3 vlnové funkce a kombinací $\varphi^{(s)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ se singletem (49b) jednu funkci $\psi(\xi_1,\xi_2)$. Pro nezávislé elektrony (když v (9) např. zanedbáme poslední, interakční, člen) se dá vyjádřit $\varphi^{(a)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ i $\varphi^{(s)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ pomocí jednočásticových funkcí typu (24), takže
k tripletovému stavu (S=1) bude příslušet antisymetrická funkce

$$\varphi^{(a)}(r_1,r_2) = 2^{-1/2}\left[\varphi_m(\vec{r}_1)\,\varphi_n(\vec{r}_2) - \varphi_n(\vec{r}_1)\,\varphi_m(\vec{r}_2)\right] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \varphi_m(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_1) \\ \varphi_m(\vec{r}_2) & \varphi_n(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \qquad (50a)$$

a k singletu (S=0) symetrická funkce

$$\varphi^{(s)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = 2^{-1/2}\left[\varphi_m(\vec{r}_1)\,\varphi_n(\vec{r}_2) + \varphi_n(\vec{r}_1)\,\varphi_m(\vec{r}_2)\right] \qquad (50b)$$

kde m,n jsou soubory kvantových čísel, rozlišující jednočásticové stavy.

4. Stručně o reprezentaci obsazovacích čísel

V předcházejících odstavcích jsme, při formulaci problému mnoha stejných částic, používali běžnou souřadnicovou reprezentaci. Nyní by nám však již mělo být jasné, že pro tuto problematiku to není reprezentace nejvhodnější. Při psaní operátorů zobrazujících měřitelné veličiny (např hamiltoniánu) i vlnových funkcí (tj stavových vektorů) se zde vlastně stále vychází z předpokladu, že částice jsou rozlišitelné. Projevuje se to tím, že "... poloha částice i je určena polohovým vektorem $\vec{r}_i$ a její spin proměnnou σ_i ..." apod. Důsledkem tohoto rozlišování pak je, že musíme konstruovat symetrické a antisymetrické vlnové funkce, má-li se naplnit požadavek principu nerozlišitelnosti.

Pracujeme-li v aproximaci nezávislých částic (odst.2), je vlastně jedinou informací, kterou nám symetrická nebo antisymetrická funkce dávají, počet částic v jednotlivých jednočásticových stavech (24). Potom je však přirozenější vyloučit z vlnových funkcí soustavy zbytečný balast, jakým jsou proměnné $\xi_1,\ldots,\xi_N$ a rozlišovat stavové vektory (stavy soustavy) pouze obsazovacími čísly $n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots$ jednotlivých jednočásticových stavů. Stavový vektor soustavy N nerozlišitelných částic se v této tzv. reprezentaci obsazovacích čísel zapisuje takto

$$|\,n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots\rangle \qquad (51)$$

kde podle (24)

$$\begin{array}{llll} n_1 & \text{je počet částic ve stavu s vlnovou funkcí} & \psi_1(\xi) & \\ n_2 & \text{———————— " ————————} & \psi_2(\xi) & \\ \vdots & \vdots & \vdots & (52a) \\ n_i & \text{———————— " ————————} & \psi_i(\xi) & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{array}$$

přičemž

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_i + \ldots = N \qquad (52b)$$

V souborech bosonů může každé z obsazovacích čísel n_i $(i=1,2,\ldots)$ nabývat libovolných hodnot, v souborech fermionů pak jen hodnot 0,1.

Na tomto místě je třeba poznamenat, že s reprezentací obsazovacích čísel se často setkáme též pod názvem druhé kvantování. Název je logický v kvantové teorii pole, kde byl tento formalismus prvně zaveden a v plné šíři uplatněn.

Chceme-li pracovat beze zbytku se stavovými vektory (51), místo s vlnovými funkcemi závislými na souřadnicích, musíme především vyjádřit všechny operátory tak, aby působily (tzn definovat jejich působení) na stavové vektory (51).K tomu účelu je výhodné definovat dva jednoduché operátory, pomocí nichž se pak již vyjádří všechny další. Protože definice těchto operátorů se poněkud liší pro bosony a fermiony, provedeme to pro každou skupinu zvlášť.

Bosony

Definujeme operátory $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ $(i=1,2,\ldots)$ vztahy:

$$\hat{a}_i \,|\, n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots\rangle = \sqrt{n_i}\,|\, n_1,n_2,\ldots,n_i - 1,\ldots\rangle \qquad (53a)$$

$$\hat{a}_i^+ \,|\, n_1,n_2,\ldots,n_i,\ldots\rangle = \sqrt{n_i+1}\,|\, n_1,n_2,\ldots,n_i + 1,\ldots\rangle \qquad (53b)$$

(nevypsaná obsazovací čísla se nemění).

Vidíme, že působením operátoru $\hat{a}_i$ na stavový vektor dostáváme stavový vektor pro soubor částic, v němž je o jednu částici v i-tém stavu méně. Proto se $\hat{a}_i$ $(i=1,2,\ldots)$ nazývá anihilační operátor. Operátor $\hat{a}_i^+$ $(i=1,2,\ldots)$ působí opačně; protože dává stavový vektor stavu,v němž je v i-tém stavu o jednu částici více, nazývá se kreační operátor. Číselné koeficienty $\sqrt{n_i}$,$\sqrt{n_i+1}$ v (53), zajišťují normalizaci funkcí získaných působením operátorů $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$. Je zřejmé, že postupným působením kreačních a anihilačních operátorů lze z libovolného stavového vektoru získat jakýkoliv jiný stavový vektor. Protože každý operátor dělá v podstatě jen to, že každému z vektorů prostoru stavových vektorů přiřazuje nějaký vektor z téhož prostoru, je zřejmé, že musí být možné vyjádřit libovolný operátor uspořádanou skupinou anihilačních a kreačních operátorů.

Uveďme si příklad: máme stav soustavy se stavovým vektorem

$$| n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_j, \ldots \rangle$$

a chceme pomocí operátorů (53) dostat stavový vektor soustavy, v níž je o jednu částici v i-tém stavu méně a o jednu částici v j-tém stavu více (můžeme to také interpretovat tak, že jedna částice přešla z i-tého do j-tého stavu). Hledaná funkce je

$$\hat{a}_j^+ \hat{a}_i | n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_j, \ldots \rangle = \sqrt{n_i(n_j+1)}\, | n_1, n_2, \ldots, n_i - 1, \ldots, n_j + 1, \ldots \rangle \tag{54}$$

Fermiony

I zde definujeme <u>anihilační</u> $\hat{c}_i$ a <u>kreační</u> $\hat{c}_i^+$ ($i = 1, 2, \ldots$) <u>operátory</u>. Na rozdíl od bosonů však musí být definovány tak, aby odrážely specifické vlastnosti souborů fermionů; především jde o antisymetrii stavových vektorů při transpozici dvou fermionů, resp. Pauliho princip, který se projevuje v tom, že obsazovací čísla mohou nabývat pouze hodnot 0,1. Je možné přímým výpočtem ověřit, že všem požadavkům vyhovují <u>definice</u>:

$$\hat{c}_i \, | n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots \rangle = (-1)^{\Sigma_i} n_i | n_1, n_2, \ldots, n_i - 1, \ldots \rangle \tag{55a}$$

$$c_i^+ \, | n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots \rangle = (-1)^{\Sigma_i} (1 - n_i) \, | n_1, n_2, \ldots, n_i + 1, \ldots \rangle \tag{55b}$$

kde $\Sigma_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_{i-1}$ (55c)

Uveďme si příklad: nechť na stavový vektor $| 1,1,0,0,\ldots \rangle$ působí operátor reprezentovaný součinem(pro přehlednost nepíšeme nad c "^")

$$c_2^+ c_3 c_1^+ c_2 c_3^+ c_1$$

$$c_2^+ c_3 c_1^+ c_2 c_3^+ c_1 | 1,1,0,0,\ldots \rangle = (-1)^0 \; c_2^+ c_3 c_1^+ c_2 c_3^+ | 0,1,0,0,\ldots \rangle =$$

$$= (-1)^0 (-1)^1 \; c_2^+ c_3 c_1^+ c_2 | 0,1,1,0,\ldots \rangle = (-1)^0 (-1)^1 (-1)^0 \; c_2^+ c_3 c_1^+ | 0,0,1,0,\ldots \rangle =$$

$$= (-1)^0 (-1)^1 (-1)^0 (-1)^0 c_2^+ c_3 | 1,0,1,0,\ldots \rangle =$$

$$= (-1)^0 (-1)^1 (-1)^0 (-1)^0 (-1)^1 \; c_2^+ | 1,0,0,0,\ldots \rangle =$$

$$= (-1)^0 (-1)^1 (-1)^0 (-1)^0 (-1)^1 (-1)^1 | 1,1,0,0,\ldots \rangle = - | 1,1,0,0,\ldots \rangle$$

Rozvážíte-li postupné působení operátorů, dojdete k závěru, že v konečném výsledku došlo k výměně částic ve stavech 1,2 a stavový vektor skutečně přitom změnil znaménko.

Operátory $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$, resp. $\hat{c}_i$, $\hat{c}_i^+$, nejsou hermitovské (lze dokázat, že jsou hermitovsky sdružené, takže $\hat{a}_i^+ = (\hat{a}_i)^+$ nebo $\hat{c}_i^+ = (\hat{c}_i)^+$) a nereprezentují proto žádnou měřitelnou fyzikální veličinu.

Hermitovský je však operátor

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad \text{nebo} \quad \hat{n}_i = \hat{c}_i^+ \hat{c}_i \quad (i=1,2,\dots) \tag{56}$$

který se nazývá operátor počtu částic v i-tém stavu. Necháme-li ho působit na $|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle$, dostaneme

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i |n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle = \sqrt{n_i}\; \hat{a}_i^+ |n_1,n_2,\dots,n_i - 1,\dots\rangle =$$
$$= \sqrt{n_i}\sqrt{n_i}|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle \tag{57}$$

Stejný výsledek dostaneme pro fermiony, takže obecně

$$\hat{n}_i \,|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle = n_i \,|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle \tag{58}$$

kde n_i před stavovým vektorem na pravé straně je číslo, které udává počet částic ve stavu ψ_i. Rovnice (58) je rovnicí (IV.38) pro vlastní vektory a vlastní hodnoty operátoru počtu částic v i-tém stavu; vektory $|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle$ jsou jeho vlastními vektory a obsazovací čísla n_i jsou jeho vlastními hodnotami.

Operátor celkového počtu částic pak je

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i \tag{59}$$

(sumace se provádí přes všechny jednočásticové stavy, kterých může být obecně nekonečně mnoho!).

Pro práci s kreačními a anihilačními operátory mají prvořadý význam komutační relace pro tyto operátory. Získat je lze přímo z definičních vztahů (53),(55); tak vedle (57) platí, při obráceném pořadí operátorů,

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ |n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle = (n_i + 1)\,|n_1,n_2,\dots,n_i,\dots\rangle \tag{60}$$

Odtud a z (57) je vidět, že operátor ($\hat{a}_i\hat{a}_i^+ - \hat{a}_i^+\hat{a}_i$) působí stejně jako jednotkový operátor. Jinak řečeno: platí komutační relace $[\hat{a}_i , \hat{a}_i^+] = \hat{a}_i\hat{a}_i^+ - \hat{a}_i\hat{a}_i^+ = \mathbb{1}$. Analogickým postupem je možné získat i komutátory pro ostatní kombinace kreačních a anihilačních operátorů. Souhrnně: pro bosonové operátory platí komutační relace

$$\begin{aligned} &[\hat{a}_i , \hat{a}_j^+] = 0 \quad \text{pro } i \neq j \quad , \quad [\hat{a}_i , \hat{a}_i^+] = \mathbb{1} \\ &[\hat{a}_i , \hat{a}_j] = 0 \quad , \quad [\hat{a}_i^+ , \hat{a}_j^+] = 0 \quad \text{pro všechna } i,j \end{aligned} \tag{61}$$

Pro fermionové operátory $\hat{c}_i,\hat{c}_j^+$ (i,j=1,2,...) platí obdobné antikomutační relace

$$\begin{aligned} &\{\hat{c}_i , \hat{c}_j^+\} = \hat{c}_i\hat{c}_j^+ + \hat{c}_j^+\hat{c}_i = 0 \quad \text{pro } i\neq j \quad , \quad \{\hat{c}_i , \hat{c}_i^+\} = \mathbb{1} \\ &\{\hat{c}_i , \hat{c}_j\} = 0 \quad , \quad \{\hat{c}_i^+ , \hat{c}_j^+\} = 0 \quad \text{pro všechna } i,j \end{aligned} \tag{62}$$

Poznámka: antikomutátorem dvou operátorů $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ se nazývá výraz ($\mathcal{A}\mathcal{B} + \mathcal{B}\mathcal{A}$); značí se obvykle $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$ nebo $[\mathcal{A}, \mathcal{B}]_+$.

Zde je vhodné zdůraznit, že definiční vztahy pro kreační a anihilační operátory, spolu s komutačními,resp.antikomutačními, relacemi, zahrnují v sobě všechny požadavky, které jsme na vlnové funkce (stavové vektory) souborů stejných částic měli. Jestliže je ve výpočtech (podle potřeby) užijeme, nemusíme se již starat o symetrii,resp.antisymetrii,vlnových funkcí (stavových vektorů).

Vakuový stav

Již jsme řekli, že pomocí kreačních a anihilačních operátorů můžeme z libovolného stavového vektoru získat jakýkoliv jiný. Zvláštní postavení mezi stavovými vektory má stavový vektor tzv. vakuového stavu

$$|0\rangle \equiv |0,0,\ldots,0,\ldots\rangle \quad , \tag{63}$$

v němž všechna obsazovací čísla jsou rovna nule (stav bez částic). Ket-vektor pro libovolný stav z něho získáme působením příslušných kreačních operátorů. Např.

$$|1,1,1,0,0,\ldots\rangle = a_1^+ a_2^+ a_3^+ |0,0,\ldots\rangle$$

Základní stav souboru fermionů

Při práci se soubory fermionů je výhodnější vycházet ze stavového vektoru základního stavu, v němž jsou obsazeny všechny hladiny až po Fermiho energii (odst.2,obr.68b,69). Jsou-li stavy číslovány v pořadí rostoucí energie (viz (29)), potom stavový vektor základního stavu souboru N fermionů je

$$|z\rangle \equiv |1_1, 1_2, 1_3, \ldots, 1_N, 0, 0, \ldots\rangle \tag{64}$$

Ket-vektor $|z\rangle$ získáme z vakuového stavu $|0\rangle$ takto

$$|z\rangle = c_1^+ c_2^+ \ldots c_N^+ |0\rangle \tag{65}$$

Operátory v reprezentaci obsazovacích čísel

Nyní nám již zbývá ukázat, jak se v reprezentaci obsazovacích čísel (tj pomocí kreačních a anihilačních operátorů) vyjádří libovolný operátor. K tomu se využije věta , která tvrdí: jestliže všechny maticové prvky dvou operátorů, vypočtené pomocí stavových vektorů ve dvou různých reprezentacích, jsou stejné, potom operátory jsou ekvivalentní(o maticovém vyjádření operátorů viz odst. IV.1.5).

V našem případě to znamená požadavek, aby všechny maticové prvky nějakého operátoru v souřadnicové reprezentaci, vytvořené užitím funkcí (27) nebo (28), byly shodné s maticovými prvky získanými "obložením" hledaného operátoru bra- a ket-vektory (51). Realizace tohoto úkolu není zvlášť obtížná, je však zdlouhavá a proto uvedeme jen výsledky ([12]).

Uvažujme nejprvě operátory, které jsou v souřadnicové reprezentaci součtem jednočásticových operátorů ,tj operátory typu

$$\mathcal{O}_1(\xi_1,\dots,\xi_N) = o_1(\xi_1) + o_1(\xi_2) + \dots + o_1(\xi_N) \quad (66)$$

Příkladem mohou být :

(i) operátor kinetické energie souboru N stejných částic

$$\mathcal{T} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2_{\vec{r}_i} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$$

(ii) operátor potenciální energie souboru N elektronů v poli jádra s nábojem +Ze, pevně umístěným v počátku souřadnic

$$V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N) = -\sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i|}$$

(v obou případech nevystupují explicitně spinové souřadnice).

Operátory (66) mají v reprezentaci obsazovacích čísel tvar

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i,j}\langle i|o_1|j\rangle\,\hat{c}_i^+\hat{c}_j$$

nebo (67a)

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i,j}\langle i|o_1|j\rangle\,\hat{a}_i^+\hat{a}_j$$

kde maticový prvek

$$\langle i|o_1|j\rangle = \sum_{\sigma}\int d\tau\;\psi_i^*(\vec{r},\sigma)\,o_1(\vec{r},\sigma)\,\psi_j(\vec{r},\sigma) \quad (67b)$$

se počítá s jednočásticovými vlnovými funkcemi (24). Principiálně je možné k výpočtu použít libovolný úplný soubor jednočásticových funkcí.Protože ale kreační a anihilační operátory pak provádějí kreaci nebo anihilaci v těchto stavech, budeme používat pochopitelně takové soubory funkcí, které mají k řešené úloze nejblíže.

Druhým běžným typem operátorů jsou dvoučásticové operátory, které v souřadnicové reprezentaci mají strukturu

$$\mathcal{O}_2(\xi_1,\dots,\xi_N) = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}} o_2(\xi_i,\xi_j) \quad (68)$$

(součet členů z nichž každý závisí na dvojici souřadnic).

Typickým představitelem takových operátorů je operátor potenciální energie vzájemné elektrostatické interakce v souboru nabitých stejných částic.

Pro soubor N elektronů (pro 2 elektrony je to poslední člen v (9)) je operátor elektron-elektronové interakce v souřadnicové reprezentaci

$$V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N) = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\(i\neq j)}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

(faktor 1/2 je zde proto, že v sumaci se bere každá interakce 2x, tj. i-tý s j-tým a j-tý s i-tým; interakce elektronu sama se sebou je vyloučena požadavkem $i\neq j$).

<u>Dvoučásticové operátory</u> (68) mají v reprezentaci obsazovacích čísel tvar

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{k,l} \langle i,j|\sigma_2|k,l\rangle\, \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k$$

resp. (69a)

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{k,l} \langle i,j|\sigma_2|k,l\rangle\, \hat{c}_i^+ \hat{c}_j^+ \hat{c}_l \hat{c}_k$$

kde maticový element

$$\langle i,j|\sigma_2|k,l\rangle =$$

$$= \sum_{\sigma,\sigma'}\int d\tau \int d\tau'\; \psi_i^*(\vec{r},\sigma)\,\psi_j^*(\vec{r}\,',\sigma')\,\sigma_2(\vec{r},\sigma,\vec{r}\,',\sigma')\,\psi_k(\vec{r},\sigma)\,\psi_l(\vec{r}\,',\sigma')$$

je opět vytvořen s jednočásticovými vlnovými funkcemi (24); o jejich výběru platí to, co bylo již řečeno u jednočásticových operátorů. Je samozřejmé, že když je transformovaný operátor součtem několika členů (např.(9)), musíme pro převod všech členů užít týž soubor jednočásticových funkcí (24).

Nyní jsme již ve stadiu, kdy máme v podstatě zavedeno vše, co pro řešení úloh v reprezentaci obsazovacích čísel je třeba. Výhodnost a názornost této reprezentace vynikne až při řešení konkrétních úloh; to však již není předmětem tohoto dílu skripta. Jistě je však účelné říci ještě toto: reprezentace obsazovacích čísel bývá zpravidla zařazována až do "vyšších" partií kvantové mechaniky, což pak vyvolává u studentů dojem zvláštní obtížnosti. Hledají pak záhady tam, kde žádné nejsou a domnívají se, že věc nepochopili proto, že se jim zdá příliš jednoduchá. Proto bych chtěl explicitně uvést, že tato partie kvantové mechaniky není o nic obtížnější než jiné její části; naopak, podle mého názoru je reprezentace obsazovacích čísel pro soubory částic mnohem jednodušší, průhlednější a názornější při interpretaci výsledků, než standardní souřadnicová reprezentace. To byl také důvod k zařazení alespoň krátkého odstavce na toto téma do tohoto úvodního skripta.