Teoretická fyzika ï Základy kvantové mechanika

Michal Lenc ï podzim 2012

Obsah

1. Velmi stručný přehled

1.1 Základní pojmy

V kvantové mechanice počítáme s Hamiltonovým operátorem, kde v klasickém výrazu pro Hamiltonovu funkci jsou souřadnice x a s ní sdružená hybnost p – uvažujeme jednorozměrný problém – nahrazeny lineárními operátory $\hat{x}$ a $\hat{p}$, které splňují komutační relace

$$\left[\hat{x},\hat{p}\right] \equiv \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar\hat{1} \quad , \tag{1.1}$$

$\hbar$ je Planckova konstanta a $\hat{1}$ jednotkový operátor. V souřadnicové representaci je Hilbertův prostor stavů soustavy (stavových vektorů) tvořen kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi souřadnice na intervalu $(-\infty,\infty)$. Skalární součin je definován jako

$$(\psi,\chi)^* = (\chi,\psi) \equiv \underbrace{\langle\chi|\psi\rangle}_{\langle \text{bra}|\,|\text{ket}\rangle} = \int \chi^*(x)\psi(x)\,dx \quad . \tag{1.2}$$

Snadno se přesvědčíme, že operátory

$$\hat{x}\psi(x) \equiv x\psi(x) \quad , \quad \hat{p}\psi(x) \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx} \tag{1.3}$$

splňují komutační relace (1.1). Pro kvantovou mechaniku jsou důležité vlastnosti lineárních operátorů, zejména vlastnosti dvojice operátor – hermiteovsky sdružený operátor. Hermiteovsky sdružená matice je komplexně sdružená transponovaná matice. Pro operátory definujeme hermiteovské sdružení jako

$$\left(\chi,\hat{O}^+\psi\right) \equiv \left(\psi,\hat{O}\chi\right)^* \quad , \tag{1.4}$$

v Diracově značení pak

$$\langle\chi|\hat{O}^+|\psi\rangle \equiv \langle\psi|\hat{O}|\chi\rangle^* \quad . \tag{1.5}$$

Je-li operátor roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o hermiteovském operátoru, Je-li inversní operátor (definovaný tak, že po vynásobení inversního a původního operátoru dostáváme jednotkový operátor) roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o unitárním operátoru. S použitím souřadnicové representace ukážeme, že operátory souřadnice a k ní sdružené hybnosti jsou hermiteovské. Máme

$$\langle\chi|\hat{x}^+|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{x}|\chi\rangle^* = \left\{\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\,x\,\chi(x)\,dx\right\}^* = \int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x)\,x\,\psi(x)\,dx = \langle\chi|\hat{x}|\psi\rangle \tag{1.6}$$

a

$$\left\langle\chi\middle|\hat{O}^{+}\middle|\psi\right\rangle=\left\langle\psi\middle|\hat{O}\middle|\chi\right\rangle^{*}=\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\psi^{*}(x)\frac{\hbar}{i}\frac{d\chi(x)}{dx}dx\right\}^{*}=-\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)\frac{\hbar}{i}\frac{d\chi^{*}(x)}{dx}dx=$$
$$\underbrace{-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\Big[\psi(x)\chi^{*}(x)\Big]\Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0}+\int_{-\infty}^{\infty}\chi^{*}(x)\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx}dx=\int_{-\infty}^{\infty}\chi^{*}(x)\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx}dx=\left\langle\chi\middle|\hat{O}\middle|\psi\right\rangle \quad . \tag{1.7}$$

Je vhodné si pamatovat, že při hermiteovském sdružení dojde k záměně

$$c\to c^{*}\quad,\quad|\psi\rangle\to\langle\psi|\quad,\quad\langle\psi|\to|\psi\rangle\quad,\quad\hat{O}\to\hat{O}^{+} \tag{1.8}$$

a záměně pořadí všech prvků. Zatímco výraz $\langle\chi|\psi\rangle$ znamená v Diracově notaci skalární součin vektorů $|\psi\rangle$ a $|\chi\rangle$, výraz $|\psi\rangle\langle\chi|$ je operátor, který převede libovolný vektor $|\phi\rangle$ na vektor $|\psi\rangle$, ale s velikostí a fází změněnou skalárním součinem $\langle\chi|\phi\rangle$

$$\big(|\psi\rangle\langle\chi|\big)|\phi\rangle=|\psi\rangle\big(\langle\chi|\phi\rangle\big)=\langle\chi|\phi\rangle|\psi\rangle \quad . \tag{1.9}$$

Jako v každém vektorovém prostoru, tak i v našem Hilbertově prostoru můžeme zvolit bázi – soustavu lineárně nezávislých vektorů, kdy potom každý vektor prostoru lze vyjádřit jako lineární kombinaci vektorů báze. Je výhodné zvolit ortonormální bázi. Dimenze Hilbertova prostoru tvořeného kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi souřadnice na intervalu $(-\infty,\infty)$ je spočetně nekonečná a nejznámější ortonormální bázi tvoří funkce

$$|h_n\rangle\equiv\chi_n(x)=\frac{1}{\pi^{1/4}\left(2^n\,n!\right)^{1/2}}H_n(x)\exp\left[-\frac{x^2}{2}\right]\quad,\quad n=0,1,2,\ldots\quad, \tag{1.10}$$

kde $H_n(x)$ jsou Hermiteovy polynomy. Platí

$$\langle h_i|h_j\rangle\equiv\frac{1}{\pi^{1/2}\,2^n\,n!}\int_{-\infty}^{\infty}H_i(x)H_j(x)\exp\left[-x^2\right]dx=\delta_{ij} \quad . \tag{1.11}$$

Libovolný stav $|\psi\rangle$ můžeme pak zapsat pomocí báze jako

$$|\psi\rangle=\sum_{n=0}^{\infty}c_n|h_n\rangle\quad,\quad c_n=\langle h_n|\psi\rangle \tag{1.12}$$

neboli

$$\psi(x)=\sum_{n=0}^{\infty}c_n\,\chi_n(x)\quad,\quad c_n=\int_{-\infty}^{\infty}\chi_n^{*}(x)\psi(x)\,dx\quad, \tag{1.13}$$

kde $\chi_n(x)$ je dáno vztahem (1.10). Vektory báze zapsané jako funkce souřadnice x jsou v tomto případě reálné funkce, obecně to však být nemusí, proto raději v integrálu skalárního součinu pro výpočet c_n píšeme znaménko komplexního sdružení. Jednotkový operátor vytvořený z vektorů báze má zápis

$$\hat{1} = \sum_n |n\rangle\langle n| \quad . \tag{1.14}$$

Vidíme to snadno, zapíšeme-li jeho působení na libovolný vektor

$$\hat{1}|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n| \sum_i c_i |i\rangle = \sum_n |n\rangle \sum_i c_i \underbrace{\langle n|i\rangle}_{\delta_{ni}} \sum_n c_n |n\rangle = |\psi\rangle \quad . \tag{1.15}$$

1.2 Maticový zápis

Zapišme působení operátoru na libovolný vektor $|\beta\rangle$ zapsaný v nějaké bázi. Výsledkem je nový vektor $|\alpha\rangle$

$$\left.\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \hat{O}|\beta\rangle \\ |\alpha\rangle &= \sum_j a_j |j\rangle \\ |\beta\rangle &= \sum_j b_j |j\rangle \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \sum_j a_j |j\rangle = \sum_j b_j \hat{O}|j\rangle \quad \overset{\overbrace{\langle i|}}{\Rightarrow} \quad a_i = \sum_j O_{ij} b_j \quad , \tag{1.16}$$

kde

$$O_{ij} = \langle i|\hat{O}|j\rangle \quad . \tag{1.17}$$

Pro názornou představu (vezměme jen konečnou dimenzi Hilbertova prostoru) si teď zapíšeme v nějaké bázi stavový vektor jako sloupcový vektor (matice $n \times 1$) a operátor jako matici $n \times n$

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{n-1} \\ a_n \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots & O_{1(n-1)} & O_{1n} \\ O_{21} & O_{22} & \cdots & O_{2(n-1)} & O_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ O_{(n-1)1} & O_{(n-1)2} & \cdots & O_{(n-1)(n-1)} & O_{(n-1)n} \\ O_{n1} & O_{n2} & \cdots & O_{n(n-1)} & O_{nn} \end{pmatrix} \quad . \tag{1.18}$$

Hermiteovsky sdružené objekty budou pak

$$\langle\alpha| = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{O}^{+} = \begin{pmatrix} O_{11}^* & O_{21}^* & \cdots & O_{(n-1)1}^* & O_{n1}^* \\ O_{12}^* & O_{22}^* & \cdots & O_{(n-1)2}^* & O_{n2}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ O_{1(n-1)}^* & O_{2(n-1)}^* & \cdots & O_{(n-1)(n-1)}^* & O_{n(n-1)}^* \\ O_{1n}^* & O_{2n}^* & \cdots & O_{(n-1)n}^* & O_{nn}^* \end{pmatrix} \tag{1.19}$$

Výraz $\langle\alpha|\beta\rangle$ vytváří skalární součin

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{pmatrix} = \left(a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_{n-1}^* b_{n-1} + a_n^* b_n \right) \tag{1.20}$$

a výraz $|\beta\rangle\langle\alpha|$ operátor

$$|\beta\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 a_1^* & b_1 a_2^* & \cdots & b_1 a_{n-1}^* & b_1 a_n^* \\ b_2 a_1^* & b_2 a_2^* & \cdots & b_2 a_{n-1}^* & b_2 a_n^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ b_{n-1} a_1^* & b_{n-1} a_1^* & \cdots & b_{n-1} a_{n-1}^* & b_{n-1} a_n^* \\ b_n a_1^* & b_n a_2^* & \cdots & b_n a_{n-1}^* & b_n a_n^* \end{pmatrix} \tag{1.21}$$

Vektory báze jsou

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \ldots \quad |n-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \tag{1.22}$$

takže jednotkovému operátoru odpovídá jednotková matice

$$\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{1.23}$$

1.3 Vlastní vektory a vlastní hodnoty

Působení operátoru na některé vektory vede jen k vynásobení vektoru (komplexním) číslem

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle \quad . \tag{1.24}$$

Takovému vektoru $|\alpha\rangle$ říkáme vlastní vektor operátoru $\hat{A}$ a číslu a vlastní hodnota příslušná vlastnímu vektoru $|\alpha\rangle$. Zvolme nějakou bázi prostoru, v níž je vektor $|\alpha\rangle$ vyjádřen jako

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |i\rangle \quad . \tag{1.25}$$

Zapišme vztah (1.24) násobený zleva vektorem $|j\rangle$ jako soustavu rovnic pro koeficienty c_i

$$\sum_i c_i \langle j|\hat{A}|i\rangle = a\sum_i \underbrace{\langle j|i\rangle}_{\delta_{ji}} \quad\Rightarrow\quad \sum_i \left(A_{ji} - a\,\delta_{ji}\right)c_i = 0 \quad . \tag{1.26}$$

Pro netriviální řešení musí být determinant soustavy roven nule a to dává rovnici pro vlastní hodnoty – přirozeně jen v principu, pokud je prostor nekonečně rozměrný. Většinou se postupuje tak, že základní rovnice (1.24) se napíše pro určitou konkrétní realizaci vektorů Hilbertova prostoru a vlastní hodnoty vyplynou z omezení na řešení této rovnice. Například pro vlnové funkce jedné proměnné představuje (1.24) obyčejnou diferenciální rovnici a vlastní hodnoty plynou z požadavku na to, aby řešením byla kvadraticky integrovatelná funkce (dostatečně rychlý pokles v nekonečnu, slabé singularity). Důležité je, že můžeme považovat za jednu z bází Hilbertova prostoru soustavu vlastních vektorů vhodného hermiteovského operátoru. Nástin důkazu je následující: Pro hermiteovský operátor ($\hat{A} = \hat{A}^+$) máme

$$\left.\begin{aligned} \hat{A}|\alpha_i\rangle = a_i|\alpha_i\rangle \quad&\Rightarrow\quad \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle = a_i\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \\ \langle\alpha_j|\hat{A} = \langle\alpha_j|a_j^* \quad&\Rightarrow\quad \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle = a_j^*\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \end{aligned}\right\} \quad\Rightarrow\quad \left(a_i - a_j^*\right)\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle = 0 \quad . \tag{1.27}$$

Takže zvolíme-li $i = j$, je $\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \neq 0$ a musí být $a_i = a_i^*$, tj. vlastní hodnoty hermiteovského operátoru jsou reálné. Zvolíme-li $i \neq j$, je $a_i \neq a_j$ a musí být $\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle = 0$, tj. vlastní vektory příslušné různým vlastním hodnotám hermiteovského operátoru jsou ortogonální.

Zvolíme-li tedy jako bázi soustavu normovaných vlastních vektorů hermiteovského operátoru $\hat{A}$, můžeme psát jednotkový operátor podle (1.14) jako

$$\hat{1} = \sum_n |\alpha_n\rangle\langle\alpha_n| \tag{1.28}$$

a samotný operátor jako

$$\hat{A} = \sum_n |\alpha_n\rangle a_n \langle\alpha_n| \quad . \tag{1.29}$$

Často lze definovat i funkci operátoru zobecněním předchozího vztahu

$$f\left(\hat{A}\right) = \sum_n |\alpha_n\rangle f\left(a_n\right)\langle\alpha_n| \quad . \tag{1.30}$$

1.4 Nepříjemnost s rovinnou vlnou a Diracovou delta funkcí

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru hybnosti

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_p\left(x\right)}{dx} = p\,\psi_p\left(x\right) \tag{1.31}$$

má řešení

$$\psi_p\left(x\right) = \frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{1/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}p\,x\right] \quad . \tag{1.32}$$

Volbu konstanty zdůvodníme níže. Funkce (1.32) jistě není na intervalu $\left(-\infty,\infty\right)$ kvadraticky integrovatelná. Vlastních hodnot *p* je nespočetně mnoho – operátor má spojité spektrum. Korektně vzato, funkce (1.32) do námi uvažovaného Hilbertova prostoru nepatří. Přesto běžně v kvantové mechanice s rovinnými vlnami počítáme. Normování rovinných vln jsme zvolili tak, že pro skalární součin platí

$$\left\langle p'\middle|p\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_{p'}^{*}\left(x\right)\psi_p\left(x\right)dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p-p'\right)x\right]dx = \delta\left(p-p'\right) \quad . \tag{1.33}$$

Místo indexování celými čísly indexujeme spojitou proměnnou, vlastní funkce operátoru jsou ortogonální v tom smyslu, že jejich skalární součin je roven Diracově delta funkci rozdílu indexů (místo Kroneckerových delta indexů).

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru souřadnice

$$x\,\psi_\xi\left(x\right) = \xi\,\psi_\xi\left(x\right) \tag{1.34}$$

má řešení

$$\psi_\xi\left(x\right) = \delta\left(x-\xi\right) \quad . \tag{1.35}$$

Normování volíme obdobně jako u vlastních funkcí operátoru hybnosti, tj.

$$\left\langle \xi'\middle|\xi\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_{\xi'}^{*}\left(x\right)\psi_\xi\left(x\right)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\delta\left(x-\xi'\right)\delta\left(x-\xi\right)dx = \delta\left(\xi-\xi'\right) \quad . \tag{1.36}$$

Jednotkový operátor zapisujeme v analogii s (1.14) jako

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty}\left|x\right\rangle\left\langle x\right|dx \tag{1.37}$$

nebo

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty}\left|p\right\rangle\left\langle p\right|dp \quad . \tag{1.38}$$

V analogii nalezení složek vektoru v bázi (1.12) píšeme (souřadnice jako spojitý index)

$$\psi(x)=\langle x|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle=\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}|x\rangle\langle x|d\,x}_{=\check{F}}|\psi\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)|x\rangle d\,x \tag{1.39}$$

nebo (hybnost jako spojitý index)

$$\psi(p)=\langle p|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle=\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}|p\rangle\langle p|d\,p}_{=\check{F}}|\psi\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi(p)|p\rangle d\,p \quad . \tag{1.40}$$

Vztah (1.32) pak mŢģeme zapsat jako

$$\langle x|p\rangle=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}p\,x\right] \quad . \tag{1.41}$$

Znovu zdŢrazŔujeme, ģe ani rovinná vlna, ani Diracova delta funkce nepatŚí pŚi korektním pŚístupu do uvaģovaného Hilbertova prostoru. Také není moģné, aby nekoneļnŊ rozmŊrný HilbertŢv prostor mŊl zároveŔ spoļetnou (v naģem pŚípadŊ $\{|h_n\rangle\}$ i nespoļetnou (v naģem pŚípadŊ $\{|x\rangle\}$ nebo $\{|p\rangle\}$. PŚesto vģak pŚi Śeģení standardních problémŢ kvantové mechaniky nevede nekorektní postup k chybným výsledkŢm. Je to pravdŊpodobnŊ dáno pŚíznivými vlastnostmi vzájemného vztahu prostoru ket vektorŢ a prostoru bra funkcionálŢ ï matematicky korektní formulace je vytvoŚena po zavedení tzv. Gelfandova tripletu (také nazývaného rigged Hilbert space).

1.5 PŚíklad ï lineární harmonický oscilátor

Hamiltonián lineárního harmonického oscilátoru je

$$H=\frac{1}{2m}p^2+\frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad . \tag{1.42}$$

Hamiltonovy rovnice jsou

$$\frac{d\,x}{d\,t}=\frac{\partial H}{\partial p}=\frac{p}{m} \quad , \quad \frac{d\,p}{d\,t}=-\frac{\partial H}{\partial x}=-m\omega^2\,x \quad . \tag{1.43}$$

Zavedeme bezrozmŊrnou promŊnnou

$$a=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}x+i\left(\frac{1}{2m\hbar\omega}\right)^{1/2}p \quad . \tag{1.44}$$

Pro tuto promŊnnou dostáváme snadno Śeģitelnou rovnici

$$\frac{d\,a}{d\,t}+i\,\omega a=0 \quad \Rightarrow \quad a=\alpha\exp[-i\,\omega t] \quad , \tag{1.45}$$

kde Ŭ je libovolná komplexní konstanta. Vyjádříme-li souřadnici a hybnost pomocí a a a^*, dostáváme

$$x = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \left(a + a^* \right) \quad , \quad p = \frac{1}{i} \left(\frac{m\hbar\omega}{2} \right)^{1/2} \left(a - a^* \right) \quad . \tag{1.46}$$

Po dosazení do (1.42) dostáváme

$$H = \frac{1}{2} \left(a\, a^* + a^* a \right) \hbar\omega \quad . \tag{1.47}$$

Záměrně dbáme na pořadí součinitelů, protože tak můžeme hned napsat kvantově mechanický vztah – komplexně sdružená veličina odpovídá hermiteovsky sdruženému operátoru. Můžeme tedy vztahy (1.46) a (1.47) přepsat na

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \left(\hat{a} + \hat{a}^+ \right) \quad , \quad \hat{p} = \frac{1}{i} \left(\frac{m\hbar\omega}{2} \right)^{1/2} \left(\hat{a} - \hat{a}^+ \right) \tag{1.48}$$

a

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+ \hat{a} \right) \hbar\omega \quad . \tag{1.49}$$

Operátory $\hat{a}$ a $\hat{a}^+$ jsou hermiteovsky sdružené, operátory fyzikálních veličin $\hat{x}$, $\hat{p}$ a $\hat{H}$ jsou hermiteovské. Z komutační relace pro operátory $\hat{x}$ a $\hat{p}$

$$\left[\hat{x}, \hat{p} \right] = i\hbar \hat{1} \tag{1.50}$$

dostaneme po dosazení z (1.48) komutační relaci pro operátory $\hat{a}$ a $\hat{a}^+$

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^+ \right] = \hat{1} \quad . \tag{1.51}$$

Dosazením za $\hat{a}\hat{a}^+$ ze (1.51) do (1.49) dostáváme pro Hamiltonův operátor lineárního harmonického oscilátoru výraz

$$\hat{H} = \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{1} \right) \hbar\omega \quad , \quad \hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad . \tag{1.52}$$

Operátor $\hat{N}$ má jako vlastní hodnoty nezáporná celá čísla. Důkaz není obtížný. Vezměme nějaký normovaný vlastní vektor $|n\rangle$ s vlastní hodnotou n. Máme tedy

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \overset{\langle n|}{\Rightarrow} \quad n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \left(\langle n|\hat{a}^+ \right)\left(a|n\rangle \right) = \left| \left(a|n\rangle \right) \right|^2 \geq 0 \quad . \tag{1.53}$$

Dále z komutačních relací

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{N},\hat{a}^+\right] = \hat{a}^+ \quad &\overset{\overbrace{|n\rangle}}{\Rightarrow} \quad \hat{N}\left(\hat{a}^+|n\rangle\right) = (n+1)\left(\hat{a}^+|n\rangle\right) \quad , \\
\left[\hat{N},\hat{a}\right] = -\hat{a} \quad &\overset{\overbrace{|n\rangle}}{\Rightarrow} \quad \hat{N}\left(\hat{a}|n\rangle\right) = (n-1)\left(\hat{a}|n\rangle\right) \quad .
\end{aligned}
\tag{1.54}
$$

Je tedy $\hat{a}^+|n\rangle$ vlastním vektorem operátoru $\hat{N}$ s vlastní hodnotou $n+1$ a $\hat{a}|n\rangle$ vlastním vektorem operátoru $\hat{N}$ s vlastní hodnotou $n-1$, tedy

$$
\hat{a}^+|n\rangle = \lambda_n|n+1\rangle \quad , \quad \hat{a}|n\rangle = \mu_n|n-1\rangle \quad . \tag{1.55}
$$

Konstanty λ_n a μ_n získáme z

$$
\begin{aligned}
|\lambda_n|^2 &= \left|\left(\hat{a}^+|n\rangle\right)\right|^2 = \left(\langle n|\hat{a}\right)\left(\hat{a}^+|n\rangle\right) = \langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle = \langle n|\hat{N}+\hat{1}|n\rangle = n+1 \quad , \\
|\mu_n|^2 &= \left|\left(\hat{a}|n\rangle\right)\right|^2 = \left(\langle n|\hat{a}^+\right)\left(\hat{a}|n\rangle\right) = \langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = n \quad .
\end{aligned}
\tag{1.56}
$$

Konstanty zvolíme jako reálná čísla a dostáváme tak konečné vyjádření působení kreačního ($\hat{a}^+$) a anihilačního ($\hat{a}$) operátoru na vlastní vektory operátoru $\hat{N}$

$$
\hat{a}^+|n\rangle = (n+1)^{1/2}|n+1\rangle \quad , \quad \hat{a}|n\rangle = n^{1/2}|n-1\rangle \quad . \tag{1.57}
$$

Přirozeně

$$
\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = \hat{a}^+\left(\hat{a}|n\rangle\right) = n^{1/2}\,\hat{a}^+|n-1\rangle = n|n\rangle \quad . \tag{1.58}
$$

Pro Hamiltonův operátor lineárního harmonického oscilátoru máme pak

$$
\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad , \quad E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad . \tag{1.59}
$$

Vektor popisující základní stav s $n=0$ splňuje

$$
\hat{a}|0\rangle = 0 \quad . \tag{1.60}
$$

Zapíšeme-li tento vztah s operátory v souřadnicové representaci, dostáváme rovnici

$$
\frac{d\,h_0(x)}{d\,x} + \frac{m\,\omega\,x}{\hbar}h_0(x) = 0 \quad , \tag{1.61}
$$

jejíž normované řešení je

$$
h_0(x) = \left(\frac{m\,\omega}{\pi\,\hbar}\right)^{1/4}\exp\left[-\frac{m\,\omega}{2\,\hbar}x^2\right] \quad . \tag{1.62}
$$

Funkce, odpovídající vyšším energiovým hladinám dostaneme podle (1.57) jako

$$
h_n(x) = \left(\frac{m\,\omega}{2\,\hbar\,n}\right)^{1/2}\left(x\,h_{n-1}(x) - \frac{\hbar}{m\,\omega}\frac{dh_{n-1}(x)}{d\,x}\right) \quad . \tag{1.63}
$$

2. Princip superposice

2.1 Feynmanova formulace

1. Pravděpodobnost *P*, že v ideálním experimentu nastane nějaký jev, je dána druhou mocninou absolutní hodnoty komplexního čísla ϕ, které nazýváme *amplitudou pravděpodobnosti*

$$P = |\phi|^2 \quad . \tag{2.1}$$

2. Může-li k nějakému jevu dojít několika možnými způsoby, a nerozlišujeme-li v experimentu jednotlivé způsoby, je celková amplituda pravděpodobnosti jevu dána součtem amplitud pravděpodobnosti jednotlivých způsobů

$$\phi = \sum_n \phi_n \quad , \quad P = |\phi|^2 \quad . \tag{2.2}$$

3. Může-li k nějakému jevu dojít několika možnými způsoby, a rozlišujeme-li v experimentu jednotlivé způsoby, je celková pravděpodobnost jevu dána součtem pravděpodobností jednotlivých způsobů

$$P_n = |\phi_n|^2 \quad , \quad P = \sum_n P_n \quad . \tag{2.3}$$

2.2 Formulace Landaua a Lifšice

1. Stav soustavy je popsán komplexní funkcí souřadnic konfiguračního prostoru Ψ(q), kvadrát modulu této funkce určuje hustotu pravděpodobnosti; $|\Psi(q)|^2 \,\mathrm{d}q$ je pravděpodobnost toho, že při experimentu nalezneme souřadnice v intervalu $q, q+\mathrm{d}q$. Součet pravděpodobností všech možných hodnot souřadnic musí dát jednotku, je tedy pro vlnovou funkci

$$\int |\Psi(q)|^2 \,\mathrm{d}\,q = 1 \quad . \tag{2.4}$$

2. Stav podsoustavy chrarakterizované souřadnicemi *q*, která je součástí soustavy popsané funkcí souřadnic konfiguračního prostoru $\Psi(q, Q)$ je popsán maticí hustoty $\rho(q, q')$; $\rho(q, q)\mathrm{d}q$ je pravděpodobnost toho, že při experimentu nalezneme souřadnice v intervalu $q, q+\mathrm{d}q$ a platí

$$\rho(q, q') = \int \Psi(q, Q)\Psi^*(q', Q)\, d\,Q \quad . \tag{2.5}$$

3. Vede-li ve stavu s normovanou vlnovou funkcí $\Psi_n(q)$ nějaké měření fyzikální veličiny *f* k určitému výsledku f_n, popisuje vlnová funkce

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \Psi_n(q) \quad , \quad \sum_n |a_n|^2 = 1 \tag{2.6}$$

stav, ve kterém naměříme hodnotu f_n s pravděpodobností $|a_n|^2$.

4. Nachází-li se soustava před měřením ve stavu s normovanou vlnovou funkcí $\Psi_n(q)$, potom při měření fyzikální veličiny *f* nalezneme s určitostí hodnotu f_n, ale po měření bude soustava ve stavu popsaném normovanou vlnovou funkcí $\Phi_n(q)$, a pravděpodobnost nalezení hodnoty f_m v okamžitě následujícím měření bude $|b_m|^2$, kde

$$b_m = \int \Psi^*_m(q)\Phi_n(q)\, d\, q \quad , \quad \sum_m |b_m|^2 = 1 \quad . \tag{2.7}$$

3. Matematický popis

3.1 Základní popis – Hilbertův prostor

1. Stav soustavy je popsán paprskem v Hilbertově prostoru H $c|\psi\rangle$, kde $|\psi\rangle \in H$, $c \in \mathbb{C}$.

2. Dynamické proměnné jsou representovány hermiteovskými operátory v tomto prostoru.

Poznámky:

K prostoru *ket* vektorů $c|\psi\rangle$ zkonstruujeme duální prostor *bra* vektorů $\langle\psi|$ pomocí jednoznačného zobrazení

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \langle\alpha| \quad , \quad c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \leftrightarrow c^*_\alpha\langle\alpha| + c^*_\beta\langle\beta| \quad . \tag{3.1}$$

Skalární součin v Hilbertově prostoru H definuje vnitřní součin *bra* a *ket* vektorů

$$\langle\alpha|\beta\rangle \equiv (|\alpha\rangle, |\beta\rangle) \quad . \tag{3.2}$$

Připomeňme známé vlastnosti skalárního součinu

$$\begin{gathered}(|f\rangle, c|g\rangle) = c(|f\rangle, |g\rangle) \quad , \quad (c|f\rangle, |g\rangle) = c^*(|f\rangle, |g\rangle) \quad , \\ (|f\rangle, |g\rangle) = (|g\rangle, |g\rangle)^* \quad .\end{gathered} \tag{3.3}$$

Hermiteovsky sdružený operátor je definován pomocí vztahu

$$(|f\rangle, \hat{O}|g\rangle) = (\hat{O}^+|f\rangle, |g\rangle) \quad , \quad (|f\rangle, \hat{O}|g\rangle) = (|g\rangle, \hat{O}^+|f\rangle)^* \quad . \tag{3.4}$$

3.2 Axiomy

1. Výsledkem měření fyzikální veličiny může být pouze jedna z vlastních hodnot odpovídajícího operátoru.

2. Nachází-li se soustava ve stavu, který odpovídá vlastní hodnotě operátoru $\hat{A}$ rovné α_n je pravděpodobnost toho, že měření veličiny $\hat{B}$ dá hodnotu β_m rovna $\left|\langle \beta_m | \alpha_n \rangle\right|^2$, kde

$$\hat{A}|\alpha_n\rangle = \alpha_n |\alpha_n\rangle \quad , \quad \hat{B}|\beta_m\rangle = \beta_m |\beta_m\rangle \quad . \tag{3.5}$$

Obdobně pro spojité spektrum operátoru $\hat{B}$ je pravděpodobnost toho, že měření dá hodnotu z intervalu $(\beta, \beta + \mathrm{d}\beta)$ rovna $\left|\langle \beta | \alpha_n \rangle\right|^2 \mathrm{d}\beta$.

3. Operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ odpovídající klasickým veličinám A a B splňují komutační relace

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar \hat{C} \quad , \tag{3.6}$$

kde klasická veličina C je dána Poissonovou závorkou klasických veličin A a B

$$C = \{A, B\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad . \tag{3.7}$$

3.3 Reprezentace, rozklad jednotky

Vlastní hodnoty hermiteovského operátoru jsou reálná čísla a vlastní vektory příslušné různým vlastním hodnotám jsou ortogonální. Důkaz není obtížný. Pro hermiteovský operátor platí

$$\hat{A}|a\rangle = \alpha |a\rangle \quad , \quad \langle a' | \hat{A} = \langle a' | \alpha'^* \quad . \tag{3.8}$$

Po vynásobení první rovnice *bra* vektorem $\langle a'|$ a druhé rovnice *ket* vektorem $|a\rangle$ a odečtení dostáváme $\left(\alpha - \alpha'^*\right)\langle a' | a \rangle = 0$, odkud plyne tvrzení. Při výpočtech je užitečné, jsou-li vlastní vektory normovány na jednotku, tj. $\langle a | a \rangle = 1$. Obecný stavový vektor pak můžeme napsat jako lineární kombinaci vlastních vektorů nějakého hermiteovského operátoru (předpokládejme operátor s diskrétním spektrem)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle \quad , \quad c_n = \langle a_n | \psi \rangle \quad . \tag{3.9}$$

Z normovací podmínky $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ dostaneme

$$\begin{gathered} \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n \sum_m c_n c_m^* \langle a_m | a_n \rangle \quad \Rightarrow \quad \sum_n c_n c_n^* = 1 \quad , \\ 1 = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n \langle \psi | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n |a_n\rangle \langle a_n| \right) | \psi \rangle \quad \Rightarrow \\ \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| = \hat{1} \quad . \end{gathered} \tag{3.10}$$

Výše uvedený zápis jednotkového operátoru budeme velmi často využívat.

3.4 Vlnová funkce

Velmi důležitým operátorem se spojitým spektrem je operátor souřadnice, který bude přirozeně mít jako vlastní hodnoty příslušné souřadnice

$$\hat{Q}\left|q\right\rangle = q\left|q\right\rangle \quad . \tag{3.11}$$

Průmětem stavového vektoru do vlastního vektoru operátoru souřadnic je vlnová funkce

$$\psi(q) \equiv \left\langle q\middle|\psi\right\rangle \quad , \quad \psi_n(q) \equiv \left\langle q\middle|a_n\right\rangle \quad . \tag{3.12}$$

V souřadnicové reprezentaci tedy píšeme

$$\Psi(q) = \sum_n c_n \Psi_n(q) \quad , \quad c_n = \int \Psi(q)\Psi_n^*(q)\,d\,q \tag{3.13}$$

a normovací podmínky máme vyjádřeny jako

$$\int \Psi_m(q)\Psi_n^*(q)\,d\,q = \delta_{mn} \quad , \quad \sum_n c_n c_n^* = \int \Psi(q)\Psi^*(q)\,d\,q = 1 \quad . \tag{3.14}$$

Obdobně pro operátory se spojitým spektrem

$$\Psi(q) = \int c_f \Psi_f(q)\,d\,f \quad , \quad c_f = \int \Psi(q)\Psi_f^*(q)\,d\,q \tag{3.15}$$

a

$$\int \Psi_f(q)\Psi_g^*(q)\,d\,q = \delta(f-g) \quad , \quad \int c_f c_f^*\,d\,f = \int \Psi(q)\Psi^*(q)\,d\,q = 1 \quad . \tag{3.16}$$

3.5 Maticová reprezentace

Napíšeme ještě jednou nejdůležitější vztahy. Vlastní vektory hermiteovského operátoru tvoří ortonormální bázi

$$\begin{gathered}\left\langle a_m\middle|a_n\right\rangle = \delta_{mn} \quad , \quad \left\langle a_f\middle|a_g\right\rangle = \delta(f-g) \quad , \\ \sum_n \left|a_n\right\rangle\left\langle a_n\right| = \hat{1} \quad , \quad \int \left|a_f\right\rangle\left\langle a_f\right|\,d\,f = \hat{1} \quad .\end{gathered} \tag{3.17}$$

Koeficienty rozkladu obecného stavového vektoru $\left|\psi\right\rangle$ v dané bázi získáme jako

$$c_n = \left\langle a_n\middle|\psi\right\rangle \quad , \quad c_f = \left\langle a_f\middle|\psi\right\rangle \quad . \tag{3.18}$$

V dané bázi lze vyjádřit působení operátoru na stavový vektor jako maticové násobení

$$\left|\chi\right\rangle = \hat{B}\left|\psi\right\rangle \quad \Rightarrow \quad \left\langle a_n\middle|\chi\right\rangle = \left\langle a_n\right|\hat{B}\left(\sum_m \left|a_m\right\rangle\left\langle a_m\right|\right)\left|\psi\right\rangle = \sum_m \left\langle a_n\right|\hat{B}\left|a_m\right\rangle\left\langle a_m\middle|\psi\right\rangle \quad , \tag{3.19}$$

tedy

$$|\chi_n\rangle = \sum_m B_{nm}|\psi_m\rangle \quad . \tag{3.20}$$

Matice operátoru v bázi tvořené jeho vlastními vektory je diagonální

$$A_{nm} = \langle a_n|\hat{A}|a_m\rangle = a_m\,\delta_{nm} \quad . \tag{3.21}$$

Pro komutující operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ platí

$$\begin{aligned} \langle a_i|\hat{A}\sum_k|a_k\rangle\langle a_k|\hat{B}|a_j\rangle &= \langle a_i|\hat{B}\sum_k|a_k\rangle\langle a_k|\hat{A}|a_j\rangle \quad , \\ a_i\langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle = a_j\langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle \quad &\Rightarrow \quad \langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle = \langle a_i|\hat{B}|a_i\rangle\delta_{ij} \quad . \end{aligned} \tag{3.22}$$

3.6 Zápis Schrödingerovy rovnice v maticové reprezentaci

Pro jednoduchost uvažujme Hilbertův prostor konečné dimenze s ortonormální bází $\{|n\rangle\}$. Upravme Schrödingerovu rovnici

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \tag{3.23}$$

na

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle m|\psi(t)\rangle = \langle m|\hat{H}\sum_n|n\rangle\langle n|\psi(t)\rangle \quad . \tag{3.24}$$

Rovnici (3.23) jsme zleva vynásobili vektorem báze $\langle m|$ a na pravé straně jsme vložili mezi hamiltonián a stavový vektor jednotkový operátor. S označením

$$C_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle \quad , \quad H_{mn} = \langle m|\hat{H}|n\rangle \tag{3.25}$$

přepíšeme (3.24) na

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}C_m(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_n H_{mn}\,C_n(t) \quad . \tag{3.26}$$

Platí přirozeně

$$H_{mn} = H^*_{nm} \quad . \tag{3.27}$$

Pro koeficienty $C_n(t)$ platí (opět trik s vložením jednotkového operátoru)

$$1 = \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|\sum_n|n\rangle\langle n||\psi(t)\rangle = \sum_n C^*_n(t)C_n(t) \quad . \tag{3.28}$$

Pro souřadnicovou reprezentaci jsou úvahy obdobné – jen dimenze je nekonečná a není spočetná. Maticové elementy hermiteovského operátoru souřadnice v bázi jeho vlastních vektorů jsou diagonální

$$\langle x_2|\hat{x}|x_1\rangle = x_2\langle x_2|x_1\rangle = x_1\langle x_2|x_1\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle x_2|x_1\rangle \sim \delta(x_2 - x_1) \quad . \tag{3.29}$$

Normování vektorů báze a jednotkový operátor jsou

$$\langle x|y\rangle = \delta(x-y) \quad , \quad \int |x\rangle\langle x|\,d\,x = \hat{1} \quad . \tag{3.30}$$

Schrödingerovu rovnici (3.23) napíšeme v souřadnicové bázi jako

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial t} = \int\langle x|\hat{H}|y\rangle\psi(y)\,\mathrm{d}y \quad , \tag{3.31}$$

kde jsme označili

$$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle \quad . \tag{3.32}$$

Časovou derivaci nyní píšeme jako parciální, aby byla odlišena od derivací podle prostorových souřadnic – to u diskrétní báze nebylo třeba. Jak vypadají komutační relace? Pro souřadnici a sdruženou hybnost máme

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar\hat{1} \quad . \tag{3.33}$$

Postupnými úpravami dostaneme

$$\begin{aligned}
&\int\langle x_1|\hat{x}|y\rangle\langle y|\hat{p}|x_2\rangle\mathrm{d}y - \int\langle x_1|\hat{p}|y\rangle\langle y|\hat{x}|x_2\rangle\mathrm{d}y = i\hbar\langle x_1|x_2\rangle \quad ,\\
&\int\langle x_1|y|y\rangle\langle y|\hat{p}|x_2\rangle\mathrm{d}y - \int\langle x_1|\hat{p}|y\rangle\langle y|x_2|x_2\rangle\mathrm{d}y = i\hbar\langle x_1|x_2\rangle \quad ,\\
&\int y\,\delta(x_1-y)\langle y|\hat{p}|x_2\rangle\mathrm{d}y - \int x_2\langle x_1|\hat{p}|y\rangle\delta(y-x_2)\mathrm{d}y = i\hbar\,\delta(x_1-x_2)
\end{aligned} \tag{3.34}$$

a tedy nakonec

$$\begin{aligned}
&(x_1-x_2)\langle x_1|\hat{p}|x_2\rangle = i\hbar\,\delta(x_1-x_2) \quad \Rightarrow\\
&\langle x_1|\hat{p}|x_2\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\delta(x_1-x_2)}{\mathrm{d}x_1} = i\hbar\frac{\mathrm{d}\delta(x_1-x_2)}{\mathrm{d}x_2} \quad .
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Jak je to s druhou mocninou?

$$\begin{aligned}
&\langle x_1|\hat{p}^2|x_2\rangle = \int\langle x_1|\hat{p}|y\rangle\langle y|\hat{p}|x_2\rangle\mathrm{d}y = -\hbar^2\int\frac{\mathrm{d}\delta(x_1-y)}{\mathrm{d}x_1}\frac{\mathrm{d}\delta(y-x_2)}{\mathrm{d}y}\mathrm{d}y =\\
&\hbar^2\int\frac{\mathrm{d}^2\delta(x_1-y)}{\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y}\delta(y-x_2)\mathrm{d}y = \hbar^2\frac{\mathrm{d}^2\delta(x_1-x_2)}{\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2} = -\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2\delta(x_1-x_2)}{\mathrm{d}x_2^2} \quad .
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Zjednodušení zápisu

$$\langle x|\hat{p}|\psi\rangle = \int\langle x|\hat{p}|y\rangle\langle y|\psi\rangle\mathrm{d}y = \int i\hbar\frac{\mathrm{d}\delta(x-y)}{\mathrm{d}y}\psi(y)\mathrm{d}y = \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} \tag{3.37}$$

nebo

$$\langle x|\hat{p}^2|\psi\rangle=\int\langle x|\hat{p}^2|y\rangle\langle y|\psi\rangle\mathrm{d}y=-\hbar^2\int\frac{\mathrm{d}^2\delta(x-y)}{\mathrm{d}y^2}\psi(y)\mathrm{d}y=-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}\quad . \tag{3.38}$$

3.7 Relace neurčitosti

Mějme dva hermiteovské operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$. Jejich komutátor je antihermiteovský operátor $i\hat{C}$, kde $\hat{C}$ je hermiteovský. Zavedeme označení pro střední hodnotu operátoru $\langle\hat{O}\rangle=\langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle$, přičemž $\langle\psi|\psi\rangle=1$ a definujeme neurčitost jako

$$\Delta\hat{O}=\sqrt{\left\langle\left(\hat{O}-\langle\hat{O}\rangle\right)^2\right\rangle}\quad . \tag{3.39}$$

Zobecněnými relacemi neurčitosti nazýváme nerovnost

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\geq\frac{1}{2}\left|\langle\psi\left[\hat{A},\hat{B}\right]|\psi\rangle\right|\quad . \tag{3.40}$$

K důkazu užijeme Schwarzovy nerovnosti

$$\begin{gathered}\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle\geq|\langle f|g\rangle|^2\quad,\quad|f\rangle=\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)|\psi\rangle\quad,\quad|g\rangle=\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)|\psi\rangle\quad,\\ \left(\Delta\hat{A}\right)^2\left(\Delta\hat{B}\right)^2\geq\left|\langle\psi|\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)|\psi\rangle\right|^2\quad .\end{gathered} \tag{3.41}$$

Pro každý nezáporný operátor platí totiž

$$\begin{gathered}\langle f+\lambda g|\hat{O}|f+\lambda g\rangle\geq 0\quad,\quad\lambda=-\frac{\langle g|\hat{O}|f\rangle}{\langle g|\hat{O}|g\rangle}\quad\Rightarrow\\ \langle f|\hat{O}|f\rangle-\frac{|\langle f|\hat{O}|g\rangle|^2}{\langle g|\hat{O}|g\rangle}\geq 0\quad .\end{gathered} \tag{3.42}$$

Úpravou

$$\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)=\hat{D}+\frac{i}{2}\hat{C}\quad , \tag{3.43}$$

kde $\hat{C}$ a $\hat{D}$ jsou hermiteovské operátory

$$\begin{aligned}\hat{D}&=\frac{1}{2}\left[\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)+\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\right]\quad ,\\ \hat{C}&=\frac{1}{i}\left[\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)-\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)\right]\quad .\end{aligned} \tag{3.44}$$

dospíváme konečně k výsledku

$$\left(\Delta\hat{A}\right)^2\left(\Delta\hat{B}\right)^2\geq\langle\hat{D}\rangle^2+\frac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2\geq\frac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2\quad . \tag{3.45}$$

Rovnost (stavy s minimem neurčitosti) nastává tehdy, je-li splněno

$$\left(\hat{A}-\langle\hat{A}\rangle\right)|\psi\rangle=\lambda\left(\hat{B}-\langle\hat{B}\rangle\right)|\psi\rangle \quad , \quad \lambda+\lambda^{*}=0 \quad . \tag{3.46}$$

Potom je

$$\langle\psi|\hat{D}|\psi\rangle=0 \quad . \tag{3.47}$$

Nejznámějším příkladem jsou Heisenbergovy relace neurčitosti pro operátory souřadnice $\hat{q}$ a k ní příslušné hybnosti $\hat{p}$

$$\Delta\hat{q}\,\Delta\hat{p}\geq\frac{\hbar}{2} \quad . \tag{3.48}$$

V souřadnicové representaci

$$\begin{gathered}\hat{A}=\hat{q}=x \quad , \quad \hat{B}=\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} \quad , \quad \hat{C}=\frac{1}{i}\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hbar\hat{1} \quad , \\ \langle\hat{q}\rangle=x_0 \quad , \quad \langle\hat{p}\rangle=p_0 \quad , \quad \Delta\hat{q}=\delta x \quad .\end{gathered} \tag{3.49}$$

Rovnice pro stav s minimální neurčitostí je pak

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx}=\left[\frac{x-x_0}{\lambda}+p_0\right]\psi(x) \quad . \tag{3.50}$$

Normovaným řešením je

$$\psi(x)=\frac{1}{(2\pi)^{1/4}(\delta x)^{1/2}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_0\,x-\frac{(x-x_0)^2}{4(\delta x)^2}\right\} \quad . \tag{3.51}$$

4. Základní operátory v souřadnicové representaci

4.1 Hamiltonův operátor (hamiltonián)

Vlnová funkce úplně určuje stav soustavy. Zadání vlnové funkce v určitém okamžiku musí tedy určovat její chování v budoucnosti, musí proto derivace $\partial\Psi/\partial t|_{t=t_0}$ lineárně záviset na $\Psi(t_0)$. Obecná závislost je (Schrödingerova rovnice)

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \quad , \tag{4.1}$$

kde $\hat{H}$ je nějaký lineární operátor, faktor $i\hbar$ je vyčleněn pro korespondenci při kvasiklasické aproximaci. Tam předpokládáme vlnovou funkci ve tvaru $\Psi=A\exp\{iS/\hbar\}$, kde A je pomalu se měnící amplituda a $S/\hbar$ rychle se měnící fáze vlny. S je klasický účinek (řešení Hamiltonovy - Jacobiho rovnice), $\hbar$ je Planckova konstanta. Potom

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\partial S}{\partial t}\Psi \quad , \quad -\frac{\partial S}{\partial t}\Psi=H\left(\frac{\partial S}{\partial\vec{r}},\vec{r},t\right) \quad , \tag{4.2}$$

kde H je Hamiltonova funkce. Této fyzikální veličině přiřadíme operátor $\hat{H}$. Hamiltonův operátor $\hat{H}$ je hermiteovský, což vidíme z následujících úprav

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\int\left|\Psi(q,t)\right|^2 dq=\int\frac{\partial\Psi^*(q,t)}{\partial t}\Psi(q,t)\,dq+\int\Psi^*(q,t)\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t}\,dq= \\
&-\frac{i}{\hbar}\int\left[\hat{H}\Psi(q,t)\right]^*\Psi(q,t)\,dq+\frac{i}{\hbar}\int\Psi^*(q,t)\hat{H}\Psi(q,t)\,dq= \\
&\frac{i}{\hbar}\int\Psi^*(q,t)\left[\hat{H}-\hat{H}^+\right]\Psi(q,t)\,dq=0 \quad\Rightarrow\quad \hat{H}=\hat{H}^+ \quad .
\end{aligned} \tag{4.3}$$

4.2 Operátory hybnosti a momentu hybnosti

Uvažujme uzavřenou soustavu částic bez vnějšího pole. Hamiltonián soustavy se nezmění při paralelním přenosu soustavy o libovolnou vzdálenost, budeme však uvažovat jen infinitesimální posunutí, tj. transformaci $\vec{r}_a\to\vec{r}_a+\delta\vec{r}$. Při ní se vlnová funkce (souřadnicová reprezentace stavového vektoru) transformuje jako

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{r}_a+\delta\vec{r})&=\Psi(\vec{r}_a)+\delta\vec{r}\cdot\sum_a\vec{\nabla}_a\Psi(\vec{r}_a)=\hat{O}\Psi(\vec{r}_a) \quad , \\
\hat{O}&=\hat{1}+\delta\vec{r}\cdot\sum_a\vec{\nabla}_a \quad .
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Tvrzení, že nějaká transformace nemění hamiltonián, znamená toto: transformujeme-li funkci $\hat{H}\Psi$, je výsledek stejný, jako když působíme $\hat{H}$ na transformovanou funkci $\hat{O}\Psi$. Je tedy

$$\left[\hat{O},\hat{H}\right]=0 \quad . \tag{4.5}$$

V důsledku homogenity prostoru komutuje s hamiltoniánem operátor

$$\sum_a\vec{\nabla}_a\hat{H}-\hat{H}\sum_a\vec{\nabla}_a=0 \quad . \tag{4.6}$$

Vzhledem k tomu, že invarianci vůči posunutí odpovídá v klasické mechanice zákon zachování hybnosti, bude operátor hybnosti úměrný operátoru $\vec{\nabla}$. Operátor hybnosti jedné částice je tedy

$$\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \tag{4.7}$$

a pro kvasiklasickou vlnovou funkci

$$\hat{\vec{p}}\Psi = \left(\vec{\nabla} S\right)\Psi \quad . \tag{4.8}$$

Uvažujme opět uzavřenou soustavu částic bez vnějšího pole. Hamiltonián soustavy se nezmění při otočení soustavy o libovolný úhel kolem libovolné osy, budeme však uvažovat jen infinitesimální pootočení, tj. transformaci $\vec{r}_a \to \vec{r}_a + \delta\vec{\phi}\times\vec{r}_a$. Při ní se vlnová funkce transformuje jako

$$\begin{gathered} \Psi\left(\vec{r}_a + \delta\vec{r}\right) = \Psi\left(\vec{r}_a\right) + \sum_a \left(\delta\vec{\phi}\times\vec{r}_a\right)\cdot\vec{\nabla}_a \Psi\left(\vec{r}_a\right) = \hat{O}\Psi\left(\vec{r}_a\right) \quad , \\ \hat{O} = \hat{1} + \delta\vec{\phi}\cdot\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a \quad . \end{gathered} \tag{4.9}$$

V důsledku isotropie prostoru komutuje s hamiltoniánem operátor $\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a$:

$$\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a \hat{H} - \hat{H}\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a = 0 \quad . \tag{4.10}$$

Bezrozměrný operátor momentu hybnosti jedné částice $\vec{l}$ je

$$\vec{l} = -i\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right) \quad . \tag{4.11}$$

Operátor momentu hybnosti (rozměr Planckovy konstanty) je pak

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r}\times\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{r}\times\vec{\nabla} \tag{4.12}$$

a pro kvasiklasickou aproximaci tedy

$$\hat{\vec{L}}\Psi = \left(\vec{r}\times\vec{\nabla} S\right)\Psi \quad . \tag{4.13}$$

Připomeneme podmínku toho, aby operátor byl hermiteovský:

$$\left\langle \varphi \middle| \hat{O}\psi \right\rangle - \left(\left\langle \psi \middle| \hat{O}\varphi \right\rangle\right)^* = 0 \quad . \tag{4.14}$$

Pro operátor hybnosti je to[1]

$$\begin{gathered} \int_V \varphi^*\left(\vec{r}\right)\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi\left(\vec{r}\right)\mathrm{d}V - \left(\int_V \psi^*\left(\vec{r}\right)\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\varphi\left(\vec{r}\right)\mathrm{d}V\right)^* = \\ \frac{\hbar}{i}\int_V \vec{\nabla}\left[\varphi^*\left(\vec{r}\right)\psi\left(\vec{r}\right)\right]\mathrm{d}V = \frac{\hbar}{i}\int_S \varphi^*\left(\vec{r}\right)\psi\left(\vec{r}\right)\vec{n}\,\mathrm{d}S = 0 \quad . \end{gathered}$$

[1] $\int_V \vec{\nabla}\Phi\left(\vec{r}\right)\mathrm{d}V = \int_S \Phi\left(\vec{r}\right)\vec{n}\,\mathrm{d}S$

Tato podmínka je splnŊna, je-li na hranici vlnová funkce nulová (pŚi objemu s jistou symetrií také periodická). Pro nekoneļný objem musí vlnová funkce dostateļnŊ rychle klesat k nule. Pro operátor momentu hybnosti máme[2]

$$\int\limits_V \varphi^*(\vec r)\left[\vec r\times\frac{\hbar}{i}\vec\nabla\right]\psi(\vec r)\,\mathrm{d}V-\left(\int\limits_V \psi^*(\vec r)\left[\vec r\times\frac{\hbar}{i}\vec\nabla\right]\varphi(\vec r)\,\mathrm{d}V\right)^* =$$

$$\frac{\hbar}{i}\int\limits_V \vec r\times\vec\nabla\left[\varphi^*(\vec r)\psi(\vec r)\right]\mathrm{d}V=-\frac{\hbar}{i}\int\limits_V \vec\nabla\times\left[\vec r\,\varphi^*(\vec r)\psi(\vec r)\right]\mathrm{d}V=\frac{\hbar}{i}\int\limits_S \vec r\,\varphi^*(\vec r)\psi(\vec r)\times\vec n\,\mathrm{d}S=0 \quad .$$

OpŊt je tedy podmínkou, aby operátor definovaný pro funkce v nekoneļném objemu byl hermiteovský, dostateļnŊ rychlý pokles vlnové funkce k nule.

4.3 Rovnice kontinuity

Pro klasickou Hamiltonovu funkci

$$H(\vec p,\vec r,t)=\frac{\vec p^{\,2}}{2m}+U(\vec r,t) \tag{4.15}$$

Bude mít Schrödingerova rovnice (4.1) tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec r,t)+U(\vec r,t)\Psi(\vec r,t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec r,t) \quad , \tag{4.16}$$

kde $\Delta=\vec\nabla\cdot\vec\nabla$ LaplaceŢv operátor. Rovnice komplexnŊsdruģená ke (4.16) je

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^*(\vec r,t)+U(\vec r,t)\Psi^*(\vec r,t)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\vec r,t) \quad . \tag{4.17}$$

Vynásobení rovnice (4.16) funkcí $\Psi^*(\vec r,t)$ a rovnice (4.17) funkcí $\Psi(\vec r,t)$ získáme dva vztahy, které po odeļtení dávají

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Psi^*\Delta\Psi-\Psi\Delta\Psi^*\right)=i\hbar\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right) \quad .$$

Pravá strana je derivací souļinu funkcí, levou stranu mŢģeme zapsat jako divergenci vektoru, protoģe

$$\Psi^*\Delta\Psi-\Psi\Delta\Psi^*=\Psi^*\vec\nabla\cdot\left(\vec\nabla\Psi\right)-\Psi\vec\nabla\cdot\left(\vec\nabla\Psi^*\right)=\vec\nabla\cdot\left(\Psi^*\vec\nabla\Psi-\Psi\vec\nabla\Psi^*\right) \quad .$$

Dostáváme tak rovnici kontinuity

---

[2] $\vec r\times\vec\nabla\Phi(\vec r)=-\vec\nabla\times\left[\vec r\,\Phi(\vec r)\right] \quad , \quad \int_V \vec\nabla\times\vec F(\vec r)\,\mathrm{d}V=-\int_S \vec F(\vec r)\times\vec n\,\mathrm{d}S$

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}(\vec{r},t) = 0 \quad , \quad \rho(\vec{r},t) = \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) \quad ,$$
$$\vec{j}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\vec{\nabla}\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r},t)\right] \quad . \tag{4.18}$$

V kvasiklasické aproximaci

$$\rho = \Psi^*\Psi \quad , \quad \vec{j} = \frac{\vec{\nabla}S}{m}\Psi^*\Psi \quad . \tag{4.19}$$

Vidíme, že interpretace „psí krát psí s hvězdičkou je hustota pravděpodobnosti nalezení částice“ je dobře podložená. Vektor toku má v kvasiklasické aproximaci také obvyklý tvar „rychlost krát hustota“ (vzpomeňme, že gradient účinku je hybnost).

4.4 Ehrenfestův teorém

Definujeme-li střední hodnoty operátoru hybnosti a operátoru sílu jako

$$\vec{p} = \int \psi^*(\vec{r},t)\left[\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right]\psi(\vec{r},t)\,\mathrm{d}V \quad , \quad \vec{F} = \int \psi^*(\vec{r},t)\left[-\vec{\nabla}U(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t)\,\mathrm{d}V \tag{4.20}$$

vyhovují tyto veličiny druhému Newtonovu zákonu

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \vec{F} \quad . \tag{4.21}$$

Důkaz získáme provedením výpočtu. Máme[3]

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{\hbar}{i}\int\left\{\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\vec{\nabla}\psi + \psi^*\,\vec{\nabla}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\}\mathrm{d}V = \frac{\hbar}{i}\oint_\infty \psi^*\,\frac{\partial\psi}{\partial t}\vec{n}\,\mathrm{d}S + \frac{\hbar}{i}\int\left\{\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\vec{\nabla}\psi - \frac{\partial\psi}{\partial t}\vec{\nabla}\psi^*\right\}\mathrm{d}V \quad .$$

První integrál na pravé straně je roven nule – vlnové funkce v nekonečnu jdou dostatečně rychle k nule. Do druhého integrálu dosadíme za derivace podle času ze Schrödingerovy rovnice

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \int\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi^* + U\,\psi^*\right]\vec{\nabla}\psi + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\,\psi\right]\vec{\nabla}\psi^*\right\}\mathrm{d}V =$$
$$\int\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}\left[\vec{\nabla}\psi^*\cdot\vec{\nabla}\psi + U\,\psi\,\psi^*\right] + \left[-\vec{\nabla}U\right]\psi\,\psi^*\right\}\mathrm{d}V =$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\oint_\infty\left[\vec{\nabla}\psi^*\cdot\vec{\nabla}\psi + U\,\psi\,\psi^*\right]\vec{n}\,\mathrm{d}S + \int\psi^*\left[-\vec{\nabla}U\right]\psi\,\mathrm{d}V = \int\psi^*\left[-\vec{\nabla}U\right]\psi\,\mathrm{d}V \quad .$$

Opět jsme využili skutečnosti, že integrand integrálu po povrchu v nekonečnu je roven nule.

---

[3] Kromě známější Gaussovy věty $\int_V \mathrm{div}\,\vec{f}\;\mathrm{d}V = \oint_S \vec{f}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}S$ platí také $\int_V \mathrm{grad}\,f\;\mathrm{d}V = \oint_S f\,\vec{n}\,\mathrm{d}S$.

5. Schrödingerova rovnice pro stacionární stavy

5.1 Částice v potenciálovém poli – souřadnicová representace

Budeme se zabývat stacionárními stavy – proto musíme předpokládat, že hamiltonián dané úlohy nezávisí explicitně na čase. Hamiltonova funkce klasické úlohy bude tedy

$$H(\vec{p},\vec{r}) = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + U(\vec{r}) \quad . \tag{5.1}$$

V souřadnicové representaci tak obecná Schrödingerova rovnice (4.1) získá separací časové proměnné

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \tag{5.2}$$

tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad . \tag{5.3}$$

Klasicky se částice může nacházet pouze v oblasti prostoru, kde $E \geq U(\vec{r})$. V kvantové mechanice je nenulová pravděpodobnost nalezení částice i v oblastech s $E < U(\vec{r})$. Možné situace je poměrně snadné roztřídit v jednorozměrném případě, kdy bude mít Schrödingerova rovnice tvar

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - U(x)\right]\psi = 0 \quad . \tag{5.4}$$

Budeme uvažovat obecný průběh potenciální energie s volbou nulové hladiny v kladném nekonečnu $U(\infty)=0$ a s hodnotou $U(-\infty)=U_0 \geq 0$. Funkce $U(x)$ má alespoň jedno minimum, kde nabývá záporné hodnoty $U_{\min} < 0$. Pro hodnoty energie, které odpovídající pohybu na klasicky ohraničené úsečce, tj. pro $U_{\min} < E < 0$ existuje ohraničené řešení Schrödingerovy rovnice pouze pro některé (diskrétní) hodnoty energie E_n. Vlnová funkce základního stavu $\psi_0(x)$ (tj. stavu s nejmenší vlastní hodnotou energie E_0) není nulová nikde než v limitě v nekonečnu. Funkce $\psi_n(x)$, popisující stavy pro které $E_{n-1} < E_n < \ldots$, mají $n-1$ nulových bodů. Pro energie v intervalu $0 \leq E \leq U_0$ máme spojité spektrum. Přitom asymptotické chování vlnové funkce je

$$\psi_E(x)=\begin{cases} a\cos(kx+\alpha) & k=\sqrt{2mE}/\hbar \qquad x\to\infty \\ b\exp(\kappa x) & \kappa=\sqrt{2m(U_0-E)}/\hbar \quad x\to-\infty \end{cases} \quad . \tag{5.5}$$

Dvě z konstant jsou určeny podmínkou spojitosti vlnové funkce a její první derivace. Tato podmínka plyne z toho, že ve Schrödingerově rovnici (5.4) vystupuje druhá derivace vlnové funkce.[4] Nakonec pro energie $E>U_0$ máme opět spojité spektrum s rovinnými vlnami jako asymptotickým řešením.

5.2 Vodíkový atom

Hamiltonián atomu vodíku je

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_{\vec{r}_p}-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\vec{r}_e}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_e-\vec{r}_p\right|} \quad . \tag{5.6}$$

Zavedením nových souřadnic a nových označení pro redukovanou hmotnost a celkovou hmotnost[5]

$$\vec{r}=\vec{r}_e-\vec{r}_p \quad , \quad \vec{R}=\frac{m_e\vec{r}_e+m_p\vec{r}_p}{m_e+m_p} \quad , \quad m=\frac{m_e m_p}{m_e+m_p} \quad , \quad m_H=m_e+m_p \tag{5.7}$$

přejde (5.6) na

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_H}\Delta_{\vec{R}}-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad . \tag{5.8}$$

Ve Schrödingerově rovnici napíšeme energii jako $E+\hbar^2K^2/(2m_H)$ a separujeme pohyb hmotného středu od vzájemného pohybu elektronu a protonu, takže hmotný střed se pohybuje jako volná částice

$$-\frac{\hbar^2}{2m_H}\Delta_{\vec{R}}\chi(\vec{R})=\frac{\hbar^2K^2}{2m_H}\chi(\vec{R}) \tag{5.9}$$

a vzájemný pohyb je popsán rovnicí

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}}\psi(\vec{r})-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \quad . \tag{5.10}$$

---

[4] V některých modelových úlohách je v potenciální energii člen úměrný Diracově delta funkci $U=u\,\ell\,\delta(x-a)$. Potom je spojitá pouze vlnová funkce a derivace má v bodě $x=a$ nespojitost $\psi'(a+0)-\psi'(a-0)=2m\ell u/\hbar^2$.

[5] Přesněji vzato, podle Einsteinova vztahu ekvivalence energie a hmotnosti je $m_H c^2$ vodíku v základním stavu o $13{,}6\,\mathrm{eV}$ menší než $(m_p+m_e)c^2$.

Zapsáno ve sférických souřadnicích máme[6]

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0 \quad (5.11)$$

a můžeme přistoupit k řešení rovnice metodou separace proměnných. Vlnovou funkci hledáme ve tvaru

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad , \qquad (5.12)$$

kde $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ jsou tzv. sférické funkce, tj. je jednoznačné regulární (dokonce normované k jedničce) řešení rovnic

$$\frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial\varphi^2}+m^2 Y_{lm}=0 \quad , \quad \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_{lm}}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}Y_{lm}+l(l+1)Y_{lm}=0 \quad . \qquad (5.13)$$

V těchto vztazích $l=0,1,2,\ldots$ a $m=-l,-l+1,\ldots,l-1,l$. Proč musí být separační konstanty tvořené právě kvantovými čísly je dáno z teorie diferenciálních rovnic. Fyzikálně názornější výklad by poskytla realizace operátoru momentu hybnosti pomocí kreačních a anihilačních operátorů. V tuto chvíli berme existenci kvantových čísel l a m jako důsledek požadavků na chování vlnové funkce, tj. požadavek periodicity v úhlu φ a konečné hodnoty jak na severním ($\theta=0$), tak na jižním ($\theta=\pi$) pólu. Zbývá vyřešit rovnici pro radiální souřadnici

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R=0 \quad . \qquad (5.14)$$

Zavedení bezrozměrných veličin[7]

$$r=a\rho \quad , \quad E=-b\varepsilon \qquad (5.15)$$

převede (5.14) na

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}R+\frac{2ma^2b}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 ab}\frac{1}{\rho}-\varepsilon-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R=0 \quad . \qquad (5.16)$$

Největšího zjednodušení dosáhneme volbou jednotek délky a energie

---

[6] Zavedením operátoru radiální složky hybnosti $\hat{p}_r=-i\hbar\left(\partial/\partial r+1/r\right)$ můžeme hamiltonián zapsat jako $\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2+\frac{\hat{L}^2}{r^2}\right)$, kde $\hat{L}$ je operátor momentu hybnosti.

[7] Zavádění bezrozměrných proměnných ve „fyzikálních" rovnicích je obecně velmi užitečný postup. V našem případě je $a=a_B\doteq 0{,}529\,\text{Å}$ Bohrův poloměr a $b=\mathrm{Ry}\doteq 13{,}6\,\mathrm{eV}$.

$$a=\frac{\hbar^2}{m}\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2} \quad , \quad b=\frac{\hbar^2}{2ma^2}=\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \quad . \tag{5.17}$$

Máme tedy řešit rovnici obyčejnou lineární diferenciální rovnici druhého řádu s jedním parametrem

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}+\left(-\varepsilon+\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)R=0 \quad , \tag{5.18}$$

přitom požadujeme, aby řešení bylo na kladné reálné poloose ohraničenou funkcí, která jde dostatečně rychle k nule pro $\rho\to\infty$. V námi studovaném případě popisu atomu vodíku se pro jeho zásadní důležitost neobrátíme k hotovému matematickému výsledku, ale podíváme se podrobněji na jeho odvození. Substituce

$$R(\rho)=\frac{u(\rho)}{\rho} \quad , \quad \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}=\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}-\frac{u}{\rho^2} \quad , \quad \frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2}=\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{2}{\rho^2}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\rho}+2\frac{u}{\rho^3} \tag{5.19}$$

vede na rovnici

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left(-\varepsilon+\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u=0 \quad . \tag{5.20}$$

Asymptotické tvar rovnice a jejího řešení pro $\rho\to\infty$ je

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2}-\varepsilon u=0 \quad , \quad u=A\exp\left\{-\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right\}+B\exp\left\{\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right\} \quad , \tag{5.21}$$

pro $\rho\to 0$ pak

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u=0 \quad , \quad u=C\rho^{l+1}+D\frac{1}{\rho^l} \quad . \tag{5.22}$$

Nám vyhovují pouze konečná řešení, takže hledáme $u(\rho)$ ve tvaru

$$u(\rho)=\rho^{l+1}\exp\left\{-\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right\}f(\rho) \tag{5.23}$$

Rovnice pro funkci $f(\rho)$ je tedy

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\rho^2}+2\left(l+1-\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}+2\left(1-\sqrt{\varepsilon}\,(l+1)\right)f=0 \quad . \tag{5.24}$$

Hledáme řešení (5.24) ve tvaru řady

$$f=\sum_{j=0}^{\infty}A_j\rho^j \quad . \tag{5.25}$$

Dosazení do rovnice a porovnání koeficientů u stejných mocnin ρ^j dává rekurentní vztah pro koeficienty A_j

$$\left[j+2(l+1)\right](j+1)A_{j+1}-2\left[\sqrt{\varepsilon}\,(j+l+1)-1\right]A_j=0 \quad . \tag{5.26}$$

Kdyby řada byla nekonečná, pro velké hodnoty j by bylo

$$\frac{A_{j+1}}{A_j}\approx\frac{2\sqrt{\varepsilon}}{j+1}\Rightarrow A_j\approx\frac{\left(2\sqrt{\varepsilon}\right)^j A}{j!}\Rightarrow\sum_{j=0}^{\infty}A_j\,\rho^j\approx A\sum_{j=0}^{\infty}\frac{\left(2\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right)^j}{j!}=A\exp\left\{2\sqrt{\varepsilon}\,\rho\right\} \tag{5.27}$$

a funkce $u(\rho)$ by tak v nekonečnu divergovala. Musí tedy existovat nějaké $j_{\max}$, kdy řada končí, tedy kdy

$$A_{j_{\max}+1}=0 \quad\Rightarrow\quad \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\equiv n=j_{\max}+l+1 \tag{5.28}$$

Funkce $f(\rho)$ je tedy polynom stupně

$$j_{\max}=n-l-1 \quad , \quad A_{j+1}=\frac{2(j+l+1-n)}{n\left[j+2(l+1)\right](j+1)}A_j \quad . \tag{5.29}$$

Objevilo se nám tak další kvantové číslo (hlavní kvantové číslo) *n*. Ze vztahu (5.29) plyne omezení na vedlejší kvantové číslo *l*. Pokud hlavní kvantové číslo pevně zvolíme, musí být $l=0,1,\dots,n-1$. Rovnice (5.24) v proměnné $z=2\sqrt{\varepsilon}\,\rho$ má po dosazení $\sqrt{\varepsilon}=1/n$ tvar

$$z\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}z^2}+(2l+2-z)\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}z}+(n-l-1)\,w=0 \tag{5.30}$$

a jejím řešením je hypergeometrická funkce

$$w=F(-n+l+1,2l+2,z) \quad , \quad F(\alpha,\gamma,z)=1+\frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!}+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!}+\dots \quad . \tag{5.31}$$

Pro atom vodíku jsou normované vlnové funkce ψ_{nlm} s nejnižšími kvantovými čísly tedy

$$\begin{aligned}
&\psi_{100}=\frac{2}{(4\pi)^{1/2}a_B^{3/2}}\exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \quad , \quad \psi_{200}=\frac{1}{2(2\pi)^{1/2}a_B^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a_B}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \quad ,\\
&\psi_{210}=\frac{i}{4(2\pi)^{1/2}a_B^{5/2}}\,r\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\cos\theta \quad ,\\
&\psi_{21\pm1}=\frac{\mp i}{8(\pi)^{1/2}a_B^{5/2}}\,r\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\sin\theta\exp(\pm i\varphi) \quad .
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Fázové faktory jsou věcí konvence, je důležité si všimnout, že pouze pro s – stavy (stavy s $l=0$) je $\left|\psi_{n00}(0)\right| \neq 0$. Proto například (Lambův posuv) dochází k rozštěpení hladin $2s_{1/2}$ a $2p_{1/2}$.

Atom vodíku je jediným exaktně řešitelným případem – už pro helium si započtení interakce dvou elektronů vyžaduje zvláštní metody poruchového počtu. Nicméně zavedení kvantových čísel (čtvrté – spin – jsme zatím nepoužili) je nesmírně důležitým příspěvkem k popisu atomů obecně.

5.3 Elektron v homogenním magnetickém poli

Hamiltonián elektronu v magnetickém poli, které popisujeme vektorovým potenciálem $\vec{A}$ a indukcí $\vec{B} = \operatorname{rot} \vec{A}$ je

$$\hat{H} = \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad , \tag{5.33}$$

kde $\hat{\vec{\mu}}$ je operátor magnetického momentu elektronu

$$\hat{\vec{\mu}} = \frac{e\hbar}{2m} \frac{\hat{\vec{s}}}{s} \quad . \tag{5.34}$$

V této definici vystupuje operátor spinu. Protože se spinu budeme věnovat později, vezmeme jako skutečnost, že pro orientaci pole podél osy z bude možné napsat vlnovou funkci jako dvousložkovou veličinu – spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}, \sigma = 1/2) \\ \psi(\vec{r}, \sigma = -1/2) \end{pmatrix} \tag{5.35}$$

a působení hamiltoniánu na jednotlivé složky bude

$$\hat{H}\psi(\vec{r},\sigma) = \left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + eBy \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{eB\sigma}{m} \right\} \psi(\vec{r},\sigma) \quad . \tag{5.36}$$

Ve vztahu (5.36) už jsme zvolili konkrétní tvar vektorového potenciálu $\vec{A} = -By\vec{e}_x$. Zajímavé možnosti spojené s různou volbou tohoto potenciálu nebudeme ale rozebírat. Dosadíme do stacionární Schrödingerovy rovnice $\hat{H}\psi = E\psi$ vlnovou funkci ve tvaru, který bere v úvahu, že rovnice závisí pouze na souřadnici y

$$\psi = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(p_x x + p_z z \right) \right] \chi(y) \quad . \tag{5.37}$$

Pro funkci $\chi(y)$ pak dostáváme obyčejnou diferenciální rovnici

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}y^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\sigma\,\omega_B-\frac{p_z^2}{2m}-\frac{m}{2}\omega_B^2\left(y-y_0\right)^2\right]\chi=0 \quad , \tag{5.38}$$

kde

$$\omega_B=-\frac{eB}{m} \quad , \quad y_0=-\frac{p_x}{eB} \quad . \tag{5.39}$$

Rovnice (5.38) je rovnice harmonického oscilátoru, můžeme proto hned napsat vlastní hodnoty energie

$$E=\left(n+\frac{1}{2}+\sigma\right)\hbar\,\omega_B \tag{5.40}$$

a také normované vlastní funkce

$$\chi_n(y)=\frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\,a_B\,2^n\,n!}}\exp\left[-\frac{\left(y-y_0\right)^2}{2a_B^2}\right]H_n\left(\frac{y-y_0}{a_B}\right) \quad , \quad a_B=\sqrt{\frac{\hbar}{m\,\omega_B}} \quad . \tag{5.41}$$

Poměrně snadno se přesvědčíme, že kromě konstanty y_0 můžeme vytvořit také veličinu $x_0=p_y/(eB)+x$, jejíž operátor komutuje s hamiltoniánem

$$\hat{x}_0=\frac{\hbar}{i\,e\,B}\frac{\partial}{\partial y}+x \quad , \quad \left[\hat{x}_0,\hat{H}\right]=0 \quad .$$

V klasickém popisu je bod (x_0,y_0) je středem kružnice poloměru $p_t/(eB)$, kde p_t je velikost průmětu hybnosti $\vec{p}$ do roviny $x-y$. Ani pro velké hodnoty kvantového čísla nedostáváme $\left|\chi_n(y)\right|^2$ jako rozložení hustoty pravděpodobnosti soustředěné kolem klasické trajektorie. Je třeba si uvědomit značnou (nekonečnou) degeneraci pro danou energii – z lineární kombinace stavů příslušných dané energii už něco podobného vytvořit jde. Jaká je vlastně násobnost degenerace pro určité číslo n? Uzavřeme-li elektron do krychle objemu $V=L_x\,L_y\,L_z$, je počet stavů s různými hodnotami (teď už diskrétními) p_z v intervalu Δp_z roven $L_z/(2\pi\hbar)\Delta p_z$. Počet stavů pro p_x je obdobně $L_x/(2\pi\hbar)\Delta p_x$, ale interval Δp_x nesmí vést k tomu, aby bylo $y_0>L_y$, musí tedy být $\Delta p_x=e\,B\,L_y$. Celkem je tedy počet stavů s danou hodnotou energie (ještě dvojnásobná degenerace daná rovností energie pro $n+1/2$ a $(n+1)-1/2$)

$$\frac{e\,B\,\Delta p_z}{\left(2\pi\hbar\right)^2}V \quad .$$

6. Některé aproximace pro poruchy na čase nezávislé

6.1 Rayleighova – Schrödingerova metoda

6.1.1 Nedegenerované hladiny

Předpokládáme, že hamiltonián je na čase explicitně nezávislý. Je složen ze dvou částí $\hat{H} = \hat{H}_0 + \sigma \hat{V}$, $\hat{H}_0$ je základní část (neporušený hamiltonián), $\sigma \hat{V}$ je interakční část (porucha), σ malý parametr. Řešení rovnice pro vlastní hodnoty a vlastní vektory hamiltoniánu $\hat{H}$ hledáme pomocí rozkladu podle vlastních vektorů hamiltoniánu $\hat{H}_0$

$$\begin{gathered}
\hat{H}\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle \quad , \quad \hat{H}_0\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle \quad , \\
\left|\Psi\right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\sigma^k \sum_m c_m^{(k)}\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle \quad , \quad E = \sum_{k=0}^{\infty}\sigma^k E^{(k)} \quad .
\end{gathered} \tag{6.1}$$

Porovnáním členů u stejné mocniny σ^k dostaneme

$$\begin{gathered}
\sum_{l=0}^{k} E^{(k-l)}\,c_m^{(l)} - E_m^{(0)}\,c_m^{(k)} = \sum_p V_{m\,p}\,c_p^{(k-1)} \quad , \\
V_{m\,p} = \left\langle \Psi_m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|\Psi_p^{(0)}\right\rangle \quad , \quad c_p^{(-1)} = 0 \quad .
\end{gathered} \tag{6.2}$$

Členy pro *k = 0, 1, 2* dávají

$$\begin{gathered}
\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right)c_m^{(0)} = 0 \quad , \\
E^{(1)}\,c_m^{(0)} + \left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right)c_m^{(1)} = \sum_p V_{m\,p}\,c_p^{(0)} \quad , \\
E^{(2)}\,c_m^{(0)} + E^{(1)}\,c_m^{(1)} + \left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right)c_m^{(2)} = \sum_p V_{m\,p}\,c_p^{(1)} \quad .
\end{gathered} \tag{6.3}$$

Počítáme opravu ke stavu $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$. Stavový vektor budeme při výpočtu normovat podmínkou (případné normování $\left\langle\Psi\middle|\Psi\right\rangle = 1$ můžeme provést až po ukončení poruchové řady)[8]

$$\left\langle\Psi_n^{(0)}\middle|\Psi\right\rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad c_m^{(0)} = \delta_{mn} \quad , \quad c_n^{(l\geq 1)} = 0 \quad . \tag{6.4}$$

---

[8] Znamená to, že případné změny ve směru původního stavového vektoru neuvažujeme, počítáme jen se vznikem opravy v ortogonálním podprostoru k jednorozměrnému podprostoru nataženém na původní vektor $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$.

Řešením soustavy rovnic pro $m=n$ máme

$$
\begin{aligned}
E^{(0)} &= E_n^{(0)} \quad , \quad c_n^{(0)} = 1 \quad , \\
E^{(1)} &= V_{n\,n} \quad , \quad c_n^{(1)} = 0 \quad , \\
E^{(2)} &= \sum_{p \neq n} \frac{V_{n\,p}\, V_{p\,n}}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \quad , \quad c_n^{(2)} = 0
\end{aligned}
\tag{6.5}
$$

a řešením soustavy rovnic pro $m \neq n$ pak

$$
\begin{aligned}
c_m^{(0)} &= 0 \quad , \quad c_m^{(1)} = \frac{V_{m\,n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad , \\
c_m^{(2)} &= \sum_{p \neq n} \frac{V_{m\,p}\, V_{p\,n}}{\left(E_n^{(0)} - E_p^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} - \frac{V_{m\,n}\, V_{n\,n}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} \quad .
\end{aligned}
\tag{6.6}
$$

6.1.2 Degenerované hladiny

Patří-li stav n_i s-krát degenerované energiové hladině ($E^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} = \ldots = E_{n_s}^{(0)}$), je třeba vhodně vybrat příslušné vlnové funkce, tj. zvolit namísto původních nové

$$
\left|\Psi_{n_i}^{(0)}\right\rangle \to \left|\Psi_{n_i}^{/(0)}\right\rangle = \sum_{j=1}^{s} d_{i\,j} \left|\Psi_{n_j}^{(0)}\right\rangle
\tag{6.7}
$$

tak, aby byl operátor $\hat{V}$ pro nové vlnové funkce patřící degenerované hladině diagonální. Ve druhé z rovnic v (6.3) pro některý stav $m = n_i$ z degenerované hladiny položíme $c_p^{(0)} = 0$ pro $p \neq n_1, \ldots, n_s$. Koeficienty $d_{i\,j}$ získáme řešením soustavy rovnic

$$
E^{(1)} d_{i\,j} = \sum_{k=1}^{s} V_{n_i n_k} d_{k\,j} \quad , \quad
\begin{vmatrix}
V_{n_1 n_1} - E^{(1)} & V_{n_1 n_2} & \cdots & V_{n_1 n_s} \\
V_{n_2 n_1} & V_{n_2 n_2} - E^{(1)} & \cdots & V_{n_2 n_s} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
V_{n_s n_1} & V_{n_s n_2} & \cdots & V_{n_s n_s} - E^{(1)}
\end{vmatrix} = 0 \quad .
\tag{6.8}
$$

Pro nejnižší opravné členy dostáváme (indexy n_i už patří novým funkcím $\left|\Psi_{n_i}^{/(0)}\right\rangle$ a předpokládáme, že degenerace už byla sejmuta, tj. $\hat{V}$ je v nových funkcích $\left|\Psi_{n_i}^{/(0)}\right\rangle$ diagonální a $V_{n_i n_i} \neq V_{n_j n_j}$. Pokud by tomu tak nebylo, je třeba postup opakovat až do úplného sejmutí degenerace.

$$
\begin{gathered}
E^{(0)} = E^{(0)}_{n_i} \quad , \quad E^{(1)} = V_{n_i n_i} \quad , \quad E^{(2)} = \sum_{p \neq n_k} \frac{V_{n_i p} V_{p n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_p} \quad , \\
c^{(0)}_m = \delta_{m n_i} \quad , \quad c^{(1)}_{n_i} = 0 \quad , \quad c^{(1)}_{m \neq n_j} = \frac{V_{m n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_m} \quad , \\
c^{(1)}_{n_j \neq n_i} = \frac{1}{V_{n_i n_i} - V_{n_j n_j}} \sum_{p \neq n_k} \frac{V_{n_j p} V_{p n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_p} \quad .
\end{gathered}
\tag{6.9}
$$

6.1.3 Případ velmi blízkých hladin

Pro určitost uvažujme o dvou blízkých hladinách, odpovídajících stavům m a n. Z poruchového členu isolujeme příslušné maticové elementy, tedy

$$
\begin{gathered}
\hat{V} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2 \quad , \quad \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{V}_2 \quad , \quad \hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 \quad , \\
\hat{V}_1 = V_{mm} |m\rangle\langle m| + V_{nn} |n\rangle\langle n| + V_{mn} |m\rangle\langle n| + V_{nm} |n\rangle\langle m| \quad .
\end{gathered}
\tag{6.10}
$$

Platí tedy

$$
\begin{gathered}
\langle m|\hat{V}_2|m\rangle = \langle n|\hat{V}_2|n\rangle = \langle m|\hat{V}_2|n\rangle = \langle n|\hat{V}_2|m\rangle = 0 \quad , \\
\hat{V}_1 |k \neq m,n\rangle = 0 \quad .
\end{gathered}
\tag{6.11}
$$

Potom bude

$$
\begin{gathered}
\hat{H}_1 |k \neq m,n\rangle = E^{(0)}_k |k \neq m,n\rangle \quad , \\
\hat{H}_1 |m\rangle = E^{(1)}_m |m\rangle + V_{nm} |m\rangle \quad , \quad E^{(1)}_m = E^{(0)}_m + V_{mm} \quad , \\
\hat{H}_1 |n\rangle = E^{(1)}_n |n\rangle + V_{mn} |n\rangle \quad , \quad E^{(1)}_n = E^{(0)}_n + V_{nn} \quad .
\end{gathered}
\tag{6.12}
$$

Rovnice pro vlastní hodnoty

$$
\begin{gathered}
\hat{H}_1 \left[\alpha |m\rangle + \beta |n\rangle \right] = \varepsilon \left[\alpha |m\rangle + \beta |n\rangle \right] \quad , \\
\begin{pmatrix} E^{(1)}_m - \varepsilon & V_{nm} \\ V_{mn} & E^{(1)}_n - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} E^{(1)}_m - \varepsilon & V_{nm} \\ V_{mn} & E^{(1)}_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0
\end{gathered}
\tag{6.13}
$$

vede k výslednému rozštěpení hladin

$$
\varepsilon_\pm = \frac{E^{(1)}_m + E^{(1)}_n}{2} \pm \left[\left(\frac{E^{(1)}_m - E^{(1)}_n}{2} \right)^2 + |V_{mn}|^2 \right]^{1/2} \quad .
\tag{6.14}
$$

6.2 Potenciální energie jako porucha

Jako neporušenou úlohu uvažujeme pohyb volné částice, popsaný Helmholtzovou rovnicí

$$\Delta\Psi^{(0)}(\vec r)+k^2\,\Psi^{(0)}(\vec r)=0 \quad , \quad k=\frac{p}{\hbar}=\frac{\left(2mE\right)^{1/2}}{\hbar} \quad . \tag{6.15}$$

Pohyb v potenciálovém poli, které povaģujeme za poruchu je popsán Schrödingerovou rovnicí

$$\Delta\Psi(\vec r)+k^2\,\Psi(\vec r)=\frac{2m}{\hbar^2}U(\vec r)\Psi(\vec r) \quad . \tag{6.16}$$

ř eģení této rovnice mŢģeme napsat ve tvaru

$$\Psi(\vec r)=\Psi^{(0)}(\vec r)-\frac{2m}{\hbar^2}\int G(\vec r-\vec r_1)U(\vec r_1)\Psi(\vec r_1)\,\mathrm{d}^s\vec r_1 \quad , \tag{6.17}$$

kde G je Greenova funkce Helmholtzovy rovnice

$$\begin{aligned}
&\Delta G(\vec r-\vec r_1)+k^2\,G(\vec r-\vec r_1)=-\delta^{(s)}(\vec r-\vec r_1) \quad ,\\
&G(\vec r-\vec r_1)=\frac{1}{4\pi}\frac{\exp\{ik|\vec r-\vec r|\}}{|\vec r-\vec r|} \quad , \quad s=3 \quad ,\\
&G(\vec r-\vec r_1)=\frac{i}{4}\mathrm{H}_0^{(1)}\{k|\vec r-\vec r|\} \quad , \quad s=2 \quad ,\\
&G(\vec r-\vec r_1)=\frac{i}{2k}\exp\{ik|\vec r-\vec r|\} \quad , \quad s=1 \quad .
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Schrödingerovu rovnici pak Śeģíme iteracemi

$$\Psi^{(n+1)}(\vec r)=\Psi^{(0)}(\vec r)-\frac{2m}{\hbar^2}\int G(\vec r-\vec r_1)U(\vec r_1)\Psi^{(n)}(\vec r_1)\,\mathrm{d}^s\vec r_1 \quad , \quad n=0,1,\ldots \quad . \tag{6.19}$$

ZŢstaneme-li pouze u základní iterace ($n=0$), nazývá se toto pŚibliģné Śeģení pohybu v potenciálovém poli Bornova aproximace. PŚedpokládáme tedy $\Psi^{(0)}(\vec r)$ ve tvaru rovinné vlny a zajímáme se o vlnovou funkci daleko od oblasti pŢsobení potenciálu, tedy pro Greenovu funkci klademe

$$\begin{aligned}
&G(\vec r,\vec r_1)=\frac{\exp\{ikr\}}{4\pi r}\exp\{-ik\,\vec r_1\cdot\vec n_f\} \quad , \quad s=3 \quad ,\\
&G(\vec r,\vec r_1)=\frac{(1+i)\exp\{ikr\}}{4\sqrt{\pi kr}}\exp\{-ik\,\vec r_1\cdot\vec n_f\} \quad , \quad s=2 \quad ,\\
&G(\vec r,\vec r_1)=\frac{i\exp\{ikr\}}{2k}\exp\{-ik\,\vec r_1\cdot\vec n_f\} \quad , \quad s=1 \quad .
\end{aligned} \tag{6.20}$$

V exponentu jsme aproximovali

$$\left|\vec{r}-\vec{r}_1\right| = r\left(1-2\,\vec{n}_f\cdot\frac{\vec{r}_1}{r}+\frac{r_1^2}{r^2}\right)^{1/2} \approx r-\vec{n}_f\cdot\vec{r}_1 \quad , \tag{6.21}$$

přičemž jsme označili jako $\vec{n}_f=\vec{r}/r$ jednotkový vektor ve směru pozorování. Dopadající rovinná vlna je pak

$$\Psi^{(0)}\left(\vec{r}\right)=\exp\left\{i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right\}=\exp\left\{i\,k\,r\,\vec{n}_i\cdot n_f\right\} \quad , \tag{6.22}$$

s označením jednotkového vektoru ve směru dopadu $\vec{n}_i=\vec{k}/k$. Vlnová funkce je pak

$$\Psi\left(\vec{r}\right)=\exp\left\{i\,k\,r\,\vec{n}_i\cdot\vec{n}_f\right\}+\frac{2\pi}{k}\left(\frac{k}{2\pi\,r}\right)^{(s-1)/2} f\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right)\exp\left\{i\,k\,r\right\} \quad , \tag{6.23}$$

kde $f\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right)$ je amplituda rozptylu

$$f\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right)=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\exp\left\{-\frac{i\left(s+1\right)\pi}{4}\right\}\int\exp\left\{-i\,k\,\vec{r}_1\cdot\vec{n}_f\right\}U\left(\vec{r}_1\right)\Psi\left(\vec{r}_1\right)\mathrm{d}^s\vec{r}_1 \quad . \tag{6.24}$$

Amplituda rozptylu v Bornově aproximaci je

$$f_B\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right)=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\exp\left\{-\frac{i\left(s+1\right)\pi}{4}\right\}\int\exp\left\{i\,k\,\vec{r}_1\cdot\left(\vec{n}_i-\vec{n}_f\right)\right\}U\left(\vec{r}_1\right)\mathrm{d}^s\vec{r}_1 \quad . \tag{6.25}$$

V trojrozměrném případě dostáváme pro amplitudu rozptylu dopředu ($\vec{n}_i=\vec{n}_f$) výraz

$$f_B\left(\theta=0\right)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U\left(\vec{r}_1\right)\mathrm{d}^3\vec{r}_1 \quad . \tag{6.26}$$

To je reálná veličina, což je v rozporu s optickým teorémem[9] a omezuje to platnost jinak velmi užitečné aproximace na případ velmi slabého rozptylu. Podíl pravděpodobnosti toho, že rozptýlená částice projde za jednotku času plošným elementem $\mathrm{d}S=r^2\,\mathrm{d}\Omega$ a hustoty toku částic v dopadajícím svazku nazveme diferenciálním účinným průřezem $\mathrm{d}\sigma$

$$\mathrm{d}\sigma=\left|f\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right)\right|^2\mathrm{d}\Omega_f \quad . \tag{6.27}$$

Jako příklad uvedeme výpočet amplitudy rozptylu v Bornově aproximaci pro Yukawův potenciál ve třech rozměrech

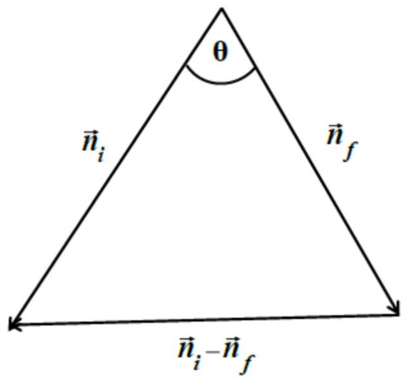
---

[9] Optický teorém je pozoruhodný vztah, který spojuje celkový účinný průřez a imaginární část amplitudy rozptylu ve směru dopadající vlny $\Im\left\{f\left(0\right)\right\}=\dfrac{k}{4\pi}\sigma$.

$$U(\vec{r}) = \frac{\alpha \exp(-\lambda r)}{r} \quad .$$

Z (6.25) máme ve sférických souŚadnicích

$$f(\vec{n}_i, \vec{n}_f) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} U \int \frac{\exp(-\lambda r)}{r} \exp\left[i k r \left|\vec{n}_i - \vec{n}_f\right| \cos\vartheta\right] \sin\vartheta \, \mathrm{d}\varphi \, \mathrm{d}\vartheta \, r^2 \, \mathrm{d}r \quad .$$



Z obrázku vidíme, ǵe $\left|\vec{n}_i - \vec{n}_f\right| = 2\sin(\theta/2)$. Integrál vzhledem k φ dává 2π, po substituci $\cos\vartheta = x$ máme

$$\int_{-1}^{1} \exp\left[2 i k r \sin(\theta/2) x\right] \mathrm{d}x = \frac{\exp\left(2 i k r \sin(\theta/2)\right) - \exp\left(-2 i k r \sin(\theta/2)\right)}{2 i k r \sin(\theta/2)} \quad .$$

Zbývá dopoļítat

$$f(\vec{n}_i, \vec{n}_f) =$$
$$-\frac{m\alpha}{2 i k \sin(\theta/2) \hbar^2} \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left[-\left(\lambda - 2 i k \sin(\theta/2)\right) r\right] - \exp\left[-\left(\lambda + 2 i k \sin(\theta/2)\right) r\right] \right\} \mathrm{d}r \quad .$$

Amplituda rozptylu je tedy

$$f(\vec{n}_i, \vec{n}_f) = -\frac{m\alpha}{2\hbar^2} \frac{1}{(\lambda/2)^2 + k^2 \sin^2(\theta/2)} \quad . \tag{6.28}$$

Pro rozptyl na coulombovském potenciálu ($\lambda = 0$) dostáváme RutherfordŢv úļinný prŢŚez (oznaļíme $\hbar k = p = m v$)

$$\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{Ruth}} = \left(\frac{\alpha}{2 m v^2}\right) \frac{\mathrm{d}\Omega_f}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad . \tag{6.29}$$

6.3 Variační princip

Uvažujme variační úlohu

$$J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E\left(\langle \psi | \psi \rangle - 1 \right) \quad , \quad \delta J = 0 \quad . \tag{6.30}$$

Variace vzhledem k energii, která zde vystupuje jako Lagrangeův multiplikátor, dává normovací podmínku. Variace vzhledem k $\langle \psi |$ dává Schrödingerovu rovnici

$$\begin{aligned} \frac{\delta J}{\delta E} = 0 \quad &\Rightarrow \quad \langle \psi | \psi \rangle - 1 = 0 \quad , \\ \frac{\delta J}{\delta \langle \psi |} = 0 \quad &\Rightarrow \quad \left(\hat{H} - E \right) | \psi \rangle = 0 \quad . \end{aligned} \tag{6.31}$$

Striktně vzato variace bra vektoru a jemu příslušného ket vektoru nejsou nezávislé, ale ve variačním počtu s nimi budeme formálně počítat jako s nezávislými veličinami, neboť platí

$$\left(\delta \langle \psi | \right) | \alpha \rangle + \langle \beta | \left(\delta | \psi \rangle \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad | \alpha \rangle = 0 \quad , \quad \langle \beta | = 0 \quad . \tag{6.32}$$

6.4 Hartreeho - Fockova metoda selfkonzistentního pole

Pro výpočet mnohaelektronových systémů je vhodná metoda selfkonzistentního pole. Předpokládáme, že spinově nezávislý Hamiltonův operátor soustavy s N elektrony je tvořen částí vyjadřující interakci elektronu s vnějším polem a členem, popisujícím vzájemnou interakci elektronů soustavy

$$\begin{aligned} &\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad , \quad \hat{H}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \quad , \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \hat{V}_{ik} \quad , \\ &\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + eV\left(\vec{r}_i \right) \quad , \quad \hat{V}_{ik} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_k \right|} \quad . \end{aligned} \tag{6.33}$$

Pro vlnovou funkci volíme pak

$$\Psi\left(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \ldots, \vec{r}_N, s_N, \right) = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}\left(\vec{r}_1, s_1 \right) & \psi_{n_2}\left(\vec{r}_1, s_1 \right) & \cdots & \psi_{n_N}\left(\vec{r}_1, s_1 \right) \\ \psi_{n_1}\left(\vec{r}_2, s_2 \right) & \psi_{n_2}\left(\vec{r}_2, s_2 \right) & \cdots & \psi_{n_N}\left(\vec{r}_2, s_2 \right) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_{n_1}\left(\vec{r}_N, s_N \right) & \psi_{n_N}\left(\vec{r}_N, s_N \right) & \cdots & \psi_{n_N}\left(\vec{r}_N, s_N \right) \end{vmatrix} \quad . \tag{6.34}$$

Jednočásticové vlnové funkce můžeme psát jako součiny souřadnicových a spinových funkcí. Budeme požadovat, aby jednočásticové funkce byly ortonormální. Variační funkcionál má v takovém případě tvar

$$
\begin{aligned}
J = {} & \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{n_i}^{*}(\vec{r}_i)\, \hat{H}_i\, \psi_{n_i}(\vec{r}_i)\, \mathrm{d}^3\vec{r}_i - \sum_{i=1}^{N} E_i \int \psi_{n_i}^{*}(\vec{r}_i)\, \psi_{n_i}(\vec{r}_i)\, \mathrm{d}^3\vec{r}_i + \\
& \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \iint \psi_{n_i}^{*}(\vec{r}_i)\, \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}_k)\, \hat{V}_{ik}\, \psi_{n_i}(\vec{r}_i)\, \psi_{n_k}(\vec{r}_k)\, \mathrm{d}^3\vec{r}_i\, \mathrm{d}^3\vec{r}_k - \\
& \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \delta_{s_i s_k} \iint \psi_{n_i}^{*}(\vec{r}_i)\, \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}_k)\, \hat{V}_{ik}\, \psi_{n_i}(\vec{r}_k)\, \psi_{n_k}(\vec{r}_i)\, \mathrm{d}^3\vec{r}_i\, \mathrm{d}^3\vec{r}_k \quad .
\end{aligned}
\tag{6.35}
$$

Po variaci dostáváme soustavu rovnic

$$
\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + eV(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} \int \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_k}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_i}(\vec{r}) \\
& - \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} \delta_{s_i s_k} \int \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_i}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_k}(\vec{r}) = E_i\, \psi_{n_i}(\vec{r}) \quad .
\end{aligned}
\tag{6.36}
$$

Pro celkovou energii (není prostým součtem energií E_i, neboť tak by byla coulombovská interakce započtena dvakrát) obdržíme výraz

$$
\begin{aligned}
E = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{n_i}^{*}(\vec{r}) \Bigg\{ & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + eV(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} \int \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_k}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_i}(\vec{r}) \\
& - \left[\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} \delta_{s_i s_k} \int \psi_{n_k}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_i}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_k}(\vec{r}) \Bigg\} \quad .
\end{aligned}
\tag{6.37}
$$

Pro atom se Z protony v jádře a dvěma elektrony dostáváme

$$
\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{n_2}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_2}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_1}(\vec{r}) \\
& - \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \delta_{s_1 s_2} \int \psi_{n_2}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_1}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_2}(\vec{r}) = E_1\, \psi_{n_1}(\vec{r}) \quad , \\
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{n_1}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_1}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_2}(\vec{r}) \\
& - \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \delta_{s_1 s_2} \int \psi_{n_1}^{*}(\vec{r}\,') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \psi_{n_2}(\vec{r}\,')\, \mathrm{d}^3\vec{r}\,' \right] \psi_{n_1}(\vec{r}) = E_2\, \psi_{n_2}(\vec{r}) \quad .
\end{aligned}
\tag{6.38}
$$

Při konkrétních výpočtech je výhodné použít rozkladu

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\vartheta_2, \varphi_2) \quad . \tag{6.39}$$

6.5 Ritzova variační metoda

Je zřejmé, že pro nejmenší hodnotu energiového spektra platí nerovnost

$$E_0 \le J = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad . \tag{6.40}$$

Důkaz je jednoduchý. Zapišme

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle \quad , \quad \hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle \quad . \tag{6.41}$$

Potom

$$J = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle n|\psi\rangle|^2 E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle n|\psi\rangle|^2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |\langle n|\psi\rangle|^2 (E_n - E_0)}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle n|\psi\rangle|^2} + E_0 \ge E_0 \quad . \tag{6.42}$$

Budeme tedy minimalizovat hodnotu funkcionálu J na podprostoru zkušebních vektorů. Tento podprostor parametrizujeme M parametry α_m, takže redukujeme minimalizaci funkcionálu J na hledání minima funkce

$$J(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) = \frac{\langle \psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) | \hat{H} | \psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) \rangle}{\langle \psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) | \psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) \rangle} \quad . \tag{6.43}$$

Zvláštní pozornosti si zaslouží případ, kdy parametry α_m jsou koeficienty lineární kombinace vektorů báze M-rozměrného podprostoru příslušného Hilbertova prostoru

$$|\psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_M)\rangle = \sum_{j=1}^{M} \alpha_j |\phi_j\rangle \quad . \tag{6.44}$$

V tomto případě dostáváme

$$J(\alpha_1, \ldots, \alpha_M) = \frac{\sum_{j,k=1}^{M} \alpha_j \alpha_k \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle}{\sum_{j}^{M} \alpha_j^2} \tag{6.45}$$

Z podmínky

$$\frac{\partial J(\alpha_1, \ldots, \alpha_M)}{\partial \alpha_i} = 0 \quad , \quad i = 1, \ldots, M \tag{6.46}$$

dostáváme soustavu rovnic

$$\sum_{k=1}^{M} \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_i \rangle \alpha_k = J \alpha_i \quad . \tag{6.47}$$

Můžeme si také představit, že úloha je převedena na nalezení vlastních hodnot a vlastních vektorů projekce $\hat{H}_P$ hamiltoniánu do tohoto podprostoru

$$\hat{H}_P = \sum_{j,k=1}^{M} |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \tag{6.48}$$

s aproximací Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}_P |\phi_i\rangle = E_P |\phi_i\rangle \quad . \tag{6.49}$$

Promítneme-li tutéž (6.49) postupně do vektorů (6.44), dostaneme soustavu M homogenních algebraických rovnic (6.47), která má řešení pro

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_1 | (\hat{H} - E_P) | \phi_1 \rangle & \cdots & \langle \phi_1 | (\hat{H} - E_P) | \phi_M \rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \phi_M | (\hat{H} - E_P) | \phi_1 \rangle & \cdots & \langle \phi_M | (\hat{H} - E_P) | \phi_M \rangle \end{vmatrix} = 0 \quad . \tag{6.50}$$

Vektory báze mohou být parametrizovány s parametry b_s a vůči těmto parametrům lze pak minimalizovat příslušný funkcionál.

Významnou aplikací je metoda *LCAO* pro výpočet elektronových stavů v molekulách. Molekulární vlnová funkce elektronu se konstruuje jako lineární kombinace vlnových funkcí elektronu jednotlivých atomů. Pro molekulu s M atomy hledáme tedy jednoelektronové vlnové funkce ve tvaru

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{M} \alpha_m \psi_{\{n_m\}} (\vec{r} - \vec{R}_m) \tag{6.51}$$

a těchto vlnových funkcí užijeme při vytváření mnohaelektronové vlnové funkce.

7. Bornova – Oppenhaimerova aproximace

7.1 Obecná teorie

Pro výpočet stacionárních stavů molekul je vhodná Bornova-Oppenhaimerova aproximace. Předpokládáme, že spinově nezávislý Hamiltonův operátor soustavy s N elektrony a M jádry je tvořen částí vyjadřující kinetickou energii jader, dále pak elektronovou částí obsahující kinetickou energii a vzájemnou interakci elektronů, a nakonec interakční částí, popisující interakci elektronů s jádry a vzájemnou interakci jader

$$\hat{H} = \hat{H}_J + \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{int}} \quad , \quad \hat{H}_J = -\hbar^2 \sum_{r=1}^{M} \frac{1}{2M_r} \Delta_r \quad ,$$

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \Delta_i + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i\neq k}}^{N} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_k\right|} \quad , \tag{7.1}$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{r,r=1 \\ r\neq s}}^{M} \frac{Z_r Z_s}{\left|\vec{R}_r - \vec{R}_s\right|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{r=1}^{M} \frac{Z_r}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_r\right|} \quad .$$

Vlnovou funkci hledáme ve tvaru

$$\psi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) = \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) \quad , \tag{7.2}$$

kde funkce $\chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right)$ je řešením rovnice

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \Delta_i + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i\neq k}}^{N} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_k\right|} + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{r,r=1 \\ r\neq s}}^{M} \frac{Z_r Z_s}{\left|\vec{R}_r - \vec{R}_s\right|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{r=1}^{M} \frac{Z_r}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_r\right|} \right] \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) = U\left(\{\vec{R}\}\right) \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \quad , \tag{7.3}$$

$$\int \chi^*\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \mathrm{d}\{\vec{r}\} = 1 \quad .$$

Variační úloha pro funkci $\mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right)$ má pak v tomto případě tvar

$$\delta J = 0 \quad ,$$

$$J = \int \mathrm{X}^*\left(\{\vec{R}\}\right) \left[-\hbar^2 \sum_{r=1}^{M} \frac{1}{2M_r} \Delta_r + U\left(\{\vec{R}\}\right) - E \right] \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) \mathrm{d}\{\vec{R}\} \quad . \tag{7.4}$$

Z uvedeného funkcionálu můžeme pak odvodit pro pohyb jader "Schrödingerovu rovnici"

$$\left[-\hbar^2 \sum_{r=1}^{M} \frac{1}{2M_r} \Delta_r + U\left(\{\vec{R}\}\right) - E \right] \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) = 0 \quad . \tag{7.5}$$

Pro dvouatomovou molekulu (předpokládáme, že těžiště je v klidu) označíme relativní souřadnici a redukovanou hmotnost jako

$$\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \quad , \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{7.6}$$

a rovnice (7.5) se zjednoduší na

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(R) - E \right] \mathrm{X}\left(\vec{R}\right) = 0 \quad . \tag{7.7}$$

Standardní substituce

$$\mathrm{X}\left(\vec{R}\right)=\frac{\Sigma_K\left(R\right)}{R}Y_{KM}\left(\Theta,\Phi\right) \tag{7.8}$$

vede k rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}R^2}+U_{eff}\left(R,K\right)-E\right]\Sigma_K\left(R\right)=0 \quad , \tag{7.9}$$

kde

$$U_{eff}\left(R,K\right)=U\left(R\right)+\frac{\hbar^2\,K\left(K+1\right)}{2\,\mu\,R^2} \quad . \tag{7.10}$$

Blízko rovnovážného stavu pak ponecháme jen nejnižší členy rozvoje efektivního potenciálu

$$U_{eff}\left(R,K\right)=U_{eff}\left(R_0,K\right)+\frac{\mu\Omega^2}{2}\left(R-R_0\right)^2 \quad , \quad \Omega^2=\frac{1}{\mu}\frac{\mathrm{d}^2U_{eff}\left(R_0,K\right)}{\mathrm{d}R^2} \quad . \tag{7.11}$$

Dosazením (7.11) do (7.9) dostáváme rovnici harmonického oscilátoru. Struktura energiových hladin dvouatomové molekuly je tak tvořena třemi členy – elektronovým, rotačním a vibračním

$$\begin{aligned} &E=E^{(el)}+E^{(r)}+E^{(v)} \quad , \\ &E^{(el)}=U\left(R_0\right) \quad , \quad E^{(r)}=B\,K\left(K+1\right) \quad , \quad E^{(v)}=\hbar\Omega\left(v+\frac{1}{2}\right) \quad . \end{aligned} \tag{7.12}$$

Ve vztahu (7.12) jsme zavedli konstantu $B=\hbar^2/\left(2\mu R_0^2\right)$, která určuje škálu rotačních hladin energie. Typické hodnoty pro základní molekuly jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1

molekula / eV	H_2	N_2	O_2
$-U(R_0)$	4,7	7,5	5,2
$\hbar\,\Omega$	0,54	0,29	0,20
$10^3\,B$	7,6	0,25	0,18

7.2 Molekula vodíku

7.2.1 Iont molekuly vodíku

Nejprve budeme studovat jednodušší případ, a to iont molekuly vodíku. V tomto případě má hamiltonián v Bornově–Oppenhaimerově aproximaci tvar

$$
\begin{aligned}
&\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \quad , \\
&\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{R}_1 \quad , \quad \vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}_2 \quad , \quad \vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \quad .
\end{aligned}
\tag{7.13}
$$

Při malé vzdálenosti protonů by se měla vlnová funkce chovat podobně jako vlnová funkce elektronů v heliovém atomu, při velké vzdálenosti protonů by měla vlnová funkce jen s malou pravděpodobností obsahovat stav, kdy oba elektrony jsou lokalizovány kolem jednoho protonu. Vlnové funkce budeme tedy hledat ve tvaru

$$
\begin{aligned}
&\psi(\vec{r}) = \alpha\,\psi_a(\vec{r}_1) + \beta\,\psi_b(\vec{r}_b) \quad , \quad \int \left|\psi_a(\vec{r}_1)\right|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = \int \left|\psi_b(\vec{r}_2)\right|^2 \mathrm{d}^3\vec{r} = 1 \quad , \\
&|\alpha|^2 + |\beta|^2 + \alpha\,\beta^*\,S(\vec{R}) + \alpha^*\,\beta\,S^*(\vec{R}) = 1 \quad , \\
&S(\vec{R}) = \int \psi_a\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right)\psi_b^*\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right)\mathrm{d}^3\vec{r} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.14}
$$

Hledáme teď parametry α a β, které splňují normovací podmínku a realizují minimum funkce

$$
\begin{aligned}
&J = |\alpha|^2 H_{aa} + |\beta|^2 H_{bb} + \alpha\,\beta^* H_{ba} + \alpha^*\beta\,H_{ab} \quad , \\
&H_{aa} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\,\hat{H}\,\psi_a(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3\vec{r} \quad , \quad H_{bb} = \int \psi_b^*(\vec{r}_2)\,\hat{H}\,\psi_b(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r} \quad , \\
&H_{ba} = \int \psi_b^*(\vec{r}_2)\,\hat{H}\,\psi_a(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3\vec{r} \quad , \quad H_{ab} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\,\hat{H}\,\psi_b(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.15}
$$

Situaci podstatně zjednodušíme, hledáme-li vlnovou funkci základního stavu. Za vlnové funkce vezmeme

$$
\begin{aligned}
&\psi_a(\vec{r}_1) = \phi(r_1) \quad , \quad \psi_b(\vec{r}_2) = \phi(r_2) \quad , \\
&\phi(r) = \left(\frac{\gamma^3}{\pi a_B^3}\right)^{1/2} \exp\left\{-\gamma\frac{r}{a_B}\right\} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.16}
$$

a vzhledem k symetrii budeme uvažovat jen symetrické a antisymetrické kombinace

$$
\psi_\pm(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2(1\pm S)}\right)^{1/2}\left[\phi(r_1) \pm \phi(r_2)\right] \quad , \quad S = \int \phi(r_1)\,\phi(r_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r} \quad .
\tag{7.17}
$$

Pro maticové elementy hamiltoniánu dostáváme

$$
\begin{aligned}
H_{aa} = H_{bb} &= \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \gamma(\gamma-1) + \frac{\gamma}{\rho} - \gamma C \right] \quad , \\
H_{ba} = H_{ab} &= \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 S + \gamma(\gamma-2) E + \frac{\gamma S}{\rho} \right] \quad .
\end{aligned}
\tag{7.18}
$$

Zde jsme označili $\rho = \gamma R/a_B$ a zavedli integrály překryvový $S(\rho)$, Coulombův $C(\rho)$ a výměnný $E(\rho)$

$$
\begin{aligned}
S(\rho) &= \int \phi(r_1)\phi(r_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r} = \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)\exp\{-\rho\} \quad , \\
C(\rho) &= \frac{a_B}{\gamma}\int \frac{\phi(r_1)\phi(r_1)}{r_2}\,\mathrm{d}^3\vec{r} = \frac{1}{\rho}\left(1 - (1+\rho)\exp\{-2\rho\}\right) \quad , \\
E(\rho) &= \frac{a_B}{\gamma}\int \frac{\phi(r_1)\phi(r_2)}{r_2}\,\mathrm{d}^3\vec{r} = (1+\rho)\exp\{-\rho\} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.19}
$$

Minimalizujeme tedy výrazy

$$
\begin{aligned}
J_+ &= \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \frac{\gamma}{\rho} + \frac{\gamma(\gamma-1) - \gamma C(\rho) + \gamma(\gamma-2)E(\rho)}{1 + S(\rho)} \right] \quad , \\
J_- &= \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \frac{\gamma}{\rho} + \frac{\gamma(\gamma-1) - \gamma C(\rho) - \gamma(\gamma-2)E(\rho)}{1 - S(\rho)} \right] \quad .
\end{aligned}
\tag{7.20}
$$

Pro J_- nenajdeme minimum, pro J_+ máme jedno minimum. V okolí významných bodů lze psát

$$
\begin{aligned}
\gamma &\approx \begin{cases} 2 & R \to 0 \\ 1.2380 - 0.2026(R - 2.0033) & R \to R_{\min} \\ 1 & R \to \infty \end{cases} \quad , \\
\frac{m a_B^2}{\hbar^2} J_+ &\approx \begin{cases} 1/R & R \to 0 \\ -0.5865 + 0.0468(R - 2.0033)^2 & R \to R_{\min} \\ -1/2 & R \to \infty \end{cases} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.21}
$$

7.2.2 Molekula vodíku

Opět v Bornově–Oppenheimerově aproximaci vezmeme za elektronový hamiltonián výraz

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_a\right|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_b\right|}$$
$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_a\right|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_b\right|} \tag{7.22}$$
$$+ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{R}_a - \vec{R}_b\right|} \quad .$$

a vlnovou funkci budeme hledat ve tvaru

$$\psi_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\left[2\left(1+S^2\right)\right]^{1/2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right] \quad ,$$
$$\psi_t(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\left[2\left(1-S^2\right)\right]^{1/2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right] \quad , \tag{7.23}$$
$$\psi_a(\vec{r}) = \phi\left(\left|\vec{r} - \vec{R}_a\right|\right) \quad , \quad \psi_b(\vec{r}) = \phi\left(\left|\vec{r} - \vec{R}_b\right|\right) \quad .$$

Připomeňme, že spinová část vlnové funkce má tvar

$$\chi_s(s_1,s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right] \quad ,$$
$$\chi_{t_1}(s_1,s_2) = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 \quad , \quad \chi_{t_3}(s_1,s_2) = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 \quad , \tag{7.24}$$
$$\chi_{t_2}(s_1,s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right] \quad .$$

Podobně jako u iontu, dostáváme pro energiový funkcionál molekuly vyjádření

$$J = \frac{\langle ab|\hat{H}|ab\rangle \pm \langle ba|\hat{H}|ab\rangle}{1 \pm S^2} \quad ,$$
$$\langle ab|\hat{H}|ab\rangle = \langle ba|\hat{H}|ba\rangle = \iint \psi_b^*(\vec{r}_2)\psi_a^*(\vec{r}_1)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 \quad , \tag{7.25}$$
$$\langle ba|\hat{H}|ab\rangle = \langle ab|\hat{H}|ba\rangle = \iint \psi_a^*(\vec{r}_2)\psi_b^*(\vec{r}_1)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 \quad .$$

Ke třem integrálům známým z řešení pro iont přibydou dva další (ϕ je reálná funkce!)

$$C_2(\rho) = \frac{a_B}{\gamma}\iint \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}\phi^2\left(\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_a\right|\right)\phi^2\left(\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_b\right|\right)\mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 \quad ,$$
$$E_2(\rho) = \frac{a_B}{\gamma}\iint \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}\phi\left(\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_a\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_1 - \vec{R}_b\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_b\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_2 - \vec{R}_a\right|\right)\mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 \quad . \tag{7.26}$$

Minimalizujeme pak výraz

$$
J_+ = \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\alpha(\rho)\gamma + \beta(\rho)\gamma^2\right] \quad ,
$$
$$
\alpha(\rho) = \frac{2\left[1+C(\rho)\right]+4S(\rho)E(\rho)-C_2(\rho)-E_2(\rho)}{1+S^2(\rho)} - \frac{1}{\rho} \quad , \tag{7.27}
$$
$$
\beta(\rho) = \frac{1-S^2(\rho)+2S(\rho)E(\rho)}{1+S^2(\rho)} \quad .
$$

8. Kvasiklasická aproximace

8.1 Základní vztahy

Řešení Schrödingerovy rovnice

$$
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\Psi \tag{8.1}
$$

hledáme ve tvaru

$$
\Psi(\vec r, t) = A(\vec r, t)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S(\vec r, t)\right\} \quad . \tag{8.2}
$$

Dosazením (8.2) do (8.1) dostáváme

$$
A\frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{2m}A\left(\vec\nabla S\right)^2 - \frac{i\hbar}{2m}A\Delta S - \frac{i\hbar}{m}\vec\nabla S\cdot\vec\nabla A + UA - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta A = 0 \quad . \tag{8.3}
$$

Oddělení členů u sudých a lichých mocnin $\hbar$ dává

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\left(\vec\nabla S\right)^2}{2m} + U - \frac{\hbar^2\,\Delta A}{2mA} = 0 \quad , \\
&\frac{\partial A}{\partial t} + A\frac{\Delta S}{2m} + \frac{1}{m}\vec\nabla S\cdot\vec\nabla A = 0 \quad .
\end{aligned} \tag{8.4}
$$

Zanedbáme-li člen s $\hbar^2$ („kvantový potenciál") a označíme $\rho = A^2$, můžeme rovnice přepsat na Hamiltonovu - Jacobiho rovnici a rovnici kontinuity

$$
-\frac{\partial S}{\partial t} = H\left(\vec\nabla S, \vec r\right) \quad , \quad -\frac{\partial\rho}{\partial t} = \vec\nabla\cdot\left(\rho\frac{\vec\nabla S}{m}\right) \quad . \tag{8.5}
$$

Ve stacionárním jednorozměrném případě je řešením

$$
\begin{aligned}
\psi(x) &= \frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,\mathrm{d}x\right\} + \frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,\mathrm{d}x\right\} \quad , \quad p=\sqrt{2m(E-U)} \quad , \\
\psi(x) &= \frac{D_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,\mathrm{d}x\right\} + \frac{D_2}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,\mathrm{d}x\right\} \quad , \quad |p|=\sqrt{2m(U-E)} \quad .
\end{aligned} \tag{8.6}
$$

Podmínka platnosti aproximace je, aby pŚíspĚvek Ăkvantového potenciáluñ byl malý, v tomto pŚípadĚji lze vyjádŚit jako

$$
\left|\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}x}\right| \ll 2\pi \quad , \quad \lambda(x)=\frac{2\pi\hbar}{p(x)} \quad . \tag{8.7}
$$

8.2 Okrajové podmínky

AŠ $x=a$ a $x=b$ jsou body obratu, tedy

$$
\begin{aligned}
U(x) &> E \qquad x<a \quad , \\
U(x) &< E \quad a<x<b \quad , \\
U(x) &> E \qquad x>b \quad .
\end{aligned} \tag{8.8}
$$

Kvasiklasická Śešení v jednotlivých oblastech jsou

$$
\begin{aligned}
&\psi(x)=\frac{A}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p|\,\mathrm{d}x\right\} \quad , \quad \psi(x)=\frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,\mathrm{d}x\right\}+\frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,\mathrm{d}x\right\} \\
&=\frac{D_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,\mathrm{d}x\right\}+\frac{D_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,\mathrm{d}x\right\} \quad , \quad \psi(x)=\frac{B}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,\mathrm{d}x\right\} \quad .
\end{aligned} \tag{8.9}
$$

V okolí bodŢ obratu je

$$
E-U(x)\approx\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}(x-a) \quad , \quad E-U(x)\approx-\frac{\hbar^2\beta^2}{2m}(x-b) \quad . \tag{8.10}
$$

V tomto okolí (ale stále dostateļnĚ daleko od bodŢ obratu) mŢģeme psát

$$
\begin{aligned}
&\psi(x)=\frac{A}{2\sqrt{\hbar\alpha}\,(a-x)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\alpha}{3}(a-x)^{3/2}\right\} \quad , \quad \psi(x)= \\
&\frac{C_1}{\sqrt{\hbar\alpha}\,(x-a)^{1/4}}\exp\left\{\frac{2\alpha}{3}i(x-a)^{3/2}\right\}+\frac{C_2}{\sqrt{\hbar\alpha}\,(x-a)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\alpha}{3}i(x-a)^{3/2}\right\}= \\
&\frac{D_1}{\sqrt{\hbar\beta}\,(b-x)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\beta}{3}i(b-x)^{3/2}\right\}+\frac{D_2}{\sqrt{\hbar\beta}\,(b-x)^{1/4}}\exp\left\{\frac{2\beta}{3}i(b-x)^{3/2}\right\} \quad , \\
&\psi(x)=\frac{B}{2\sqrt{\hbar\beta}\,(x-b)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\beta}{3}(x-b)^{3/2}\right\} \quad .
\end{aligned} \tag{8.11}
$$

PŚi analytickém prodlouģení odmocnin do komplexní roviny pouģijeme zápisu

$$
\begin{aligned}
&\varphi \in (0,\pi) \quad \Rightarrow \quad x-b=\rho \exp\{i\varphi\} \quad , \quad a-x=\rho\exp\{i(\varphi-\pi)\} \quad , \\
&\varphi \in (\pi,2\pi) \quad \Rightarrow \quad x-b=\rho \exp\{i(\varphi-2\pi)\} \quad , \quad a-x=\rho\exp\{i(\varphi-\pi)\} \quad .
\end{aligned} \tag{8.12}
$$

Obchodem bodů obratu v horní (spodní) polorovině dostáváme podmínky spojitosti

$$
\begin{aligned}
C_2 &= \frac{A}{2}\exp\left\{i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \quad D_2=\frac{B}{2}\exp\left\{-i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \\
C_1 &= \frac{A}{2}\exp\left\{-i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \quad D_1=\frac{B}{2}\exp\left\{i\frac{\pi}{4}\right\}
\end{aligned} \tag{8.13}
$$

a nakonec tedy

$$
\frac{1}{\hbar}\int_a^b p\,\mathrm{d}x-\frac{\pi}{2}=n\pi \quad , \quad B=(-1)^n A \quad . \tag{8.14}
$$

8.3 Bohrovo - Sommerfeldovo kvantování

Připomeňme, že v klasické mechanice máme pro periodu výraz

$$
\begin{aligned}
T &= \frac{2\pi}{\omega}=\oint \mathrm{d}t = 2\int_a^b \frac{\mathrm{d}x}{v(x)} = 2m\int_a^b \frac{\mathrm{d}x}{p(x)} \quad , \\
v &= \frac{\partial E}{\partial p} \quad , \quad T=\oint \frac{\partial p}{\partial E}\mathrm{d}x \quad .
\end{aligned} \tag{8.15}
$$

Kvasiklasická vlnová funkce normovaná na jedničku je z (8.6) a (8.13)

$$
\psi(x)=\sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,\mathrm{d}x-\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \tag{8.16}
$$

podmínku kvantování (8.14) napíšeme jako

$$
\frac{1}{2\pi\hbar}\oint p\,\mathrm{d}x = n+\frac{1}{2} \quad . \tag{8.17}
$$

Dále pak $S=\oint p\,\mathrm{d}x$ je plocha uvnitř uzavřené trajektorie ve fázovém prostoru. Podělíme-li tuto plochu výrazem $2\pi\hbar$, dostaneme počet kvantových stavů n s energiemi menšími, než je energie na uvažované trajektorii. Můžeme říci, že v kvasiklasické aproximaci odpovídá jednomu kvantovému stavu buňka fázového prostoru velikosti $2\pi\hbar$. Pro počet stavů v elementárním objemu fázového prostoru dostáváme

$$
\Delta N=\frac{\Delta q_1\ldots\Delta q_s\Delta p_1\ldots\Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s} \quad . \tag{8.18}
$$

Odečtením kvantových podmínek pro dvě sousední energiové hladiny dostáváme

$$\oint p(E+\Delta E)\,\mathrm{d}x - \oint p(E)\,\mathrm{d}x = \Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E}\mathrm{d}x \quad ,$$
$$\Delta E \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi\hbar \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \hbar\omega \quad . \tag{8.19}$$

9. Poruchy na čase závislé

9.1 Interakční reprezentace

Budeme počítat v interakční reprezentaci. Předpokládáme, že hamiltonián je složen ze dvou částí $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$: $\hat{H}_0$ je na čase nezávislá základní část (neporušený hamiltonián), $\hat{V}$ je interakční část, která může explicitně záviset na čase (porucha). Platí

$$\hat{H}_{\mathrm{int}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\hat{V}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right) \quad , \quad |\Psi_{\mathrm{int}}\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)|\Psi\rangle$$
$$\Rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle = \hat{H}_{\mathrm{int}}|\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle \quad . \tag{9.1}$$

Odtud dále

$$|\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle = \hat{S}(t,0)|\Psi_{\mathrm{int}}(0)\rangle \quad ,$$
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}(t,0) = \hat{H}_{\mathrm{int}}(t)\hat{S}(t,0) \quad , \quad \hat{S}(0,0) = \hat{1} \quad \Rightarrow \tag{9.2}$$
$$\hat{S}(t,0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\mathrm{int}}(t_1)\,\mathrm{d}t_1 - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \hat{H}_{\mathrm{int}}(t_1)\int_0^{t_1}\hat{H}_{\mathrm{int}}(t_2)\,\mathrm{d}t_2\,\mathrm{d}t_1 + \ldots\ldots$$

Jako bázi zvolíme vlastní vektory hamiltoniánu $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad , \quad |\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\Phi_n\rangle \quad . \tag{9.3}$$

Vlnovou funkci ve Schrödingerově representaci zapíšeme dvěma způsoby

$$|\Psi\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)|\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)|\Phi_n\rangle \quad ,$$
$$|\Psi\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\hat{S}(t,0)|\Psi_{\mathrm{int}}(0)\rangle = \tag{9.4}$$
$$\sum_n\sum_m c_m(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)|\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|\hat{S}(t,0)|\Phi_m\rangle$$

a promítnutím do $|\Phi_k\rangle$ dostáváme pro $c_k(t)$ (vektor $|\Psi_{\mathrm{int}}(t)\rangle$ není normován na jednotku!)

$$c_k(t) = \sum_n c_n(0) \langle \Phi_k | \hat{S}(t,0) | \Phi_n \rangle \quad . \tag{9.5}$$

S označením $V_{kn}(t) = \langle \Phi_k | \hat{V}(t) | \Phi_n \rangle$ máme pak

$$\begin{aligned} c_k(t) = \sum_n c_n(0) \Bigg\{ & \delta_{kn} - \frac{i}{h} \int_0^t V_{kn}(t_1) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(E_k - E_n) t_1 \right\} \mathrm{d}t_1 - \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \\ & \int_0^t V_{km}(t_1) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(E_k - E_m) t_1 \right\} \int_0^{t_1} V_{mn}(t_2) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(E_m - E_n) t_2 \right\} \mathrm{d}t_2 \; \mathrm{d}t_1 + \dots \Bigg\} \end{aligned} \tag{9.6}$$

Přímým dosazením za $|\Psi_{\text{int}}(t)\rangle$ z (9.3) do (9.1) a promítnutím do $|\Phi_n\rangle$ dostáváme

$$\begin{aligned} \sum_m i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} c_m(t) |\Phi_m\rangle &= \sum_m c_m(t) \hat{H}_{\text{int}}(t) |\Phi_m\rangle \quad , \\ i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} c_n(t) &= \sum_m V_{nm}(t) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) t \right\} c_m(t) \quad . \end{aligned} \tag{9.7}$$

9.2 Fermiho zlaté pravidlo

Předpokládejme, že v čase $t=0$ je soustava v určitém stavu (počátečním) $|\Phi_i\rangle$, takže pro koeficienty $c_{ik}(0) = \delta_{ik}$. Počítejme pravděpodobnost přechodu do (konečného) stavu $|\Phi_f\rangle$ různého od $|\Phi_i\rangle$, tedy koeficient $c_{f[i]}(t)$. Přidaný index i zvýrazňuje, že počítáme přechod z tohoto počátečního stavu. S označením $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$ pak máme v prvním přiblížení

$$c_{f[i]}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{fi}(t_1) \exp\{ i\omega_{fi} t_1 \} \mathrm{d}t_1 \quad . \tag{9.8}$$

9.2.1 Harmonický průběh časové závislosti poruchy.

Pro harmonickou poruchu

$$\hat{V}(t) = \hat{F} \exp\{-i\omega t\} + \hat{F}^{+} \exp\{i\omega t\}$$

dostáváme

$$\begin{aligned} c_{f[i]}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{fi}(t_1) \exp\{ i\omega_{fi} t_1 \} \mathrm{d}t_1 = \\ & -\frac{1}{\hbar} F_{fi} \frac{\exp\{ i(\omega_{fi} - \omega) t \} - 1}{\omega_{fi} - \omega} - \frac{1}{\hbar} F_{if}^{*} \frac{\exp\{ i(\omega - \omega_{if}) t \} - 1}{\omega - \omega_{if}} \quad . \end{aligned} \tag{9.9}$$

Zvláštní pozornost zasluhuje případ, kdy $\omega \approx \omega_{f\,i}$ nebo $\omega \approx \omega_{i\,f}$. Počítejme pravděpodobnost přechodu za jednotku času, definovanou vztahem

$$w_{f[i]} = \lim_{t\to\infty} \frac{\left|c_{f[i]}(t)\right|^2}{t} \quad . \tag{9.10}$$

Ze (9.9) dostáváme

$$\begin{aligned} \hbar^2 \left|c_{f[i]}(t)\right|^2 = \left|F_{f\,i}\right|^2 \frac{\sin^2\left(\omega_{f\,i}-\omega\right)t/2}{\left(\omega_{f\,i}-\omega/2\right)^2} + \left|F_{i\,f}\right|^2 \frac{\sin^2\left(\omega_{f\,i}+\omega\right)t/2}{\left(\left(\omega_{f\,i}+\omega\right)/2\right)^2} + \\ \left[F_{f\,i}\,F_{i\,f}\exp\{-i\,\omega t\} + F^*_{f\,i}\,F^*_{i\,f}\exp\{i\,\omega t\}\right] \frac{\sin^2\omega_{f\,i}\,t/2 - \sin^2\omega t/2}{\left(\omega_{f\,i}/2\right)^2 - \left(\omega/2\right)^2} \quad . \end{aligned} \tag{9.11}$$

S využitím vztahu

$$\delta(x) = \lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2(x\,t)}{\pi\,x^2\,t} \tag{9.12}$$

dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{\pi} w_{f[i]} = \left|F_{f\,i}\right|^2 \delta\left(\left(\omega_{f\,i}-\omega\right)/2\right) + \left|F_{i\,f}\right|^2 \delta\left(\left(\omega_{f\,i}+\omega\right)/2\right) + \\ \left[F_{f\,i}\,F_{i\,f} + F^*_{f\,i}\,F^*_{i\,f}\right]\delta\left(\omega_{f\,i}/2\right) \quad . \end{aligned} \tag{9.13}$$

To znamená

$$w_{f[i]} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{f\,i}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i + \hbar\,\omega\right) \quad , \quad w_{f[i]} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{i\,f}\right|^2 \delta\left(E_i - E_f + \hbar\,\omega\right) \tag{9.14}$$

pro absorpci ($E_f = E_i + \hbar\omega$ a $\exp\{-i\,\omega t\}$) nebo emisi ($E_f = E_i - \hbar\omega$ a $\exp\{i\,\omega t\}$) fotonu a

$$w_{f[i]} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{f\,i} + F^*_{i\,f}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i\right) \tag{9.15}$$

pro stacionární poruchu ($\omega = 0$). Při přechodech do finálního stavu, který leží ve spojitém spektru s hustotou stavů $d\nu_f$ nebo i pro diskrétní spektrum s velmi blízkými energiemi počítáme

$$w_{f[i]} = \sum_{\{n|E_n \approx E_f\}} w_{n[i]} = \int \mathrm{d}w_{f[i]} \quad , \tag{9.16}$$

kde hustota pravděpodobnosti přechodu za jednotku času je $\mathrm{d}w_{f\,i}$

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}w_{f\lfloor i\rfloor} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right)\mathrm{d}\nu_f = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right)\rho\left(E_f\right)\mathrm{d}E_f \ , \\
\mathrm{d}w_{f\lfloor i\rfloor} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{if}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i + \hbar\omega\right)\mathrm{d}\nu_f = \frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{if}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i + \hbar\omega\right)\rho\left(E_f\right)\mathrm{d}E_f \ .
\end{aligned}
\tag{9.17}
$$

Princip detailní rovnováhy Śíká, ģe vzhledem k

$$
\left|F_{fi}\right|^2 = F_{fi}\,F_{fi}^{*} = \left(F_{fi}^{*}\right)^{*} F_{fi}^{*} = \left(F_{if}^{+}\right)^{*} F_{if}^{+} = \left|F_{if}^{+}\right|^2 \quad , \tag{9.18}
$$

platí

$$
\frac{w_{f[i]}}{\rho\left(E_f\right)} = \frac{w_{i[f]}}{\rho\left(E_i\right)} \quad . \tag{9.19}
$$

10. Vlastní hodnoty a vlastní funkce operátoru momentu hybnosti

V pŚedchozích ļástech jsme se s operátorem momentu hybnosti letmo setkali a také jsme v nĿkterých pŚípadech brali v úvahu spin elektronŢ. TeŅ úvahy ponĿkud zpŚesníme. Jednotkový axiální tenzor ε_{ikl} nabývá hodnotu 1 pro indexy {*ikl*}, které vznikly sudým poļtem transpozicí z {*123*}, hodnotu -1 pro indexy {*ikl*}, které vznikly lichým poļtem transpozicí z {*123*} a hodnotu 0 v ostatních pŚípadech. Platí

$$
\begin{aligned}
&\varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rst} = \begin{vmatrix} \delta_{ir} & \delta_{is} & \delta_{it} \\ \delta_{kr} & \delta_{ks} & \delta_{kt} \\ \delta_{lr} & \delta_{ls} & \delta_{lt} \end{vmatrix} \quad , \quad \varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rsl} = \begin{vmatrix} \delta_{ir} & \delta_{is} \\ \delta_{kr} & \delta_{ks} \end{vmatrix} \quad , \\
&\varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rkl} = 2\delta_{ir} \quad , \quad \varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{ikl} = 6 \quad .
\end{aligned}
\tag{10.1}
$$

Poznámka: pouģíváme zde Einsteinovu sumaļní symboliku, tj. seļítáme pŚes indexy, které se v daném ļlenu vyskytují opakovanĿ. Pomocí tenzoru ε_{ikl} zapíģeme operátor momentu hybnosti a jeho komutaļní relace jako

$$
\hbar\,\hat{l}_i = \varepsilon_{ikl}\,\hat{x}_k\,\hat{p}_l \quad , \quad \left[\hat{l}_i,\hat{x}_k\right] = i\varepsilon_{ikl}\,\hat{x}_l \quad , \quad \left[\hat{l}_i,\hat{p}_k\right] = i\,\varepsilon_{ikl}\,\hat{p}_l \quad . \tag{10.2}
$$

Snadno také ukáģeme, ģe

$$
\begin{aligned}
\hbar\left[\hat{l}_i,\hat{l}_j\right] &= \varepsilon_{jkl}\,\hat{l}_i\,\hat{x}_k\,\hat{p}_l - \varepsilon_{jkl}\,\hat{x}_k\,\hat{p}_l\,\hat{l}_i = \varepsilon_{jkl}\,\hat{x}_k\,\hat{l}_i\,\hat{p}_l + i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ikm}\,\hat{x}_m\,\hat{p}_l - \\
\varepsilon_{jkl}\,\hat{x}_k\,\hat{p}_l\,\hat{l}_i &= i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ilm}\,\hat{x}_k\,\hat{p}_m + i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ikm}\,\hat{x}_m\,\hat{p}_l = i\left(\hat{x}_j\,\hat{p}_i - \hat{x}_i\,\hat{p}_j\right) = i\,\hbar\,\varepsilon_{ijk}\,\hat{l}_k \quad .
\end{aligned}
\tag{10.3}
$$

Definujeme

$$
\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad , \quad \hat{l}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{l}_x + i\,\hat{l}_y\right) \quad , \quad \hat{l}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{l}_x - i\,\hat{l}_y\right) \quad . \tag{10.4}
$$

Pro tyto operátory platí komutační relace

$$\left[\hat{l}^2,\hat{l}_i\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{l}_+,\hat{l}_-\right]=\hat{l}_z \quad , \quad \left[\hat{l}_z,\hat{l}_+\right]=\hat{l}_+ \quad , \quad , \quad \left[\hat{l}_z,\hat{l}_-\right]=-\hat{l}_- \quad . \tag{10.5}$$

Operátor čtverce momentu hybnosti můžeme psát jako

$$\hat{l}^2=2\hat{l}_+\hat{l}_-+\hat{l}_z^2-\hat{l}_z=2\hat{l}_-\hat{l}_++\hat{l}_z^2+\hat{l}_z \quad . \tag{10.6}$$

V souřadnicové reprezentaci (ve sférických souřadnicích) je

$$\begin{gathered}\hat{l}_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\{i\varphi\}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \quad , \\ \hat{l}_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\{-i\varphi\}\left(-\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \quad , \\ \hat{l}_z=-i\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad , \quad \hat{l}^2=-\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \quad .\end{gathered} \tag{10.7}$$

Vlastní hodnoty a vlastní funkce operátoru *z*-ové složky momentu hybnosti $\hat{l}_z$ najdeme snadno využitím metody separace proměnných

$$\begin{gathered}-i\frac{\partial\psi(r,\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi}=l_z\,\psi(r,\vartheta,\varphi) \quad , \quad \psi(r,\vartheta,\varphi)=f(r,\vartheta)\,\Phi_{l_z}(\varphi) \quad , \\ l_z=m=0\,,\pm1\,,\pm2\,,\dots \quad , \quad \Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\{i\,m\varphi\} \quad .\end{gathered} \tag{10.8}$$

Osa *z* není nijak preferována, takže průmět momentu hybnosti do libovolného směru může nabývat pouze celočíselných hodnot. Tento výsledek není rozporný, neboť vlastní funkce jsou pro různé směry různé.

Označme též jako *l* nejvyšší možnou hodnotu *m* pro danou vlastní hodnotu λ operátoru $\hat{l}^2$. Buď $|\lambda\,m\rangle$ vlastní vektor operátoru $\hat{l}_z$ s vlastní hodnotou *m* a současně vlastní vektor $\hat{l}^2$ s vlastní hodnotou λ. Potom

$$\begin{gathered}\hat{l}_z\hat{l}_+|\lambda\,m\rangle=\hat{l}_+\left(\hat{l}_z+1\right)|\lambda\,m\rangle=(m+1)\hat{l}_+|\lambda\,m\rangle \quad , \\ \hat{l}_z\hat{l}_-|\lambda\,m\rangle=\hat{l}_+\left(\hat{l}_z-1\right)|\lambda\,m\rangle=(m-1)\hat{l}_+|\lambda\,m\rangle \quad , \\ |\lambda\,m+1\rangle=C_+\hat{l}_+|\lambda\,m\rangle \quad , \quad |\lambda\,m-1\rangle=C_-\hat{l}_-|\lambda\,m\rangle \quad .\end{gathered} \tag{10.9}$$

Pro *m* = *l* musí tedy vzhledem k tomu, že *l* je nejvyšší možná hodnota *m* být

$$
\begin{aligned}
&\hat{l}_+|\lambda\, l\rangle = 0 \quad , \quad 2\hat{l}_-\hat{l}_+|\lambda\, l\rangle = \left(\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - l_z\right)|\lambda\, l\rangle = 0 \quad , \\
&\hat{l}^2|\lambda\, l\rangle = \lambda|\lambda\, l\rangle \quad , \quad \hat{l}_z^2|\lambda\, l\rangle = l^2|\lambda\, l\rangle \quad , \quad \hat{l}_z|\lambda\, l\rangle = l|\lambda\, l\rangle \quad .
\end{aligned}
\tag{10.10}
$$

Dostáváme tedy pro vlastní hodnoty operátoru $\hat{l}^2$ hodnoty λ = *l(l+1)*, vlastní hodnoty $\hat{l}^2$ nezávisí na *m*.

Vlastní vektory operátoru $\hat{l}^2$ v souřadnicové reprezentaci dostaneme nejsnadněji přímým řešením rovnice

$$
\begin{aligned}
&Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\vartheta) \quad , \quad \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right|^2 \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta \quad , \\
&\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta_{lm}(\vartheta)}{d\vartheta}\right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta_{lm}(\vartheta) = 0 \quad .
\end{aligned}
\tag{10.11}
$$

Řešením jsou přidružené Legendreovy polynomy $P_l^m(\cos\vartheta)$. S uvážením normovací podmínky

$$
Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = (-1)^{m+|m|}\, i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^m(\cos\vartheta)\exp\{i\, m\varphi\} \quad . \tag{10.12}
$$

Jiný způsob dává maticová formulace. Souřadnicová reprezentace vznikla projekcí $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \langle\vartheta\varphi|l\, m\rangle$. Počítejme maticový element $\hat{l}^2$ podle (10.6). Máme

$$
\begin{aligned}
&l(l+1) = 2\langle l\, m|\hat{l}_+\left(\sum_{\mu=-l}^{\mu=l}|l\,\mu\rangle\langle l\,\mu|\right)\hat{l}_-|l\, m\rangle + m^2 - m = \\
&2\langle l\, m|\hat{l}_+|l\, m-1\rangle\langle l\, m-1|\hat{l}_-|l\, m\rangle + m^2 - m \quad , \quad \langle l\, m-1|\hat{l}_-|l\, m\rangle = \langle l\, m|\hat{l}_+|l\, m-1\rangle^* \quad , \\
&\langle l\, m|\hat{l}_+|l\, m-1\rangle = \langle l\, m-1|\hat{l}_-|l\, m\rangle = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m+1)}{2}} \quad .
\end{aligned}
\tag{10.13}
$$

Dále pak

$$
\begin{aligned}
&\hat{l}_+|l\, l\rangle = 0 \quad , \quad \frac{d\Theta_{ll}(\vartheta)}{d\vartheta} - l\cot\vartheta\,\Theta_{ll}(\vartheta) = 0 \quad , \\
&\Theta_{ll}(\vartheta) = (-i)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}\,\frac{\sin^l\vartheta}{2^l\, l!} \quad , \\
&\hat{l}_-|l\, m+1\rangle = \langle l\, m|\hat{l}_-|l\, m+1\rangle|l\, m\rangle \quad , \quad \hat{l}_-^{\,l-m}|l\, l\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!}{2^{l-m}}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}|l\, m\rangle \quad .
\end{aligned}
\tag{10.14}
$$

Všechny úvahy prováděné pro moment hybnosti jedné částice $\vec{l}$ platí samozřejmě i pro celkový moment soustavy $\vec{L}$

$$\hat{\vec{L}} = \sum_a \hat{\vec{l}}_a \quad . \tag{10.15}$$

11. Maticové elementy skaláru a vektoru, parita stavu

Uvažujme opět uzavřenou soustavu částic bez vnějšího pole nebo částici ve vnějším centrálním poli. Hamiltonián takové úlohy se nezmění při otočení souřadnicové soustavy o libovolný úhel kolem libovolné osy (procházející středem), a v důsledku této izotropie prostoru komutuje s hamiltoniánem $\hat{H}$ operátor momentu hybnosti $\hat{\vec{L}}$. Při otočení se však obecně nezmění skalární veličina *f*, a také její operátor $\hat{f}$ bude tedy komutovat s operátorem momentu hybnosti

$$\left[\hat{f}, \hat{\vec{L}}\right] = 0 \quad . \tag{11.1}$$

Matice operátoru $\hat{f}$ je vzhledem k *L* a *M* diagonální a na *M* nezávislá. Diagonalita plyne z komutativnosti $\hat{f}$ a $\hat{\vec{L}}$. Nezávislost na *M* snadno ukážeme: označme *N* soubor zbývajících maticových indexů (kvantových čísel), charakterizujících stav soustavy. Z komutativnosti $\hat{f}$ a $\hat{L}_+$ a nezávislosti maticových elementů $\hat{L}_+$ na *N* dostáváme

$$\begin{aligned} &\langle N' L\, M+1 |\, \hat{f} \,| N\, L\, M+1 \rangle \langle N\, L\, M+1 |\, \hat{L}_+ \,| N\, L\, M \rangle = \\ &\langle N' L\, M+1 |\, \hat{L}_+ \,| N' L\, M \rangle \langle N' L\, M \,|\, \hat{f} \,| N\, L\, M \rangle \quad , \end{aligned} \tag{11.2}$$

tedy maticové elementy operátoru $\hat{f}$ nezávisí na *M*. Pro hamiltonián to znamená $2L+1$ násobnou degeneraci energiových hladin.

Uvažujme teď o vektorové fyzikální veličině, které přísluší operátor $\hat{\vec{V}}$. Komutační relace s operátorem momentu hybnosti $\hat{\vec{L}}$ budou stejné, jako komutační relace operátoru vektoru souřadnic, tedy

$$\left[\hat{L}_i, \hat{V}_k\right] = i\, \varepsilon_{ikl} \hat{V}_l \quad . \tag{11.3}$$

Maticové elementy vektoru mohou být odlišné od nuly jen pro hodnoty *L* a *M* lišící se nejvýše o jednotku (výběrová pravidla). Máme například

$$
\begin{gathered}
\left[\hat L_z,\hat V_z\right]=0 \quad , \quad \left[\hat L_z,\hat V_+\right]=\hat V_+ \quad , \quad \left[\hat L_z,\hat V_-\right]=-\hat V_- \quad , \\
\langle M_2|\hat L_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat V_z|M_1\rangle = \langle M_2|\hat V_z \hat L_z|M_1\rangle \\
\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat V_z|M_1\rangle = M_1\langle M_2|\hat V_z|M_1\rangle \quad , \\
\langle M_2|\hat L_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat V_+|M_1\rangle = \langle M_2|\hat V_+ \hat L_z|M_1\rangle + \langle M_2|\hat V_+|M_1\rangle \\
\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat V_+|M_1\rangle = (M_1+1)\langle M_2|\hat V_+|M_1\rangle \quad , \\
\langle M_2|\hat L_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat V_-|M_1\rangle = \langle M_2|\hat V_- \hat L_z|M_1\rangle - \langle M_2|\hat V_-|M_1\rangle \\
\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat V_-|M_1\rangle = (M_1-1)\langle M_2|\hat V_-|M_1\rangle \quad .
\end{gathered}
\tag{11.4}
$$

Operátor parity definujeme jako

$$\langle \vec r|\left(\hat P|\psi\rangle\right) = \langle -\vec r|\psi\rangle \quad . \tag{11.5}$$

Jeho vlastní hodnoty jsou $P=1$ a $P=-1$, jak snadno vidíme z $\hat P^2|\psi\rangle=|\psi\rangle$. Parita stavů částice charakterizovaných l a m je (-1)^l, protože při prostorové inverzi se sférické souřadnice a vlastní funkce $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=\langle\vartheta\varphi|l\,m\rangle$ transformují takto:

$$
\begin{gathered}
\vec r\to-\vec r \quad , \quad r\to r \quad , \quad \vartheta\to\pi-\vartheta \quad , \quad \varphi\to\varphi+\pi \quad , \quad P_l^m(\cos\vartheta)\exp\{i\,m\,\varphi\} \\
\to \quad P_l^m(\cos(\pi-\vartheta))\exp\{i\,m\,(\varphi+\pi)\} = (-1)^l P_l^m(\cos\vartheta)\exp\{i\,m\,\varphi\} \quad .
\end{gathered}
\tag{11.6}
$$

Z hlediska parity rozlišujeme skalární veličiny na pravé skaláry a pseudoskaláry a vektorové veličiny na polární vektory a axiální vektory podle toho, jestli s operátorem parity komutují nebo antikomutují. Stavy se sudou paritou označme $|g\rangle$, stavy s lichou paritou $|u\rangle$. Výběrová pravidla pro libovolný operátor $\hat O$ dostaneme ze vztahů

$$
\begin{gathered}
\langle p_2|\hat P\{|g\rangle\langle g|+|u\rangle\langle u|\}\hat O|p_1\rangle = \langle p_2|g\rangle\langle g|\hat O|p_1\rangle - \langle p_2|u\rangle\langle u|\hat O|p_1\rangle \quad , \\
\langle p_2|\hat O\hat P\{|g\rangle\langle g|+|u\rangle\langle u|\}|p_1\rangle = \langle p_2|\hat O|g\rangle\langle g|p_1\rangle - \langle p_2|\hat O|u\rangle\langle u|p_1\rangle
\end{gathered}
\tag{11.7}
$$

a relací

$$\hat P\hat O_g - \hat O_g\hat P = 0 \quad , \quad \hat P\hat O_u + \hat O_u\hat P = 0 \quad . \tag{11.8}$$

12. Spin

12.1 Rotace a komutační relace pro operátor momentu hybnosti

Budeme si všímat pouze infinitezimálních rotací o úhel $\Delta\phi$. Pro rotace kolem os kartézské soustavy souřadnic v trojrozměrném eukleidovském prostoru máme

$$R_x(\Delta\phi)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & -\Delta\phi \\ 0 & \Delta\phi & 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} \end{pmatrix} \quad , \quad R_y(\Delta\phi)=\begin{pmatrix} 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & 0 & \Delta\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\Delta\phi & \Delta\phi & 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} \end{pmatrix} \tag{12.1}$$

a

$$R_z(\Delta\phi)=\begin{pmatrix} 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & -\Delta\phi & 0 \\ \Delta\phi & 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.2}$$

Tyto rotace můžeme zapsat pomocí operátoru momentu hybnosti jako

$$R_i(\Delta\phi)=\hat{1}-i\,\hat{J}_i\,\Delta\phi-\frac{1}{2}\hat{J}_i^2(\Delta\phi)^2 \quad , \tag{12.3}$$

kde

$$\hat{1}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \, , \; \hat{J}_x=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \, , \; \hat{J}_y=\begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \, , \; \hat{J}_z=\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \, . \tag{12.4}$$

Konečné rotace pak napíšeme jako

$$\hat{R}_i(\phi)=\lim_{N\to\infty}\left[\hat{1}-i\,\hat{J}_i\frac{\phi}{N}\right]^N=\exp\left\{-i\,\hat{J}_i\,\phi\right\} \quad . \tag{12.5}$$

12.2 Spin

Komutační relace pro složky momentu hybnosti můžeme psát ve vektorové formě

$$\hat{l}\times\hat{l}=i\,\hat{l} \quad . \tag{12.6}$$

Částice může mít kromě tohoto orbitálního momentu ještě vnitřní moment hybnosti. Pro jeho operátor platí

$$\hat{s}\times\hat{s}=i\,\hat{s} \quad , \quad \left[\hat{s},\hat{r}\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{s},\hat{p}\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{s},\hat{l}\right]=0 \quad . \tag{12.7}$$

První vztah říká, že spin má charakter momentu impulsu, další vztahy vyjadřují to, že jde o vnitřní moment impulzu, který nijak nesouvisí se souřadnicí a impulzem částice. Definujeme dále operátor celkového momentu hybnosti

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad , \quad \vec{J} \times \vec{J} = i\,\vec{J} \quad . \tag{12.8}$$

Obdobně jako pro orbitální moment dostaneme pro spin

$$\begin{gathered} \hat{S}_z \left| s\, s_z \right\rangle = s_z \left| s\, s_z \right\rangle \quad , \quad \hat{\vec{S}}^2 \left| s\, s_z \right\rangle = s\left(s+1\right) \left| s\, s_z \right\rangle \quad , \\ s_z = -s, -s+1, \ldots, s-1, s \quad . \end{gathered} \tag{12.9}$$

Rozdíl je ovšem v tom, že projekce orbitálního momentu m musela nabývat celočíselných hodnot. U spinu toto neplatí. Protože však projekce spinu tvoří posloupnost čísel lišících se o jedničku, musí být rozdíl $2s$ mezi maximální a minimální hodnotou roven nule nebo celému kladnému číslu. Jsou tedy možné hodnoty spinu částic $s = 0, 1/2, 1, \ldots$ Například spin $1/2$ mají leptony (elektron a positron, μ a τ leptony a neutrina) a kvarky, spin 1 fotony, W a Z bosony a gluony.

Operátor spinu může být reprezentován maticemi. Pro $s = 0$ je možný pouze jediný spinový stav $s_z = 0$, reprezentace je triviální, tvoří ji nulový vektor

$$\hat{\vec{S}} = \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = \left[0, 0, 0\right] \quad . \tag{12.10}$$

Pro $s = 1/2$ jsou možné pouze dva spinové stavy, $s_z = \pm 1/2$, a reprezentace je realizována Pauliho maticemi

$$\begin{gathered} \hat{\vec{S}} = \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\right] \quad , \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2}\sigma_x \quad , \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\sigma_y \quad , \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\sigma_z \quad , \\ \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \end{gathered} \tag{12.11}$$

Platí

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.12}$$

Také pro $s = 1$, kdy jsou možné tři spinové stavy $s_z = 0, \pm 1$, máme jednoduchou maticovou reprezentaci

$$\begin{gathered} \hat{\vec{S}} = \left[\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\right] \quad , \quad \hat{S}_x = \beta_x \quad , \quad \hat{S}_y = \beta_y \quad , \quad \hat{S}_z = \beta_z \quad , \\ \beta_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \end{gathered} \tag{12.13}$$

Pro β matice platí

$$\beta_x^2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_y^2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad ,$$

$$\breve{S}_x^2 + \breve{S}_y^2 + \breve{S}_z^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.14}$$

Částice se spinem, tj. částice s vnitřním momentem hybnosti, má také vnitřní magnetický moment $\vec{\mu}$. Jeho operátor $\hat{\vec{\mu}}$ je úměrný operátoru spinu $\hat{\vec{s}}$

$$\hat{\vec{\mu}} = \frac{\mu}{s}\hat{\vec{s}} \quad , \tag{12.15}$$

kde μ je pro částici charakteristická konstanta. Pro elektron je $\mu = \mu_B = e\hbar/(2m)$. Hamiltonián elektronu v elektromagnetickém poli (v souřadnicové representaci) tedy bude

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}} - e\vec{A}(\vec{r})\right)^2 - \frac{\mu_B}{s}\hat{\vec{s}}\cdot\vec{B}(\vec{r}) + e\phi(\vec{r}) \quad . \tag{12.16}$$

12.3 Spin a rotace

Pro Pauliho matice platí

$$\left[\sigma_i, \sigma_j\right] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad , \quad \left\{\sigma_i, \sigma_j\right\} = 2\delta_{ij} \quad . \tag{12.17}$$

Dále pro matici

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{a} = \sigma_i a_i = \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - i a_2 \\ a_1 + i a_2 & -a_3 \end{pmatrix} \tag{12.18}$$

platí

$$\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{a}\right)\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{b}\right) = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\,\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{a}\times\vec{b}\right) \quad , \tag{12.19}$$

protože

$$\sigma_j a_j \sigma_k b_k = \frac{1}{2}\left(\left\{\sigma_j, \sigma_k\right\} + \left[\sigma_j, \sigma_k\right]\right) = \left(\delta_{jk} + i\varepsilon_{jkl}\sigma_l\right) a_j b_k \quad . \tag{12.20}$$

Speciálně pro jednotkový vektor platí

$$\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\right)^{2k} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \left(\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\right)^{2k+1} = \begin{pmatrix} n_3 & n_1 - i n_2 \\ n_1 + i n_2 & -n_3 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.21}$$

Máme pak

$$\exp\left\{i\phi\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{n}\right\} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\cos\frac{\phi}{2} + i\begin{pmatrix} n_3 & n_1 - i n_2 \\ n_1 + i n_2 & -n_3 \end{pmatrix}\sin\frac{\phi}{2} \quad . \tag{12.22}$$

Tento výraz umožňuje vyjádřit transformaci spinoru při rotaci souřadné soustavy. Jak bylo ukázáno, Pauliho matice dělené dvěma splňují komutační relace stejné jako operátor momentu impulsu, který je generátorem infinitezimálních rotací. Označíme-li ϕ a θ polární a azimutální úhly charakterizující jednotkový vektor, máme pro spinor s průmětem $1/2$ do jednotkového vektoru

$$\left(\cos\frac{\phi}{2}+i\,\sigma_3\sin\frac{\phi}{2}\right)\left(\cos\frac{\theta}{2}+i\,\sigma_2\sin\frac{\theta}{2}\right)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}\\-\sin\frac{\theta}{2}\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}\end{pmatrix}\quad . \tag{12.23}$$

Vzhledem k „neobvyklému" výskytu polovičních úhlů ukážeme působení rotací na spinory ještě jiným způsobem. Operátory spinu zapíšeme nyní jako

$$\hat{S}_x=\frac{1}{2}\big[|+\rangle\langle-|+|-\rangle\langle+|\big]\quad,\quad \hat{S}_y=\frac{i}{2}\big[|-\rangle\langle+|-|+\rangle\langle-|\big]\quad,$$
$$\hat{S}_z=\frac{1}{2}\big[|+\rangle\langle+|-|-\rangle\langle-|\big]\quad . \tag{12.24}$$

Transformace spinoru při rotaci kolem osy z o úhel ϕ

$$\hat{R}_z(\phi)=\exp\{i\,\hat{S}_z\,\phi\}\quad,\quad |\sigma\rangle_R=\hat{R}_z(\phi)|\sigma\rangle=\exp\{i\,\hat{S}_z\,\phi\}|\sigma\rangle\quad,$$
$$|+\rangle_R=\exp\{i\,\hat{S}_z\,\phi\}|+\rangle=\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\quad,\quad |-\rangle_R=\exp\{i\,\hat{S}_z\,\phi\}|-\rangle=\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle. \tag{12.25}$$

Pro operátory spinu tak dostáváme

$$\begin{aligned}\hat{S}_{xR}&=\frac{1}{2}\left[\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}+\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}\right]\\&=\cos\phi\,\hat{S}_x-\sin\phi\,\hat{S}_y\quad,\\\hat{S}_{yR}&=\frac{i}{2}\left[\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}-\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}\right]\\&=\sin\phi\,\hat{S}_x+\cos\phi\,\hat{S}_y\quad,\\\hat{S}_{zR}&=\frac{1}{2}\left[\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}-\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}\right]=\hat{S}_z\quad .\end{aligned} \tag{12.26}$$

13. Princip nerozlišitelnosti částic

Pro kvantovou teorii soustav tvořených více stejnými částicemi je základním tvrzením princip nerozlišitelnosti. Uvažujme soustavu tvořenou dvěma částicemi. Podle principu nerozlišitelnosti musí být stavy, které se liší pouze pořadím částic, identické. Jejich stavové vektory se tedy mohou lišit pouze fází $\exp\{i\,\alpha\}$. Pro vlnovou funkci dvoučásticové soustavy musí tedy platit

$$|\xi_1,\xi_2\rangle=\exp\{i\,\alpha\}|\xi_2,\xi_1\rangle=\exp\{2\,i\,\alpha\}|\xi_1,\xi_2\rangle\quad\Rightarrow$$
$$|\xi_1,\xi_2\rangle=\pm|\xi_2,\xi_1\rangle\quad . \tag{13.1}$$

Ļástice s $\exp\{i\alpha\}=1$, popisované symetrickými vlnovými funkcemi nazýváme bosony, ļástice s $\exp\{i\alpha\}=-1$, popisované antisymetrickými vlnovými funkcemi nazýváme fermiony. V relativistické kvantové teorii lze ukázat, ģe ļástice s poloļíselným spinem jsou fermiony, ļástice s celoļíselným spinem bosony. Pro soustavu *N* bosonŢ máme

$$\begin{gathered}\langle \xi_1,\xi_2,\ldots,\xi_N \,|\, p_1,p_2,\ldots,p_N\rangle = \\ \sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots N_N!}{N!}}\sum \langle \xi_{i_1}|p_1\rangle\langle \xi_{i_2}|p_2\rangle\ldots\langle \xi_{i_N}|p_N\rangle \quad .\end{gathered} \tag{13.2}$$

Sumace se provádí pŚes permutace $\{i_1,i_2,\ldots,i_N\}$ mnoģiny $\{1,2,\ldots N\}$, N_k je poļet stejných stavŢ p_k. Pro dvŊ ļástice máme

$$\begin{gathered}\langle \xi_1,\xi_2|p_1,p_2\rangle = \langle \xi_1|p_1\rangle\langle \xi_2|p_2\rangle\delta_{p_1p_2} + \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle \xi_1|p_1\rangle\langle \xi_2|p_2\rangle + \langle \xi_1|p_2\rangle\langle \xi_2|p_1\rangle\right)\left(1-\delta_{p_1p_2}\right) \quad .\end{gathered} \tag{13.3}$$

Pro soustavu *N* fermionŢ pak

$$\begin{gathered}\langle \xi_1,\xi_2,\ldots,\xi_N \,|\, p_1,p_2,\ldots,p_N\rangle = \\ \sqrt{\frac{1}{N!}}\begin{vmatrix} \langle \xi_1|p_1\rangle & \langle \xi_1|p_1\rangle & \cdots & \langle \xi_1|p_1\rangle \\ \langle \xi_1|p_2\rangle & \langle \xi_2|p_2\rangle & \cdots & \langle \xi_N|p_2\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \xi_1|p_N\rangle & \langle \xi_2|p_N\rangle & \cdots & \langle \xi_N|p_N\rangle \end{vmatrix} \quad .\end{gathered} \tag{13.4}$$

tj. SlaterŢv determinant. Pro dvŊ ļástice

$$\begin{gathered}\langle \xi_1,\xi_2|p_1,p_2\rangle = \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle \xi_1|p_1\rangle\langle \xi_2|p_2\rangle - \langle \xi_1|p_2\rangle\langle \xi_2|p_1\rangle\right) \quad .\end{gathered} \tag{13.5}$$

PromŊnné ξ zahrnují jak souŚadnice ļástice, tak její spinový stav. Ļasto poļítáme s vlnovou funkcí, která je souļinem souŚadnicové a spinové funkce a je symetrická pŚi zámŊnŊ souŚadnic a antisymetrická pŚi zámŊnŊ spinových promŊnných nebo naopak. Pro dva elektrony napŚíklad symetrickou souŚadnicovou funkci

$$\Psi^{(s)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right]$$

násobíme antisymetrickou spinovou funkcí

$$\Sigma^{(a)}(s_{z1},s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]$$

nebo antisymetrickou souŚadnicovou funkci

$$\Psi^{(a)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)-\psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right]$$

násobíme některou ze tří možných symetrických spinových funkcí

$$\Sigma^{(s)}(s_{z1},s_{z2})=\begin{cases}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right]\\ \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2\end{cases}.$$

Funkce vzniklé násobením souřadnicové a spinové části jsou lineárními kombinacemi Slaterových determinantů. Tak například

$$\Psi^{(a)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Sigma^{(s)}(s_{z1},s_{z2})=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_a(\vec{r}_1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1 & \psi_b(\vec{r}_1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\\ \psi_a(\vec{r}_2)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 & \psi_b(\vec{r}_2)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2\end{vmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_b(\vec{r}_1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1 & \psi_a(\vec{r}_1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\\ \psi_b(\vec{r}_2)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 & \psi_a(\vec{r}_2)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2\end{vmatrix}.$$

Připomeneme si také, že operátor složky z spinu je

$$\hat{S}_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_2+\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_2 . \qquad (13.6)$$

Působením na jednotlivé spinové funkce zjišťujeme, že jsou to vlastní funkce tohoto operátoru a vlastními hodnotami 0 (pro $\Sigma^{(a)}$) a 1, 0 a –1(pro tři různé $\Sigma^{(s)}$).

14. Cesta k Bellovým nerovnostem

14.1 EPR paradox

V roce 1935 uveřejnili Einstein, Podolsky a Rosen – odtud zkratka EPR – článek[10], který (spolu s následující Bohrovou odpovědí[11]) ovlivnil na více jak půl století úvahy o tom, jak úplný je kvantově mechanický popis fyzikální reality (tj. vývoje zkoumané soustavy). EPR navrhli myšlený experiment (skutečný experiment dovolil pokrok v experimentálních možnostech až v roce 1982), který se týkal měření na dvou identických volných částicích ve stavu, popsaném vlnovou funkcí

[10] A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen: Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?, Physical Review **47** (1935), 777-780.

[11] N. Bohr: Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?, Physical Review **48** (1935), 696-702.

$$\Psi\left(x_1,x_2\,|\,t\right)=\left[\frac{m}{4\pi\hbar t}\right]^{1/2}\exp\left\{i\left[\frac{m}{4\hbar t}\left(x_1-x_2+x_0\right)^2-\frac{\pi}{4}\right]\right\}\quad . \tag{14.1}$$

Lepší představu dává rozklad této funkce do rovinných vln

$$\Psi\left(x_1,x_2\,|\,t\right)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[p\left(x_1-x_2+x_0\right)-\frac{p^2}{m}t\right]\right\}\mathrm{d}p\quad . \tag{14.2}$$

Einstein, Podolsky a Rosen uvažují v článku o stavu v $t=0$, kdy

$$\Psi\left(x_1,x_2\right)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p\left(x_1-x_2+x_0\right)\right\}\mathrm{d}p=\delta\left(x_1-x_2+x_0\right)\quad . \tag{14.3}$$

Budeme měřit hybnost první částice. Měření samozřejmě povede ke změně vlnové funkce[12]. Všimněme si, že vlnovou funkci (14.3) můžeme chápat jako

$$\delta\left(x_1-x_2+x_0\right)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\chi_p\left(x_1\right)\chi_{-p}\left(x_2-x_0\right)\mathrm{d}p\quad , \tag{14.4}$$

kde χ_p jsou vlastní funkce operátoru hybnosti

$$\hat{P}\chi_p\left(x\right)\equiv\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\chi_p\left(x\right)=p\,\chi_p\left(x\right)\quad ,\quad \chi_p\left(x\right)=\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{1/2}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p\,x\right\}\quad . \tag{14.5}$$

Změříme-li tedy hybnost první částice a získáme hodnotu P, má s jistotou druhá částice hodnotu $-P$

$$\begin{aligned}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\chi_P^*\left(x_1\right)\Psi\left(x_1,x_2\right)d\,x_1&=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{1/2}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}P\,x_1\right\}\delta\left(x_1-x_2+x_0\right)d\,x_1=\\&\frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{1/2}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}P\left(x_2-x_0\right)\right\}\quad .\end{aligned} \tag{14.6}$$

Pro názornost rozepíšeme postup podrobněji. Vlnovou funkci zapisujeme v souřadnicové representaci, takže pro stavový vektor máme

$$\left|\Psi\right\rangle=\iint\left|\xi_2\right\rangle\left|\xi_1\right\rangle\Psi\left(\xi_1,\xi_2\right)\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2\quad .$$

---

[12] Obecný předpis je následující: naměříme-li pro operátor $\hat{O}$ vlastní hodnotu ω, změní se původní stav („kolaps vlnové funkce") $\left|\psi\right\rangle$ na $\left(\left\langle\omega|\psi\right\rangle\right)\left|\omega\right\rangle$, kde $\left|\omega\right\rangle$ je příslušný vlastní vektor: $\hat{O}\left|\omega\right\rangle=\omega\left|\omega\right\rangle$. Změnu stavu danou měřením tedy popisujeme nikoliv Schrödingerovou rovnicí, ale jako působení projekčního operátoru $\left|\omega\right\rangle\left\langle\omega\right|$ na stavový vektor $\left|\psi\right\rangle$.

Naměřili jsme na první částici vlastní hodnotu operátoru hybnosti P , na druhé částici jsme neměřili. Projekční operátor popisující měření, kterým působíme na stavový vektor je tedy

$$\left(|P\rangle\langle P|\right)_1 \hat{1}_2 \quad .$$

Nakonec vytvoříme v souřadnicové representaci vlnovou funkci z výsledného (tj. po měření) stavového vektoru promítnutím do vlastních vektorů operátorů souřadnic

$$\Psi'\left(x_1,x_2\right)=\underbrace{\langle x_1|P\rangle}_{\chi_P(x_1)}\iint\underbrace{\langle P|\xi_1\rangle}_{\chi_P^*(\xi_1)}\underbrace{\langle x_2|\hat{1}|\xi_2\rangle}_{\delta(x_2-\xi_2)}\Psi\left(\xi_1,\xi_2\right)\mathrm{d}\xi_1\,\mathrm{d}\xi_2=\chi_P\left(x_1\right)\int\chi_P^*\left(\xi_1\right)\Psi\left(\xi_1,x_2\right)\mathrm{d}\xi_1 \quad ,$$

tedy po dosazení z (14.3) a (14.5) pro druhou částici skutečně výsledek (14.6).

Nyní změníme úmysl a budeme měřit polohu první částice. Postup počítání bude plně analogický tomu při měření hybnosti. Vlnovou funkci (14.3) můžeme také chápat jako

$$\delta\left(x_1-x_2+x_0\right)=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_x\left(x_1\right)\phi_x\left(x_2-x_0\right)\mathrm{d}x \quad , \tag{14.7}$$

kde funkce ϕ_x jsou vlastní funkce operátoru souřadnice

$$\hat{Q}\phi_\xi\left(x\right)\equiv x\phi_\xi\left(x\right)=\xi\,\phi_\xi\left(x\right) \quad , \quad \phi_\xi\left(x\right)=\delta\left(x-\xi\right) \quad . \tag{14.8}$$

Změříme-li tedy polohu první částice a získáme hodnotu X , nachází se s jistotou druhá částice v $X+x_0$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_X^*\left(x_1\right)\Psi\left(x_1,x_2\right)dx_1=\int_{-\infty}^{\infty}\delta\left(x_1-X\right)\delta\left(x_1-x_2+x_0\right)dx_1= \\ \delta\left(X-x_2+x_0\right) \quad . \tag{14.9}$$

Vzdálenost částic v době měření může být taková, že druhá částice leží v prostorupodobné oblasti v soustavě první částice – lze tedy vyloučit jakýkoliv přenos informace o tom, kterou ze sdružených veličin (hybnost nebo souřadnici) budeme u první částice měřit. Přesto je potom pro druhou částici přesně dána hodnota její hybnosti nebo souřadnice. EPR docházejí k závěru, že proto nemůže být kvantově mechanický popis úplný – popis částice obsahuje nějaké skryté parametry (hidden variables), které v kvantovém popisu chybějí.

14.2 Bohmova modifikace EPR pokusu

Připravit experimentálně stavy popsané vlnovou funkcí (1.1) není možné. Velmi důležitý krok učinil proto Bohm[13], když navrhl modifikovanou, ale v principu identickou verzi pokusu. Předpokládejme, že máme molekulu se dvěma atomy, z nichž každý má spin

---

[13] David Bohm: Quantum Theory (první vydání Prentice-Hall 1951, novější vydání Dover Publications), §22.16.

$\hbar/2$, přitom celkový spin molekuly je nulový. Molekulu rozštěpíme způsobem, který nemění celkový moment hybnosti. Atomy se začnou vzdalovat a jejich vzájemná interakce se stává zanedbatelnou – celkový spin je však stále nulový. Až budou atomy vzdáleny prostorupodobným intervalem, provedeme na prvním z nich měření projekce spinu do osy z. Je-li zjištěná orientace kladná, víme s jistotou, že orientace spinu druhé částice je záporná. Můžeme se však také rozhodnout, že budeme měřit projekci spinu do osy x a opět, naměříme-li určitou orientaci, víme s jistotou, že druhá částice má orientaci zápornou. To ale podle EPR znamená, že částice nese skrytou informaci o spinu, kterou kvantová mechanika neobsahuje.

Nejprve uvedeme několik připomenutí popisu spinu. Spinový stav částice se spinem $\hbar/2$ můžeme popsat pomocí vlastních hodnot operátoru průmětu spinu do osy z

$$\begin{aligned}
&\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\left|+z\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|+z\right\rangle \quad , \quad \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix} \quad ,\\
&\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z\left|-z\right\rangle=-\frac{\hbar}{2}\left|-z\right\rangle \quad , \quad \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}=-\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix} \quad .
\end{aligned} \tag{14.10}$$

Vlastní vektory průmětu spinu do libovolného směru dostaneme otočením vektoru průmětu spinu do osy z v rovině $x-z$ o polární úhel θ a pak otočením o azimutální úhel φ v rovině $x-y$

$$\begin{aligned}
&\frac{\hbar}{2}\vec{n}\cdot\hat{\vec{\sigma}}\left|+\vec{n}\right\rangle=\frac{\hbar}{2}\left|+\vec{n}\right\rangle \quad ,\\
&\left|+\vec{n}\right\rangle=\left[\cos\frac{\varphi}{2}-i\sin\frac{\varphi}{2}\hat{\sigma}_z\right]\left[\cos\frac{\theta}{2}-i\sin\frac{\theta}{2}\hat{\sigma}_y\right]\left|+z\right\rangle=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\exp\left[-i\frac{\varphi}{2}\right]\\ \sin\frac{\theta}{2}\exp\left[i\frac{\varphi}{2}\right]\end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{14.11}$$

a

$$\begin{aligned}
&\frac{\hbar}{2}\vec{n}\cdot\hat{\vec{\sigma}}\left|-\vec{n}\right\rangle=-\frac{\hbar}{2}\left|-\vec{n}\right\rangle \quad ,\\
&\left|-\vec{n}\right\rangle=\left[\cos\frac{\varphi}{2}-i\sin\frac{\varphi}{2}\hat{\sigma}_z\right]\left[\cos\frac{\theta}{2}-i\sin\frac{\theta}{2}\hat{\sigma}_y\right]\left|-z\right\rangle=\begin{pmatrix}-\sin\frac{\theta}{2}\exp\left[-i\frac{\varphi}{2}\right]\\ \cos\frac{\theta}{2}\exp\left[i\frac{\varphi}{2}\right]\end{pmatrix} \quad .
\end{aligned} \tag{14.12}$$

Spinový stav dvou částic charakterizujeme stavy dvěma kvantovými čísly, dané vlastními hodnotami dvou komutujících operátorů – druhé mocniny operátoru celkového spinu $\hat{\vec{S}}^2=\hat{\vec{S}}_1^2+\hat{\vec{S}}_2^2+2\hat{\vec{S}}_1\cdot\hat{\vec{S}}_2$ a jeho průmětu do osy z $\hat{S}_z=\hat{S}_{1z}+\hat{S}_{2z}$

$$\hat{S}^2\left|s,m\right\rangle = s\left(s+1\right)\hbar^2\left|s,m\right\rangle \quad , \quad \hat{S}_z\left|s,m\right\rangle = m\hbar\left|s,m\right\rangle \quad . \tag{14.13}$$

Tripletový stav s $s=1$ a $m=-1,0,1$ můžeme zapsat jako

$$\left|1,-1\right\rangle = \left|-z\right\rangle_1\left|-z\right\rangle_2 , \left|1,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left|+z\right\rangle_1\left|-z\right\rangle_2 + \left|-z\right\rangle_1\left|+z\right\rangle_2\right\} , \left|1,1\right\rangle = \left|+z\right\rangle_1\left|+z\right\rangle_2 \tag{14.14}$$

a pro nás důležitý singletový stav s $s=0$, $m=0$ jako

$$\left|0,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left|+z\right\rangle_1\left|-z\right\rangle_2 - \left|-z\right\rangle_1\left|+z\right\rangle_2\right\} \quad . \tag{14.15}$$

Vzhledem k transformačním vztahům plynoucím z (14.11) a (14.12)

$$\begin{aligned} \left|+z\right\rangle &= \exp\left[i\frac{\varphi}{2}\right]\left\{\cos\frac{\theta}{2}\left|+\vec{n}\right\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\left|-\vec{n}\right\rangle\right\} \quad , \\ \left|-z\right\rangle &= \exp\left[-i\frac{\varphi}{2}\right]\left\{\sin\frac{\theta}{2}\left|+\vec{n}\right\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\left|-\vec{n}\right\rangle\right\} \end{aligned} \tag{14.16}$$

můžeme singletový vztah zapsat také jako

$$\left|\psi\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left|+\vec{n}\right\rangle_1\left|-\vec{n}\right\rangle_2 - \left|-\vec{n}\right\rangle_1\left|+\vec{n}\right\rangle_2\right\} \quad . \tag{14.17}$$

14.3 Bellovy nerovnosti

V roce 1964 se podařilo Bellovi[14] ukázat, že pokud by existovaly skryté parametry, musely by výsledky vhodně zvolené kombinace měření splňovat jisté nerovnosti (nyní obecně nazývané Bellovy nerovnosti). Při měření orientace spinu je dokonce možné navrhnout takové měření, kde výpočet nerovností pro pravděpodobnosti naměření různých orientací je možné provádět na elementární úrovni. Potom lze opět jednoduše provést výpočty pravděpodobností podle kvantové mechaniky a ukáže se, že pro jisté situace kvantově mechanické pravděpodobnosti Bellovy nerovnosti narušují. Pokud by se experimentálně zjistilo, že jsou i v těchto případech Bellovy nerovnosti splněny, byl by to důkaz neúplnosti kvantově mechanického popisu. V opačném případě by ovšem výsledky vyloučily existenci skrytých parametrů.

Moderní (módní?) popis vyžaduje místo měření na první a druhé částici mluvit o pozorovatelích Alici a Bobovi. Jejich jednotlivá měření jsou od sebe vzdálena prostorupodobným intervalem, aby se vyloučila jakákoliv možnost interakce měřených částic. Měření spinové orientace se provádí ve třech různých (ne nutně kolmých) směrech.

[14] J. S. Bell: On the Einstein Podolsky Rosen paradox, Physics **1** (1964), 195-200.

Počet	Částice 1 (Alice)		Částice 2 (Bob)
N_1	$(+\vec{a},+\vec{b},+\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(-\vec{a},-\vec{b},-\vec{c})$
N_2	$(+\vec{a},+\vec{b},-\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(-\vec{a},-\vec{b},+\vec{c})$
N_3	$(+\vec{a},-\vec{b},+\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(-\vec{a},+\vec{b},-\vec{c})$
N_4	$(+\vec{a},-\vec{b},-\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(-\vec{a},+\vec{b},+\vec{c})$
N_5	$(-\vec{a},+\vec{b},+\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(+\vec{a},-\vec{b},-\vec{c})$
N_6	$(-\vec{a},+\vec{b},-\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(+\vec{a},-\vec{b},+\vec{c})$
N_7	$(-\vec{a},-\vec{b},+\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(+\vec{a},+\vec{b},-\vec{c})$
N_8	$(-\vec{a},-\vec{b},-\vec{c})$	$\Leftrightarrow$	$(+\vec{a},+\vec{b},+\vec{c})$

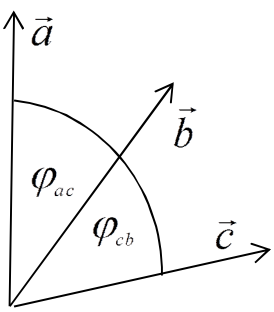
Výsledek měření Boba závisí na tom, jaké měření zvolí Alice. Jak ale bylo řečeno, rozhodnutí provádí Alice až poté, co jsou částice odděleny prostorupodobným intervalem. Pokud si částice nese ve skrytých parametrech informaci o spinové orientaci, můžeme uvažovat o osmi skupinách částic uvedených v tabulce. Jednoduchým sečtením počtu částic v odpovídajících skupinách dojdeme k tomu, jaká je pravděpodobnost $P(+\vec{a}|+\vec{b})$ toho, že Alice naměří pro první částici orientaci $+\vec{a}$ a Bob naměří pro druhou částici orientaci $+\vec{b}$. Vybereme tři vhodné kombinace

$$P(+\vec{a}|+\vec{b}) = \frac{N_3+N_4}{\sum_{i=1}^{8} N_i} \quad , \quad P(+\vec{a}|+\vec{c}) = \frac{N_2+N_4}{\sum_{i=1}^{8} N_i} \quad , \quad P(+\vec{c}|+\vec{b}) = \frac{N_3+N_7}{\sum_{i=1}^{8} N_i} \quad . \tag{14.18}$$

Je zřejmé, že

$$P(+\vec{a}|+\vec{b}) \le P(+\vec{a}|+\vec{c}) + P(+\vec{c}|+\vec{b}) \quad , \tag{14.19}$$

Přitom rovnost by nastala pouze v případě $N_2 = N_7 = 0$. Při kvantově mechanickém výpočtu pravděpodobností zvolíme pro jednoduchost tři vektory ležící v rovině $x-y$ (podle obrázku).



Ukážeme podrobněji výpočet pravděpodobnosti $P\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right)$. Za vektor $\vec{n}$ ve výrazu pro stavový vektor singletu (14.17) zvolíme vektor $\vec{a}$, takže máme

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|+\vec{a}\rangle_1|-\vec{a}\rangle_2 - |-\vec{a}\rangle_1|+\vec{a}\rangle_2\right\} \quad .$$

Podle vztahů (14.11) a (14.12) máme

$$|+\vec{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\exp[-i\varphi_a/2]\\ \exp[i\varphi_a/2]\end{pmatrix} \quad , \quad |-\vec{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-\exp[-i\varphi_a/2]\\ \exp[i\varphi_a/2]\end{pmatrix} \quad ,$$

$$|+\vec{b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\exp[-i\varphi_b/2]\\ \exp[i\varphi_b/2]\end{pmatrix} \quad , \quad |-\vec{b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-\exp[-i\varphi_b/2]\\ \exp[i\varphi_b/2]\end{pmatrix} \quad .$$

Pro amplitudu pravděpodobnosti dostáváme

$$A\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\langle+\vec{b}_2\right|\left\langle+\vec{a}_1\right|\left\{|+\vec{a}_1\rangle|-\vec{a}_2\rangle - |-\vec{a}_1\rangle|+\vec{a}_2\rangle\right\} =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\underbrace{\langle+\vec{a}_1|+\vec{a}_1\rangle}_{=1}\langle+\vec{b}_2|-\vec{a}_2\rangle - \underbrace{\langle+\vec{a}_1|-\vec{a}_1\rangle}_{=0}\langle+\vec{b}_2|+\vec{a}_2\rangle\right\}$$

a dále

$$A\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\exp[i\varphi_b/2] \quad \exp[-i\varphi_b/2]\right)\begin{pmatrix}-\exp[-i\varphi_a/2]\\ \exp[i\varphi_a/2]\end{pmatrix} = \frac{i}{\sqrt{2}}\sin\frac{\varphi_a-\varphi_b}{2} \quad .$$

Nakonec

$$P\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right) = \left|A\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right)\right|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\varphi_a-\varphi_b}{2} = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\varphi_{ac}+\varphi_{cb}}{2} \quad . \qquad (14.20)$$

Podobně postupujeme při výpočtu dalších dvou pravděpodobností (při výpočtu $P\left(+\vec{c}\middle|+\vec{b}\right)$ je přirozeně výhodné zvolit za $\vec{n}$ vektor $\vec{c}$). Máme tak

$$P\left(+\vec{a}\middle|+\vec{b}\right) = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\varphi_{ac}+\varphi_{cb}}{2} \quad ,$$
$$P\left(+\vec{a}\middle|+\vec{c}\right) = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\varphi_{ac}}{2} \quad , \quad P\left(+\vec{c}\middle|+\vec{b}\right) = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\varphi_{cb}}{2} \quad . \qquad (14.21)$$

Zjevné narušení Bellovy nerovnosti (14.19) dostáváme například pro $\varphi_{ac} = \varphi_{cb} = \varphi < \pi/4$, kdy by mělo platit

$$\sin^2\varphi \le 2\sin^2\frac{\varphi}{2} \quad \Rightarrow \quad \cos\frac{\varphi}{2} \le \frac{\sqrt{2}}{2} \quad . \qquad (14.22)$$

14.4 Experimenty s fotony

Je mnohem jednodušší připravit singletový stav dvou fotonů než například dvou protonů. Proto všechny přesné experimenty byly prováděny s fotony. V experimentech se ověřují složitější varianty Bellovy nerovnosti, které jsou například méně citlivé na nedokonalosti detektorů. Uvedeme důkaz[15] jednoho z mnoha výsledků. S označením pravděpodobností koincidencí při detekci obou fotonů po průchodu polarizátory orientovanými ve směru $\vec{a}$ (Alice) a $\vec{b}$ (Bob) – oba $P_{++}\left(\vec{a},\vec{b}\right)$, žádný $P_{--}\left(\vec{a},\vec{b}\right)$, pouze Alice $P_{+-}\left(\vec{a},\vec{b}\right)$ a pouze Bob $P_{-+}\left(\vec{a},\vec{b}\right)$ – vytvoříme veličinu

$$E\left(\vec{a},\vec{b}\right)=P_{++}\left(\vec{a},\vec{b}\right)+P_{--}\left(\vec{a},\vec{b}\right)-P_{+-}\left(\vec{a},\vec{b}\right)-P_{-+}\left(\vec{a},\vec{b}\right)$$

Pro čtyři orientace se počítá

$$S\left(\vec{a},\vec{a}',\vec{b},\vec{b}'\right)=\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}'\right)\right|+\left|E\left(\vec{a}',\vec{b}\right)\mp E\left(\vec{a}',\vec{b}'\right)\right| \quad . \tag{14.23}$$

Bellova nerovnost je v tomto případě

$$S\left(\vec{a},\vec{a}',\vec{b},\vec{b}'\right)\le 2 \quad . \tag{14.24}$$

Uveďme předem, že kvantově mechanický výpočet dává

$$S_{\max}^{QM}=S^{QM}\left(0°,45°,22{,}5°,67{,}5°\right)=2\sqrt{2} \tag{14.25}$$

a je experimentálně potvrzen.

Předpokládejme tedy existenci skrytého parametru λ s rozložením pravděpodobnosti výskytu $f(\lambda)$, $\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)=1$. Výraz pro $E\left(\vec{a},\vec{b}\right)$ můžeme přepsat na

$$E\left(\vec{a},\vec{b}\right)=\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)\underbrace{\left\{P_+(\vec{a},\lambda)-P_-(\vec{a},\lambda)\right\}}_{A(\vec{a},\lambda)}\underbrace{\left\{P_+\left(\vec{b},\lambda\right)-P_-\left(\vec{b},\lambda\right)\right\}}_{B\left(\vec{b},\lambda\right)} \quad .$$

Veličiny P jako pravděpodobnosti nabývají hodnot mezi nulou a jedničkou, takže pro veličiny A a B platí nerovnosti

$$\left|A(\vec{a},\lambda)\right|\le 1 \quad , \quad \left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\right|\le 1 \quad .$$

Vytvoříme absolutní hodnotu ze součtu či rozdílu funkce E se stejným $\vec{a}$, ale různým $\vec{b}$ a $\vec{b}'$

$$\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}'\right)\right|=\left|\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)A(\vec{a},\lambda)\left[B\left(\vec{b},\lambda\right)\pm B\left(\vec{b}',\lambda\right)\right]\right| \quad .$$

Protože pro libovolnou funkci $\left|\int F(x)\,\mathrm{d}x\right|\le\int\left|F(x)\right|\mathrm{d}x$, můžeme psát

[15] J. S. Bell: Bertlmann's socks and the nature of reality, Journal de Physique **42** (1981), C2, 41-61.

$$\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}^{\prime}\right)\right|\leq\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)\left|A(\vec{a},\lambda)\right|\,\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\pm B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right| \quad .$$

Protože však $\left|A(\vec{a},\lambda)\right|\leq 1$, můžeme dále psát

$$\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}^{\prime}\right)\right|\leq\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\pm B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right| \quad .$$

Podobně dostaneme nerovnost

$$\left|E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}\right)\mp E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}^{\prime}\right)\right|\leq\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\mp B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right| \quad .$$

Oba vztahy sečteme

$$\begin{aligned}&\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}^{\prime}\right)\right|+\left|E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}\right)\mp E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}^{\prime}\right)\right|\leq\\ &\int \mathrm{d}\lambda\, f(\lambda)\left\{\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\pm B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right|+\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\mp B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right|\right\} \quad .\end{aligned}$$

Opět platí $\left|B\left(\vec{b},\lambda\right)\right|\leq 1$ a $\left|B\left(\vec{b}^{\prime},\lambda\right)\right|\leq 1$, takže výraz ve složených závorkách bude nejvýše roven dvěma. Dostáváme tak zobecněnou Bellovu nerovnost (14.24)

$$\left|E\left(\vec{a},\vec{b}\right)\pm E\left(\vec{a},\vec{b}^{\prime}\right)\right|+\left|E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}\right)\mp E\left(\vec{a}^{\prime},\vec{b}^{\prime}\right)\right|\leq 2 \quad . \tag{14.26}$$

Tím je důkaz ukončen.

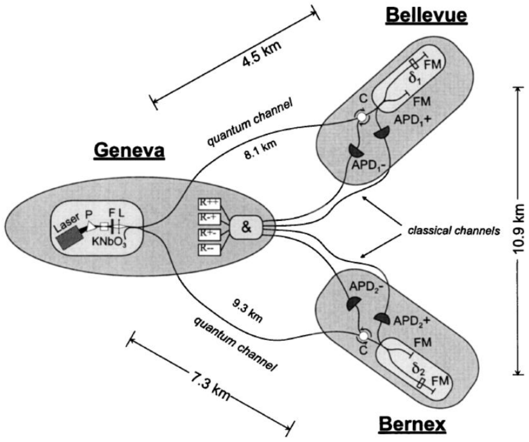
Záměna spinových stavů částic se spinem $1/2$ polarizačními stavy fotonů je umožněna identickými maticemi hustoty. Ekvivalentní stavy jsou uvedeny v tabulce.

Spin		Polarizace
$\lvert +z\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\vec{e}_x$
$\lvert -z\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\vec{e}_y$
$\lvert +x\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\vec{e}_x+\vec{e}_y\right)$
$\lvert -x\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\vec{e}_x+\vec{e}_y\right)$
$\exp\left[i\frac{\pi}{4}\right]\lvert +y\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\vec{e}_x+i\,\vec{e}_y\right)$
$\exp\left[-i\frac{3\pi}{4}\right]\lvert -y\rangle$	$\Leftrightarrow$	$\vec{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\vec{e}_x-i\,\vec{e}_y\right)$

Následující obrázek ukazuje, že experimenty dokazující narušení Bellových nerovností nejsou omezeny na fyzikální laboratoře. V uvedeném případě[16] se fotony vydaly po kabelech

[16] W. Tittel, J. Brendel, H. Zbinden, and N. Gisin: Violation of Bell Inequalities by Photons More Than 10 km Apart, Phys. Rev. Letters **81** (1998), 3563-3566.

Švýcarské pošty ze Ženevy do dvou blízkých vesnic, kde byly na poštovních úřadech umístěny interferometry s potřebnými detektory.



15. Jakou dráhu prošla částice?

15.1 Elementární popis interference dvou svazků

Uvažujme dva zcela koherentní zdroje kulových vln (pro jednoduchost budeme počítat jen v rovinném řezu, tj. v rovině $z=0$) v rovině $y=0$ vzdálené $2d$

$$\psi(x,y,t)=\left[\frac{1}{r_a}e^{ikr_a}+\frac{1}{r_b}e^{ikr_b}\right]e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} \quad , \tag{15.1}$$

kde

$$r_a=\sqrt{(x+d)^2+y^2} \quad , \quad r_b=\sqrt{(x-d)^2+y^2} \quad . \tag{15.2}$$

Při přechodu k eliptickým souřadnicím

$$r=\frac{r_a+r_b}{2} \quad , \quad s=\frac{r_a-r_b}{2} \quad , \quad 0<d\le r \quad , \quad -d\le s\le d \tag{15.3}$$

máme

$$\psi=\frac{e^{i\left(kr-\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}}{r}\,\frac{2r^2}{r^2-s^2}\left\{\cos ks-i\frac{s}{r}\sin ks\right\} \quad . \tag{15.4}$$

Dalším výpočtem dostáváme pro hustotu

$$\rho=\psi\psi^*=\left(\frac{2r}{r^2-s^2}\right)^2\left\{\cos^2 ks+\left(\frac{s}{r}\right)^2\sin^2 ks\right\} \quad . \tag{15.5}$$

Pro velké hodnoty y a malé hodnoty x můžeme psát přibližně

$$r\doteq y \quad , \quad s\doteq\frac{xd}{\left(y^2+d^2\right)^{1/2}}=d\sin\theta \quad ,$$

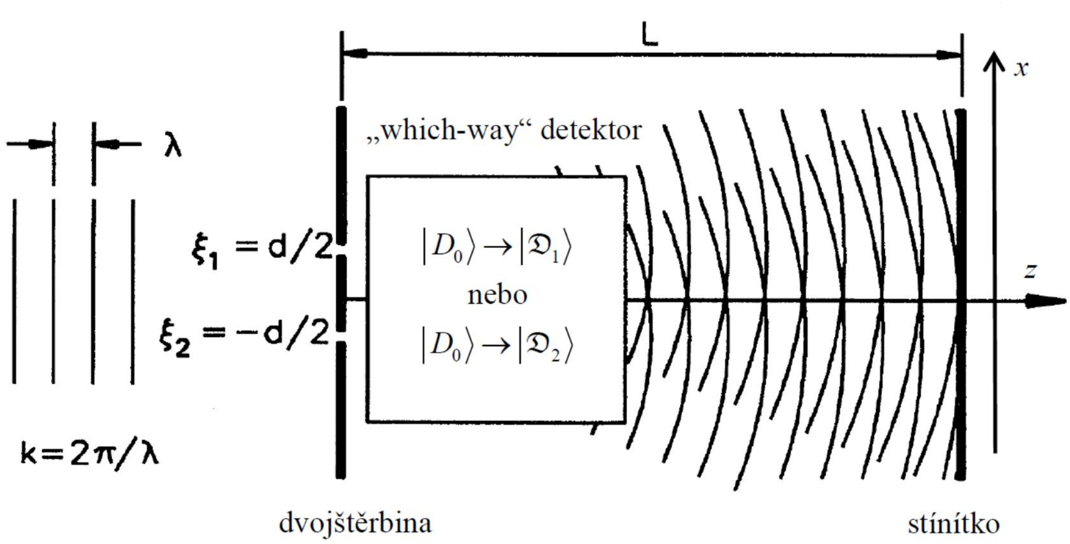
takže dostáváme obvyklý interferenční vztah

$$\rho \doteq \frac{1}{y}\cos^2\left(\frac{2\pi d}{\lambda}\sin\theta\right) \quad . \tag{15.6}$$

15.2 Which-path (Welcher-Weg)?

Představme si, že za dvojštěrbinou umístíme detektor (nebudeme zatím uvažovat o jeho provedení, jen musíme předpokládat, že při jeho „vypnutí“ nic nebrání volnému pohybu interferující částice). Schematicky je uspořádání na obrázku[17]. Po průchodu štěrbinami budeme mít provázaný stav částice a detektoru

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\psi_1\rangle|\mathfrak{D}_1\rangle + |\psi_2\rangle|\mathfrak{D}_2\rangle\right] \quad . \tag{15.7}$$



Jednodušší postup při popisu experimentu je ten, že pro volnou částici zvolíme souřadnicovou representaci, takže máme

$$\langle x|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle x|\psi_1\rangle|\mathfrak{D}_1\rangle + \langle x|\psi_2\rangle|\mathfrak{D}_2\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(x)|\mathfrak{D}_1\rangle + \psi_1(x)|\mathfrak{D}_2\rangle\right] \quad . \tag{15.8}$$

Potom pro hustotu pravděpodobnosti nalezení částice v okolí bodu o souřadnici x (o stavy detektoru se nezajímáme) dostáváme

$$\begin{gathered} p(x) = \langle x|\Psi\rangle\langle\Psi|x\rangle = |\langle x|\Psi\rangle|^2 = \\ \frac{1}{2}\left[|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left\{\langle\mathfrak{D}_1|\mathfrak{D}_2\rangle\psi_2(x)\overline{\psi_1(x)}\right\}\right] \quad . \end{gathered} \tag{15.9}$$

[17] S.M. Tan and D.F. Walls: Loss of coherence in interferometry, Physical Review **A 47** (1993), 4663-4676.

Jsou-li vektory stavu detektoru ortogonální (tj. pokud bychom stav detektoru zjišťovali, budeme s jistotou vědět, kterou ze štěrbin částice prošla) zmizí interference a dostáváme

$$\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad p(x) = \frac{1}{2}\left(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 \right) \quad . \tag{15.10}$$

Jestliže detektor „vypneme", je detektor v základním stavu, tj. $|\mathfrak{D}_1\rangle = |\mathfrak{D}_2\rangle = |D_0\rangle$ a dostaneme přirozeně interferenční obrazec s maximální viditelností

$$\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad p(x) = \frac{1}{2}\left[|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left\{ \psi_2(x)\overline{\psi_1(x)} \right\} \right] \quad . \tag{15.11}$$

Viditelnost spočteme tak, že zapíšeme $\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle = |\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle| \exp[-i\,\delta]$, $\psi_1(x) = |\psi_1(x)| \exp[i\,\phi_1]$ a $\psi_2(x) = |\psi_2(x)| \exp[i\,\phi_2]$, takže z (15.9) máme

$$p(x) = \frac{1}{2}\left[|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2 |\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle| |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle| \cos(\phi_2 - \phi_1 - \delta) \right] \tag{15.12}$$

a odsud výraz pro viditelnost

$$\mathfrak{V}(x) = \frac{p_{\max}(x) - p_{\min}(x)}{p_{\max}(x) + p_{\min}(x)} = \frac{2 |\langle \mathfrak{D}_1 | \mathfrak{D}_2 \rangle| |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|}{|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2} \quad . \tag{15.13}$$

Obecnější přístup vyžaduje užití pojmu matice hustoty. Kvantově mechanickou soustavu můžeme popsat vlnovou funkcí pouze tehdy, je-li izolovaná – neinteraguje s okolím. V opačném případě je možné soustavu popsat pouze méně určitým způsobem, a tento popis je právě vyjádřen operátorem matice hustoty $\hat{\rho}$. Bez dalšího rozboru a důkazů uvedeme jen dvě pro náš experiment podstatná tvrzení: Střední hodnota výsledku měření fyzikální veličiny s operátorem $\hat{F}$ je dán stopou[18]

$$\langle \hat{F} \rangle = \mathrm{Tr}\left\{ \hat{\rho}\hat{F} \right\} \tag{15.14}$$

a v případě, že je soustava popsána stavovým vektorem $|\Phi\rangle$, je matice hustoty dána výrazem

$$\hat{\rho} = |\Phi\rangle\langle\Phi| \quad . \tag{15.15}$$

To je právě náš případ. Bude nás tedy zajímat pravděpodobnost nalezení částice v bodě x a detektoru ve stavu $|D_a\rangle$, čemuž odpovídá operátor $|x\rangle|D_\alpha\rangle\langle D_\alpha|\langle x|$. Za bázi Hilbertova

[18] Stopa operátoru $\hat{O}$ je definována takto: Mějme v Hilbertově prostoru nějakou ortonormální bázi $\{|a\rangle\}$. Pomocí této báze vytvoříme maticové elementy $\langle a|\hat{O}|b\rangle$. Potom stejně jako v algebře stopa je součet diagonálních elementů $\mathrm{Tr}\{\hat{O}\} = \sum_a \langle a|\hat{O}|a\rangle$, v bázi mohutnosti kontinua pak $\mathrm{Tr}\{\hat{O}\} = \int_x \mathrm{d}x \langle x|\hat{O}|x\rangle$.

prostoru bude výhodné zvolit $\{|\xi\rangle|D_\beta\rangle\}$, tedy bázi tvořenou vlastními vektory operátoru souřadnice částice a operátoru stavu detektoru. (Stavy $|\mathfrak{D}_1\rangle$ a $|\mathfrak{D}_2\rangle$ jsou superpozicí různých stavů $|D_\alpha\rangle$.) Máme počítat $p(\alpha,x)=\mathrm{Tr}\{|\Psi\rangle\langle\Psi||x\rangle\langle x||D_\alpha\rangle\langle D_\alpha|\}$, tedy

$$
\begin{aligned}
p(\alpha,x)=\;&\frac{1}{2}\sum_\beta\int\mathrm{d}\xi\langle D_\beta|\langle\xi||\psi_1\rangle|\mathfrak{D}_1\rangle\langle\mathfrak{D}_1|\langle\psi_1||x\rangle\langle x||D_\alpha\rangle\langle D_\alpha||\xi\rangle|D_\beta\rangle+\\
&\frac{1}{2}\sum_\beta\int\mathrm{d}\xi\langle D_\beta|\langle\xi||\psi_1\rangle|\mathfrak{D}_1\rangle\langle\mathfrak{D}_2|\langle\psi_2||x\rangle\langle x||D_\alpha\rangle\langle D_\alpha||\xi\rangle|D_\beta\rangle+\\
&\frac{1}{2}\sum_\beta\int\mathrm{d}\xi\langle D_\beta|\langle\xi||\psi_2\rangle|\mathfrak{D}_2\rangle\langle\mathfrak{D}_1|\langle\psi_1||x\rangle\langle x||D_\alpha\rangle\langle D_\alpha||\xi\rangle|D_\beta\rangle+\\
&\frac{1}{2}\sum_\beta\int\mathrm{d}\xi\langle D_\beta|\langle\xi||\psi_2\rangle|\mathfrak{D}_2\rangle\langle\mathfrak{D}_2|\langle\psi_2||x\rangle\langle x||D_\alpha\rangle\langle D_\alpha||\xi\rangle|D_\beta\rangle \quad .
\end{aligned}
$$

S využitím ortonormality

$$
\langle x|\xi\rangle=\delta(x-\xi) \quad , \quad \langle D_\alpha|D_\beta\rangle=\delta_{\alpha\beta}
$$

můžeme předchozí výraz zredukovat na přehledný tvar

$$
\begin{aligned}
p(\alpha,x)=&\frac{1}{2}\Big[|\psi_1(x)|^2\,|\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_1\rangle|^2+|\psi_2(x)|^2\,|\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_2\rangle|^2+\\
&\psi_1(x)\overline{\psi_2(x)}\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_1\rangle\langle\mathfrak{D}_2|D_\alpha\rangle+\overline{\psi_1(x)}\psi_2(x)\langle\mathfrak{D}_1|D_\alpha\rangle\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_2\rangle\Big] \quad .
\end{aligned}
\tag{15.16}
$$

Je hned vidět (v každém členu vzniká jednotkový operátor $\sum_\alpha|D_\alpha\rangle\langle D_\alpha|=\hat{E}$), že sečtením pravděpodobností (15.16) přes stavy detektoru dostaneme výraz (15.9)

$$
p(x)=\sum_\alpha p(\alpha,x)=\frac{1}{2}\Big[|\psi_1(x)|^2+|\psi_2(x)|^2+2\,\mathrm{Re}\big\{\langle\mathfrak{D}_1|\mathfrak{D}_2\rangle\psi_2(x)\overline{\psi_1(x)}\big\}\Big] \quad . \tag{15.17}
$$

Naopak pravděpodobnost nalezení detektoru ve stavu $|D_\alpha\rangle$ získáme integrací přes všechny možné polohy částice

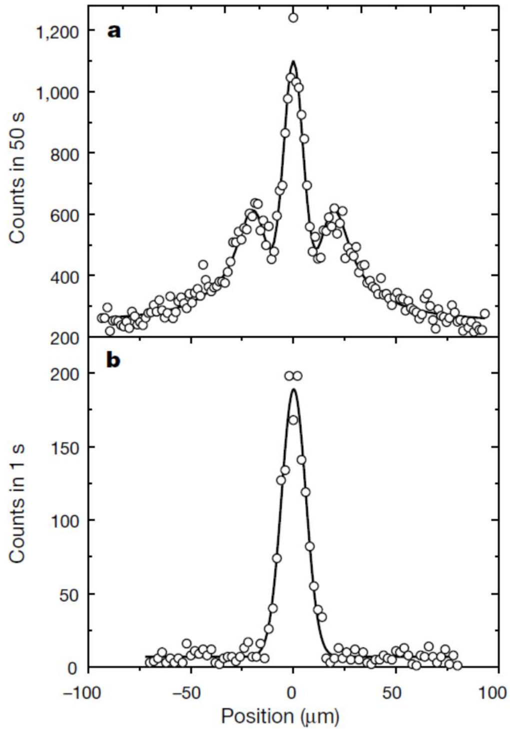
$$
\begin{aligned}
&p(\alpha)=\int\mathrm{d}x\,p(\alpha,x)=\\
&\frac{1}{2}\Big[|\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_1\rangle|^2+|\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_2\rangle|^2+2\,\mathrm{Re}\big\{\langle\psi_2|\psi_1\rangle\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_1\rangle\overline{\langle D_\alpha|\mathfrak{D}_2\rangle}\big\} \quad ,
\end{aligned}
\tag{15.18}
$$

kde jsme položili

$$
\langle\psi_2|\psi_1\rangle=\int\mathrm{d}x\,\overline{\psi_2(x)}\psi_1(x) \quad , \quad \langle\psi_1|\psi_1\rangle=\langle\psi_2|\psi_2\rangle=1 \quad . \tag{15.19}
$$

15.3 Interference fullerenů

V roce 1999 uveřejnila skupina prof. Zeilingera z Vídeňské university článek[19] o interferenci molekul C_{60}. Na spodním obrázku je profil svazku dopadajícího na difrakční mřížku, horní obrázek ukazuje profil svazku po difrakci. Jak ale mohou molekuly interferovat, když vysílají fotony, které mohou být v principu použity pro detekci trajektorie?



Vezměme ve vztazích předchozí části

$$\begin{aligned} \Phi_1(\vec{r}) &= \langle \vec{r} \,|\, D_1 \rangle = C \frac{\exp\{i\,K\,|\vec{r}-\vec{r}_1|\}}{|\vec{r}-\vec{r}_R|} \quad , \\ \Phi_2(\vec{r}) &= \langle \vec{r} \,|\, D_1 \rangle = C \frac{\exp\{i\,K\,|\vec{r}-\vec{r}_2|\}}{|\vec{r}-\vec{r}_L|} \quad , \end{aligned} \tag{15.20}$$

funkce odpovídají emitovanému fotonu. Potom je

$$\langle D_1 | D_2 \rangle = \frac{\int \overline{\Phi_1(\vec{r})}\,\Phi_2(\vec{r})\, d^3\vec{r}}{\sqrt{\int |\Phi_1(\vec{r})|^2\, d^3\vec{r}}\,\sqrt{\int |\Phi_2(\vec{r})|^2\, d^3\vec{r}}} \quad . \tag{15.21}$$

Zavedením eliptických souřadnic

[19] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. Van der Zouw, and A. Zeilinger: Wave-particle duality of C_{60} molecules, Nature **401** (1999), 680-682.

$$1 \le \xi < \infty \quad , \quad -1 \le \eta \le 1 \quad , \quad 0 \le \varphi < 2\pi \quad ,$$
$$\left|\vec{r} - \vec{r}_1\right| = \frac{d}{2}\left(\xi + \eta\right) \quad , \quad \left|\vec{r} - \vec{r}_2\right| = \frac{d}{2}\left(\xi - \eta\right) \quad , \tag{15.22}$$
$$d^3\,\vec{r} = \left(\frac{d}{2}\right)^3 \left(\xi^2 - \eta^2\right) d\xi\, d\eta\, d\varphi$$

dostáváme

$$\left\langle D_1 \middle| D_2 \right\rangle = \lim_{X \to \infty} \frac{\displaystyle\int_1^X \int_{-1}^{1} \exp\{i K d\,\eta\}\, d\eta\, d\xi}{\displaystyle\int_1^X \int_{-1}^{1} \frac{\xi - \eta}{\xi + \eta}\, d\eta\, d\xi} = \frac{\sin K d}{K d} \quad . \tag{15.23}$$

Pro v průměru N vyzářených fotonů je pak

$$\left\langle D_1 \middle| D_2 \right\rangle = \left(\frac{\sin K d}{K d}\right)^N \quad . \tag{15.24}$$

Vzdálenost štěrbin je $d = 1\,\mu m$, vlnová délka fotonů je řádově $10\,\mu m$, a odhadovaný průměrný počet fotonů emitovaných během letu fulerenové molekuly je jeden až dva. Je tedy

$$\left\langle D_1 \middle| D_2 \right\rangle = \left(\frac{\sin K d}{K d}\right)^N \approx \left(\frac{\sin\frac{2\pi}{10}}{\frac{2\pi}{10}}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 0{,}90 \quad . \tag{15.25}$$

Je tedy v tomto případě emise dlouhovlnných fotonů špatnou „značkou" pro nalezení „skutečné" trajektorie a viditelnost interferenčního obrazce je jen velmi málo snížena.