Poznámky k přednášce Kvantová mechanika

PřF MU v Brně, únor - květen 1997

(upraveno v prosinci 2003)

Michal Lenc

1. Princip superposice.

1.1. 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*

$$P = |\phi|^2 \quad . \tag{1.1}$$

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

$$\phi = \sum_n \phi_n \quad , \quad P = |\phi|^2 \quad . \tag{1.2}$$

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

$$P_n = |\phi_n|^2 \quad , \quad P = \sum_n P_n \quad . \tag{1.3}$$

1.2. Formulace Landaua a Lifšice.

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

$$\int |\Psi(q)|\, dq = 1 \quad . \tag{1.4}$$

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

$$\rho(q,q') = \int \Psi(q,Q)\Psi^*(q',Q)\, dQ \quad . \tag{1.5}$$

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

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \Psi_n(q) \quad , \quad \sum_n |a_n|^2 = 1 \tag{1.6}$$

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

$$b_m = \int \Psi_m^*(q)\,\Phi_n(q)\,d\,q \quad , \quad \sum_m |b_m|^2 = 1 \quad . \tag{1.7}$$

2. Matematický popis.

2.1. Základní popis.

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

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \langle\alpha| \quad , \quad c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \leftrightarrow c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta| \quad . \tag{2.1}$$

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

$$\langle\alpha|\beta\rangle \equiv (|\alpha\rangle,|\beta\rangle) \quad . \tag{2.2}$$

Připomeňme známé vlastnosti skalárního součinu

$$\begin{gathered}(|f\rangle,c|g\rangle) = c(|f\rangle,|g\rangle) \quad , \quad (c|f\rangle,|g\rangle) = c^*(|f\rangle,|g\rangle) \quad , \\ (|f\rangle,|g\rangle) = (|g\rangle,|g\rangle)^* \quad .\end{gathered} \tag{2.3}$$

Hermiteovsky sdružený operátor je definován pomocí vztahu

$$\left(|f\rangle,\hat{O}|g\rangle\right) = \left(\hat{O}^+|f\rangle,|g\rangle\right) \quad , \quad \left(|f\rangle,\hat{O}|g\rangle\right) = \left(|g\rangle,\hat{O}^+|f\rangle\right)^* \quad . \tag{2.4}$$

2.2. 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 $|\langle\beta_m|\alpha_n\rangle|^2$, kde

$$\hat{A}|\alpha_n\rangle = \alpha_n|\alpha_n\rangle \quad , \quad \hat{B}|\beta_m\rangle = \beta_m|\beta_m\rangle \quad . \tag{2.5}$$

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

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

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C} \tag{2.6}$$

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

$$C = \{A, B\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad . \tag{2.7}$$

2.3. 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

$$\hat{A}|a\rangle = \alpha|a\rangle \quad , \quad \langle a'|\hat{A} = \langle a'|\alpha'^* \quad . \tag{2.8}$$

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, t.j. $\langle a|a\rangle = 1$. Obecný stavový vektor pak můžeme napsat jako lineární kombinaci vlastních vektorů nějakého hermiteovského operátoru (předpokládejme operátor s diskrétním spektrem)

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle \quad , \quad c_n = \langle a_n|\psi\rangle \quad . \tag{2.9}$$

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

$$\begin{gathered} \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n \sum_m c_n c_m^* \langle a_m|a_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \sum_n c_n c_n^* = 1 \quad , \\ 1 = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n \langle\psi|a_n\rangle\langle a_n|\psi\rangle = \langle\psi|\left(\sum_n |a_n\rangle\langle a_n|\right)|\psi\rangle \quad \Rightarrow \\ \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = \hat{1} \quad . \end{gathered} \tag{2.10}$$

Výše uvedený zápis jednotkového operátoru budeme velmi často využívat.

2.4. Vlnová funkce.

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

$$\hat{Q}|q\rangle = q|q\rangle \quad . \tag{2.11}$$

Průmětem stavového vektoru do vlastního vektoru operátoru souřadnic je vlnová funkce

$$\psi(q) \equiv \langle q|\psi\rangle \quad , \quad \psi_n(q) \equiv \langle q|a_n\rangle \quad . \tag{2.12}$$

V souřadnicové reprezentaci tedy píšeme

$$\Psi(q) = \sum_n c_n \Psi_n(q) \quad , \quad c_n = \int \Psi(q)\Psi_n^*(q)\,d\,q \tag{2.13}$$

a normovací podmínky máme vyjádřeny jako

$$\int \Psi_m(q)\Psi_n^*(q)\,d\,q = \delta_{mn} \quad , \quad \sum_n c_n c_n^* = \int \Psi(q)\Psi^*(q)\,d\,q = 1 \quad . \tag{2.14}$$

Obdobně pro operátory se spojitým spektrem

$$\Psi(q) = \int c_f \Psi_f(q)\,d\,f \quad , \quad c_f = \int \Psi(q)\Psi_f^*(q)\,d\,q \tag{2.15}$$

a

$$\int \Psi_f(q)\Psi_g^*(q)\,d\,q = \delta(f-g) \quad , \quad \int c_f c_f^*\,d\,f = \int \Psi(q)\Psi^*(q)\,d\,q = 1 \quad . \tag{2.16}$$

2.5. Maticová reprezentace.

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

$$\begin{aligned} &\langle a_m|a_n\rangle = \delta_{mn} \quad , \quad \langle a_f|a_g\rangle = \delta(f-g) \quad , \\ &\sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = \hat{1} \quad , \quad \int |a_f\rangle\langle a_f|\,d\,f = \hat{1} \quad . \end{aligned} \tag{2.17}$$

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

$$c_n = \langle a_n|\psi\rangle \quad , \quad c_f = \langle a_f|\psi\rangle \quad . \tag{2.18}$$

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

$$|\chi\rangle = \hat{B}|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle a_n|\chi\rangle = \langle a_n|\hat{B}\left(\sum_m |a_m\rangle\langle a_m|\right)|\psi\rangle = \sum_m \langle a_n|\hat{B}|a_m\rangle\langle a_m|\psi\rangle \quad , \tag{2.19}$$

tedy

$$|\chi_n\rangle = \sum_m B_{nm}|\psi_m\rangle \quad . \tag{2.20}$$

Matice operátoru v bázi tvořené jeho vlastními vektory je diagonální

$$A_{nm} = \langle a_n|\hat{A}|a_m\rangle = a_m\,\delta_{nm} \quad . \tag{2.21}$$

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

$$\begin{aligned} &\langle a_i|\hat{A}\sum_k |a_k\rangle\langle a_k|\hat{B}|a_j\rangle = \langle a_i|\hat{B}\sum_k |a_k\rangle\langle a_k|\hat{A}|a_j\rangle \quad , \\ &a_i\langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle = a_j\langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle = \langle a_i|\hat{B}|a_i\rangle\delta_{ij} \quad . \end{aligned} \tag{2.22}$$

3. 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)

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \quad , \tag{3.1}$$

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

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\partial S}{\partial t}\Psi \quad , \quad -\frac{\partial S}{\partial t}\Psi=H\left(\frac{\partial S}{\partial\vec{r}},\vec{r},t\right) \quad , \tag{3.2}$$

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

$$\begin{gathered}\frac{d}{dt}\int\left|\Psi(q,t)\right|^2 dq=\int\frac{\partial\Psi^*(q,t)}{\partial t}\Psi(q,t)\,dq+\int\Psi^*(q,t)\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t}dq=\\ -\frac{i}{\hbar}\int\left[\hat{H}\Psi(q,t)\right]^*\Psi(q,t)\,dq+\frac{i}{\hbar}\int\Psi^*(q,t)\hat{H}\Psi(q,t)\,dq=\\ \frac{i}{\hbar}\int\Psi^*(q,t)\left[\hat{H}-\hat{H}^+\right]\Psi(q,t)\,dq=0 \quad\Rightarrow\quad \hat{H}=\hat{H}^+ \quad .\end{gathered} \tag{3.3}$$

4. Operátory impulzu a momentu impulzu.

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

$$\begin{gathered}\Psi(\vec{r}_a+\delta\vec{r})=\Psi(\vec{r}_a)+\delta\vec{r}\cdot\sum_a\vec{\nabla}_a\Psi(\vec{r}_a)=\hat{O}\Psi(\vec{r}_a) \quad ,\\ \hat{O}=\hat{1}+\delta\vec{r}\cdot\sum_a\vec{\nabla}_a \quad .\end{gathered} \tag{4.1}$$

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

$$\left[\hat{O},\hat{H}\right]=0 \quad . \tag{4.2}$$

V důsledku homogenity prostoru komutuje s hamiltoniánem operátor

$$\sum_a\vec{\nabla}_a\hat{H}-\hat{H}\sum_a\vec{\nabla}_a=0 \quad . \tag{4.3}$$

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

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \tag{4.4}$$

a pro kvasiklasickou vlnovou funkci

$$\hat{\vec{p}}\,\Psi = \left(\vec{\nabla} S\right)\Psi \quad . \tag{4.5}$$

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, t.j. transformaci $\vec{r}_a \to \vec{r}_a + \delta\vec{\phi}\times\vec{r}_a$. Při ní se vlnová funkce transformuje jako

$$\begin{gathered}\Psi\left(\vec{r}_a + \delta\vec{r}\right) = \Psi\left(\vec{r}_a\right) + \sum_a \left(\delta\vec{\phi}\times\vec{r}_a\right)\cdot\vec{\nabla}_a\,\Psi\left(\vec{r}_a\right) = \hat{O}\,\Psi\left(\vec{r}_a\right) \quad , \\ \hat{O} = \hat{1} + \delta\vec{\phi}\cdot\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a \quad . \end{gathered} \tag{4.6}$$

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

$$\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a\,\hat{H} - \hat{H}\sum_a \vec{r}_a\times\vec{\nabla}_a = 0 \quad . \tag{4.7}$$

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

$$\vec{l} = i\left(\vec{r}\times\vec{\nabla}\right) \tag{4.8}$$

a pro kvasiklasickou aproximaci pak

$$\hbar\vec{l}\,\Psi = \left(\vec{r}\times\vec{\nabla} S\right)\Psi \quad . \tag{4.9}$$

5. Časový vývoj kvantové soustavy.

Nejprve si všimneme vztahu pro operátor časové derivace fyzikální veličiny. Fyzikální veličina f je popsána hermiteovským operátorem $\hat{f}$. Je přirozené požadovat, aby fyzikální veličina $d\,f/d\,t$ byla popsána hermiteovským operátorem $\widehat{d\,f/d\,t}$, pro který platí

$$\langle\Psi|\widehat{\frac{d\,f}{d\,t}}|\Psi\rangle = \frac{d}{d\,t}\langle\Psi|\hat{f}|\Psi\rangle \quad , \quad \widehat{\frac{d\,f}{d\,t}} = \frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{f}\right] \quad . \tag{5.1}$$

Důkaz je snadný, neboť postupnými úpravami s využitím Schrödingerovy rovnice (30) dostaneme

$$\begin{gathered}\frac{d}{d\,t}\langle\Psi|\hat{f}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}|\Psi\rangle + \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi|\right)\hat{f}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{f}\left(\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle\right) = \\ \langle\Psi|\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}^{+}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}\right)|\Psi\rangle = \langle\Psi|\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{f}\right]|\Psi\rangle \quad . \end{gathered} \tag{5.2}$$

Velice důležitou třídu fyzikálních veličin tvoří ty, které explicitně nezávisí na čase a jejichž operátory komutují s hamiltoniánem. Jestliže hamiltonián nezávisí explicitně na čase, je jednou z těchto veličin energie a jejím operátorem je právě Hamiltonův operátor. Vlastní vektory jsou nazývány stacionární stavy

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_n\right\rangle=\hat{H}\left|\Psi_n\right\rangle=E_n\left|\Psi_n\right\rangle \quad , \quad \left|\Psi_n(t)\right\rangle=\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_n\left(t-t_0\right)\right\}\left|\Psi_n(t_0)\right\rangle \quad . \tag{5.3}$$

Předchozí úvahy odpovídaly Schrödingerově reprezentaci časového vývoje kvantové soustavy. Obecně lze uvažovat takto: požadujeme, aby obecně platilo

$$\frac{d}{dt}\left\langle\Psi\right|\hat{f}\left|\Psi\right\rangle=\left\langle\Psi\right|\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{f}\right]\left|\Psi\right\rangle \quad . \tag{5.4}$$

Ve Schrödingerově reprezentaci jsme vyhověli tomuto požadavku tak, že jsme položili

$$\frac{d}{dt}\hat{f}=\frac{\partial}{\partial t}\hat{f} \quad , \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi\right\rangle=\hat{H}\left|\Psi\right\rangle \quad . \tag{5.5}$$

V Heisenbergově reprezentaci pak pokládáme

$$\hat{f}_H=\hat{U}^{-1}\hat{f}\hat{U} \quad , \quad \left|\Psi_H\right\rangle=\hat{U}^{-1}\left|\Psi\right\rangle \quad , \tag{5.6}$$

kde $\hat{U}$ je operátor vyhovujíci rovnici

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}=\hat{H}\hat{U} \quad . \tag{5.7}$$

Potom

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_H=\hat{U}^{-1}\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}\hat{U}+\frac{i}{\hbar}\left[\hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U},\hat{f}_H\right] \quad ,\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_H\right\rangle=0 \quad . \tag{5.8}$$

Pokud je Hamiltonův operátor na čase explicitně nezávislý, je

$$\left|\Psi(t_0)\right\rangle=\left|\Psi_H\right\rangle \quad , \quad \hat{U}=\exp\left\{-\frac{i}{h}\hat{H}\left(t-t_0\right)\right\} \quad . \tag{5.9}$$

Velmi důležitou pro aplikace je interakční reprezentace. Předpokládáme, že hamiltonián je složen ze dvou částí $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$, kde $\hat{H}_0$ je na čase nezávislá základní část a $\hat{V}$ je interakční část, která může explicitně záviset na čase. Zvolíme

$$\hat{U}_0=\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\left(t-t_0\right)\right\} \quad , \quad \hat{f}_{\text{int}}=\hat{U}_0^{-1}\hat{f}\hat{U}_0 \quad , \quad \left|\Psi_{\text{int}}\right\rangle=\hat{U}_0^{-1}\left|\Psi\right\rangle \quad ,$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_{\text{int}}\right\rangle=\hat{H}_{\text{int}}\left|\Psi_{\text{int}}\right\rangle \quad , \quad \frac{d}{dt}\hat{f}_{\text{int}}=\hat{U}_0^{-1}\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}\right)\hat{U}_0+\left[\hat{H}_0,\hat{f}_{\text{int}}\right] \quad , \tag{5.10}$$

$$\hat{H}_{\text{int}}=\hat{U}_0^{-1}\hat{V}\hat{U}_0\mathrm{\hat{H}}_{\text{int}} \quad .$$

Při výpočtech je třeba užít identity

$$\begin{gathered}\exp\left\{\hat{A}\right\}\hat{B}\exp\left\{-\hat{A}\right\}=\hat{B}+\\ \left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{2!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+\frac{1}{3!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]\right]+\ldots\ldots\end{gathered} \tag{5.11}$$

V některých důležitých případech se vyjádření zjednoduší, takže

$$\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right] \quad \Rightarrow \quad \exp\left\{\hat{A}\right\}\hat{B}\exp\left\{-\hat{A}\right\} = \hat{B} + \left[\hat{A},\hat{B}\right] \quad ,$$
$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] = c\,\hat{B} \quad \Rightarrow \quad \exp\left\{\hat{A}\right\}\hat{B}\exp\left\{-\hat{A}\right\} = \exp\{c\}\,\hat{B} \quad . \tag{5.12}$$

Pro volnou částici s hamiltoniánem $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m)$ máme

$$\hat{p}_H = \hat{p} \quad , \quad \hat{q}_H = \hat{q} + \frac{t}{m}\hat{p} \quad . \tag{5.13}$$

6. Harmonický oscilátor.

Hamiltonián popisující jednorozměrný harmonický oscilátor je

$$\hat{H}(\hat{p},\hat{q}) = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{q}^2 \quad , \quad [\hat{q},\hat{p}] = i\hbar\hat{1} \quad . \tag{6.1}$$

V nových bezrozměrných proměnných dostáváme

$$\hat{P} = \left(\frac{1}{m\hbar\omega}\right)^{1/2}\hat{p} \quad , \quad \hat{Q} = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q \quad ,$$
$$\left[\hat{Q},\hat{P}\right] = i\hat{1} \quad , \quad \hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(\hat{P}^2 + \hat{Q}^2\right) \quad . \tag{6.2}$$

Zavedení anihilačního operátoru $\hat{a}$ a kreačního operátoru $\hat{a}^+$ vede k vyjádření hamiltoniánu pomocí operátoru počtu oscilátorů $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$ (pojmenování vyplyne z dalšího)

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} + i\hat{P}\right) \quad , \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} - i\hat{P}\right) \quad ,$$
$$\left[\hat{a},\hat{a}^+\right] = \hat{1} \quad , \quad \hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} \quad , \quad \hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{6.3}$$

Základem pro další úvahy bude chování vlastních vektorů operátoru $\hat{N}$ při působení operátorů $\hat{a}$ a $\hat{a}^+$. Označíme vlastní vektory a vlastní hodnoty operátoru počtu oscilátorů jako $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, kde $\langle n|n\rangle = 1$ a dále zavedeme vektory $|u\rangle = \hat{a}|n\rangle$ a $|v\rangle = \hat{a}^+|n\rangle$. Potom

$$\hat{N}|u\rangle = \hat{a}^+\hat{a}\,\hat{a}|n\rangle = \hat{a}\left(\hat{a}^+\hat{a} - \hat{1}\right)|n\rangle = (n-1)|u\rangle \quad ,$$
$$\hat{N}|v\rangle = \hat{a}^+\hat{a}\,\hat{a}^+|n\rangle = \hat{a}^+\left(\hat{a}^+\hat{a} + \hat{1}\right)|n\rangle = (n+1)|v\rangle \quad . \tag{6.4}$$

Musí tedy být také $|u\rangle$ a $|v\rangle$ vlastními vektory operátoru $\hat{N}$

(6.5)

Zvolíme-li fázový faktor tak, že c_u a c_v jsou reálné, dostáváme

(6.6)

Pro zdůvodnění názvů operátorů zbývá ukázat, že n je celé nezáporné číslo. Uvažujme výraz

(6.7)

To nelze splnit jinak, než volbou $n = 0, 1, 2, \ldots$

Vrátíme se teď k operátorům souřadnice $\hat{q}$ a impulzu $\hat{p}$, pro které máme

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a}^{+} + \hat{a}\right) \quad , \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(\hat{a}^{+} - \hat{a}\right) \quad . \tag{6.8}$$

Maticové vyjádření těchto operátorů je

$$\begin{aligned} \langle m|\hat{q}|n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right) \quad , \\ \langle m|\hat{p}|n\rangle &= i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right) \quad . \end{aligned} \tag{6.9}$$

Maticové vyjádření operátorů $\hat{q}^2$ a $\hat{p}^2$ je pak

$$\begin{gathered} \langle m|\hat{q}^2|n\rangle = \\ \frac{\hbar}{2m\omega}\left(\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\delta_{m,n+2} + \sqrt{n(n-1)}\,\delta_{m,n-2} + (2n+1)\,\delta_{m,n}\right) \quad , \\ \langle m|\hat{p}^2|n\rangle = \\ \frac{\hbar m\omega}{2}\left(-\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\delta_{m,n+2} - \sqrt{n(n-1)}\,\delta_{m,n-2} + (2n+1)\,\delta_{m,n}\right) \quad . \end{gathered} \tag{6.10}$$

Z těchto výrazů dostaneme výraz pro hamiltonián

$$\langle m|\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\delta_{m,n} \quad . \tag{6.11}$$

Pro střední kvadratické odchylky souřadnice a impulzu pak dostáváme

$$\begin{gathered} \Delta\hat{q} = \sqrt{\langle n|\hat{q}^2|n\rangle - \langle n|\hat{q}|n\rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\sqrt{n+\frac{1}{2}} \quad , \\ \Delta\hat{p} = \sqrt{\langle n|\hat{p}^2|n\rangle - \langle n|\hat{p}|n\rangle^2} = \sqrt{\hbar m\omega}\sqrt{n+\frac{1}{2}} \quad , \\ \Delta\hat{q}\,\Delta\hat{p} = \hbar\left(n+\frac{1}{2}\right) \quad . \end{gathered} \tag{6.12}$$

Stav s minimální hodnotou neurčitosti se nazývá koherentní. Pro libovolné komplexní číslo c je dán lineární kombinací stavů s n oscilátory

$$\begin{gathered} |c\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} b_n |n\rangle \quad , \quad b_n = \frac{c^n}{\sqrt{n!}}\exp\left\{-\frac{1}{2}|c|^2\right\} \quad , \quad \langle c|\hat{a}|c\rangle = c \quad , \quad \langle c|\hat{a}^{+}|c\rangle = c^{*} \quad , \\ \langle c|\hat{a}^{+}\hat{a}|c\rangle = |c|^2 \quad , \quad \langle c|\hat{a}^2|c\rangle = c^2 \quad , \quad \langle c|\hat{a}^{+2}|c\rangle = c^{*2} \quad . \end{gathered} \tag{6.13}$$

Pro operátory souřadnic a impulzu je pak

$$\begin{gathered} \langle c|\hat{q}|c\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(c+c^{*}\right) \quad , \quad \langle c|\hat{p}|c\rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(c^{*}-c\right) \quad , \\ \langle c|\hat{q}^2|c\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\left(1+\left(c+c^{*}\right)^2\right) \quad , \quad \langle c|\hat{p}^2|c\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}\left(1-\left(c^{*}-c\right)^2\right) \end{gathered} \tag{6.14}$$

a pro střední kvadratické odchylky souřadnice a impulzu pak dostáváme

$$\Delta\hat{q}=\sqrt{\langle c|\hat{q}^2|c\rangle-\langle c|\hat{q}|c\rangle^2}=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad ,$$
$$\Delta\hat{p}=\sqrt{\langle c|\hat{p}^2|c\rangle-\langle c|\hat{p}|c\rangle^2}=\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \quad , \quad \Delta\hat{q}\,\Delta\hat{p}=\frac{\hbar}{2} \quad . \tag{6.15}$$

6.1. Schrödingerova rovnice pro oscilátor v souřadnicové representaci.

Schrödingerova rovnice pro stacionární stavy v souřadnicové representaci je

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\frac{m\omega^2 x^2}{2}\right]\psi(x)=0 \tag{6.16}$$

a substitucí

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x \quad , \quad E=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{6.17}$$

dojdeme k rovnici

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2}+\left(2n+1-\xi^2\right)\psi(\xi)=0 \quad . \tag{6.18}$$

Vlnová funkce musí být konečná pro $\xi\to\infty$,musí tedy být

$$\psi(\xi)=\exp\left\{-\frac{1}{2}\xi^2\right\}\chi(\xi) \quad , \quad \frac{d^2\chi(\xi)}{d\xi^2}-2\xi\frac{d\chi(\xi)}{d\xi}+2n\chi(\xi)=0 \quad , \tag{6.19}$$

přičemž pro $\xi\to\infty$ může funkce $\chi(\xi)$ růst nejvýše jako mocnina ξ. Řešením jsou Hermiteovy polynomy

$$H_n(\xi)=(-1)^n\exp\left\{\xi^2\right\}\frac{d^n\exp\left\{-\xi^2\right\}}{d\xi^n} \tag{6.20}$$

a normovaná vlnová funkce je

$$\psi_n(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\left(2^n n!\right)^{1/2}}\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x\right) \quad . \tag{6.21}$$

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

$$\Delta\hat{O}=\sqrt{\left\langle\left(\hat{O}-\langle\hat{O}\rangle\right)^2\right\rangle} \quad . \tag{7.1}$$

Zobecněnými relacemi neurčitosti nazýváme nerovnost

$$\Delta\hat{A}\,\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2}\left\langle \hat{C} \right\rangle \quad . \tag{7.2}$$

K důkazu užijeme Schwarzovy nerovnosti

$$\begin{gathered}\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle \geq \left|\langle f|g\rangle\right|^2 \quad , \quad |f\rangle = \left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)|\psi\rangle \quad , \quad |g\rangle = \left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)|\psi\rangle \quad , \\ \left(\Delta\hat{A}\right)^2\,\left(\Delta\hat{B}\right)^2 \geq \left|\langle\psi|\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)|\psi\rangle\right|^2 \quad .\end{gathered} \tag{7.3}$$

Pro každý nezáporný operátor platí totiž

$$\begin{gathered}\left\langle f+\lambda g\middle|\hat{O}\middle|f+\lambda g\right\rangle \geq 0 \quad , \quad \lambda = -\frac{\langle g|\hat{O}|f\rangle}{\langle g|\hat{O}|g\rangle} \quad \Rightarrow \\ \langle f|\hat{O}|f\rangle - \frac{\left|\langle f|\hat{O}|g\rangle\right|^2}{\langle g|\hat{O}|g\rangle} \geq 0 \quad .\end{gathered} \tag{7.4}$$

Úpravou

$$\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right) = \hat{D} + \frac{i}{2}\hat{C} \quad , \tag{7.5}$$

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

$$\begin{gathered}\hat{D} = \frac{1}{2}\left[\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right) + \left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\right] \quad , \\ \hat{C} = \frac{1}{i}\left[\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right) - \left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)\right] \quad .\end{gathered} \tag{7.6}$$

dospíváme konečně k výsledku

$$\left(\Delta\hat{A}\right)^2\,\left(\Delta\hat{B}\right)^2 \geq \left\langle\hat{D}\right\rangle^2 + \frac{1}{4}\left\langle\hat{C}\right\rangle^2 \geq \frac{1}{4}\left\langle\hat{C}\right\rangle^2 \quad . \tag{7.7}$$

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

$$\left(\hat{A}-\left\langle\hat{A}\right\rangle\right)|\psi\rangle = \lambda\left(\hat{B}-\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)|\psi\rangle \tag{7.8}$$

a

$$\hat{D}|\psi\rangle = 0 \quad , \quad \lambda + \lambda^* = 0 \quad . \tag{7.9}$$

Nejznámnějším příkladem jsou Heisenbergovy relace neurčitosti pro operátory souřadnice $\hat{q}$ a k ní příslušného impulzu $\hat{p}$

$$\Delta\hat{q}\,\Delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2} \quad . \tag{7.10}$$

V souřadnicové representaci

$$\begin{gathered}\hat{A} = \hat{q} = x \quad , \quad \hat{B} = \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} \quad , \quad \hat{C} = \frac{1}{i}\left[\hat{A},\hat{B}\right] = \hbar\hat{1} \quad , \\ \left\langle\hat{q}\right\rangle = x_0 \quad , \quad \left\langle\hat{p}\right\rangle = p_0 \quad , \quad \Delta\hat{p} = \delta p \quad .\end{gathered} \tag{7.11}$$

Rovnice pro stav s minimální neurčitostí je pak

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx} = \left[\frac{x-x_0}{\lambda} + p_0\right]\psi(x) \quad . \tag{7.12}$$

8. Operátory se zdola ohraničeným spektrem.

Jak jsme již viděli u harmonického oscilátoru, můžeme určit spektrum vlastních hodnot operátoru $\hat{O}$, aniž explicitně počítáme vlastní vektory. Zobecnění tohoto přístupu je následující: máme určit spektrum vlastních hodnot operátoru $\hat{O}$. Označme $\hat{O}_1 = \hat{O}$ a napišme $\hat{O}_1$ ve tvaru $\hat{O}_1 = \hat{T}_1^+ \hat{T}_1 + \omega_1$, kde ω_1 je reálné číslo. Je-li několik možností volby $\hat{T}_1$, volíme tu, kde je ω_1 největší. Dále definujeme $\hat{O}_2 = \hat{T}_1 \hat{T}_1^+ + \omega_1$ a zapíšeme ve tvaru $\hat{O}_2 = \hat{T}_2^+ \hat{T}_2 + \omega_2$, opět tak, aby při více možnostech rozkladu bylo ω_2 největší. Zřejmě musí být ω_2 větší než nebo rovno ω_1, kdyby bylo menší, vedla by volba $\hat{T}_2 = \hat{T}_1^+$ k rozkladu s větší hodnotou, což je spor. Obecně pak zavedeme rekurentní vztah

$$\hat{O}_{j+1} = \hat{T}_j \hat{T}_j^+ + \omega_j \quad , \quad \hat{O}_j = \hat{T}_j^+ \hat{T}_j + \omega_j \quad , \quad \omega_{j+1} \geq \omega_j \quad . \tag{8.1}$$

Platí

$$\begin{aligned} \hat{O}_{j+1} \hat{T}_j &= \left(\hat{T}_j \hat{T}_j^+ + \omega_j\right)\hat{T}_j = \hat{T}_j\left(\hat{T}_j^+ \hat{T}_j + \omega_j\right) = \hat{T}_j \hat{O}_j \quad , \\ \hat{O}_j \hat{T}_j^+ &= \left(\hat{T}_j^+ \hat{T}_j + \omega_j\right)\hat{T}_j^+ = \hat{T}_j^+\left(\hat{T}_j \hat{T}_j^+ + \omega_j\right) = \hat{T}_j^+ \hat{O}_{j+1} \quad . \end{aligned} \tag{8.2}$$

Označme $\left|\phi\right\rangle$ nějaký vlastní vektor operátoru $\hat{O}$, $\hat{O}\left|\phi\right\rangle = \omega\left|\phi\right\rangle$. Dále definujme

$$|\phi^{(n)}> = \hat{T}_n \hat{T}_{n-1} \cdots \hat{T}_2 \hat{T}_1 |\phi> \quad .$$

Postupnými úpravami dostaneme

$$\begin{gathered} \left\langle \phi^{(n)} \middle| \phi^{(n)} \right\rangle = \left\langle \phi \middle| \hat{T}_1^+ \ldots \hat{T}_{n-1}^+ \hat{T}_n^+ \hat{T}_n \hat{T}_{n-1} \ldots \hat{T}_1 \middle| \phi \right\rangle = \\ \left\langle \phi \middle| \hat{T}_1^+ \ldots \hat{T}_{n-1}^+ \left(\hat{O}_n - \omega_n\right) \hat{T}_{n-1} \ldots \hat{T}_1 \middle| \phi \right\rangle = \left\langle \phi \middle| \hat{T}_1^+ \ldots \hat{T}_{n-1}^+ \hat{T}_{n-1} \left(\hat{O}_{n-1} - \omega_n\right) \hat{T}_{n-2} \ldots \hat{T}_1 \middle| \phi \right\rangle = \\ \left\langle \phi \middle| \hat{T}_1^+ \ldots \hat{T}_{n-1}^+ \hat{T}_{n-1} \ldots \hat{T}_1 \left(\hat{O}_1 - \omega_n\right) \middle| \phi \right\rangle = \left(\omega - \omega_n\right) \left\langle \phi^{(n-1)} \middle| \phi^{(n-1)} \right\rangle \end{gathered} \tag{8.3}$$

a tedy

$$\left(\omega - \omega_n\right)\left(\omega - \omega_{n-1}\right)\ldots\left(\omega - \omega_1\right) \geq 0 \quad , \quad n = 1, 2, \ldots \tag{8.4}$$

Není-li posloupnost { ω_j } shora ohraničená, musí být vlastní hodnota ω operátoru $\hat{O}$ právě rovna některému ω_j. Je-li posloupnost { ω_j } shora ohraničená hodnotou ω_{max}, musí být vlastní hodnota ω rovna některému ω_j nebo ležet ve spojité části spektra $\omega > \omega_{max}$.

Pomocí těchto postupů můžeme hledat i vlastní vektory. Předpokládejme, že za $\left|\phi\right\rangle$ zvolíme vlastní vektor operátoru $\hat{O}$ s vlastní hodnotou ω_j. Potom podle předchozích vztahů platí $\left\langle \phi^{(j-1)} \middle| \phi^{(j-1)} \right\rangle > 0$, ale $\left\langle \phi^{(j)} \middle| \phi^{(j)} \right\rangle = 0$. Je tedy $\left|\phi^{(j)}\right\rangle = 0$ neboli $\hat{T}_j \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle = 0$, a z toho potom $\left(\hat{O}_j - \omega_j\right)\left|\phi^{(j-1)}\right\rangle = \hat{T}_j^+ \hat{T}_j \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle = 0$. Vektor

$$\left|\omega_j\right\rangle = \hat{T}_1^+ \hat{T}_2^+ \ldots \hat{T}_{j-1}^+ \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle \quad , \quad \hat{T}_j \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle = 0 \tag{8.5}$$

je tedy vlastním vektorem operátoru $\hat{O}$ s vlastní hodnotou ω_j

$$\hat{O}\left|\omega_j\right\rangle = \hat{O}_1 \hat{T}_1^+ \hat{T}_2^+ \ldots \hat{T}_{j-1}^+ \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle =$$
$$\hat{T}_1^+ \hat{T}_2^+ \ldots \hat{T}_{j-1}^+ \hat{O}_j \left|\phi^{(j-1)}\right\rangle = \omega_j \left|\omega_j\right\rangle \quad . \tag{8.6}$$

Jako příklad uveďme výpočet vlastních hodnot energie pro sféricky symetrické stavy vodíkového atomu. Hamiltonián píšeme jako

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad , \quad \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r}\right) \tag{8.7}$$

a rozklad je

$$\hat{T}_j = \frac{\hat{p}_r}{\sqrt{2m}} + i\left(a_j + \frac{b_j}{r}\right) \quad ,$$

$$\hat{T}_j^+ \hat{T}_j = \left[\frac{\hat{p}_r}{\sqrt{2m}} - i\left(a_j + \frac{b_j}{r}\right)\right]\left[\frac{\hat{p}_r}{\sqrt{2m}} + i\left(a_j + \frac{b_j}{r}\right)\right] =$$

$$\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \left(a_j + \frac{b_j}{r}\right)^2 + i\frac{b_j}{\sqrt{2m}}\left[\hat{p}_r, \frac{1}{r}\right] = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + a_j^2 + \frac{2a_j b_j}{r} + b_j \frac{b_j - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}}{r^2} \quad , \tag{8.8}$$

$$\hat{T}_j \hat{T}_j^+ = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + a_j^2 + \frac{2a_j b_j}{r} + b_j \frac{b_j + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}}{r^2} \quad .$$

Porovnáním dostáváme pro první hodnoty

$$b_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \quad , \quad a_1 = -\frac{\sqrt{2m}\,e^2}{8\pi\hbar\varepsilon_0} \quad , \quad \omega_1 = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \quad , \tag{8.9}$$

pro další hodnoty

$$b_j\left(b_j + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\right) = b_{j+1}\left(b_{j+1} - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\right) \quad ,$$
$$a_j b_j = a_{j+1} b_{j+1} \quad , \quad a_j^2 + \omega_j = a_{j+1}^2 + \omega_{j+1} \quad , \tag{8.10}$$

odkud potom

$$b_j = \frac{j\hbar}{\sqrt{2m}} \quad , \quad a_j = -\frac{\sqrt{2m}\,e^2}{8\pi j\hbar\varepsilon_0} \quad , \quad \omega_j = -\frac{m}{2j^2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \quad . \tag{8.11}$$

9. Vlastní hodnoty a vlastní funkce operátoru momentu impulzu.

Jednotkový axiální tenzor ε_{ikl} nabývá hodnotu *1* pro indexy {*ikl*}, které vznikly sudým počtem traspozicí z {*123*}, hodnotu *-1* pro indexy {*ikl*}, které vznikly lichým počtem traspozicí z {*123*} a hodnotu *0* v ostatních případech. Platí

$$\varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rst}=\begin{vmatrix}\delta_{ir} & \delta_{is} & \delta_{it}\\ \delta_{kr} & \delta_{ks} & \delta_{kt}\\ \delta_{lr} & \delta_{ls} & \delta_{lt}\end{vmatrix} \quad , \quad \varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rsl}=\begin{vmatrix}\delta_{ir} & \delta_{is}\\ \delta_{kr} & \delta_{ks}\end{vmatrix} \quad ,$$
$$\varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{rkl}=2\,\delta_{ir} \quad , \quad \varepsilon_{ikl}\,\varepsilon_{ikl}=6 \quad . \tag{9.1}$$

Poznámka: používáme zde Einsteinovu sumační symboliku, t.j. sčítáme přes indexy, které se v daném členu vyskytují opakovaně. Pomocí tenzoru ε_{ikl} zapíšeme operátor momentu impulzu a jeho komutační relace jako

$$\hbar\,\hat{l}_i=\varepsilon_{ikl}\,\hat{q}_k\,\hat{p}_l \quad , \quad \left[\hat{l}_i\,,\hat{q}_k\right]=i\varepsilon_{ikl}\,\hat{q}_l \quad , \quad \left[\hat{l}_i\,,\hat{p}_k\right]=i\,\varepsilon_{ikl}\,\hat{p}_l \quad . \tag{9.2}$$

Snadno také ukážeme, že

$$\hbar\left[\hat{l}_i\,,\hat{l}_j\right]=\varepsilon_{jkl}\,\hat{l}_i\,\hat{q}_k\,\hat{p}_l-\varepsilon_{jkl}\,\hat{q}_k\,\hat{p}_l\,\hat{l}_i=\varepsilon_{jkl}\,\hat{q}_k\,\hat{l}_i\,\hat{p}_l+i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ikm}\,\hat{q}_m\,\hat{p}_l-$$
$$\varepsilon_{jkl}\,\hat{q}_k\,\hat{p}_l\,\hat{l}_i=i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ilm}\,\hat{q}_k\,\hat{p}_m+i\,\varepsilon_{jkl}\,\varepsilon_{ikm}\,\hat{q}_m\,\hat{p}_l=i\left(\hat{q}_j\,\hat{p}_i-\hat{q}_i\,\hat{p}_j\right)=i\,\hbar\,\varepsilon_{ijk}\,\hat{l}_k \quad . \tag{9.3}$$

Definujeme

$$\hat{\vec{l}}^{\,2}=\hat{l}_x^2+\hat{l}_y^2+\hat{l}_z^2 \quad , \quad \hat{l}_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{l}_x+i\,\hat{l}_y\right) \quad , \quad \hat{l}_-=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{l}_x-i\,\hat{l}_y\right) \quad . \tag{9.4}$$

Pro tyto operátory platí komutační relace

$$\left[\hat{\vec{l}}^{\,2},\hat{l}_i\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{l}_+,\hat{l}_-\right]=\hat{l}_z \quad , \quad \left[\hat{l}_z\,,\hat{l}_+\right]=\hat{l}_+ \quad , \quad , \quad \left[\hat{l}_z\,,\hat{l}_-\right]=-\hat{l}_- \quad . \tag{9.5}$$

Operátor čtverce momentu impulzu můžeme psát jako

$$\hat{\vec{l}}^{\,2}=2\,\hat{l}_+\,\hat{l}_-+\hat{l}_z^2-\hat{l}_z=2\,\hat{l}_-\,\hat{l}_++\hat{l}_z^2+\hat{l}_z \quad . \tag{9.6}$$

V souřadnicové reprezentaci (ve sférických souřadnicích) je

$$\hat{l}_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\{i\,\varphi\}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \quad ,$$
$$\hat{l}_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\{-i\,\varphi\}\left(-\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \quad , \tag{9.7}$$
$$\hat{l}_z=-i\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad , \quad \hat{\vec{l}}^{\,2}=-\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \quad .$$

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

$$-i\frac{\partial\,\psi\left(r,\vartheta,\varphi\right)}{\partial\,\varphi}=l_z\,\psi\left(r,\vartheta,\varphi\right) \quad , \quad \psi\left(r,\vartheta,\varphi\right)=f\left(r,\vartheta\right)\Phi_{l_z}\left(\varphi\right) \quad ,$$
$$l_z=m=0\,,\pm1\,,\pm2\,,\ldots \quad , \quad \Phi_m\left(\varphi\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\{i\,m\,\varphi\} \quad . \tag{9.8}$$

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

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

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \hat{l}_+ |\lambda m\rangle &= \hat{l}_+ \left(\hat{l}_z + 1\right)|\lambda m\rangle = (m+1)\hat{l}_+ |\lambda m\rangle \quad , \\ \hat{l}_z \hat{l}_- |\lambda m\rangle &= \hat{l}_+ \left(\hat{l}_z - 1\right)|\lambda m\rangle = (m-1)\hat{l}_+ |\lambda m\rangle \quad , \\ |\lambda m+1\rangle &= C_+ \hat{l}_+ |\lambda m\rangle \quad , \quad |\lambda m-1\rangle = C_- \hat{l}_- |\lambda m\rangle \quad . \end{aligned} \tag{9.9}$$

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

$$\begin{aligned} &\hat{l}_+ |\lambda l\rangle = 0 \quad , \quad 2\hat{l}_- \hat{l}_+ |\lambda l\rangle = \left(\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 - l_z\right)|\lambda l\rangle = 0 \quad , \\ &\hat{\vec{l}}^2 |\lambda l\rangle = \lambda |\lambda l\rangle \quad , \quad \hat{l}_z^2 |\lambda l\rangle = l^2 |\lambda l\rangle \quad , \quad \hat{l}_z |\lambda l\rangle = l |\lambda l\rangle \quad . \end{aligned} \tag{9.10}$$

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

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

$$\begin{aligned} &Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\vartheta) \quad , \quad \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right|^2 \sin\vartheta \, d\varphi \, d\vartheta \quad , \\ &\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta_{lm}(\vartheta)}{d\vartheta}\right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta_{lm}(\vartheta) = 0 \quad . \end{aligned} \tag{9.11}$$

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

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = (-1)^{m+|m|} i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\vartheta) \exp\{i m \varphi\} \quad . \tag{9.12}$$

Jiný způsob dává maticová formulace. Souřadnicová reprezentace vznikla projekcí $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \langle \vartheta\varphi | l m\rangle$. Počítejme maticový element $\hat{\vec{l}}^2$ podle (9.6). Máme

$$\begin{aligned} l(l+1) &= 2\langle l m|\hat{l}_+ \left(\sum_{\mu=-l}^{\mu=l} |l\mu\rangle\langle l\mu|\right)\hat{l}_- |l m\rangle + m^2 - m = \\ 2\langle l m|\hat{l}_+|l m-1\rangle\langle l m-1|\hat{l}_-|l m\rangle &+ m^2 - m \quad , \quad \langle l m-1|\hat{l}_-|l m\rangle = \langle l m|\hat{l}_+|l m-1\rangle^* \quad , \\ \langle l m|\hat{l}_+|l m-1\rangle &= \langle l m-1|\hat{l}_-|l m\rangle = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m+1)}{2}} \quad . \end{aligned} \tag{9.13}$$

Dále pak

$$\hat{l}_+|l\,l\rangle = 0 \quad , \quad \frac{d\Theta_{ll}(\vartheta)}{d\vartheta} - l\cot\vartheta\,\Theta_{ll}(\vartheta) = 0 \quad ,$$

$$\Theta_{ll}(\vartheta) = (-i)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}\,\frac{\sin^l\vartheta}{2^l\,l!} \quad , \tag{9.14}$$

$$\hat{l}_-|l\,m+1\rangle = \langle l\,m|\hat{l}_-|l\,m+1\rangle|l\,m\rangle \quad , \quad \hat{l}_-^{\,l-m}|l\,l\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!}{2^{l-m}}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}|l\,m\rangle \quad .$$

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

$$\hat{\vec{L}} = \sum_a \hat{\vec{l}}_a \quad . \tag{9.15}$$

10. 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 impulzu $\hat{\vec{L}}$. Při otočení se však obecně nezmění skalární veličina *f*, a také její operátor $\hat{f}$ bude tedy komutovat s operátorem momentu impulzu

$$\left[\hat{f},\hat{\vec{L}}\right] = 0 \quad . \tag{10.1}$$

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

$$\begin{aligned}&\langle N'\,L\,M+1|\hat{f}|N\,L\,M+1\rangle\langle N\,L\,M+1|\hat{L}_+|N\,L\,M\rangle = \\ &\langle N'\,L\,M+1|\hat{L}_+|N'\,L\,M\rangle\langle N'\,L\,M|\hat{f}|N\,L\,M\rangle \quad .\end{aligned} \tag{10.2}$$

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 impulzu $\hat{\vec{L}}$ budou stejné, jako komutační relace operátoru vektoru souřadnic, tedy

$$\left[\hat{L}_i,\hat{V}_k\right] = i\,\varepsilon_{ikl}\,\hat{V} \quad . \tag{10.3}$$

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

$$\left[\hat{L}_z,\hat{V}_z\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{L}_z,\hat{V}_+\right]=\hat{V}_+ \quad , \quad \left[\hat{L}_z,\hat{V}_-\right]=-\hat{V}_- \quad ,$$

$$\begin{aligned}
&\langle M_2|\hat{L}_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat{V}_z|M_1\rangle = \langle M_2|\hat{V}_z\,\hat{L}_z|M_1\rangle \\
&\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat{V}_z|M_1\rangle = M_1\langle M_2|\hat{V}_z|M_1\rangle \quad , \\
&\langle M_2|\hat{L}_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat{V}_+|M_1\rangle = \langle M_2|\hat{V}_+\,\hat{L}_z|M_1\rangle + \langle M_2|\hat{V}_+|M_1\rangle \\
&\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat{V}_+|M_1\rangle = (M_1+1)\langle M_2|\hat{V}_+|M_1\rangle \quad , \\
&\langle M_2|\hat{L}_z \sum_M |M\rangle\langle M|\hat{V}_-|M_1\rangle = \langle M_2|\hat{V}_-\,\hat{L}_z|M_1\rangle - \langle M_2|\hat{V}_-|M_1\rangle \\
&\Rightarrow \quad M_2\langle M_2|\hat{V}_-|M_1\rangle = (M_1-1)\langle M_2|\hat{V}_-|M_1\rangle \quad .
\end{aligned} \tag{10.4}$$

Operátor parity definujeme jako

$$\langle\vec{r}|\left(\hat{P}|\psi\rangle\right) = \langle-\vec{r}|\psi\rangle \quad . \tag{10.5}$$

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:

$$\begin{aligned}
&\vec{r}\to-\vec{r} \quad , \quad r\to r \quad , \quad \vartheta\to\pi-\vartheta \quad , \quad \varphi\to\varphi+\pi \quad , \quad P_l^m(\cos\vartheta)\exp\{i\,m\,\varphi\} \\
&\to \quad P_l^m(\cos(\pi-\vartheta))\exp\{i\,m\,(\varphi+\pi)\} = (-1)^l\,P_l^m(\cos\vartheta)\exp\{i\,m\,\varphi\} \quad .
\end{aligned} \tag{10.6}$$

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

$$\begin{aligned}
&\langle p_2|\hat{P}\{|g\rangle\langle g|+|u\rangle\langle u|\}\hat{O}|p_1\rangle = \langle p_2|g\rangle\langle g|\hat{O}|p_1\rangle - \langle p_2|u\rangle\langle u|\hat{O}|p_1\rangle \quad , \\
&\langle p_2|\hat{O}\hat{P}\{|g\rangle\langle g|+|u\rangle\langle u|\}|p_1\rangle = \langle p_2|\hat{O}|g\rangle\langle g|p_1\rangle - \langle p_2|\hat{O}|u\rangle\langle u|p_1\rangle
\end{aligned} \tag{10.7}$$

a relací

$$\hat{P}\hat{O}_g - \hat{O}_g\hat{P} = 0 \quad , \quad \hat{P}\hat{O}_u + \hat{O}_u\hat{P} = 0 \quad . \tag{10.8}$$

11. Spin.

11.1. Rotace a komutační relace pro operátor momentu impulzu.

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

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

$$R_z(\Delta\phi)=\begin{pmatrix} 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & -\Delta\phi & 0 \\ \Delta\phi & 1-\frac{(\Delta\phi)^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.1}$$

Tyto rotace můžeme zapsat pomocí operátoru momentu impulsu jako

$$R_i(\Delta\phi)=\hat{1}-i\hat{J}_i\,\Delta\phi-\frac{1}{2}\hat{J}_i^2\,(\Delta\phi)^2 \quad , \tag{11.2}$$

kde

$$\hat{1}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} , \ \hat{J}_x=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} , \ \hat{J}_y=\begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} , \ \hat{J}_z=\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \tag{11.3}$$

Konečné rotace pak napíšeme jako

$$\hat{R}_i(\phi)=\lim_{N\to\infty}\left[\hat{1}-i\hat{J}_i\,\frac{\phi}{N}\right]^N=\exp\left\{-i\hat{J}_i\,\phi\right\} \quad . \tag{11.4}$$

11.2. Spin.

Komutační relace pro složky momentu impulzu můžeme psát ve vektorové formě

$$\hat{\vec{l}}\times\hat{\vec{l}}=i\hat{\vec{l}} \quad . \tag{11.5}$$

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

$$\hat{\vec{s}}\times\hat{\vec{s}}=i\hat{\vec{s}} \quad , \quad \left[\hat{\vec{s}},\hat{\vec{r}}\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{\vec{s}},\hat{\vec{p}}\right]=0 \quad , \quad \left[\hat{\vec{s}},\hat{\vec{l}}\right]=0 \quad . \tag{11.6}$$

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 impulsu

$$\hat{\vec{j}}=\hat{\vec{l}}+\hat{\vec{s}} \quad , \quad \hat{\vec{j}}\times\hat{\vec{j}}=i\hat{\vec{j}} \quad . \tag{11.7}$$

Obdobně jako pro orbitální moment dostaneme pro spin

$$\hat{s}_z \left| s\, s_z \right\rangle = s_z \left| s\, s_z \right\rangle \quad , \quad \hat{\vec{s}}^{\,2} \left| s\, s_z \right\rangle = s\left(s+1\right) \left| s\, s_z \right\rangle \quad , \\ s_z = -s, -s+1, \ldots, s-1, s \quad . \tag{11.8}$$

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 nula nebo celé kladné číslo. Jsou tedy možné hodnoty spinu částic *s = 0*, *1/2*, *1*,... Například spin *1/2* mají leptony (elektron a positron, μ a τ leptony a neutrina) a kvarky, spin *1* fotony, W a Z bozony 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

$$\hat{\vec{s}} = \left[\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z\right] = \left[0,0,0\right] \quad . \tag{11.9}$$

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

$$\hat{\vec{s}} = \left[\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z\right] \quad , \quad \hat{s}_x = \frac{1}{2}\sigma_x \quad , \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2}\sigma_y \quad , \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2}\sigma_z \quad , \\ \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.10}$$

Platí

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.11}$$

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

$$\hat{\vec{s}} = \left[\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z\right] \quad , \quad \hat{s}_x = \beta_x \quad , \quad \hat{s}_y = \beta_y \quad , \quad \hat{s}_z = \beta_z \quad , \\ \beta_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.12}$$

Pro β matice platí

$$\beta_x^2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_y^2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \\ \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.13}$$

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

$$\hat{\vec{\mu}} = \frac{\mu}{s}\hat{\vec{s}} \quad , \tag{11.14}$$

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

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}} - e\vec{A}(\vec{r})\right)^2 - \frac{\mu_B}{s}\hat{\vec{s}}\cdot\vec{B}(\vec{r}) + e\phi(\vec{r}) \quad . \tag{11.15}$$

11.3. Spin a rotace.

Pro Pauliho matice platí

$$\left[\sigma_i , \sigma_j\right] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad , \quad \left\{\sigma_i , \sigma_j\right\} = 2\delta_{ij} \quad . \tag{11.16}$$

Dále pro matici

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{a} = \sigma_i a_i = \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - i a_2 \\ a_1 + i a_2 & -a_3 \end{pmatrix} \tag{11.17}$$

platí

$$\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{a}\right)\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{b}\right) = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{a}\times\vec{b}\right) \quad , \tag{11.18}$$

protože

$$\sigma_j a_j \sigma_k b_k = \frac{1}{2}\left(\left\{\sigma_j , \sigma_k\right\} + \left[\sigma_j , \sigma_k\right]\right) = \left(\delta_{jk} + i\varepsilon_{jkl}\sigma_l\right) a_j b_k \quad . \tag{11.19}$$

Specielně pro jednotkový vektor platí

$$\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\right)^{2k} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \left(\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\right)^{2k+1} = \begin{pmatrix} n_3 & n_1 - i n_2 \\ n_1 + i n_2 & -n_3 \end{pmatrix} \quad . \tag{11.20}$$

Máme pak

$$\exp\left\{i\phi\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{n}\right\} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\cos\frac{\phi}{2} + i\begin{pmatrix} n_3 & n_1 - i n_2 \\ n_1 + i n_2 & -n_3 \end{pmatrix}\sin\frac{\phi}{2} \quad . \tag{11.21}$$

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

$$\left(\cos\frac{\phi}{2} + i\sigma_3\sin\frac{\phi}{2}\right)\left(\cos\frac{\theta}{2} + i\sigma_2\sin\frac{\theta}{2}\right)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\} \\ -\sin\frac{\theta}{2}\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\} \end{pmatrix} \quad . \tag{11.22}$$

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

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}\left[|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+|\right] \quad , \quad \hat{s}_y = \frac{i}{2}\left[|-\rangle\langle+| - |+\rangle\langle-|\right] \quad ,$$
$$\hat{s}_z = \frac{1}{2}\left[|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|\right] \quad . \tag{11.23}$$

Transformace spinoru při rotaci kolem osy z o úhel ϕ

$$\hat{R}_z(\phi) = \exp\{i\,\hat{s}_z\,\phi\} \quad , \quad |\sigma\rangle_R = \hat{R}_z(\phi)|\sigma\rangle = \exp\{i\,\hat{s}_z\,\phi\}|\sigma\rangle \quad ,$$
$$|+\rangle_R = \exp\{i\,\hat{s}_z\,\phi\}|+\rangle = \exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle \quad , \quad |-\rangle_R = \exp\{i\,\hat{s}_z\,\phi\}|-\rangle = \exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle . \tag{11.24}$$

Pro operátory spinu tak dostáváme

$$\begin{aligned}
\hat{s}_{xR} &= \frac{1}{2}\left[\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\} + \exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}\right] \\
&= \cos\phi\,\hat{s}_x - \sin\phi\,\hat{s}_y \quad , \\
\hat{s}_{yR} &= \frac{i}{2}\left[\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\} - \exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}\right] \\
&= \sin\phi\,\hat{s}_x + \cos\phi\,\hat{s}_y \quad , \\
\hat{s}_{zR} &= \frac{1}{2}\left[\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}|+\rangle\langle+|\exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\} - \exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\right\}|-\rangle\langle-|\exp\left\{i\frac{\phi}{2}\right\}\right] = \hat{s}_z \quad .
\end{aligned} \tag{11.25}$$

12. 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

$$\begin{gathered}
|\xi_1,\xi_2\rangle = \exp\{i\alpha\}|\xi_2,\xi_1\rangle = \exp\{2\,i\alpha\}|\xi_1,\xi_2\rangle \quad \Rightarrow \\
|\xi_1,\xi_2\rangle = \pm|\xi_2,\xi_1\rangle \quad .
\end{gathered} \tag{12.1}$$

Částice s $\exp\{i\alpha\}=1$, popisované symetrickými vlnovými funkcemi nazýváme bosony, částice s $\exp\{i\alpha\}=-1$, popisované antisymetrickými vlnovými funkcemi nazýváme fermiony. V relativistické kvantové teorii lze ukázat, že částice s poločíselným spinem jsou fermiony, částice s celočíselným spinem bosony.

Pro soustavu N bosonů máme

$$\begin{gathered}
\langle\xi_1,\xi_2,\ldots,\xi_N\,|\,p_1,p_2,\ldots,p_N\rangle = \\
\sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots N_N!}{N!}}\sum\langle\xi_{i_1}|\,p_1\rangle\langle\xi_{i_2}|\,p_2\rangle\ldots\langle\xi_{i_N}|\,p_N\rangle \quad .
\end{gathered} \tag{12.2}$$

Sumace se provádí přes permutace $\{i_1,i_2,\ldots,i_N\}$ množiny $\{\,1,2,..N\,\}$, N_k je počet stejných stavů p_k. Pro dvě částice máme

$$\langle \xi_1, \xi_2 | p_1, p_2 \rangle = \langle \xi_1 | p_1 \rangle \langle \xi_2 | p_2 \rangle \delta_{p_1 p_2} +$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle \xi_1 | p_1 \rangle \langle \xi_2 | p_2 \rangle + \langle \xi_1 | p_2 \rangle \langle \xi_2 | p_1 \rangle \right) \left(1 - \delta_{p_1 p_2} \right) \quad . \tag{12.3}$$

Pro soustavu N fermionů pak

$$\langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N | p_1, p_2, \dots, p_N \rangle =$$
$$\sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \langle \xi_1 | p_1 \rangle & \langle \xi_1 | p_1 \rangle & \cdots & \langle \xi_1 | p_1 \rangle \\ \langle \xi_1 | p_2 \rangle & \langle \xi_2 | p_2 \rangle & \cdots & \langle \xi_N | p_2 \rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \xi_1 | p_N \rangle & \langle \xi_2 | p_N \rangle & \cdots & \langle \xi_N | p_N \rangle \end{vmatrix} \quad . \tag{12.4}$$

t.j. Slaterův determinant. Pro dvě částice

$$\langle \xi_1, \xi_2 | p_1, p_2 \rangle =$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle \xi_1 | p_1 \rangle \langle \xi_2 | p_2 \rangle - \langle \xi_1 | p_2 \rangle \langle \xi_2 | p_1 \rangle \right) \quad . \tag{12.5}$$

13. Matice hustoty.

Popisujeme-li soustavu *A*, která není izolovaná, ale je části nějaké větší uzavřené soustavy *A+B*, nemůžeme stanovit její stavový vektor (vlnovou funkci), neboť obecně pro soustavu samotnou neexistuje. Pro větší uzavřenou soustavu *A+B* však stavový vektor $|\Psi\rangle$ existuje a můžeme jej rozložit podle úplného souboru stavových vektorů izolované podsoustavy *A* $|\phi_i\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,k} C_{ik} |\phi_i\rangle |\theta_k\rangle \quad , \quad \sum_{i,k} C_{ik} C^*_{ik} = 1, \tag{13.1}$$

kde $|\theta_k\rangle$ jsou stavové vektory odpovídající izolovanému zbytku soustavy *B*. Operátor $\hat{O}$, který odpovídá fyzikální veličině určené pouze vlastnostmi podsoustavy můžeme zapsat ve tvaru

$$\hat{O}_{A+B} = \hat{O}_A \hat{1}_B = \sum_{ijk} O_{ij} |\phi_i\rangle |\theta_k\rangle \langle \theta_k | \langle \phi_j | \quad . \tag{13.2}$$

Pro střední hodnotu operátoru $\hat{O}$ ve stavu $|\psi\rangle$ máme

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{\substack{ik \\ jl}} C^*_{ik} C_{jl} \langle \theta_k | \langle \phi_i | \hat{O} | \phi_j \rangle | \theta_l \rangle = \sum_{ijk} C^*_{ik} C_{jk} \langle \phi_i | \hat{O}_A | \phi_j \rangle =$$
$$\sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{O}_A | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \left\{ \sum_k |\phi_j\rangle C^*_{ik} C_{jk} \langle \phi_i | \right\} | \phi_i \rangle =$$
$$= \sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{O}_A | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \hat{\rho} | \phi_i \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{O}_A \hat{\rho} | \phi_i \rangle = \mathrm{Tr}\left\{ \hat{O}_A \hat{\rho} \right\} \quad , \tag{13.3}$$
$$\hat{\rho} = \sum_{ijk} C^*_{ik} C_{jk} |\phi_j\rangle \langle \phi_i | \quad .$$

Z definice je zřejmé, že $\hat{\rho}$ je hermiteovský operátor. Lze jej tedy psát pomocí vlastních vektorů a reálných vlastních hodnot jako

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |\rho_i\rangle\langle\rho_i| \quad . \tag{13.4}$$

Volíme-li za operátor $\hat{O}$ postupně jednotkový operátor a operátor $|\rho_i\rangle\langle\rho_i|$, dostáváme porovnáním výrazů $\mathrm{Tr}\{\hat{O}\,\hat{\rho}\} = \langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle$

$$\begin{gathered} \hat{O} = \hat{1} \;\Rightarrow\; Tr\{\hat{\rho}\} = \sum_i w_i = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \quad , \quad \hat{O} = |\rho_j\rangle\langle\rho_j| \;\Rightarrow \\ Tr\{|\rho_j\rangle\langle\rho_j|\hat{\rho}\} = w_j = \langle\Psi|\rho_j\rangle\langle\rho_j|\Psi\rangle = |\langle\rho_j|\Psi\rangle|^2 \geq 0 \quad . \end{gathered} \tag{13.5}$$

Můžeme proto interpretovat w_i jako pravděpodobnost nalezení soustavy ve stavu $|\rho_i\rangle$. Pro maticové elementy máme

$$\langle\phi_i|\hat{\rho}|\phi_j\rangle = \sum_k w_k \langle\phi_i|\rho_k\rangle\langle\rho_k|\phi_j\rangle \quad . \tag{13.6}$$

Je-li pro některé i $w_i = 1$, musí být pro $k \neq i$ $w_k = 0$ a podsoustavu lze popsat vlnovou funkcí, mluvíme o čistém stavu. Snadno se ukáže, že pro čistý stav platí rovnost $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, neboť

$$\hat{\rho}^2 = |\rho_i\rangle\langle\rho_i||\rho_i\rangle\langle\rho_i| = |\rho_i\rangle\langle\rho_i| = \hat{\rho} \quad . \tag{13.7}$$

Střední hodnota fyzikální veličiny, které odpovídá operátor $\hat{F}$ je vyjádřena buď jako

$$\langle\hat{F}\rangle = \mathrm{Tr}\{\hat{F}\,\hat{\rho}\} = \sum_{ij} \langle f_i|\hat{F}|f_j\rangle\langle f_j|\hat{\rho}|f_i\rangle = \sum_i f_i \langle f_i|\hat{\rho}|f_i\rangle \tag{13.8}$$

nebo

$$\langle\hat{F}\rangle = \mathrm{Tr}\{\hat{F}\,\hat{\rho}\} = \sum_{ij} \langle\rho_i|\hat{F}|\rho_j\rangle\langle\rho_j|\hat{\rho}|\rho_i\rangle = \sum_i \rho_i \langle\rho_i|\hat{F}|\rho_i\rangle \quad . \tag{13.9}$$

Pro odvození časové závislosti operátoru matice hustoty vyjdeme z rozkladu

$$\hat{\rho} = \sum_{ijk} C_{ik}^* \, C_{jk} |\phi_j\rangle\langle\phi_i| \quad , \quad \hat{H} \sum_j C_{jk} |\phi_j\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j C_{jk} |\phi_j\rangle \tag{13.10}$$

a dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \left[\hat{H}, \hat{\rho}\right] \quad . \tag{13.11}$$

Rovnice připomíná rovnici pro časový vývoj operátoru v Heisenbergově representaci, až na znaménko ovšem, neboť jsme ve Schrödingerově representaci!

14. Poruchová teorie.

14.1. Poruchy na čase závislé.

Vyjdeme od interakční reprezentace. 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

$$\hat{H}_{\text{int}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\hat{V}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right) \quad , \quad \left|\Psi_{\text{int}}\right\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\left|\Psi\right\rangle$$
$$\Rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle = \hat{H}_{\text{int}}\left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle \quad . \tag{14.1}$$

Odtud dále

$$\left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle = \hat{S}(t,0)\left|\Psi_{\text{int}}(0)\right\rangle \quad ,$$
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}(t,0) = \hat{H}_{\text{int}}(t)\hat{S}(t,0) \quad , \quad \hat{S}(0,0) = \hat{1} \quad \Rightarrow \tag{14.2}$$
$$\hat{S}(t,0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1)\,dt_1 - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1)\int_0^{t_1}\hat{H}_{\text{int}}(t_2)\,dt_2\,dt_1 + \ldots\ldots$$

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

$$\hat{H}_0\left|\Phi_n\right\rangle = E_n\left|\Phi_n\right\rangle \quad , \quad \left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle = \sum_n c_n(t)\left|\Phi_n\right\rangle \quad . \tag{14.3}$$

Vlnovou funkci ve Schrödingerově representaci zapíšeme dvěma způsoby

$$\left|\Psi\right\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle = \sum_n c_n(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)\left|\Phi_n\right\rangle \quad ,$$
$$\left|\Psi\right\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right)\hat{S}(t,0)\left|\Psi_{\text{int}}(0)\right\rangle = \tag{14.4}$$
$$\sum_n\sum_m c_m(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)\left|\Phi_n\right\rangle\left\langle\Phi_n\right|\hat{S}(t,0)\left|\Phi_m\right\rangle$$

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

$$c_k(t) = \sum_n c_n(0)\left\langle\Phi_k\right|\hat{S}(t,0)\left|\Phi_n\right\rangle \quad . \tag{14.5}$$

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

$$c_k(t) = \sum_n c_n(0)\left\{\delta_{kn} - \frac{i}{h}\int_0^t V_{kn}(t_1)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t_1\right\}dt_1 - \frac{1}{\hbar^2}\sum_m\right.$$
$$\left.\int_0^t V_{km}(t_1)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t_1\right\}\int_0^{t_1}V_{mn}(t_2)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t_2\right\}dt_2\,dt_1 + \ldots\right\} \tag{14.6}$$

Přímým dosazením za $\left|\Psi_{\text{int}}(t)\right\rangle$ z (14.3) do (14.1) a promítnutím do $\left|\Phi_n\right\rangle$ dostáváme

$$\sum_m i\hbar\frac{d}{dt}c_m(t)\left|\Phi_m\right\rangle = \sum_m c_m(t)\hat{H}_{\text{int}}(t)\left|\Phi_m\right\rangle \quad ,$$
$$i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = \sum_m V_{nm}(t)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right\}c_m(t) \quad . \tag{14.7}$$

14.2. Fermiho zlaté pravidlo.

Předpokládejme, že v čase $t=0$ je soustava v určitém stavu (počátečním) $\left|\Phi_i\right\rangle$, takže pro koeficienty $c_{ik}(0)=\delta_{ik}$. Počítejme pravděpodobnost přechodu do (konečného) stavu $\left|\Phi_f\right\rangle$ různého od $\left|\Phi_i\right\rangle$, 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

$$c_{f[i]}(t)=-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}(t_1)\exp\left\{i\omega_{fi}t_1\right\}dt_1 \quad . \tag{14.8}$$

14.2.1. Harmonický průběh časové závislosti poruchy.

Pro harmonickou poruchu

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

dostáváme

$$\begin{aligned} c_{f[i]}(t)&=-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}(t_1)\exp\left\{i\omega_{fi}t_1\right\}dt_1= \\ &-\frac{1}{\hbar}F_{fi}\frac{\exp\left\{i\left(\omega_{fi}-\omega\right)t\right\}-1}{\omega_{fi}-\omega}-\frac{1}{\hbar}F_{if}^{*}\frac{\exp\left\{i\left(\omega-\omega_{if}\right)t\right\}-1}{\omega-\omega_{if}} \quad . \end{aligned} \tag{14.9}$$

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

$$w_{f[i]}=\lim_{t\to\infty}\frac{\left|c_{f[i]}\right|^2}{t} \quad . \tag{14.10}$$

Ze (14.9) dostáváme

$$\begin{aligned} \hbar^2\left|c_{f[i]}(t)\right|^2&=\left|F_{fi}\right|^2\frac{\sin^2\left(\omega_{fi}-\omega\right)t/2}{\left(\omega_{fi}-\omega/2\right)^2}+\left|F_{if}\right|^2\frac{\sin^2\left(\omega_{fi}+\omega\right)t/2}{\left(\left(\omega_{fi}+\omega\right)/2\right)^2}+ \\ &\left[F_{fi}F_{if}\exp\{-i\omega t\}+F_{fi}^{*}F_{if}^{*}\exp\{i\omega t\}\right]\frac{\sin^2\omega_{fi}t/2-\sin^2\omega t/2}{\left(\omega_{fi}/2\right)^2-\left(\omega/2\right)^2} \quad . \end{aligned} \tag{14.11}$$

S využitím vztahu

$$\delta(x)=\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2(xt)}{\pi x^2 t} \tag{14.12}$$

dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{\pi}w_{f[i]}&=\left|F_{fi}\right|^2\delta\left(\left(\omega_{fi}-\omega\right)/2\right)+\left|F_{if}\right|^2\delta\left(\left(\omega_{fi}+\omega\right)/2\right)+ \\ &\left[F_{fi}F_{if}+F_{fi}^{*}F_{if}^{*}\right]\delta\left(\omega_{fi}/2\right) \quad . \end{aligned} \tag{14.13}$$

To znamená

$$w_{f[i]}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}\right|^2\delta\left(E_f-E_i+\hbar\omega\right)\quad ,$$
$$w_{f[i]}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{if}\right|^2\delta\left(E_i-E_f+\hbar\omega\right)\tag{14.14}$$

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

$$w_{f[i]}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}+F^*_{if}\right|^2\delta\left(E_f-E_i\right)\tag{14.15}$$

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

$$w_{f[i]}=\sum_{\{n|E_n\approx E_f\}}w_{n[i]}=\int d\,w_{f[i]}\quad ,\tag{14.16}$$

kde hustota pravděpodobnosti přechodu za jednotku času je dw_{fi}

$$d\,w_{f\lfloor i\rfloor}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}\right|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega\right)d\nu_f=$$
$$\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{fi}\right|^2\delta\left(E_f-E_i-\hbar\omega\right)\rho\left(E_f\right)dE_f\quad ,$$
$$d\,w_{f\lfloor i\rfloor}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{if}\right|^2\delta\left(E_f-E_i+\hbar\omega\right)d\nu_f=$$
$$\frac{2\pi}{\hbar}\left|F_{if}\right|^2\delta\left(E_f-E_i+\hbar\omega\right)\rho\left(E_f\right)dE_f\quad .\tag{14.17}$$

Detailní rovnováha: vzhledem k tomu, že

$$\left|F_{fi}\right|^2=F_{fi}\,F^*_{fi}=\left(F^*_{fi}\right)^*F^*_{fi}=\left(F^+_{if}\right)^*F^+_{if}=\left|F^+_{if}\right|^2\quad ,\tag{14.18}$$

platí

$$\frac{w_{f[i]}}{\rho\left(E_f\right)}=\frac{w_{i[f]}}{\rho\left(E_i\right)}\quad .\tag{14.19}$$

14.3. Poruchy na čase nezávislé.

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 $\hat H_0$

$$\hat H\left|\Psi\right\rangle=E\left|\Psi\right\rangle\quad ,\quad \hat H_0\left|\Psi^{(0)}_n\right\rangle=E^{(0)}_n\left|\Psi^{(0)}_n\right\rangle\quad ,$$
$$\left|\Psi\right\rangle=\sum_{k=0}^{\infty}\sigma^k\sum_m c^{(k)}_m\left|\Psi^{(0)}_n\right\rangle\quad ,\quad E=\sum_{k=0}^{\infty}\sigma^k\,E^{(k)}\quad .\tag{14.20}$$

Porovnáním členů u stejné mocniny σ^k dostaneme

$$\sum_{l=0}^{k} E^{(k-l)} c_m^{(l)} - E_m^{(0)} c_m^{(k)} = \sum_p V_{mp} c_p^{(k-1)} \quad ,$$
$$V_{mp} = \left\langle \Psi_m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_p^{(0)} \right\rangle \quad , \quad c_p^{(-1)} = 0 \quad . \tag{14.21}$$

Členy pro $k = 0, 1, 2$ dávají

$$\left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(0)} = 0 \quad ,$$
$$E^{(1)} c_m^{(0)} + \left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(1)} = \sum_p V_{mp} c_p^{(0)} \quad , \tag{14.22}$$
$$E^{(2)} c_m^{(0)} + E^{(1)} c_m^{(1)} + \left(E^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(2)} = \sum_p V_{mp} c_p^{(1)} \quad .$$

Počítáme opravu ke stavu $\left|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$. Stavový vektor budeme prozatím normovat podmínkou

$$\left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi \right\rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad c_m^{(0)} = \delta_{mn} \quad , \quad c_n^{(l \ge 1)} = 0 \quad . \tag{14.23}$$

Řešením soustavy rovnic pro $m=n$ máme

$$E^{(0)} = E_n^{(0)} \quad , \quad c_n^{(0)} = 1 \quad ,$$
$$E^{(1)} = V_{nn} \quad , \quad c_n^{(1)} = 0 \quad , \tag{14.24}$$
$$E^{(2)} = \sum_{p \ne n} \frac{V_{np} V_{pn}}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \quad , \quad c_n^{(2)} = 0$$

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

$$c_m^{(0)} = 0 \quad , \quad c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad ,$$
$$c_m^{(2)} = \sum_{p \ne n} \frac{V_{mp} V_{pn}}{\left(E_n^{(0)} - E_p^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} - \frac{V_{mn} V_{nn}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2} \quad . \tag{14.25}$$

Patří-li stav n_i s-krát degenerované energiové hladině ($E^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} = \ldots = E_{n_s}^{(1)}$), je třeba vhodně vybrat příslušné vlnové funkce, t.j. zvolit namísto původních nové

$$\left|\Psi_{n_i}^{(0)}\right\rangle \to \left|\Psi_{n_i}^{\prime(0)}\right\rangle = \sum_{j=1}^{s} d_{ij} \left|\Psi_{n_j}^{(0)}\right\rangle \tag{14.26}$$

tak, aby byl operátor $\hat{V}$ pro nové vlnové funkce patřící degenerované hladině diagonální. Koeficienty d_{ij} získáme řešením soustavy rovnic

$$E^{(1)} d_{ij} = \sum_{k=1}^{s} V_{n_i n_k} d_{kj} \quad , \quad \begin{vmatrix} V_{n_1 n_1} - E^{(1)} & V_{n_1 n_2} & \cdots & V_{n_1 n_s} \\ V_{n_2 n_1} & V_{n_2 n_2} - E^{(1)} & \cdots & V_{n_2 n_s} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{n_s n_1} & V_{n_s n_2} & \cdots & V_{n_s n_s} - E^{(1)} \end{vmatrix} \quad . \tag{14.27}$$

Pro nejnižší opravné členy dostáváme

$$E^{(0)} = E^{(0)}_{n_i} \quad , \quad E^{(1)} = V_{n_i n_i} \quad , \quad E^{(2)} = \sum_{p \neq n_k} \frac{V_{n_i p} V_{p n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_p} \quad ,$$

$$c^{(0)}_m = \delta_{m n_i} \quad , \quad c^{(1)}_{n_i} = 0 \quad , \quad c^{(1)}_{m \neq n_j} = \frac{V_{m n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_m} \quad , \tag{14.28}$$

$$c^{(1)}_{n_j \neq n_i} = \frac{1}{V_{n_i n_i} - V_{n_j n_j}} \sum_{p \neq n_k} \frac{V_{n_j p} V_{p n_i}}{E^{(0)}_{n_i} - E^{(0)}_p} \quad .$$

14.4. Případ velmi blízkých hladin.

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

$$\hat{V} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2 \quad , \quad \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{V}_2 \quad , \quad \hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 \quad ,$$

$$\hat{V}_1 = V_{mm} |m\rangle\langle m| + V_{nn} |n\rangle\langle n| + V_{mn} |m\rangle\langle n| + V_{nm} |n\rangle\langle m| \quad . \tag{14.29}$$

Platí tedy

$$\langle m|\hat{V}_2|m\rangle = \langle n|\hat{V}_2|n\rangle = \langle m|\hat{V}_2|n\rangle = \langle n|\hat{V}_2|m\rangle = 0 \quad ,$$

$$\hat{V}_1 |k \neq m, n\rangle = 0 \quad . \tag{14.30}$$

Potom bude

$$\hat{H}_1 |k \neq m, n\rangle = E^{(0)}_k |k \neq m, n\rangle \quad ,$$

$$\hat{H}_1 |m\rangle = E^{(1)}_m |m\rangle + V_{nm} |m\rangle \quad , \quad E^{(1)}_m = E^{(0)}_m + V_{mm} \quad , \tag{14.31}$$

$$\hat{H}_1 |n\rangle = E^{(1)}_n |n\rangle + V_{mn} |n\rangle \quad , \quad E^{(1)}_n = E^{(0)}_n + V_{nn} \quad .$$

Rovnice pro vlastní hodnoty

$$\hat{H}_1 \left[\alpha |m\rangle + \beta |n\rangle \right] = \varepsilon \left[\alpha |m\rangle + \beta |n\rangle \right] \quad ,$$

$$\begin{pmatrix} E^{(1)}_m - \varepsilon & V_{nm} \\ V_{mn} & E^{(1)}_n - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} E^{(1)}_m - \varepsilon & V_{nm} \\ V_{mn} & E^{(1)}_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{14.32}$$

vede k výslednému rozštěpení hladin

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{E^{(1)}_m + E^{(1)}_n}{2} \pm \left[\left(\frac{E^{(1)}_m - E^{(1)}_n}{2} \right)^2 + |V_{mn}|^2 \right]^{1/2} \quad . \tag{14.33}$$

14.5. Potenciální energie jako porucha.

Jako neporušenou úlohu uvažujeme pohyb volné částice, popsaný Helmholtzovou rovnicí

$$\Delta \Psi^{(0)}(\vec{r}) + k^2 \Psi^{(0)}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad k = \frac{p}{\hbar} = \frac{(2 m E)^{1/2}}{\hbar} \quad . \tag{14.34}$$

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

$$\Delta\Psi(\vec{r}) + k^2\,\Psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad . \tag{14.35}$$

Řešení této rovnice můžeme napsat ve tvaru

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^{(0)}(\vec{r}) - \frac{2m}{\hbar^2}\int G(\vec{r}-\vec{r}_1)U(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_1)\,d^s\vec{r}_1 \quad , \tag{14.36}$$

kde G je Greenova funkce Helmholtzovy rovnice

$$\begin{aligned}
&\Delta G(\vec{r}-\vec{r}_1) + k^2\,G(\vec{r}-\vec{r}_1) = -\delta^{(s)}(\vec{r}-\vec{r}_1) \quad , \\
&G(\vec{r}-\vec{r}_1) = \frac{1}{4\pi}\frac{\exp\{i\,k\,|\vec{r}-\vec{r}|\}}{|\vec{r}-\vec{r}|} \quad , \quad s=3 \quad , \\
&G(\vec{r}-\vec{r}_1) = \frac{i}{4}\mathrm{H}_0^{(1)}\{k|\vec{r}-\vec{r}|\} \quad , \quad s=2 \quad , \\
&G(\vec{r}-\vec{r}_1) = \frac{i}{2k}\exp\{i\,k\,|\vec{r}-\vec{r}|\} \quad , \quad s=1 \quad .
\end{aligned} \tag{14.37}$$

Schrödingerovu rovnici pak řešíme iteracemi

$$\Psi^{(n+1)}(\vec{r}) = \Psi^{(0)}(\vec{r}) - \frac{2m}{\hbar^2}\int G(\vec{r}-\vec{r}_1)U(\vec{r}_1)\Psi^{(n)}(\vec{r}_1)\,d^s\vec{r}_1 \quad , \quad n=0,1,\ldots \quad . \tag{14.38}$$

Zůstaneme-li pouze u základní iterace ($n=0$), nazývá se toto přibližné řešení pohybu v potenciálovém poli Bornova aproximace.

15. Teorie rozptylu.

15.1. Diferenciální účinný průřez.

Při studiu rozptylu předpokládáme $\Psi^{(0)}$ ve tvaru rovinné vlny a zajímáme se o vlnovou funkci daleko od oblasti působení potenciálu, tedy pro Greenovu funkci klademe

$$\begin{aligned}
&G(\vec{r},\vec{r}_1) = \frac{\exp\{i\,k\,r\}}{4\pi\,r}\exp\{-i\,k\,\vec{r}_1\cdot\vec{n}_f\} \quad , \quad s=3 \quad , \\
&G(\vec{r},\vec{r}_1) = \frac{(1+i)\exp\{i\,k\,r\}}{4\sqrt{\pi\,k\,r}}\exp\{-i\,k\,\vec{r}_1\cdot\vec{n}_f\} \quad , \quad s=2 \quad , \\
&G(\vec{r},\vec{r}_1) = \frac{i\exp\{i\,k\,r\}}{2k}\exp\{-i\,k\,\vec{r}_1\cdot\vec{n}_f\} \quad , \quad s=1 \quad .
\end{aligned} \tag{15.1}$$

Vlnová funkce je

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

$$f(\vec{n}_i,\vec{n}_f) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\exp\left\{-\frac{i(s+1)\pi}{4}\right\}\int \exp\{-i\,k\,\vec{r}_1\cdot\vec{n}_f\}U(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_1)\,d^s\vec{r}_1 \quad , \qquad (15.2)$$

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

V dalším se omezíme na trojrozměrný případ. Pravděpodobnost toho, že rozptýlená částice projde za jednotku času plošným elementem $d\,S = r^2\,d\Omega$ podělenou hustotou toku částic v dopadajícím svazku nazveme diferenciální účinný průřez $d\sigma$

$$d\sigma = \left|f(\vec{n}_i,\vec{n}_f)\right|^2 d\Omega_f \quad . \qquad (15.3)$$

15.2. Optický teorém.

Vytvořme lineární kombinaci (klubko) dopadajících rovinných vln. Metoda asymptotického rozvoje vede pak k přibližnému vyjádření člene s rychle oscilujícím integrandem

$$\Psi(\vec{r}) = \int F(\vec{n})\exp\{i\,k\,r\,\vec{n}\cdot\vec{n}_f\}\,d\Omega + \frac{\exp\{i\,k\,r\}}{r}\int F(\vec{n})\,f(\vec{n},\vec{n}_f)\,d\Omega =$$

$$2\pi\,i\,F(-\vec{n}_f)\frac{\exp\{-i\,k\,r\}}{k\,r} - 2\pi\,i\,F(\vec{n}_f)\frac{\exp\{i\,k\,r\}}{k\,r} + \qquad (15.4)$$

$$\frac{\exp\{i\,k\,r\}}{r}\int F(\vec{n})\,f(\vec{n},\vec{n}_f)\,d\Omega \quad .$$

Výraz přepíšeme na

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{\exp\{-i\,k\,r\}}{k\,r}F(-\vec{n}_f) - \frac{\exp\{i\,k\,r\}}{k\,r}\hat{S}\,F(\vec{n}_f) \quad ,$$

$$\hat{S} = \hat{1} + 2\,i\,k\,\hat{f} \quad , \quad \hat{f}\,F(\vec{n}_f) = \frac{1}{4\pi}\int F(\vec{n})\,f(\vec{n},\vec{n}_f)\,d\Omega \quad . \qquad (15.5)$$

Poněvadž tok ve sbíhavé vlně musí být roven toku v rozbíhavé vlně, dostáváme pro operátory $\hat{S}$ a $\hat{f}$ podmínky

$$\hat{S}\,\hat{S}^+ = \hat{1} \quad , \quad \hat{f} - \hat{f}^+ = 2\,i\,k\,\hat{f}\,\hat{f}^+ \quad . \qquad (15.6)$$

Rozepsáno v maticovém zápisu

$$f(\vec{n}_i,\vec{n}_f) - f^*(\vec{n}_f,\vec{n}_i) = \frac{i\,k}{2\pi}\int f(\vec{n}_i,\vec{n}_1)\,f^*(\vec{n}_f,\vec{n}_1)\,d\Omega_1 \quad . \qquad (15.7)$$

Ve vztahu (15.7) jsme použili vyjádření

$$\langle\vec{n}_a|\hat{f}^+|\vec{n}_b\rangle = \langle\vec{n}_b|\hat{f}|\vec{n}_a\rangle^* \quad , \quad \frac{1}{4\pi}\int|\vec{n}\rangle\,d\Omega\,\langle\vec{n}| = \hat{1} \quad . \qquad (15.8)$$

Pro imaginární část amplitudy rozptylu ve směru dopadajícího svazku dostáváme optický teorém

$$\Im\{f(\vec{n}_i,\vec{n}_i)\} = \frac{k}{4\pi}\sigma \quad , \quad \sigma = \int \left| f(\vec{n}_i,\vec{n}) \right|^2 d\Omega \quad . \tag{15.9}$$

Jednoduché odvození optického teorému pochází od van Hulsta. V dostatečné vzdálenosti za rozptylovým centrem je

$$\psi(\vec{r}) = \exp\{i\,k\,z\} + f(\theta)\frac{\exp\{i\,k\,r\}}{r} \quad . \tag{15.10}$$

Budeme počítat tok ploškou poloměru R, kdy jsou splněny nerovnosti

$$\frac{R}{z} \ll 1 \quad , \quad \frac{k\,R^2}{z} \gg 2\pi \quad , \tag{15.11}$$

což znamená, že úhlová velikost plošky (viděno z rozptylového centra) je malá, ale ploška obsahuje mnoho Fesnelových zón. Potom (polární souřadnice)

$$\left|\psi(\rho,z)\right|^2 \approx 1 + 2\Re\left\{ f(0)\frac{\exp\{i\,k\,\rho^2/z\}}{z} \right\} \tag{15.12}$$

a tok procházející ploškou je

$$2\pi\int_0^R |\psi|^2\,\rho\,d\rho \approx \pi\,R^2 - \frac{4\pi}{k}\Im\{f(0)\} \quad . \tag{15.13}$$

Plocha je zmenšena o účinný průřez rozptylu.

15.3. Další vlastnosti amplitudy rozptylu.

Vzhledem k symetrii Schrödingerovy rovnice vůči časové inverzi musí být řešením také komplexně sdružená funkce

$$\begin{aligned} \Psi^*(\vec{r}) &= \frac{\exp\{i\,k\,r\}}{k\,r}F^*\left(-\vec{n}_f\right) - \frac{\exp\{-i\,k\,r\}}{k\,r}\hat{S}^*\,F^*\left(\vec{n}_f\right) = \\ &\frac{\exp\{-i\,k\,r\}}{k\,r}\Phi\left(-\vec{n}_f\right) - \frac{\exp\{i\,k\,r\}}{k\,r}\hat{P}\,\hat{S}^T\,\hat{P}\Phi\left(\vec{n}_f\right) \quad , \end{aligned} \tag{15.14}$$

kde

$$\Phi(-\vec{n}) = -\hat{S}^*\,F^*(\vec{n}) \quad , \quad F(-\vec{n}) = -\hat{P}\,F(\vec{n}) \quad . \tag{15.15}$$

Porovnáním (15.5) a (15.14) dostáváme relaci

$$\hat{P}\,\hat{S}^T\,\hat{P} = \hat{S} \quad , \quad \hat{P}\,\hat{f}^T\,\hat{P} = \hat{f} \quad , \quad f\left(\vec{n}_i,\vec{n}_f\right) = f\left(-\vec{n}_f,-\vec{n}_i\right) \quad . \tag{15.16}$$

16. Operátor Greenovy funkce.

Operátor Greenovy funkce definujeme jako inversní operátor k operátoru vlastní hodnoty hamiltoniánu

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left(E - \hat{H} + i\,\varepsilon\right)\hat{G} = \hat{1} \quad , \quad \hat{G} = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E - \hat{H} + i\,\varepsilon} \quad . \tag{16.1}$$

Často budeme potřebovat větu: Buď $f(z)$ funkce analytická pro $\Im\{z\}\geq 0$ s vyjímkou konečného počtu pólů, $f(z)\to 0$ pro $|z|\to\infty$ rovnoměrně. Potom pro hlavní hodnotu $\wp$ nevlastního integrálu dostáváme

$$\wp\left\{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx\right\} = 2\pi i\sum R + \pi i\sum R_0 \quad , \tag{16.2}$$

kde R jsou residua v pólech v horní polorovině, R_0 residua v pólech na reálné ose (např. Whittaker a Watson, A Course of Modern Analysis). Důsledkem je, že pro funkci analytickou v horní polorovině (včetně reálné osy) nebo dolní polorovině (včetně reálné osy) můžeme psát (integrál vlevo můžeme doplněním převést na sumu residuí funkce f v horní nebo dolní polorovině, druhý výraz vpravo je záporně vzaté residuum (pro funkci analytickou v horní polorovině) nebo residuum (pro funkci analytickou v dolní polorovině) v pólu na reálné ose

$$\begin{gathered}\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x-x_0\pm i\varepsilon}\,dx = \wp\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{x-x_0}\,dx\right\} \pm i\pi f(x_0) \quad , \\ \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{x-x_0\pm i\varepsilon} = \wp\left\{\frac{1}{x-x_0}\right\} \pm i\pi\,\delta(x-x_0) \quad .\end{gathered} \tag{16.3}$$

Specielně pro exponenciální funkci máme

$$\begin{gathered}\wp\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\{i x t\}}{x-x_0}\,dx\right\} = i\pi\exp\{i x_0 t\} \quad , \quad t>0 \quad , \\ \wp\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\{i x t\}}{x-x_0}\,dx\right\} = -i\pi\exp\{i x_0 t\} \quad , \quad t<0 \quad .\end{gathered} \tag{16.4}$$

Pro hamiltonián složený ze dvou částí $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$, $\hat{H}_0$ je základní část (neporušený hamiltonián), $\hat{V}$ je interakční část (porucha), můžeme hledat řešení pomocí vztahů

$$\begin{gathered}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0+i\varepsilon} + \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0+i\varepsilon}\hat{V}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+i\varepsilon} = \\ \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0+i\varepsilon}\left[\hat{1}+\hat{V}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+i\varepsilon}\right] = \\ \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0+i\varepsilon}\left[\lim_{\varepsilon\to 0}\left(E-\hat{H}_0-\hat{V}+i\varepsilon\right)+\hat{V}\right]\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+i\varepsilon} = \\ \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E-\hat{H}_0-\hat{V}+i\varepsilon} \quad ,\end{gathered} \tag{16.5}$$

a tedy

$$\hat{G}=\hat{G}_0+\hat{G}_0\hat{V}\hat{G} \quad , \quad \hat{G}=\hat{G}_0+\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0+\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0+\ldots \tag{16.6}$$

Pro vlnovou funkci dostáváme

$$
\begin{aligned}
\left|\Psi\right\rangle &= \frac{1}{\hat{1}-\hat{G}_0\hat{V}}\left|\Psi^{(0)}\right\rangle = \left[\hat{1}+\hat{G}_0\hat{V}+\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}+\dots\right]\left|\Psi^{(0)}\right\rangle = \\
&\left[\hat{1}+\left(\hat{G}_0+\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0+\dots\right)\hat{V}\right]\left|\Psi^{(0)}\right\rangle = \left[\hat{1}+\hat{G}\hat{V}\right]\left|\Psi^{(0)}\right\rangle \quad .
\end{aligned} \tag{16.7}
$$

Zapíšeme-li Hamiltonův operátor $\hat{H}$ pomocí vlastních vektorů $\left|\Psi_m\right\rangle$ a Hamiltonův operátor $\hat{H}_0$ pomocí vlastních vektorů $\left|\Phi_m\right\rangle$

$$
\hat{H} = \sum_m E_m \left|\Psi_m\right\rangle\left\langle\Psi_m\right| \quad , \quad \hat{H}_0 = \sum_m E_m^{(0)} \left|\Phi_m\right\rangle\left\langle\Phi_m\right| \quad , \tag{16.8}
$$

můžeme pro operátory Greenovy funkce psát

$$
\hat{G} = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m \frac{\left|\Psi_m\right\rangle\left\langle\Psi_m\right|}{E-E_m+i\varepsilon} \quad , \quad \hat{G}_0 = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m \frac{\left|\Phi_m\right\rangle\left\langle\Phi_m\right|}{E-E_m^{(0)}+i\varepsilon} \quad . \tag{16.9}
$$

Pro stopu operátoru Greenovy funkce máme

$$
\mathrm{Tr}\left\{\hat{G}\right\} = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m \frac{1}{E-E_m+i\varepsilon} \quad . \tag{16.10}
$$

Greenova funkce v souřadnicové representaci je

$$
\begin{aligned}
\left\langle\vec{r}\left|\hat{G}\right|\vec{r}\,'\right\rangle &\equiv G\left(\vec{r},\vec{r}\,'\middle|E\right) = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m \frac{\Psi_m^*\left(\vec{r}\,'\right)\Psi_m\left(\vec{r}\right)}{E-E_m+i\varepsilon} \quad , \\
\int G\left(\vec{r},\vec{r}\middle|E\right)d^s\vec{r} &= \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m \frac{1}{E-E_m+i\varepsilon} \quad .
\end{aligned} \tag{16.11}
$$

Pro kvasikontinuální energiové spektrum přejdeme od sumace k integraci

$$
\sum_m f\left(E_m\right) \quad \to \quad \int f\left(x\right)\rho\left(x\right)dx \quad , \tag{16.12}
$$

takže můžeme psát

$$
\begin{aligned}
\int G\left(\vec{r},\vec{r}\middle|E\right)d^s\vec{r} &= \lim_{\varepsilon\to 0}\int \frac{\rho\left(x\right)}{E-x+i\varepsilon}dx \quad , \\
\rho\left(E\right) &= -\frac{1}{\pi}\Im\left\{\int G\left(\vec{r},\vec{r}\middle|E\right)d^s\vec{r}\right\} \quad .
\end{aligned} \tag{16.13}
$$

Pro volné částice platí

$$
\begin{aligned}
&E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad , \quad \Psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\exp\left\{i\vec{k}\cdot\vec{r}\right\} \quad , \quad \rho\left(E_{\vec{k}}\right)dE_{\vec{k}} = \frac{\Omega}{\left(2\pi\right)^s}d^s\vec{k} \quad , \\
&G\left(\vec{r},\vec{r}\,'\middle|E\right) = \frac{2m}{\left(2\pi\right)^s}\lim_{\varepsilon\to 0}\int \frac{\exp\left\{i\vec{k}\cdot\left(\vec{r}-\vec{r}\,'\right)\right\}}{2mE-\hbar^2\vec{k}^2+i\varepsilon}d^s\vec{k} \quad .
\end{aligned} \tag{16.14}
$$

Greenova funkce pro časově závislou Schrödingerovu rovnici (přitom $\hat{H}$ explicitně nezávisí na čase) je

$$G(\vec r,t|\vec r',t')=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{dE}{2\pi\hbar}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E(t-t')\right\}\lim_{\varepsilon\to 0}\sum_m\frac{\Psi_m^*(\vec r')\Psi_m(\vec r)}{E-E_m+i\varepsilon}\quad ,$$
$$G(\vec r,t|\vec r',t')=\begin{cases}\dfrac{i}{\hbar}\sum\limits_m\Psi_m^*(\vec r')\Psi_m(\vec r)\exp\left\{-\dfrac{i}{\hbar}E_m(t-t')\right\} & t\geq t'\\ 0 & t<t'\end{cases}\quad . \tag{16.15}$$

Pro volné částice je

$$G(\vec r,t|\vec r',t')=\begin{cases}\dfrac{i}{\hbar}\left[\dfrac{m}{2\pi i\hbar(t-t')}\right]^{s/2}\exp\left\{i\dfrac{m(\vec r-\vec r')^2}{2\hbar(t-t')}\right\} & t\geq t'\\ 0 & t<t'\end{cases}\quad . \tag{16.16}$$

17. Vodíkový atom v elektrickém a magnetickém poli.

17.1. Hamiltonián.

Lagrangeova funkce elektronu a protonu ve vnějším homogenním elektrickém a magnetickém poli je

$$L(\vec v_e,\vec v_p,\vec r_e,\vec r_p)=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec r_e-\vec r_p|}+$$
$$\frac{m_e}{2}\vec v_e^2+\frac{e}{2}(\vec B\times\vec r_e)\cdot\vec v_e+e\vec E\cdot\vec r_e+\frac{m_p}{2}\vec v_p^2-\frac{e}{2}(\vec B\times\vec r_p)\cdot\vec v_p-e\vec E\cdot\vec r_p\quad . \tag{17.1}$$

Zavedeme nové souřadnice, redukovanou a celkovou hmotnost

$$\vec r=\vec r_e-\vec r_p\quad ,\quad \vec R=\frac{m_e\vec r_e+m_p\vec r_p}{m_e+m_p}\quad ,\quad m=\frac{m_e m_p}{m_e+m_p}\quad ,$$
$$\vec v=\vec v_e-\vec v_p\quad ,\quad \vec V=\frac{m_e\vec v_e+m_p\vec v_p}{m_e+m_p}\quad ,\quad M=m_e+m_p \tag{17.2}$$

a přidáme k Lagrangeově funkci totální derivaci funkce $f(\vec r,\vec R)=-(\vec B\times\vec R)\cdot\vec r$. Hamiltonova funkce je nyní

$$H(\vec p,\vec P,\vec r,\vec R)=\frac{1}{2m_e}\left(\vec p-\frac{e}{2}\frac{m_p-m_e}{m_p+m_e}\vec B\times\vec r\right)^2+$$
$$\frac{1}{2M}(\vec P-e\vec B\times\vec r)^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec r|}-e\vec E\cdot\vec r\quad . \tag{17.3}$$

Po úpravách a zavedení spinu dostáváme Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\vec{p}}^2 - \mu_B \vec{B}\cdot\left[\left(1-\frac{m_e}{m_p}\right)\hat{\vec{l}} + 2\hat{\vec{s}}\right] + \frac{e^2}{8m}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)^2 +$$
$$\frac{1}{2M}\hat{\vec{P}}^2 - \mu_0 \vec{B}\cdot\left[-\frac{2m_p}{M}\left(\vec{r}\times\hat{\vec{P}}\right) + g_{ps}\hat{\vec{S}}\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}|} - e\vec{E}\cdot\vec{r} \quad , \tag{17.4}$$

kde $\mu_0 = -e\hbar/(2m_p)$ je jaderný magneton a g_{ps} je spinový gyromagnetický faktor protonu.

Zanedbání členů obsahujících ve jmenovateli hmotnost protonu vede k výslednému tvaru Hamiltonova operátoru

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\vec{p}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}|} - \mu_B \vec{B}\cdot\left(\hat{\vec{l}} + 2\hat{\vec{s}}\right) + \frac{e^2}{8m}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)^2 - e\vec{E}\cdot\vec{r} \quad . \tag{17.5}$$

17.2. Schrödingerova rovnice pro atom vodíku.

V souřadnicové representaci dostáváme Schrödingerovu rovnici

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \quad ,$$
$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R = 0 \tag{17.6}$$

ve sférických souřadnicích nebo

$$\psi(\xi,\eta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} f_1(\xi) f_2(\eta)\exp\{im\varphi\} \quad ,$$
$$\frac{d^2 f_1}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{df_1}{d\xi} + \left(\frac{mE}{2\hbar^2} - \frac{m^2}{4\xi^2} + \frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{\beta_1}{\xi}\right)f_1 = 0 \quad ,$$
$$\frac{d^2 f_2}{d\eta^2} + \frac{1}{\eta}\frac{df_2}{d\eta} + \left(\frac{mE}{2\hbar^2} - \frac{m^2}{4\eta^2} + \frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{\beta_2}{\eta}\right)f_2 = 0 \quad , \tag{17.7}$$
$$\beta_1 + \beta_2 = 1 \quad .$$

v parabolických souřadnicích

$$x = \sqrt{\xi\eta}\cos\varphi \quad , \quad y = \sqrt{\xi\eta}\sin\varphi \quad , \quad z = \frac{1}{2}(\xi - \eta) \quad ,$$
$$\xi = \sqrt{x^2+y^2+z^2} + z \quad , \quad \eta = \sqrt{x^2+y^2+z^2} - z \quad , \quad \varphi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x} \quad . \tag{17.8}$$

Zavedením bezrozměrných veličin

$$\rho = \frac{2r}{na_B} \quad , \quad \rho_1 = \frac{\xi}{na_B} \quad , \quad \rho_2 = \frac{\eta}{na_B} \quad , \quad \varepsilon = \frac{E}{E_B} \quad ,$$
$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{m} \quad , \quad E_B = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m}{\hbar^2} \quad , \quad n = \frac{1}{(-2\varepsilon)^{1/2}} \tag{17.9}$$

a substitucemi (*m* v (17.9) je redukovaná hmotnost, *m* v (17.10) je kvantové číslo!)

$$R(r)=\rho^{l}\exp\left\{-\frac{1}{2}\rho\right\}w(\rho)\quad,\quad f_1(\xi)=\rho_1^{|m|/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}\rho_1\right\}w_1(\rho_1)\quad,$$
$$f_2(\eta)=\rho_2^{|m|/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}\rho_2\right\}w_2(\rho_2) \tag{17.10}$$

dojdeme ke kanonickému tvaru diferenciálních rovnic. Pro řešení ve sférických souřadnicích dostáváme

$$\rho\, w''+\left(2l+2-\rho\right)w'+\left(n-l-1\right)w=0 \tag{17.11}$$

a pro řešení v parabolických souřadnicích je

$$\begin{aligned}
&\rho_1\, w_1''+\left(|m|+1-\rho_1\right)w_1'+n_1\, w_1=0\quad,\quad n_1=-\frac{|m|+1}{2}+n\,\beta_1\quad,\\
&\rho_2\, w_2''+\left(|m|+1-\rho_2\right)w_2'+n_2\, w_2=0\quad,\quad n_2=-\frac{|m|+1}{2}+n\,\beta_2\quad,\\
&\qquad\qquad n=n_1+n_2+|m|+1\quad.
\end{aligned} \tag{17.12}$$

Vlastní funkce operátorů $\hat{\vec{l}}^{\,2},\hat{\vec{s}}^{\,2},\hat{l}_z,\hat{s}_z$ a vlastní funkce operátorů $\hat{\vec{j}}^{\,2},\hat{\vec{l}}^{\,2},\hat{\vec{s}}^{\,2},\hat{j}_z$ jsou

$$\begin{aligned}
&\psi_{l,m,\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)=\begin{pmatrix}Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)\\0\end{pmatrix}\quad,\quad \psi_{l,m,-\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)=\begin{pmatrix}0\\Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)\end{pmatrix}\quad,\\
&\psi_{j=l+\frac{1}{2},l,m_j}(\vartheta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m_j+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m_j-\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)\\ \sqrt{l-m_j+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m_j+\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)\end{pmatrix}\quad,\\
&\psi_{j=l-\frac{1}{2},l,m_j}(\vartheta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l-m_j+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m_j-\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)\\ -\sqrt{l+m_j+\frac{1}{2}}\,Y_{l,m_j+\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)\end{pmatrix}\quad.
\end{aligned} \tag{17.13}$$

17.3. Degenerovaná hypergeometrická funkce.

Řešením rovnice

$$z\,u''+(\gamma-z)u'-\alpha u=0 \tag{17.14}$$

je degenerovaná hypergeometrická funkce $F(\alpha,\gamma,z)$. Můžeme ji zapsat pomocí řady nebo integrálního vyjádření

$$\begin{aligned}
&F(\alpha,\gamma,z)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\alpha)_n}{(\gamma)_n\, n!}z^n\quad,\\
&F(\alpha,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\alpha)}\int_0^1 t^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}\exp\{z\,t\}\,dt\quad.
\end{aligned} \tag{17.15}$$

V těchto výrazech užíváme standardního značení

$$(\alpha)_n=\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+n-1)=\frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\alpha)} \tag{17.16}$$

a funkcí

$$\Gamma(z)=\int_0^{\infty}\exp\{-t\}t^{z-1}\,dt \quad , \quad \Re\{z\}>0 \quad ,$$
$$\frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\alpha)}{\Gamma(\gamma)}=\int_0^1 t^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}\,dt \quad . \qquad (17.17)$$

Řešení $w=F(-n+l+1,2l+2,\rho)$ pro radiální souřadnici ve sférických souřadnicích a $w_1=F(-n_1,|m|+1,\rho_1)$ a $w_2=F(-n_2,|m|+1,\rho_2)$ pro parabolické souřadnice jsou polynomy pro $n-l-1$, n_1 a n_2 celá nezáporná čísla. Při pevném n a l probíhá m $2l+1$ hodnot od $-l$ do l, l se mění od 0 do n-1, máme tedy n^2-násobnou degeneraci příslušné energiové hladiny. Týž výsledek musí dávat i vyjádření v parabolických souřadnicích, kde při pevném n a $|m|$ nabývá n_1 $n-|m|$ hodnot od 0 do $n-|m|-1$, přitom $|m|$ se mění od 0 do n-1.

17.4. Nerelativistická aproximace Diracovy rovnice.

Diracova rovnice pro elektron ve vnějším poli má tvar

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-mc^2-e\Phi(\vec r)\right]u=c\vec\sigma\cdot\left[\hat{\vec p}-e\vec A(\vec r)\right]v \quad ,$$
$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+mc^2-e\Phi(\vec r)\right]v=c\vec\sigma\cdot\left[\hat{\vec p}-e\vec A(\vec r)\right]u \quad , \qquad (17.18)$$

kde u a v jsou spinory a potenciály určují intenzitu a indukci pole

$$\vec E=-\vec\nabla\cdot\Phi(\vec r) \quad , \quad \vec B=\vec\nabla\times\vec A(\vec r) \quad . \qquad (17.19)$$

Budeme uvažovat o stacionárních stavech elektronů, dosadíme tedy

$$u\to\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left(T+mc^2\right)t\right\}u \quad , \quad v\to\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left(T+mc^2\right)t\right\}v \quad , \qquad (17.20)$$

kde T je „kinetická energie“. Diracova rovnice má nyní tvar

$$\left[T-e\Phi(\vec r)\right]u=c\vec\sigma\cdot\left[\hat{\vec p}-e\vec A(\vec r)\right]v \quad ,$$
$$\left[T-e\Phi(\vec r)+2mc^2\right]v=c\vec\sigma\cdot\left[\hat{\vec p}-e\vec A(\vec r)\right]u \quad . \qquad (17.21)$$

V prvním přiblížení předpokládáme $\left|T-e\Phi(\vec r)\right|\ll 2mc^2$, takže můžeme dosadit do první rovnice za spinor v výraz

$$cv=\frac{1}{2m}\vec\sigma\cdot\left(\hat{\vec p}-e\hat A\right)u \qquad (17.22)$$

a s využitím úpravy

$$\left[\vec\sigma\cdot\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)\right]^2=\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)^2+i\vec\sigma\cdot\left[\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)\times\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)\right]=$$
$$\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)^2-ie\vec\sigma\cdot\left[\hat{\vec p}\times\hat A+\vec A\times\hat{\vec p}\right]=\left(\hat{\vec p}-e\vec A\right)^2-e\hbar\vec\sigma\cdot\vec B \qquad (17.23)$$

dostáváme konečně nerelativistickou Pauliho rovnici

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)^2+e\Phi-\frac{e\hbar}{2m}\vec{\sigma}\cdot\vec{B}\right]u=T\,u \quad . \tag{17.24}$$

Pro hustotu pravděpodobnosti ρ a hustotu toku $\vec{j}$ dostáváme v tomto přiblížení

$$\begin{gathered}\rho=u^+u+v^+v\approx u^+u \quad , \quad \vec{j}=c\left(u^+\vec{\sigma}\,v+v^+\vec{\sigma}\,u\right)\approx \\ \frac{i\hbar}{2m}\left(\left(\vec{\nabla}u^+\right)u-u^+\vec{\nabla}u\right)-\frac{e}{m}\vec{A}u^+u+\frac{\hbar}{2m}\vec{\nabla}\times\left(u^+\vec{\sigma}\,u\right) \quad .\end{gathered} \tag{17.25}$$

Ve druhém přiblížení dosadíme do první rovnice ze druhé za spinor v

$$c\,v=\frac{1}{2m}\left(1-\frac{T-e\Phi}{2mc^2}\right)\vec{\sigma}\cdot\left(\hat{\vec{p}}-e\hat{A}\right)u \quad . \tag{17.26}$$

Důležité je také zavedení nového „Schrödingerova“ spinoru, pro který by i v této aproximaci platilo $\rho\approx u_S^+u_S$, tedy

$$u_S=\left[1+\frac{\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)^2-e\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{B}}{8m^2c^2}\right]u \quad . \tag{17.27}$$

S využitím úpravy

$$\left(\vec{\sigma}\cdot\vec{E}\right)\cdot\left[\vec{\sigma}\cdot\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)\right]=\vec{E}\cdot\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)+i\,\vec{\sigma}\cdot\left[\vec{E}\times\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)\right] \tag{17.28}$$

a zanedbáním členů vyššího řádu máme pak tvar konečný Schrödingerovy rovnice ve druhé aproximaci pro spinor u_S

$$\left(\hat{H}_1+\hat{H}_2\right)u_S=T\,u_S \quad , \tag{17.29}$$

kde

$$\hat{H}_1=\frac{1}{2m}\left[\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)^2-e\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{B}\right]+e\Phi \tag{17.30}$$

a

$$\begin{gathered}\hat{H}_2= \\ -\frac{1}{8m^3c^2}\left[\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)^2-e\hbar\vec{\sigma}\cdot\vec{B}\right]^2-\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\vec{\nabla}\cdot\vec{E}-\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma}\cdot\left[\vec{E}\times\left(\hat{\vec{p}}-e\vec{A}\right)\right] \quad .\end{gathered} \tag{17.31}$$

Ve sféricky symetrickém elektrostatickém poli máme

$$\vec{E}=-\frac{\vec{r}}{r}\frac{d\Phi}{dr} \quad , \quad \vec{B}=0 \quad , \tag{17.32}$$

takže pro hamiltonián $\hat{H}_2$ dostáváme

$$\hat{H}_2=-\frac{1}{8m^3c^2}\hat{\vec{p}}^4+\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta U+\frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\hat{\vec{l}}\cdot\hat{\vec{s}} \quad , \tag{17.33}$$

kde

$$U=e\Phi \quad , \quad \hat{\vec{s}}=\frac{1}{2}\vec{\sigma} \quad , \quad \hat{\vec{l}}=\frac{1}{\hbar}\vec{r}\times\hat{\vec{p}} \quad . \tag{17.34}$$

17.5. Jemná struktura ve vodíkovém atomu.

Potenciál je v tomto případě coulombovský potenciál protonu, tedy

$$U=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\quad,\quad \vec{E}=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\vec{r}\quad,\quad \Delta U=\frac{e^2}{\varepsilon_0}\delta(\vec{r})\quad. \tag{17.35}$$

Hamiltonián je pak

$$\hat{H}_2=\alpha^2 E_B\left(-\frac{1}{4}a_B^4\Delta^2+\pi\delta\left(\frac{r}{a_B}\right)+\left(\frac{a_B}{r}\right)^3\hat{\vec{l}}\cdot\hat{\vec{s}}\right)\quad, \tag{17.36}$$

kde

$$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\quad,\quad E_B=\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2\quad,\quad a_B=\frac{1}{\alpha}\frac{\hbar}{mc}\quad. \tag{17.37}$$

Veličina α se nazývá konstanta jemné struktury. Střední hodnota (první oprava k energii v poruchové teorii) hamiltoniánu $\hat{H}_2$ je

$$\Delta E_n=\left\langle n\,j\middle|\hat{H}_2\middle|n\,j\right\rangle=-\alpha^2\frac{E_B}{n^4}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\quad. \tag{17.38}$$

Degenerace energiových hladin je částečně sejmuta, pořadí hladin je $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$=$2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s_{1/2}$=$3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$=$3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ atd.

17.6. Anomální Zeemanův jev.

Atom je v homogenním magnetickém poli $\vec{B}=B\vec{e}_z$. V bázi tvořené vektory

$$\left|m_l=m_j-\frac{1}{2},m_s=\frac{1}{2}\right\rangle\quad,\quad\left|m_l=m_j+\frac{1}{2},m_s=-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{17.39}$$

má operátor spin - orbitální interakce

$$\hat{\vec{l}}\cdot\hat{\vec{s}}=\frac{1}{2}\left(\hat{l}_x+i\hat{l}_y\right)\left(\hat{s}_x-i\hat{s}_y\right)+\frac{1}{2}\left(\hat{l}_x-i\hat{l}_y\right)\left(\hat{s}_x+i\hat{s}_y\right)+\hat{l}_z\hat{s}_z \tag{17.40}$$

maticové vyjádření

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(m_j-\frac{1}{2}\right) & \frac{1}{2}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2\right]^{1/2} \\ \frac{1}{2}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2\right]^{1/2} & -\frac{1}{2}\left(m_j+\frac{1}{2}\right)\end{pmatrix}\quad. \tag{17.41}$$

Předpokládejme $l\neq 0$. Při započtení členu $\mu_B B\left(l_z+2s_z\right)$ z hamiltoniánu $\hat{H}_1$ a členu se spin - orbitální interakcí z hamiltoniánu $\hat{H}_2$ do interakčního hamiltoniánu máme v maticové reprezentaci

$$\begin{pmatrix} \xi\left(m_j-\frac{1}{2}\right)+\eta\left(m_j+\frac{1}{2}\right) & \xi\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2\right]^{1/2} \\ \xi\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-m_j^2\right]^{1/2} & -\xi\left(m_j+\frac{1}{2}\right)+\eta\left(m_j-\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix} , \tag{17.42}$$

kde

$$\xi=\frac{\alpha^2 E_B}{2n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \quad , \quad \eta=-\frac{e\hbar B}{2m} \quad . \tag{17.43}$$

Sekulární rovnice dává pro opravy energie

$$\delta E = m_j \eta - \frac{\xi}{2} \pm \left[\xi^2\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + m_j \xi \eta + \frac{1}{4}\eta^2\right]^{1/2} \quad . \tag{17.44}$$

V případě slabého magnetického pole dostáváme rozštěpení všech hladin, anomální Zeemanův jev (přičetli jsme i zbývající příspěvky z $\hat{H}_2$)

$$\delta E = \begin{cases} -\frac{\alpha^2 E_B}{n^4}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)+m_j \mu_B B \frac{l+1}{l+\frac{1}{2}} & j=l+\frac{1}{2} \\ -\frac{\alpha^2 E_B}{n^4}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)+m_j \mu_B B \frac{l}{l+\frac{1}{2}} & j=l-\frac{1}{2} \end{cases} . \tag{17.45}$$

V případě silnějšího magnetického pole se degenerace částečně opět objevuje (normální Zeemanův jev)

$$\delta E = \begin{cases} -\frac{\alpha^2 E_B}{n^4}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}-\frac{n\, m_l\, m_s}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\right)+\mu_B B\left(m_j+\frac{1}{2}\right) \\ -\frac{\alpha^2 E_B}{n^4}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}-\frac{n\, m_l\, m_s}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\right)+\mu_B B\left(m_j-\frac{1}{2}\right) \end{cases} , \tag{17.46}$$

kde první případ platí pro $m_l = m_j - 1/2$, $m_s = 1/2$ a v druhém je $m_l = m_j + 1/2$, $m_s = -1/2$.

17.7. Starkův jev.

Umístění vodíkového atomu do homogenního elektrického pole vede k částečnámu sejmutí degenerace. Ukážeme to na příkladu hladiny s $n=2$. Potřebné vlnové funkce jsou

$$\chi_1 = \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left\{ -\frac{r}{a_B} \right\} \quad ,$$

$$\chi_2 = \psi_{210} = \sqrt{\frac{3}{8\pi a_B^3}} \cos\theta \left(1 - \frac{r}{2a_B} \right) \exp\left\{ -\frac{r}{2a_B} \right\} \quad ,$$

$$\chi_3 = \psi_{211} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \sin\theta \exp\{ i\phi \} \frac{r}{a_b} \exp\left\{ -\frac{r}{2a_B} \right\} \quad , \tag{17.47}$$

$$\chi_4 = \psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \sin\theta \exp\{ -i\phi \} \frac{r}{a_b} \exp\left\{ -\frac{r}{2a_B} \right\} \quad .$$

Pro poruchový člen $\hat{V} = -e\,E\,r\cos\theta$ dostáváme pomocí (17.47) maticové vyjádření

$$V_{ik} = -e\,E \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi_i^*(r,\theta,\phi)\, \chi_k(r,\theta,\phi) \sin\theta \cos\theta\, r^3\, d\phi\, d\theta\, dr \quad , \tag{17.48}$$

což po jednoduché integraci dává

$$V_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & V & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad V = \frac{32\sqrt{6}}{243} e\,E\,a_B \quad . \tag{17.49}$$

Po diagonalizaci dostáváme rozštěpení původní hladiny na tři s dvojnásobnou degenerací u neposunuté hladiny

$$\Delta E = 0 \quad , \quad \chi_3, \chi_4 \quad ,$$

$$\Delta E = V \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3 - \chi_4) \quad , \tag{17.50}$$

$$\Delta E = -V \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3 + \chi_4) \quad .$$

18. Variační metody.

18.1. Variační princip.

Rovnice pro vlastní hodnoty hamiltoniánu (Schrödingerova rovnice) může být odvozena z variačního principu

$$\delta J = 0 \quad , \quad J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \quad . \tag{18.1}$$

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

$$\left(\delta \langle \psi | \right) | \alpha \rangle + \langle \beta | \left(\delta | \psi \rangle \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad | \alpha \rangle = 0 \quad , \quad \langle \beta | = 0 \quad . \tag{18.2}$$

18.2. Hartreeho - Fockova metoda self-konzistentního pole.

Pro výpočet mnohaelektronových systémů je vhodná metoda self-konzistentního 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

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad , \quad \hat{H}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \quad , \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \hat{V}_{ik} \quad ,$$
$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + eV(\vec{r}_i) \quad , \quad \hat{V}_{ik} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad . \tag{18.3}$$

Pro vlnovou funkci volíme pak

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \ldots, \vec{r}_N, s_N,) =$$
$$\sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1, s_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_1, s_1) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_1, s_1) \\ \psi_{n_1}(\vec{r}_2, s_2) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2, s_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_2, s_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{n_1}(\vec{r}_N, s_N) & \psi_{n_N}(\vec{r}_N, s_N) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad . \tag{18.4}$$

Jednočásticové vlnové funkce můžeme psát jako součin souřadnicové a spinové funkce a budeme požadovat jejich ortonormalitu. Variační funkcionál má v takovém případě tvar

$$J = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{n_i}^*(\vec{r}_i) \hat{H}_i \psi_{n_i}(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i - \sum_{i=1}^{N} E_i \int \psi_{n_i}^*(\vec{r}_i) \psi_{n_i}(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i +$$
$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \iint \psi_{n_i}^*(\vec{r}_i) \psi_{n_k}^*(\vec{r}_k) \hat{V}_{ik} \psi_{n_i}(\vec{r}_i) \psi_{n_k}(\vec{r}_k) \, d^3\vec{r}_i \, d^3\vec{r}_k - \tag{18.5}$$
$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \delta_{s_i s_k} \iint \psi_{n_i}^*(\vec{r}_i) \psi_{n_k}^*(\vec{r}_k) \hat{V}_{ik} \psi_{n_i}(\vec{r}_k) \psi_{n_k}(\vec{r}_i) \, d^3\vec{r}_i \, d^3\vec{r}_k \quad .$$

Po variaci dostáváme soustavu rovnic

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + eV(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \sim i}}^{N} \int \psi_{n_k}^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{n_k}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \right] \psi_{n_i}(\vec{r})$$
$$- \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \sim i}}^{N} \delta_{s_i s_k} \int \psi_{n_k}^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{n_i}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \right] \psi_{n_k}(\vec{r}) = E_i \psi_{n_i}(\vec{r}) \quad . \tag{18.6}$$

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

$$E=\sum_{i=1}^{N}\int\psi_{n_i}^{*}(\vec r)$$

$$\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec r}+eV(\vec r)+\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{k=1\\k\sim i}}^{N}\int\psi_{n_k}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_k}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_i}(\vec r)\right. \tag{18.7}$$

$$\left.-\left[\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{k=1\\k\sim i}}^{N}\delta_{s_i s_k}\int\psi_{n_k}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_i}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_k}(\vec r)\right\} \quad .$$

Pro atom se Z protony v jádře a dvěma elektrony dostáváme

$$\begin{aligned}&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\psi_{n_2}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_2}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_1}(\vec r)\\&-\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\delta_{s_1 s_2}\int\psi_{n_2}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_1}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_2}(\vec r)=E_1\,\psi_{n_1}(\vec r) \quad ,\\&\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\psi_{n_1}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_1}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_2}(\vec r)\\&-\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\delta_{s_1 s_2}\int\psi_{n_1}^{*}(\vec r\,')\frac{1}{|\vec r-\vec r\,'|}\psi_{n_2}(\vec r\,')\,d^3\vec r\,'\right]\psi_{n_1}(\vec r)=E_2\,\psi_{n_2}(\vec r) \quad .\end{aligned} \tag{18.8}$$

Při konkrétních výpočtech je výhodné použít rozkladu

$$\frac{1}{|\vec r_1-\vec r_2|}=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^{*}(\vartheta_1,\varphi_1)\,Y_{lm}(\vartheta_2,\varphi_2) \quad . \tag{18.9}$$

18.3. Ritzova variační metoda.

Je zřejmé, že pro nejmenší hodnotu energiového spektra platí nerovnost

$$E_0\le J=\frac{\langle\psi|\hat H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad . \tag{18.10}$$

Důkaz je jednoduchý. Zapišme

$$|\psi\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n|\psi\rangle \quad , \quad \hat H|n\rangle=E_n|n\rangle \quad . \tag{18.11}$$

Potom

$$J=\frac{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle n|\psi\rangle|^2E_n}{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle n|\psi\rangle|^2}=\frac{\sum_{n=1}^{\infty}|\langle n|\psi\rangle|^2(E_n-E_0)}{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle n|\psi\rangle|^2}+E_0\ge E_0 \quad . \tag{18.12}$$

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

$$J(\alpha_1,\ldots,\alpha_M) = \frac{\langle \psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_M) | \hat{H} | \psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_M) \rangle}{\langle \psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_M) | \psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_M) \rangle} \quad . \tag{18.13}$$

Zvláštní pozornosti si zaslouží případ, kdy parametry α_m jsou koeficienty lineární kombinace vektorů báze M-rozměrného podprostoru příslušného Hilbertova prostoru. Potom je úloha převedena na nalezení vlastních hodnot a vlastních vektorů projekce $\hat{H}_P$ hamiltoniánu do tohoto podprostoru

$$\hat{H}_P = \sum_{i,k=1}^{M} |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_k\rangle\langle\phi_k| \quad , \quad \hat{H}_P|\phi_i\rangle = E_P|\phi_i\rangle, \tag{18.14}$$

tedy

$$\begin{vmatrix} \langle\phi_1|\left(\hat{H}-E_P\right)|\phi_1\rangle & \cdots & \langle\phi_1|\left(\hat{H}-E_P\right)|\phi_M\rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle\phi_M|\left(\hat{H}-E_P\right)|\phi_1\rangle & \cdots & \langle\phi_M|\left(\hat{H}-E_P\right)|\phi_M\rangle \end{vmatrix} = 0 \quad . \tag{18.15}$$

Vektory báze mohou být parametrizovány S parametry β_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

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{M} \alpha_m \psi_{\{n_m\}}\left(\vec{r}-\vec{R}_m\right) \tag{18.16}$$

a těchto vlnových funkcí užijeme při vytváření mnohaelektronové vlnové funkce.

19. Bornova-Oppenheimerova aproximace.

Pro výpočet stacionárních stavů molekul je vhodná Bornova-Oppenheimerova 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

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

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \Delta_i + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^{N} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_k\right|} \quad , \tag{19.1}$$

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

Vlnovou funkci hledáme ve tvaru

$$\psi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) = \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) \quad , \tag{19.2}$$

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

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

$$\left. \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{r=1}^{M} \frac{Z_r}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_r\right|} \right] \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) = U\left(\{\vec{R}\}\right) \chi\left(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}\right) \quad , \tag{19.3}$$

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

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

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

$$J = \int \mathrm{X}^*\left(\{\vec{R}\}\right) \left[-\hbar^2 \sum_{r=1}^{M} \frac{1}{2M_r} \Delta_r + U\left(\{\vec{R}\}\right) - E\right] \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) d\{\vec{R}\} \quad . \tag{19.4}$$

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

$$\left[-\hbar^2 \sum_{r=1}^{M} \frac{1}{2M_r} \Delta_r + U\left(\{\vec{R}\}\right) - E\right] \mathrm{X}\left(\{\vec{R}\}\right) = 0 \quad . \tag{19.5}$$

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

$$\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \quad , \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{19.6}$$

a rovnice (19.5) se zjednoduší na

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(R) - E\right] \mathrm{X}\left(\vec{R}\right) = 0 \quad . \tag{19.7}$$

Standardní substituce

$$\mathrm{X}\left(\vec{R}\right) = \frac{\Sigma_K(R)}{R} Y_{KM}(\Theta, \Phi) \tag{19.8}$$

vede k rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2}+U_{eff}\left(R,K\right)-E\right]\Sigma_K\left(R\right)=0 \quad , \tag{19.9}$$

kde

$$U_{eff}\left(R,K\right)=U\left(R\right)+\frac{\hbar^2 K\left(K+1\right)}{2\mu R^2} \quad . \tag{19.10}$$

Blízko rovnovážného stavu pak ponecháme jen nejnižší členy rozvoje efektivního potenciálu

$$U_{eff}\left(R,K\right)=U_{eff}\left(R_0,K\right)+\frac{\mu\Omega^2}{2}\left(R-R_0\right)^2 \quad , \quad \Omega^2=\frac{1}{\mu}\frac{d^2U_{eff}\left(R_0,K\right)}{dR^2} \quad . \tag{19.11}$$

Dosazením (19.11) do (19.9) dostáváme rovnici harmonického oscilátoru. Struktura energiových hladin hladin dvoutomové molekuly je tak tvořena třemi členy – elektronovým, rotačním a vibračním

$$\begin{aligned} &E=E^{(el)}+E^{(r)}+E^{(v)} \quad , \\ &E^{(el)}=U\left(R_0\right) \quad , \quad E^{(r)}=B\,K\left(K+1\right) \quad , \quad E^{(v)}=\hbar\Omega\left(v+\frac{1}{2}\right) \quad . \end{aligned} \tag{19.12}$$

Ve vztahu (19.12) jsme zavedli konstantu $B=\hbar^2\big/\left(2\mu R_0^2\right)$, která určuje škálu rotačních hladin energie. Typické hodnoty pro základní molekuly jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1

eV \ molekula	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

20. Molekula vodíku.

20.1. Iont molekuly vodíku.

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

$$\begin{aligned} &\hat{H}=\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \quad , \\ &\vec{r}_1=\vec{r}-\vec{R}_1 \quad , \quad \vec{r}_2=\vec{r}-\vec{R}_2 \quad , \quad \vec{R}=\vec{R}_1-\vec{R}_2 \quad . \end{aligned} \tag{20.1}$$

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

$$\psi(\vec{r}) = \alpha\psi_a(\vec{r}_1) + \beta\psi_b(\vec{r}_b) \quad , \quad \int |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 d^3\vec{r} = \int |\psi_b(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad ,$$
$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 + \alpha\beta^* S(\vec{R}) + \alpha^* \beta S^*(\vec{R}) = 1 \quad , \tag{20.2}$$
$$S(\vec{R}) = \int \psi_a\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right)\psi_b^*\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right) d^3\vec{r} \quad .$$

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

$$J = |\alpha|^2 H_{aa} + |\beta|^2 H_{bb} + \alpha\beta^* H_{ba} + \alpha^* \beta H_{ab} \quad ,$$
$$H_{aa} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_1) d^3\vec{r} \quad , \quad H_{bb} = \int \psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_b(\vec{r}_2) d^3\vec{r} \quad , \tag{20.3}$$
$$H_{ba} = \int \psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_1) d^3\vec{r} \quad , \quad H_{ab} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\hat{H}\psi_b(\vec{r}_2) d^3\vec{r} \quad .$$

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

$$\psi_a(\vec{r}_1) = \phi(r_1) \quad , \quad \psi_b(\vec{r}_2) = \phi(r_2) \quad ,$$
$$\phi(r) = \left(\frac{\gamma^3}{\pi a_B^3}\right)^{1/2} \exp\left\{-\gamma \frac{r}{a_B}\right\} \quad . \tag{20.4}$$

a vzhledem k symetrii budeme uvažovat jen symetrické a antisymetrické kombinace

$$\psi_\pm(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2(1\pm S)}\right)^{1/2} \left[\phi(r_1) \pm \phi(r_2)\right] \quad , \quad S = \int \phi(r_1)\phi(r_2) d^3\vec{r} \quad . \tag{20.5}$$

Pro maticové elementy hamiltoniánu dostáváme

$$H_{aa} = H_{bb} = \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \gamma(\gamma-1) + \frac{\gamma}{\rho} - \gamma C\right] \quad ,$$
$$H_{ba} = H_{ab} = \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 S + \gamma(\gamma-2)E + \frac{\gamma S}{\rho}\right] \quad . \tag{20.6}$$

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

$$S(\rho) = \int \phi(r_1)\phi(r_2) d^3\vec{r} = \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)\exp\{-\rho\} \quad ,$$
$$C(\rho) = \frac{a_B}{\gamma}\int \frac{\phi(r_1)\phi(r_1)}{r_2} d^3\vec{r} = \frac{1}{\rho}\left(1 - (1+\rho)\exp\{-2\rho\}\right) \quad , \tag{20.7}$$
$$E(\rho) = \frac{a_B}{\gamma}\int \frac{\phi(r_1)\phi(r_2)}{r_2} d^3\vec{r} = (1+\rho)\exp\{-\rho\} \quad .$$

Minimalizujeme tedy výrazy

$$J_+ = \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \frac{\gamma}{\rho} + \frac{\gamma(\gamma-1) - \gamma C(\rho) + \gamma(\gamma-2)E(\rho)}{1+S(\rho)}\right] \quad ,$$
$$J_- = \frac{\hbar^2}{m a_B^2}\left[-\frac{1}{2}\gamma^2 + \frac{\gamma}{\rho} + \frac{\gamma(\gamma-1) - \gamma C(\rho) - \gamma(\gamma-2)E(\rho)}{1-S(\rho)}\right] \quad . \qquad (20.8)$$

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

$$\gamma \approx \begin{cases} 2 & R \to 0 \\ 1.2380 - 0.2026(R - 2.0033) & R \to R_{\min} \\ 1 & R \to \infty \end{cases} \quad ,$$
$$\frac{m a_B^2}{\hbar^2} J_+ \approx \begin{cases} 1/R & R \to 0 \\ -0.5865 + 0.0468(R - 2.0033)^2 & R \to R_{\min} \\ -1/2 & R \to \infty \end{cases} \quad . \qquad (20.9)$$

20.2. Molekula vodíku.

Opět v Bornově - Oppenheimerově aproximaci vezmeme za elektronový hamiltonián výraz

$$\begin{aligned} \hat{H} = {} & \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{R}_a|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{R}_b|} \\ & \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{R}_a|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{R}_b|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad . \end{aligned} \qquad (20.10)$$

a vlnovou funkci budeme hledat ve tvaru

$$\psi_s(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\left[2(1+S^2)\right]^{1/2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right] \quad ,$$
$$\psi_t(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\left[2(1-S^2)\right]^{1/2}}\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right] \quad , \qquad (20.11)$$
$$\psi_a(\vec{r}) = \phi\left(|\vec{r} - \vec{R}_a|\right) \quad , \quad \psi_b(\vec{r}) = \phi\left(|\vec{r} - \vec{R}_b|\right) \quad .$$

Připomeňme, že spinová část vlnové funkce má tvar

$$\chi_s(s_1,s_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right] \quad ,$$
$$\chi_{t_1}(s_1,s_2)=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 \quad , \quad \chi_{t_3}(s_1,s_2)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 \quad , \tag{20.12}$$
$$\chi_{t_2}(s_1,s_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\right] \quad .$$

Podobně jako u iontu, dostáváme pro energiový funkcionál molekuly vyjádření

$$J=\frac{\langle a\,b|\hat{H}|a\,b\rangle\pm\langle b\,a|\hat{H}|a\,b\rangle}{1\pm S^2} \quad ,$$
$$\langle a\,b|\hat{H}|a\,b\rangle=\langle b\,a|\hat{H}|b\,a\rangle=\iint\psi_b^*(\vec{r}_2)\psi_a^*(\vec{r}_1)\,\hat{H}\,\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\,d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2 \quad , \tag{20.13}$$
$$\langle b\,a|\hat{H}|a\,b\rangle=\langle a\,b|\hat{H}|b\,a\rangle=\iint\psi_a^*(\vec{r}_2)\psi_b^*(\vec{r}_1)\,\hat{H}\,\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\,d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2 \quad .$$

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

$$C_2(\rho)=\frac{a_B}{\gamma}\iint\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi^2\left(\left|\vec{r}_1-\vec{R}_a\right|\right)\phi^2\left(\left|\vec{r}_2-\vec{R}_b\right|\right)d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2 \quad ,$$
$$E_2(\rho)=\frac{a_B}{\gamma}\iint\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi\left(\left|\vec{r}_1-\vec{R}_a\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_1-\vec{R}_b\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_2-\vec{R}_b\right|\right)\phi\left(\left|\vec{r}_2-\vec{R}_a\right|\right)d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2 \quad . \tag{20.14}$$

Minimalizujeme pak výraz

$$J_+=\frac{\hbar^2}{m\,a_B^2}\left[-\alpha(\rho)\gamma+\beta(\rho)\gamma^2\right] \quad ,$$
$$\alpha(\rho)=\frac{2\left[1+C(\rho)\right]+4S(\rho)E(\rho)-C_2(\rho)-E_2(\rho)}{1+S^2(\rho)}-\frac{1}{\rho} \quad , \tag{20.15}$$
$$\beta(\rho)=\frac{1-S^2(\rho)+2S(\rho)E(\rho)}{1+S^2(\rho)} \quad .$$

21. Dvouhladinové soustavy.

21.1. Modelový hamiltonián.

Uvažujme modelový hamiltonián

$$\hat{H}=|a\rangle H_{aa}\langle a|+|b\rangle H_{bb}\langle b|+|a\rangle H_{ab}\langle b|+|b\rangle H_{ab}^*\langle a| \quad ,$$
$$\langle a|a\rangle=\langle b|b\rangle=1 \quad , \quad \langle a|b\rangle=0 \quad . \tag{21.1}$$

Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle=\hat{H}|\psi\rangle \tag{21.2}$$

řešíme substitucí

$$|\psi\rangle = C_a(t)|a\rangle + C_b(t)|b\rangle \tag{21.3}$$

a dostáváme

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\,C_a(t)}{d\,t} &= H_{aa}\,C_a(t) + H_{ab}\,C_b(t) \quad , \\ i\hbar\frac{d\,C_b(t)}{d\,t} &= H_{ab}^{*}\,C_a(t) + H_{bb}\,C_b(t) \quad . \end{aligned} \tag{21.4}$$

Řada příkladů dvouhladinových systémů je uvedena ve Feynmanových přednáškách.

21.2. Resonanční přechody.

Dostatečně obecnou volbou je

$$H_{aa} = E_a \quad , \quad H_{bb} = E_b \quad , \quad E_a < E_b \quad , \quad H_{ab} = \gamma \exp\{i\,\omega t\} \quad . \tag{21.5}$$

kde γ a ω jsou reálné a kladné. S počátečními podmínkami $C_a(0)=1, C_b(0)=0$ máme

$$\begin{aligned} C_a(t) &= \left[\cos\Omega t + \frac{i\Delta}{2\hbar\Omega}\sin\Omega t\right]\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left(E_a + \frac{\Delta}{2}\right)\right\} \quad , \\ C_b(t) &= -\frac{i\gamma}{\hbar\Omega}\sin\Omega t\,\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left(E_b - \frac{\Delta}{2}\right)\right\} \quad , \\ \Delta &= E_b - E_a - \hbar\omega \quad , \quad \hbar\Omega = \left(\gamma^2 + \frac{\Delta^2}{4}\right)^{1/2} \quad . \end{aligned} \tag{21.6}$$

Děj má resonanční charakter, pravděpodobnosti nalezení soustavy na jednotlivých hladinách se s časem mění jako

$$\begin{aligned} w_a(t) &= |C_a(t)|^2 = 1 - \frac{\gamma^2}{\hbar^2\,\Omega^2}\sin^2\Omega t \quad , \\ w_b(t) &= |C_b(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{\hbar^2\,\Omega^2}\sin^2\Omega t \quad . \end{aligned} \tag{21.7}$$

22. Kvasiklasická aproximace.

22.1. Základní vztahy.

Řešení Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U\right)\Psi \tag{22.1}$$

hledáme ve tvaru

$$\Psi(\vec{r},t)=A(\vec{r},t)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S(\vec{r},t)\right\} \quad . \tag{22.2}$$

Dosazením (22.2) do (22.1) dostáváme

$$A\frac{\partial S}{\partial t}-i\hbar\frac{\partial A}{\partial t}+\frac{1}{2m}A\left(\vec{\nabla}S\right)^2-\frac{i\hbar}{2m}A\Delta S-\frac{i\hbar}{m}\vec{\nabla}S\cdot\vec{\nabla}A+UA-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta A=0 \quad . \tag{22.3}$$

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

$$\begin{aligned}&\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{\left(\vec{\nabla}S\right)^2}{2m}+U-\frac{\hbar^2\,\Delta A}{2m\,A}=0 \quad ,\\ &\frac{\partial A}{\partial t}+A\frac{\Delta S}{2m}+\frac{1}{m}\vec{\nabla}S\cdot\vec{\nabla}A=0 \quad .\end{aligned} \tag{22.4}$$

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

$$-\frac{\partial S}{\partial t}=H\left(\vec{\nabla}S,\vec{r}\right) \quad , \quad -\frac{\partial \rho}{\partial t}=\vec{\nabla}\cdot\left(\rho\frac{\vec{\nabla}S}{m}\right) \quad . \tag{22.5}$$

Ve stacionárním jednorozměrném případě je řešením

$$\begin{aligned}&\psi(x)=\frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right\}+\frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right\} \quad , \quad p=\sqrt{2m(E-U)} \quad ,\\ &\psi(x)=\frac{D_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,dx\right\}+\frac{D_2}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,dx\right\} \quad , \quad |p|=\sqrt{2m(U-E)} \quad .\end{aligned} \tag{22.6}$$

Podmínka platnosti aproximace je, aby příspěvek „kvantového potenciálu“ byl malý, v tomto případě ji lze vyjádřit jako

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right|\ll 2\pi \quad , \quad \lambda(x)=\frac{2\pi\hbar}{p(x)} \quad . \tag{22.7}$$

22.2. Okrajové podmínky.

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

$$\begin{aligned}&U(x)>E \qquad x<a \quad ,\\ &U(x)<E \quad a<x<b \quad ,\\ &U(x)>E \qquad x>b \quad .\end{aligned} \tag{22.8}$$

Kvasiklasická řešení v jednotlivých oblastech jsou

$$\psi(x)=\frac{A}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p|\,dx\right\}\quad ,$$

$$\psi(x)=\frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right\}+\frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right\}=$$

$$\frac{D_1}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx\right\}+\frac{D_2}{\sqrt{p}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_b^x p\,dx\right\}\quad , \tag{22.9}$$

$$\psi(x)=\frac{B}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,dx\right\}\quad .$$

V okolí bodů obratu je

$$E-U(x)\approx\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}(x-a)\quad ,\quad E-U(x)\approx-\frac{\hbar^2\beta^2}{2m}(x-b)\quad . \tag{22.10}$$

V tomto okolí (ale stále dostatečně daleko od bodů obratu) můžeme psát

$$\begin{gathered}\psi(x)=\frac{A}{2\sqrt{\hbar\alpha}\,(a-x)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\alpha}{3}(a-x)^{3/2}\right\} \quad , \quad \psi(x)= \\ \frac{C_1}{\sqrt{\hbar\alpha}\,(x-a)^{1/4}}\exp\left\{\frac{2\alpha}{3}i(x-a)^{3/2}\right\}+\frac{C_2}{\sqrt{\hbar\alpha}\,(x-a)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\alpha}{3}i(x-a)^{3/2}\right\}= \\ \frac{D_1}{\sqrt{\hbar\beta}\,(b-x)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\beta}{3}i(b-x)^{3/2}\right\}+\frac{D_2}{\sqrt{\hbar\beta}\,(b-x)^{1/4}}\exp\left\{\frac{2\beta}{3}i(b-x)^{3/2}\right\} \quad , \\ \psi(x)=\frac{B}{2\sqrt{\hbar\beta}\,(x-b)^{1/4}}\exp\left\{-\frac{2\beta}{3}(x-b)^{3/2}\right\} \quad .\end{gathered} \tag{22.11}$$

Při analytickém prodloužení odmocnin do komplexní roviny použijeme zápisu

$$\begin{gathered}\varphi\in(0,\pi) \;\Rightarrow\; x-b=\rho\exp\{i\varphi\} \quad , \quad a-x=\rho\exp\{i(\varphi-\pi)\} \quad , \\ \varphi\in(\pi,2\pi) \;\Rightarrow\; x-b=\rho\exp\{i(\varphi-2\pi)\} \quad , \quad a-x=\rho\exp\{i(\varphi-\pi)\} \quad .\end{gathered} \tag{22.12}$$

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

$$\begin{gathered}C_2=\frac{A}{2}\exp\left\{i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \quad D_2=\frac{B}{2}\exp\left\{-i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \\ C_1=\frac{A}{2}\exp\left\{-i\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \quad D_1=\frac{B}{2}\exp\left\{i\frac{\pi}{4}\right\}\end{gathered} \tag{22.13}$$

a nakonec tedy

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p\,dx-\frac{\pi}{2}=n\pi \quad , \quad B=(-1)^n A \quad . \tag{22.14}$$

22.3. Bohrovo - Sommerfeldovo kvantování.

Připomeňme, že v klasické mechanice máme pro periodu výraz

$$\begin{gathered}T=\frac{2\pi}{\omega}=\oint dt=2\int_a^b\frac{dx}{v(x)}=2m\int_a^b\frac{dx}{p(x)} \quad , \\ v=\frac{\partial E}{\partial p} \quad , \quad T=\oint\frac{\partial p}{\partial E}dx \quad .\end{gathered} \tag{22.15}$$

Kvasiklasická vlnová funkce normovaná na jedničku je z (22.6) a (22.13)

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx-\frac{\pi}{4}\right\} \quad , \tag{22.16}$$

podmínku kvantování (22.14) napíšeme jako

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\oint p\,dx=n+\frac{1}{2} \quad . \tag{22.17}$$

Dále pak $S=\oint p\,dx$ 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

$$\Delta N=\frac{\Delta q_1\ldots\Delta q_s\Delta p_1\ldots\Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s} \quad . \tag{22.18}$$

Odečtením kvantovacích podmínek pro dvě sousední energiové hladiny dostáváme

$$\begin{gathered}\oint p(E+\Delta E)\,dx-\oint p(E)\,dx=\Delta E\oint\frac{\partial p}{\partial E}dx \quad ,\\ \Delta E\frac{2\pi}{\omega}=2\pi\hbar \quad\Rightarrow\quad \Delta E=\hbar\omega \quad .\end{gathered} \tag{22.19}$$

23. Matice hustoty.

23.1. Matice hustoty a Wignerova rozdělovací funkce.

V souřadnicové representaci máme

$$\rho(x,x')=\langle x|\left[\sum_{n=1}^{\infty}|n\rangle w_n\langle n|\right]|x'\rangle=\sum_{n=1}^{\infty}w_n\psi_n(x)\psi_n^*(x') \quad . \tag{23.1}$$

Pro střední hodnotu operátoru

$$\langle\hat{A}\rangle=\mathrm{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\}=\int dx\int dx'\,\rho(x,x')A(x',x) \quad . \tag{23.2}$$

Operátor souřadnice a impulsu jsou ve svých representacích

$$\begin{gathered}X(x',x)=\langle x'|\hat{X}|x\rangle=x\langle x'|x\rangle=x\,\delta(x'-x) \quad ,\\ P(p',p)=\langle p'|\hat{P}|p\rangle=p\langle p'|p\rangle=p\,\delta(p'-p) \quad ,\\ |x\rangle=\int\frac{dq}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}q\,x\right\}|q\rangle \quad , \quad |p\rangle=\int\frac{dy}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}y\,p\right\}|y\rangle \quad .\end{gathered} \tag{23.3}$$

Střední hodnoty operátorů souřadnice a impulzu jsou tedy

$$\begin{gathered}\langle\hat{X}\rangle=\iint\rho(x,x')\,x\,\delta(x'-x)\,dx'\,dx=\int x\,\rho(x,x)\,dx \quad ,\\ \langle\hat{P}\rangle=\iint\rho(p,p')\,p\,\delta(p'-p)\,dp'\,dp=\int p\,\rho(p,p)\,dp \quad .\end{gathered} \tag{23.4}$$

Přitom pro matici hustoty platí

$$\rho(x,x') = \iint \rho(p,p') \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(p\,x - p'\,x')\right\} \frac{d\,p\,d\,p'}{2\pi\hbar} \quad ,$$
$$\rho(p,p') = \iint \rho(x,x') \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(p\,x - p'\,x')\right\} \frac{d\,p\,d\,p'}{2\pi\hbar} \quad . \tag{23.5}$$

Ve statistické fyzice

$$w_n = Z \exp\{-\beta E_n\} \quad , \quad \frac{1}{Z} = \sum_n \exp\{-\beta E_n\} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad . \tag{23.6}$$

Z vyjádření operátoru matice hustoty a hamiltoniánu

$$\hat{\rho} = Z \sum_n |n\rangle \exp\{-\beta E_n\} \langle n| \quad , \quad \hat{H} = \sum_n |n\rangle E_n \langle n| \tag{23.7}$$

vidíme, že operátor matice hustoty splňuje rovnici

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\hat{\rho} = \hat{H}\,\hat{\rho} \quad . \tag{23.8}$$

Klasicky máme pro rozdělovací funkci

$$\iint f(p,x) \frac{d\,x\,d\,p}{2\pi\hbar} = 1 \quad ,$$
$$P(x) = \int f(p,x) \frac{d\,p}{2\pi\hbar} \quad , \quad P(p) = \int f(p,x) \frac{d\,x}{2\pi\hbar} \quad . \tag{23.9}$$

Wigner navrhl rozdělovací funkci ve tvaru

$$f_W(p,x) = \int \rho\left(x + \frac{y}{2}, x - \frac{y}{2}\right) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} p\,y\right\} d\,y \quad . \tag{23.10}$$

Hustoty pravděpodobnosti nalezení souřadnice nebo impulzu v daném intervalu, vytvořené z Wignerovy funkce mají všechny požadované vlastnosti. Samotná funkce však může v některých případech nabývat záporných hodnot.

Matice hustoty pro harmonický oscilátor je

$$\rho(x,x') = Z\left(\frac{m\,\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\,\omega}{2\hbar}\left(x^2 + x'^2\right)\right\}$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n\, n!} \exp\left\{-\beta\,\hbar\,\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\} H_n\left(\left(\frac{m\,\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right) H_n\left(\left(\frac{m\,\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x'\right) \quad ,$$
$$\rho(x,x') = \left(\frac{m\,\omega}{\pi\hbar} \tanh\frac{\beta\,\hbar\,\omega}{2}\right)^{1/2}$$
$$\exp\left\{-\frac{m\,\omega}{2\hbar}\left[(x - x')^2 \coth\beta\,\hbar\,\omega + 2\,x\,x' \tanh\frac{\beta\,\hbar\,\omega}{2}\right]\right\} \quad . \tag{23.11}$$

Pro Wignerovu rozdělovací funkci máme pak (v tomto případě všude nezáporný) výraz

$$f_W(p,x)=$$
$$\frac{1}{\pi\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}x^2\right\}\exp\left\{-\frac{1}{m\omega\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}p^2\right\} \quad , \tag{23.12}$$

který pro malé hodnoty argumentu hyperbolické tangenty přechází na klasické rozdělení

$$f_W(p,x)=\frac{\beta\omega}{2\pi}\exp\left\{-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}\right\}\exp\left\{-\frac{\beta p^2}{2m}\right\} \quad . \tag{23.13}$$

23.2. Polarizační matice.

Proveďme přiřazení rovinné elektromagnetické vlny a normovaného dvourozměrného vektoru

$$\vec{E}=\left(E_x\vec{e}_x+E_y\vec{e}_y\right)\exp\left\{i\frac{\omega}{c}(z-ct)\right\} \quad \Rightarrow$$
$$\left|E\right\rangle=\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}=a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \quad , \quad aa^*+bb^*=1 \quad . \tag{23.14}$$

Matice hustoty pro tento čistý stav je

$$\hat{\rho}=\left|E\right\rangle\left\langle E\right|=\begin{pmatrix}aa^* & ab^*\\ ba^* & bb^*\end{pmatrix} \quad . \tag{23.15}$$

Pro lineárně polarizovanou vlnu máme např.

$$\hat{\rho}_x=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_y=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix} \quad ,$$
$$\hat{\rho}_{\pi/4}=\begin{pmatrix}1/2&1/2\\1/2&1/2\end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{3\pi/4}=\begin{pmatrix}1/2&-1/2\\-1/2&1/2\end{pmatrix} \quad . \tag{23.16}$$

Pro kruhově polarizované světlo máme

$$\hat{\rho}_L=\begin{pmatrix}1/2&i/2\\-i/2&1/2\end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_R=\begin{pmatrix}1/2&-i/2\\i/2&1/2\end{pmatrix} \quad . \tag{23.17}$$

Pro nepolarizované světlo pak

$$\hat{\rho}_n=\frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_x+\hat{\rho}_y\right)=\frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_{\pi/4}+\hat{\rho}_{3\pi/4}\right)=\frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_R+\hat{\rho}_L\right)=\begin{pmatrix}1/2&0\\0&1/2\end{pmatrix} \quad . \tag{23.18}$$

Pro spinové stavové vektory máme

$$\left|+z\right\rangle\equiv\left|+\right\rangle \quad , \quad \left|-z\right\rangle\equiv\left|-\right\rangle \quad ,$$
$$\left|+x\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\right\rangle+\left|-\right\rangle\right) \quad , \quad \left|-x\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\right\rangle-\left|-\right\rangle\right) \quad , \tag{23.19}$$
$$\left|+y\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\right\rangle-i\left|-\right\rangle\right) \quad , \quad \left|-y\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\right\rangle+i\left|-\right\rangle\right) \quad .$$

Pro polarizační matice dostáváme

$$\hat{\rho}_{+z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{-z} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{+x} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad ,$$
$$\hat{\rho}_{-x} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{+y} = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & i/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{-y} = \begin{pmatrix} 1/2 & i/2 \\ -i/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad . \tag{23.20}$$

Porovnáním dostáváme analogie mezi polarizačními maticemi světla a elektronů.