

IV. ÚVOD DO FORMALISMU KVANTOVÉ MECHANIKY

V této kapitole zformulujeme základní postuláty současné nerelativistické kvantové teorie částic. Uvidíme, že výsledky získané v předcházejících kapitolách, jsou pouze speciálními případy tohoto obecného formalismu kvantové mechaniky. Protože matematický aparát, který je přitom používán, nemusí být zcela běžný, je první část kapitoly věnována definici nutných základních matematických pojmů a důkazu několika užitečných vět. Podstatná část odst.1 tedy může být chápána jako výkladový slovník pojmů, které budeme v dalším potřebovat. I když by tato část z hlediska matematické korektnosti jistě neobstála před zraky matematického puristy, doufám, že je natolik přesná, aby nedovolovala naprosto scestné výklady.

V druhém odstavci jsou lakonicky (opatřeny jen několika poznámkami a drobnými komentáři) uvedeny základní postuláty současné kvantové mechaniky. Pochopení předcházejících tří kapitol, by se mělo právě zde projevit v tom, že tyto postuláty nebudou pro vás naprosto nečekaným překvapením.

V třetím odstavci jsou pak odvozeny některé obecné důsledky plynoucí z postulátů, užitečné při řešení většiny konkrétních problémů.

Je třeba si jasně uvědomit, že tato kapitola obsahuje (i když ve zjednodušené formě) podstatnou část toho, na čem stojí současná nerelativistická kvantová mechanika částic. Podstatná část toho, co bude uvedeno v následujících kapitolách (především v II.dílu skriptu), je jen aplikací obsahu této kapitoly na řešení konkrétních úloh.

1. Matematický aparát

1.1) Prostor vlnových funkcí

Označme \mathcal{F} množinu všech vlnových funkcí, které odpovídají možným stavům částice s hmotností m . Jestliže do této množiny zařadíme i funkci, která je pro všechna \vec{r} a t rovna nule, potom má \mathcal{F} následující vlastnosti:

- (a) je-li $\psi_1 \in \mathcal{F}$ a $\psi_2 \in \mathcal{F}$, potom též $(\psi_1 + \psi_2) \in \mathcal{F}$
 (b) je-li $\psi \in \mathcal{F}$ a c libovolné komplexní číslo, potom také $c\psi \in \mathcal{F}$ (1)

Podle principu superpozice, který jsme přijali, přísluší funkce

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2,$$

kde c_1, c_2 jsou libovolná komplexní čísla a

ψ_1, ψ_2 vlnové funkce možných stavů,

také možnému stavu, takže $\psi \in \mathcal{F}$.

Množinu \mathcal{F} nazveme prostorem vlnových funkcí. I když jsme pro určitost uvažovali funkce pro jednu částici, je zřejmé, že totéž lze opakovat pro množinu funkcí příslušejících možným stavům libovolné kvantové soustavy.

Upozornění:

Z právě uvedeného důvodu, nebudeme v následujících úvahách vypisovat explicitně nezávisle proměnné, na nichž funkce závisí; v integrálech z těchto funkcí se bude integrace provádět přes všechny nezávisle proměnné (nikoliv přes čas t , který ve vlnové funkci vystupuje jako parametr!) a pokud nebudou uvedeny integrační meze, rozumí se integrace přes celý definiční obor proměnných.

Množina \mathcal{F} má všechny charakteristické vlastnosti abstraktních lineárních vektorových prostorů, známých z úvodního kursu algebry (viz též dod.B). Prostor vlnových funkcí \mathcal{F} je proto možné považovat za jednu z konkrétních reprezentací nějakého abstraktního lineárního vektorového prostoru, jehož vektory reprezentují možné stavy soustavy. Podrobnější rozbor tohoto přístupu je v odst. 1.4. Do té doby se omezíme jen na reprezentaci těchto vektorů pomocí vlnových funkcí ψ . Uvidíme však, že to, co budeme dále o prostoru \mathcal{F} a funkcích (vektorech) $\psi \in \mathcal{F}$ říkat, má analogii např. i v běžném trojrozměrném reálném vektorovém prostoru (množině všech vektorů v reálném 3-rozměrném prostoru). Vektorový prostor, který potřebujeme pro reprezentaci stavů kvantové soustavy, je jeho zobecněním: musí být případně i nekonečné dimenze a souřadnice jeho vektorů v nějaké bázi (souřadné soustavě) mohou být komplexními čísly. Zavedme si nyní některé základní pojmy.

Lineárně nezávislé funkce

Funkce $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \in \mathcal{F}$ se nazývají lineárně nezávislé, jestliže rovnici

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = 0 \quad (2)$$

lze splnit jen s $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$.

Jestliže v prostoru \mathcal{F} lze nalézt n lineárně nezávislých funkcí, nikoli však $(n+1)$ lineárně nezávislých funkcí, potom říkáme, že prostor \mathcal{F} je n -rozměrný. Je-li možné v \mathcal{F} najít libovolný počet lineárně nezávislých funkcí, potom \mathcal{F} je prostor nekonečné dimenze.

Skalární součin

Skalární součin dvou funkcí $\varphi \in \mathcal{F}$, $\psi \in \mathcal{F}$ je komplexní číslo, které budeme (podle Diraca) značit $\langle \varphi | \psi \rangle$ a definovat takto:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int \varphi^* \psi \, d\tau \quad (3)$$

(integruje se přes celý definiční obor nezávisle proměnných).

Pro takto definovaný skalární součin platí:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^* \quad (4a)$$

$$\langle \varphi | c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \rangle = c_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + c_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle \quad (4b)$$

$$\langle c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 | \psi \rangle = c_1^* \langle \psi_1 | \psi \rangle + c_2^* \langle \psi_2 | \psi \rangle \quad (4c)$$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0 - \text{reálné číslo, rovné nule jen pro } \varphi \equiv 0 \quad (4d)$$

Výraz $\langle \varphi | \varphi \rangle$ je nám již známá norma (II.20).

Jestliže pro dvě nenulové funkce $\varphi \in \mathcal{F}$, $\psi \in \mathcal{F}$ je

$$\langle \varphi | \psi \rangle = 0, \quad (5)$$

říkáme, že funkce jsou ortogonální.

V n-rozměrném prostoru \mathcal{F} můžeme vždycky vybrat n lineárně nezávislých funkcí (vektorů)

$$u_1 \in \mathcal{F}, u_2 \in \mathcal{F}, \dots, u_n \in \mathcal{F}$$

pro něž platí

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6)$$

Tento soubor $\{u_i\}$ můžeme použít jako ortonormální bázi v prostoru \mathcal{F} a libovolnou funkci $\psi \in \mathcal{F}$ pak psát (rozložit v bázi $\{u_i\}$)

$$\psi = c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_n u_n \quad (7)$$

kde c_i ($i=1,2,\dots,n$) jsou komplexní čísla, která budeme nazývat souřadnicemi funkce (vektoru) ψ v bázi $\{u_i\}$.

Abychom pro danou funkci ψ a bázi $\{u_i\}$ určili souřadnice c_i , vynásobme (7) zleva u_i a integrujme přes celou definiční oblast proměnných; jinými slovy: udělejme skalární součin levé i pravé strany (7) s funkcí u_i :

$$\langle u_i | \psi \rangle = c_1 \underbrace{\langle u_i | u_1 \rangle}_{=0} + \dots + c_i \underbrace{\langle u_i | u_i \rangle}_{=1} + \dots + c_n \underbrace{\langle u_i | u_n \rangle}_{=0}$$

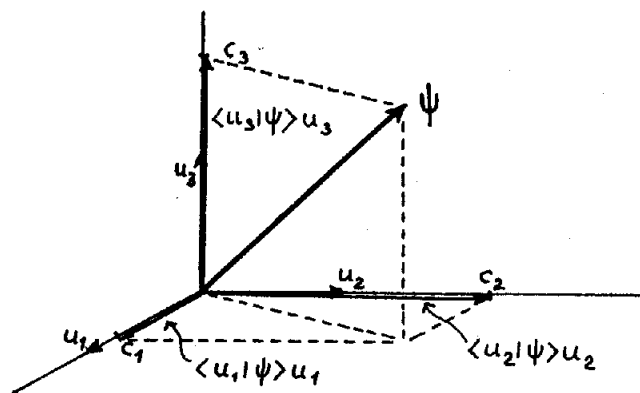
Protože platí (6), zůstává na pravé straně nenulový jen člen s $\langle u_i | u_i \rangle = 1$ a

$$c_i = \langle u_i | \psi \rangle = \int u_i^* \psi \, d\tau \quad (8)$$

V dané bázi $\{u_i\}$ určuje soubor souřadnic c_i ($i=1,2,\dots$) jednoznačně funkci ψ . Stav soustavy může být tedy určen buď zadáním ψ , nebo množinou souřadnic, které můžeme zapsat jako sloupcový vektor

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (9)$$

Jestliže si znázorníme situaci v 3-rozměrném reálném vektorovém prostoru, představují souřadnice c_i ortogonální projekce na souřadné osy určené vektory u_i (obr.44).



Obr. 44.

1.2) Operátory v \mathcal{F}

Funkce $\psi \in \mathcal{F}$ může být podrobena mnoha matematickým operacím, které ji převádějí v obecně jinou funkci, řekněme φ , z prostoru \mathcal{F} . Např. ψ může být násobena konstantou, násobena x , může být derivována, integrována apod.

Operátorem rozumíme předpis, který jedné funkci $\psi \in \mathcal{F}$ přiřazuje obecně jinou funkci $\varphi \in \mathcal{F}$; tento předpis dokážeme zpravidla vyjádřit nějakým matematickým symbolem, který budeme obecně značit σ a psát

$$\varphi = \sigma \psi \quad (10)$$

Poznámka:

V textu budeme operátory značit buď velkým psacím písmenem nebo znakem ^ nad písmenem; např. σ nebo $\hat{\sigma}$, \mathcal{A} nebo $\hat{\mathcal{A}}$, ale také třeba \hat{a} atd.

Pro naše účely budou použitelné pouze lineární operátory, tj. operátory, které na lineární kombinaci funkcí působí tak, že platí

$$\sigma(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \sigma \psi_1 + c_2 \sigma \psi_2 \quad (11)$$

(c_1, c_2 jsou komplexní čísla, $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{F}$).

Uvedme si příklady lineárních operátorů, které působí v prostoru funkcí jedné proměnné:

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv 2 ; & \varphi(x) &= 2 \psi(x) \\ \sigma &\equiv x ; & \varphi(x) &= x \psi(x) \\ \sigma &\equiv \frac{d}{dx} ; & \varphi(x) &= \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{d\psi(x)}{dx} \end{aligned}$$

nebo v prostoru funkcí $\psi(\vec{r}) = \psi(x, y, z)$

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv 2 ; & \varphi(x, y, z) &= 2 \psi(x, y, z) \\ \sigma &\equiv x ; & \varphi(x, y, z) &= x \psi(x, y, z) \\ \sigma &\equiv \frac{\partial}{\partial x} ; & \varphi(x, y, z) &= \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x} \quad (x\text{-ová složka symbolického operátoru } \nabla ; \text{dod.E}) \\ \sigma &\equiv \nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} ; & \varphi(x, y, z) &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\ & & & (\text{Laplaceův operátor}) \end{aligned}$$

Za příklad nelineárního operátoru nám může posloužit třeba $\sigma \equiv \sqrt{\quad}$
 $(\sqrt{c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2} \neq c_1 \sqrt{\psi_1} + c_2 \sqrt{\psi_2})$.

Požadavek, aby operátory s nimiž budeme dále pracovat, byly lineární, je opět důsledkem přijetí principu superpozice.

Součinem dvou operátorů - $\sigma_1 \sigma_2$ - rozumíme operátor σ , jehož působení na $\psi \in \mathcal{F}$ dá funkci $\varphi \in \mathcal{F}$, kterou obdržíme tak, že na ψ necháme působit σ_2 a na takto získanou funkci pak ještě σ_1 (operátory působí v pořadí zprava doleva):

$$\sigma = \sigma_1 \sigma_2 \quad \text{jestliže} \quad \sigma \psi = \varphi, \quad \text{přičemž} \quad \varphi = \sigma_1(\sigma_2 \psi)$$

Součin operátorů není obecně komutativní, tzn., že obecně

$$\sigma_1 \sigma_2 \neq \sigma_2 \sigma_1$$

Výraz

$$[\sigma_1, \sigma_2] = \sigma_1 \sigma_2 - \sigma_2 \sigma_1 \quad (12)$$

je tzv. komutátor operátorů σ_1, σ_2 ($[\sigma_1, \sigma_2]$ je operátor !)

Uveďme si příklad. Nechť $\sigma_1 \equiv x$, $\sigma_2 \equiv \frac{d}{dx}$ a $\psi(x)$ je libovolná funkce z prostoru \mathcal{F} .

$$\sigma_1 \sigma_2 \psi(x) = x \left(\frac{d}{dx} \psi(x) \right) = x \frac{d\psi(x)}{dx}$$

$$\sigma_2 \sigma_1 \psi(x) = \frac{d}{dx} (x \psi(x)) = \psi(x) + x \frac{d\psi(x)}{dx}$$

$$[\sigma_1, \sigma_2] \psi(x) = x \frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x) - x \frac{d\psi(x)}{dx} = -\psi(x)$$

Protože $\psi(x)$ byla libovolná funkce z \mathcal{F} , můžeme psát

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -1 \quad (13)$$

(-1 je operátor, který jen mění znaménko funkce, tj. násobí ji -1).

Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru

Působí-li nějaký operátor σ na funkci $\psi \in \mathcal{F}$, získáme obecně jinou funkci $\varphi = \sigma \psi$ z prostoru \mathcal{F} . Ke každému operátoru σ však v \mathcal{F} existuje podmnožina funkcí, pro něž se působení σ redukuje jen na násobení konstantou, takže platí

$$\sigma \psi = \lambda \psi \quad (14)$$

Takové funkce nazýváme vlastními funkcemi operátoru σ ; odpovídající konstanty λ , které přísluší k vlastním funkcím, se nazývají vlastní hodnoty operátoru σ .

Tak např. $\psi(x) = e^{kx}$ je vlastní funkcí operátoru $\mathcal{O} = \frac{d}{dx}$ (nebo $\frac{\partial}{\partial x}$)
 již přísluší vlastní hodnota k , neboť

$$\frac{d}{dx} (e^{kx}) = k e^{kx} \quad (15)$$

Jiný příklad: $\sin(kx)$ nebo $\cos(kx)$ a $(-k^2)$ jsou vlastními funkcemi
 a hodnotami operátoru (d^2/dx^2) nebo $(\partial^2/\partial x^2)$.

K danému operátoru \mathcal{O} může příslušet obecně nekonečný počet vlastních funkcí a hodnot (je-li \mathcal{F} prostor nekonečné dimenze). Označme
lineárně nezávislé vlastní funkce operátoru \mathcal{O}

$$u_1, u_2, \dots, u_n, \dots \quad (16a)$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots \quad (16b)$$

Lineární nezávislost vlastních funkcí zdůrazňujeme proto, abychom zabránili nejednoznačnosti; každá funkce cu_n (c je libovolná konstanta) je totiž také vlastní funkcí \mathcal{O} , již přísluší vlastní hodnota λ_n . Vynásobíme-li totiž obě strany (14) konstantou c , dostaneme

$$\mathcal{O}(cu_n) = \lambda_n(cu_n) \quad .$$

Může se však stát, že více lineárně nezávislým vlastním funkcím přísluší táž vlastní hodnota; potom říkáme, že vlastní hodnota je degenerovaná (nebo, že stav je degenerovaný). Abychom tuto skutečnost zachytili, vezmeme za základ indexy, které rozlišují vlastní hodnoty. Vlastní funkce, příslušející k dané vlastní hodnotě, pak rozlišíme dalším indexem; místo (16) budeme tedy psát

$$\underbrace{u_1^{(1)}, \dots, u_1^{(g_1)}}_{\lambda_1}, \underbrace{u_2^{(1)}, \dots, u_2^{(g_2)}}_{\lambda_2}, \dots, \underbrace{u_n^{(1)}, \dots, u_n^{(g_n)}}_{\lambda_n}, \dots \quad (17)$$

a říkat, že vlastní hodnota λ_n je g_n -násobně degenerovaná. Jestliže $g_n = 1$, vlastní hodnota λ_n je nedegenerovaná.

Množina vlastních hodnot $\lambda_1, \dots, \lambda_n, \dots$ daného operátoru \mathcal{O} se nazývá spektrum operátoru \mathcal{O} . Dosud jsme mlčky předpokládali, že vlastní hodnoty a funkce se dají rozlišit diskretně se měnícím indexem; v takovém případě budeme mluvit o diskretním spektru. Běžný je však i případ, kdy se "index mění spojitě", tzn, že je to spojitě se měnící proměnná; označíme-li ji k , nahradí se v předcházejících výrazech u_n funkcí $u(k)$ a λ_n funkcí $\lambda(k)$. V takovémto případě se mluví o spojitém spektru (příkladem mohou být funkce (15)). Je možné, aby jediný operátor měl v určitém intervalu indexů spektrum diskretní, a v jiném, spektrum spojitě.

1.3) Hermitovské operátory

Protože v kvantové mechanice užíváme operátory k reprezentaci měřitelných fyzikálních veličin a postulujeme, že výsledkem měření mohou být jen jejich vlastní hodnoty, musíme se zřejmě omezit jen na lineární operátory (působící v \mathcal{F}), jejichž vlastní hodnoty jsou reálné. Výsledkem jednoho měření je totiž vždy reálné číslo (změření komplexní veličiny vyžaduje dvě měření (např. amplitudy + fáze), z nichž získáme reálnou a imaginární část).

Tuto vlastnost mají tzv. hermitovské operátory. Operátor \hat{O} se nazývá hermitovský, jestliže platí

$$\int (\hat{O}\psi)^* \psi d\tau = \int \psi^* (\hat{O}\psi) d\tau \quad (18a)$$

pro všechna $\psi \in \mathcal{F}$.

V Diracově symbolice tuto podmínku zapíšeme (viz(3))

$$\langle \hat{O}\psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O}\psi \rangle \quad (18b)$$

Zapsané výrazy představují skalární součin dvou funkcí - ψ^* , $\varphi = \hat{O}\psi$ (resp. φ^* , ψ) pro něž platí $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$; jestliže podle (18)

$$\langle \hat{O}\psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O}\psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{O}\psi \rangle \quad (19)$$

znamená to, že s hermitovským operátorem \hat{O} je integrál (18a) (skalární součin) roven reálnému číslu.

Relace (18) musí platit i pro vlastní funkce \hat{O} . Protože

$$\hat{O}u_n^{(i)} = \lambda_n u_n^{(i)} \quad \text{a} \quad \hat{O}^{*(i)*} u_n^{(i)*} = \lambda_n^* u_n^{(i)*} \quad (20)$$

dostaneme po dosazení do (18) (kde ψ nahradíme $u_n^{(i)}$)

$$\lambda_n^* \int u_n^{(i)*} u_n^{(i)} d\tau = \lambda_n \int u_n^{(i)*} u_n^{(i)} d\tau$$

takže $\lambda_n^* = \lambda_n$ a vlastní hodnoty λ_n jsou tedy reálné.

Pro hermitovský operátor \hat{O} , působící v \mathcal{F} , platí užitečná věta: jsou-li ψ_1 , ψ_2 dvě libovolné funkce z \mathcal{F} , potom

$$\int (\hat{O}\psi_1)^* \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{O}\psi_2 d\tau \quad (21a)$$

resp.

$$\langle \hat{O}\psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{O}\psi_2 \rangle \quad (21b)$$

Tvrzení (21) se často používá pro definici hermitovského operátoru, místo vztahu (18). Důkaz provedeme takto: $\psi = \psi_1 + c\psi_2$ (c je komplexní číslo) patří též do \mathcal{F} a

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{O}\psi d\tau &= \int (\psi_1^* + c^* \psi_2^*) \hat{O}(\psi_1 + c\psi_2) d\tau = \\ &= \int \psi_1^* \hat{O}\psi_1 d\tau + |c|^2 \int \psi_2^* \hat{O}\psi_2 d\tau + c \int \psi_1^* \hat{O}\psi_2 d\tau + c^* \int \psi_2^* \hat{O}\psi_1 d\tau \end{aligned}$$

musí být pro libovolné c reálným číslem; protože první dva sčítance jsou reálná čísla, plyne z toho, že integrál ve 3.sčítanci musí být roven komplexně sdruženému integrálu ve 4.sčítanci, tj. musí platit (21). Vzhledem k platnosti (21), je možné většinou ponechat otevřenu otázku, na kterou funkci ve skalárním součinu působí hermitovský operátor \hat{O} ; proto se tento skalární součin píše v symetrickém tvaru

$$\langle \hat{O} \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle \quad (22)$$

Protože pro skalární součin platí $\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle^*$, musí být

$$\langle \psi_2 | \hat{O} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle^* \quad (23)$$

Pro vlastní funkce a hodnoty hermitovského operátoru platí několik vět, které jsou užitečné nejen v obecných úvahách, ale i při řešení konkrétních úloh v kvantové mechanice.

Věta o ortogonalitě vlastních funkcí:

jestliže $u_n^{(i)}$, $u_m^{(j)}$ jsou vlastní funkce hermitovského operátoru \hat{O} , které přísluší dvěma různým vlastním hodnotám λ_n, λ_m ($n \neq m$), potom

$$\int u_n^{(i)*} u_m^{(j)} d\tau = \langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = 0 \quad (24)$$

($n \neq m$, $i=1,2,\dots,g_n$, $j=1,2,\dots,g_m$)

čili: funkce $u_n^{(i)}$, $u_m^{(j)}$ jsou ortogonální (viz (5)).

Důkaz provedeme snadno. Podle (23)

$$\langle u_n^{(i)} | \hat{O} | u_m^{(j)} \rangle = \langle u_m^{(j)} | \hat{O} | u_n^{(i)} \rangle^*$$

a užitím rovnic (20)

$$\lambda_m \langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = \lambda_n^* \langle u_m^{(j)} | u_n^{(i)} \rangle^* = \lambda_n^* \langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle$$

Vlastní hodnoty jsou však reálné ($\lambda_n^* = \lambda_n$) a proto

$$(\lambda_m - \lambda_n) \langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = 0$$

lze splnit (pro $\lambda_n \neq \lambda_m$) jen tak, že $\langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = 0$.

Vlastní funkce hermitovského operátoru, které přísluší různým vlastním hodnotám, jsou tedy ortogonální. Můžeme něco podobného tvrdit i o souboru funkcí $u_n^{(i)}$ ($i = 1, \dots, g_n$), které patří ke g_n -násobně degenerované vlastní hodnotě λ_n ? Víme již, že také každá lineární kombinace

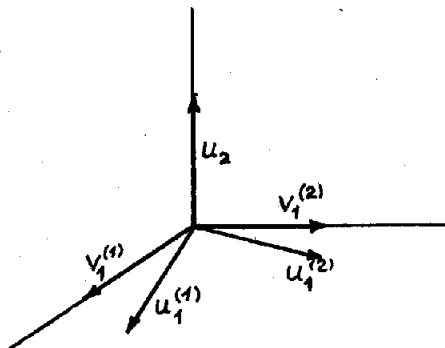
$$v_n = c_1 u_n^{(1)} + c_2 u_n^{(2)} + \dots + c_{g_n} u_n^{(g_n)} \quad (25)$$

je vlastní funkcí \hat{O} , příslušející k vlastní hodnotě λ_n . Nic nám proto nebrání, vytvořit z g_n lineárně nezávislých funkcí $\{u_n\}$ stejný počet nových, lineárně nezávislých, funkcí $\{v_n\}$ (to znamená napsat g_n rovnic typu (25) a určit c_1, \dots, c_{g_n}) tak, aby platilo

$$\langle v_n^{(i)} | v_m^{(j)} \rangle = \int v_n^{(i)*} \sigma v_m^{(j)} d\tau = 0,$$

jestliže $i \neq j$ ($i, j = 1, \dots, g_n$).

Této proceduře se říká ortogonalizační proces; k jeho realizaci existuje několik efektivních algoritmů (neřeší se přímo zmíněná soustava rovnic), z nichž nejznámější je Schmidtův ortogonalizační postup [1], [2], [3]. Ortogonalizační postup má názorný geometrický smysl, jak je znázorněno v obr. 45.



Obr. 45.

Nechť funkcím $u_1^{(1)}, u_1^{(2)}$ přísluší též vlastní hodnota λ_1 . Obecně

$\langle u_1^{(1)} | u_1^{(2)} \rangle \neq 0$. Každá lineární kombinace těchto vektorů (tj. všechny vektory v rovině určené $u_1^{(1)}, u_1^{(2)}$) je vlastním vektorem s vlastní hodnotou λ_1 . Můžeme tedy z nich vždy vybrat dva, např. $v_1^{(1)}, v_1^{(2)}$, pro něž platí $\langle v_1^{(1)} | v_1^{(2)} \rangle = 0$.

Souhrnem:

V obecných úvahách můžeme vždy předpokládat, že pro soubor vlastních funkcí hermitovského operátoru platí

$$\langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij} \quad (26)$$

pro všechna n, m, i, j , tzn. že vlastní funkce jsou vzájemně ortonormální. V konkrétních výpočtech je automaticky splněna jen ortogonalita plynoucí z výše uvedené věty; normalizaci všech vlastních funkcí a ortogonalitu degenerovaných stavů musíme vždy kontrolovat a podle potřeby provést.

Věta o úplnosti souboru vlastních funkcí hermitovského operátoru

Nejprve uveďme definici: soubor funkcí z prostoru \mathcal{F} se nazývá úplný, je-li možné ho použít jako bázi v \mathcal{F} (viz (7)).

Pro kvantovou mechaniku má základní význam věta:

Soubor vlastních funkcí hermitovského operátoru, který působí v \mathcal{F} , je úplný.^{†)}

Protože důkaz této věty není nijak jednoduchý, nebudeme ho provádět a odvodíme si jen velice užitečnou relaci, tzv. podmínku úplnosti souboru vlastních funkcí.

Pro určitost předpokládejme, že prostor \mathcal{F} je tvořen vlnovými funkcemi závislými jen na $\vec{r} = (x, y, z)$; dále lze vždy předpokládat, že vlastní funkce $u_n^{(i)}(\vec{r})$ operátoru působícího v \mathcal{F} , splňují relaci (26). V bázi $\{u_n^{(i)}(\vec{r})\}$ můžeme pak libovolnou $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$ psát jako superpozici

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} u_n^{(i)}(\vec{r}) \quad (27)$$

a týmž postupem, který vedl k (8), vyjádřit

$$c_n^{(i)} = \langle u_n^{(i)} | \psi \rangle = \int u_n^{(i)*}(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau' \quad (28)$$

Dosazením (28) do (27) a záměnou sumací a integrace, dostaneme

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \left(\int u_n^{(i)*}(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau' \right) u_n^{(i)}(\vec{r}) = \\ &= \int \left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} u_n^{(i)*}(\vec{r}') u_n^{(i)}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}') d\tau' = \\ &= \int F(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau' \end{aligned} \quad (29)$$

Má-li (29) platit pro libovolnou $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{F}$, musí mít funkce $F(\vec{r}, \vec{r}')$ poněkud zvláštní průběh: musí být rovna nule všady kromě $\vec{r} = \vec{r}'$. Takovou funkci zavedl Dirac a nazval ji δ -funkce; podrobnosti o ní jsou v dod.C. Porovnáním (29) s definičním vztahem pro δ -funkci dostaneme, že

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} u_n^{(i)*}(\vec{r}') u_n^{(i)}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad , \quad (30)$$

což je právě hledaná podmínka úplnosti souboru funkcí $\{ u_n^{(i)} \}$.

1.4) Prostor stavových vektorů a Diracova symbolika

Diracovu symboliku jsme v odst.1.1 již použili pro zkrácený zápis skalárního součinu a v odst.1.3 jsme ji rozšířili na zápis maticových prvků hermitovských operátorů. Smysl této symboliky je však hlubší a souvisí s obecnějším pojetím formalismu kvantové mechaniky. Pokusíme se zde naznačit alespoň základní myšlenky.

Viděli jsme, že v prostoru vlnových funkcí \mathcal{F} (pro danou kvantovou soustavu) můžeme vždy vybrat ortonormální bázi a v ní rozložit libovolnou funkci $\psi \in \mathcal{F}$ podle (7). Koeficienty c_i , tj. souřadnice ψ ve zvolené bázi, jednoznačně určují ψ a tedy i příslušný stav soustavy. Soubor souřadnic $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$ je možné chápat jako souřadnice nějakého vektoru (9). Protože c_i mohou být komplexní a může jich být nekonečně mnoho, byly by to, v nejobecnějším případě, souřadnice vektoru z nějakého komplexního lineárního vektorového prostoru nekonečné dimenze (dod.B). Ostatně i samotnou vlnovou funkci můžeme chápat jako soubor složek vektoru v nějaké bázi; index rozlišující souřadnice se zde (na rozdíl od i u c_i) mění spojitě a je reprezentován nezávisle proměnnými

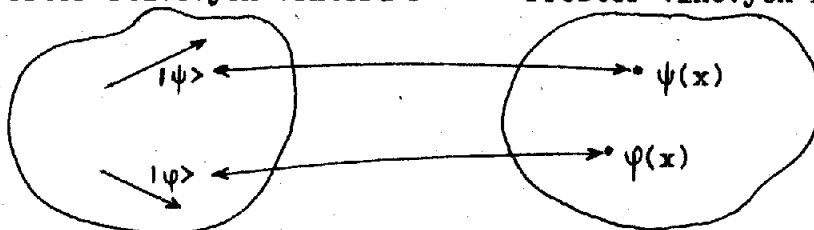
na nichž funkce závisí. Např. pro funkci $\psi(x)$ máme místo indexu i , spojitě se měnící x a analogicky k (9) bychom mohli psát

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi(x) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \downarrow \begin{matrix} x \\ \text{index} \end{matrix} \quad (31)$$

Uvědomíme-li si tyto skutečnosti, nemusí nás již překvapit, že v obecném formalismu kvantové mechaniky se postulují:

|| stav kvantové soustavy je reprezentován vektorem z nějakého abstraktního lineárního vektorového prostoru \mathcal{E} .

Svémi vlastnostmi (k nimž patří např. komplexní souřadnice vektorů a obecně nekonečná dimenze) odpovídá \mathcal{E} prostoru, který se v matematice nazývá Hilbertův prostor. Každá fyzikální soustava má svůj prostor \mathcal{E} (stejně jako měla \mathcal{F}), tvořený všemi vektory, které reprezentují možné stavy soustavy. Je pak jen věci volby báze v tomto prostoru, jakými souřadnicemi se vektory z \mathcal{E} budou vyjadřovat. K nejběžnějším patří tzv. souřadnicová reprezentace, kdy vektory z \mathcal{E} se reprezentují odpovídajícími vlnovými funkcemi z \mathcal{F} . Mohli bychom také říci, že jde o zobrazení vektorového prostoru \mathcal{E} na prostor vlnových funkcí \mathcal{F} (obr.46).

Prostor stavových vektorů \mathcal{E} Prostor vlnových funkcí \mathcal{F} 

Obr.46

(Zvědavějšímu čtenáři prozradíme, že báze v níž se $|\psi\rangle$ z \mathcal{E} zobrazí soubohem souřadnic(funkcí) $\psi(x)$ (31), je tvořena Diracovými δ -funkcemi; podrobnosti viz např. v [13].)

Přejdeme nyní k Diracově symbolice. Pro obecný vektor z prostoru \mathcal{E} zavedl Dirac označení

$$| \rangle \quad (32)$$

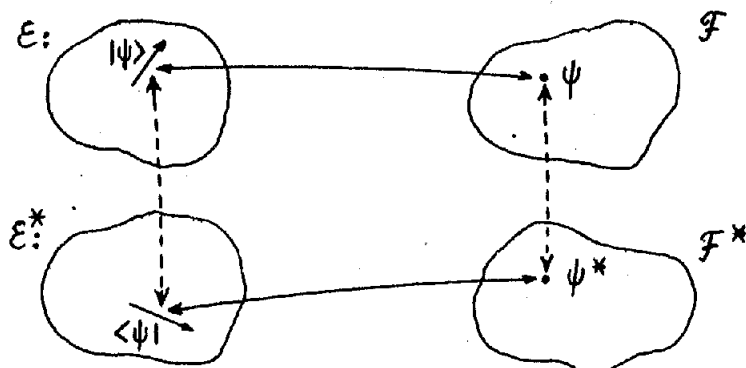
a nazval ho ket-vektor.

Chceme-li rozlišit jednotlivé vektory z \mathcal{E} , musíme je nějak označit a toto označení pak zapíšeme mezi $|$ a $>$. Např místo \vec{c} bychom mohli psát $|c\rangle$, místo $\vec{\psi}$ v (31) $|\psi\rangle$, místo $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, ... třeba jen $|1\rangle$, $|2\rangle$, ...

(ψ je zde vlastně zbytečné) a místo $|u_n^{(1)}\rangle$ jen $|n,1\rangle$ apod. Je snad už jasné, že např $|\psi\rangle$ je označení pro jeden z vektorů \mathcal{E} a ψ zde nezávisí samozřejmě na žádných proměnných.

Prostor \mathcal{F} je tvořen vlnovými funkcemi ψ . K vyjádření skalárního součinu jsme však potřebovali i funkce komplexně sdružené - ψ^* . Množina

všech funkcí ψ^* vytváří opět prostor, který označíme \mathcal{F}^* . Prostor \mathcal{F}^* je jednoznačně určen prostorem \mathcal{F} (ke každé ψ z \mathcal{F} máme ψ^* v \mathcal{F}^*). Podobně jako \mathcal{F} je reprezentací vektorového prostoru \mathcal{E} , je také \mathcal{F}^* reprezentací nějakého lineárního vektorového prostoru \mathcal{E}^* ; \mathcal{E}^* je tzv. duální prostor k \mathcal{E} a je prostorem \mathcal{E} jednoznačně určen. Vzájemné vztahy prostorů \mathcal{F} , \mathcal{F}^* , \mathcal{E} , \mathcal{E}^* jsou schematicky znázorněny v obr. 47.



Obr. 47.

O vektoru $\langle \psi |$ z \mathcal{E}^* se říká, že je hermitovsky sdružený s $|\psi\rangle$ z \mathcal{E} .

Nebudeme zde uvádět přesnou definici duálního prostoru \mathcal{E}^* (viz např. [13]), ale omezíme se pouze na některé prakticky využívané závěry. Předně uveďme opět Diracovo značení vektorů z \mathcal{E}^* : obecný vektor z \mathcal{E}^* se značí symbolem

$$\langle \quad | \quad \quad \quad (33)$$

a nazývá se podle Diraca bra-vektor. Konkrétní bra-vektory se opět rozlišují symboly zapsanými mezi \langle a $|$. Původ "záhadných" názvů bra- a ket-vektor je prostý; anglicky je závorka: bracket

$$\langle \quad | \quad \quad \rangle$$

Známe-li souřadnice ket-vektoru v nějaké bázi, potom souřadnice odpovídajícího bra-vektoru jsou veličiny komplexně sdružené a bra-vektor zapisujeme jako jednořádkovou matici; např. k $|c\rangle$ (9) a $|\psi\rangle$ (31) máme bra-vektory

$$\langle c | = (\underset{1}{c_1^*}, \underset{2}{c_2^*}, \dots, \underset{i}{c_i^*}, \dots) \quad \text{index} \quad (34a)$$

$$\langle \psi | = (\dots \underset{x}{\psi^*(x)} \dots) \quad \text{index} \quad (34b)$$

Skalární součin vektoru $\langle b | = (b_1^*, \dots, b_i^*, \dots)$ s vektorem $|c\rangle$ pak dostaneme ve shodě s definicí, podle běžných pravidel maticového násobení

$$\langle b | c \rangle = (b_1^*, b_2^*, \dots, b_i^*, \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_j b_j^* c_j \quad (35a)$$

V případě "spojitě proměnného indexu" dostáváme výraz (3) (sumace přejde v integraci přes všechny nezávisle proměnné); pro jednu nezávisle proměnnou x :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left(\dots \underbrace{\psi^*(x)}_x \dots \right) \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi(x) \\ \vdots \end{pmatrix} \Bigg|_x = \int \psi^*(x) \psi(x) dx \quad (35b)$$

Podobně i ostatní definice a tvrzení, uvedené v prostorech \mathcal{F} , \mathcal{F}^* je možné chápat jako konkrétní reprezentaci (zobrazení) veličin a operací v prostorech \mathcal{E} , \mathcal{E}^* .

Uvedeme je již jen heslovitě.

Operátor σ , působící v \mathcal{E} , přiřazuje každému ket-vektoru $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ nějaký $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ (srov.(10))

$$|\varphi\rangle = \sigma |\psi\rangle \quad (36)$$

příčemž analogicky k (11)

$$\sigma(c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle) = c_1 \sigma |\psi_1\rangle + c_2 \sigma |\psi_2\rangle \quad (37)$$

Vlastní vektory a vlastní hodnoty

$|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ je vlastním vektorem operátoru σ , jestliže (viz(14))

$$\sigma |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \quad (38)$$

příčemž λ je vlastní hodnota příslušející k $|\psi\rangle$.

Vlastní vektory, které odpovídají funkcím (16), bychom mohli psát:

$|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_n\rangle, \dots$; nemůže-li dojít k záměně s jinými, stejně indexovanými, ket-vektory, může být dostačující zápis: $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$. Odpovídající vlastní hodnoty opět budou $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$. V případě degenerovaných stavů přepíšeme (17), takto:

$$\underbrace{|u_1^{(1)}\rangle, \dots, |u_1^{(g_1)}\rangle}_{\lambda_1}, \underbrace{|u_2^{(1)}\rangle, \dots, |u_2^{(g_2)}\rangle}_{\lambda_2}, \dots, \underbrace{|u_n^{(1)}\rangle, \dots, |u_n^{(g_n)}\rangle}_{\lambda_n}, \dots \quad (39)$$

a když nemůže dojít k záměně (písmeno "u" již nic nerozlišuje), bude dostačující zápis

$$\underbrace{|1,1\rangle, \dots, |1,g_1\rangle}_{\lambda_1}, \underbrace{|2,1\rangle, \dots, |2,g_2\rangle}_{\lambda_2}, \dots, \underbrace{|n,1\rangle, \dots, |n,g_n\rangle}_{\lambda_n}, \dots$$

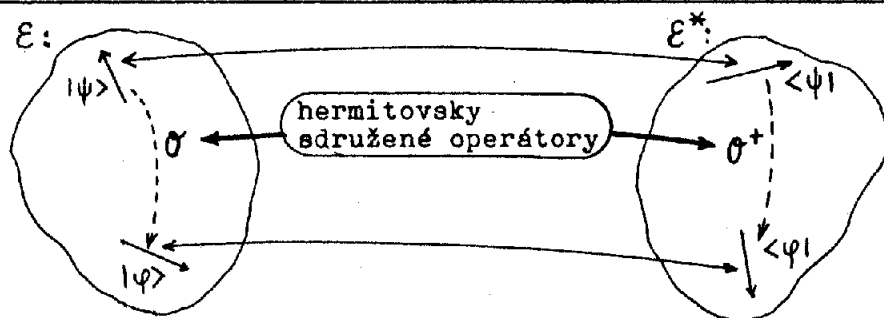
k:

Operátory hermitovsky sdružené a hermitovské

Ket-vektorům $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ odpovídají v duálním prostoru \mathcal{E}^* bra-vektory $\langle\psi|, \langle\varphi|$. Operátor, který v \mathcal{E}^* prostoru převádí $\langle\psi|$ ve $\langle\varphi|$ označíme σ^+ , nazveme ho operátor hermitovsky sdružený s operátorem σ a analogií rovnice (36) v prostoru \mathcal{E}^* bude

$$\langle\varphi| = \langle\psi| \sigma^+ \quad (40)$$

Podle běžné konvence se operátory působící na bra-vektory zapisují vpravo od bra-vektorů a je-li jich více (součin operátorů), působí v pořadí zleva doprava. Vztah σ a σ^+ je znázorněn na obr.48.



Obr. 48.

Uvědomme si, že ze způsobu zavedení σ^+ vyplývá

$$\langle \sigma \psi | = \langle \psi | = \langle \psi | \sigma^+ \quad (41)$$

jestliže $\sigma \psi$ je označení pro vektor získaný působením σ na ψ (což je vektor označený ψ).

Skalární součiny vystupující v definici hermitovského operátoru (18) nyní můžeme psát

$$\langle \sigma \psi | \psi \rangle = (\langle \psi | \sigma^+) | \psi \rangle \quad (42a)$$

$$\langle \psi | \sigma \psi \rangle = \langle \psi | (\sigma | \psi \rangle) \quad (42b)$$

Jestliže

$$\sigma^+ = \sigma \quad (43a)$$

tzn., že operátor σ je roven operátoru, který je s ním hermitovsky sdružen, potom v (42) je lhostejné, zda σ působí vpravo nebo vlevo, kulaté závorky jsou zbytečné a můžeme psát (viz (18)+(19))

$$\langle \sigma \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \sigma \psi \rangle = \langle \psi | \sigma | \psi \rangle \quad (43b)$$

Operátor, který splňuje podmínku (43), se nazývá hermitovský operátor (srov.(18)). Pro hermitovský operátor také platí (23), tj. pro libovolné $\langle \psi_1 |, \langle \psi_2 | \in E^*$ a s nimi sdružené $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in E$

$$\langle \psi_1 | \sigma | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \sigma | \psi_1 \rangle^* \quad (44)$$

Ortonormální báze v E a podmínka úplnosti

Nechť $\{|u_n^{(i)}\rangle\}$ (nebo $\{|n,i\rangle\}$) jsou vlastní vektory hermitovského operátoru σ , takže (o značení viz (39))

$$\sigma |u_n^{(i)}\rangle = \lambda_n |u_n^{(i)}\rangle \quad (\sigma |n,i\rangle = \lambda_n |n,i\rangle) \quad (45)$$

Soubor vlastních vektorů je úplný, tzn., že vektory mohou být použity jako báze v E (srov. obr.44); vybrány mohou být vždy tak, aby platilo (viz (26))

$$\langle u_n^{(i)} | u_m^{(j)} \rangle = \delta_{ij} \delta_{nm} \quad (\langle n,i | m,j \rangle = \delta_{ij} \delta_{nm}) \quad (46)$$

takže tvoří ortonormální bázi v \mathcal{E} .

Libovolný ket-vektor $|\psi\rangle$ pak lze psát (srov.(27))

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^{(i)} |u_n^{(i)}\rangle \quad \langle\psi| = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_{n,i} \langle n,i| \quad (47)$$

kde

$$c_n^{(i)} = \langle u_n^{(i)} | \psi \rangle \quad (c_{n,i} = \langle n,i | \psi \rangle) \quad (48)$$

Dosaďme (48) do (47) a upravme takto ($c_n^{(i)}$ je číslo !)

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle u_n^{(i)} | \psi \rangle |u_n^{(i)}\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^{(i)}\rangle \langle u_n^{(i)} | \psi \rangle = \\ &= \left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^{(i)}\rangle \langle u_n^{(i)}| \right) |\psi\rangle = \mathcal{P} |\psi\rangle \end{aligned} \quad (49)$$

Výraz v kulatých závorkách (označený \mathcal{P}) je operátor, jehož působením na $|\psi\rangle$ máme dostat opět $|\psi\rangle$ pro libovolný ket-vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$. Aby to bylo možné, musí být zřejmě $\mathcal{P} \equiv \mathbb{1}$ (jednotkový operátor). Dostáváme tak ekvivalent podmínky úplnosti (30).

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^{(i)}\rangle \langle u_n^{(i)}| = \mathbb{1} \quad \left(\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |n,i\rangle \langle n,i| = \mathbb{1} \right) \quad (50)$$

Toto vyjádření jednotkového operátoru se často s výhodou používá při úpravách výrazů, které se při výpočtech v kvantové mechanice objevují.

1.5) Matice v kvantové mechanice

Reprezentaci ket-vektoru sloupcovou maticí a bra-vektoru řádkovou maticí jsme již uvedli; tyto matice jsou tvořeny souřadnicemi vektoru v nějaké ortonormální bázi. Co ještě potřebujeme, je vyjádření operátoru v takové formě, abychom jeho působením na tyto matice dostávali vektory v témže maticovém tvaru.

Mějme ortonormální bázi tvořenou vlastními vektory nějakého hermitovského operátoru \hat{O} . Pro jednoduchost a přehlednost indexování, předpokládejme, že všechny stavy jsou nede degenerované (v (45)-(50) odpadá index i ; $g_n = 1$ pro všechna n), takže ve zkráceném zápisu

$$\hat{O} |n\rangle = \lambda_n |n\rangle \quad (51)$$

Je-li \hat{A} libovolný hermitovský operátor (působící v témže prostoru jako operátor \hat{O}), potom bude zřejmě jednoznačně určen, budeme-li znát všechny veličiny (obecně komplexní čísla)

$$A_{mn} = \langle m | \mathcal{A} | n \rangle \quad (52)$$

Tato čísla uspořádáme do tvaru čtvercové matice (může být i nekonečná)

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \quad (53a)$$

Protože \mathcal{A} je hermitovský operátor, platí podle (44)

$$A_{ij} = A_{ji}^* \quad (i, j=1, 2, \dots) \quad (53b)$$

Matice, jejíž prvky vyhovují vztahu (53b), se nazývá hermitovská.
Matice (53a) je maticovou reprezentací operátoru \mathcal{A} v bázi vlastních vektorů operátoru \mathcal{O} . Nechť v této bázi mají ket-vektory $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$ vyjádření

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (54)$$

kde $b_n = \langle n | \varphi \rangle$ a $c_n = \langle n | \psi \rangle$ ($n=1, 2, \dots$).

Nechť dále platí (působení \mathcal{A} na $|\psi\rangle$ dá $|\varphi\rangle$)

$$|\varphi\rangle = \mathcal{A} |\psi\rangle \quad (55)$$

Udělejme skalární součin levé i pravé strany s bra-vektorem $\langle m |$, který v \mathcal{E}^* odpovídá vlastnímu vektoru $|m\rangle \in \mathcal{E}$; dostaneme

$$\langle m | \varphi \rangle = \langle m | \mathcal{A} | \psi \rangle \quad (56)$$

Na pravé straně se nic nezmění, necháme-li před \mathcal{A} působit na $|\psi\rangle$ ještě jednotkový operátor ($\mathbb{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$). Dosadíme-li ho ve tvaru (50), bude platit (je to příklad zmíněného využití při úpravách výrazů):

$$\langle m | \varphi \rangle = \langle m | \mathcal{A} \cdot \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle m | \mathcal{A} \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) | \psi \rangle = \sum_n \langle m | \mathcal{A} | n \rangle \langle n | \psi \rangle \quad (57a)$$

což v označení (52), (54) je

$$b_m = \sum_n A_{mn} c_n \quad (57b)$$

Dostáváme tedy sloupcovou matici, odpovídající $|\varphi\rangle$, skutečně běžným maticovým násobením matic reprezentujících \mathcal{A} a $|\psi\rangle$.

A jak získáme matici reprezentující součin operátorů? Nechť hermitovské operátory \mathcal{A} , \mathcal{B} jsou reprezentovány v uvedené bázi maticemi s prvky

$$A_{ij} = \langle i | \mathcal{A} | j \rangle \quad ; \quad B_{mn} = \langle m | \mathcal{B} | n \rangle \quad (57)$$

Postupným působením \mathcal{B} a \mathcal{A} na $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ nechť dostaneme $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ (maticová reprezentace $|\psi\rangle$ a $|\varphi\rangle$ je (54))

$$|\varphi\rangle = \mathcal{A} \mathcal{B} |\psi\rangle \quad (58a)$$

Stejně jako v (56), udělejme skalární součin s $\langle k | \in \mathcal{E}^*$:

$$\langle k | \varphi \rangle = \langle k | \mathcal{A} \mathcal{B} | \psi \rangle \quad (59)$$

Nyní vsuneme do výrazu na pravé straně dva jednotkové operátory (50), takže

$$\begin{aligned} \langle k | \varphi \rangle &= \langle k | \mathcal{A} \cdot \mathbb{1} \cdot \mathcal{B} \cdot \mathbb{1} | \psi \rangle = \\ &= \langle k | \mathcal{A} \left(\sum_j |j\rangle \langle j| \right) \mathcal{B} \left(\sum_m |m\rangle \langle m| \right) | \psi \rangle = \\ &= \sum_j \sum_m \langle k | \mathcal{A} | j \rangle \langle j | \mathcal{B} | m \rangle \langle m | \psi \rangle \end{aligned} \quad (60a)$$

nebo

$$b_k = \sum_j \sum_m A_{kj} B_{jm} c_m \quad (60b)$$

Označíme-li

$$\mathcal{C} = \mathcal{A} \mathcal{B} \quad (\text{ s prvky } C_{km} = \langle k | \mathcal{C} | m \rangle) \quad (61)$$

potom

$$|\varphi\rangle = \mathcal{C} |\psi\rangle \quad (58b)$$

podle (57)

$$b_k = \sum_m C_{km} c_m \quad (62)$$

a porovnáním s (60)

$$C_{km} = \sum_j A_{kj} B_{jm} \quad (63)$$

Prvky matice reprezentující součin operátorů tedy opět získáme podle standardního pravidla pro součin dvou matic.

Problém vlastních vektorů a vlastních hodnot v maticovém tvaru

Mějme operátor \mathcal{A} vyjádřený maticí (53) a hledejme jeho vlastní vektory a vlastní hodnoty. Hledané vlastní vektory $|\varphi\rangle$ rozložíme v bázi použité pro \mathcal{A} a zapíšeme ve tvaru (54). Rovnice pro vlastní hodnoty a vlastní vektory je

$$\mathcal{A} |\varphi\rangle = \lambda |\varphi\rangle \quad (64)$$

a dává, po dosazení \mathcal{A} a $|\varphi\rangle$ v maticovém tvaru, soustavu algebraických lineárních rovnic

$$\sum_j A_{ij} b_j = \lambda b_i \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (65a)$$

pro souřadnice hledaných vlastních vektorů $|\varphi\rangle$. Převedeme-li v (65a) členy λb na levou stranu, má soustava rovnic tvar

$$\begin{array}{ccccccc}
 (A_{11} - \lambda) b_1 & + & A_{12} b_2 & + \dots + & A_{1n} b_n & + \dots & = 0 \\
 A_{21} b_1 & + & (A_{22} - \lambda) b_2 & + \dots + & A_{2n} b_n & + \dots & = 0 \\
 \vdots & & \vdots & & \vdots & & \\
 A_{n1} b_1 & + & A_{n2} b_2 & + \dots + & (A_{nn} - \lambda) b_n & + \dots & = 0
 \end{array} \quad (65b)$$

nebo v maticovém tvaru

$$\begin{pmatrix} (A_{11} - \lambda) & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & (A_{22} - \lambda) & \dots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & (A_{nn} - \lambda) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = 0 \quad (65c)$$

To je soustava homogenních (bez pravé strany) algebraických rovnic, která má netriviální řešení (tj. řešení odlišné od $b_1=b_2=\dots=b_n=\dots=0$)

pouze tehdy, když determinant soustavy je roven nule (což pak znamená, že některé rovnice jsou navzájem závislé a tedy vlastně nadbytečné). Obecně může být rovnic nekonečně mnoho (závisí to na dimenzi prostoru, tj. počtu vektorů báze), což jsme také vyjádřili v zápise (65).

Je-li rovnic n , potom podmínka pro existenci netriviálního řešení je

$$\text{Det}(A - \lambda I) = \begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & \dots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (66a)$$

Rozvedeme-li determinant způsobem známým z algebry (dod. A) a uspořádáme členy podle mocnin λ , dostaneme rovnici n -tého řádu pro

$$\lambda^n + k_1 \lambda^{n-1} + \dots + k_{n-1} \lambda + k_n = 0 \quad (66b)$$

kde koeficienty k_1, \dots, k_n jsou výrazy obsahující maticové prvky A_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$).

Rovnice (66) má podle základní věty algebry právě n kořenů - vlastních hodnot matice A (operátoru \mathcal{A}):

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \quad (67a)$$

Postupným dosazováním těchto vlastních hodnot do soustavy rovnic (65) a řešením získaných rovnic, obdržíme ke každé vlastní hodnotě odpovídající vlastní vektor:

$$k \quad \lambda_i \text{ bude patřit } |\varphi_i\rangle = \begin{pmatrix} b_1^{(i)} \\ b_2^{(i)} \\ \vdots \\ b_n^{(i)} \end{pmatrix} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (67b)$$

Pro nekonečný počet rovnic ($n \rightarrow \infty$) je snad již zobecnění (alespoň formálně) zřejmé.

V maticové reprezentaci operátorů a vektorů se tedy základní úloha kvantové mechaniky - hledání vlastních hodnot (spektra) a vlastních vektorů nějakého hermitovského operátoru - převádí na algebraické úlohy.

Za upozornění ještě stojí, že každý operátor je ve vlastní reprezentaci (tzn, že k maticovému vyjádření (53) použijeme bázi z vlastních vektorů tohoto operátoru) diagonální.

Skutečně: jestliže platí (srov.(51)-(53))

$$A |n\rangle = \lambda_n |n\rangle \quad (68a)$$

a vlastní vektory jsou vybrány tak, aby platilo

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn} \quad (m, n = 1, 2, \dots) \quad (68b)$$

potom

$$A_{ij} = \langle i | \underbrace{A}_{=\lambda_j |j\rangle} |j\rangle = \lambda_j \langle i | j \rangle = \lambda_j \delta_{ij} \quad (69a)$$

takže matice A má tvar

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_n & \ddots \end{pmatrix} \quad (69b)$$

Ve vlastní reprezentaci je tedy operátor vyjádřen diagonální maticí, jejíž diagonální prvky jsou rovny jeho vlastním hodnotám. Proto se o hledání vlastních hodnot matice (operátoru) často také mluví jako o diagonalizaci matice (tj o převedení matice nějakou transformací na diagonální tvar (69b)).

Ponechávám již na čtenáři aby, jako velmi hodnotné cvičení, zopakoval celý tento odstavec pro případ, že některé vlastní hodnoty operátoru jsou degenerované.