je-li vlnová funkce ψ některého stavu současně vlastní funkcí několika operátorů, mají v tomto stavu ostré hodnoty všechny fyzikální veličiny přiřazené těmto operátorům. Má-li ve stavu ψ několik fyzikálních veličin ostré hodnoty, je principiálně možné také současně změřit ostré hodnoty všech těchto veličin, a takové veličiny proto nazýváme současně měřitelné veličiny.

Současná měřitelnost dvou anebo více fyzikálních veličin není tedy (jak vidíme) v kvantové mechanice samozřejmá. K tomu, aby dvě fyzikální veličiny A a B byly současně měřitelné, je nutné, aby operátory \hat{A} a \hat{B} je reprezentující měly úplný společný systém vlastních funkcí. Lze dokázat¹⁷⁾, že tuto vlastnost mají pouze jen komutativní operátory; aby operátory \hat{A} a \hat{B} měly společný úplný systém vlastních funkcí, musí platit

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad (4.117)$$

Dvě fyzikální veličiny, které jsou reprezentovány komutativními operátory, mohou být principiálně současně změřeny (a takové veličiny nazýváme současně měřitelnými veličinami). Dvě fyzikální veličiny, reprezentované nekomutativními operátory, nemohou být současně změřeny. Měření jedné veličiny mění stav systému tak, že hodnota druhé veličiny se stává neurčitou.

¹⁷⁾ Viz dodatek 8.4.4 na straně 147.

Příkladem dvojice fyzikálních veličin, které nejsou současně měřitelné, je souřadnice x a x -ová složka hybnosti P_x . Podle vztahu (4.71) víme, že operátory reprezentující tyto veličiny nekomutují. Pro dvojici nekomutativních operátorů můžeme vždy odvodit Heisenbergovu relaci neurčitosti, speciálně pro operátory \hat{x} a \hat{p}_x platí (srovnej se stranou 24)

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.118)$$

Na druhé straně operátory $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ po dvou komutují, a proto veličiny p_x, p_y, p_z jsou v principu současně měřitelné.

Jak jsme právě viděli, nemohou mít v kvantových systémech všechny fyzikální veličiny současně ostrou hodnotu. Proto se v kvantové mechanice stav systému charakterizuje hodnotami všech nezávislých fyzikálních veličin, které mohou mít současně ostrou hodnotu. Jinými slovy, v kvantové mechanice je stav systému jednoznačně určen hodnotami všech nezávislých fyzikálních veličin, jejichž operátory navzájem komutují. To znamená, že pro daný systém musíme vždy najít všechny nezávislé po dvou komutující operátory. Vlastní hodnoty těchto operátorů a jim příslušná vlastní funkce pak rozlišují jednotlivé stavy systému.

Ukážeme si to na příkladu volné částice pohybující se v trojrozměrném prostoru. V tomto případě lze vybrat tyto tři nezávislé navzájem komutující operátory

$$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z. \quad (4.119)$$

Stav volné částice je proto jednoznačně určen určen vlnovou funkcí, která je společnou vlastní funkcí operátorů $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$, tj.

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi, \quad \hat{p}_y \psi = p_y \psi, \quad \hat{p}_z \psi = p_z \psi. \quad (4.120)$$

Těmto třem rovnicím vyhovuje de Broglieho vlna

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\vec{r}) = C \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z) \right]. \quad (4.121)$$

Trojici indexů p_x, p_y, p_z u vlnové funkce (4.121), označující odpovídající vlastní hodnoty operátorů $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$, pak nazýváme úplným souborem kvantových čísel. Vlnová funkce (4.121) tedy popisuje stav částice s ostrou hodnotou hybnosti \vec{p} .

Pro volnou částici je hamiltonián roven

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}. \quad (4.122)$$

Poněvadž zřejmě platí

$$\left[\hat{T}, \hat{p}_x \right] = \left[\hat{T}, \hat{p}_y \right] = \left[\hat{T}, \hat{p}_z \right] = 0, \quad (4.123)$$

je funkce (4.121) rovněž vlastní funkcí hamiltoniánu (4.122) (můžeme se o tom přesvědčit¹⁸⁾ výpočtem¹⁹⁾). V tomto případě mají v témže stavu ostrou hodnotu jak tři složky hybnosti, tak energie částice. Ta však již závisí na hybnosti částice:

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (4.124)$$

poněvadž operátor kinetické energie \hat{T} je sám funkcí operátorů $\hat{p}_x^2, \hat{p}_y^2, \hat{p}_z^2$.

¹⁸⁾ Lehce?

¹⁹⁾ Snadným?

Všimněme si toho, že pro částici pohybující se v potenciálovém poli $V(x, y, z)$ nemohou mít energie a hybnost nikdy současně ostré hodnoty. V tomto případě

$$\left[\hat{p}_j, \hat{H} \right] \neq 0, \quad j = x, y, z, \quad (4.125)$$

poněvadž zřejmě $[\hat{p}_j, V(x, y, z)] \neq 0$. Z toho také plyne, že celkovou energii částice E nelze rozdělit na část odpovídající její kinetické energii a na část odpovídající její potenciální energii, jak jsme na to zvyklí v klasické mechanice.

V případě elektronu v atomu vodíku (viz odstavec 5.2.1) uvidíme, že existují 3 veličiny (bez spinu), které lze u elektronu současně měřit: energie E , čtverec momentu hybnosti L^2 a průmět L_z tohoto momentu hybnosti do osy z . Odpovídající operátory \hat{H} , \hat{L}^2 a \hat{L}_z skutečně komutují a jejich vlastní hodnoty $(E_n, \hbar^2 l(l+1), m\hbar)$ plně určují společnou vlastní funkci $\varphi_{nlm}(\vec{r})$, která popisuje stav elektronu v atomu vodíku. Úplným souborem kvantových čísel je v tomto případě trojice (n, l, m) .

5 Pohyb v centrálním poli

5.1. Moment hybnosti

Budeme se nyní zabývat kvantovou teorií momentu hybnosti jako nutným úvodem do pojednání o atomu vodíku

5.1.1. Operátory momentu hybnosti

Podle vztahů (4.82–4.84) jsou jednotlivým složkám momentu hybnosti přiřazeny operátory

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (5.1)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (5.2)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (5.3)$$

Dříve, než přistoupíme ke zkoumání přípustných hodnot momentu hybnosti v kvantové mechanice, najdeme komutační relace pro operátory $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. Použili jsme k tomu komutačních relací (4.71) pro operátory souřadnice a složek hybnosti:

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (5.4)$$

přičemž ostatní komutátory ze složek $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ a $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ jsou rovny nule. Nyní snadno vypočteme komutátor $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) - \quad (5.5)$$

$$- (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) - (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) = \quad (5.6)$$

$$= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \quad (5.7)$$

$$- (\hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_z) = \quad (5.8)$$

$$= \hat{y}\hat{p}_x (\hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z) - \hat{x}\hat{p}_y (\hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z) = \quad (5.9)$$

$$= \hat{y}\hat{p}_x [\hat{p}_z\hat{z}] - \hat{x}\hat{p}_y [(\hat{p}_z\hat{z})] = -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{x}\hat{p}_y = \quad (5.10)$$

$$= i\hbar (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z. \quad (5.11)$$

Obdobným způsobem spočteme $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$ a $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$, takže v souhrnu

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad (5.12)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad (5.13)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y . \quad (5.14)$$

Operátory složek momentu hybnosti mezi sebou nekomutují, avšak libovolná složka operátoru momentu hybnosti komutuje s operátorem čtverce momentu hybnosti \hat{L}^2 , jenž je charakterizován takto:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 . \quad (5.15)$$

Důkaz:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = \hat{L}^2 \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}^2 = \quad (5.16)$$

$$= (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) \hat{L}_x - \hat{L}_x (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) = \quad (5.17)$$

$$\hat{L}_x^3 + \hat{L}_y^2 \hat{L}_x + \hat{L}_z^2 \hat{L}_x - (\hat{L}_x^3 + \hat{L}_x \hat{L}_y^2 + \hat{L}_x \hat{L}_z^2) = \quad (5.18)$$

$$= \hat{L}_y^2 \hat{L}_x - (\hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y) - \hat{L}_x \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \hat{L}_x - (\hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z) - \hat{L}_x \hat{L}_z^2 = \quad (5.19)$$

$$= \hat{L}_y (\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_z - \hat{L}_x \hat{L}_y) + (\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x - \hat{L}_y) \hat{L}_y + \hat{L}_z (\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z) + (\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x - \hat{L}_z) \hat{L}_z \quad (5.20)$$

$$= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z = \quad (5.21)$$

$$= \hat{L}_y (-i\hbar \hat{L}_z) + (-i\hbar \hat{L}_z) \hat{L}_y + \hat{L}_z (i\hbar \hat{L}_y) + \hat{L}_y (i\hbar) \hat{L}_z = \quad (5.22)$$

$$= -i\hbar (\hat{L}_y \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_z) = 0 . \quad (5.23)$$

Stejně spočítáme komutátory $[\hat{L}^2, \hat{L}_y]$ a $[\hat{L}^2, \hat{L}_z]$.

Shrňme:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 . \quad (5.24)$$

Z komutačních relací (5.12 - 5.14) je zřejmé, že u kvantové částice není možné současně přesně určit všechny složky vektoru \vec{L} , tj přesně stanovit velikost i směr vektoru \vec{L} . Jak plyne ze vztahu (5.24), současně měřitelný je pouze čtverec velikosti vektoru \vec{L} a jedna z jeho složek.

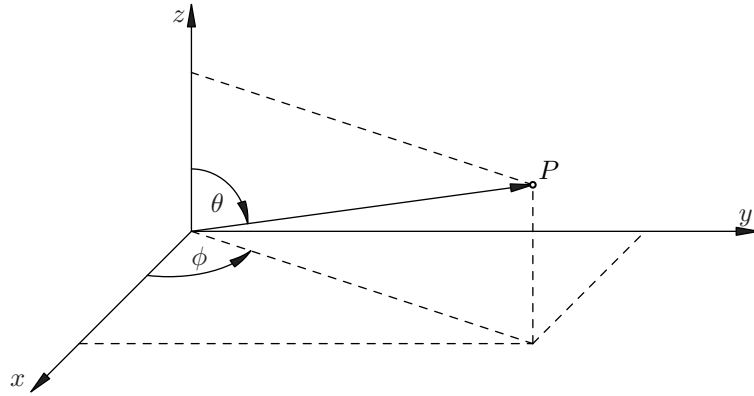
Při studiu operátorů momentu hybnosti není výhodné pracovat s kartézskými souřadnicemi, ale se souřadnicemi sférickými r, θ, ϕ , jejichž vztah ke kartézským souřadnicím x, y, z je dán rovnicemi

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi , \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi , \\ z &= r \cos \theta , \end{aligned} \quad (5.25)$$

kde $r \geq 0, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Transformační vztahy (5.25) se dají snadno odvodit z obr. 5.1.

Při přechodu ke sférickým souřadnicím (např. při výpočtu integrálů udávajících hustotu pravděpodobnosti výskytu částice popsané vlnovou funkcí, jež je vyjádřena ve sférických souřadnicích) nesmíme zapomenout, že objemový element $d\tau = dx dy dz$ se transformuje v

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega , \quad (5.26)$$



Obr. 5.1 Poloha bodu P je určena buď kartézskými souřadnicemi (x, y, z) , nebo sférickými souřadnicemi (r, θ, φ) ; svázány jsou transformačními vztahy (5.25)

kde $d\Omega = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ je element prostorového úhlu ve směru určeném úhly θ, φ .

Poloha bodu P je určena buď kartézskými souřadnicemi (x, y, z) , nebo sférickými souřadnicemi (r, θ, φ) ; svázány jsou transformačními vztahy (5.25)

S pomocí transformačních rovnic (5.25) vyjádříme parciální derivace v pravoúhlých souřadnicích pomocí derivací ve sférických souřadnicích. Dostaneme tak vyjádření operátorů $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ a \hat{L}^2 ve sférických souřadnicích¹⁾:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotg \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (5.27)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotg \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (5.28)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.29)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (5.30)$$

Z rovnic (5.27 - 5.29 a 5.30) je vidět, že všechny operátory vztahující se k momentu hybnosti působí pouze na úhlové proměnné θ a φ a nikoliv na r . V tom tkví výhodnost použití sférických souřadnic při zkoumání vlastností vlastních funkcí a vlastních hodnot takových operátorů, což bude předmětem dalšího odstavce.

5.1.2. Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátorů \hat{L}_z a \hat{L}^2

Zjistili jsme, že spolu se čtvercem velikosti momentu hybnosti můžeme současně přesně určit pouze jednu z jeho složek. Protože ve sférických souřadnicích má nejjednodušší tvar operátor \hat{L}_z , budeme se spolu s operátorem \hat{L}^2 zabývat z -ovou složkou momentu hybnosti (osa z má zatím v prostoru libovolný směr).

Ježto operátory \hat{L}_z a \hat{L}^2 komutují, je možné najít pro ně společný soubor ortonormálních vlastních funkcí (viz odstavce 4.3.5), které budou řešením rovnic

$$\hat{L}_z g(\theta, \varphi) = L_z g(\theta, \varphi), \quad (5.31)$$

$$\hat{L}^2 g(\theta, \varphi) = L^2 g(\theta, \varphi), \quad (5.32)$$

¹⁾ Podrobný výpočet je proveden například v [13].

nebo po dosazení za \hat{L}_z a \hat{L}^2 dle (5.29 a (5.30)

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} g(\theta\varphi) = L_z g(\theta\varphi) , \quad (5.33)$$

$$-\hbar \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] g(\theta\varphi) = L^2 g(\theta\varphi) . \quad (5.34)$$

Přítom nás zajímají jen ta řešení rovnic (5.33), (5.34), která splňují v celém oboru proměnných θ, φ ($0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$) standardní podmínky (viz strana 19).

1) Vlastní hodnoty a vlastní funkce operátoru \hat{L}_z - řešení rovnice (5.33)

Řešení rovnice (5.33) jest:

$$g(\theta\varphi) = Rf(\theta) \exp\left(\frac{iL_z\varphi}{\hbar}\right) , \quad (5.35)$$

kde R nezávisí na θ a φ (ale může záviset na r) a $f(\theta)$ je nějaká funkce proměnné θ . Funkce (5.35) musí splňovat standardní podmínky. Musí být zajištěna její jednoznačnost. Poněvadž (r, θ, φ) a $(r, \theta, \varphi + 2\pi)$ jsou souřadnice téhož bodu, bude funkce $g(\theta\varphi)$ jednoznačná pouze tehdy, bude-li periodickou funkcí φ s periodou 2π :

$$g(\theta\varphi + 2\pi) = g(\theta\varphi) . \quad (5.36)$$

Aplikace podmínky (5.36) na rovnici (5.35) vede k požadavku, aby

$$\exp\left(i\frac{L_z}{\hbar}2\pi\right) = 1 . \quad (5.37)$$

Tato podmínka je splněna, je-li

$$L_z = m\hbar , \quad \text{kde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.38)$$

Průmět momentu hybnosti do určitého směru může tedy nabývat pouze celistvých násobků veličiny \hbar , a je tedy kvantován.

2) Vlastní hodnoty a vlastní funkce operátoru \hat{L}^2 - řešení rovnice (5.34)

Dosaďme funkci (5.35) do rovnice (5.34). Po dělení výrazem $\exp[im\varphi]$ dostaneme rovnici pro $f(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\frac{\lambda - m^2}{\sin^2 \theta} \right) f(\theta) = 0 , \quad (5.39)$$

kde

$$\lambda = \frac{L^2}{\hbar^2} . \quad (5.40)$$

Řešit rovnici (5.39) není již jednoduché²⁾ a jsou k tomu nutné znalosti z teorie speciálních funkcí. Proto zde uvedeme pouze výsledky.

Lze ukázat, že řešení rovnice (5.39), jež splňuje všechny standardní podmínky (zejména je omezená pro všechna $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$) neexistuje pro všechna λ , ale pouze pro

$$\lambda_l = l(l+1) , \quad \text{kde } l = 0, 1, 2, \dots , \quad (5.41)$$

²⁾ Konečně se trpělivý čtenář dočkal autorů smutného doznání!

přičemž $|m| \leq l$. Hledané řešení je pak

$$f(\theta) = P_l^{|m|}(\cos \theta) , \quad (5.42)$$

kde $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ jsou tzv. přidružené Legendrovy polynomy.

Příklady některých přidružených Legendrových polynomů jsou uvedeny v tabulce I.:

Tabulka I.

Přidružené Legendrovy polynomy $P_l^{|m|}(\Xi)$ ($\Xi \in \langle 1, 1 \rangle$) a $l = 0, 1$ a 2

Vlastní hodnoty operátoru čtverce velikosti momentu hybnosti jsou tedy rovněž kvantovány a vzhledem k rovnicím (5.40) a (5.41) jsou rovny

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) , \quad \text{kde } l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.43)$$

Poznamenejme, že kvantování čtverce velikosti momentu hybnosti plyne z požadavku, aby vlnová funkce $g(\theta, \varphi)$, popisující stav s definovanou velikostí momentu hybnosti a definovaným průmětem momentu hybnosti do osy z , byla pro všechna $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$ omezená.

Dosadíme-li řešení (5.42) do vztahu (5.35), dostaneme vlastní funkce operátoru \hat{L}^2 (a také operátoru \hat{L}_z):

$$g_{lm}(\theta, \varphi) = R P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp im\varphi , \quad (5.44)$$

kde $l = 0, 1, 2, \dots$ a $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Funkce $g_{lm}(\theta, \varphi)$ dané vztahem (5.44) jsou vlastní funkce (komutujících) hermitovských operátorů \hat{L}_z a \hat{L}^2 , a proto jsou vzájemně ortogonální. Lze dále ukázat, že množina všech $g_{lm}(\theta, \varphi)$ tvoří úplný systém funkcí v prostoru θ, φ .

Sférické funkce

Normalizované vlastní funkce operátorů \hat{L}_z a \hat{L}^2 se nazývají sférické funkce a označují se

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi) , \quad (5.45)$$

kde N_{lm} je taková normalizační konstanta, aby

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (5.46)$$

Pro ilustraci uvedme několik z prvních sférických funkcí:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} , \quad (5.47)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta , \quad Y_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi) , \quad (5.48)$$

$$Y_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) , \quad (5.49)$$

$$Y_{2\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi) , \quad (5.50)$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\varphi) , \quad (5.51)$$

Shrňme dosažené výsledky:

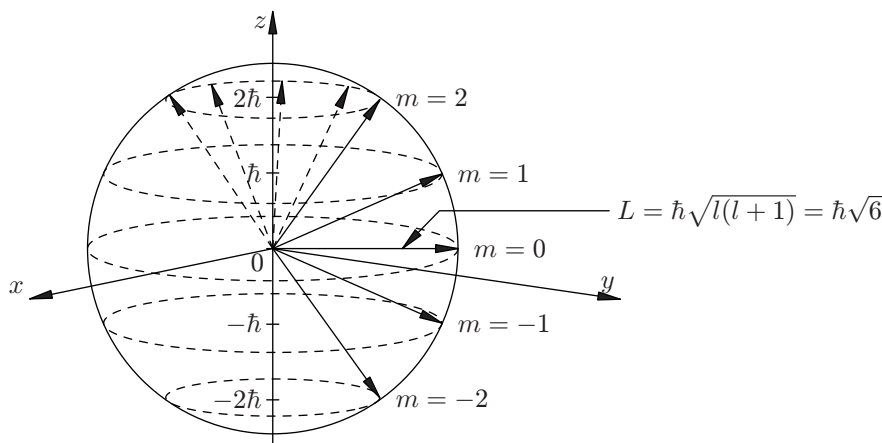
$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.52)$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.53)$$

kde $l = 0, 1, 2, \dots$ a $|m| \leq l$.

Z rovnice (5.53) plyne, že čtverec momentu hybnosti je kvantován a může nabývat pouze diskrétních hodnot $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ s $l = 0, 1, 2, \dots$. Přitom vlastní hodnota L^2 je $(2l+1)$ -násobně degenerovaná. Z rovnice (5.52) je vidět, že pro danou hodnotu L^2 existuje $2l+1$ průmětů $L_z = m\hbar$ ($m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$) odpovídajících průmětu momentu hybnosti do osy z . Průmět momentu hybnosti do zvoleného směru nabývá tedy pouze celočíselných násobků \hbar . Poněvadž operátor \hat{L}_z nekomutuje s operátory \hat{L}_x a \hat{L}_y , o průmětu momentu hybnosti do osy x a y nelze již nic říci, poněvadž nemají ostrou hodnotu.

Uvedené výsledky nás opravňují používat představu o prostorovém kvantování momentu hybnosti, která je zřejmá z obr. 5.2. Skutečnost, že průmět momentu hybnosti do osy x a y nemá ostrou hodnotu, znamená, že je pokryt vždy celý kužel orientací, což si můžeme názorně představit tak, že vektor \vec{L} koná kolem osy z precesní pohyb. Vektorový model z obr. 5.2 vychází z názorných klasických představ a při řešení mnoha úloh (např. skládání momentů hybnosti) může být velice užitečný.



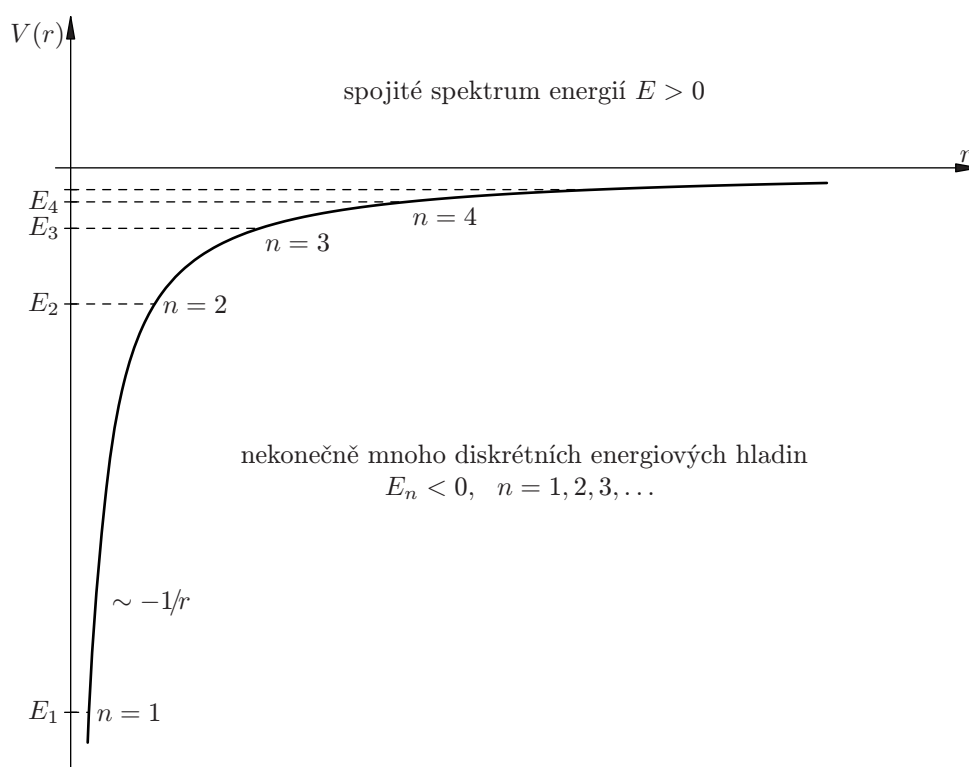
Obr. 5.2 Prostorové kvantování momentu hybnosti. Pro $l = 2$ existuje 5 průmětů momentu hybnosti do osy z rovných $-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$

5.2. Atom vodíku

5.2.1. Schrödingerova rovnice pro atom vodíku

Potenciální energie V elektronu v atomu vodíku (obr. 5.3) závisí pouze na vzdálenosti r od atomového jádra (o němž předpokládáme, že je nehybné, a zvolíme v něm počátek souřadnicového systému) a je dána vztahem

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.54)$$



Obr. 5.3 Coulombovská potenciální energie

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

elektronu v atomu vodíku a příslušné energetické spektrum

Tento potenciál zřejmě odpovídá Coulombově síle

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\text{grad } V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r}. \quad (5.55)$$

Energetické hladiny atomu vodíku pak získáme řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}), \quad (5.56)$$

kde \hat{H} je hamiltonián elektronu v coulombovském poli (5.54):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.57)$$

Naším úkolem je tedy nalézt energetické hladiny elektronu vázaného v trojrozměrné potenciálové jámě $V(r)$. Z průběhu potenciálu na obr. 5.3 je zřejmé, že vázané stavy mají zápornou energii. Proto budeme hledat pouze taková řešení rovnice (5.56), jímž přísluší $E < 0$.

Vzhledem k tomu, že potenciál (5.54) závisí na r , je výhodné vyjádřit také Laplaceův operátor Δ ve sférických souřadnicích r, θ, ϕ . Vyjádříme-li s pomocí transformačních rovnic

(5.25) parciální derivace v kartézských souřadnicích pomocí derivací ve sférických souřadnicích, po zdlouhavém (ale snadném) počítání dostaneme

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (5.58)$$

Všimněme si výrazu v hranatých závorkách, který závisí jen na úhlových proměnných θ , ϕ . Tento výraz je totožný s výrazem v hranaté závorce na pravé straně rovnice (5.30) definující operátor \hat{L}^2 . Tedy Laplaceův operátor (5.58) ve sférických souřadnicích můžeme vyjádřit takto:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}, \quad (5.59)$$

kde operátor \hat{L}^2 působí jen na úhlové proměnné θ , ϕ . Použijeme-li (5.59), můžeme hamiltonián (5.57) vyjádřit ve tvaru

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.60)$$

Protože operátor \hat{H} závisí na úhlových proměnných θ a ϕ pouze prostřednictvím operátoru \hat{L}^2 , jehož vlastní funkce jsou $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (srovnej rovnici (5.53)), můžeme řešení stacionární Schrödingerovy rovnice (5.56) hledat ve tvaru

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.61)$$

(Jinými slovy, vztah (5.61) vyjadřuje skutečnost, že v rovnici (5.56) s hamiltoniánem (5.60) lze provést separaci proměnných.)

Dosadíme-li funkci (5.61) do rovnice (5.56), dostaneme

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{R(r)}{2m_e r^2} \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = ER(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.62)$$

Protože $Y_{lm}(\theta, \phi)$ je vlastní funkcí operátoru \hat{L}^2 , v rovnici (5.62) dosadíme za $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$ podle rovnice (5.53) výraz $\hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$ a vzniklou rovnici pak vydělíme funkcí $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Obdržíme tak rovnici pro radiální funkci $R(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r). \quad (5.63)$$

Indexy E a l u funkce $R_{El}(r)$ vyjadřují skutečnostm že tato funkce závisí jak na hodnotě energie E , tak na kvantovém čísle l . Z rovnice (5.63) plyne že radiální funkce nezávisí na kvantovém čísle m . Z rovnice (5.63) je rovněž vidět, že energie E bude obecně záviset na kvantovém čísle l .

Dříve, než přistoupíme k řešení rovnice (5.63), odvodíme komutační relace pro hamiltonián (5.60). Protože operátor \hat{L}^2 působí jen na úhlové proměnné θ , ϕ musí komutovat s každým operátorem, který působí pouze na proměnnou r . Protože samozřejmě komutuje sám se sebou, je z (5.60) ihned vidět, že

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0. \quad (5.64)$$

Operátor \hat{L}_z působí na proměnnou ϕ , přičemž, jak víme, komutuje s operátorem \hat{L}^2 . Z toho plyne, že operátor \hat{L}_z komutuje s hamiltoniánem (5.60):

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (5.65)$$

Ježto operátory \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z vzájemně komutují, znamená to podle odstavce 4.3.5, že pro částici pohybující se v centrálním poli (5.54) můžeme současně přesně určit energii, čtverec momentu hybnosti a jeho průmět do osy z . Vlnová funkce (5.61) pak musí být společnou vlastní funkcí těchto tří operátorů. Přesvědčíme se o tom:

$$\hat{L}_z \varphi(r, \theta, \phi) = R_{El}(r) \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) \stackrel{(5.52)}{=} R_{El}(r) m \hbar Y_{lm}(\theta, \phi) = m \hbar \varphi(r, \theta, \phi), \quad (5.66)$$

$$\hat{L}^2 \varphi(r, \theta, \phi) = R_{El}(r) \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \stackrel{(5.53)}{=} R_{El}(r) l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 \varphi(r, \theta, \phi) \quad (5.67)$$

a z rovnice

$$\hat{H} \varphi(r, \theta, \phi) = E \varphi(r, \theta, \phi)$$

vyplývá rovnice (5.63) pro radiální funkci $R_{El}(r)$. Vlnová funkce (5.61) popisující stav částice v centrálním poli je tedy jednoznačně určena třemi kvantovými čísly E , l , m :

$$\varphi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.68)$$

Vlnová funkce (5.68) musí ještě splňovat standardní podmínky, a proto musíme zajistit, aby také funkce $R_{El}(r)$ byla pro všechna $r \geq 0$ spojitá i se svou první derivací, jednoznačná a omezená.

5.3. Moment hybnosti

Řešení rovnice (5.63) vyžaduje důkladnější znalost řešení diferenciálních rovnic. Proto je nebudeme provádět a uvedeme opět jen závěry:

Rovnice (5.63) má pro $E < 0$ (odpovídající vázaným stavům) řešení, jež splňuje všechny standardní podmínky²⁾ kladené na vlnovou funkci (zejména je omezené pro všechna $r \geq 0$) pouze tehdy, je-li energie rovna některé z hodnot

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}, \quad \text{kde } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.69)$$

a kvantové číslo l splňuje nerovnost

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (5.70)$$

Energie vázaných stavů je, jak jsme očekávali, kvantována, přičemž v našem konkrétním případě s Coulombovským potenciálem (5.54) nezávisí na kvantovém čísle l . Pro energii $E > 0$, která již ale neodpovídá vázanému stavu, nedostáváme při hledání řešení rovnice (5.63), jež by vyhovovalo standardním podmínkám, žádné omezení na hodnotu parametru E , a proto kladné energie tvoří spojitě spektrum. Stav s kladnou energií mají význam v teorii rozptylu a zde se jimi nebudeme zabývat. To znamená, že spektrum Hamiltonova operátoru elektronu v atomu vodíku je v oblasti záporných hodnot diskrétní a v oblasti kladných hodnot spojitě (obr. 5.3).

²⁾ Viz opět námi často frekventovaná strana 19.

Z rovnice (5.69) plyne, že hladiny energie pro atom vodíku jsou úplně určeny jediným, tzv. hlavním kvantovým číslem

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Pro danou energii určenou číslem n existuje n diskretních hodnot čtverce momentu hybnosti. Ty jsou určeny orbitálním (nebo též vedlejším) kvantovým číslem l , pro něž podle (5.70) platí

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1,$$

a tedy vlastní hodnoty čtverce momentu hybnosti jsou

$$\hat{L}^2 = \hbar l(l + 1).$$

Stavy s hodnotami l rovnými $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ jsou z historických důvodů nazývány, především v chemii, stavy s, p, d, f, g, \dots . Při daném l existuje potom ještě $2l + 1$ různých hodnot průmětu momentu hybnosti do osy z . Tento průmět je specifikován magnetickým kvantovým číslem

$$m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l$$

a je roven

$$L_z = m\hbar$$

Víme, že tři (diskretní) kvantová čísla n, l, m určují jednoznačně vlnní funkci $\varphi(r, \theta, \phi)$ elektronu v atomu vodíku (místo indexu E_n píšeme stručněji jen n). Protože při daném n mohou kvantová čísla l a m nabývat několika hodnot, jsou vlastní hodnoty energie (5.69) obecně degenerované. Nejnižší energetické hladině ($n = 1$) odpovídá jedna vlastní funkce φ_{000} (základní stav je vždy nedegenerovaný), následující hladině ($n = 2$) čtyři vlastní funkce $\varphi_{200}, \varphi_{21-1}, \varphi_{210}, \varphi_{211}$ atd. Obecně n -tá energetická hladina je n^2 -násobně degenerovaná, neboť

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2.$$

Připomeňme si ještě chemické znění stavů s různým l , které se kombinuje s číselným vyjádřením hlavního kvantového čísla n :

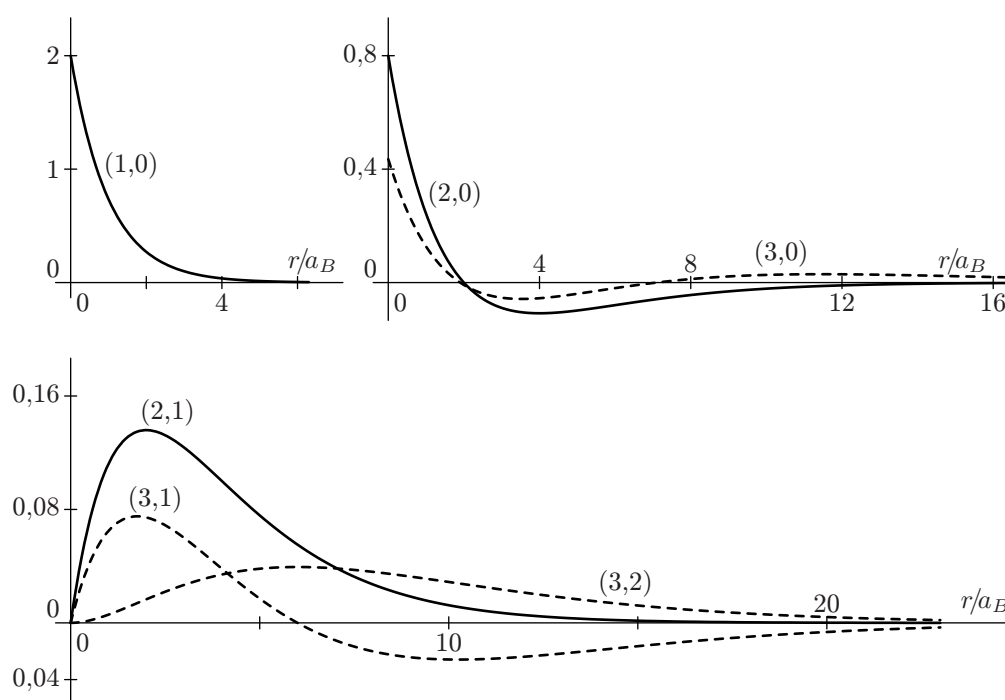
stav	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...
n	1	2	2	3	3	3	...
l	0	0	1	0	1	2	...

Nyní obraťme pozornost k vlnovým funkcím. Řešení rovnice (5.63) odpovídající energii (5.69) je rovno

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l L_{n-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right), \quad (5.71)$$

kde A_{nl} je normovací konstanta, $L_{n-1}^{2l+1}(\xi)$ jsou tzv. přidružené Laguerrovy polynomy a

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (5.72)$$



Obr. 5.4 Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro $n = 1, 2, 3$ (v závorkách u křivek jsou uvedeny dvojice (n, l)). Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty $a_B^{3/2} R_{nl}$. Všimněte se, že v grafech jsou na ordinátech různá měřítka.)

n	l	$R_{nl}(r) \quad (r \geq 0)$
1	0	$2a_B^{-3/2} \exp(-r/a_B)$
2	0	$2(2a_B)^{-3/2} [1 - r/(2a_B)] \exp[-r/(2a_B)]$
	1	$1/\sqrt{3} (2a_B)^{-3/2} r/a_B \exp[-r/(2a_B)]$
3	0	$2(3a_B)^{-3/2} [1 - 2r/(3a_B) + 2r^2/(27a_B^2)] \exp[-r/(3a_B)]$
	1	$8/(9\sqrt{2}) (3a_B)^{-3/2} r/a_B [1 - r/(6a_B)] \exp[-r/(3a_B)]$
	2	$4/(27\sqrt{10}) (3a_B)^{-3/2} r^3/a_B^2 \exp[-r/(3a_B)]$

Tab. 5.1 Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro atom vodíku (a_B je Bohrov poloměr)

je Bohrov poloměr (viz například rovnice 1.29). Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro elektronové slupky $n = 1, 2, 3$ jsou uvedeny v tabulce 5.1. Grafy těchto funkcí jsou uvedeny v obr. 5.4.

Úplné vlnové funkce mají tvar (5.61) a spříslušnými kvantovými čísly jsou

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.73)$$

kde radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ jsou dány vztahem (5.71) a sférické funkce $Y_{lm}(\theta, \phi)$ vztahem (5.45). Funkce (5.68) jsou vlastní funkce hermiteovského operátoru \hat{H} , a jsou proto

vzájemně ortogonální. Pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce vyžaduje, aby byly normovány k jedničce. Tedy

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1 . \quad (5.74)$$

Dosadíme-li (5.68) do (5.74), dostaneme

$$\underbrace{\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr}_{\text{podmínka (5.76)}} \underbrace{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi}_{=1 \text{ podle (5.46)}} = 1 . \quad (5.75)$$

Poněvadž sférické funkce $Y_{lm}(\theta, \phi)$ jsou normované k jedničce (viz (5.46)), z rovnice (5.75) plyne, že musí platit

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr = 1 , \quad (5.76)$$

odkud dostaneme hodnotu normovací konstanty A_{nl} v radiální funkci (5.71).

Z rovnice (5.74) plyne, že pravděpodobnost $dP_{nlm}(r, \theta, \phi)$, že elektron je ve stavu φ_{nlm} bude nalezen v infinitezimálním objemu $d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$ v okolí bodu určeného sférickými souřadnicemi r, θ, ϕ , je rovna

$$dP_{nlm}(r, \theta, \phi) = |\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \, dr \, \sin \theta \, d\theta \, d\phi . \quad (5.77)$$

Provedeme-li v (5.77) integraci přes celý interval hodnot θ a ϕ , dostaneme pravděpodobnost $dP_{nl}(r)$, že elektron bude nalezen ve sférické vrstvě mezi r a $r + dr$. Dosadíme-li do (5.77) za vlnovou funkci z (5.68), vzhledem k podmínce (5.75) dostaneme

$$\begin{aligned} dP_{nl}(r) &= \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} dP_{nlm}(r, \theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi \right] r^2 \, dr = \\ &= \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \right] |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr = w_{nl}(r) \, dr . \end{aligned} \quad (5.78)$$

Výraz

$$w_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \quad (5.79)$$

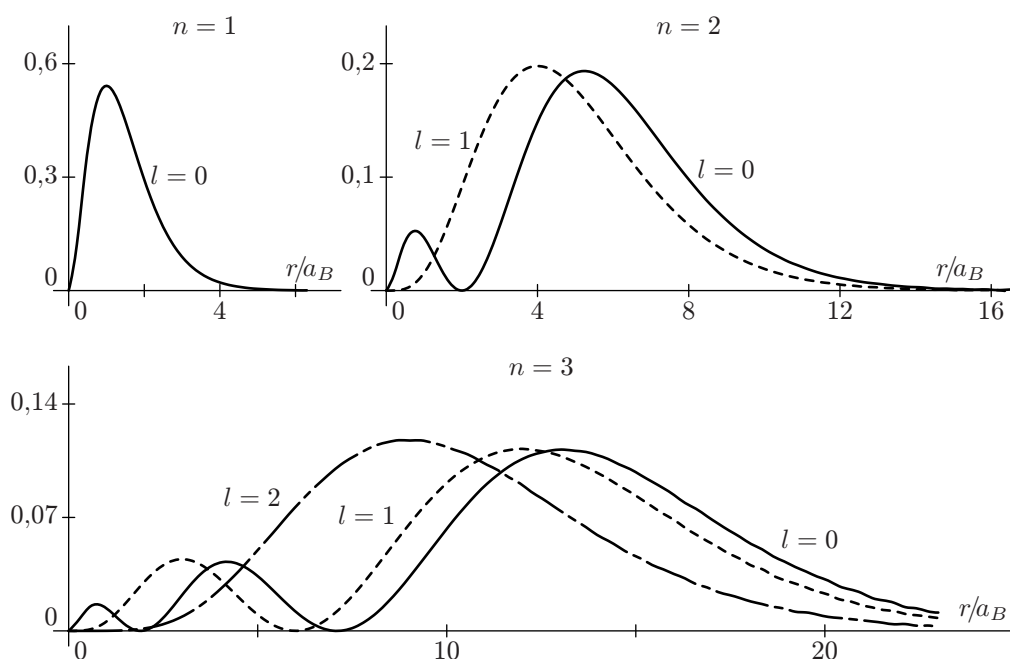
udává radiální hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu a tato veličina je vynesena na obr. 5.5 pro elektronové slupky $n = 1, 2, 3$.

Jestliže v (5.77) naopak provedeme integraci přes r od 0 do ∞ , získáme pravděpodobnost $dP_{lm}(\theta, \phi)$, že elektron bude nalezen v prostorovém úhlu $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\phi$ ve směru určeném úhly θ, ϕ . Dosadíme-li do (5.77) za vlnovou funkci z (5.68), vzhledem k podmínce (5.75) dostaneme

$$\begin{aligned} dP_{lm}(\theta, \phi) &= \left[\int_0^{\infty} dP_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \, dr \right] d\Omega = \left[\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 \, dr \right] |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega = \\ &= |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega = w_{lm}(\theta) \, d\Omega . \end{aligned} \quad (5.80)$$

Poněvadž ve všech sférických funkcích vystupuje úhel ϕ jen v exponentiále $\exp(im\phi)$ (viz (5.45)), je jasné, že hustota pravděpodobnosti

$$w_{lm}(\theta) = |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = |N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta)|^2 |\exp(im\phi)|^2 = |N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta)|^2 \quad (5.81)$$



Obr. 5.5 Radiální hustoty pravděpodobnosti výskytu

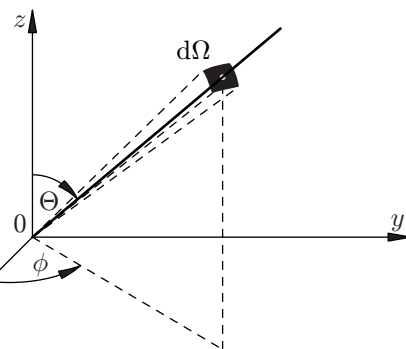
$$w_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$$

pro $n = 1, 2, 3$. Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty $a_B R_{nl}^2 r^2$

Obr. 5.6

K zobrazení $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ v polárních souřadnicích:

Zvolíme osu z a na ní počátek O . Z něho ve směru daném úhly θ , ϕ , nakreslíme polopaprsek a na něj vyneseme délku $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$. Takto získané body leží na ploše, která je rotačně symetrická kolem osy z . Proto v obr. 5.7 jsou zakresleny jen křivky, které vzniknou řešením této plochy rovinou obsahující osu z .



nezávisí na ϕ ; pro všechna l, m budou úhlové závislosti hustoty pravděpodobnosti $w_{lm}(\theta)$ rotačně symetrické kolem osy z . S výhodou se proto zobrazí v polárních souřadnicích (obr. 5.6); pro $l = 0, 1, 2, 3$ jsou tyto grafy uvedeny v obr. 5.7.

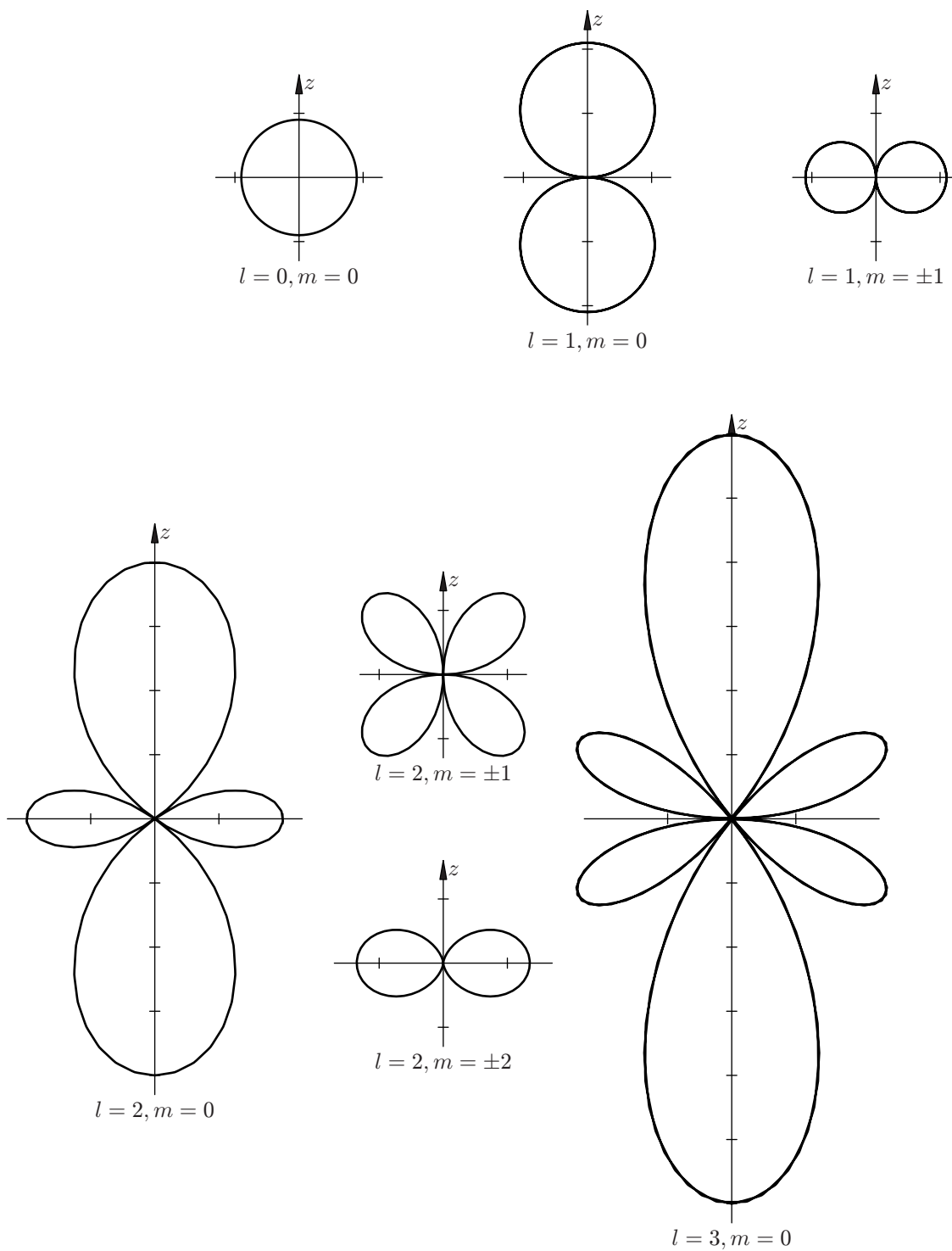
Výsledky řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku ještě shrňme:

Energie elektronu v atomu vodíku jsou kvantovány a závisí na jediném kvantovém čísle n podle vztahu

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ke každé energetické hladině přísluší n^2 lineárně nezávislých řešení

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$



Obr. 5.7 Polární grafy funkcí $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ pro $l = 0, 1, 2, 3$ a odpovídající hodnoty m , které udávají úhlovou závislost hustoty pravděpodobnosti $w_{lm}(\theta)$ výskytu elektronu ve stavu φ_{nlm} v atomu vodíku (konstrukce grafů je popsána v obr. 5.6). Měřítko je pro všechny grafy stejné, dělení os je po 0,1. Ve všech grafech je osa z svislá

kteřá odpovídají stavům s odlišnou velikostí čtverce momentu hybnosti

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots, n;$$

a odlišným průmětům momentu hybnosti do osy z

$$L_z = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Na závěr uvedeme jednu úlohu:

Uvažujme stav atomu vodíku s nejnižší energií. Tento tzv. základní stav je nedegenerovaný a je popsán vlnovou funkcí $\varphi_{100}(\vec{r})$.

- a) Ukažte, že radiální hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu ve stavu $\varphi_{100}(\vec{r})$ nabývá maxima pro $r = a_B$, kde a_B je Bohřův poloměr (5.72).
- b) Najděte střední hodnotu vzdálenosti elektronu od jádra v tomto stavu

$$\langle r \rangle_{10} = \int \varphi_{100}^*(\vec{r}) r \varphi_{100}(\vec{r}) r \, d\tau.$$

6 Spin

6.1. Experimentální podněty k zavedení spinu

V našem dosavadním výkladu jsme popisovali chování elektronu pomocí pojmů, které známe z klasické fyziky (souřadnice, hybnost, moment hybnosti, energie apod.). Výsledky mnohých experimentů (Sternův-Gerlachův experiment, Zeemanův jev, jemná struktura spektrálních čar) však ukázaly, že k úplné charakterizaci chování elektronu je třeba zavést ještě veličinu, která nemá analogii v klasické fyzice - spin.

Připomeňme nejdříve vztah mezi mechanickým momentem hybnosti \vec{L} a magnetickým momentem \vec{M} . Elektron o hmotnosti m_e a náboji $-e$, který se pohybuje po uzavřené dráze tak, že jeho moment hybnosti je \vec{L} , představuje vlastně smyčku protékanou elektrickým proudem. Tato smyčka je ekvivalentní magnetu s magnetickým momentem \vec{M}_o (index o označuje, že jde o orbitální magnetický moment), který, jak se odvozuje v klasické elektrodynamice, souvisí s orbitálním mechanickým momentem hybnosti \vec{L} vztahem

$$\vec{M}_o = \gamma \vec{L}, \quad (6.1)$$

kde

$$\gamma = \frac{-e}{2m_e} \quad (6.2)$$

se nazývá gyromagnetický poměr. Z předcházející kapitoly víme, že moment hybnosti je kvantován, přičemž

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad , \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.3)$$

a

$$L_z = \hbar m_l \quad , \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (6.4)$$

Kvantován bude tedy i magnetický moment M_o , který vzniká v důsledku orbitálního pohybu elektronu, a vzhledem ke vztahu (6.1) platí

$$M_o = \frac{-e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad , \quad (6.5)$$

$$M_{oz} = - \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) m_l = -\mu_B m_l \quad , \quad (6.6)$$

kde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{J T}^{-1} \quad , \quad (6.7)$$

je Bohrov magneton.

Z celé řady experimentů, které ukazují na existenci spinu elektronu, se zmíníme o experimentu, který poprvé provedli Stern a Gerlach v roce 1921 a kterým lze přímo demonstrovat kvantování magnetického momentu. Stern a Gerlach nechali procházet svazek atomů stříbra

v s -stavu nehomogenním magnetickým polem. Orbitálnímu pohybu elektronu v s -stavu ($l = 0$) přísluší podle rovnice (6.5) nulový magnetický moment, a proto by chod svazků atomů v s -stavu neměl být magnetickým polem ovlivněn. Svazek atomů se však průchodem nehomogenním magnetickým polem rozštěpil na dva svazky, a to tak, jako kdyby měly magnetický moment, jehož průmět do směru magnetického pole (osy z) je $\pm\mu_B$.

Výsledek tohoto experimentu vysvětlili Goudsmit a Uhlenbeck roku 1925 na základě hypotézy, podle níž elektron má vlastní magnetický moment M_s , který nezávisí na orbitálním pohybu elektronu a jehož projekce do zvoleného směru (směr magnetického pole) mohou nabývat pouze dvou hodnot $\pm\mu_B$. Rovněž postulovali, že elektron má vlastní mechanický moment hybnosti \vec{S} – spin, jehož projekce do zvoleného směru jsou $S_z = \pm\hbar/2$. Vztah mezi vlastním (spinovým) magnetickým momentem \vec{M}_s a spinem \vec{S} pak může být analogicky k rovnici (6.1) psán

$$\vec{M}_s = 2\gamma\vec{S} \quad , \quad (6.8)$$

Poznamenejme, že na základě Goudsmitovy - Uhlenbeckovy spinové hypotézy se objasnily všechny ostatní jevy jako jev Zeemanův, jemná struktura spektrálních čar apod. Existenci spinu lze objasnit až v rámci relativistické kvantové mechaniky, kde přímo vyplyne z Diracovy rovnice. Představa elektronu jako rotujícího tělíska a následující vysvětlení mechanického momentu hybnosti, který je způsoben touto rotací, jsou nepříhodné. V rámci nerelativistické kvantové mechaniky existenci spinu v souladu s výsledky experimentů postulujeme.

Matematický popis spinu vyžaduje zavedení nového typu operátorů - maticových operátorů, o nichž pojednává následující odstavec.

6.1.1. Operátory - matice

Matice je schema $m.n$ čísel (v m řádcích a n sloupcích). Budeme se zabývat explicitně případem, v němž $n = m = 2$, tj. čtvercovými maticemi 2. řádu (právě ty budeme potřebovat pro popis spinu):

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} . \quad (6.9)$$

Čísla A_{ik} , $i, k = 1, 2$ nazýváme prvky matice; i označuje řádek a k sloupec, v němž příslušný prvek je. Matice působí na vektor, jenž je sloupcem n čísel a který (pro $n = 2$) píšeme takto:

$$\tilde{\psi} = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} . \quad (6.10)$$

Když matice \hat{A} působí na vektor $\tilde{\psi}$, vytváří nový vektor $\tilde{\phi}$:

$$\hat{A} \tilde{\psi} = \tilde{\phi} . \quad (6.11)$$

Složky vektoru $\tilde{\phi}$ určujeme podle pravidla pro násobení matic

$$\hat{A} \tilde{\psi} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11}\psi_1 + A_{12}\psi_2 \\ A_{21}\psi_1 + A_{22}\psi_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{vmatrix} . \quad (6.12)$$

Vlastní hodnota operátoru - matice \hat{A} se definuje analogicky k definici (4.33) relací

$$\hat{A} \tilde{\psi}_k = \alpha_k \tilde{\psi}_k , \quad (6.13)$$

kde α_k jsou vlastní hodnoty a $\tilde{\psi}_k$ odpovídající vlastní vektory operátoru - matice \hat{A} .

Sloupcové vektory vytvářejí vektorový prostor, který známe z lineární algebry a na kterém se definuje skalární součin dvou vektorů vztahem:

$$\left(\tilde{\psi}, \tilde{\phi}\right) = \sum_{i=1}^n \psi_i^* \phi_i . \quad (6.14)$$

Platí-li $\left(\tilde{\psi}, \tilde{\phi}\right) = 0$, říkáme, že vektory $\tilde{\psi}$ a $\tilde{\phi}$ jsou ortogonální.

Matice - operátory mají všechny obecné vlastnosti jako diferenciální lineární operátory, které jsme probrali v odstavci ...IV.1 doplnit .. Připomeňme nejdůležitější z nich:

Součin matice \hat{A} s komplexním číslem c dá novou matici, kterou označíme $c\hat{A}$, v níž každý prvek je c -násobkem odpovídajícího prvku matice \hat{A}

$$c\hat{A} = \begin{vmatrix} cA_{11} & cA_{12} \\ cA_{21} & cA_{22} \end{vmatrix} . \quad (6.15)$$

Součin dvou matic \hat{A} a \hat{B} řádu n je rovněž matice řádu n

$$\hat{A} \hat{B} = \hat{C} , \quad (6.16)$$

přičemž prvky matice \hat{C} určujeme podle známého¹⁾ pravidla pro násobení matic

$$\hat{A} \hat{B} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{vmatrix} = \quad (6.17)$$

$$= \begin{vmatrix} A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} & A_{11}B_{12} + A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} + A_{22}B_{21} & A_{21}B_{12} + A_{22}B_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{vmatrix} . \quad (6.18)$$

Z lineární algebry víme, že součin dvou matic není obecně komutativní, tj. že obecně platí stejně jako pro diferenciální operátory (viz rovnice 4.23) relace

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} \neq 0 . \quad (6.19)$$

Matice \hat{A} se nazývá hermitovská, platí-li pro její maticové elementy

$$A_{ik} = A_{ik}^* \quad (6.20)$$

Pro hermitovskou matici (stejně jako pro hermitovský diferenciální operátor) lze dokázat, že její vlastní hodnoty jsou reálné a její vlastní vektory příslušné různým vlastním hodnotám jsou ortogonální. Hermitovské matice proto mohou podle postulátu 2 (viz strana 96) zobrazovat (reprezentovat) fyzikální veličiny. Jednou z těchto veličin je právě spin.

6.1.2. Operátory spinu

Podle obecných principů kvantové mechaniky musíme přiřadit spinu $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ lineární hermitovské operátory $\hat{\vec{A}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$. Při konstrukci operátorů (přiřazených veličinám jako je energie, orbitální moment hybnosti apod.) jsme postupovali tak, že jsme vyšli z klasických výrazů pro tyto veličiny a v těchto výrazech jsme nahradili souřadnice a složky hybnosti operátory souřadnic a operátory složek hybnosti (viz strana 96). Tato cesta není

¹⁾ Případně méně známého pravidla....

při konstrukci operátoru spinu možná, neboť spin nemá klasickou analogii. Operátory spinu zkonstruujeme tak, aby výsledky získané s jejich pomocí byly v souladu s experimentem.

Operátor \hat{S}_z musí mít pouze dvě vlastní hodnoty, které jsou rovny experimentálně zjištěným hodnotám: $+\hbar/2$ (spin nahoru) a $-\hbar/2$ (spin dolů). Označíme-li vlastní vektor příslušný k vlastní hodnotě $+\hbar/2$ jako $\tilde{\chi}_{+1/2}$ a vlastní vektor příslušný k vlastní hodnotě $-\hbar/2$ jako $\tilde{\chi}_{-1/2}$, musí platit

$$\hat{S}_z \tilde{\chi}_{+1/2} = \frac{\hbar}{2} \tilde{\chi}_{+1/2}, \quad (6.21)$$

$$\hat{S}_z \tilde{\chi}_{-1/2} = -\frac{\hbar}{2} \tilde{\chi}_{-1/2}. \quad (6.22)$$

Rovnice (6.21) a (6.22) lze zřejmě splnit, je-li matice \hat{S}_z maticí druhého řádu tvaru

$$\hat{S}_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (6.23)$$

Potom

$$\tilde{\chi}_{+1/2} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \tilde{\chi}_{-1/2} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}. \quad (6.24)$$

Vzhledem k principu superpozice stavů lze stav elektronu vyjádřit obecně jako lineární kombinaci stavů $\tilde{\chi}_{+1/2}$ a $\tilde{\chi}_{-1/2}$:

$$\tilde{\psi} = a \tilde{\chi}_{+1/2} + b \tilde{\chi}_{-1/2}, \quad (6.25)$$

kde a, b mohou být obecně funkcemi prostorových proměnných.

Podle důsledku postulátu 3 (viz strana 99) je pravděpodobnost toho, že elektron ve stavu (6.25) má průmět (do osy z kupříkladu), rovna

$$P_+ = |(\tilde{\chi}_{+1/2})|^2. \quad (6.26)$$

Zvážíme-li definici skalárního součinu dvou vektorů (6.14), dostaneme

$$P_+ = |a|^2. \quad (6.27)$$

Podobně

$$P_- = |b|^2. \quad (6.28)$$

Normovací podmínka

$$(\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) = |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (6.29)$$

zajišťuje, že celková pravděpodobnost výskytu jednoho nebo druhého spinového stavu je rovna jedné tak, jak to má být.

Spin je vlastní moment hybnosti, a proto je přirozené požadovat, aby operátory, které budou reprezentovat jeho složky, resp. čtverec velikosti, splňovaly stejné komutační relace jako operátory, reprezentující orbitální moment hybnosti \vec{L} . Tyto komutační relace jsme odvodili v předchozí části (viz rovnice (5.12–5.14) a ((5.24)). Podle nich pro operátory spinu má platit

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i \hbar \hat{S}_z, \quad (6.30)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i \hbar \hat{S}_x, \quad (6.31)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i \hbar \hat{S}_y, \quad (6.32)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0, \quad (6.33)$$

kde

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2. \quad (6.34)$$

Komutační relace (6.30 – 6.32) použijeme k určení operátorů \hat{S}_x, \hat{S}_y . Přímým výpočtem se můžeme přesvědčit²⁾, že těmito relacím vyhovují matice³⁾

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}. \quad (6.35)$$

Pro operátor čtverce spinu po dosazení z rovnic (6.23 – 6.35) do rovnice (6.34) dostáváme

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (6.36)$$

Poněvadž operátory \hat{S}^2 a \hat{S}_z komutují, mají společný systém vlastních vektorů. Jsou to vektory (6.24), neboť

$$\hat{S}_z \tilde{\chi}_{+1/2} = \frac{\hbar}{2} \tilde{\chi}_{+1/2}, \quad \hat{S}_z \tilde{\chi}_{-1/2} = -\frac{\hbar}{2} \tilde{\chi}_{-1/2}. \quad (6.37)$$

a

$$\hat{S}^2 \tilde{\chi}_{+1/2} = \frac{3}{4} \hbar^2 \tilde{\chi}_{+1/2}, \quad \hat{S}^2 \tilde{\chi}_{-1/2} = -\frac{3}{4} \hbar^2 \tilde{\chi}_{-1/2}. \quad (6.38)$$

protože \hat{S}^2 je násobek jednotkové matice. Vlastní hodnota S^2 je v obou případech rovna $3\hbar^2/4$ a je tedy dvojnásobně degenerovaná.

Zavedeme-li kvantová čísla s a m_s charakterizující velikost spinu a jeho průmět do osy z , můžeme zapsat všechny vztahy pro kvantování spinu v plné analogii se vztahy⁴⁾ (6.3 – 6.4) takto:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad \text{kde } s = \frac{1}{2}, \quad (6.39)$$

$$S_z = m_s \hbar, \quad \text{kde } m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (6.40)$$

K danému l z rovnice (6.3) jsme měli $2l+1$ možných průmětů (hodnot m_l) orbitálního momentu hybnosti do zvoleného směru; k danému s , které nabývá jediné hodnoty $s = \frac{1}{2}$, máme obdobně $2s+1 = 2$ možných průmětů spinu do zvoleného směru (osy z). Spinový stav jednoho elektronu je tudíž určen jedinou proměnnou S_z .

²⁾ Zda to bude jednoduché záleží opravdu jen na vás.

³⁾ Spolu s \hat{S}_z daný vztahem (6.23) - lze se totiž přesvědčit, že uvedené matice (6.35) jsou hermitovské, tj., že jejich prvky splňují podmínku (6.20).

⁴⁾ Platící pro orbitální moment hybnosti, samozřejmě.

6.1.3. Spinové vlnové funkce

Vyjádření stavu elektronu musí zachytit jak závislost vlnové funkce na prostorových proměnných x, y, z , tak na spinové proměnné S_z . Elektron je tudíž systém o čtyřech stupních volnosti a odpovídající vlnová funkce je

$$\psi = \psi(x, y, z, S_z; t). \quad (6.41)$$

Spinová proměnná S_z se liší od proměnných x, y, z tím, že může nabývat jen dvou hodnot $+\hbar/2$ a $-\hbar/2$. Je proto výhodné stav elektronu popsat dvoukomponentní vlnovou funkcí (spinorem)

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \begin{vmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{vmatrix} = \psi_+(\vec{r}, t)\tilde{\chi}_{+1/2} + \psi_-(\vec{r}, t)\tilde{\chi}_{-1/2}, \quad (6.42)$$

kde

$$\psi_+(\vec{r}, t) = \psi(x, y, z, +\frac{\hbar}{2}; t). \quad (6.43)$$

$$\psi_-(\vec{r}, t) = \psi(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}; t). \quad (6.44)$$

a $\tilde{\chi}_{+1/2}, \tilde{\chi}_{-1/2}$ jsou vlastní vektory (6.24) operátoru S_z .

Fyzikální význam funkcí $\psi_+(\vec{r}, t)$ a $\psi_-(\vec{r}, t)$ je jednoduchý: $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2$ udává hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu s průmětem spinu do osy z rovným $+\hbar/2$ v okolí bodu \vec{r} v čase t a podobně $|\psi_-(\vec{r}, t)|^2$ udává hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu s průmětem spinu do osy z rovným $-\hbar/2$ v okolí bodu \vec{r} v čase t . Výraz $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_-(\vec{r}, t)|^2$ pak udává hustotu pravděpodobnosti, že elektron s libovolným průmětem spinu do osy z bude nalezen v okolí bodu \vec{r} v čase t .

Poněvadž pravděpodobnost nalezení elektronu (s libovolným průmětem do osy z) v libovolném bodě prostoru je rovna jistotě, má normalizační podmínka pro dvoukomponentní vlnovou funkci⁵⁾ (6.42) tvar

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{\psi}(\vec{r}, t), \tilde{\psi}(\vec{r}, t)) dx dy dz = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \sum_{S_z=\pm 1/2} |\psi(x, y, z, S_z; t)|^2 dx dy dz = 1. \quad (6.45)$$

Ujasněme si dále, jaký tvar budou mít operátory fyzikálních veličin při zápisu vlnové funkce ve tvaru (6.42). Budou to zřejmě čtvercové matice druhého řádu 121

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} \hat{A}_{11} & \hat{A}_{12} \\ \hat{A}_{21} & \hat{A}_{22} \end{vmatrix}, \quad (6.46)$$

jejichž elementy \hat{A}_{ik} budou operátory působící na funkce prostorových proměnných, tj.

$$\hat{A}_{ik} = \hat{A}_{ik} \left(x, y, z, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (6.47)$$

Potom podle rovnice (6.12)

$$\hat{A} \tilde{\psi} = \begin{vmatrix} \hat{A}_{11} & \hat{A}_{12} \\ \hat{A}_{21} & \hat{A}_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |\psi_+| \\ |\psi_-| \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \hat{A}_{11}\psi_+ + \hat{A}_{12}\psi_- \\ \hat{A}_{21}\psi_+ + \hat{A}_{22}\psi_- \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{vmatrix}. \quad (6.48)$$

⁵⁾ Nebojme se říci to přímo - pro spinor.

Působí-li operátor \hat{A} jen na spinové proměnné (např. S_z), jsou maticové elementy A_{ik} konstanty.

V literatuře se často užívá i jiný formalismus, který vychází z toho, že na spinové funkce $\tilde{\chi}_{+1/2}$, $\tilde{\chi}_{-1/2}$ můžeme také hledět nikoli jako na vektory (6.24), ale jako na dvě funkce jedné diskrétní spinové proměnné S_z nabývající pouze dvou hodnot $+\hbar/2$, $-\hbar/2$:

$$\tilde{\chi}_{+1/2} \left(\frac{\hbar}{2} \right) = 1, \tilde{\chi}_{+1/2} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = 0, \quad (6.49)$$

$$\tilde{\chi}_{-1/2} \left(\frac{\hbar}{2} \right) = 0, \tilde{\chi}_{-1/2} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = 1, \quad (6.50)$$

Jak hned uvidíme, tento formalismus se užívá s výhodou tam, kde neexistuje vazba mezi polem, v němž se elektron nachází, a spinem. Potom lze vlnovou funkci (6.41) zapsat vetvaru odpovídajícím separaci prostorových proměnných a spinové proměnné:

$$\psi_\alpha(x, y, z, S_z; t) = \psi(x, y, z; t) \chi_\alpha(S_z) \quad (6.51)$$

kde $\chi_\alpha(S_z)$, $\alpha = \pm 1/2$, je právě (6.41).

6.1.4. Zeemanův jev

Mějme atom vodíku v homogenním magnetickém poli o indukci \vec{B} . Abychom mohli rozebrat kvantové jevy v takovém poli, musíme doplnit hamiltonián atomu vodíku (doplnit V.2.3) členem popisujícím interakční energii mezi atomem a magnetickým polem. Přitom budeme předpokládat, že neexistuje vazba mezi spinovým a orbitálním pohybem elektronu.

Elektron v atomu vodíku představuje proudovou smyčku, jež je ekvivalentní magnetickému dipólu s magnetickým momentem daným vztahem (6.1) :

$$\vec{M}_o = \gamma \vec{L}, \quad (6.52)$$

kde

$$\gamma = \frac{-e}{2m_e} \quad (6.53)$$

a \vec{L} je orbitální moment hybnosti. Elektron má vedle toho vlastní magnetický moment \vec{M}_s vázaný se spinem \vec{S} vztahem (6.8) :

$$\vec{M}_s = 2\gamma \vec{S}. \quad (6.54)$$

Výsledný magnetický moment elektronu v atomu je tudíž

$$\vec{M} = \vec{M}_o + \vec{M}_s = \gamma(\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (6.55)$$

V klasické elektrodynamice se pro potenciální energii magnetického dipólu \vec{M} v magnetickém poli odvozuje vztah

$$V_B = -\vec{M}\vec{B}. \quad (6.56)$$

Zvolíme-li směr indukce magnetického pole tak, aby spadal do osy z , tj. $\vec{B} = (0, 0, B)$, bude

$$V_B = -M_z B. \quad (6.57)$$

Nahradíme-li v této rovnici veličinu M_z příslušným operátorem \hat{M}_z v souladu s rovnicí (6.55), dostaneme hledaný operátor popisující interakční energii mezi atomem a magnetickým polem. Budeme pracovat s dvoukomponentními vlnovými funkcemi (6.42), a proto operátory budou matice druhého řádu. Speciálně

$$\hat{V}_B = \frac{e}{2m_e} B \left(\begin{vmatrix} \hat{L}_z & 0 \\ 0 & \hat{L}_z \end{vmatrix} + 2\hat{S}_z \right) \quad (6.58)$$

kde \hat{L}_z je operátor z -ové složky orbitálního momentu hybnosti (doplnit V.1.1c) a \hat{S}_z je operátor z -ové složky spinu (6.23). Hamiltonián systému je potom

$$\tilde{H}_B = \begin{vmatrix} \hat{H} & 0 \\ 0 & \hat{H} \end{vmatrix} + 2\hat{V}_B \quad (6.59)$$

kde \hat{H} je hamiltonián pro neporušený atom (tj. nenacházející se ve vnějším magnetickém poli) uvedený v kapitole (doplnit V.2.3.) a operátor \hat{V}_B je dán vztahem (6.58). Hladiny energie pro atom v magnetickém poli se určí z rovnice

$$\hat{H}_B \tilde{\phi} = E \tilde{\phi}, \quad (6.60)$$

kde $\tilde{\phi}$ je dvouřádkový sloupcový vektor.

Poněvadž spinový operátor \hat{S}_z komutuje se všemi operátory, které působí na prostorové proměnné (a samozřejmě sám se sebou) snadno⁶⁾ přesvědčíme, že

$$[\hat{H}, \hat{S}_z] = 0, \quad (6.61)$$

a proto vlastní funkce hamiltoniánu (6.59) můžeme hledat ve tvaru

$$\tilde{\phi}_\alpha(\vec{r}) = \varphi(\alpha) \tilde{\chi}_\alpha, \quad (6.62)$$

kde $\tilde{\chi}_\alpha$, ($\alpha = \pm 1/2$) jsou vlastní vektory (6.24) operátoru \hat{S}_z .

Dosadíme-li řešení (6.62) do (6.60), dostaneme

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) + \frac{eB}{2m_e} \left(\hat{L}_z + \hbar \right) \varphi(\vec{r}) = E^+ \varphi(\vec{r}) \quad \text{pro } \alpha = +\frac{1}{2}, \quad (6.63)$$

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) + \frac{eB}{2m_e} \left(\hat{L}_z - \hbar \right) \varphi(\vec{r}) = E^- \varphi(\vec{r}) \quad \text{pro } \alpha = -\frac{1}{2}, \quad (6.64)$$

Je-li $B = 0$, řešení rovnic (6.63 – 6.64) známe (viz odstavec V. 2. doplnit):

$$\hat{H} \varphi_{nlm}(\vec{r}) = E_n \varphi_{nlm}, \quad (6.65)$$

kde

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (6.66)$$

Odpovídající energie E_n je dána vztahem (doplnit V.2.8) Vezmeme-li v úvahu spin, je každý stav φ_{nlm} s daným (n, l, m) dvojnásobně degenerován. K jednoznačnému určení stavu jsou tedy potřebná čtyři kvantová čísla (n, l, m, m_s) odpovídající čtveřici vzájemně komutujících operátorů $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$.

⁶⁾ A to se opravdu snažíme (seč nám síly stačí) formulace typu ...snadno se přesvědčíme... neužívat, ale sami vidíte, že to někdy prostě nejde, jak je ten výpočet zmíněného komutátoru jednoduchý!

Vraťme se k řešení rovnic (6.63 – 6.64) při $B \neq 0$. Poněvadž (viz rovnice doplnit V.2.7a)

$$\hat{L}_z \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \hbar m \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi), \quad (6.67)$$

jsou funkce (6.66) řešením rovnic (6.63 – 6.64). Dosadíme-li (6.66) do (6.63), resp. do (6.64) s pomocí vztahů (6.65) a (6.67) dostaneme

$$E_{nm}^+ = E_n + \frac{eB}{2m_e} \hbar (m + 1) \quad \text{pro } \alpha = +\frac{1}{2}, \quad (6.68)$$

$$E_{nm}^- = E_n + \frac{eB}{2m_e} \hbar (m - 1) \quad \text{pro } \alpha = -\frac{1}{2}. \quad (6.69)$$

Dostali jsme tedy různé energetické hladiny pro různé spinové stavy:

- i) Je-li průmět spinu do směru magnetického pole roven $S_z = +\hbar/2$, jsou hodnoty energetických hladin dány vztahy (6.68) a odpovídající vlnové funkce jsou

$$\tilde{\phi}_{+1/2}(\vec{r}) = \varphi_{nlm}(\vec{r}) \tilde{\chi}_{+1/2} = \begin{vmatrix} \varphi_{nlm}(\vec{r}) \\ 0 \end{vmatrix}, \quad (6.70)$$

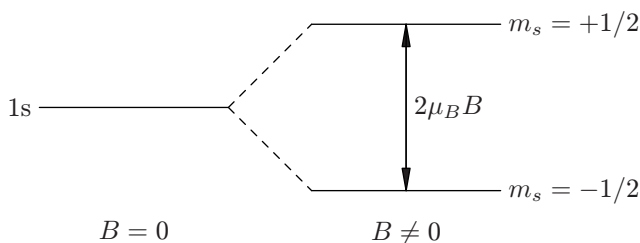
- ii) Je-li průmět spinu do směru magnetického pole roven $S_z = -\hbar/2$, jsou hodnoty energetických hladin dány vztahy (6.69) a odpovídající vlnové funkce jsou

$$\tilde{\phi}_{-1/2}(\vec{r}) = \varphi_{nlm}(\vec{r}) \tilde{\chi}_{-1/2} = \begin{vmatrix} 0 \\ \varphi_{nlm}(\vec{r}) \end{vmatrix}. \quad (6.71)$$

V magnetickém poli dochází ke štěpení energetických hladin - snímá se degenerace vůči m a vůči spinu. Jestliže bychom neuvažovali spin, potom by se energetická hladina základního stavu atomu vodíku, jíž odpovídá $n = 1, l = 0, m = 0$ ($1s$ stav) a která je tudíž nedegenerovaná, nemohla rozštěpit. Experiment však ukazuje, že se tato hladina štěpí na dvě hladiny (viz obr. doplnit) vzdálené o $2\mu_B B$, což je v souladu s našimi výsledky (6.68 – 6.69), jež berou spin v úvahu. Vskutku

$$E_{00}^+ - E_{00}^- = \left(E_0 + \frac{e\hbar}{2m_e} \right) - \left(E_0 - \frac{e\hbar}{2m_e} \right) = 2\mu_B B, \quad (6.72)$$

kde μ_B je Bohrov magneton (6.7).



Obr. 6.1
Štěpení základní energetické hladiny $1s$ v atomu vodíku v magnetickém poli

7 Soustavy stejných částic

7.1. Dvě různé částice

Dosud jsme se zabývali kvantovou mechanikou jedné částice. Nyní zobecníme schéma kvantové mechaniky na systém dvou částic¹⁾.

V případě jedné částice jsme postulovali, že její stav je popsán vlnovou funkcí $\psi(x, y, z, S_z; t)$, která je funkcí prostorových proměnných x, y, z , spinové proměnné S_z částice a času t .

Mějme nyní dvě částice. Hmotnost, prostorové proměnné a spinovou proměnnou označíme $m_1, x_1, y_1, z_1, S_{1z}$ a obdobně pro druhou částici $m_2, x_2, y_2, z_2, S_{2z}$. Budeme opět postulovat, že stav systému je popsán vlnovou funkcí

$$\psi(x_1, y_1, z_1, S_{1z}, x_2, y_2, z_2, S_{2z}; t). \quad (7.1)$$

Fyzikální smysl této vlnové funkce je obdobný jako v případě jedné částice:

$$|\psi(x_1, y_1, z_1, S_{1z}, x_2, y_2, z_2, S_{2z}; t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (7.2)$$

udává pravděpodobnost, že v čase t má částice 1 průmět spinu do osy z roven S_{1z} a nalézá se v infinitesimálním objemu $dx_1 dy_1 dz_1$ opsaném bodu (x_1, y_1, z_1) a současně částice 2 má průmět spinu do osy z roven S_{2z} a nalézá se v infinitesimálním objemu $dx_2 dy_2 dz_2$ opsaném bodu (x_2, y_2, z_2) . Kdybychom se zajímali o polohu a spinový stav jen částice 1 nezávisle na poloze a spinovém stavu částice 2, museli bychom vypočítat výraz

$$\sum_{S_{2z}=\pm 1/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x_1, y_1, z_1, S_{1z}, x_2, y_2, z_2, S_{2z}; t)|^2 dx_2 dy_2 dz_2, \quad (7.3)$$

který nám udává hustotu pravděpodobnosti výskytu částice 1 s průmětem spinu do osy z rovným S_{1z} v bodě (x_1, y_1, z_1) , přičemž částice 2 je kdekoli v prostoru a průmět jejího spinu do osy z je libovolný.

Stejně jako v kvantové mechanice jedné částice (viz např. strana 96) přiřadíme ke každé měřitelné fyzikální veličině hermitovský operátor. Explicitní tvar těchto operátorů získáme tak, že nejprve přiřadíme „základní“ operátory souřadnicím a odpovídajícím složkám hybnosti obou částic:

$$x_1 \rightarrow \hat{x}_1 = x_1, \quad y_1 \rightarrow \hat{y}_1 = y_1, \quad z_1 \rightarrow \hat{z}_1 = z_1, \quad (7.4)$$

$$p_{1x} \rightarrow \hat{p}_{1x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}, \quad p_{1y} \rightarrow \hat{p}_{1y} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_1}, \quad p_{1z} \rightarrow \hat{p}_{1z} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_1}, \quad (7.5)$$

$$x_2 \rightarrow \hat{x}_2 = x_2, \quad y_2 \rightarrow \hat{y}_2 = y_2, \quad z_2 \rightarrow \hat{z}_2 = z_2, \quad (7.6)$$

$$p_{2x} \rightarrow \hat{p}_{2x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad p_{2y} \rightarrow \hat{p}_{2y} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_2}, \quad p_{2z} \rightarrow \hat{p}_{2z} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_2}, \quad (7.7)$$

¹⁾ Zobecnění na systém více než dvou částic nepřináší již nic principiálně nového

Z těchto „základních“ operátorů konstruujeme operátory složitější, řídící se přitom klasickou analogií. Tak například pro operátor x -ové složky celkové hybnosti P_x a celkového momentu hybnosti L_x dostáváme

$$\hat{P}_x = \hat{p}_{1x} + \hat{p}_{2x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1} - i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad (7.8)$$

$$\hat{L}_x = \hat{L}_{1x} + \hat{L}_{2x} = -i\hbar \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right). \quad (7.9)$$

Velký význam bude mít pro nás operátor kinetické energie dvou částic

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) = \quad (7.10)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \quad (7.11)$$

a operátor celkové energie - hamiltonián - dvou částic

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, S_{1z}, S_{2z}). \quad (7.12)$$

Pravidla pro interpretaci vlastních hodnot operátorů a pro výpočet středních hodnot, uvedená na straně (doplnit pageref), zůstávají v platnosti i v soustavě dvou a či více částic.

Vlnová funkce soustavy částic musí opět splňovat Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (7.13)$$

kde

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, S_{1z}, x_2, y_2, z_2, S_{2z}; t) \quad (7.14)$$

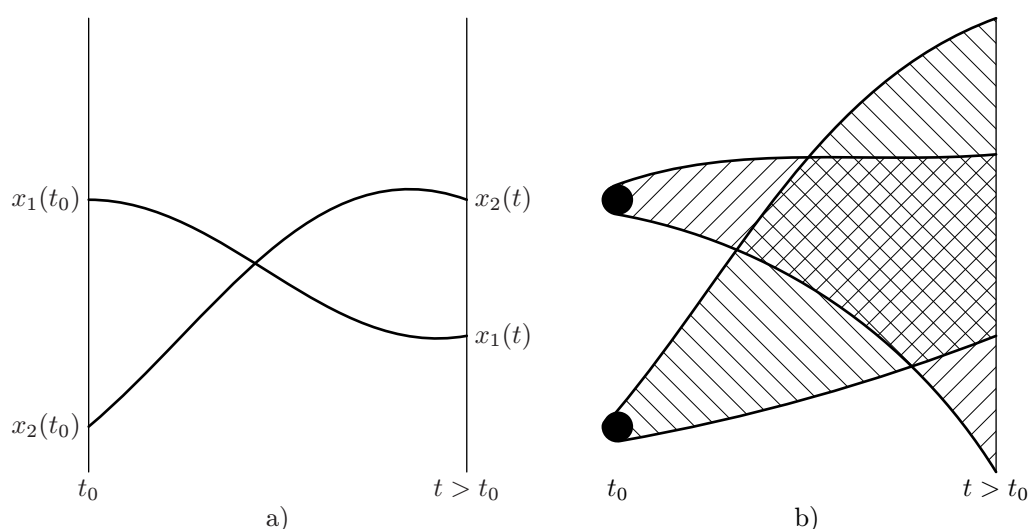
a \hat{H} je dán rovnicí (7.12).

Zatím jsou naše úvahy o soustavě dvou částic jednoduchým zobecněním kvantové mechaniky jedné částice. Nové specifické rysy dostáváme, jde-li o soustavu stejných částic.

7.1.1. Princip nerozlišitelnosti částic

Dále se budeme zabývat soustavami stejných částic. Přitom považujeme za stejné ty částice, jež mají stejnou hmotnost, náboj i spin. Půjde tedy např. o soustavu elektronů, soustavu protonů, soustavu atomů He apod.

Stejně částice nelze zřejmě „rozeznat“ podle jejich hmotnosti náboje nebo spinu. V klasické mechanice zbývá možnost rozlišovat částice podle jejich trajektorií. Každá klasická částice má totiž svoji spojitou a z Newtonových rovnic jednoznačně určenou trajektorii, takže tím, že se v daném časovém okamžiku nachází v určitém bodě trajektorie, můžeme



Obr. 7.1 Číslování částic podle jejich polohy v prostoru (a) v klasické mechanice, b) v kvantové mechanice). V oblasti dvakrát zašrafované není rozlišení částic možné

vždy rozhodnout, o jakou částici se jedná (obr. 7.1a). V kvantové mechanice však tato principiální možnost mizí. příčina tkví²⁾ v tom, že stav „kvantově-mechanické“ částice je popsán vlnovou funkcí.

Uvažujme dvě stejné částice A, B , jež jsou v čase $t = 0$ poměrně dobře lokalizovány v určitých dvou bodech od sebe dosti vzdálených, takže příslušné vlnové funkce ψ_A a ψ_B se téměř nepřekrývají³⁾. Podrobnější rozbor ukazuje, že s postupem času se takové vlnové funkce rozplývají a to i tehdy, když na částice nepůsobí žádné síly (obr. 7.1b). V oblasti, kde se obě vlnové funkce pro $t > t_0$ překrývají, ztrácí rozlišování částic A, B smysl. Nalezneme-li totiž částici v oblasti, kde se vlnové funkce překrývají, nelze již rozhodnout, zda jde o částici A nebo B . Tato nemožnost rozlišení stejných částic není věcí našich neúplných znalostí, ale vlastností dvoučásticové kvantové soustavy samé.

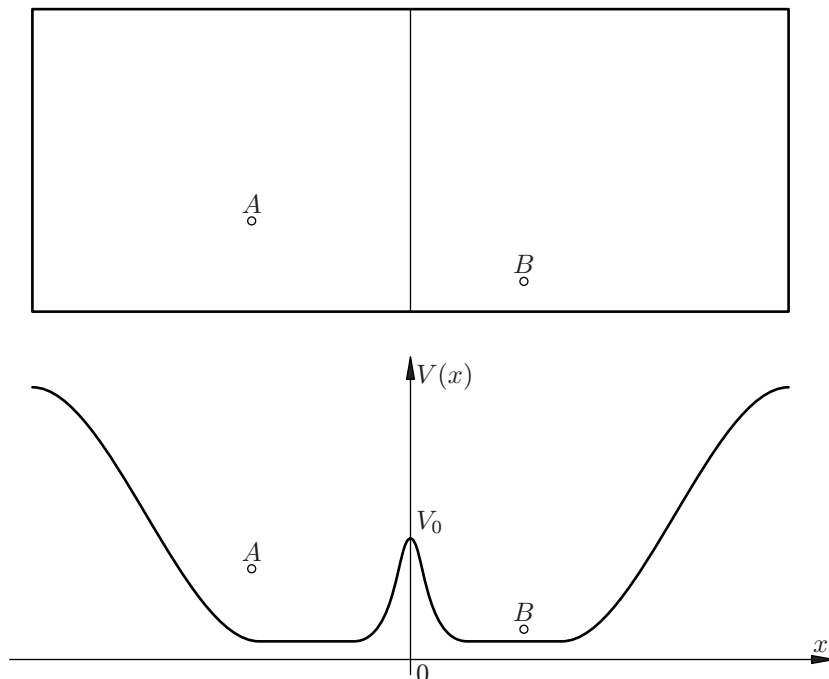
Podobně máme-li v klasické mechanice dvě částice A, B oddělené potenciálovou bariérou (např. v krabici rozdělené přepážkami) a mají-li částice energii menší, než je výška potenciálové bariéry, nemohou částice touto přepážkou proniknout. Lze je proto stále rozlišit, např. částice A je stále v levé části krabice a B stále v pravé. Podle kvantové mechaniky (a my tomu již také věříme) však může částice proniknout (tunelovat) potenciálovou bariérou, i když její energie je menší než výška této potenciálové bariéry. Po čase⁴⁾ tedy nemůžeme říct, zda si snad obě částice nevyměnily svá místa (obr. 7.2).

V kvantové mechanice selhává tedy zbývající možnost rozlišení stejných částic - rozlišení podle jejich stavu. Jme dva elektrony, z nichž jeden je ve stavu a , druhý ve stavu b . Vymění-li si elektrony svá místa nastává podle klasické fyziky nový stav. Podle kvantové fyziky se však touto výměnou stav soustavy nezmění, neboť oba elektrony jsou nerozlišitelné. Tato okolnost hraje významnou roli ve statistice. Statistika „nerozlišitelných“ částic vede ke zcela jiným

²⁾ Jak jistě víme z kapitoly 2.

³⁾ Pokud jsme se ještě s výrazem *nepřekrývající se vlnové funkce* nesetkali a dělalo by nám těžkosti tyto funkce si představit, mohla by nám pomoci k lepšímu pochopení skutečnost, že kvadrát modulu vlnové funkce (v souřadnicové reprezentaci) udává pravděpodobnost výskytu této částice v určité části prostoru. Je-li tedy nějaká částice lokalizovaná (poměrně dobře) v nějaké části prostoru a druhá částice (taktéž poměrně dobře) v jiné části (a tato „místa“ prostoru jsou od sebe dostatečně vzdálená) znamená to z hlediska jejich vlnových funkcí, že se nepřekrývají. Jinými slovy tam, kde jedna vlnová funkce dosahuje svých maximálních hodnot, dosahuje druhá funkce hodnot nízkých.

⁴⁾ Ten by se dal určit.



Obr. 7.2 Dvě částice A , B v jámě odělené v bodě $x = 0$ přepážkou. Podle kvantové mechaniky mohou částice s energií menší než je výška V_0 tunelovat bariérou, a proto nelze říci, že jedna částice je v levé části schránky a druhá v její pravé části

závěrům nežli statistika „rozlišitelných“ částic. Tím je dána také možnost experimentálně potvrdit (principiální) nerozlišitelnost stejných částic.

Získané závěry lze shrnout takto:

V kvantové mechanice považujeme stejné částice za nerozlišitelné. Z toho bezprostředně plyne, že soustavy stejných částic se mohou nacházet pouze v takových stavech, jež se nezmění při vzájemné výměně dvou částic soustavy. Uvedený princip nerozlišitelnosti stejných částic je verifikován, podobně jako ostatní základní postuláty kvantové mechaniky, souhlasem experimentu s předpověďmi plynoucími z teorie.

7.1.2. Vlnové funkce soustavy stejných částic. Symetrické a antisymetrické stavy

Mějme soustavu tvořenou dvěma částicemi, například dva elektrony v elektronovém obalu atomu hélia. Vlnová funkce této soustavy bude záviset na polohových vektorech obou elektronů \vec{r}_1 a \vec{r}_2 (spinové proměnné zatím nebudeme uvažovat) a na čase t , tj. $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$. Kdyby částice byly nerozlišitelné, potom by výraz (viz odstavec VII.1 - doplnit)

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (7.15)$$

udával pravděpodobnost, že v čase t najdeme první částici v infinitesimálním objemu $dx_1 dy_1 dz_1$ opsanému bodu \vec{r}_1 a současně druhou částici v objemu $dx_2 dy_2 dz_2$ opsanému bodu \vec{r}_2 . Jsou-li částice nerozlišitelné, můžeme pouze tvrdit, že výraz (7.15) udává pravděpodobnost, že v čase t najdeme jednu z částic (nevíme, která to je) v objemu $dx_1 dy_1 dz_1$ v okolí bodu \vec{r}_1 a současně druhou z nich v objemu $dx_2 dy_2 dz_2$ v okolí bodu \vec{r}_2 . Matematicky

vyjádřeno to znamená, že výraz pro hustotu pravděpodobnosti $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2$ se nesmí změnit při záměně souřadnic, tj. musí být

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t)|^2 . \quad (7.16)$$

Dá se dokázat, že pro samotnou vlnovou funkci to znamená, že

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = \pm \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; t) . \quad (7.17)$$

Důkaz vztahu (7.17) provedeme současně se zobecněním na soustavu N nerozlišitelných mikročástic.

Mějme soustavu N stejných částic. Vlnová funkce takové soustavy má tvar

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_N; t) , \quad (7.18)$$

kde $q_i = (\vec{r}_i, S_{iz})$, $i = 1, 2, \dots, N$, označuje tři prostorové proměnné $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ a spinovou proměnnou S_{iz} i -té částice. Zaměníme-li v soustavě i -tou a k -tou částici, potom vzhledem k nerozlišitelnosti se nemůže změnit stav soustavy. Záměna částic se v argumentu vlnové funkce (7.18) projeví vzájemnou výměnnou souřadnic q_i a q_k . Jestliže se stav nazměnil, musí vzhledem k pravděpodobnostní interpretaci vlnové funkce platit:

$$|\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N; t)|^2 = |\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t)|^2 . \quad (7.19)$$

Samotná vlnová funkce se tedy může změnit jen o fázový faktor s modulem 1, tj.

$$\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N; t) = e^{i\alpha} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) . \quad (7.20)$$

kde α je reálné číslo. Změňme číslování částic ve vztahu (7.20): $k \rightarrow i$ a $i \rightarrow k$. Tak dostáváme

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) = e^{i\alpha} \psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N; t) . \quad (7.21)$$

Když vyloučíme $\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t)$ ze vztahů (7.20) a (7.21), najdeme

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) = e^{i2\alpha} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) , \quad (7.22)$$

a tudíž

$$e^{i2\alpha} = 1 \implies e^{i\alpha} = \pm 1 . \quad (7.23)$$

Vlnová funkce soustavy stejných mikročástic tudíž musí při záměně souřadnic libovolných dvou částic buď

a) zůstat nezměněna:

$$\psi^{(s)}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) = +\psi^{(s)}(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N; t) , \quad (7.24)$$

taková funkce se nazývá symetrická (s), nebo

b) změnit jen znaménko:

$$\psi^{(a)}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N; t) = -\psi^{(a)}(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N; t) , \quad (7.25)$$

taková funkce se nazývá antisymetrická (a).

Jedině funkce, které mají tyto vlastnosti, mohou popisovat možný stav soustavy stejných mikročástic - v přírodě se realizují jen stavy se symetrickými, nebo antisymetrickými vlnovými funkcemi. Jestliže hledáme například řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro systém stejných částic, měli bychom se omezit na prostor symetrických nebo antisymetrických vlnových funkcí. Technicky je však často výhodné hledat řešení bez tohoto omezení a až dodatečně je symetrizovat nebo antisymetrizovat (viz dále rovnice (7.39) a (7.40) na straně 136.)

Dále se dá dokázat, že vlnová funkce zůstává stále symetrická (antisymetrická) bez ohledu na to, do jakých polí se soustava dostává během času.

Získané závěry shrneme do postulátu, který doplní postuláty uvedené v kapitole 4:

Postulát 5

Stejně částice jsou nerozlišitelné. Z toho plyne, že vlnová funkce souboru nerozlišitelných částic je buď symetrická (viz rovnice (7.24)), nebo antisymetrická (viz rovnice (7.25)) vzhledem k záměně souřadnic libovolné dvojice částic souboru.

Který z těchto dvou případů nastává, záleží na spinu částice - experiment ukazuje, že systémům tvořeným částicemi s celočíselným spinem $0, \hbar, 2\hbar, \dots$ (např. α částice, π -mezony) je nutné vždy přiřazovat symetrickou vlnovou funkci a systémům tvořeným částicemi s poločíslným spinem $\hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, \dots$ (např. elektrony, protony, neutrony) je nutné přiřazovat antisymetrickou vlnovou funkci. Zdánlivě jemný rozdíl (symetrie nebo antisymetrie) ve vlastnostech vlnových funkcí souborů stejných částic má dalekosáhlé důsledky v chování těchto souborů. Projeví se výrazně např. ve statistice, již se tyto soubory řídí. Odtud také pochází název bosony pro částice se symetrickou vlnovou funkcí (řídí se Boseho-Einsteinovou statistikou) a název fermiony pro částice s antisymetrickou vlnovou funkcí (řídí se Fermiho-Diracovou statistikou).

Dá se ukázat, že z antisymetrie vlnové funkce soustavy (tedy pro fermiony) vyplývá tzv. Pauliho (vylučovací) princip, který můžeme vyslovit takto:

V soustavách stejných fermionů nelze při měření nalézt dvě částice, jež mají současně stejný soubor všech kvantových čísel. Aplikujeme-li tento princip na elektrony v elektronovém obalu atomu, můžeme říci, že v něm namůžeme najít dva elektrony, které mají stejná kvantová čísla (n, l, m, m_s) . To je přesnější forma tvrzení, že „na jedné orbitě mohou být nejvýše dva elektrony a ty musí mít opačný spin“. Tohoto tvrzení se používá např. v chemii při studiu atomového obalu prvků v Mendělejevově periodické tabulce.

Obdobně jako v případě jednoho elektronu i v případě dvou (či více) elektronů lze v energiové bilanci spiny čzsto zanedbat; v takovém případě je hamiltonián na spinových proměnných nezávislý. Vlnovou funkci soustavy dvou elektronů lze pak psát ve tvaru

$$\psi(q_1, q_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(S_{1z}, S_{2z}) \quad (7.26)$$

(lze separovat prostorové a spinové proměnné).

Požadavek antisymetrie vlnové funkce $\psi(q_1, q_2)$ (omezujeme se jen na fermiony) je pak možno splnit dvěma způsoby. Buď

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \phi^{(s)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.27)$$

a současně

$$\chi(S_{1z}, S_{2z}) = \chi^{(a)}(S_{1z}, S_{2z}) = -\chi^{(a)}(S_{2z}, S_{1z}) \quad (7.28)$$

nebo

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \phi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = -\phi^{(a)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.29)$$

a současně

$$\chi(S_{1z}, S_{2z}) = \chi^{(s)}(S_{1z}, S_{2z}) = \chi^{(s)}(S_{2z}, S_{1z}) \quad (7.30)$$

tj. symetrickou (antisymetrickou) funkci souřadnic kombinujeme s antisymetrickou (symetrickou) funkcí spinových proměnných⁵⁾.

Podívejme se nyní podrobněji na jednoduchý systém⁶⁾ dvou stejných částic - elektronů v elektronovém obalu atomu helia. Hamiltonián zmíněného systému dvou elektronů bude mít tvar (jádro považujeme za nepohyblivé a umístíme v něm počátek souřadnicového systému - viz obr. 7.3)

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_2|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (7.31)$$

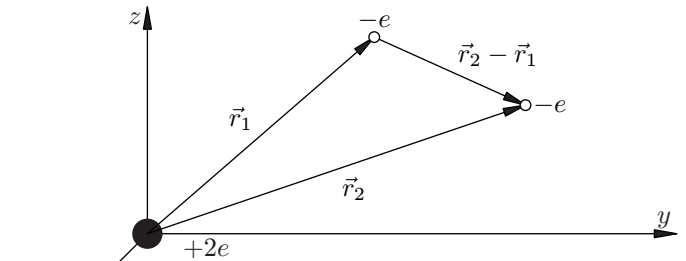
kde

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i \quad \text{je operátor kinetické energie } i\text{-tého } (i = 1, 2) \text{ elektronu,}$$

$$-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i|} \quad \text{je operátor potenciální energie } i\text{-tého elektronu v poli jádra,}$$

$$+\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{je operátor interakční energie elektronů.}$$

Existenci spinu nebudeme pro jednoduchost uvažovat.



Obr. 7.3

Dva elektrony ($-e$) v poli heliového jádra ($+2e$). Předpokládáme, že jádro je nepohyblivé v počátku souřadnic.

Vlnovou funkci $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t)$ popisující systém dvou elektronů v atomu helia dostaneme řešením Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = \hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t). \quad (7.32)$$

Vzhledem k tomu, že operátor $\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nezávisí na čase, můžeme řešení rovnice (7.32) hledat ve tvaru⁷⁾

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (7.33)$$

⁵⁾ Poznamenejme, že i když hamiltonián soustavy nezávisí na spinových proměnných, vede princip nerozlišitelnosti k závislosti celkové energie soustavy na výsledném spinu soustavy (viz odstavec 7.1.3).

⁶⁾ Je-li tento systém jednoduchý, co si počneme se složitými systémy?

⁷⁾ Pokud vám je tato věta povědomá, tak jste pozorně četli stranu 31.

kde funkce $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (7.34)$$

a E - vlastní hodnota hamiltoniánu (7.31) - má význam energie naší soustavy dvou elektronů v atomu helia.

Řešit přesně rovnici (7.34) není možné, ale z tvaru hamiltoniánu (7.31) lze učinit důležitý poznatek o charakteru řešení. Elektrony jsou stejné částice, a proto je hamiltonián (7.31) invariantní⁸⁾ vůči záměně souřadnic $\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2$, tj.

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.35)$$

Místo rovnice (7.34) můžeme tedy psát

$$\hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (7.36)$$

a záměnou $\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2$, ve všech členech (7.36) dostáváme

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = E\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) . \quad (7.37)$$

Srovnáme-li rovnice (7.34) a (7.37) můžeme tvrdit:

Je-li funkce $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ řešením Schrödingerovy rovnice (7.34), příslušná vlastní hodnotě E , potom funkce $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ je rovněž řešením téže Schrödingerovy rovnice (7.34), a přísluší téže vlastní hodnotě E .

Z principu nerozlišitelnosti mikročástic plyne, že možný stav systému může popisovat pouze symetrická nebo antisymetrická vlnová funkce. Funkce $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, jež jsou řešeními Schrödingerovy rovnice, však obecně tuto vlastnost mít nemusejí (srovnej také rovnici VII.4.6. doplň!!). Ukážeme si nyní, jak lze z těchto funkcí $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ vytvořit vlnovou funkci, která již možný stav systému popisovat může.

Jsou-li $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ řešením Schrödingerovy rovnice pro tutéž vlastní hodnotu E , potom také každá jejich lineární kombinace

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_1\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_2\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.38)$$

je řešením Schrödingerovy rovnice příslušejícím k vlastní hodnotě E . Koeficienty c_1, c_2 můžeme však vybrat tak, aby výsledná funkce $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ již byla symetrická nebo antisymetrická. Funkci symetrickou $\psi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dostaneme zřejmě pro $c_1 = c_2 = 1$, funkci antisymetrickou $\psi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dostaneme pro $c_1 = -c_2 = 1$:

$$\psi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.39)$$

$$\psi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (7.40)$$

Nyní již skutečně platí⁹⁾

$$\psi^{(s)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (7.41)$$

a

$$\psi^{(a)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (7.42)$$

⁸⁾ Neměnný.

⁹⁾ Otázka normalizace těchto vlnových funkcí není v této souvislosti podstatná, proto ji zde pomineme.

Tento postup - symetrizace a antisymetrizace řešení - můžeme zobecnit i na případ více než dvou částic se spinem.

7.1.3. Molekula vodíku. Chemická vazba

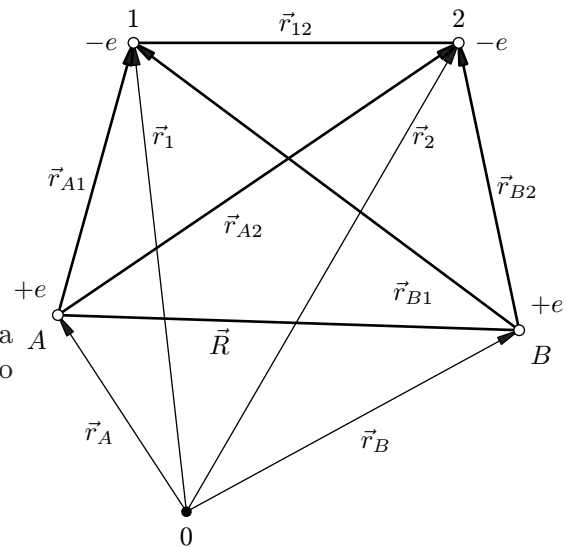
Jedním z prvních úspěchů kvantové mechaniky bylo objasnění tzv. homeopolárních vazeb.

Chemie zná dva hlavní typy vazeb: iontovou (heteropolární) a homeopolární. Jestliže si můžeme molekulu představit složenou z kladných a záporných iontů (např. $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), jde o vazbu iontovou. Hlavní roli v iontové vazbě hraje zřejmě elektrostatická přitažlivost opačně nabitých iontů na dlouhou vzdálenost a vzájemné odpuzování překrývajících se elektronových obalů na krátkou vzdálenost. Úhrnná potenciální energie systému dvou iontů má tedy v závislosti na jejich vzájemné vzdálenosti R tvar

$$U(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} + \frac{\alpha}{R^m}, \quad (7.43)$$

kde $\alpha > 0$ a $m > 1$ jsou empirické konstanty.

Typickým příkladem homeopolární vazby je molekula vodíku H_2 . V tomto případě jde o systém dvou kladných iontů H_A^+ a H_B^+ , v jejichž poli se pohybují dva záporné elektrony 1, 2. Jádra A a B považujeme za nehybná. Tuto vazbu se podařilo uspokojivě vysvětlit až v rámci kvantové mechaniky, přičemž důležitou roli sehrál, jak ostatně v dalším uvidíme, právě zmiňovaný princip nerozlišitelnosti stejných částic. Ten totiž vyžaduje, aby úplná vlnová funkce (včetně spinových proměnných) této soustavy elektronů byla antisymetrická.



Obr. 7.4

Molekula vodíku. V poli nehybných jader A a B se pohybují dva elektrony 1 a 2. Je užito toto značení:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{r}_B - \vec{r}_A, \quad \vec{r}_{A1} = \vec{r}_1 - \vec{r}_A, \\ \vec{r}_{A2} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_A, \quad \vec{r}_{B1} = \vec{r}_1 - \vec{r}_B, \\ \vec{r}_{B2} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_B, \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1. \end{aligned}$$

Hamiltonián soustavy elektronů 1 a 2 v poli jader A a B je roven (obr. 7.4)

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{A1}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{A2}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{B1}|} - \quad (7.44)$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{B2}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{12}|}, \quad (7.45)$$

kde

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i & \text{ je operátor kinetické energie } i\text{-tého } (i = 1, 2) \text{ elektronu,} \\
 -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{Ai}|} & \text{ je operátor potenciální energie } i\text{-tého elektronu v poli jádra} \\
 & A, \\
 -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{Bi}|} & \text{ je operátor potenciální energie } i\text{-tého elektronu v poli jádra} \\
 & B, \\
 +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{12}|} & \text{ je operátor interakční energie elektronů 1 a 2.}
 \end{aligned}$$

Poznamenejme, že vskutku platí $\hat{H}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Vlnovou funkci soustavy našich elektronů označme $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Tuto vlnovou funkci určuje Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (7.46)$$

kde \hat{H} je hamiltonián (7.44).

Rovnice (7.46) se dá řešit jen přibližně. Za nulové přiblížení vlnové funkce se volí při této přibližné metodě vlnová funkce atomů vodíku, které na sebe nepůsobí. Jinak řečeno, nulté přiblížení je řešením Schrödingerovy rovnice za předpokladu, že vzdálenost mezi atomy vodíku je velká.

Při našem řešení budeme tedy vycházet se stavu, v němž jsou atomy vodíku od sebe vzdáleny. Všimněme si nejprve podrobněji hamiltoniánu (7.44) naší soustavy. Označme symbolem $\hat{H}_A(1)$ výraz

$$\hat{H}_A(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{A1}|} \quad (7.47)$$

a symbolem $\hat{H}_B(2)$ výraz

$$\hat{H}_B(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{B2}|}. \quad (7.48)$$

Je zřejmé, že $\hat{H}_A(1)$ je hamiltonián prvního elektronu v poli jádra A a $\hat{H}_B(2)$ hamiltonián druhého elektronu v poli jádra B . Úplný hamiltonián lze pak psát ve tvaru

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) + \hat{W}(1, 2), \quad (7.49)$$

kde

$$\hat{W}(1, 2) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{A2}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{B1}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{12}|}. \quad (7.50)$$

Předpokládejme nyní, že vzdálenost R je velká a že první elektron je v atomu A (v okolí jádra A) a že druhý elektron je v atomu B (v okolí jádra B). Za těchto předpokladů lze zanedbat výraz $\hat{W}(1, 2)$, který je součtem energie vzájemného působení mezi druhým elektronem a jádrem A , energie vzájemného působení mezi prvním elektronem a jádrem B a konečně energie vzájemného působení mezi oběma elektrony. Jsou-li atomy velmi daleko

od sebe, jsou všechny tyto tři veličiny malé. V nultém přiblížení lze tedy v rovnici (7.49) zanedbat člen $\hat{W}(1, 2)$. Tím se Schrödingerova rovnice (7.46) zjednoduší na tvar

$$\left[\hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) \right] \phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) . \quad (7.51)$$

Hamiltonián v rovnici (7.51) je součtem jednoelektronových hamiltoniánů (7.47) a (7.48), a proto můžeme provést separaci proměnných, tj. můžeme psát

$$\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_A(\vec{r}_{A1}) \varphi_B(\vec{r}_{B2}) . \quad (7.52)$$

Dosadíme-li (7.52) do (7.51), po úpravě dostaneme

$$\frac{1}{\varphi_A(\vec{r}_{A1})} \hat{H}_A(1) \varphi_A(\vec{r}_{A1}) + \frac{1}{\varphi_B(\vec{r}_{B2})} \hat{H}_B(2) \varphi_B(\vec{r}_{B2}) = E_0 . \quad (7.53)$$

První člen na levé straně této rovnice je jen funkcí \vec{r}_1 a druhý člen je jen funkcí souřadnice \vec{r}_2 , přičemž součet těchto členů je roven konstantě — její hodnota je E_0 . To je možné jen tehdy, když oba tyto členy jsou rovny jisté konstantě¹⁰). Označíme-li tyto konstanty pořadě $E_A(1)$ a $E_B(2)$, dostáváme jednu rovnici pro funkci φ_A a jednu rovnici pro funkci φ_B :

$$\hat{H}_A(1) \varphi_A(\vec{r}_{A1}) = E_A(1) \varphi_A(\vec{r}_{A1}) , \quad (7.54)$$

$$\hat{H}_B(2) \varphi_B(\vec{r}_{B2}) = E_B(2) \varphi_B(\vec{r}_{B2}) , \quad (7.55)$$

přičemž zřejmě

$$E_0 = E_A(1) + E_B(2) . \quad (7.56)$$

Řešení rovnic (7.54) a (7.55) známe, jde o vlnové funkce atomu vodíku. Poněvadž nám půjde o nalezení stavu molekuly vodíku s nejnižší energií (tzv. základní stav), budeme volit atomové vlnové funkce, jež odpovídají stavu s $n = 1$ (viz odstavec V.2.2):

$$\varphi_A(\vec{r}_{A1}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a_B^3}} \exp \left[-\frac{\vec{r}_{A1}}{a_B} \right] \quad (7.57)$$

$$\varphi_B(\vec{r}_{B1}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a_B^3}} \exp \left[-\frac{\vec{r}_{B2}}{a_B} \right] , \quad (7.58)$$

přičemž

$$E_A(1) = E_B(2) = E_1 = -13,6\text{eV} . \quad (7.59)$$

Z postulátu 5 víme, že stav soustavy stejných částic může popisovat pouze symetrická nebo antisymetrická vlnové funkce. Funkce $\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ daná vztahem (7.52) však sama tuto vlastnost zřejmě nemá. Můžeme však z ní podle vztahu (7.39) (respektive (7.40)) vytvořit antisymetrickou $\phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (respektive $\phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$) vlnovou funkci, která již bude v nultém přiblížení představovat řešení problému s hamiltoniánem (7.44):

$$\phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A^s [\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \phi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] , \quad (7.60)$$

$$\phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A^a [\phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \phi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] , \quad (7.61)$$

¹⁰) Pouze sečtením konstant dostaneme konstantu

kde A^s a A^a jsou takové, aby vlnové funkce (7.60), (7.61) byly normalizované. Poněvadž funkce $\varphi_A(\vec{r}_{A1})$ a $\varphi_B(\vec{r}_{B1})$, resp. $\varphi_A(\vec{r}_{A2})$ a $\varphi_B(\vec{r}_{B2})$, nejsou zřejmě ortogonální, nejsou A^s a A^a konstanty, ale jsou závislé na parametru R , tj. $A^s = A^s(R)$ a $A^a = A^a(R)$.

Zatím jsme nebrali v úvahu spin elektronů. Poněvadž hamiltonián (7.44) naší soustavy na spinech nezáleží, můžeme postupovat obdobně jako v předcházejícím odstavci a psát úplné vlnové funkce systému elektronů ve tvaru¹¹⁾ (viz rovnice (7.27 až (7.30))

$${}^1\psi_0(q_1, q_2) = \phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi^{(a)}(S_{1z}, S_{2z}), \quad (7.62)$$

$${}^3\psi_0(q_1, q_2) = \phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi^{(s)}(S_{1z}, S_{2z}), \quad (7.63)$$

tj. antisymetrickou úplnou funkci $\psi(q_1, q_2)$ vytvoříme buď jako součin symetrické funkce prostorových proměnných a antisymetrické funkce spinových proměnných¹²⁾, nebo jako součin antisymetrické funkce prostorových proměnných a symetrické funkce spinových proměnných¹³⁾.

Dostali jsme tak dvě vlnové funkce ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ a ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$ nulového (někdy též . . v nultém přiblížení) popisující dva různé stavy systému elektronů v molekule H_2 . Energie systému elektronů se pak v další aproximaci vypočítá jako střední hodnota operátoru $\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, daného vztahem (7.44), ve stavu ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ (hodnota E_e^s), respektive ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$ (pro E_e^a) nulté aproximace, tj:

$$E_e^s = \iint \phi_0^{(s)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2, \quad (7.64)$$

$$E_e^a = \iint \phi_0^{(a)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2, \quad (7.65)$$

Zdůrazněme, že takto spočtená energie souboru elektronů v molekule vodíku závisí na vzdálenosti jader R . Abychom dostali celkovou energii molekuly vodíku, musíme ke spočtené energii systému elektronů přičíst potenciální energii iontů, kterážto je rovna:

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (7.66)$$

Pro celkovou energii molekuly tedy platí:

$$E_{celk}^s(R) = E_e^s(R) + V(R) \quad (7.67)$$

jestliže jsou elektrony ve stavu ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$, a

$$E_{celk}^a(R) = E_e^a(R) + V(R) \quad (7.68)$$

jestliže jsou elektrony ve stavu ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$.

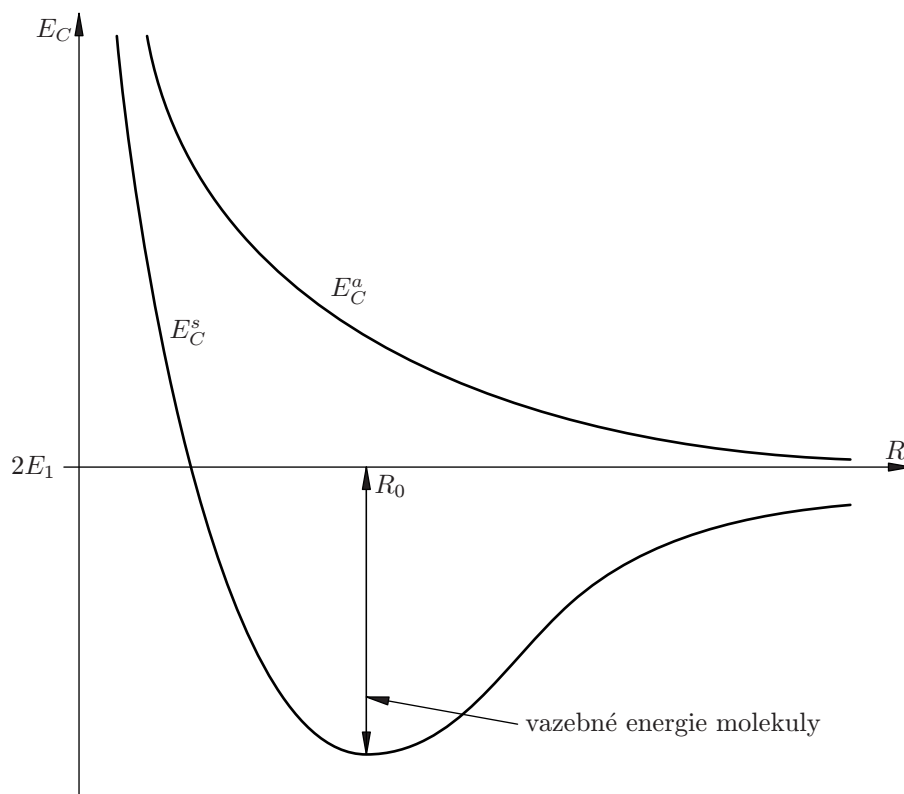
Závislost $E_{celk}^s(R)$ a $E_{celk}^a(R)$ na parametru R je vynesena na obr. 52. Z tohoto grafu vyplývá, že funkce ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ popisuje stav, kdy při vzdálenosti $R = R_0$ má celková energie systému minimum, tj. vytváří se molekula. Takto vypočtená vzdálenost R_0 mezi jádry A a B v molekule H_2 dobře souhlasí s hodnotou experimentálně získanou.

Na to, že vlnová funkce ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ popisuje stav, kdy se mezi ionty H^+ vytvoří chemická vazba, a naproti tomu, že vlnová funkce ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$ k takové vazbě nevede, můžeme (lehce) usoudit z hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů, které tyto vlnové funkce

¹¹⁾ Ten, kdo vydrží až do konce se v posledním odstavci dozví, proč mají funkce $\psi_0(q_1, q_2)$ horní indexy právě takové.

¹²⁾ Ecce (což značí ejhle, hle) naše ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$

¹³⁾ Ecce (což značí to stejné) naše ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$.



Obr. 7.5 Závislost celkové energie soustavy tvořené dvěma vodíkovými atomy na vzdálenosti R jejich jader ($E_1 = -13,6 \text{ eV}$ je energie základního stavu atomu vodíku). Ve stavu 1ψ (odpovídající energie je E_{celk}^s) se vytvoří stabilní molekula. Vzdálenost mezi jádry v molekule H_2 vychází $R_0 0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ energie je E_{celk}^a se chemická vazba nevytvoří.

udávají. Na symetrické rovině mezi oběma jádry A a B platí $r_{A1} = r_{B1}, r_{A2} = r_{B2}$, a tedy vzhledem ke tvaru vlnových funkcí φ_A a φ_B základního stavu atomu vodíku (viz rovnice (7.57), (7.58)) musí platit $\varphi_A(r_{A1})\varphi_B(r_{B2}) = \varphi_A(r_{A2})\varphi_B(r_{B1})$. Hodnota vlnové funkce $\phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, dané vztahem (7.61), na této symetrické rovině je tudíž nulová, kdežto hodnota vlnové funkce $\phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ jest od nuly různá. Z toho lze soudit, že vlnové funkce $\phi_0^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (a tedy i ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$) popisuje stav, kdy se mezi kladnými jádry utvoří "dostatečně velký obláček" záporného náboje elektronů, který zprostředkuje vazbu. Naproti tomu vlnové funkce $\phi_0^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, a tedy i ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$ k takovému "obláčku" nevede.

Vzhledem k Pauliho vylučovacímu principu můžeme soudit, že spinová vlnová funkce $\chi^{(a)}(S_{1z}, S_{2z})$ ve vztahu (7.62) popisuje případ, kdy elektrony mají spin opačný $\uparrow\downarrow$ a tedy výsledný spin elektronů v molekule vodíku nulový, kdežto spinová vlnová funkce $\chi^{(s)}(S_{1z}, S_{2z})$ ve vztahu (7.63) popisuje případ, kdy spiny elektronů jsou rovnoběžné $\uparrow\uparrow$ a tedy výsledný spin soustavy elektronů v molekule je roven \hbar . Uvážíme-li možné průměty výsledného spinu do osy z , vidíme, že funkci ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ odpovídá jediný možný průmět spinu rovný nule, zatímco pro funkci ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$ existují tři možné průměty (rovný $0, \hbar, -\hbar$). Stav s energií E_{celk}^s je tudíž nedegenerovaný a stav s energií E_{celk}^a je trojnásobně degenerovaný. Tím je také vysvětlen smysl indexů 1 a 3 u vlnových funkcí ${}^1\psi_0(q_1, q_2)$ a ${}^3\psi_0(q_1, q_2)$.

Kdo to dočetl až sem, je borec!

8 Dodatek

8.1. Posuv čar atomu vodíku, redukováaná hmotnost

V následujícím odstavci se pokusíme ukázat, jak se změní řešení Bohrova modelu atomu vodíku v případě, kdy nepovažujeme jeho jádro za nehybné¹⁾. V tom případě je nutno celý problém řešit v soustavě těžiškové, neboť jádro i elektron kolem tohoto společného těžiště „krouží“. Kvantovací podmínku (1.17) (popisující postulát o stacionárních stavech) lze přepsat ve tvaru

$$L = m_e v r = n \hbar \quad , \quad v = \omega r \Rightarrow m_e \omega r^2 = n \hbar . \quad (8.1)$$

Vztah, ze kterého lze určit polohu těžiště je

$$m_e r_e = M_j r_j , \quad (8.2)$$

kde

$$r = r_e + r_j . \quad (8.3)$$

Celkový moment hybnosti atomu vodíku je pak

$$L = m_e \omega r_e^2 + M_j \omega r_j^2 . \quad (8.4)$$

Úhlová rychlost ω je pro obě částice stejná. Bohrov postulát 1.17 na straně 8 má pak tvar

$$m_e \omega r_e^2 + M_j \omega r_j^2 = n \hbar . \quad (8.5)$$

Z rovnic (8.2) a (8.3) plyne, že

$$r_e = \left(\frac{M_j}{M_j + m_e} \right) r \quad (8.6)$$

a

$$r_j = \left(\frac{m_e}{M_j + m_e} \right) r , \quad (8.7)$$

takže podmínka (8.5) má tvar

$$\left(\frac{m_e M_j}{m_e + M_j} \right) \omega r^2 = n \hbar . \quad (8.8)$$

K započtení pohybu jádra je nutné „upravit“ i rovnici (1.19). Její správný tvar je nyní

$$m_e \omega^2 r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} , \quad (8.9)$$

¹⁾ Rozumějme nekonečněkrát „hmotnější“ než je hmotnost kolem něj obíhajícího elektronu. Připomeňme ještě, že hmotnost protonu je přibližně 1836-krát větší než hmotnost elektronu.

neboť elektron se pohybuje po kruhové dráze o poloměru r_e , kdežto elektrostatická coulombovská síla působí na vzdálenosti r . Zavedeme-li tzv. redukovanou hmotnost:

$$m' = \frac{m_e M_j}{m_e + M_j} \quad (8.10)$$

zjistíme, že rovnice (8.8) a (8.9) lze psát ve tvaru

$$m' \omega r^2 = n \hbar, \quad (8.11)$$

a

$$m'_e \omega^2 r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}. \quad (8.12)$$

S těmito vztahy lze tedy „zacházet“ úplně stejně, jako se vztahy již dříve odvozenými pro případ nepohyblivého jádra M_j . Tedy výraz

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m'_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.13)$$

představuje obdobný vztah pro výpočet celkové energie elektronu v poli protonu jako rovnice (1.28) pouze s tím rozdílem, že hmotnost m_e elektronu je „nahrazena“ redukovanou hmotností elektronu m'_e . Na závěr této části dodatku můžeme spočítat, jak se energetické hladiny změní, je-li započten pohyb jádra - relativní změna energie bude nejspíš rovna:

$$\frac{m'_e}{m_e} = \frac{M_j}{M_j + m_e} = \frac{1836}{1837} = 0,99945, \quad (8.14)$$

což představuje zvýšení energie o cca 0,05 procenta²⁾. Hodnota Rydbergovy konstanty R na osm platných čísel bez korekce na pohyb jádra je $R = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$; korekci se snižuje na $R = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$. Poznamenejme ještě, že pojem „redukováná hmota“ sehrál významnou roli při objevu deuteria³⁾. Vzhledem k větší atomové hmotnosti jsou spektrální čáry deuteria posunuty ke kratším vlnovým délkám - čára nazývaná H_α má u deuteria vlnovou délku rovnu 656,1 nm oproti stejné u vodíku 653,3 nm. Tento sice malý (ale detekovatelný) rozdíl v poloze čar je postačující k identifikaci deuteria.

8.2. Gaussova funkce a její graf

Zde má být malé pojednání o Gaussově zvonovce a rovněž uveden její graf. Je to úvod k vlnovým klubkám z kapitoly 1 na straně 22.

8.3. Potenciálový schod

Matematické úpravy vedoucí k vyjádření hustoty pravděpodobnosti výskytu částice v poli potenciálového schodu (viz strana 143)

²⁾ Záporné E_n mají nyní menší absolutní hodnoty.

³⁾ Jádro deuteria je složeno z protonu a neutronu, obal tvoří jeden elektron.

(a) Energie $E < V_0$

$$\varphi_I(x) = \frac{A}{ik - \alpha} [(ik - \alpha)e^{ikx} + (ik + \alpha)e^{-ikx}] = \quad (8.15)$$

$$= \frac{A}{ik - \alpha} [(ik - \alpha)(\cos kx + i \sin kx) \quad (8.16)$$

$$+ (ik + \alpha)(\cos kx - i \sin kx)] \quad (8.17)$$

(8.18)

$$= \frac{A}{ik - \alpha} [ik \cos kx - k \sin kx - \alpha \cos kx - i\alpha \sin kx + ik \cos kx \quad (8.19)$$

$$+ k \sin kx + \alpha \cos kx - i\alpha \sin kx] \quad (8.20)$$

$$= \frac{A}{ik - \alpha} (2ik \cos kx - 2i\alpha \sin kx) = \frac{2iA}{ik - \alpha} (k \cos kx \quad (8.21)$$

$$- \alpha \sin kx) = \frac{2iA\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} \left(\frac{k}{\sqrt{k^2 + \alpha^2}} \cos kx - \frac{\alpha}{\sqrt{k^2 + \alpha^2}} \sin kx \right) \quad (8.22)$$

$$= \frac{2iA\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} (\cos \gamma \cos kx - \sin \gamma \sin kx) = \frac{2iA\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} \cos(kx + \gamma) \quad (8.23)$$

tedy

$$\varphi_I(x) = \frac{2i\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} A \cos(kx + \gamma), \quad (8.24)$$

kde

 $\gamma = \arctan(\alpha/k)$ a $x < 0$

dále

$$|\psi_I(x, t)|^2 = |\varphi_I(x)|^2 = \varphi_I(x)\varphi_I^*(x) =, \quad (8.25)$$

$$= \frac{2i\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{ik - \alpha} A \cos(kx + \gamma) \frac{2(-i)\sqrt{k^2 + \alpha^2}}{(-i)k - \alpha} A^* \cos(kx + \gamma) \quad (8.26)$$

$$= \frac{-4i^2(k^2 + \alpha^2)}{ik - \alpha} A A^* \cos^2(kx + \gamma) \frac{1}{(-1)(ik + \alpha)} \quad (8.27)$$

$$= \frac{-4(k^2 + \alpha^2)}{(ik - \alpha)} A A^* \cos^2(kx + \gamma) \frac{1}{(ik + \alpha)} \quad (8.28)$$

$$= \frac{-4(k^2 + \alpha^2)}{(ik)^2 - \alpha^2} A A^* \cos^2(kx + \gamma) \quad (8.29)$$

$$= 4|A|^2 \cos^2(kx + \gamma) \quad (8.30)$$

8.4. Více o hermitovských operátorech

Následující řádky rozšiřují výklad o hermitovských operátorech uvedený v odstavci 4.2.

8.4.1. Definice

Lineární operátor \hat{O} se nazývá hermitovský, jestliže pro libovolné $\varphi \in \mathcal{F}$ a $\psi \in \mathcal{F}$ platí tato rovnost:

$$(\hat{O} \varphi, \psi) = (\varphi, \hat{O} \psi) , \quad (8.31)$$

což můžeme podle definice skalárního součinu (4.5) zapsat také takto:

$$\int (\hat{O} \varphi)^* \psi , d\tau = \int \varphi^* (\hat{O} \psi) , d\tau . \quad (8.32)$$

8.4.2. Vlastnosti vlastních hodnot a vlastních funkcí hermitovských operátorů

Lemma

Je-li operátor \hat{O} hermitovský, potom pro libovolné $\varphi \in \mathcal{F}$ číslo (střední hodnota operátoru \hat{O} ve stavu φ)

$$(\hat{O} \varphi, \varphi) \quad (8.33)$$

je reálné.

Důkaz

Z vlastnosti skalárního součinu (4.5) plyne

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

Z druhé strany podle definice (1) hermitovského operátoru platí

$$(\varphi, \hat{O} \varphi) = (\hat{O} \varphi, \varphi) .$$

Poněvadž pravé strany obou rovnic jsou stejné, musí se rovnat i jejich levé strany. Tak dostáváme, že

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

z čehož plyne, že číslo $(\varphi, \hat{O} \varphi)$ je reálné.

Věta 1

Vlastní hodnoty hermitovského operátoru jsou reálné.

Důkaz

\hat{O} buď hermitovský operátor a u jeho vlastní funkce příslušející vlastní hodnotě λ , tj.

$$\hat{O} u = \lambda u .$$

Udělejme skalární součin levé i pravé strany této rovnice s funkcí u ; dostaneme

$$(u, \hat{O} u) = (u, \lambda u) .$$

Vzhledem k vlastnosti (4.6) skalárního součinu platí

$$(u, \lambda u) = \lambda(u, u) ,$$

a proto můžeme psát

$$(u, \hat{O} u) = \lambda(u, u) .$$

Podle lemmatu víme, že levá strana této rovnice je rovna reálnému číslu. Poněvadž i skalární součin (u, u) je podle vztahu (4.8) roven reálnému číslu, musí být i číslo λ reálné a to bylo třeba dokázat.

Věta 2

Vlastní funkce příslušné k různým vlastním hodnotám hermitovského operátoru jsou navzájem ortogonální

Důkaz

Nechť \hat{O} je hermitovský operátor a nechť u_n a u_m jsou dvě vlastní funkce příslušející vlastním hodnotám λ_n a $\lambda_m \neq \lambda_n$ tohoto operátoru, tj.

$$\hat{O}u_n = \lambda_n u_n , \quad (8.34)$$

$$\hat{O}u_m = \lambda_m u_m . \quad (8.35)$$

Podle definice (8.31) musí platit

$$(u_n, \hat{O} u_m) = (\hat{O} u_n, u_m) .$$

Dosadíme-li sem z rovnic (8.34), (8.35), dostaneme

$$(u_n, \lambda_m u_m) = (\lambda_n u_n, u_m) .$$

Užijeme-li vlastnosti (4.6) a (4.7) skalárního součinu, můžeme psát

$$\lambda_m (u_n, u_m) = \lambda_n^* (u_n, u_m) .$$

Poněvadž vlastní hodnoty hermitovského operátoru jsou reálné, tj. $\lambda_n^* = \lambda_n$, obdržíme

$$(\lambda_m - \lambda_n)(u_n, u_m) = 0 .$$

pro $\lambda_m \neq \lambda_n$ lze tuto rovnici splnit pouze, je-li

$$(u_n, u_m) = \int u_n^* u_m \, d\tau = 0 ,$$

což bylo třeba dokázat.

8.4.3. Součet a součin hermitovských operátorů

Při zjišťování toho, zda daný operátor je hermitovský, jsou často užitečná následující tvrzení⁴⁾

Věta 3a

Nechť operátory \hat{O}_1 a \hat{O}_2 jsou hermitovské. Potom operátor $\hat{O} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$ je rovněž hermitovský.

⁴⁾ Pro jejich důkazy si připomeňme, jak jsou definovány operace s operátory na straně 89 – např. součet dvou operátorů (4.17), c-násobek operátoru (4.20), součin dvou operátorů (4.21), a dále si připomeňme vlastnosti skalárního součinu vyjádřené vztahy (4.4) – 4.8.

Důkaz

$$\begin{aligned}
(\hat{O}\varphi, \psi) &= ((\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\varphi, \psi) = (\hat{O}_1\varphi + \hat{O}_2\varphi, \psi) = \\
&= (\hat{O}_1\varphi, \psi) + (\hat{O}_2\varphi, \psi) = (\varphi, \hat{O}_1\psi) + (\varphi, \hat{O}_2\psi) = \\
&= (\varphi, \hat{O}_1\psi + \hat{O}_2\psi) = (\varphi, (\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\psi) = (\varphi, \hat{O}\psi).
\end{aligned}$$

Věta 3b

Nechť \hat{A} je hermitovský operátor a α reálné číslo. Potom operátor $\hat{B} = \alpha\hat{A}$ je rovněž hermitovský.

Důkaz

$$\begin{aligned}
(\hat{B}\varphi, \psi) &= (\alpha\hat{A}\varphi, \psi) = \alpha^*(\hat{A}\varphi, \psi) = \alpha(\hat{A}\varphi, \psi) = \\
&= \alpha(\varphi, \hat{A}\psi) = (\varphi, \alpha\hat{A}\psi) = (\varphi, \hat{B}\psi).
\end{aligned}$$

Upozornění:

Pokud by α bylo komplexní číslo ($\alpha^* \neq \alpha$), operátor $\hat{B} = \alpha\hat{A}$ by již nebyl hermitovský.

Věta 3c

Nechť \hat{O}_1 a \hat{O}_2 jsou dva hermitovské operátory, které komutují, tj. $\hat{O}_1\hat{O}_2 = \hat{O}_2\hat{O}_1$. Potom operátor $\hat{O} = \hat{O}_1\hat{O}_2$ je rovněž hermitovský.

Důkaz

$$\begin{aligned}
(\hat{O}\varphi, \psi) &= ((\hat{O}_1\hat{O}_2)\varphi, \psi) = (\hat{O}_1(\hat{O}_2\varphi), \psi) = \\
&= (\hat{O}_2\varphi, \hat{O}_1\psi) = (\varphi, \hat{O}_2(\hat{O}_1\psi)) = (\varphi, (\hat{O}_2\hat{O}_1)\psi) = \\
&= (\varphi, (\hat{O}_1\hat{O}_2)\psi) = (\varphi, \hat{O}\psi).
\end{aligned}$$

Důsledek

Je-li \hat{O} hermitovský operátor, je jeho n -tá mocnina \hat{O}^n opět hermitovský operátor.

8.4.4. Vlastní funkce komutujících operátorů

V kvantové mechanice je důležitá otázka, kdy dva hermitovské operátory mohou mít společný systém vlastních funkcí. Tuto otázku řeší následující věta:

Věta 4a

Jestliže dva hermitovské operátory \hat{A} a \hat{B} komutují, tj. platí

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \quad (8.36)$$

potom lze pro ně najít společný soubor vlastních funkcí.

Důkaz

Nechť u_α je vlastní funkce, příslušející vlastní hodnotě operátoru \hat{A} , tj.

$$\hat{A}u_\alpha = \alpha u_\alpha .$$

Vynásobíme tuto rovnici zleva operátorem \hat{B} :

$$\hat{B}\hat{A}u_\alpha = \alpha\hat{B}u_\alpha . \quad (8.37)$$

Poněvadž operátory \hat{A} a \hat{B} komutují, tj. platí pro ně vztah (8.36), můžeme na levé straně rovnice (8.37) zaměnit součin $\hat{B}\hat{A}$ za $\hat{A}\hat{B}$, čímž dostáváme

$$\hat{A}(\hat{B}u_\alpha) = \alpha(\hat{B}u_\alpha) .$$

Z této rovnice plyne, že funkce $\psi' = \hat{B}u_\alpha$ je také vlastní funkcí operátoru \hat{A} příslušející vlastní hodnotě α . Pokud je vlastní hodnota α nedegenerovaná, potom jí přísluší jediná (lineárně nezávislá) vlastní funkce, a proto funkce $\psi' = \hat{B}u_\alpha$ se může lišit od funkce u_α jen číselným faktorem. Označíme-li tento faktor β , můžeme psát

$$\hat{A}\hat{B}u_\alpha = \beta u_\alpha ,$$

odkud je vidět, že funkce u_α je také vlastní funkcí operátoru \hat{B} , příslušející vlastní hodnotě β .

Pokud vlastní hodnota α je degenerovaná, nebudou vlastními funkce $u_\alpha^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, g$, operátoru \hat{A} obecně vlastními funkcemi operátoru \hat{B} . Dá se však ukázat, že i v tomto případě je možné vytvořit z funkcí $u_\alpha^{(i)}$ takové lineární kombinace

$$\varphi_j = \sum_{i=1}^g a_{ji} u_\alpha^{(i)} ,$$

kteří budou vlastními funkcemi operátoru \hat{B} (podrobný důkaz viz [5]).

Věta 4b

Jestliže dva hermitovské operátory \hat{A} a \hat{B} mají společný úplný systém vlastních funkcí, potom komutují.

8.4.5. Operátory souřadnice a hybnosti a další

Ukážeme si, že operátor hybnosti $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/(\partial x)$ je hermitovským operátorem na množině funkcí, které pro $|x| \rightarrow \infty$ jsou k nule. Proto uvažujme skalární součin

$$(\varphi, \hat{p}_x\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = -i\hbar [\varphi^* \psi]_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \psi dx .$$

Zde jsme provedli integraci per partes. Z předpokladu o množině funkcí plyne, že pro hodnoty, které tvoří meze tohoto integrálu, jsou funkce φ a ψ rovny nule, a tedy člen $[\varphi^* \psi]_{-\infty}^{\infty}$ je rovněž nulový. Uvažovaný skalární součin můžeme pak dále převést na tvar

$$(\varphi, \hat{p}_x\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* \varphi^* \psi dx = (\hat{p}_x\varphi, \psi) .$$

Zjistili jsme, že operátor \hat{p}_x splňuje podmínku (8.31), a je tudíž hermitovský.

Operátor souřadnice $\hat{x} = x$, který představuje násobení reálným číslem, je zřejmě hermitovský; platí

$$(\varphi, \hat{x}\psi) = \int \varphi^*(x\psi) dx = \int (x\varphi)^*\psi dx = (\hat{x}\varphi, \psi) .$$

Operátory měřitelných fyzikálních veličin, které mají klasickou analogii, jako např. operátor celkové energie (str. 97), operátory složek momentu hybnosti (strana 98) aj., můžeme zkonstruovat ze „základních“ operátorů souřadnice a hybnosti (viz návod na straně 96). Zda je nový operátor vytvořený z hermitovských operátorů souřadnice a hybnosti také hermitovský, můžeme pak snadno zjistit s pomocí vět 3a–c.

8.5. Některé žertovné matematické úpravy

Výpočet komutátorů

Komutátor $[\hat{x}, \hat{p}_x]$:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] \varphi(x) &= (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) \varphi(x) = \hat{x} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi(x) - \left(-i\hbar \frac{d}{dx} (x\varphi(x)) \right) = \\ &= -xi\hbar \frac{d\varphi(x)}{dx} + i\hbar\varphi(x) + xi\hbar \frac{d\varphi(x)}{dx} = i\hbar\varphi(x) \end{aligned}$$

Tedy komutátor $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ je roven výrazu $i\hbar$.

Čemu je roven komutátor $[\hat{p}_x, \hat{x}]$?

Výpočet komutátoru $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) - \\ &= (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) = \\ &= (\hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z) - \\ &= (\hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y - \hat{x}\hat{p}_z\hat{y}\hat{p}_z + \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y) = \\ &= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y + \hat{x}\hat{p}_z\hat{y}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y = \end{aligned}$$

Využijeme-li správně komutačních relací 5.4, můžeme pokračovat:

$$\begin{aligned} &= \hat{y}\hat{p}_z\hat{p}_x\hat{z} - \hat{y}\hat{x}\hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{z}\hat{z}\hat{p}_y\hat{p}_x + \hat{z}\hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{z}\hat{y}\hat{p}_x\hat{p}_z + \hat{z}\hat{z}\hat{p}_x\hat{p}_y + \hat{x}\hat{y}\hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{p}_y\hat{z} = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x\hat{p}_z\hat{z} - \hat{y}\hat{x}\hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{z}\hat{z}\hat{p}_y\hat{p}_x + \hat{z}\hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{y}\hat{z}\hat{p}_x\hat{p}_z + \hat{z}\hat{z}\hat{p}_y\hat{p}_x + \hat{y}\hat{x}\hat{p}_z\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z\hat{z} = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x\hat{p}_z\hat{z} + \hat{x}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_z - \hat{y}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_y\hat{p}_z\hat{z} = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x(\hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z) + \hat{x}\hat{p}_y(\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z}) = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x[\hat{p}_z, \hat{z}] - \hat{x}\hat{p}_y[\hat{p}_z, \hat{z}] = -\hat{y}\hat{p}_x[\hat{z}, \hat{p}_z] + \hat{x}\hat{p}_y[\hat{z}, \hat{p}_z] = \\ &= [\hat{z}, \hat{p}_z](\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z . \end{aligned}$$

8.6. Vektorový prostor – úvod

Vektorovým prostorem \mathcal{V} nazýváme množinu prvků (vektorů) uzavřenou vzhledem ke dvěma operacím:

- sčítání vektorů,
- násobení vektorů čísly.

Přitom musí pro každé vektory $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ a každá čísla⁵⁾ α, β platit:

1.

$$|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle = |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle = |\psi_2 + \psi_1\rangle, \quad (8.38)$$

2.

$$|\psi_2 + \psi_1\rangle + |\psi_3\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2 + \psi_3\rangle, \quad (8.39)$$

3. Existuje jediný nulový vektor $|0\rangle$, pro nějž platí

$$|\psi\rangle + |0\rangle = |\psi\rangle, \quad (8.40)$$

4.

$$\alpha(|\psi_1 + \psi_2\rangle) = \alpha|\psi_1\rangle + \alpha|\psi_2\rangle = |\alpha\psi_1\rangle + |\alpha\psi_2\rangle, \quad (8.41)$$

5.

$$(\alpha + \beta)|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\psi\rangle, \quad (8.42)$$

6.

$$\alpha(\beta|\psi\rangle) = (\alpha\beta)|\psi\rangle, \quad (8.43)$$

7.

$$1|\psi\rangle = |\psi\rangle, \quad (8.44)$$

8.

$$0|\psi\rangle = |0\rangle = 0. \quad (8.45)$$

Vektorový prostor nazýváme N rozměrným, existuje-li v něm N (ale ne více) lineárně nezávislých vektorů.

Říkáme, že vektorový prostor je *nekonečněrozměrný*, když pro každé přirozené N v něm lze najít N lineárně nezávislých vektorů.

Každou uspořádanou množinu $|\psi_i\rangle \in \mathcal{V}$ lineárně nezávislých vektorů, pro niž platí, že každý jiný vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{V}$ je lineárně závislý na vektorech této množiny, nazýváme *bází* vektorového prostoru \mathcal{V} .

Funkcionálem F rozumíme předpis, podle kterého každému vektoru $|\psi\rangle$ z \mathcal{V} přiřadíme číslo $F(|\psi\rangle)$.

⁵⁾ Pokud jsou tato čísla α, β reálná, vektorový prostor se zove reálný, pokud jsou tato čísla komplexní, vektorový prostor se zove komplexní. Poněvadž raději pracujete s reálnými čísly, budete asi zpočátku smutní, až zjistíte, že se v dalším budeme zabývat pouze vektorovými prostory komplexními.

Lineárním (resp. antilineárním) funkcioálem nazýváme funkcioál F , který splňuje vztahy:

$$F(|\psi\rangle + |\varphi\rangle) = F(|\psi\rangle) + F(|\varphi\rangle),$$

a

$$F(\alpha|\psi\rangle) = \alpha F(|\psi\rangle)$$

(resp. pro antilineární

$$F(\alpha|\psi\rangle) = \alpha^* F(|\psi\rangle)$$

⁶⁾)

pro libovolné vektory $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ a libovolné číslo α .

Funkcioál dvou nezávislých proměnných $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$, který je lineární vůči $|\psi\rangle$ a antilineární vzhledem k $|\varphi\rangle$, (a jehož hodnota je pro každý vektor $|\psi\rangle = |\varphi\rangle \neq 0$ kladná) nazýváme *skalárním součinem*. Používáme pro něj symboliku $\langle\varphi|\psi\rangle$, pomocí které lze vlastnosti skalárního součinu zapsat takto:

1.

$$\langle\varphi|\psi_1 + \psi_2\rangle = \langle\varphi|\psi_1\rangle + \langle\varphi|\psi_2\rangle, \quad (8.46)$$

2.

$$\langle\varphi|\alpha\psi\rangle = \alpha\langle\varphi|\psi\rangle, \quad (8.47)$$

3.

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*, \quad (8.48)$$

4.

$$\langle\psi|\psi\rangle \geq 0, \quad (8.49)$$

přičemž znaménko rovnosti platí pouze tehdy, je-li $|\psi\rangle = 0$.

Na tento náš skalární součin se lze dívat jako na výraz vzniklý „vynásobením“ dvou symbolů: $\langle\varphi|$ a $|\psi\rangle$. Prvý člen představuje první část závorky (anglicky bracket) a tak jej ve fyzice nazýváme *bra*-vektorem, zatímco druhý (tj. $|\psi\rangle$) *ket*-vektorem. *Bra*-vektory tvoří taktéž vektorový prostor. Je jím vektorový prostor lineárních funkcioálů definovaných nad prostorem *ketů* tak, že funkcioál $\langle\varphi|$ přiřazuje *ketu* $|\psi\rangle$ číslo $\langle\varphi|\psi\rangle$.

Normou vektoru $|\psi\rangle$ je nezáporné číslo

$$\|\psi\| = \| |\psi\rangle \| = (\langle\psi|\psi\rangle)^{1/2} = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}.$$

Říkáme, že vektor $|\psi\rangle$ je *normalizovaný*, je-li $\|\psi\| = 1$.

Vektory $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ nazýváme *ortogonální*, když

$$\langle\psi|\varphi\rangle = 0.$$

O množině vektorů $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_N\rangle$ říkáme, že je *ortonormalizovaná*, platí-li

$$\langle\psi_i|\psi_k\rangle = \delta_{ik}, \quad i, k = 1, \dots, N,$$

⁶⁾ Hvězdička zde značí komplexní sdruženost, tj. záměnu -i za i.

kde

$$\delta_{ik} \equiv \begin{cases} 0 & \text{pro } i \neq j \\ 1 & \text{pro } i = j \end{cases} \quad (8.50)$$

je tzv. *Kroneckerovo delta*.

Vektorový prostor, ve kterém je definován skalární součin, se nazývá *unitární vektorový prostor*.

Říkáme, že posloupnost vektorů $\{|\psi_n\rangle\}$ je *Cauchyova typu*, jestliže pro každé $\varepsilon > 0$ existuje n_0 takové, že

$$\| |\psi_n\rangle - |\psi_m\rangle \| < \varepsilon$$

pro každé $n, m < n_0$.

Říkáme, že posloupnost vektorů $\{|\psi_n\rangle\}$ konverguje⁷⁾ k $|\psi\rangle$, když

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \| |\psi_n\rangle - |\psi\rangle \| = 0.$$

Můžeme toto tvrzení zapsat ve tvaru $|\psi_n\rangle \rightarrow |\psi\rangle$, nebo též

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |\psi_n\rangle = |\psi\rangle.$$

Prostor, v němž každá Cauchyova posloupnost konverguje, se zove *úplný*.

Úplný unitární prostor se nazývá *Hilbertovým prostorem* – označme jej \mathcal{H} .

Hilbertův prostor \mathcal{H} , v němž existuje ortonormální báze tvořená spočetně⁸⁾ mnoha vektory se nazývá *separabilní*.

Nechť \mathcal{H} je Hilbertův prostor a $\{|\psi_j\rangle\}$ jeho ortonormální báze. Potom libovolný vektor $|A\rangle \in \mathcal{H}$ můžeme zapsat jako

$$|A\rangle = \sum_j a_j |\psi_j\rangle,$$

kde

$$a_j = \langle \psi_j | A \rangle.$$

Čísla a_j jsou nám dobře známé např. složky vektoru v 3 rozměrném vektorovém prostoru, se kterým jsme se již dávno setkali na základní škole a který nás již neděsí. Množina⁹⁾ $\{a_j\}$ jednoznačně určuje vektor $|A\rangle$.

Jsou-li b_j komponenty vektoru $|B\rangle$ (ve stejné bázi ovšem), pak složky vektoru $\alpha|A\rangle + \beta|B\rangle$ jsou čísla $\{\alpha a_j + \beta b_j\}$.

Ortonormalita báze umožňuje vyjádřit skalární součin vektorů $|A\rangle$ a $|B\rangle$ ve tvaru

$$\langle A | B \rangle = \sum_j a_j^* \langle \psi_j | \sum_i b_i |\psi_i\rangle = \sum_j \sum_i a_j^* b_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle = \sum_j \sum_i a_j^* b_i \delta_{ij} = \sum_j a_j^* b_j.$$

⁷⁾ Jedná se o tzv. *silnou konvergenci*. Zavádí se i *slabá konvergence*, platí-li

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle \psi_n - \psi | \varphi \rangle = 0$$

pro každý vektor $|\varphi\rangle \in \mathcal{V}$. Silná konvergence implikuje slabou konvergenci a v konečně dimenzionálních prostorech si jsou obě ekvivalentní.

⁸⁾ Lze vytvořit vzájemně jednoznačné zobrazení na množinu všech přirozených čísel, tj. i když je těchto vektorů nekonečně mnoho, lze je „spočítat“.

⁹⁾ U nás bohužel zhusta komplexních čísel, nejsme již na základní škole)

Uspořádáme-li čísla a_j do sloupce

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (8.51)$$

je pak *ket* vektor $|A\rangle$ reprezentován jednosloupcovou, n řádkovou¹⁰⁾ maticí. Odpovídající *bra* vektor je reprezentován maticí hermitovsky sdruženou; tj. $\langle A|$ je určen maticí

$$(a_1^*, a_2^*, \dots, a_j^*, \dots).$$

Skládání *ket*, resp. *bra* vektorů odpovídá sečítání příslušných matic a skalární součin se určí podle pravidel maticového násobení.

8.7. Diracova symbolika – úvod

Zde se bude nacházet stručný úvod do Diracovy symboliky, který může být užitečný při řešení problému stavu částice nacházející se v např. dvojitě potenciálové jámě na stranách 65, 67.

¹⁰⁾ n může být i ∞ .

Literatura

- [1] Halliday, Resnick, Walker - Fyzika, VUTIUM a Prometheus, Brno 2001.
- [2] Pišút J., Zajac R.: O atómech a kvantovaní. ALFA, Bratislava 1988 (2. vyd.).
- [3] Hajko V. a kol.: Fyzika v experimentoch. Veda, Bratislava 1988.
- [4] Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M.: Feynmanove prednasky z fyziky 2 (překlad z angličtiny). Alfa, Bratislava 1982 (existuje 2. vydání z roku 1985), rovněž v: Feynmanovy přednášky z fyziky 1/3, edice Fragment, 2000.
- [5] Blochincev D. I.: Základy kvantové mechaniky (překlad z ruštiny). NČSAV, Praha 1956.
- [6] Pišút J., Gomolčák L., Černý V.: Úvod do kvantovej mechaniky. ALFA, Bratislava 1983 (2. vyd.).
- [7] Davydov A. S.: Kvantová mechanika (překlad z ruštiny). SPN, Praha 1978.
- [8] Formánek J.: Úvod do kvantové teorie. Academia, Praha 1983.
- [9] Klíma J., Velický B.: Kvantová mechanika I. UK, Praha 1985.
- [10] Klíma J., Velický B.: Kvantová mechanika II. UK, Praha 1989.
- [11] Rektorys K. a kol.: Přehled užití matematiky. SNTL, Praha 1981.
- [12] tady chybí citace od Filipa na něco hezkého o STM.
- [13] Dlouhá J.: Kvantová mechanika pro posluchače učitelství. Konspekt přednášek (MFF UK). SPN, Praha 1982.
- [14] Marx G.: Úvod do kvantové mechaniky (překlad z maďarštiny). SNTL, Praha 1963.
- [15] Mathews P. T.: Základy kvantové mechaniky (překlad z angličtiny). SNTL, Praha 1976.
- [16] Celý J.: Základy kvantové mechaniky pro chemiky, I. Principy. UJEP, Brno 1981.
- [17] Celý J.: Základy kvantové mechaniky pro chemiky, II. Aplikace. UJEP, Brno 1983.
- [18] Horský J.: Kvantová mechanika. UJEP, Brno 1978.
- [19] Pišút J., Černý V., Prešnajder P.: Zbierka úloh z kvantovej mechaniky. ALFA, Bratislava 1985.
- [20] Klvaňa F., Krupka D.: Sbíрка úloh z kvantové mechaniky. UJEP, Brno 1973 (skriptum).
- [21] Lacina A.: Cvičení z kvantové mechaniky pro posluchače učitelství. UJEP, Brno 1989 (skriptum).
- [22] Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M.: Feynman Lectures on Physics, Vol. 3. Addison-Wesley, Reading 1963. (Ruský překlad: Mir, Moskva 1967, 1978).