

Universita J.E.Purkyně v Brně

Fakulta přírodovědecká

ZÁKLADY KVANTOVÉ MECHANIKY

pro chemiky

II. APLIKACE

Jan Cely

Brno 1983

© Jan Cely, Univerzita J. E. Purkyně

PŘEDMLUVA

Skriptum bezprostředně navazuje na I.díl, který s podtitulem "Principy" vyšel v roce 1981. Formálně se návaznost projevuje pokračujícím číslováním kapitol a značením doplňků; odkazy na kapitoly I - VI a doplňky A - E jsou proto odkazy na I.díl. Podstatná by však měla být návaznost obsahová. I při psaní tohoto svazku jsem se snažil naplnit záměr, který jsem vyložil v předmluvě k I.dílu.

V tomto II.dílu je možné rozlišit dvě základní, rozsahem zhruba stejné, části: (i) kapitoly VII-IX, věnované řešení (v podstatě přesnému) několika základních kvantových soustav; (ii) kapitoly X-XII, v nichž se rozvíjí a na příkladech ilustrují nejběžnější přibližné metody řešení kvantověmechanických úloh. Vůbec jsem se však nesnažil o vyčerpávající přehled aplikací, s nimiž se chemik běžně setkává. Naopak, na dostatečně podrobném řešení a rozboru poměrně malého počtu základních úloh jsem chtěl ukázat, jak se obecné principy, vyložené v I.dílu, využívají pro řešení konkrétních úloh. Podle mého mínění by bezpečné zvládnutí tohoto minima mělo vytvořit spolehlivý základ pro uvědomělé studium kvantové chemie.

Za neobyčejně užitečné a významné pro plné pochopení látky pokládám dovedení každého výpočtu, pokud možno, až k číselným výsledkům, které lze pak srovnávat s experimentálními hodnotami. Pravda, většina výpočtů v této oblasti fyziky nemá zcela elementární charakter, ale o to větší užitek a uspokojení úspěšně provedený výpočet přináší. Dnes již je každému studentu přístupný dosti široký arzenál výpočetní techniky a výpočty v kvantové mechanice nabízejí pěknou tematiku k jejímu efektivnímu využívání. Nechci pochopitelně vytvářet iluzi, že jde o problematiku naprosto jednoduchou a bez námahy zvládnutelnou. Čtvrtstoletí učitelakého působení mě však vede k hlubokému přesvědčení, že ji může každý průměrný student, s vynaložením přiměřeného úsilí, úspěšně zvládnout. Je jen třeba zbavit se zbytečných obav a podceňování sebe sama, začít a vytrvat.

Brno srpen 1983

Jan Cely

OBSAH

<u>VII. HARMONICKÝ OSCILÁTOR</u>	7
1. Úvod	7
1.1) Harmonický oscilátor v klasické mechanice	7
1.2) Kvantověmechanický hamiltonián	9
2. Schrödingerova rovnice pro harmonický oscilátor	10
2.1) Řešení v souřadnicové reprezentaci	10
2.2) Algebraické řešení	16
3. Soubor nezávislých harmonických oscilátorů	21
3.1) Hamiltonián, jeho vlastní vektory a vlastní hodnoty	21
3.2) Kvazičásticové pojetí	21
4. Harmonický oscilátor v termodynamické rovnováze	26
5. Kmity molekul	28
5.1) Kmity jader dvouatomové molekuly	28
5.1.1) Obecná formulace. Adiabatická aproximace	28
5.1.2) Problém dvou těles. Vibrační a rotační pohyb	32
5.1.3) Morseho potenciál. Harmonická aproximace	35
5.2) Torzní kmity	38
5.3) Poznámka o kmitech víceatomových molekul	40
 <u>VIII. MOMENT HYBNOSTI</u>	 44
1. Základní vztahy	44
2. Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátorů L_z, L^2	46
2.1) Řešení	46
2.2) Sférické funkce	48
2.3) Prostorové kvantování	51
3. Tuhý rotátor	52
3.1) Řešení	52
3.2) Rotační spektra dvouatomových molekul	54
3.3) Hustota pravděpodobnosti	56
4. Skládání momentů hybnosti	56
4.1) Dva orbitální momenty hybnosti	58
4.2) Orbitální a spinový moment	61

<u>IX. ČÁSTICE VE SFÉRICKY SYMETRICKÉM POLI</u>	63
1. Obecné charakteristiky řešení	63
1.1) Zopakování poznatků z klasické mechaniky	63
1.2) Kvantověmechanická formulace	64
2. Atom vodíku	67
2.1) Řešení rovnice pro radiální část vlnové funkce	67
2.2) Energiové hladiny a vlnové funkce	71
2.3) Soustavy podobné vodíku	76
3. Atomy s více elektrony	78
3.1) Jednoelektronová aproximace a přiblížení centrálního pole	78
3.2) Energiové hladiny a elektronové konfigurace atomů	83
4. Hybridní orbitály	86
4.1) Orbitály vyjádřené reálnými vlnovými funkcemi	86
4.2) sp hybridizace	89
4.3) sp^2 hybridizace	91
4.4) sp^3 hybridizace	92
 <u>X. DVĚ ZÁKLADNÍ PŘÍBLIŽNÉ METODY ŘEŠENÍ SCHRÖDINGEROVY STACIONÁRNÍ ROVNICE</u>	 94
1. Poruchový počet pro stacionární úlohy	94
1.1) Základní formule	94
1.2) Postup při výpočtu korekcí k degenerovaným hladinám	99
1.3) Poznámka o téměř degenerovaných hladinách	103
1.4) Příklady použití poruchového počtu	103
1.4.1) Anharmonický lineární oscilátor	103
1.4.2) Atom vodíku v homogenním elektrickém poli. Starkův jev	106
2. Variační metoda	109
2.1) Princip metody	110
2.2) Příklad: základní stav atomu He a iontů podobných He	111
2.3) Lineární kombinace funkcí jako zkusmá funkce	114
2.4) Molekulární iont H_2^+	115
2.4.1) Řešení	115
2.4.2) Překryvový, coulombovský a rezonanční integrál	118
2.4.3) Vazební a antivazební stavy	120

<u>XI. PORUCHY ZÁVISLÉ NA ČASE. PŘECHODY</u>	124
1. Formulace úlohy	124
2. Přibližné řešení	125
3. Dva významné speciální případy: periodická a konstantní porucha	128
3.1) Aplikace obecných formulí	128
3.2) Přechody mezi dvěma diskrétními stavy	129
3.3) Přechod do kontinua stavů	133
3.4) Fermiho zlaté pravidlo	135
 <u>XII. INTERAKCE ATOMU S ELEKTROMAGNETICKÝM POLEM</u>	 138
1. Interakční hamiltonián	138
1.1) Rovinná vlna: pole a potenciály	138
1.2) Interakční hamiltonián pro slabá pole	139
1.3) Dipólová aproximace	141
1.4) Výběrová pravidla v dipólové aproximaci	142
1.5) Členy vyšších řádů v interakčním hamiltoniánu	144
2. Nerezonanční excitace atomu	146
2.1) Klasický model	147
2.2) Kvantověmechanické řešení	148
2.3) Síly oscilátorů. Diskuse	148
3. Rezonanční excitace	149
 <u>DODATKY</u>	 153
F) Fundamentální konstanty	153
G) Tabulky Clebschových-Gordanových koeficientů pro skládání orbitálního momentu hybnosti a spinu elektronu	154
H) Některé základní vztahy z teorie elektromagnetického pole	155
I) Funkce operátorů	158
 LITERATURA	 161

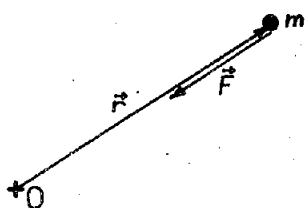
VII. HARMONICKÝ OSCILÁTOR

1. Úvod

Ne náhodou věnujeme úvodní kapitolu významné fyzikální soustavě - jednorozměrnému (lineárnímu) harmonickému oscilátoru. Detailní rozbor kvantověmechanického řešení harmonického oscilátoru je neobyčejně důležitý z fyzikálního hlediska, neboť existuje velký počet nejrozumnějších soustav, jejichž řešení se redukuje (alespoň aproximativně) na úlohu o harmonickém oscilátoru. Navíc však jde o jeden z mála kvantověmechanických systémů, které lze řešit přesně. Protože některé kroky řešení, které je provedeno v odst.2.1, se v mírně obměněné formě objeví i v následujících dvou kapitolách, je jim zde věnováno více místa. Algebraické řešení provedené v odst.2.2 ilustruje, že vlastní hodnoty a vlastní vektory hamiltoniánu lze nalézt bez řešení diferenciální Schrödingerovy rovnice, pouze s využitím postulovaných komutačních relací. Kromě toho se zde objeví kreační a anihilační operátory známé z kap.VI, které umožňují velice přehlednou formulaci úlohy o souboru nezávislých harmonických oscilátorů v odst.3. V odst.4 jsou kvantověmechanické výsledky doplněny o základní závěr statistické mechaniky, čímž se značně rozšíří okruh možných aplikací. Závěrečný odstavec 5 je pak věnován několika aplikacím na konkrétní systémy.

1.1) Harmonický oscilátor v klasické mechanice

O harmonickém oscilátoru mluvíme vždy, když jde o částici (přesně: hmotný bod) s hmotností m , která je k nějakému pevnému bodu O přitahována silou úměrnou vzdálenosti od O (obr.1); pro sílu působící na částici tedy platí



Obr. 1

$$\vec{F} = -k \vec{r} \quad (1)$$

kde k je konstanta úměrnosti.

Popsaná soustava představuje harmonický oscilátor v 3-rozměrném prostoru.

Jestliže konstanta k nezávisí na směru výchylky \vec{r} , jde o tzv. izotropní harmonický oscilátor.

Newtonova pohybová rovnice pro takový oscilátor je

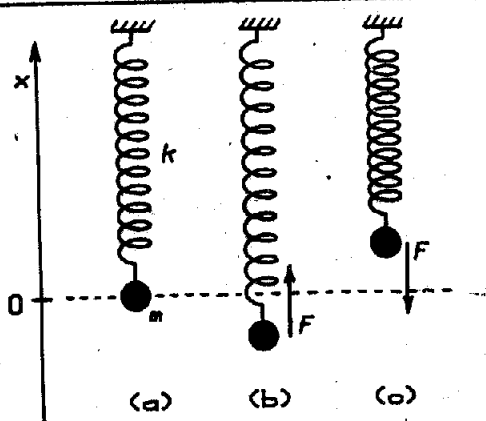
$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -k \vec{r} \quad (2a)$$

což rozepsáno do složek ($\vec{r}=(x,y,z)$) dá 3 rovnice

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k x \quad , \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = -k y \quad , \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = -k z \quad (2b)$$

Pro úplnost jen poznamenejme, že pro anizotropní 3-rozměrný oscilátor (k závisí na směru výchylky) je vždy možné najít takovou kartézskou souřadnou soustavu, že v ní opět dostaneme 3 rovnice (2b), ovšem s třemi různými konstantami k.

Separace proměnných v rovnicích (2b) (tím rozumíme, že v každé z rovnic vystupuje jen jedna z proměnných x, y, z) nám z matematického hlediska redukuje úlohu o 3-rozměrném oscilátoru na problém tří jedno-rozměrných oscilátorů. V dalším se proto omezíme jen na studium jedno-rozměrného harmonického oscilátoru, tj. částice, která se může pohybovat pouze po přímce, přičemž síla, která na ni působí, je úměrná vzdálenosti od nějakého pevného bodu O na této přímce. Ztotožníme-li přímku s osou Ox a bod O s počátkem, bude působící síla $F = -kx$ a Newtonova pohybová rovnice $m\ddot{x} = -kx$. Jednoduchá realizace takové soustavy je na obr. 2.



Obr. 2

Těleso s hmotností m je zavěšené na pružině. V rovnovážné poloze (a) je gravitační síla mg kompenzována silou působící na m od pružiny. Výchylky z rovnovážné polohy jsou jen tak velké, aby při protažení (b) i stlačení (c) platil pro deformaci pružiny Hookův zákon.

Vydělíme-li pohybovou rovnici m a označíme

$$\frac{k}{m} = \omega^2, \quad (3)$$

dostaneme obyčejnou lineární diferenciální rovnici 2. řádu pro funkci $x = x(t)$ (tj. pro závislost výchylky na čase)

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0 \quad (4a)$$

Její obecné řešení lze psát v některém z následujících (ekvivalentních) tvarů:

$$x(t) = A_1 \sin \omega t + A_2 \cos \omega t \quad (5a)$$

nebo

$$x(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (5b)$$

nebo

$$x(t) = C_1 \exp(i\omega t) + C_2 \exp(-i\omega t) \quad (5c)$$

K určení dvojice konstant - A_1, A_2 nebo B, φ nebo C_1, C_2 - je třeba znát počáteční podmínky, tj. polohu a rychlost částice v nějakém určitém čase;

zvolíme-li, tak jak je to obvyklé, $t=0$, musíme znát

$$\boxed{x(0) = x_0, \quad \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = v_0} \quad (4b)$$

Z rovnic (5) je zřejmé, že pohyb částice je periodický s periodou T , která s kruhovou frekvencí ω souvisí vztahem $\omega = 2\pi/T$. Každý oscilátor má svou vlastní frekvenci ω , určenou vztahem (3), tzn. konstantou k charakterizující přitažlivou sílu (v obr.2 charakterizuje k "tuhost" pružiny) a hmotností m . Podstatným závěrem následujícího odstavce je zjištění, že vlastní frekvence harmonického oscilátoru je shodná pro klasické i kvantověmechanické řešení. To nám umožňuje řešit úlohy v nichž jde jen o stanovení vlastních frekvencí (např. kmity molekul, krystalové mříže apod) jednoduššími postupy klasické mechaniky, i když se jedná o soustavy mikročástic.

1.2) Kvantověmechanický hamiltonián

K napeání hamiltoniánu potřebujeme znát potenciální energii $V(x)$, která je definovaná jako práce potřebná k přenesení částice z rovnovážné polohy O (počátek souřadnic) do místa se souřadnicí x . Práce vnějších sil nutná k infinitesimálnímu vychýlení částice z místa ξ do místa se souřadnicí $\xi + d\xi$ je $k \xi d\xi$ ($-k\xi$ je síla působící v místě se souřadnicí ξ na částici směrem k O , vnější síla musí působit proti této síle a je tedy $+k\xi$); celková práce pro posun z O do x je

$$V(x) = \int_0^x k \xi d\xi = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (6)$$

Klasický hamiltonián pro jednorozměrný harmonický oscilátor je součtem kinetické energie a $V(x)$:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (7)$$

Kvantověmechanický hamiltonián \hat{H} dostaneme z (7) náhradou p a x odpovídajícími operátory \hat{p} , \hat{x} (podle 7. postulátu, v I. dílu str. 110)

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2} \quad (8a)$$

přičemž operátory \hat{p} , \hat{x} splňují komutační relaci

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i \hbar} \quad (8b)$$

Abychom při řešení nemuseli neustále přepisovat nepodstatné konstanty, přejdeme od operátorů \hat{p} , \hat{x} k operátorům \mathcal{P} , \mathcal{X} transformací

$$\mathcal{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}, \quad \mathcal{P} = \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (9a)$$

Položíme-li ještě

$$\hat{H} = \hbar\omega \mathcal{H} \quad (9b)$$

bude

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (\mathcal{P}^2 + \mathcal{X}^2) \quad (10a)$$

a k tomu komutátor

$$[\mathcal{X}, \mathcal{P}] = i \quad (10b)$$

Naším úkolem nyní je, nalézt vlastní hodnoty ε a vlastní vektory $|\varphi\rangle$ hamiltoniánu \mathcal{H} , tzn. řešit Schrödingerovu rovnici

$$\mathcal{H}|\varphi\rangle = \varepsilon|\varphi\rangle \quad (11)$$

V terminologii potenciálových jam z kap. III jde o nalezení možných stavů částice v parabolické potenciálové jámě, neboť $V(x) \sim x^2$.

2. Schrödingerova rovnice pro harmonický oscilátor

2.1) Řešení v souřadnicové reprezentaci

Hamiltonián (10a) převedeme do souřadnicové reprezentace tak (viz kap. IV, odst. 3), že za operátor souřadnice \mathcal{X} vezmeme přímo proměnnou X . Diferenciální operátor pro \mathcal{P} musí vyhovovat (10b). Pro původní impuls \hat{p} z (8) by bylo $\hat{p} = -i\hbar (\partial / \partial x)$, pro transformovaný impuls \mathcal{P} je

$$\mathcal{P} = -i \frac{d}{dX} \quad (12)$$

Schrödingerova rovnice (11) má v této reprezentaci tvar

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{dX^2} + X^2 \right) \varphi(X) = \varepsilon \varphi(X) \quad (13a)$$

nebo po úpravě

$$\frac{d^2 \varphi(X)}{dX^2} + (2\varepsilon - X^2) \varphi(X) = 0 \quad (13b)$$

Vlastní vektory $|\varphi\rangle$ jsou nyní reprezentovány vlnovými funkcemi $\varphi(X)$.

Řešení této diferenciální rovnice není již tak snadné, jako tomu bylo např. u rovnic z kap. III. Nejde totiž o diferenciální rovnici s konstantními koeficienty. Protože základní myšlenky řešení se využívají i při jiných úlohách, provedeme ho zde podrobněji.

Předně potřebujeme k rovnici (13) okrajové podmínky. Získáme je z obecných požadavků kladených na vlnové funkce, které jsme shrnuli v kap. II, odst. 3.4 : $\psi(X)$ musí být pro všechna X spojitá i s 1. derivací, jednoznačná, konečná a kvadraticky integrovatelná. Protože koeficienty rovnice (13) jsou pro konečná X konečné, jsou jejími jedinými singulárními body $X = -\infty$ a $X = +\infty$, takže musíme hledat taková řešení, která jsou pro $X \rightarrow \pm\infty$ konečná. Uvidíme, že takováto řešení existují pouze pro některé hodnoty ε ; tyto hodnoty budou hledány vlastními hodnotami operátoru \mathcal{H} .

Pro velká X ($X \rightarrow \pm\infty$) vyhovuje rovnici (13) řešení

$$\varphi_{\infty}(X) = \exp(\pm X^2/2).$$

Ověříme to prostým dosazením do (13) s tím, že zanedbáme 2ε a 1 proti X^2 ($[\exp(\pm X^2/2)]'' \rightarrow X^2 \exp(\pm X^2/2)$; $(2\varepsilon - X^2) \rightarrow -X^2$). Má-li $\varphi(X)$ být konečná pro $X \rightarrow \pm\infty$, musíme ze dvou uvedených řešení vybrat pouze

$$\varphi_{\infty}(X) = \exp(-X^2/2) \quad (14)$$

Řešení rovnice (13) v celém intervalu X nyní budeme hledat ve tvaru

$$\varphi(X) = F(X) \exp(-X^2/2) \quad (15)$$

kde funkce $F(X)$ musí být taková, aby pro $X \rightarrow \pm\infty$ platilo $\varphi(X) \rightarrow 0$.

Dosazením (15) do rovnice (13) a vydělením $\exp(-X^2/2)$ obdržíme diferenciální rovnici pro funkci $F(X)$

$$\frac{d^2 F}{dX^2} - 2X \frac{dF}{dX} + (2\varepsilon - 1) F = 0 \quad (16)$$

Zdánlivě jsme nic nezískali, neboť místo jedné rovnice (tj. (13)) máme nyní jinou, na první pohled dokonce složitější. Matematicky erudovanější čtenář však v (15) pozná jednu ze známých rovnic teorie tzv. speciálních funkcí; v našem případě je to rovnice pro Hermitovy polynomy. Pro nás je však důležité seznámit se i s vlastním postupem řešení, takže se neomezíme pouze na tento odkaz.

Hledejme řešení rovnice (16) ve tvaru mocninné řady

$$F(X) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k X^k \quad (17)$$

Dosazením (17) do rovnice (16) dostaneme

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k X^{k-2} + \sum_{k=0}^{\infty} (2\varepsilon - 2k - 1) a_k X^k = 0$$

V první sumě je pro $k=0$ a $k=1$ součinitel $k(k-1)$ roven nule, takže můžeme sumaci začít až od $k=2$. Jestliže nyní v této sumě zaměníme k na $k+2$, bude se nové k měnit od 0 do ∞ a spolu s druhou sumou dá

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+2)(k+1) a_{k+2} + (2\varepsilon - 2k - 1) a_k \right] x^k = 0 \quad (18)$$

Aby součet mocninné řady byl pro všechna x roven nule, musí být koeficienty u všech mocnin x nulové. Pro řadu v (18) to znamená, že musí být výrazy v hranatých závorkách rovny nule a tedy

$$a_{k+2} = \frac{2k - 2\varepsilon + 1}{(k+2)(k+1)} a_k \quad (19)$$

Z tohoto rekurentního vzorce můžeme postupně určovat koeficienty a_k ; dva první koeficienty - a_0, a_1 - představují zatím neurčené konstanty z obecného řešení rovnice (16).

Platí tedy

$$\begin{aligned} F(x) &= a_0 \left[1 + \frac{1-2\varepsilon}{1 \cdot 2} x^2 + \frac{(1-2\varepsilon)(5-2\varepsilon)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} x^4 + \dots \right] + \\ &+ a_1 \left[x + \frac{3-2\varepsilon}{2 \cdot 3} x^3 + \frac{(3-2\varepsilon)(7-2\varepsilon)}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} x^5 + \dots \right] = \\ &= a_0 F_0(x) + a_1 F_1(x) \end{aligned} \quad (20)$$

kde $F_0(x)$, $F_1(x)$ značí odpovídající řady v závorkách.

Ukažme nyní, že pro nás přijatelné jsou pouze konečné řady, tj. polynomy, $F_0(x)$, $F_1(x)$.

Pro $F_0(x)$ i $F_1(x)$ je poměr dvou následujících členů řady roven

$$\frac{a_{k+2} x^{k+2}}{a_k x^k} = \frac{2k - 2\varepsilon + 1}{(k+2)(k+1)} x^2$$

Pro velká k bude tento poměr $\approx x^2/k$. Stejný poměr členů má pro velká k rozvoj

$$\exp(x^2) = 1 + \frac{x^2}{1!} + \frac{x^4}{2!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k}}{k!}$$

Kdyby řady $F_0(x)$, $F_1(x)$ zůstaly nekonečné, potom by se pro velká x chovaly podobně jako $\exp(x^2)$, takže by pro $x \rightarrow \pm\infty$ rostly nad všechny meze. Protože totéž by platilo pro vlnové funkce (15), jsou taková řešení fyzikálně nepřijatelná. Jediným východiskem je ukončit řady pro nějaké $k=n$ takže $F_0(x)$, resp $F_1(x)$, se stane polynomem, který spolu se součinitelem $\exp(-x^2/2)$ v (15) dá řešení $\varphi(x) \rightarrow 0$ pro $x \rightarrow \pm\infty$.

Provést to můžeme, neboť v rekurentní formuli (19) máme zatím neurčenou veličinu ε ; položíme-li ε rovno

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (21)$$

plyne z (19), že bude $a_{n+2} = a_{n+4} = \dots = 0$. Pro n sudé se tak stane $F_0(X)$ polynomem stupně n , pro n liché to bude naopak $F_1(X)$. Protože volba (21) omezí vždy jen jednu z řad $F_0(X), F_1(X)$, musíme položit $a_0 \neq 0, a_1 = 0$ pro n sudé a $a_0 = 0, a_1 \neq 0$ pro n liché, máme-li získat fyzikálně přijatelné vlnové funkce.

Získali jsme tedy vlastní funkce hamiltoniánu (10a) ve tvaru

$$\varphi_n(X) = \exp(-X^2/2) f_n(X) \quad , \quad n=0,1,2,\dots \quad (22)$$

kde $f_n(X)$ je polynom stupně n ; odpovídající vlastní hodnoty ε_n jsou dány vztahem (21). Podle (9b) jsou vlastní hodnoty původního hamiltoniánu \hat{H} , tj. možné hodnoty energie lineárního harmonického oscilátoru, rovny $E_n = \hbar\omega\varepsilon_n$, takže

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad n = 0,1,2,\dots \quad (23)$$

Tento výsledek je v souladu s Planckovým předpokladem, že harmonický oscilátor může přijímat nebo odevzdávat energii jen po kvantech $\hbar\omega$. Nově se zde objevuje fakt, že v základním stavu, tj. pro $n = 0$, je energie oscilátoru nenulová a rovna

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

Existence těchto tzv. nulbodových oscilací je potvrzena mnoha experimenty, např. rozptylem světla na krystalové mříži při teplotách jdoucích k OK aj. Skutečnost, že kvantový oscilátor nemůže být nikdy v absolutním klidu vyplývá též z relací neurčitosti: řádově musí být energie oscilátoru

$$E \gg \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \Delta x^2 \gg \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(\frac{\hbar}{\Delta p} \right)^2$$

Chápeme-li tuto veličinu jako funkci Δp , zjistíme snadno, že má minimum pro $\Delta p \approx \sqrt{m\hbar\omega}$ a řádově je tedy rovna $\hbar\omega$.

Vraťme se ještě k vlastním funkcím (22). Zapišeme je ve tvaru

$$\varphi_n(X) = A_n \exp(-X^2/2) H_n(X) \quad (24)$$

kde A_n je normalizační konstanta a $H_n(X)$ jsou Hermitovy polynomy vyhovující rovnici (získá se z (16) a (21))

$$\frac{d^2 H_n}{dX^2} - 2X \frac{dH_n}{dX} + 2n H_n = 0 \quad (25)$$

Výrazy pro Hermitovy polynomy plynou z (20); koeficient a_0 pro n sudé a a_1 pro n liché se volí tak, aby koeficient u nejvyšší mocniny X v $H_n(X)$ byl roven 2^n . Několik prvních Hermitových polynomů je uvedeno v tab. 1.

Tabulka 1 Hermitovy polynomy $H_n(X)$ pro $n=0,1,2,3,4,5$	
$H_0(X)$	$= 1$
$H_1(X)$	$= 2X$
$H_2(X)$	$= 4X^2 - 2$
$H_3(X)$	$= 8X^3 - 12X$
$H_4(X)$	$= 16X^4 - 48X^2 + 12$
$H_5(X)$	$= 32X^5 - 160X^3 + 120X$

Obecně, pro sudá i lichá n , lze psát

$$H_n(X) = (2X)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2X)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2X)^{n-4} \dots \quad (26)$$

Pro tři po sobě jdoucí polynomy platí rekurentní formule

$$H_n - 2X H_{n-1} + 2(n-1) H_{n-2} = 0 \quad (27)$$

vhodná např. na výpočet Hermitových polynomů na počítači.

Často se též Hermitovy polynomy vyjadřují vztahem

$$H_n(X) = (-1)^n \exp(X^2) \frac{d^n}{dX^n} \exp(-X^2) \quad (28)$$

Podrobnější informace o Hermitových polynomech najdete např. v [3], [13].

Známe-li již konkrétní tvar Hermitových polynomů, můžeme z normalizační podmínky $\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n(X)|^2 dX$ určit normalizační konstantu A_n v (24). Výpočet dá ([2], [3])

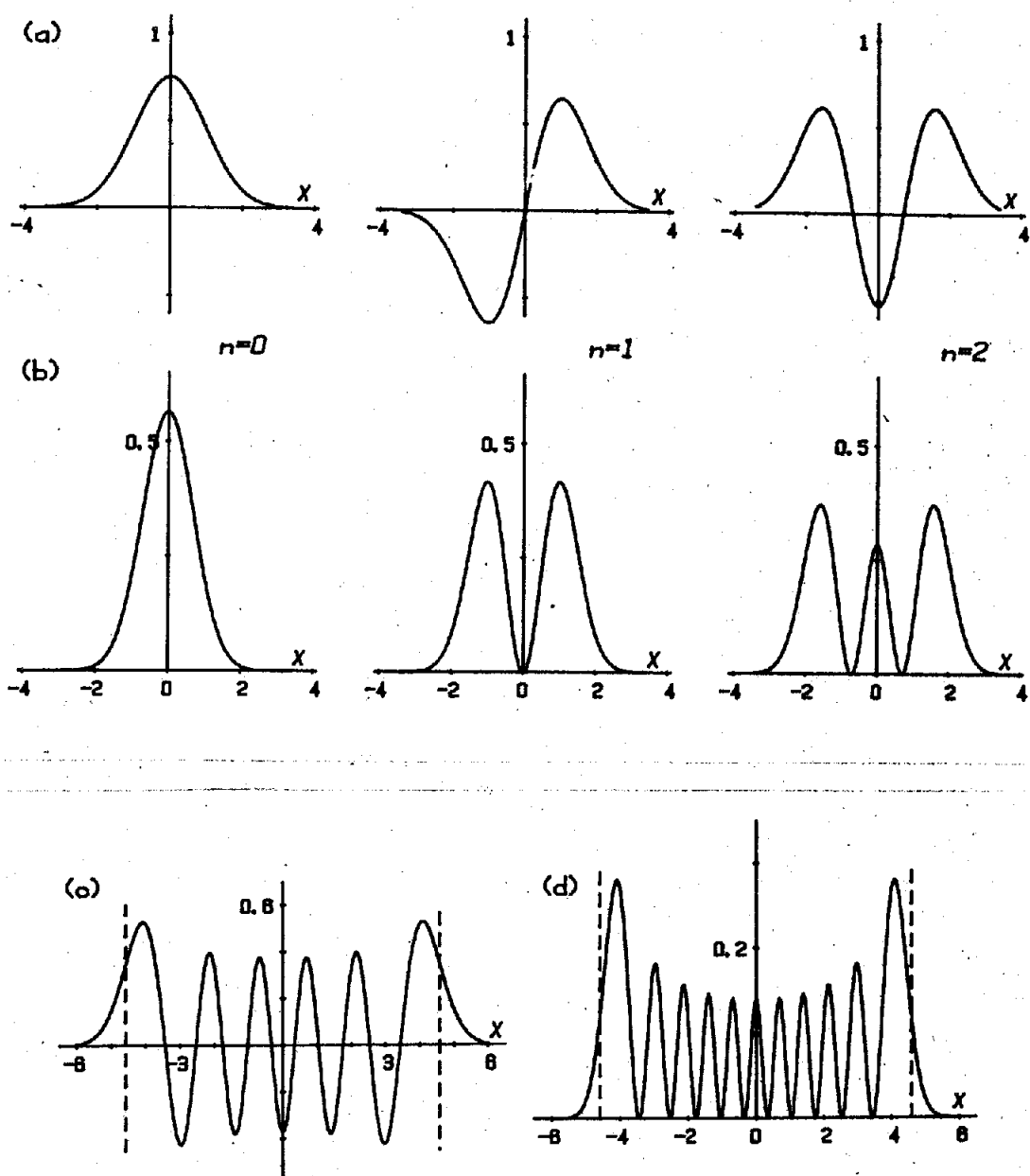
$$A_n = (2^n \sqrt{\pi} n!)^{-1/2} \quad (29)$$

Vrátíme-li se k původní proměnné $x = (\hbar/m\omega)^{1/2} X$, budou normalizované vlnové funkce harmonického oscilátoru rovny

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n \sqrt{\pi} n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \exp\left[-\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right) \left(\frac{x^2}{2}\right)\right] \quad (30)$$

Odpovídající vlastní hodnoty jsou dány výrazem (23).

Několik vlnových funkcí, spolu s příslušnou hustotou pravděpodobnosti, je v obr. 3.



Obr. 3

(a) Vlnové funkce $\psi_n(x)$ pro $n=0,1,2$ a (b) odpovídající hustoty pravděpodobnosti výskytu částice; $X = \sqrt{m\omega/\hbar} x$ a na ose y jsou vynášeny hodnoty: (a) $(\hbar/m\omega)^{1/4} \psi_n(x)$, (b) $(\hbar/m\omega)^{1/2} \psi_n^2(x)$.

(c) vlnová funkce $(\hbar/m\omega)^{1/4} \psi_{10}(x)$ a

(d) hustota pravděpodobnosti $(\hbar/m\omega)^{1/2} \psi_{10}^2(x)$

V obrázcích (c), (d) jsou čárkovane vyznačeny body obratu klasického oscilátoru; pro oscilátor s energií E_n leží v bodech $X = \pm (2n+1)^{1/2}$.

2.2) Algebraické řešení

Předvedeme si nyní elegantní způsob nalezení vlastních vektorů a vlastních hodnot hamiltoniánu (10a). Nebudeme přitom potřebovat žádnou konkrétní reprezentaci operátorů \mathcal{X} , \mathcal{P} , ale vystačíme pouze se znalostí komutátoru (10b), který jsme získali z postulovaného komutátoru (8b).

Přejdeme nejprve od operátorů \mathcal{P} , \mathcal{X} k novým operátorům \hat{a} , \hat{a}^+ , které definujeme takto:

$$\hat{a} = 2^{-1/2}(\mathcal{X} + i\mathcal{P}) \quad , \quad \hat{a}^+ = 2^{-1/2}(\mathcal{X} - i\mathcal{P}) \quad (30)$$

Operátory \mathcal{P} , \mathcal{X} jsou hermitovské (musí být, neboť reprezentují měřitelné veličiny), takže platí (viz (IV.43b)):

$$\mathcal{X}^+ = \mathcal{X} \quad , \quad \mathcal{P}^+ = \mathcal{P} \quad .$$

Počítejme nyní operátor hermitovsky sdružený k \hat{a} (dělá se to tak, že se všechny operátory ve výrazu nahradí hermitovsky sdruženými a změní se znaménka u i):

$$(\hat{a})^+ = 2^{-1/2}(\mathcal{X}^+ - i\mathcal{P}^+) = 2^{-1/2}(\mathcal{X} - i\mathcal{P}) = \hat{a}^+$$

Vidíme, že operátory \hat{a} , \hat{a}^+ , definované (31), jsou hermitovsky sdružené, nejsou však hermitovské, neboť $\hat{a} \neq \hat{a}^+$. Protože nejsou hermitovské, nemohou reprezentovat nějakou měřitelnou fyzikální veličinu (viz 2. postulát). To však neznamena, že s nimi nemůžeme s výhodou pracovat a vytvářet z nich případně operátory hermitovské, zobrazující již měřitelné veličiny. Tak např. již operátor

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (32)$$

je hermitovský. Skutečně, vzpomeneme-li si, že hermitovsky sdružit součin operátorů znamená hermitovsky sdružit jednotlivé operátory a v součinu je psát v opačném pořadí, platí

$$(\hat{a}^+ \hat{a})^+ = \hat{a}^+ (\hat{a}^+)^+ = \hat{a}^+ \hat{a} \quad , \quad \text{takže} \quad \hat{n}^+ = \hat{n} \quad .$$

Komutátor $[\hat{a}, \hat{a}^+]$ získáme snadno z (31) a (10b):

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = \frac{1}{2}[(\mathcal{X} + i\mathcal{P})(\mathcal{X} - i\mathcal{P}) - (\mathcal{X} - i\mathcal{P})(\mathcal{X} + i\mathcal{P})] = \\ &= \frac{1}{2}[\mathcal{X}\mathcal{X} + i\mathcal{P}\mathcal{X} - i\mathcal{X}\mathcal{P} + \mathcal{P}\mathcal{P} - \mathcal{X}\mathcal{X} + i\mathcal{P}\mathcal{X} - i\mathcal{X}\mathcal{P} - \mathcal{P}\mathcal{P}] = \\ &= -i[\mathcal{X}, \mathcal{P}] \quad , \quad \text{takže} \end{aligned}$$

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1} \quad (33)$$

Vyjádříme nyní hamiltonián (10a) pomocí \hat{a} , \hat{a}^+ . Obrátíme-li transformace (31), dostaneme

$$\mathcal{X} = 2^{-1/2}(\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad , \quad \mathcal{P} = i 2^{-1/2}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (34)$$

Dosazením do (10a) a užitím (33) získáme

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2} (\mathcal{X}^2 + \mathcal{P}^2) = \frac{1}{4} [(\hat{a}^+ + \hat{a})^2 - (\hat{a}^+ - \hat{a})^2] = \\ &= \frac{1}{4} [\hat{a}^+\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}\hat{a} - \hat{a}^+\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}\hat{a}] = \\ &= \frac{1}{2} (\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+) = \hat{a}^+\hat{a} - \frac{1}{2},\end{aligned}$$

takže

$$\mathcal{H} = \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \quad (35a)$$

nebo s operátorem \hat{n} definovaným vztahem (32)

$$\mathcal{H} = \hat{n} + \frac{1}{2} \quad (35b)$$

Naším úkolem nyní je, nalézt vlastní vektory a vlastní hodnoty tohoto hamiltoniánu. K tomu nám budou ještě užitečné komutátory $[\mathcal{H}, \hat{a}]$, $[\mathcal{H}, \hat{a}^+]$, které snadno vypočteme takto: z komutační relace (33) plyne $\hat{a}^+\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^+ - 1$, takže hamiltonián (35a) lze také psát

$$\mathcal{H} = \hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2} \quad (35c)$$

Působení operátoru \hat{a} na obě strany (35a) dá $\hat{a}\mathcal{H} = \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{a}$.

Naopak, necháme-li působit operátory z obou stran rovnice (35c) na \hat{a} (stručně se říká, že vynásobíme rovnici (35c) operátorem \hat{a} zprava, zatímco předtím jsme vynásobili rovnici (35a) operátorem \hat{a} zleva), dostáváme $\mathcal{H}\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} - \frac{1}{2}\hat{a}$.

Odečteme-li od této rovnice předcházející, obdržíme hledaný komutátor

$$[\mathcal{H}, \hat{a}] = \mathcal{H}\hat{a} - \hat{a}\mathcal{H} = \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} - \frac{1}{2}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{a} = -\hat{a} \quad (36a)$$

Naprosto stejným postupem najdeme, že

$$[\mathcal{H}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \quad (36b)$$

Nyní již přikročíme k vlastní úloze: nalézt vlastní vektory a vlastní hodnoty \mathcal{H} . Předpokládejme, že existuje alespoň jeden vlastní vektor operátoru \mathcal{H} ; označíme ho $|\nu\rangle$ a vlastní hodnotu k němu příslušnou označíme ε_ν . Tyto veličiny vyhovují Schrödingerově stacionární rovnici (11), takže platí

$$\mathcal{H}|\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\nu\rangle, \text{ tj. } (\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2})|\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\nu\rangle \quad (37)$$

Ukážeme nyní, že vektor, který získáme působením operátoru \hat{a} na vektor $|\nu\rangle$, tj. $\hat{a}|\nu\rangle$, je rovněž vlastním vektorem operátoru \mathcal{H} .

Působíme-li na obě strany rovnice (37) operátorem \hat{a} (vynásobíme rovnici zleva \hat{a}) a využijeme k úpravě komutační relaci (36a), platí

$$\hat{a} \mathcal{H} | \nu \rangle = \varepsilon_\nu \hat{a} | \nu \rangle \quad (\varepsilon_\nu \text{ je číslo!})$$

$$\hat{a} \mathcal{H} | \nu \rangle = (\mathcal{H} \hat{a} + \hat{a}) | \nu \rangle = \mathcal{H} \hat{a} | \nu \rangle + \hat{a} | \nu \rangle = \varepsilon_\nu \hat{a} | \nu \rangle$$

takže

$$\mathcal{H} \hat{a} | \nu \rangle = (\varepsilon_\nu - 1) \hat{a} | \nu \rangle \quad (38a)$$

Vektor $\hat{a} | \nu \rangle$ je tedy skutečně vlastním vektorem hamiltoniánu \mathcal{H} a přísluší mu vlastní hodnota $\varepsilon_\nu - 1$. Stejně se dokáže, že také $\hat{a}^+ | \nu \rangle$ je vlastním vektorem \mathcal{H} a přísluší mu vlastní hodnota $\varepsilon_\nu + 1$, tj. platí

$$\mathcal{H} \hat{a}^+ | \nu \rangle = (\varepsilon_\nu + 1) \hat{a}^+ | \nu \rangle \quad (38b)$$

Z výsledků (38) je zřejmé, že pomocí operátorů \hat{a} , \hat{a}^+ je možné z libovolného vlastního vektoru hamiltoniánu \mathcal{H} získat další vlastní vektory \mathcal{H} (na nové vlastní vektory $\hat{a} | \nu \rangle$, $\hat{a}^+ | \nu \rangle$ lze opět aplikovat provedený postup).

Směrem k nižším vlastním hodnotám ovšem nelze postupovat donekonečna, neboť každý fyzikální systém musí mít nějaký konečný základní stav; označíme vlastní vektor který mu v našem případě odpovídá $|0\rangle$ a k němu příslušnou vlastní hodnotu ε_0 . Potom platí

$$(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}) |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle \quad (39)$$

Vynásobíme-li tuto rovnici zleva bra-vektorem $\langle 0|$, pak za předpokladu, že $|0\rangle$ je normalizovaný (tj. $\langle 0|0\rangle = 1$) máme

$$\langle 0|\hat{a}^+ \hat{a}|0\rangle + \frac{1}{2} = \varepsilon_0 \quad (40a)$$

Výraz $\langle 0|\hat{a}^+ \hat{a}|0\rangle$ představuje normu vektoru $\hat{a}|0\rangle$, tj. $\|\hat{a}|0\rangle\|$, (srov. (II.20) a (IV.4d)) pro kterou platí

$$\|\hat{a}|0\rangle\| = (\langle \hat{a}|0\rangle | \hat{a}|0\rangle) = \langle 0|\hat{a}^+ \hat{a}|0\rangle \geq 0 \quad (40b)$$

Rovnost $\|\hat{a}|0\rangle\| = 0$ nastává jen pro nulový vektor, tj.

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (41)$$

Vzhledem ke zjištěnému působení operátoru \hat{a} na vlastní vektory \mathcal{H} (srov. (38a)) však musíme platnost rovnice (41) požadovat. Potom však z (40a) vyplývá, že

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \quad (42)$$

a vrátíme-li se k původnímu hamiltoniánu $\hat{H} = \hbar\omega \mathcal{H}$ (9b), je energie základního stavu harmonického oscilátoru rovna

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (43)$$

Vlastní vektory a vlastní hodnoty \mathcal{H} pro excitované stavy oscilátoru dostaneme podle (38b) opakovaným působením \hat{a}^+ na vektor $|0\rangle$ (budeme je číslovat průběžně, takže v (38) nahradíme $n = 1, 2, 3, \dots$):

Vlastní vektor \mathcal{H}	Energie (vlastní hodnota \hat{H})
$ 0\rangle$	$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$
$ 1\rangle = \hat{a}^+ 0\rangle$	$E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega = \hbar \omega (1 + \frac{1}{2})$
$ 2\rangle = \hat{a}^+ 1\rangle = (\hat{a}^+)^2 0\rangle$	$E_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega = \hbar \omega (2 + \frac{1}{2})$
\vdots	\vdots
$ n\rangle = \hat{a}^+ n-1\rangle = (\hat{a}^+)^n 0\rangle$	$E_n = \frac{2n+1}{2} \hbar \omega = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$

(44)

Platí tedy pro hamiltonián \mathcal{H} , resp. $\hat{H} = \hbar \omega \mathcal{H}$,

$$\mathcal{H} |n\rangle = (n + \frac{1}{2}) |n\rangle \quad (45a)$$

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) |n\rangle \quad (45b)$$

a pro vlastní vektory a hodnoty operátoru \hat{n} (32)

$$\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle, \text{ tj. } \hat{a}^+ \hat{a} |n\rangle = n |n\rangle \quad (46)$$

kde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Provedeme ještě normalizaci vektorů pro excitované stavy.

Předpokládáme, že vektor $|n\rangle$ je normalizovaný, takže $\langle n | n \rangle = 1$, a určíme normalizační konstantu C_{n+1} pro vektor

$$|n+1\rangle = C_{n+1} \hat{a}^+ |n\rangle \quad (47)$$

Platí rovnosti:

$$\begin{aligned} \langle n+1 | n+1 \rangle &= |C_{n+1}|^2 \langle \hat{a}^+ | n \rangle \langle n | \hat{a} \rangle = |C_{n+1}|^2 \langle n | \hat{a} \hat{a}^+ | n \rangle = \\ &= |C_{n+1}|^2 \langle n | (1 + \hat{a}^+ \hat{a}) | n \rangle = |C_{n+1}|^2 \{ \langle n | n \rangle + \langle n | \hat{n} | n \rangle \} = \\ &= |C_{n+1}|^2 (1+n) \end{aligned}$$

Aby platilo $\langle n+1 | n+1 \rangle = 1$, musí být

$$C_{n+1} = (n+1)^{-1/2}$$

Dosazením do (47)

$$\hat{a}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (48a)$$

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (48b)$$

(Ponechávám již čtenáři, aby stejným způsobem dokázal (48b).)

Vyjdeme-li od normalizovaného vektoru základního stavu $|0\rangle$, potom normalizované vektory excitovaných stavů jsou

$$|1\rangle = 1^{-1/2} |0\rangle$$

$$|2\rangle = 2^{-1/2} \hat{a}^+ |1\rangle = (1.2)^{-1/2} (\hat{a}^+)^2 |0\rangle$$

$$|3\rangle = 3^{-1/2} \hat{a}^+ |2\rangle = (2.3)^{-1/2} (\hat{a}^+)^2 |1\rangle = (1.2.3)^{-1/2} (\hat{a}^+)^3 |0\rangle$$

a obecně

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |0\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (49)$$

Tím je řešení zadané úlohy prakticky ukončeno.

Ukažme si ještě, jak při tomto postupu získáme vlnové funkce v souřadnicové reprezentaci (30). Nejprve najdeme souřadnicovou reprezentaci vektoru $|0\rangle$. Dosadíme-li do rovnice (41) souřadnicovou reprezentaci operátoru \hat{a} (do (31) dosadíme X za \mathcal{X} a $(-1)(d/dX)$ za \mathcal{P} , viz (12)) a místo $|0\rangle$ hledanou vlnovou funkci $\varphi_0(X)$, obdržíme pro $\varphi_0(X)$ diferenciální rovnici

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(X + \frac{d}{dX} \right) \varphi_0(X) = 0$$

tj.

$$\frac{d\varphi_0(X)}{dX} = -X \varphi_0(X),$$

která má řešení

$$\varphi_0(X) = C_0 \exp(-X^2/2)$$

Normalizační konstantu C_0 určíme z podmínky

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_0(X)|^2 dX = |C_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-X^2) dX = |C_0|^2 \sqrt{\pi} = 1$$

odkud

$$C_0 = \pi^{-1/4}$$

takže konečně

$$\varphi_0(X) = \pi^{-1/4} \exp(-X^2/2) \quad (50a)$$

resp. po přechodu k původní proměnné x podle (9) (v normalizačním integrálu provedeme substituci $X = (m\omega/\hbar)^{1/2} x$)

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp(-m\omega^2 x^2 / 2\hbar) \quad (50b)$$

Vlnové funkce excitovaných stavů - $\varphi_n(X)$ - obdržíme potom z relace (49) do níž dosadíme souřadnicovou reprezentaci \hat{a}^+ a $|0\rangle$:

$$\varphi_n(X) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(X - \frac{d}{dX} \right)^n \exp(-X^2/2) \quad (51)$$

Použijeme-li operátorové identity (jejich důkaz ponechávám čtenáři)

$$-\frac{d}{dX} + X = -\exp(X^2/2) \frac{d}{dX} \exp(-X^2/2)$$

$$\left(-\frac{d}{dX} + X \right)^n = (-1)^n \exp(X^2/2) \left(\frac{d}{dX} \right)^n \exp(-X^2/2)$$

a definiční vztah (28) pro Hermitovy polynomy, dostaneme již snadno vyjádření $\varphi_n(X)$, které po přechodu od X k proměnné x souhlasí s (30).

Závěrem jen zbývá upozornit na skutečnost, že všechny vlastnosti operátorů \hat{a} , \hat{a}^+ , zavedených v tomto odstavci, jsou shodné s vlastnostmi bosonových kreačních a anihilačních operátorů z odstavce VI.4. Že této, na první pohled formální, shodě lze přiřadit velice efektivní fyzikální představu, ukážeme dále v odst.3.2.

3. Soubor nezávislých harmonických oscilátorů

3.1) Hamiltonián, jeho vlastní vektory a vlastní hodnoty

Uvažujme nyní o souboru N nezávislých (tj. vzájemně neinteragujících) harmonických oscilátorů s vlastními frekvencemi $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$. Celková energie tohoto souboru je prostě součtem energií jednotlivých oscilátorů, takže klasický hamiltonián souboru je součtem hamiltoniánů tvaru (7)

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2 m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 x_i^2 \right] \quad (52)$$

kde x_i , $p_i = m_i \dot{x}_i$ je souřadnice a hybnost i -tého oscilátoru s vlastní frekvencí ω_i .

Kvantověmechanický hamiltonián souboru \hat{H} dostaneme opět náhradou p_i operátorem \hat{p}_i a x_i operátorem \hat{x}_i ($i=1,2,\dots,N$) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2 m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \hat{x}_i^2 \right] \quad (53)$$

Protože oscilátory jsou zcela nezávislé, nemůže měření na jednom z nich nijak ovlivnit stavy zbývajících $N-1$ oscilátorů; to však znamená (srov. odst. IV.3.3), že operátory vztahující se ke dvěma různým oscilátorům musí komutovat a jediné nenulové komutátory pak budou vždy (8b). Platí tedy

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0 \quad (i, j=1, 2, \dots, N) \quad (54a)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (54b)$$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (54c)$$

($\delta_{ij} = 0$ pro $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ pro $i=j$).

Pro každý z oscilátorů můžeme nyní provést transformace od operátorů \hat{x}_i , \hat{p}_i k \hat{x}_i , \hat{p}_i a potom k \hat{a}_i , \hat{a}_i^\dagger podle vztahů (9) a (31) (doplníme v nich pouze index $i=1,2,\dots,N$). Hamiltonián (53) tak přejde na tvar

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (55)$$

kde

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (56)$$

a z komutačních relací (54) dostaneme

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0, \quad [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (57)$$

Vlastní funkce (vektory) a vlastní hodnoty hamiltoniánu (53) (resp. (55)), tj. řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (58a)$$

resp. k (55)

$$\hat{H} |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = E |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle, \quad (58b)$$

snadno vytvoříme z již získaného řešení pro jeden oscilátor. Hamiltonián neinteragujících oscilátorů (částic) je totiž součtem hamiltoniánů pro jednotlivé oscilátory a jak víme (srov. např. odst. VI.2), je v takovém případě mnohačásticová vlnová funkce $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ ($|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$) součinem jednočásticových vlnových funkcí

$$\Psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \varphi_{n_1}(x_1) \varphi_{n_2}(x_2) \dots \varphi_{n_N}(x_N) \quad (59a)$$

resp.

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_N\rangle \quad (59b)$$

Vlastní hodnota energie příslušná ke stavu (59) je

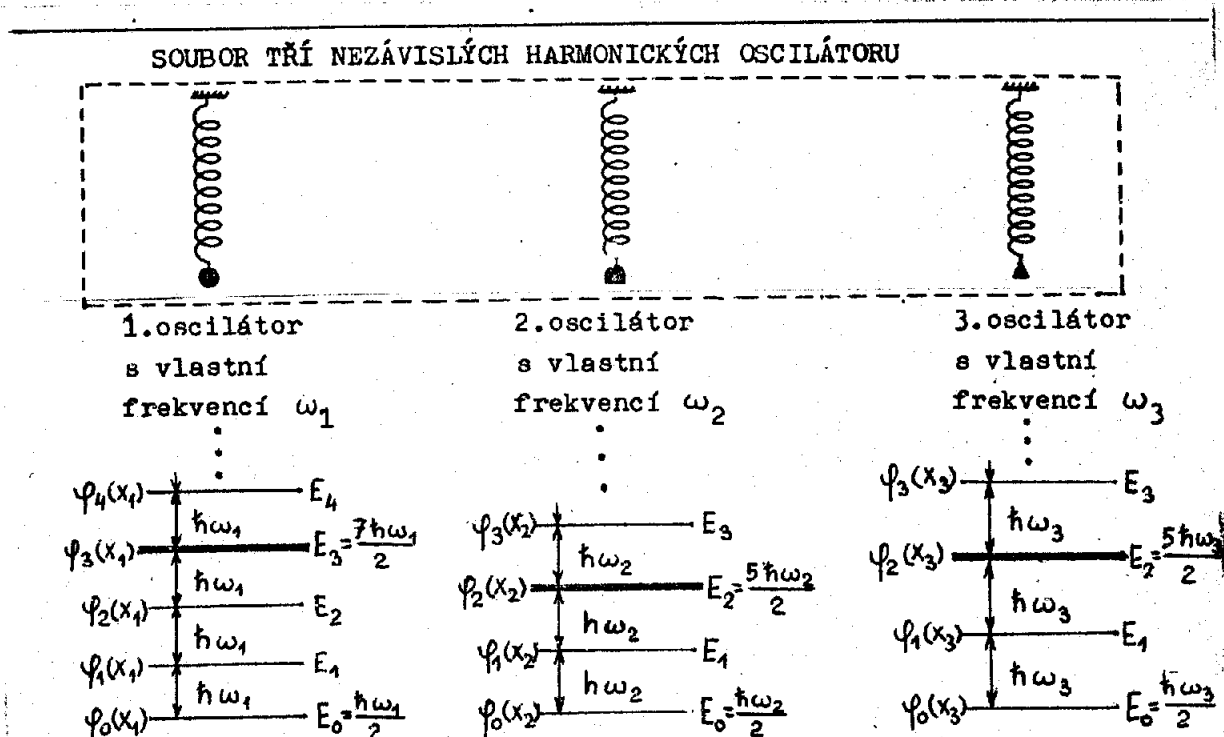
$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \hbar \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \dots + \hbar \omega_N \left(n_N + \frac{1}{2} \right) \quad (60)$$

Vlnová funkce (stavový vektor) (59) odpovídá stavu souboru v němž 1. oscilátor (s frekvencí ω_1) je ve stavu $\varphi_{n_1}(x_1)$, 2. oscilátor

(s frekvencí ω_2) je ve stavu $\varphi_{n_2}(x_2)$, ..., N-tý oscilátor (s frekvencí

ω_N) je ve stavu $\varphi_{n_N}(x_N)$. Schematické znázornění pro tři oscilátory

je v obr.4.



Obr. 4

Energiová spektra tří nezávislých harmonických oscilátorů.

Je-li 1. oscilátor ve stavu $\psi_3(x_1)$, 2. oscilátor ve stavu $\psi_2(x_2)$ a 3. oscilátor ve stavu $\psi_2(x_3)$ ($n_1=3, n_2=2, n_3=2$), je vlnová funkce souboru těchto tří oscilátorů rovna ($\psi_{n_1}(x_1)$ jsou funkce (30))

$$\Psi_{3,2,2}(x_1, x_2, x_3) = \psi_3(x_1) \psi_2(x_2) \psi_2(x_3)$$

nebo vlastní vektor ($|n_i\rangle$ jsou dány (49))

$$\begin{aligned} |3,2,2\rangle &= |3\rangle|2\rangle|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}\sqrt{2!}\sqrt{2!}} \hat{a}_1^+ \hat{a}_1^+ \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_3^+ \hat{a}_3^+ |0\rangle = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (\hat{a}_1^+)^3 (\hat{a}_2^+)^2 (\hat{a}_3^+)^2 |0\rangle \end{aligned}$$

Energie souboru v tomto stavu je

$$E_{3,2,2} = \hbar\omega_1\left(3 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(2 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_3\left(2 + \frac{1}{2}\right)$$

3.2) Kvazičásticové pojetí

Předchozí výsledky dovolují interpretaci, která se v posledních dvou až tří desetiletích ukázala velice plodnou např. v teorii pevných látek. Její kořeny jsou však v kvantové teorii pole. Zde se pokusíme nastínit jen základní ideu.

Rozhodneme-li se odečítat energii oscilátoru od jeho základního stavu $E_0 = \hbar\omega/2$, bude jeho energie v n -tém excitovaném stavu $|n\rangle$ rovna $n\hbar\omega$. Hamiltonián, který dává tyto vlastní hodnoty (vlastní vektory se přitom nemění), je $\hat{H}' = \hat{H} - \hbar\omega/2$, tj

$$\hat{H}' = \hbar\omega \hat{a}^+ \hat{a} - \hbar\omega \hat{n} \quad (61)$$

Pro tento hamiltonián tudíž platí (srov. (45), (46))

$$\hat{H}' |n\rangle = E'_n |n\rangle \quad (62a)$$

kde

$$E'_n = n \hbar \omega \quad (62b)$$

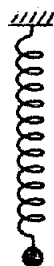
Energie oscilátoru v excitovaném stavu $|n\rangle$ (tj. E'_n) je tedy součtem n kvant energie velikosti $\hbar\omega$. Působením operátoru \hat{a}^+ na stav $|n\rangle$ dostáváme (viz (48)) stav $|n+1\rangle$, kterému přísluší energie $(n+1)\hbar\omega$; energie oscilátoru je tedy o jedno kvantum $\hbar\omega$ bohatší a protože ke vzniku (zrodu, kreaci) stavu s tímto dodatečným kvantem došlo působením operátoru \hat{a}^+ na stavový vektor $|n\rangle$, nazveme operátor \hat{a}^+ kreačním operátorem. Podobně působením operátoru \hat{a} na $|n\rangle$ dostaneme stav $|n-1\rangle$ s energií $(n-1)\hbar\omega$, tj. stav o jedno kvantum $\hbar\omega$ chudší. Působením \hat{a} na $|n\rangle$ tedy dojde k zániku (anihilaci) kvanta $\hbar\omega$ a proto nazveme \hat{a} anihilačním operátorem.

Ještě názornější je působení operátorů \hat{a} , \hat{a}^+ v souboru, který je z energetického hlediska právě studovanému ekvivalentní. Mějme ideální plyn (tj. bez interakce mezi částicemi) obsahující n stejných částic, každá s energií $\hbar\omega$. Celková energie tohoto souboru je součtem energií jednotlivých částic, tj. $n\hbar\omega$. Klasický hamiltonián tudíž je $H = n\hbar\omega$ a kvantověmechanický z něho dostaneme náhradou počtu částic v souboru n operátorem počtu částic \hat{n} . Vlastní hodnotou tohoto operátoru ve stavu s n částicemi - označíme ho $|n\rangle$ - musí být číslo n . Je zřejmé, že operátor $\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a}$ definovaný vztahem (32) těmito požadavkům vyhovuje. Názorný smysl mají i operátory \hat{a} , \hat{a}^+ pomocí nichž je vyjádřen: relace (48) ukazují, že působením operátoru \hat{a}^+ na stav $|n\rangle$ s n částicemi dostaneme stav $|n+1\rangle$ odpovídající souboru (ideálnímu plynu) s $n+1$ částicemi; působením \hat{a}^+ na $|n\rangle$ došlo ke kreaci (vzniku) jedné částice. Podobně působením \hat{a} na $|n\rangle$ dostaneme stav $|n-1\rangle$ s $n-1$ částicemi; působením \hat{a} na $|n\rangle$ dojde k anihilaci (zániku) jedné částice (obr.5).

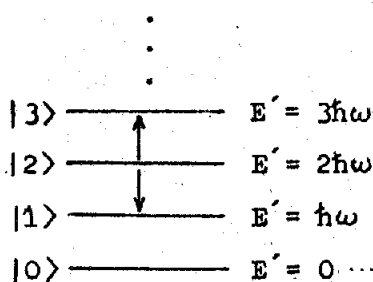
Zobecnění na soubor N nezávislých harmonických oscilátorů s vlastními frekvencemi $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$ je již snadné. Z energetického hlediska je soubor N oscilátorů ve stavu (59) (energií všech oscilátorů odečítáme od základního stavu)

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle \quad (63)$$

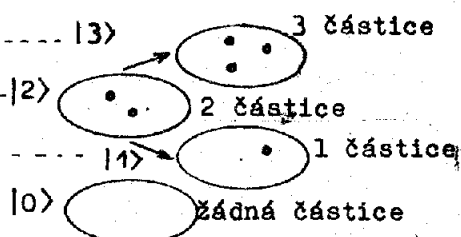
Harmonický
oscilátor
s vlastní
frekvencí ω



Jeho energiové
spektrum



Energeticky
ekvivalentní ideální
plyn obsahující
proměnný počet částic



Obr.5

Energeticky ekvivalentní soustavy: harmonický oscilátor ve stavu $|n\rangle$ a ideální plyn s n částicemi, každá s energií $\hbar\omega$. Přejechu oscilátoru do stavu $|n+1\rangle$ musí odpovídat v ekvivalentním plynu kreace částice, přechod oscilátoru do stavu $|n-1\rangle$ se naopak musí v plynu projevit anihilací částice.

ekvivalentní ideálnímu plynu v němž je

n_1 částic, každá s energií $\hbar\omega_1$

n_2 částic, každá s energií $\hbar\omega_2$

\vdots

n_N částic, každá s energií $\hbar\omega_N$

přičemž $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ a $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

Působením operátoru \hat{a}_i^+ na stav (63) dostaneme vlastní vektor stavu v němž je o jednu částici s energií $\hbar\omega_i$ více (kreace částice);

působení \hat{a}_i dá naopak stav v němž je o jednu částici s energií $\hbar\omega_i$ méně (anihilace částice). Touto problematikou jsme se ostatně již zabývali v kapitole VI, odst.4.

Na první pohled se může zdát zbytečné zavádět navíc jakýsi ideální plyn složený z nějakých fiktivních částic. Skutečností ovšem je (uvidíme to hned v odst.5), že zpravidla ani soubor nezávislých harmonických oscilátorů nelze přímo ztotožňovat s jednotlivými kmitajícími částicemi studované soustavy (např. s kmitajícími atomy v molekule nebo krystalu). Přejechu k další, energeticky ekvivalentní soustavě - kvazičásticovému ideálnímu plynu - poskytuje daleko jdoucí možnosti názorné interpretace řady fyzikálních dějů, především v pevných látkách. To je však problematika ležící již mimo rámec skript; úvod k ní najdete např. v [15].

4. Harmonický oscilátor v termodynamické rovnováze

Vzhledem k širokému okruhu možných aplikací je účelné doplnit předcházející výsledky o základní závěry statistické mechaniky. Zatím jsme jen našli možné stavy a jim odpovídající energie harmonického oscilátoru; v kterém z těchto stavů oscilátor bude, záleží na podmínkách v nichž se nachází. Velice častý je případ oscilátoru v termodynamické rovnováze při teplotě T , kterého si nyní všimneme blíže.

Vyjdeme ze základního výsledku statistické mechaniky: jestliže soustava, která je v termodynamické rovnováze s termostatem při teplotě T , se může nacházet v jednom z M možných stavů ¹⁾, potom pravděpodobnost, že je v n -tém stavu s energií E_n je [16,17]

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp(-E_n / \kappa T) \quad (64a)$$

kde

$$Z = \sum_{i=1}^M \exp(-E_i / \kappa T) \quad (64b)$$

je tzv. stavová suma; v (64) je κ Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota (vyjádřená v K).

Vypočtíme pomocí (64) střední hodnotu energie oscilátoru v rovnovážném stavu při teplotě T . Protože $E_n = n\hbar\omega$ ²⁾, platí ($x = -\hbar\omega / \kappa T$)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_T &= \sum_{n=0}^{\infty} p_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp(-n\hbar\omega / \kappa T) / \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega / \kappa T) = \\ &= \hbar\omega \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{nx} \right) = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^x} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / \kappa T} - 1} \end{aligned}$$

takže

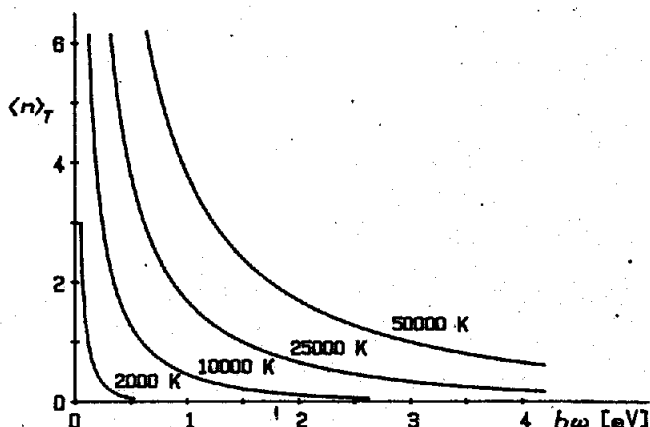
$$\langle E \rangle_T = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / \kappa T) - 1} \quad (65)$$

Aby střední hodnota energie ekvivalentního ideálního plynu (který obsahuje částice s energií $\hbar\omega$; viz předch.odst.) byla stejná, musí být střední hodnota počtu částic (bosonů) při teplotě T rovna

$$\langle n \rangle_T = [\exp(\hbar\omega / \kappa T) - 1]^{-1} \quad (66)$$

1) Nevylučuje se $M \rightarrow \infty$, tj. nekonečný počet možných stavů.

2) Jestliže odečítáme energii od 0 a nikoliv od $E_0 = \hbar\omega/2$, musíme k výsledku přičítat ještě $\hbar\omega/2$.



Obr. 6

Boseho-Einsteinova rozdělovací funkce (66) pro 4 různá T

Formule (66) není nic jiného než speciální tvar (pro chemický potenciál $\mu = 0$) známého Boseho-Einsteinova rozdělení [16]. Je pochopitelně též shodná s výrazem (I.5) pro střední hodnotu počtu fotonů s energií $h\omega$ v dutině černého tělesa při teplotě T .

Statistickou střední hodnotu, zavedenou v (65), (66), nesmíme zaměňovat s jednoduchou kvantověmechanickou střední hodnotou zavedenou v IV.3.2; abychom je odlišili, užili jsme zde značení $\langle \rangle_T$. Rozdíl vysvětlíme i z následujícího. Výpočet střední hodnoty energie (65) je speciálním případem použití obecné formule pro výpočet střední hodnoty nějaké veličiny y :

$$\langle y \rangle_T = \sum_{n=1}^M p_n y_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^M y_n \exp(-E_n/kT) \quad (67)$$

kde y_n je hodnota veličiny y ve stavu s energií E_n .

Speciálně; je-li $|i\rangle$ stav kvantové soustavy s energií E_i a \mathcal{A} je kvantověmechanický operátor reprezentující nějakou měřitelnou veličinu A , je střední hodnota A

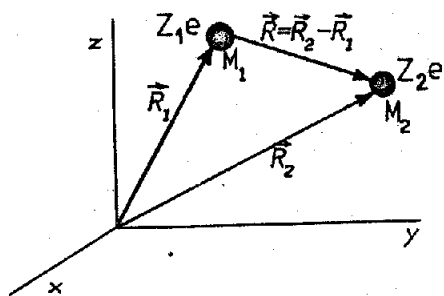
$$\langle A \rangle_T = Z^{-1} \sum_i \langle i | \mathcal{A} | i \rangle \exp(-E_i/kT) \quad (68)$$

5. Kmity molekul5.1) Kmity jader dvouatomové molekuly

Úloha, o jejíž řešení nám v tomto odstavci nakonec jde, je v podstatě jednoduchá. Než však dojdeme k tomuto jednoduchému závěru, je třeba udělat několik kroků, které alespoň ve stručnosti probereme; některé z nich probereme podrobněji, neboť je budeme potřebovat i v dalším výkladu. Následující úvahy jsou úmyslně formulovány tak, aby byly snadno zobecnitelné na víceatomové molekuly, případně krystaly.

5.1.1) Obecná formulace. Adiabatická aproximace

Mějme molekulu tvořenou dvěma atomy 1 a 2 (obr.7). Řešit problém takové (z hlediska chemie vlastně nejjednodušší) molekuly v plné šíři není ani zdaleka jednoduché. Proveditelné je to vždy jen aproximativně.



Obr.7

Polohové vektory jader
v dvouatomové molekule

$$\vec{R}_1 = (X_1, Y_1, Z_1), \quad \vec{R}_2 = (X_2, Y_2, Z_2)$$

I když budeme považovat jádra za hmotné body s hmotnostmi M_1, M_2 a náboji Z_1e, Z_2e .¹⁾ (Z_1, Z_2 jsou atomová (protonová) čísla), je zde ještě $n = n_1 + n_2$ elektronů, které do molekuly přinesly atomy 1, 2. Jde tedy o kvantovou soustavu tvořenou $2+n$ mikročásticemi. Její kvantové stavy budou určeny vlnovou funkcí

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2),$$

závislou na $3n$ elektronových proměnných x_1, \dots, z_n a šesti souřadnicích jader X_1, \dots, Z_2 (veličiny vztahující se k elektronům budeme značit malými písmeny a odpovídající veličiny pro jádra písmeny velkými).

Jestliže budeme uvažovat pouze elektrostatickou interakci mezi částicemi, bude hamiltonián soustavy součtem pěti operátorů

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (68)$$

kde jednotlivé operátory jsou:

1) Protože energie figurující v chemických reakcích jsou vždy o několik řádů menší než vazební energie částic v jádře, je to takřka vždy možné

a) operátor kinetické energie elektronů

$$\mathcal{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (69a)$$

b) operátor kinetické energie jader

$$\mathcal{T}_n = - \frac{\hbar^2}{2M_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) \quad (69b)$$

c) elektrostatická (coulombovská) interakce mezi jádry

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|} \quad (69c)$$

d) elektrostatická interakce mezi elektrony a jádry

$$V_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J=1}^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{r}_i|} \quad (69d)$$

kde $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ je polohový vektor i -tého elektronu,

e) elektrostatická interakce mezi elektrony

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (69e)$$

V sumě (69e) se sečítá přes všechna i, j (každý elektron interaguje s každým) s vyloučením případu $i=j$ (šlo by o interakci elektronu sama se sebou); faktor $1/2$ je před ní proto, že jsme popsáním způsobem započítali každou interakci dvakrát (i -tý elektron s j -tým a j -tý s i -tým).

Přesto, že hamiltonián (68) je již vlastně aproximativní (z významných interakcí je v něm zanedbána především spin-orbitální interakce), nepřichází přesné řešení odpovídající stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H} \Psi(x_1, \dots, z_n, X_1, \dots, Z_2) = E \Psi(x_1, \dots, z_n, X_1, \dots, Z_2) \quad (70)$$

do úvahy.

První krok, který se při přibližném řešení (70) dělá, spočívá v oddělení (separaci) pohybu elektronů a jader. Dosáhnout toho lze tzv. adiabatickou aproximací (někdy se ztotožňuje s tzv. Bornovou-Oppenheimerovou aproximací, kterou lze však považovat pouze za jednu z možných

realizací adiabatické aproximace; podrobněji viz např. [2, 18]). Základem pro adiabatickou aproximaci je následující úvaha. Protože jádra mají řádově $10^3 - 10^5$ -krát větší hmotnost než elektron, jsou střední rychlosti jader v molekule mnohem menší než rychlosti elektronů. (V interagující dvojici elektron-jádro působí na obě částice stejně velká síla, která však, podle 2. Newtonova zákona, uděluje těžkému jádru mnohem menší rychlost než lehkému elektronu.) Pomalu se pohybující jádra vytvářejí elektrostatické pole, v němž se pohybují lehké elektrony, které dokáží téměř okamžitě reagovat na pohyb jader; naproti tomu těžká jádra nestačí sledovat rychlé změny elektrostatického pole produkovaného elektrony a "pociťují" proto jen jakousi jeho střední hodnotu. Zmíněná aproximace považuje jádra za nepohyblivá ($M_J \rightarrow \infty$), takže v hamiltoniánu (68) je operátor $\mathcal{T}_n \equiv 0$.

Po provedení adiabatické aproximace nejsou již souřadnice jader proměnnými ve Schrödingerově rovnici (70), ale vystupují zde jen jako parametry určující pole, v němž se pohybují elektrony. Místo (70) dostáváme k řešení rovnici

$$\mathcal{H}_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) = \mathcal{E}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) \quad (71)$$

kde \mathcal{H}_e je hamiltonián \mathcal{H} (68) bez \mathcal{T}_n a \vec{R}_1, \vec{R}_2 uvádíme v $\{\}$ abychom vyznačili, že jde o parametry.

Řešit elektronovou Schrödingerovu rovnici (71) je možné opět jen aproximativně. Rozpracování různých přiblížení je hlavní náplní kvantové chemie, resp. teorie chemické vazby; my se k této otázce vrátíme ještě krátce v souvislosti s elektronovým obalem atomů v odst. IX.3.1. Nyní nás však zajímá druhá část úlohy - pohyb jader.

Předpokládáme, že známe řešení rovnice (71), tzn. známe vlastní funkce \mathcal{H}_e .

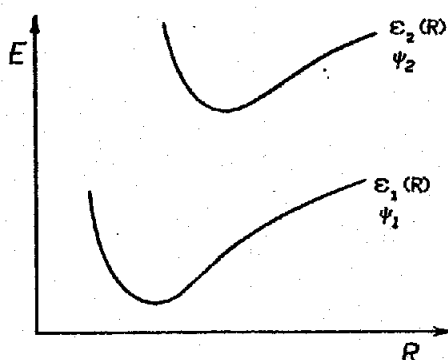
$$\psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \dots, \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}) \dots \quad (72a)$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty energie, tzv. elektronové termy

$$\mathcal{E}_1(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \quad \mathcal{E}_2(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \quad \dots, \quad \mathcal{E}_1(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}), \dots \quad (72b)$$

Obojí závisí na konfiguraci jader $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2\}$, nebo přesněji řečeno, pouze na vzájemné poloze jader určené vektorem $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Častý výrok, že soubor elektronů adiabaticky sleduje pohyb jader (odtud název přiblížení) znamená, že při změně polohy jader zůstává soubor elektronů v témže kvantovém stavu ψ_1 s energií \mathcal{E}_1 a změna polohy jader tyto veličiny pouze modifikuje (obr.8).

Protože vlnové funkce (72a) tvoří úplný soubor (viz odst. IV.1.3), bylo by možné podle nich rozvinout úplnou vlnovou funkci, tzn. hledat řešení rovnice (70) ve tvaru



Obr.8

Schematické znázornění elektronových termů základního (ψ_1) a 1. excitovaného (ψ_2) stavu v závislosti na vzdálenosti jader R . Pokud jde o stabilní (vazebné) stavy molekuly, musí být na funkcích $E_i(R)$ minima, jejichž poloha obecně závisí na i .

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \sum_i \Phi_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \quad (73)$$

Určení všech koeficientů $\Phi_i(\vec{R})$ by bylo ekvivalentní přesnému řešení rovnice (70); rovnice pro $\Phi_i(\vec{R})$ získáme po dosazení (73) do (70) standardními matematickými úpravami [18,19]. Uskutečnění tohoto postupu je však prakticky nerealné, neboť vyžaduje znalost všech funkcí ψ_i (72a).

Naše aproximace spočívá v tom, že ze sumy (73) ponecháme pouze jediný člen (pro stav o nějž nám jde); řešení rovnice (70) tedy předpokládáme ve tvaru

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \Phi_1(\vec{R}) \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \quad (74)$$

Po dosazení do (70) upravíme levou stranu rovnice takto (\mathcal{T}_n působí jen na Φ_1 , \mathcal{H}_e jen na ψ_1 a $\mathcal{H}_e \psi_1 = \mathcal{E}_1 \psi_1$)

$$\mathcal{H} \Phi_1 \psi_1 = (\mathcal{T}_n + \mathcal{H}_e) \Phi_1 \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + \Phi_1 \mathcal{H}_e \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + \mathcal{E}_1 \psi_1 \Phi_1$$

a potom levou i pravou stranu vynásobíme ψ_1^* a integrujeme přes celou oblast elektronových proměnných (funkce (72a) předpokládáme normalizované, takže $\int |\psi_1|^2 d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n = 1$).

Výsledkem je rovnice pro funkce $\Phi_1(R)$:

$$(\mathcal{T}_n + \mathcal{E}_1(\vec{R})) \Phi_1(\vec{R}) = E \Phi_1(\vec{R}) \quad (75)$$

Rovnice (75) je Schrödingerovou rovnicí pro pohyb jader. Vidíme, že v roli potenciální energie v ní skutečně vystupuje energie souboru elektronů (elektronový term) v i -tém stavu (srov. obr.8). Celková energie souboru jader E závisí tedy na stavu souboru elektronů.

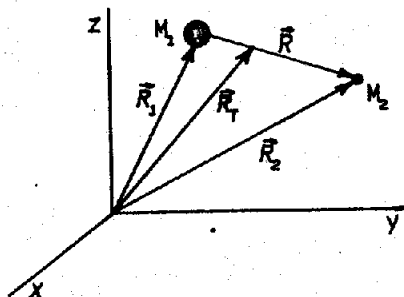
5.1.2) Problém dvou těles. Vibrační a rotační pohyb

Budeme-li se zajímat jen o pohyb jader, je naše dvouatomová molekula konkrétním příkladem obecného problému dvou těles s jedinou uvažovanou interakcí: vzájemným působením částic, závislým pouze na jejich vzdálenosti. Z klasické mechaniky je známo, že úlohu o pohybu takové soustavy je možné vždy rozdělit na dvě nezávislé úlohy (jinými slovy: je možné provést separaci proměnných), přejdeme-li od proměnných \vec{R}_1, \vec{R}_2 k novým vektorům

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \quad (76a)$$

$$\vec{R}_T = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (76b)$$

První z nich (\vec{R}) určuje vzájemnou polohu částic a druhý (\vec{R}_T) polohu těžiště (hmotného středu) soustavy (obr.9).



Obr.9

Polohové vektory jader \vec{R}_1, \vec{R}_2 , vektor vzájemné polohy \vec{R} a vektor \vec{R}_T určující polohu těžiště.

Transformaci (76) je možné se stejným výsledkem použít vždy i v kvantové mechanice; nic totiž nebrání tomu, abychom přešli k proměnným (76) v klasickém hamiltoniánu a až potom k hamiltoniánu kvantovému. Výchozí klasický hamiltonián uvažované soustavy 2 částic je

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + V(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) = \frac{1}{2} M_1 \dot{\vec{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\vec{R}}_2^2 + V(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|)$$

kde $\vec{P}_1 = M_1(d\vec{R}_1/dt)$, $\vec{P}_2 = M_2(d\vec{R}_2/dt)$.

Obrátíme-li vztahy (76), obdržíme

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_T - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vec{R}, \quad \vec{R}_2 = \vec{R}_T + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \vec{R} \quad (78)$$

Dosazením do (77) získáme hamiltonián v nových proměnných

$$\begin{aligned} H(\vec{R}, \vec{R}_T) &= \frac{1}{2} M_1 \left(\dot{\vec{R}}_T - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \dot{\vec{R}} \right)^2 + \frac{1}{2} M_2 \left(\dot{\vec{R}}_T + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \dot{\vec{R}} \right)^2 + V(|\vec{R}|) = \\ &= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_T^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{R}}^2 + V(|\vec{R}|) = \frac{\vec{P}_T^2}{2M} + \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(|\vec{R}|) \end{aligned} \quad (79)$$

V hamiltoniánu (79) značí:

$M = M_1 + M_2$ je celková hmotnost soustavy,

$\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ je tzv. redukováná hmotnost,

$\vec{P}_T = M \dot{\vec{R}}_T = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$ je celková hybnost soustavy a

$$\vec{P} = \mu \dot{\vec{R}} = \frac{M_1 \vec{P}_2 - M_2 \vec{P}_1}{M_1 + M_2}$$

Hamiltonián (79) představuje celkovou energii dvou fiktivních částic. Jedna z nich má hmotnost rovnou celkové hmotnosti soustavy M a pohybuje se stejně jako těžiště soustavy (její polohový vektor je \vec{R}_T a impuls \vec{P}_T). Druhá odpovídá relativnímu pohybu částic; její poloha \vec{R} je relativní polohou druhé částice vzhledem k první (obr.9), její hmotnost je μ , impuls \vec{P} a rychlost \vec{P}/μ je rovna relativní rychlosti $\vec{P}_2/M_2 - \vec{P}_1/M_1$.

Přechod ke kvantověmechanickému hamiltoniánu provedeme náhradou $\vec{R}_T = (X_T, Y_T, Z_T)$, $\vec{P}_T = (P_{TX}, P_{TY}, P_{TZ})$, $\vec{R} = (X, Y, Z)$, $\vec{P} = (P_X, P_Y, P_Z)$ operátory $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$. Pro původní operátory $\hat{\vec{R}}_1, \hat{\vec{R}}_2, \hat{\vec{P}}_1, \hat{\vec{P}}_2$ platily postulované komutační relace (IV.90), z nichž nenulové byly pouze

$$[X_j, P_{jX}] = i\hbar, [Y_j, P_{jY}] = i\hbar, [Z_j, P_{jZ}] = i\hbar \quad (j=1,2) \quad (80)$$

Potřebné komutátory pro složky operátorů $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$ spočteme snadno pomocí definičních vztahů (76), (79) a relací (80); např.

$$\begin{aligned} [X_T, P_{TX}] &= [((\mu/M_2) X_1 + (\mu/M_1) X_2), (P_{1X} + P_{2X})] = \\ &= \frac{\mu}{M_2} [X_1, P_{1X}] + \frac{\mu}{M_1} [X_2, P_{2X}] + \frac{\mu}{M_2} [X_1, P_{2X}] + \frac{\mu}{M_1} [X_2, P_{1X}] = \\ &= i\hbar \end{aligned}$$

Stejným postupem získáme

$$\begin{aligned} [Y_T, P_{TY}] &= i\hbar, [Z_T, P_{TZ}] = i\hbar \\ [X, P_X] &= i\hbar, [Y, P_Y] = i\hbar, [Z, P_Z] = i\hbar \end{aligned} \quad (81)$$

Ostatní komutátory jsou opět rovny nule. Protože nové operátory $\hat{\vec{R}}_T, \hat{\vec{P}}_T, \hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}$ splňují stejné komutační relace jako původní operátory $\hat{\vec{R}}_1, \hat{\vec{P}}_1$

($i=1,2$), je možné provést přechod k souřadnicové reprezentaci hamiltoniánu (79) standardním postupem: za operátory souřadnic vezmeme přímo $\vec{R}_T = (X_T, Y_T, Z_T)$ a $\vec{R} = (X, Y, Z)$ a operátory sdružených impulsů budou

$$\vec{P}_T = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X_T}, \frac{\partial}{\partial Y_T}, \frac{\partial}{\partial Z_T} \right), \quad \vec{P} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right).$$

Schrödingerova rovnice s hamiltoniánem (79) pak je

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_T}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \right] \psi(\vec{R}_T, \vec{R}) = E \psi(\vec{R}_T, \vec{R}) \quad (82)$$

kde

$$\nabla_{\vec{R}_T}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_T^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_T^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_T^2} \right), \quad \nabla_{\vec{R}}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Protože 1. člen závisí pouze na \vec{R}_T a druhé dva členy jen na \vec{R} , lze provést separaci proměnných, tzn. psát

$$\psi(\vec{R}_T, \vec{R}) = F(\vec{R}_T) \varphi(\vec{R}),$$

přičemž funkce F, φ vyhovují rovnicím

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_T}^2 F(\vec{R}_T) = E^{(T)} F(\vec{R}_T) \quad (83a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \varphi(\vec{R}) + V(\vec{R}) \varphi(\vec{R}) = E^{(r)} \varphi(\vec{R}) \quad (83b)$$

s tím, že

$$E = E^{(T)} + E^{(r)} \quad (83c)$$

První z nich - (83a) - je Schrödingerovou rovnicí pro volnou částici s hmotností M , která se pohybuje jako těžiště soustavy. Má známé řešení (srov. (II.1) a (D.12))

$$F_{\vec{K}}(\vec{R}_T) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(\vec{K} \cdot \vec{R}_T); \quad E^{(T)} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \quad (84)$$

kde $E^{(T)} \gg 0$ je kinetická energie spojená s translačním pohybem soustavy dvou částic jako celku.

Z fyzikálního hlediska je mnohem zajímavější druhá rovnice - (83b) - nahrazující relativní pohyb částic pohybem fiktivní částice s hmotností rovnou redukované hmotnosti μ . Popisuje vlastně chování soustavy dvou interagujících částic v souřadné soustavě spojené s těžištěm. Jestliže interakční potenciál mezi reálnými částicemi závisí pouze na jejich vzájemné vzdálenosti $|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|$ (nikoliv na směru vektoru $\vec{R}_2 - \vec{R}_1$), pohybuje se fiktivní částice v centrálním poli $V(R)$; této úloze je věnována kapitola IX.

Řešení Schrödingerovy rovnice (83b) je komplikováno existencí více stupňů volnosti; molekula může rotovat jako celek kolem těžiště (orientace je dána směrem vektoru \vec{R}) a navíc jádra mohou kmitat (mění se velikost R). Tyto dva pohyby nejsou nezávislé: jestliže molekula vibruje, mění se její moment setrvačnosti (neboť se mění R), což se projeví na rotačním pohybu. Omezíme-li se na vibrace jader s malou amplitudou,

lze ukázat, že vazba mezi rotačním a vibračním pohybem je malá. Řešení rovnice (83b) je potom možné redukovat na dvě nezávislé úlohy:

- studium rotace molekuly s pevně danou vzdáleností jader R (je řešeno pod názvem "tuhý rotátor" v odst.VIII.3),
- jednorozměrnou úlohu o pohybu fiktivní částice s hmotností μ v poli $V(R)$. Znamená to, řešit Schrödingerovu rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \varphi(R) = E \varphi(R) \quad (85)$$

S rovnicí tohoto typu se setkáme v kapitole IX.

Vliv vazby mezi rotačním a vibračním pohybem na získané řešení je možné na konec zjistit pomocí poruchového počtu o němž pojednáme v kapitole X.

5.1.3) Morseho potenciál. Harmonická aproximace

K vyjádření potenciální energie $V(R)$ v (85) by podle předcházejícího postupu bylo třeba znát elektronové termy $\mathcal{E}_1(R)$ vystupující v (75). Protože je to cesta pracná a ne vždy schůdná, bere se často za $V(R)$ nějaký empirický potenciál, který má základní charakteristiky shodné s reálným potenciálem; patří k nim především: pro $R \rightarrow 0$ musí jít potenciál prudce k ∞ , aby se vystihla silná odpudivá interakce, musí mít minimum odpovídající rovnovážné vzdálenosti jader R_0 , pro $R > R_0$ musí odpovídat přitažlivé interakci a pro $R \rightarrow \infty$ musí jít k hodnotě rovné disociační energii molekuly. Takový potenciál závisí vždy na několika parametrech, které se určí tak, aby se pro danou molekulu dosáhlo co nejlepší shody s experimentem.

K nejčastěji užívaným patří Morseho potenciál (obr.10)

$$V(x) = D (e^{-2\alpha x} - 2 e^{-\alpha x}) \quad (86)$$

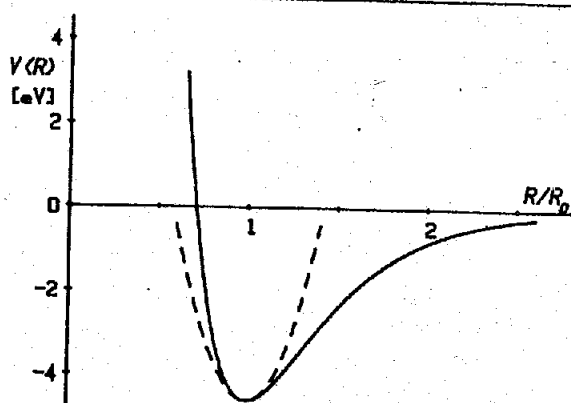
kde

$$x = \frac{R - R_0}{R_0}$$

Pro $x=0$, tj. $R=R_0$, má minimum $V(R_0) = -D$; D je zřejmě disociační energie molekuly a konstanta α souvisí se silovou konstantou k v (1) podle (3)+(88). Pro tři různé molekuly jsou veličiny $D, \alpha, \hbar^2/2\mu R_0^2$ uvedeny v tab.2 (energie je podle spektroskopických zvyklostí uvedena v cm^{-1})

Tabulka 2

Molekula	$\hbar^2/2\mu R_0^2 [\text{cm}^{-1}]$	$D [\text{cm}^{-1}]$	α
H_2	60,8296	38292	1,440
HCl	10,5930	37244	2,380
I_2	0,0374	12550	4,954



Obr. 10

Morseho potenciál pro HCl.

Čárkovaně je vyznačena harmonická aproximace v okolí R_0 (srov. (87) a (88)).

Jak uvidíme v kap. IX, je rovnice (85) shodná s rovnicí pro radiální část vlnové funkce částice v centrálním potenciálovém poli (IX.20). S potenciálem (86) a pro kvantové číslo $l=0$ (s-stav) je možné řešení nalézt v analytickém tvaru; provedeno je to podrobně např. v [15, vol. I]. My však tuto úlohu využijeme k tomu, abychom se seznámili s tzv. harmonickou aproximací.

Jsou-li výchylky atomů z rovnovážných poloh malé, tj. $x \ll R_0$, můžeme rozvinout $V(R)$ v Taylorovu řadu v okolí bodu $R = R_0$ ($x=0$)

$$\begin{aligned} V(x) &= V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x=0} \cdot x^2 + \dots = \\ &= D(-1 + \alpha^2 x^2 + \dots) = -D + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots \end{aligned} \quad (87)$$

kde

$$\omega^2 = \frac{2D\alpha^2}{\mu R_0^2} \quad (88)$$

První člen, $-D$, je konstanta rovná $V(R_0)$. Její absolutní hodnota závisí na hladině vzhledem k níž energii měříme. Je vždy možné ji vybrat tak, aby platilo $V(R_0)=0$ (místo (86) bychom prostě brali $V(x) = D + V(x) =$

$D(1 - \exp(-\alpha x))^2$ a v následujícím vzorci (89) by pak nebylo $-D$).

Člen úměrný $(\partial V / \partial x)_{x=0}$ je vždy roven nule, neboť v $x=0$ má funkce $V(x)$ minimum. První člen (závislý na x), který není nikdy roven nule, je člen úměrný x^2 . Ukončíme-li rozvoj tímto členem, bude potenciální energie kvadratickou funkcí výchylky z rovnovážné polohy; dosadíme-li ji do Schrödingerovy rovnice, získáme již dobře známou rovnici pro harmonický oscilátor s frekvencí (88) a energiovými hladinami

$$E_n = \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \cdot \frac{\hbar \alpha}{R_0} \left(n + \frac{1}{2} \right) - D \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (89)$$

Právě provedeným postupem, tj. rozvedením potenciální energie soustavy podle výchylek částic z rovnovážných poloh a ukončením řady kvadratickými

členy, jsme realizovali tzv. harmonickou aproximaci. Je to základní aproximace pro řešení úloh o kmitech jader v molekulách a pevných látkách. "Harmonickou" se nazývá proto, že pro potenciální energii rovnou kvadratické funkci výchylek jader z rovnovážné polohy je vždy možné přejít k takovým proměnným, že v nich je hamiltonián soustavy ekvivalentní hamiltoniánu souboru nezávislých harmonických oscilátorů (52); na něj pak může navázat kvazičásticové pojetí popsané v odst.3.2.

Uvědomte si, že oscilátor s frekvencí (88) nelze ztotožňovat s jedním nebo druhým jádrem ! Jde o fiktivní (energeticky ekvivalentní) oscilátor, jehož souřadnice ($R-R_0$) je funkcí výchylek obou jader ve směru jejich spojnice, jak je jasné vidět ze vztahů (78).

Odhadněme si ještě velikost frekvencí (88). Vyjádříme-li je (jak je běžné ve spektroskopii) v cm^{-1} , budou ležet v rozmezí několika desítek až tisíc cm^{-1} . Tomu odpovídají vlnové délky od několika μm do stovek μm , takže se jedná o infračervenou oblast. Z (88) je vidět, že ω roste s poklesem redukované hmotnosti μ a s růstem konstant D, α . Tak např. pro molekuly H_2 , D_2 jsou frekvence

$$\nu_{\text{H}_2} = 4401 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{D}_2} = 3112 \text{ cm}^{-1}$$

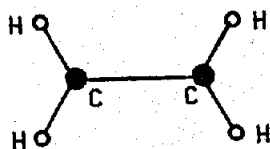
Chemická vazba mezi jádry je určována elektronovým obalem, který by měl být u obou molekul stejný, takže by měla být stejná i funkce $V(R)$ (tzn. konstanty D, α). Protože však $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{D}_2} / 2$, mělo by platit

$\nu_{\text{H}_2} = \sqrt{2} \nu_{\text{D}_2}$, což skutečně souhlasí s uvedenými experimentálními hodnotami. Naproti tomu u molekul s blízkými redukovanými hmotnostmi, ale různou stabilitou (různými D, α), bude frekvence vyšší pro stabilnější molekulu (je větší D a α); příkladem mohou být $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ s $\nu = 181 \text{ cm}^{-1}$ a $^{85}\text{Rb}^{84}\text{Kr}$ s $\nu \approx 13 \text{ cm}^{-1}$.

Experimentálně se molekulární vibrace projevují především v infračervených absorpčních spektrech a při Ramanově rozptylu. Aby k takovému procesu došlo, je nutná interakce soustavy (molekuly) s nějakým vnějším polem. Dokonale izolovaná soustava by totiž měla setrvávat ve stacionárním stavu libovolně dlouho. Prakticky ovšem, každý kvantověmechanický systém je v interakci s nějakým (třeba i velmi slabým) vnějším polem, které nebylo započteno při hledání stacionárních stavů soustavy; zpravidla to bude vnější elektromagnetické pole, případně i vnitřní elektromagnetické pole produkované pohybem nábojů v soustavě. Má-li soustava diskretní soubor stavů (např. jako oscilátor), potom vlivem takového pole může dojít k přechodu z jednoho stacionárního stavu do druhého. Základní formule, udávající pravděpodobnost, že k takovému přechodu dojde, odvodíme v kap.XI,XII.

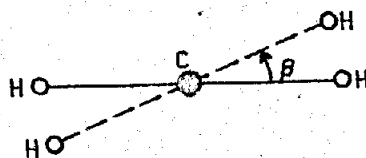
5.2) Torzní kmity

V molekule ethyleny leží všech šest atomů v rovnovážném stavu v rovině (obr.11). Představme si nyní, že bez změny polohy C=C vazby pootočíme jednu z CH_2 skupin kolem osy vytyčené C=C vazbou o úhel β vzhledem k druhé CH_2 skupině (obr.12). Protože stabilní konfigurace je



Obr.11

Rovinná struktura molekuly ethyleny. Úhly mezi C-H a C=C vazbou jsou blízké 120°

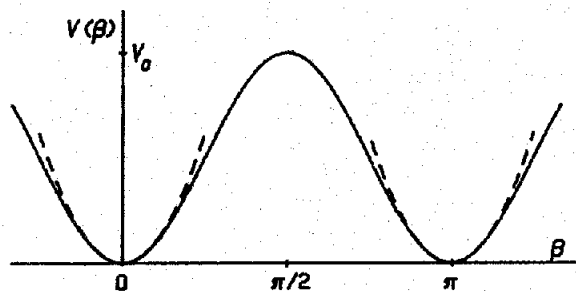


Obr.12

Torze molekuly ethyleny (v pohledu ve směru C=C vazby). Jedna z CH_2 skupin je pootočena o úhel β vzhledem ke druhé.

rovinná, musí $\beta = 0$ odpovídat minimu potenciální energie $V(\beta)$; je zřejmé, že $\beta = \pi$ odpovídá ekvivalentnímu minimu, neboť struktury s $\beta = 0$ a $\beta = \pi$ jsou nerozlišitelné. Potenciální energie $V(\beta)$ musí mít proto průběh schematicky naznačený na obr.13. Dva stabilní stavy $\beta = 0$ a $\beta = \pi$ jsou odděleny potenciálovou bariérou výšky V_0 . Potenciál $V(\beta)$ se často aproximuje jednoduchou formulí

$$V(\beta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\beta) \quad (90)$$



Obr.13

Potenciální energie $V(\beta)$ molekuly ethyleny v závislosti na torzním úhlu β (v obrázku je vynesena funkce (90)). Čárkovaně je vyznačena aproximace (91) v okolí rovnovážných poloh.

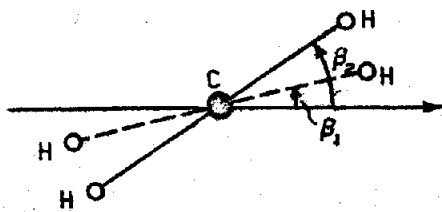
V okolí minim je možné $V(\beta)$ opět aproximovat parabolou, tzn. omezit se na harmonickou aproximaci; pro $\beta = 0$ je to

$$V(\beta) \approx V_0 \beta^2 \quad (91)$$

Molekula potom koná malé torzní kmity kolem rovnovážných poloh.

Klasické řešení

Označme β_1, β_2 úhly, které svírají CH_2 skupiny s pevně danou rovinou, která obsahuje C=C osu (obr.14). Úhel $\beta = \beta_2 - \beta_1$. Nechť I je moment setrvačnosti jedné CH_2 skupiny vzhledem k ose C=C.



Obr.14

Ke klasickému řešení: úhly β_1, β_2 které svírají CH_2 skupiny s pevně danou rovinou obsahující osu $\text{C}=\text{C}$.

Protože potenciální energie $V(\beta)$ závisí jen na rozdílu $\beta_2 - \beta_1$, jsou klasické pohybové rovnice [20]

$$I \frac{d^2 \beta_1(t)}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \beta_1} V(\beta_2 - \beta_1) = \frac{d}{d\beta} V(\beta) \quad (92)$$

$$I \frac{d^2 \beta_2(t)}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \beta_2} V(\beta_2 - \beta_1) = - \frac{d}{d\beta} V(\beta)$$

Sečtením a odečtením těchto rovnic získáme dvě nové rovnice

$$\frac{d^2}{dt^2} (\beta_1 + \beta_2) = 0 \quad (93a)$$

$$I \frac{d^2 \beta}{dt^2} = - 2 \frac{d}{d\beta} V(\beta) \quad (93b)$$

První z nich, (93a), má řešení odpovídající volné rotaci molekuly kolem osy $\text{C}=\text{C}$: úhel $(\beta_1 + \beta_2)/2$ je lineární funkcí času. Jde o situaci analogickou pohybu těžiště v odstavci 5.1.2.

Druhá rovnice, (93b), popisuje vlastní torzní pohyb (pohyb jedné CH_2 skupiny vzhledem ke druhé; srov. analogickou situaci s relativním pohybem v 5.1.2). Pro okolí $\beta = 0$ můžeme dosadit $V(\beta)$ z (91) a obdržíme

$$\frac{d^2 \beta}{dt^2} + \frac{4V_0}{I} \beta = 0 \quad (94)$$

To je však opět již známá rovnice pro harmonický oscilátor s frekvencí

$$\omega_t = 2 \sqrt{\frac{V_0}{I}} \quad (95)$$

Pro molekulu ethyleny je $\omega_t \approx 825 \text{ cm}^{-1}$.

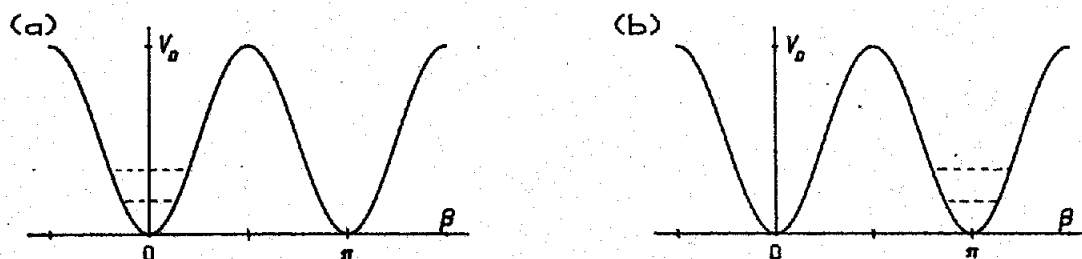
Kvantověmechanický přístup

V okolí rovnovážných poloh $\beta = 0, \beta = \pi$ se může molekula nacházet v kvantových stavech s energií

$$E_n = \hbar \omega_t \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n=0,1,2,\dots \quad (96)$$

V prvním přiblížení je každá z těchto hladin dvojnásobně degenerovaná, protože jí odpovídají dvě různé, lineárně nezávislé vlnové funkce

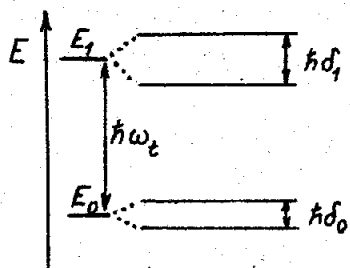
$\varphi_n^{(0)}(\beta)$, $\varphi_n^{(\pi)}(\beta)$, lokalizované v okolí $\beta = 0$, resp. $\beta = \pi$.



Obr.15

Zanedbáme-li tunelový jev přes potenciálovou bariéru s maximem V_0 pro $\beta = \pi/2$, dostaneme stejné torzní stavy lokalizované v okolí $\beta = 0$ (a), $\beta = \pi$ (b).

Uvážíme-li možnost tunelování přes bariéru oddělující obě minima, dojdeme k situaci, kterou jsme již poznali při studiu inverze molekuly NH_3 v odst. V.2.4.1. Výpočty, obdobné těm které jsme prováděli u NH_3 , ukáží opět, že degenerace se vlivem tunelování sejme (existence tunelového jevu znamená interakci mezi oběma stavy). Pro každou vlastní hodnotu E_n (96) tak dostaneme dva stavy $\varphi_n^{(+)}$, $\varphi_n^{(-)}$ (v 1. aproximaci je to opět symetrická a antisymetrická lineární kombinace $\varphi_n^{(0)}$, $\varphi_n^{(\pi)}$). Čím větší bude n , tím více se uplatní tunelový jev (bariéra je užší) a tím větší bude rozštěpení hladin $\hbar \delta_n$ (obr.16).



Obr.16

Tunelováním se sejme degenerace hladin z obr.15. Rozštěpení hladin se zvětšuje když se E_n blíží V_0 . Měřítko obrázku neodpovídá skutečnosti; $\hbar \delta_n$ je vždy mnohem menší než $E_{n+1} - E_n$.

Závěr plynoucí z kvantověmechanického řešení tedy je: existují rychlé oscilace s frekvencí ω_t kolem jedné z rovnovážných poloh $\beta = 0$, $\beta = \pi$ a přes ně se překládají mnohem pomalejší oscilace mezi stavy $\beta = 0$, $\beta = \pi$ s frekvencemi $\delta_0/2\pi$, $\delta_1/2\pi$,

5.3) Poznámka o kmitech víceatomových molekul

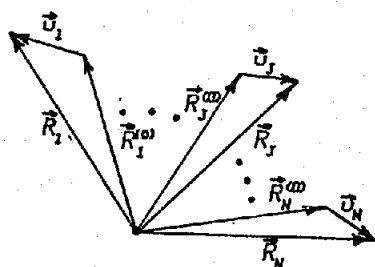
Kmity dvouatomové molekuly znamenaly pouhé zvětšování nebo zmenšování vzdálenosti jader ve směru jejich spojnice. Ve víceatomových molekulách je situace mnohem složitější, neboť vedle pouhé změny vzdálenosti dvojice jader se mění i úhly vazeb, může docházet k pootočení molekuly kolem některých vazeb apod.; výsledkem jsou zcela nové typy (mody)

kmitavého pohybu jader. V tomto odstavci uvedeme pouze formulaci problému a jeho redukci na problém nezávislých harmonických oscilátorů. Při vlastním řešení hraje fundamentální roli využití symetrie molekuly; úvodní informaci v tomto směru poskytne např. [9,10,21].

Uvažujme o molekule tvořené N atomy s polohovými vektory $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$. Tyto vektory závisí samozřejmě na čase (jádra se pohybují). Protože nám jde nyní o takový pohyb, kdy jádra kmitají kolem rovnovážných poloh $\vec{R}_1^{(0)}, \dots, \vec{R}_N^{(0)}$, budeme psát

$$\vec{R}_J(t) = \vec{R}_J^{(0)} + \vec{u}_J(t) \quad (J=1,2,\dots,N) \quad (97)$$

kde $\vec{u}_J(t)$ je vektor výchylky J -tého jádra z rovnovážné polohy $\vec{R}_J^{(0)}$ (obr.17).



Obr.17

Vektory určující rovnovážné ($\vec{R}_J^{(0)}$) a okamžité (\vec{R}_J) polohy jader v N -atomové molekule.

V kartézských souřadnicích:

$$\vec{R}_J^{(0)} = (x_J^{(0)}, y_J^{(0)}, z_J^{(0)}),$$

$$\vec{u}_J = (u_{Jx}, u_{Jy}, u_{Jz}).$$

Potenciální energie soustavy jader je funkcí $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$, tj. $V = V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$, a tedy vlastně funkcí výchylek $\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N$ (V je opět určována elektronovými stavy; o tuto část úlohy se však nyní nezajímáme). Jsou-li výchylky malé ve srovnání s mezijadernými vzdálenostmi, můžeme $V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N)$ rozvést v Taylorovu řadu:

$$\begin{aligned} V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = & V(0, \dots, 0) + \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha=x}^z \left(\frac{\partial V}{\partial u_{J\alpha}} \right)_0 \cdot u_{J\alpha} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{J=1}^N \sum_{K=1}^N \sum_{\alpha=x}^z \sum_{\beta=x}^z \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{J\alpha} \partial u_{K\beta}} \right)_0 u_{J\alpha} u_{K\beta} + \dots \end{aligned} \quad (98)$$

Člen $V(0, \dots, 0)$ je potenciální energie soustavy jader v rovnovážných polohách; můžeme vždy zvolit $V(0, \dots, 0) = 0$, tzn. odečítat energii od této hladiny. Druhý člen na pravé straně (98) je vždy roven nule, neboť všechny derivace $(\partial V / \partial u_{J\alpha})_0$ jsou v minimu (tj. pro $\vec{u}_1 = \dots = \vec{u}_N = 0$) rovny nule.

Ukončíme-li rozvoj (98) členy kvadratickými, půjde opět o harmonickou aproximaci a potenciální energie bude

$$V(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) = \frac{1}{2} \sum_{J,K=1}^N \sum_{\alpha,\beta=x}^z A_{\alpha\beta}(J,K) u_{J\alpha} u_{K\beta} \quad (99)$$

V potenciální energii (99) jsme označili $A_{\alpha\beta}(J,K) = (\partial^2 V / \partial u_{J\alpha} \partial u_{K\beta})_0$. Veličiny $A_{\alpha\beta}(J,K)$ se nazývají silové konstanty.

Kinetická energie soustavy jader má standardní tvar

$$T = \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha=x}^3 \frac{p_{J\alpha}^2}{2M_J} \quad (100)$$

kde

$$p_{J\alpha} = M_J \frac{du_{J\alpha}}{dt} \text{ je impuls sdružený s } u_{J\alpha} \text{ a}$$

M_J je hmotnost J -tého jádra.

Klasický hamiltonián $H = T + V$.

Další krok řešení spočívá v přechodu k tzv. normálním souřadnicím, v nichž jsou obě kvadratické formy (99), (100) vyjádřeny jako součet čtverců. V algebře se dokazuje, že pro takovou dvojici kvadratických forem (jsou pozitivně definitní) lze vždy nalézt nové proměnné Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N} , tj. realizovat transformaci

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_1(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}) \\ Q_2 &= Q_2(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}) \\ &\vdots \\ Q_{3N} &= Q_{3N}(u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, u_{2x}, \dots, u_{Nz}), \end{aligned} \quad (101)$$

takové, že v nich bude mít hamiltonián tvar

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} P_j^2 + \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 \right) \quad (102)$$

kde $P_j = \frac{dQ_j}{dt}$ je impuls sdružený s Q_j .

Porovnáme-li (102) s (52) vidíme, že v normálních souřadnicích Q_1, \dots, Q_{3N} jsme opět dostali hamiltonián souboru $3N$ nezávislých harmonických oscilátorů s frekvencemi $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}$. Tyto oscilátory ovšem zase nelze ztotožňovat s jednotlivými jádry (ostatně těch je pouze N); změna kmitavého stavu j -tého oscilátoru znamená změnu Q_j a to podle (101) znamená obecně změnu výchylek všech jader, tj. změnu u_{1x}, \dots, u_{Nz} . Kmitavý pohyb molekuly může být (v proměnných u_{1x}, \dots, u_{Nz}) značně složitý, vždy se však dá napsat jako lineární kombinace normálních kmitů Q_1, \dots, Q_{3N} ; transformační rovnice (101) jsou totiž lineární a je možné je obrátit, takže

$$\begin{aligned} u_{1x} &= u_{1x}(Q_1, \dots, Q_{3N}) \\ &\vdots \\ u_{Nz} &= u_{Nz}(Q_1, \dots, Q_{3N}) \end{aligned} \quad (103)$$

Frekvence $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}$ těchto $3N$ normálních kmitů (modů) jsou určovány silovými konstantami $A_{\alpha\beta}(J,K)$.

Přesně vzato, čistých kmitových stavů je $3N-6$; soustava N jader má sice celkem $3N$ stupňů volnosti, protože však mezi jádry existuje vazba, musíme odečítat 3 stupně volnosti na translační pohyb a tři na rotační pohyb molekuly jako celku. Vyjimku tvoří dvouatomová molekula ($N=2$), která má $3N-5$ ($= 3 \cdot 2 - 5 = 1$) čistě vibračních stupňů volnosti; rotaci této molekuly jako celku přísluší totiž jen dva stupně volnosti, neboť rotace kolem spojnice jader o libovolný úhel ponechává molekulu beze změny.

Na závěr ještě poznamenejme, že naprosto stejně se formuluje úloha o kmitech jader tvořících krystalovou mříž. Pro její řešení má však základní význam existence translační symetrie krystalové mříže [15].

VIII. MOMENT HYBNOSTI

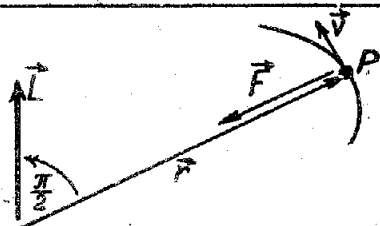
1. Základní vztahy

Výsledky kvantověmechanického řešení problému momentu hybnosti jsou potřebné v nejrůznějších oblastech fyziky: při klasifikaci atomových, molekulových a jaderných spekter, při studiu spinu elementárních částic, v teorii magnetismu atd.

Významná role momentu hybnosti v klasické mechanice je známa: výsledný moment hybnosti izolované fyzikální soustavy je konstantní (je to tzv. integrál pohybu). Tento závěr dokonce platí i pro některé neizolované soustavy. Tak např. pohybuje-li se hmotný bod P s hmotností m v centrálním potenciálovém poli (obr.18), míří síla, která působí na P , stále do bodu O , takže moment síly $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$ je roven nule. Pro derivaci momentu hybnosti $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ pak platí

$$\frac{d}{dt} \vec{L} = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{v} \times \vec{p} + \vec{r} \times \vec{F} = 0,$$

neboť vektory \vec{v} , $\vec{p} = m\vec{v}$ jsou rovnoběžné a $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F} = 0$.



Obr.18

Hmotný bod P v centrálním potenciálovém poli se středem v O . Síla působící na P závisí pouze na velikosti polohového vektoru \vec{r} a míří stále do bodu O .

V centrálním potenciálovém poli je tedy \vec{L} konstantní a částice se tudíž musí pohybovat v rovině kolmé k \vec{L} (důsledkem jsou známé Keplerovy zákony).

Uvedené závěry mají svůj ekvivalent i v kvantové mechanice. Už v odst. V.1.2 jsme momentu hybnosti \vec{L} přiřadili operátor $\hat{\mathcal{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ a pro jeho složky $\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z$ jsme dokázali komutační relace (V.14a); vzhledem k jejich významu si je zde napíšeme znovu:

$$[\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_z, [\hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_x, [\hat{\mathcal{L}}_z, \hat{\mathcal{L}}_x] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_y \quad (1)$$

K nim jsme ještě pro operátor kvadrátu velikosti momentu hybnosti

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = \hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2 \quad \text{získali komutátory (V.16)}$$

$$[\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{\mathcal{L}}_j] = 0 \quad (j=x,y,z) \quad (2)$$

Celá kvantová teorie momentu hybnosti stojí na těchto komutačních relacích. Na první pohled je z nich zřejmé (srov. IV.3.3), že není možné současně přesně určit všechny složky vektoru \vec{L} , tj. přesně stanovit velikost i směr \vec{L} . Jak plyne z (2), současně měřitelná je pouze

velikost \vec{L} a jedna z jeho složek.

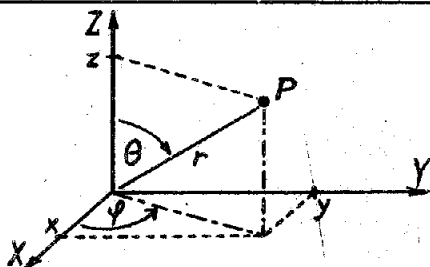
V souřadnicové reprezentaci jsou složky \mathcal{L} (rov. (IV.95), (IV.96) a (V.12b))

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \mathcal{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \mathcal{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (3)$$

Mnohem výhodnější je však pracovat ve sférických souřadnicích neboť, jak uvidíme, operátory vztahující se k momentu hybnosti působí pouze na úhlové proměnné θ, φ a nikoliv na r . Místo kartézských souřadnic x, y, z budeme tedy určovat polohu bodu v prostoru sférickými souřadnicemi r, θ, φ (obr.19), které souvisí s x, y, z vztahy:

$$\begin{aligned}x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta\end{aligned}\quad (4)$$

kde $r \geq 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$ a $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.



Obr.19

Poloha bodu P je určena buď kartézskými souřadnicemi x, y, z nebo sférickými souřadnicemi r, θ, φ ; svázaný jsou transformačními vztahy (4).

Při přechodu ke sférickým souřadnicím (při výpočtu integrálů, při interpretaci vlnových funkcí ve sférických proměnných apod.) nesmíme zapomínat, že infinitesimální objemový element $d\tau = dx dy dz$ se transformuje v

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega \quad (5)$$

kde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ je infinitesimální element prostorového úhlu ve směru určeném úhly θ, φ .

Provedeme-li transformaci proměnných v operátorech (3) (což vyžaduje především pozornost a čas), dostaneme

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \mathcal{L}_y &= i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \mathcal{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}\quad (6)$$

Odtud pak pro operátor $\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2$ dostaneme

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \quad (7)$$

nebo po úpravě

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

2. Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátorů \mathcal{L}_z , \mathcal{L}^2

2.1) Řešení

Zjistili jsme, že spolu s velikostí momentu hybnosti můžeme přesně určit pouze jednu z jeho složek. Protože při naší volbě souřadné soustavy je nejjednodušší operátor \mathcal{L}_z , budeme se zabývat z-ovou složkou (osa z má zatím v prostoru libovolný směr).

Protože operátory \mathcal{L}_z , \mathcal{L}^2 komutují, je možné najít pro ně společný soubor ortonormálních vlnových funkcí (viz odst.IV.3.3), které budou řešením rovnic

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = \alpha \psi(r, \theta, \varphi) \quad (8a)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = \beta \psi(r, \theta, \varphi) \quad (8b)$$

kde jsme označili vlastní hodnoty \mathcal{L}_z jako α a pro \mathcal{L}^2 jako β .

Protože operátory \mathcal{L}_z , \mathcal{L}^2 nepůsobí na proměnnou r , můžeme ji ve funkcích $\psi(r, \theta, \varphi)$ považovat za parametr, který nebudeme dále vypisovat.

Vlastní hodnoty a funkce \mathcal{L}_z - rovnice (8a)

Řešení rovnice (8a) je

$$\psi(\theta, \varphi) = f(\theta) e^{i\alpha\varphi/\hbar} \quad (9)$$

kde $f(\theta)$ je libovolná funkce θ (a ovšem i r).

V odst. II.3.4 jsme stanovili podmínky, kterým musí vyhovovat každá vlnová funkce; připomeňme si, že musí být: i) spojitá i s 1. derivací, ii) jednoznačná, iii) konečná, iv) kvadraticky integrovatelná. U funkce (9) je třeba zajistit jednoznačnost; při zvětšení úhlu o 2π musí platit (okrajová podmínka pro (8a))

$$\psi(\theta, \varphi + 2\pi) = \psi(\theta, \varphi) \quad (10)$$

Aplikace podmínky (10) na řešení (9) vede k požadavku $\exp(i2\pi\alpha/\hbar) = 1$; odtud dostáváme vlastní hodnoty \mathcal{L}_z

$$\boxed{\alpha = m_l \hbar} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (11)$$

V podstatě je to výsledek shodný s 1. Bohrovým postulátem ve staré kvantové teorii (Bohr uvažoval pouze kruhové orbity).

Vlastní hodnoty a vlastní funkce \mathcal{L}^2 - rovnice (8b)

Dosaďme nyní funkci (9) do rovnice (8b) (již ze struktury operátoru \mathcal{L}^2 je zřejmé, že je možná separace proměnných θ, φ). Po dělení $\exp(im_1\varphi)$ dostaneme rovnici pro funkci $f(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m_1^2}{\sin^2\theta} \right) f(\theta) = 0 \quad (12)$$

kde $\lambda = \beta / \hbar^2$ (12a)

Naznačíme jen hlavní kroky řešení; postup je v hlavních rysech shodný s tím, který jsme podrobně probrali u harmonického oscilátoru.

Pro přehlednost budeme dále psát jen m místo m_1 !

a) V rovnici (12) provedeme substituci

$$\cos\theta = y \quad (13)$$

a dostaneme tak rovnici

$$(1 - y^2) \frac{d^2f}{dy^2} - 2y \frac{df}{dy} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - y^2} \right) f = 0 \quad (14)$$

kde

$$-1 \leq y \leq 1.$$

b) Protože rovnice (14) má singularitu v bodech $y = \pm 1$ (u harmonického oscilátoru to byly body $\pm \infty$), je třeba vyšetřit řešení v okolí těchto bodů. Přitom se ukáže, že řešení pro nás přijatelné je třeba hledat ve tvaru

$$f(y) = (1 - y^2)^{|m|/2} v(y) \quad (15)$$

Po dosazení do (14) získáme rovnici pro $v(y)$:

$$(1 - y^2) \frac{d^2v}{dy^2} - 2(|m| + 1)y \frac{dv}{dy} + [\lambda - |m|(|m| - 1)] v = 0 \quad (16)$$

c) Řešení rovnice (16) se hledá ve tvaru mocninné řady

$$v(y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n \quad (17)$$

Dosaďme ji do (16) a uspořádáme podle mocnin y . Má-li být rovnice splněna pro všechna y , musí být koeficienty u všech mocnin y rovny nule. Tento požadavek dá rekurentní formuli (srov. postup vedoucí k (VII.19))

$$a_{n+2} = \frac{(n + |m|)(n + |m| + 1) - \lambda}{(n+2)(n+1)} \cdot a_n \quad (18)$$

Znovu (podobně jako v (VII.20)) dostáváme dvě řešení $v(y)$: nekonečné řady se sudými a lichými mocninami y . Obě se v okolí bodů $y = \pm 1$

chovají jako $(1-y^2)^{-m}$, tj. divergují pro $y \rightarrow \pm 1$. Východiště z této situace je opět jediné: ukončit řadu u některé mocniny y , takže $v(y)$ se stane polynome. Možné to je, neboť v (18) máme zatím neurčený parametr λ .

Položíme-li

$$\lambda = 1(1 + 1) \quad 1 = 0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

bude pro dané l a m funkce $v(y)$ polynome stupně nejvýše $1 - |m|$. Protože volbou (19) změníme jen jednu z řad v polynom; musí být druhá identicky rovna nule. To dosáhneme zase volbou $a_0 \neq 0$, $a_1 = 0$ nebo $a_0 = 0$, $a_1 \neq 0$; $a_0 \neq 0$, resp. $a_1 \neq 0$, se pak určí z normalizační podmínky.

Z (19) a (12a) získáme vlastní hodnoty \mathcal{L}^2

$$\beta = 1(1 + 1) \hbar^2, \quad 1 = 0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

Místo kvantového čísla l se často používá značení převzaté ze spektroskopie:

1	0	1	2	3	4	5	6
označení písmenem	s	p	d	f	g	h	i

Velikost momentu hybnosti částice je, stejně jako jeho složka L_z , kvantována a může nabývat hodnot

$$\sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l=0, 1, 2, \dots).$$

K danému l (pro danou velikost \vec{L}) jsou možné hodnoty projekce \vec{L} na zvolenou osu (srov.(11))

$$m_l \hbar \quad \text{a} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (21)$$

neboť v úvaze, která nás přivedla k (19), jsme položili $n+|m|=1$ a sčítací index $n \geq 0$.

2.2) Sférické funkce

Funkce které jsou řešením rovnice (14) se nazývají přidružené Legendrovy funkce; v matematice patří mezi tzv. speciální funkce, což jsou funkce, které jsou řešením některých, často se v aplikacích vyskytujících, obyčejných diferenciálních rovnic 2.řádu [11,12,13].

Pro $m > 0$ se dají vyjádřit takto

$$P_l^m(y) = (1-y^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dy^m} P_l(y) \quad (22)$$

kde $P_l(y)$ jsou tzv. Legendrovy polynomy, které jsou konečným řešením (14) s $\lambda = 1(1+1)$ a $m=0$; to znamená, že $P_l(y) = P_l^0(y)$. Polynomy $P_n(y)$ lze získat pomocí formule (Rodriguezův vzorec)

$$P_n(y) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dy^n} [(y^2-1)^n] \quad (23)$$

Tabulka 3

Legendrový polynomy $P_n(y)$ pro $n=0, \dots, 5$

$$P_0(y) = 1$$

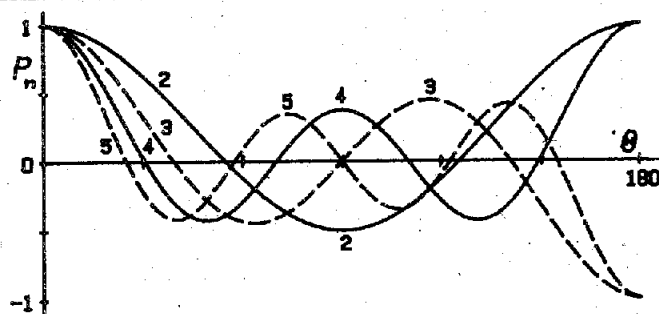
$$P_1(y) = y$$

$$P_2(y) = \frac{1}{2} (3y^2 - 1)$$

$$P_3(y) = \frac{1}{2} (5y^3 - 3y)$$

$$P_4(y) = \frac{1}{8} (35y^4 - 30y^2 + 3)$$

$$P_5(y) = \frac{1}{8} (63y^5 - 70y^3 + 15y)$$



Obr.20

Legendrový polynomy $P_n(\cos \theta)$
pro $n = 2, 3, 4, 5$

Takto definované Legendrové polynomy jsou na intervalu $-1 \leq y \leq 1$ ortogonální; platí

$$\int_{-1}^1 P_n(y) P_k(y) dy = \int_0^\pi P_n(\cos \theta) P_k(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2n+1} \delta_{nk} \quad (25)$$

Pro výpočet hodnot polynomů vyšších řádů je možné využít rekurentní formulí

$$(2n+1)yP_n(y) = (n+1)P_{n+1}(y) + nP_{n-1}(y) ; n=1, 2, \dots \quad (26)$$

Přidružené Legendrové funkce s $m < 0$ definujeme takto:

$$P_1^{-m}(y) = (-1)^m \frac{(1-m)!}{(1+m)!} P_1^m(y) \quad (m > 0) \quad (27)$$

Spolu s (22), (23) to umožňuje vyjádřit P_1^m pro všechna m_1 v (21).

Pro dané m jsou i přidružené Legendrové funkce ortogonální :

$$\int_{-1}^1 P_p^m(y) P_q^m(y) dy = \int_0^\pi P_p^m(\cos \theta) P_q^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2q+1} \frac{(q+m)!}{(q-m)!} \delta_{pq} \quad (28)$$

Normalizované vlastní funkce operátorů $\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2$ označíme $Y_1^m(\theta, \varphi)$; platí pro ně

$$\mathcal{L}_z Y_1^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_1^m(\theta, \varphi) ; \mathcal{L}^2 Y_1^m(\theta, \varphi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_1^m(\theta, \varphi) \quad (29)$$

V rovnicích (29) je $l = 0, 1, 2, \dots$ a $m (=m_l) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Na základě předcházejících výsledků ((9), (11), (14), (19)) dostaneme

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (30)$$

kde $C_m = (-1)^m$ pro $m \geq 0$ a $C_m = 1$ pro $m < 0$.

Funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$ se nazývají sférické funkce (pozn.: někteří autoři nazývají sférickými funkcemi P_l^m).

Jiná forma vyjádření, platná pro všechna m , je

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (31)$$

Z (30) nebo (31) plyne, že

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \quad (32)$$

Upozornění!

Sférické funkce jsou určeny (tak jako vlastní funkce i jiných operátorů) až na fázový faktor s modulem 1. Na to je třeba dávat pozor při studiu literatury. Vedle výše uvedených definic se vyskytují i jiné; např. se faktor $(-1)^m$ vypouští a pro $m < 0$ se definuje $Y_n^{-m} = Y_n^{m*}$.

Pokud se provedená volba při všech matematických úpravách dodržuje, jsou samozřejmě konečné výsledky pro měřitelné fyzikální veličiny shodné.

Normalizační konstanta sférických funkcí je vybrána tak, že platí (funkce $f(\theta)$ a $\exp(im\varphi)$ v (9) jsou vlastně normalizované také každá zvlášť)

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (33)$$

Tabulka 4

Několik prvních sférických funkcí

$$\begin{aligned} Y_0^0(\theta, \varphi) &= (4\pi)^{-1/2} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) &= (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta \\ Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp(\pm i\varphi) \\ Y_2^0(\theta, \varphi) &= (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1) \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi) \\ Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\varphi) \end{aligned} \quad (34)$$

2.3) Prostorové kvantování

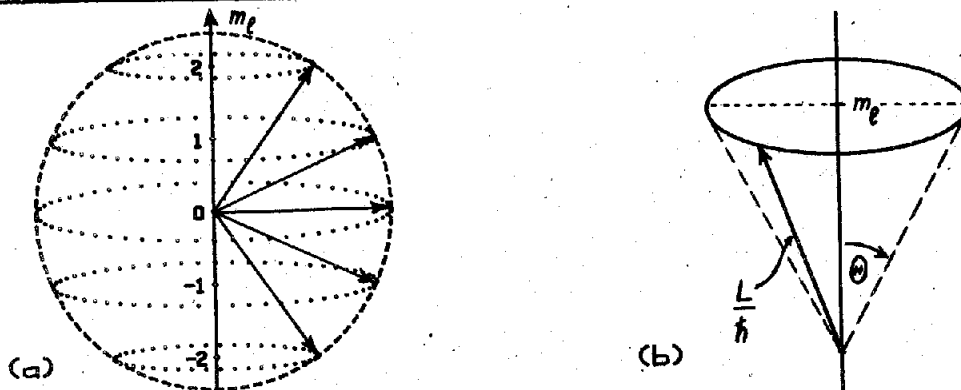
Nechť l je nějaké pevné číslo. Potom je možné moment hybnosti zobrazit vektorem délky

$$\frac{L}{\hbar} = \sqrt{l(l+1)} \quad (35)$$

Jeho průmět do osy z může podle (21) být

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$$

Kvantové číslo m ($\equiv m_l$) se nazývá magnetické kvantové číslo¹⁾ a l orbitální kvantové číslo.



Obr.21

Vektorový diagram pro $l=2$ a $L/\hbar=\sqrt{6}$ (a); Vektor \vec{L} může ležet kdekoli na kuželi a průmět m se nemění (b).

Protože jediná podmínka kladená na složky L_x, L_y je $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - m^2 \hbar^2$, můžeme vektor \vec{L} považovat za náhodně orientovaný vzhledem k úhlu φ ; může ležet kdekoli na kuželi podle obr.21b s vrcholovým úhlem θ , pro který platí

$$\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (36)$$

V klasické mechanice by tomu odpovídala situace, kdy vektor \vec{L} koná precesní pohyb kolem osy z .

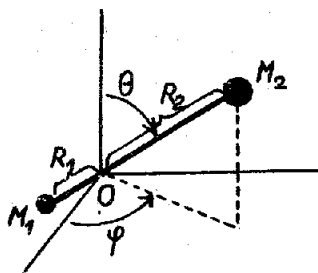
Nebylo by ovšem správné si představovat, že vektor \vec{L} má určitý směr a my ho pouze nejsme schopni přesně změřit. Ve skutečnosti, jestliže L^2 a L_z mají určité hodnoty, musíme si představit, že je současně pokryt celý kužel orientací (obr.21b), který patří k daným hodnotám L^2, L_z . Uvedený vektorový model vychází z klasických představ a při řešení mnoha úloh (např. skládání momentů hybnosti apod.) může být velice užitečný. Je však třeba mít stále na paměti kvalitativní odlišnost objektů mikrosvěta od makroobjektů a nečinit na základě klasických představ ukvapené závěry. K problematice momentu hybnosti se ještě vrátíme v následující kapitole.

¹⁾ V magnetickém poli se snímá degenerace vzhledem k m (Zeemanův jev).

3. Tuhý rotátor

3.1) Řešení

V odst. VII.5.1 jsme se zabývali kmity dvouatomové molekuly a uvedli jsme, že vedle vibračního pohybu jader, může molekula rotovat jako celek. Všimněme si nyní právě tohoto případu, kdy vzdálenost jader je neměnná, rovná R_0 (molekula představuje útvar podobný čince). Nebudeme se opět zajímat o pohyb těžiště, ale soustředíme se pouze na rotaci vzhledem k těžišti, do nějž položíme počátek souřadné soustavy (obr.22).



Obr.22

Proměnné θ, φ určují polohu tuhého rotátoru (hmotnosti M_1, M_2 v pevné vzdálenosti R_0) jehož těžiště je v počátku souřadnic O ; $R_1 + R_2 = R_0$.

Moment setrvačnosti rotátoru I vzhledem k bodu O je

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 \quad (37)$$

Protože $R_T = 0$ (srov. (VII.78)), platí

$$\frac{R_1}{M_2} = \frac{R_2}{M_1} = \frac{R_0}{M_1 + M_2} \quad (38)$$

takže moment setrvačnosti (37) lze též psát

$$I = \mu R_0^2 \quad (39)$$

kde $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ je redukovaná hmotnost (viz (VII.79)).

Pohyb rotátoru je tedy ekvivalentní pohybu fiktivní částice s hmotností μ , která rotuje v konstantní vzdálenosti R_0 kolem bodu O ; osa rotace je přitom volná¹⁾.

Klasický výraz pro kinetickou energii rotátoru je $T = L^2 / 2I$; potenciální energie $V(R_0)$ je konstanta, kterou můžeme položit rovnou nule. Klasický hamiltonián pak je $H = L^2 / 2I$ a kvantověmechanický hamiltonián pro tuhý rotátor je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2I} L^2 = \frac{1}{2\mu R_0^2} L^2 \quad (40)$$

¹⁾ Úloha o rotaci částice kolem pevně dané osy (částice by se pohybovala v rovině kolmé k ose) není z hlediska kvantové mechaniky korektní; v tomto případě by totiž byly dvě projekce \vec{L} (do osy) rovny nule a odpovídající operátory by proto komutovaly; to je však v rozporu se základními komutátory (1).

Stacionární Schrödingerova rovnice pro tuhý rotátor

$$\mathcal{H}(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

po dosažení hamiltoniánu (40) a malé úpravě dá

$$\mathcal{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = 2\mu R_0^2 E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (41)$$

Operátor \mathcal{L}^2 působí jen na θ a φ takže ve vlnové funkci $\psi(r, \theta, \varphi)$ figuruje r pouze jako parametr ($r=R_0$), který v dalším nebudeme vypisovat. Rovnici (41) máme již vyřešenu. Vlastní funkce \mathcal{L}^2 jsou $Y_l^m(\theta, \varphi)$, odpovídající vlastní hodnoty $l(l+1)\hbar^2$ se musí rovnat $2\mu R_0^2 E$.

Možné hodnoty energie rotátoru tudíž jsou

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} \quad (42)$$

Přitom hodnota E_l je $(2l+1)$ -násobně degenerovaná, neboť k ní přísluší $(2l+1)$ vlastních funkcí

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l).$$

Platí

$$\mathcal{H} Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (43)$$

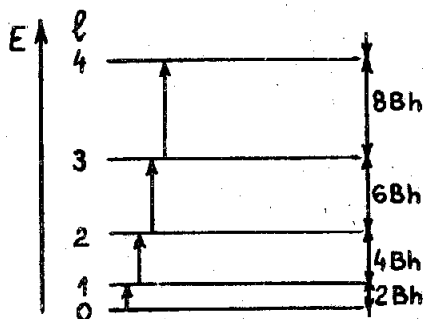
V molekulové spektroskopii se zavádí rotační konstanta

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2} = \frac{h}{8\pi^2\mu R_0^2} \quad (44)$$

která má rozměr frekvence (někdy se ve jmenovateli (44) píše ještě rychlost světla c ; B má potom rozměr vlnočtu (převrácené hodnoty délky) a v soustavě CGS vychází v cm^{-1}).

Po zavedení B se dají vlastní hodnoty \mathcal{H} psát (obr.23)

$$E_l = B h l(l+1) \quad (h, \text{nikoliv } \hbar!) \quad (45)$$



Obr.23

Několik prvních energiových hladin tuhého rotátoru. Každá z hladin s $l \geq 1$ je od nejbližší nižší vzdálena o $2Bh$. Šipky vyznačují možné přechody při absorpci elektromagnetického záření.

Vzdálenost dvou sousedních hladin E_l, E_{l-1} je

$$E_l - E_{l-1} = Bh[l(l+1) - (l-1)l] = 2Bh l \quad (46)$$

3.2) Rotační spektra dvouatomových molekul

Rotátor může emitovat nebo absorbovat elektromagnetickou energii při přechodech z jednoho energiového stavu do druhého. Výpočet pravděpodobnosti přechodu (viz kap. XI, XII) ukáže, že nenulová pravděpodobnost je ¹⁾ pouze pro přechod mezi hladinami $E_{l'}$, E_l s $\Delta l = l - l' = \pm 1$ (výběrová pravidla). Bohrovská frekvence $\nu_{l+1,l} = (E_{l+1} - E_l)/h$ emitovaného (absorbovaného) záření je z (46)

$$\nu_{l+1,l} = 2B(l+1), \quad (47)$$

takže čáry jsou (na frekvenční stupnici) ekvidistantně vzdálené. Absorpční čáry odpovídající uvedeným přechodům leží v daleké infračervené oblasti (připomeňme, že čistě vibrační přechody dávaly čáry v blízké ič oblasti (odst. VII.5.1.3)).

Tabulka 5 Pozorované vlnočty $\tilde{\nu} = \nu/c$ pro molekulu HCl (podle [22])							
l+1	4	5	6	7	8	9	10
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	83,03	104,1	124,3	145,03	165,51	185,86	206,38
$\Delta\tilde{\nu}$		21,1	20,2	20,73	20,48	20,35	20,52

Podle (47) $\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}_{\text{HCl}}$ ($\tilde{B} = B/c$), což dává

$$\tilde{B}_{\text{HCl}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\text{HCl}}} \approx 10,34 \text{ cm}^{-1} \quad (48)$$

Odtud můžeme vypočítat moment setrvačnosti

$$I_{\text{HCl}} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \quad (49)$$

S $M_{\text{Cl}} = 6,0 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ a $M_{\text{H}} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ dostáváme redukovanou hmotnost

$\mu_{\text{HCl}} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}$. Vztah (39) pak dá

$$R_{\text{OHCl}} = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (50)$$

Tak jsme dostali z naměřené infračervené absorpce odhad velikosti molekuly HCl, který velmi dobře souhlasí s hodnotami získanými jiným způsobem. Zdůrazněme však, že hodnota R_{OHCl} byla získána na základě klasických představ o kvantověmechanickém systému a není totožná s odpovídající kvantověmechanickou střední hodnotou.

Klasická představa nás může přivést i ke vztahu, který by mohl lépe vystihnout experimentální hodnoty $\tilde{\nu}$ ($\Delta\tilde{\nu}$ v tabulce 5 není přesně konstantní jak by plynulo z (47)). Molekula HCl není zcela tuhý rotátor.

¹⁾ V tzv. dipólové aproximaci, která dává právě ty nejsilnější absorpční nebo emisní čáry (viz odst. XII.1.3)

Vzdálenost mezi H a Cl není neměnná a mění se v závislosti na rychlosti rotace. Představme si, že v obr.22 jsou atomy spojeny pružinou (místo tyčí). Jestliže molekula rotuje kolem osy kolmé k pružině, potom v rovnováze musí být odstředivá síla $L^2/(\mu R^3)$ rovna dostředivé síle $k(R-R_0)$, kde k charakterizuje silové působení pružiny (srov.(VII.1)) a R_0 je rovnovážná vzdálenost u nerotující molekuly; platí tedy

$$k(R-R_0) = \frac{L^2}{\mu R^3} \quad (51)$$

Celková energie soustavy (kinetická + potenciální energie, tj. (40) + (VII.6)) je

$$E = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} k(R-R_0)^2 \quad (52)$$

Protože R se málo liší od R_0 , můžeme použít rozvoj

$$R^2 = R_0^2 \left(1 + 2 \frac{R - R_0}{R_0} + \dots \right), \quad (53)$$

což spolu s (52) dá

$$E \approx \frac{1}{2\mu R_0^2} L^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (L^2)^2 + \text{malé členy úměrné } (L^2)^3 + \dots \quad (54)$$

První člen je energie tuhého rotátoru, druhý člen představuje příspěvek od odstředivé síly.

Kvantověmechanický hamiltonián získáme z (54) náhradou L^2 operátorem \mathcal{L}^2

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu R_0^2} \mathcal{L}^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (\mathcal{L}^2)^2 \quad (55)$$

Vlastní funkce tohoto \mathcal{H} jsou opět sférické funkce Y_l^m a odpovídající vlastní hodnoty jsou

$$E_l = h [b l(l+1) + d l^2(l+1)^2], \quad (56)$$

kde b, d jsou konstanty (srov.(45) kde je jen konstanta B).

Místo (47) tak dostáváme

$$\nu_{l+1,l} = 2b(l+1) - 4d(l+1)^3 \quad (57)$$

Tato závislost skutečně lépe vystihuje hodnoty z tab.5; proložení závislosti (57) těmito hodnotami (tak aby součet čtverců odchylek byl minimální) dá

$$\tilde{b}_{\text{HCl}} \equiv b_{\text{HCl}}/c = 10,395 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{d}_{\text{HCl}} \equiv d_{\text{HCl}}/c = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

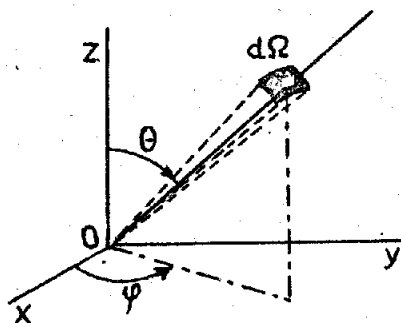
Malá hodnota d ukazuje, že představa o tuhém rotátoru je pro molekulu HCl velmi dobrým přiblížením.

3.3) Hustota pravděpodobnosti

Pravděpodobnost $w_{lm}(\theta, \varphi)$, že rotátor, který je v kvantovém stavu s vlnovou funkcí $\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^m(\theta, \varphi)$, bude nalezen v infinitesimálním prostorovém úhlu $d\Omega$ (viz (5)) ve směru daném úhly θ, φ je

$$w_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (58)$$

Uvědomíme-li si, že všechny sférické funkce závisí na φ jen přes faktor $\exp(\pm im\varphi)$, je jasné, že $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$, a tudíž $w_{lm}(\theta, \varphi)$, nezávisí na φ ; pro všechna l, m budou úhlové závislosti hustoty pravděpodobnosti výskytu, tj. funkce $w_{lm}(\theta, \varphi)$, rotačně symetrické kolem osy Oz. S výhodou se proto zobrazují v polárních souřadnicích (obr.24); pro $l=0,1,2,3$ jsou tyto grafy v obr.25.

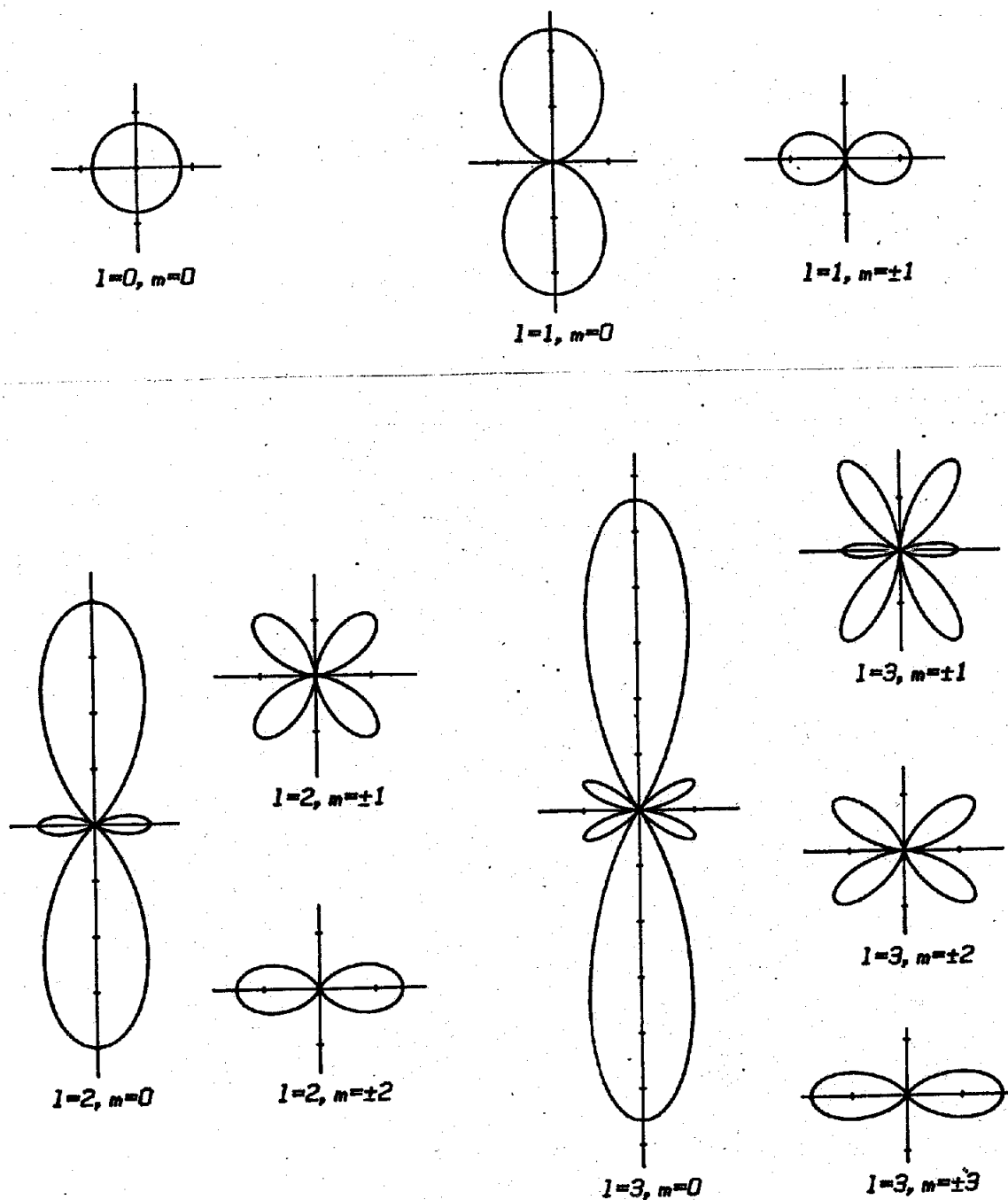


Obr.24

K zobrazení $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$ v polárních souřadnicích. Zvolíme osu z a na ní počátek O. Z něho ve směru daném úhly θ, φ nakreslíme polopaprsek a na něj vyneseme délku $|Y_{lm}^m|^2$. Takto získané body leží na ploše, která je rotačně symetrická kolem osy z. Proto v obr.25 jsou zakresleny jen křivky, které vzniknou řezem této plochy nějakou rovinou obsahující osu z.

4. Skládání momentů hybnosti

V předcházejících odstavcích jsme studovali orbitální moment hybnosti \vec{L} jedné částice. Z kapitoly V víme, že částice má i vlastní moment hybnosti \vec{S} (spin). V odst. VI.3 jsme se navíc naučili skládat spiny dvou stejných fermionů ve výsledný spin. Logicky bychom nyní měli řešit tyto problémy: i) výsledný orbitální moment hybnosti soustavy částic; ii) skládání orbitálního \vec{L} a spinového \vec{S} momentu hybnosti jedné částice v celkový moment hybnosti \vec{J} ; iii) celkový moment hybnosti soustavy částic. Problematika skládání momentů hybnosti je poměrně rozsáhlá; důležitá je ve fyzice atomů, molekul a jmenovitě pro spektroskopii. Není možné (a ani by to neodpovídalo pojetí skriptu) se jí zde zabývat v celé šíři. Na následujících řádcích se proto omezíme na základní úvahu o skládání dvou momentů hybnosti; pro určitost provedeme rozbor pro momenty hybnosti \vec{L} , závěry však platí obecně pro libovolné dva momenty hybnosti.



Obr.25

Polární grafy funkcí $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ pro $l = 0, 1, 2, 3$ a odpovídající m (konstrukce grafů je popsána v obr.24). Měřítko je pro všechny grafy stejné, dělení os je po 0,1. Ve všech grafech je osa z svislá.

4.1) Dva orbitální momenty hybnosti

Mějme soustavu tvořenou dvěma neinteragujícími částmi. Jejich momenty hybnosti označme \vec{L}_1 , \vec{L}_2 a výsledný moment hybnosti pak $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Jím odpovídají operátory \vec{L}_1 , \vec{L}_2 a

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \quad (59)$$

Vlastní hodnoty operátorů z-ových složek, tj. operátorů L_{1z} , L_{2z} , L_z , označme m_1 , m_2 , m a vlastní hodnoty operátorů L_1^2 , L_2^2 , L^2 označme symboly l_1 , l_2 , l .

Nyní si položíme otázku, jak se sečítají momenty hybnosti, resp. jakých hodnot mohou nabývat kvantová čísla l a m ?

Pro kvantové číslo m je odpověď snadná. Protože operátor L_z je

$$L_z = L_{1z} + L_{2z} \quad (60)$$

budou jeho vlastní hodnoty součtem m_1, m_2 (v jednotkách \hbar), tj.

$$m = m_1 + m_2 \quad (61)$$

Pro operátor L^2 ($\neq L_1^2 + L_2^2$) je situace složitější.

Předně se musíme rozhodnout, jakými kvantovými čísly budeme charakterizovat moment hybnosti soustavy (musí to být vlastní hodnoty komutujících operátorů-viz odst.IV.3.3). Jedna možnost je:

$$l_1, l_2, m_1, m_2 \quad (62)$$

Pro daná l_1, l_2 nabývají m_1, m_2 hodnot

$$m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_1, \quad m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_2 \quad (63a)$$

Celkem tedy bude $(2l_1+1)(2l_2+1)$ různých stavů se stejnými čísly l_1, l_2 .

Vlnové funkce těchto stavů označíme

$$\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2} \quad (63b)$$

Existuje však druhá možnost: za kvantová čísla určující stav soustavy zvolit

$$l_1, l_2, l, m \quad (64a)$$

kde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

To je možné, neboť operátory L_1^2 , L_2^2 , L^2 , L_z komutují (nekomutuje ale L^2 s L_{1z} nebo L_{2z} !). Vlnové funkce v tomto případě označíme

$$\psi_{l_1, l_2, l, m} \quad (64b)$$

Pro daná l_1, l_2 musí i nyní existovat $(2l_1+1)(2l_2+1)$ různých stavů, neboť počet možných stavů nemůže záviset na tom, jak je rozlišujeme. Těchto $(2l_1+1)(2l_2+1)$ stavů musí být nyní rozlišeno kvantovými čísly l, m . Určíme je následující úvahou.

Sečítáme postupně různé přípustné hodnoty m_1, m_2 ; tak dostaneme hodnoty m podle následující tabulky, v níž jsou seskupeny hodnoty m_1, m_2 dávající touž hodnotu m :

m_1	m_2	m
l_1	l_2	l_1+l_2
l_1-1	l_2	l_1+l_2-1
l_1	l_2-1	
l_1-1	l_2-1	l_1+l_2-2
l_1-2	l_2	
l_1	l_2-1	

Největší možná hodnota m je $m=l_1+l_2$, které odpovídá jeden stav ψ ; proto i nejvyšší přípustná hodnota m a l ve stavech ψ bude l_1+l_2 .

Další hodnotě $m=l_1+l_2-1$ odpovídají dva stavy, které se musí rozlišit hodnotou l . Protože největší možná hodnota l , jak jsme právě ukázali, je l_1+l_2 a protože m nemůže být větší než l (pro m opět musí platit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ - viz (21)), mohou tomuto m odpovídat jen stavy $l=l_1+l_2$, $l=l_1+l_2-1$. K $m=l_1+l_2-2$ existují 3 stavy ψ ; analogicky k předchozímu závěru bude l pro tyto stavy rovno: l_1+l_2 , l_1+l_2-1 , l_1+l_2-2 .

V prováděné úvaze by bylo možné pokračovat, dokud by se při zmenšení m o 1 zvětšoval o 1 počet stavů se zadaným m . Procedura by zřejmě pokračovala až do chvíle, kdy m dosáhne hodnoty $|l_1-l_2|$; předpokládáme-li že $l_2 \leq l_1$, zůstal by při dalším snižování m počet stavů roven $2l_2+1$. Nejmenší přípustná hodnota l je tedy $|l_1-l_2|$. Dospěli jsme tak k závěru, že přípustné hodnoty l jsou

$$l = l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2| \quad (65)$$

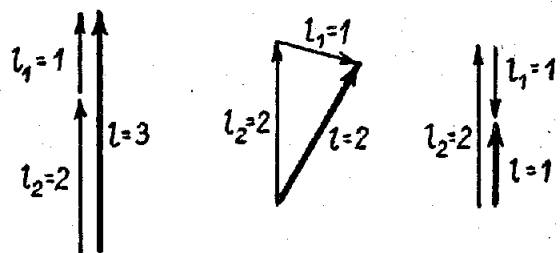
Je-li $l_2 \leq l_1$ (pro $l_1 \leq l_2$ zaměníme indexy), bude l nabývat $2l_2+1$ hodnot a celkový počet stavů ψ odpovídající daným hodnotám l_1, l_2 je roven

$$\sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2l+1) = (2l_1+1)(2l_2+1),$$

stejně jako pro stavy ψ .

Uvedený výsledek byl získán ještě před vznikem nové kvantové teorie v tzv. vektorovém modelu. V tomto modelu se předpokládá, že délka vektoru \underline{l} (srov. s konstrukcí v obr.21), který vznikne složením dvou momentů hybnosti l_1, l_2 , se může měnit jen po jednotkových skocích.

Maximální je pro paralelní vektory, kdy $l = l_1 + l_2$, a minimální pro antiparalelní s $l = l_2 - l_1$ (pro $l_2 \gg l_1$) (obr.26).



Obr.26

Skládání momentů hybnosti s $l_1=1$, $l_2=2$ ve výsledný moment hybnosti.

Jestliže je třeba skládat 3 nebo více momentů hybnosti, skládáme je postupně po dvou s využitím odvozených pravidel.

Všimněme si ještě vztahu mezi stavy $\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}$ a $\psi_{l_1, l_2, l, m}$. Ve stavu $\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}$ není obecně určitá hodnota l . Protože soubory funkcí φ i ψ určují stavy téhož systému, musí být možný přechod od jednoho souboru k druhému. Jinými slovy: soubor jedné funkce lze použít jako bázi, v níž se dají vyjádřit druhé funkce. Lze psát

$$\psi_{l_1, l_2, l, m} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} \psi_{l_1 m_1 l_2 m_2} \quad (66)$$

$$\psi_{l_1, m_1, l_2, m_2} = \sum_l \sum_m C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} \psi_{l_1 l_2 l m} \quad (67)$$

kde

$$C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} \equiv \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle = \int \psi_{l_1 m_1 l_2 m_2}^* \psi_{l_1 l_2 l m} d\tau$$

jsou tzv. Clebschovy-Gordanovy koeficienty (koeficienty vektorového skládání) a kvantová čísla m_1, m_2, m jsou svázána vztahem (61) a l, l_1, l_2 vztahem (65).

Pro Clebschovy-Gordanovy koeficienty platí řada užitečných vztahů, které můžete najít např. v [2]. Existují také tabulky těchto koeficientů, např. v [6] (viz též dodatek G). Fyzikální význam C-G koeficientů je prostý. Z (66) je vidět, že $|\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle|^2$ udává pravděpodobnost, že ve stavu $\psi_{l_1 l_2 l m} (\equiv |l_1 l_2 l m\rangle)$ (v němž je celkový moment hybnosti dán l a jeho průmět na osu z číslem m), je projekce momentu hybnosti na osu z u prvního podsystemu dána m_1 a u druhého $m_2 = m - m_1$. Táž veličina

$|\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle|^2$ dává podle (67) pravděpodobnost, že ve stavu $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ (jsou dány m_1, m_2 pro podsystemy) je celkový moment soustavy určen číslem l .

4.2) Orbitální a spinový moment hybnosti

Úvaha, kterou jsme právě provedli pro dva orbitální momenty hybnosti, platí zcela obecně pro kombinaci libovolných dvou momentů. Můžete si např. ověřit, že aplikována na dva spiny s $s=1/2$ dá výsledky, které jsme odvodili v odst.VI.3.

Pravidla kvantování plynoucí z komutačních relací (1) jsou platná i pro celkový moment hybnosti částice

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad , \quad (68)$$

pro výsledný orbitální moment hybnosti soustavy částic

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad , \quad (69)$$

pro výsledný spin soustavy

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (70)$$

i pro celkový moment hybnosti soustavy částic

$$\vec{J} = \sum_i (\vec{L}_i + \vec{S}_i) \quad (71)$$

(nezapomínejme ale na předpoklad o nezávislosti podsystemů vystupujících v sumacích).

Všimněme si jen krátce kombinace orbitálního momentu hybnosti a spinu s kvantovým číslem $s=1/2$ ($m_s = \pm 1/2$). V předchozí úvaze to znamená nahradit l_1, m_1 čísly l, m_l a dvojici l_2, m_2 čísly s, m_s . Operátor celkového momentu (68) je $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ a pro z-ovou složku $J_z = L_z + S_z$.

Vlastní hodnoty J^2 budou

$$j(j+1)\hbar^2$$

Podle (65) (1 je nahrazeno j) jsou pro $l > 0$ možné pouze dvě hodnoty $j = l \pm s$, tj.

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{a} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (72)$$

Pro stav s $l=0$ (s-stav) je možná pouze hodnota

$$j = \frac{1}{2}$$

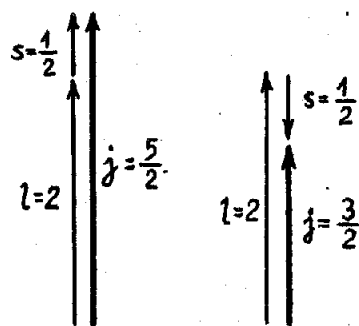
Pro $l=2$ jsou možné kombinace (72) v obr.27.

Kvantové číslo j může tudíž nabývat hodnot

$$j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad (73)$$

Vlastní hodnoty J_z pak jsou (pro dané j)

$$m_j \hbar \quad \text{kde} \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm j \quad (74)$$



Obr.27

Skládání \vec{L} a \vec{S} pro $l=2$ a $s=1/2$

Spektroskopické značení zavedené pro kvantové číslo l (viz(20)) se při kombinaci l se spinem s rozšiřuje v zápis

$$l_j \quad (75)$$

kde l se opět zapíše písmenem s, p, d, \dots a kvantové číslo j se napíše jako index vyjádřený zlomkem. Tak dostaneme

l	0	1		2		3		
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	
označení	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	

Tabulky Clebschových-Gordanových koeficientů pro skládání l s $s=1/2$ jsou v dodatku G.

IX. ČÁSTICE VE SFÉRICKY SYMETRICKÉM POLI

V této kapitole si blíže všimneme kvantověmechanických stavů částice nacházející se v centrálně (sféricky) symetrickém poli, tj. v poli, v němž potenciální energie částice $V(r)$ závisí pouze na její vzdálenosti r od zvoleného počátku. Tato úloha velice úzce souvisí s problémem momentu hybnosti, který jsme řešili v předchozí kapitole. Skutečnost, že $V(r)$ je invariantní (nemění se) vzhledem k libovolné rotaci soustavy kolem počátku, vede totiž k tomu, že hamiltonián částice komutuje se všemi složkami operátoru \hat{L} . To ale znamená, že operátory \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z musí mít společný soubor vlastních funkcí a tudíž úhlová část vlastních funkcí \mathcal{H} bude rovna již známým sférickým funkcím $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Zbývá proto určit závislost vlastních funkcí \mathcal{H} na proměnné r .

1. Obecné charakteristiky řešení

1.1) Zopakování poznatků z klasické mechaniky

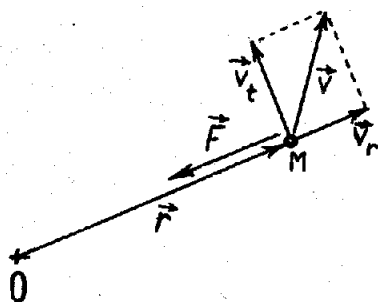
Síla působící na částici v bodě M ($\vec{OM} = \vec{r}$) potenciálního pole $V(\vec{r})$ je dána vztahem (gradient potenciálu viz dod.E)

$$\vec{F} = - \nabla V(\vec{r})$$

V našem případě ($V=V(r)$)

$$\vec{F} = - \nabla V(r) = - \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (1)$$

takže síla \vec{F} vždy míří do počátku O (obr.28).



Obr.28

Částice v potenciálovém poli sféricky symetrickém vzhledem k počátku O . \vec{v}_t je tangenciální a \vec{v}_r radiální složka rychlosti částice \vec{v} .

Moment hybnosti částice \vec{L} vzhledem k bodu O je $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$; v VIII.1 jsme si již ukázali, že v centrálním poli je $d\vec{L}/dt=0$ a pohyb částice se proto děje v rovině kolmé k \vec{L} .

Rozložme nyní rychlost částice \vec{v} na složku tangenciální \vec{v}_t a radiální \vec{v}_r (obr.28). Velikost \vec{v}_r je

$$v_r = \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

Velikost tangenciální složky v_t je možné vyjádřit takto:

$$r |\vec{v}_t| = |\vec{r} \times \vec{v}| \quad (3)$$

S přihlédnutím k (3) je možné velikost \vec{L} psát (μ je hmotnost částice)

$$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \mu \vec{v}| = \mu \vec{r} |\vec{v}_t| \quad (4)$$

Celková energie částice je

$$E = \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2 + V(r) = \frac{1}{2} \mu \vec{v}_r^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}_t^2 + V(r) \quad (5)$$

Využijeme-li (4), můžeme ji zapsat takto

$$E = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (6)$$

takže klasický hamiltonián soustavy je

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (7)$$

kde

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt} \quad (8)$$

Je hybnost sdružená s r a L^2 se musí vyjádřit v proměnných r, θ, φ a s nimi sdružených hybnostech p_r, p_θ, p_φ . Ukáže se, že (viz např. [8]; zde odvození neprovádíme, protože vyjádření operátoru L^2 ve sférických souřadnicích jsme již získali v (VIII.7))

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \quad (9)$$

V hamiltoniánu (7) je kinetická energie vyjádřena součtem dvou členů: radiální kinetické energie a kinetické energie spojené s rotací kolem O. Využijeme-li toho, že v centrálním poli je \vec{L} integrálem pohybu ($d\vec{L}/dt=0$ takže $\vec{L}=\text{konst}$), je v (7) L^2 pouze parametrem a H pak závisí pouze na proměnné r . Dostáváme se tím k jednorozměrné úloze (s r měnícím se od 0 do $+\infty$) o pohybu částice s hmotností μ v "efektivním potenciálovém poli"

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (10)$$

1.2) Kvantověmechanická formulace

Stacionární Schrödingerova rovnice pro naši úlohu je

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (11)$$

Vyjádříme-li Laplaceův operátor ∇^2 ve sférických souřadnicích, dostaneme (viz např. [13])

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (12)$$

S \mathcal{L}^2 ve sférických souřadnicích podle (VIII.7) je kvantověmechanický hamiltonián roven

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathcal{L}^2 + V(r) \quad (13)$$

Úhlová závislost (určovaná θ, φ) tohoto hamiltoniánu je zcela obsažena v operátoru \mathcal{L}^2 . Zavedeme-li vhodně operátor \hat{p}_r , je přechod od (7) k (13) zřejmý.

Ukážeme nyní, jak postupovat při řešení Schrödingerovy rovnice

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \mathcal{L}^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (14)$$

Protože operátor \mathcal{L}^2 působí pouze na úhlové proměnné θ, φ , musí komutovat s každým operátorem, který působí pouze na proměnnou r (totéž platí o operátorech $\mathcal{L}_x, \mathcal{L}_y, \mathcal{L}_z$ - viz (VIII.6)). Protože samozřejmě komutuje sám se sebou, je z (13) vidět, že

$$[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] = 0 \quad (15a)$$

$$[\mathcal{H}, \mathcal{L}_z] = 0 \quad (15b)$$

Jelikož operátory $\mathcal{H}, \mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$ vzájemně komutují, musí mít společný systém vlastních funkcí, které budou společným řešením rovnic

$$\mathcal{H} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16a)$$

$$\mathcal{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16b)$$

$$\mathcal{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi(r, \theta, \varphi) \quad (16c)$$

Při psaní (16b), (16c) jsme využili toho, že vlastní hodnoty \mathcal{L}^2 a \mathcal{L}_z již známe (srov. (VIII.8), (VIII.11) a (VIII.20)). Protože již známe i obecný tvar společných vlastních funkcí $\mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$ (jsou to sférické funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$), musí být společné řešení rovnic (16) pro pevné l a m součinem funkce závislé jen na r a sférické funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$, tj.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (17)$$

Ať je $R(r)$ jakékoliv, $\psi(r, \theta, \varphi)$ bude řešením (16b), (16c), neboť $\mathcal{L}^2, \mathcal{L}_z$ nepůsobí na r . Zbývá tedy jen určit radiální funkci $R(r)$ tak, aby $\psi(r, \theta, \varphi)$ byla i vlastní funkcí hamiltoniánu \mathcal{H} (tj. řešením (16a)). Rovnici pro $R(r)$ získáme takto: do (16a) dosadíme \mathcal{H} z (13) a funkci ψ ve tvaru (20); protože ψ je vlastní funkcí \mathcal{L}^2 , nahradíme $\mathcal{L}^2 \psi$ pravou stranou z (16b) a rovnicí dělíme $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Pro radiální funkci $R(r)$ tak obdržíme rovnici

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r) \quad (18)$$

Ze zápisu rovnice (18) je zřejmé, že jde o rovnici pro vlastní funkce ($R(r)$) a vlastní hodnoty (E) operátoru v hranatých závorkách; rozlišovat je budeme indexem (kvantovým číslem) k . Protože ale sám operátor obsahuje kvantové číslo l coby parametr, bude na l záviset i $R(r)$ a E , takže bude nutné psát $R_{kl}(r)$ a E_{kl} a

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{kl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) .$$

K diskusi a řešení rovnice (18) je výhodné provést ještě substituci

$$R_{kl}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r} , \quad (19)$$

která po dosazení do (18) a úpravě dá rovnici pro funkce $u_{kl}(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (20)$$

Všimněte si, že jsme získali rovnici zcela analogickou těm, které jsme měli pro jednorozměrné úlohy v kap.III s tím, že (20) by odpovídala stavům částice s hmotností μ v poli s potenciálem (srov.klasický výsledek (10))

$$V_{ef} = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (21)$$

Nesmíme ovšem zapomenout, že, na rozdíl od úloh v kap.III, je v (20) proměnná r pouze z intervalu $0 \leq r < +\infty$.

Nebudeme zde provádět rozbor podmínek pro fyzikálně přijatelná řešení rovnice (20) s obecným potenciálem $V(r)$ (viz např. [3]). Pouze si uvědomme, že singulárním bodem, v jehož okolí bude třeba řešení především vyšetřit, je $r=0$. Protože normalizační podmínka pro funkce $u_{kl}(r)$ je¹⁾

$$\int_0^\infty u_{kl}^*(r) u_{kl}(r) dr = 1 , \quad (22a)$$

bude muset funkce $u_{kl}(r)$ klesat, pro $r \rightarrow 0$, k nule alespoň tak rychle jako r^{-1} , má-li integrál v (22a) konvergovat.

¹⁾ Potřebujeme nakonec normalizaci (17), tj. splnění

$$\int \psi_{klm}^* \psi_{klm} d\tau = 1 .$$

Sférické funkce jsou však již normalizovány podle (VIII.33), takže zbývá aby platilo ($d\tau$ je dáno (VIII.5))

$$\int_0^\infty R_{kl}^*(r) R_{kl}(r) r^2 dr = 1 , \quad (22b)$$

což s (19) dá (22a) (viz ještě dále (48)).

Z druhé strany, pro $r \rightarrow \infty$, přejde (20) v rovnici

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{kl}}{dr^2} = [V(r) - E_{kl}] u_{kl}(r) \quad (23)$$

a mají-li existovat vázané stavy, musí být pro rostoucí r rozdíl $(V(r) - E_{kl}) > 0$. Funkce $u_{kl}(r)$ bude tedy pro $r \rightarrow \infty$ exponenciálně růst nebo klesat, přičemž rostoucí řešení je opět třeba odmítnout jako fyzikálně nepřijatelné.

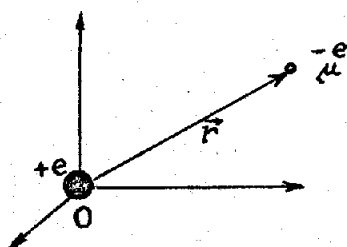
2. Atom vodíku

2.1) Řešení rovnice pro radiální část vlnové funkce

Nejjednodušší atomový systém - atom vodíku - je tvořen elektrostaticky vázanou dvojicí proton-elektron. Z odst.VIII.5.1.2 již víme, že problém dvou částic lze vždy rozdělit na dvě nezávislé úlohy: pohyb těžiště soustavy a pohyb fiktivní částice s redukovanou hmotností $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ vzhledem k počátku, který je v těžišti soustavy. V našem případě je hmotnost protonu m_p mnohem větší než hmotnost elektronu m_e . Potom ale

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (23)$$

kde korekční člen $m_e/m_p \approx 1/1800$, takže těžiště soustavy je prakticky v témže místě kde proton a zmíněná fiktivní částice může být s velmi dobrou přesností ztotožněna s elektronem. To je také důvod, proč v dalším budeme (mírně nepřesně) mluvit o částici s hmotností μ jako o elektronu a proton budeme považovat za pevný v počátku souřadnic (obr.29).



Obr.29

K řešení atomu vodíku. Proton s hmotností m_p a nábojem $+e$ považujeme za pevný v počátku a fiktivní částici s hmotností $\mu \approx m_e$ a nábojem $-e$ v dobrém přiblížení ztotožníme s elektronem.

Potenciální energie vzájemného elektrostatického působení v soustavě

$$V(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \quad (24)$$

má sférickou symetrii, takže jde o konkrétní případ systémů uvažovaných v předchozím odstavci. Stačí se proto omezit jen na řešení rovnice (18), resp.(20), pro radiální část vlnové funkce.

S potenciální energií (24) dostaneme pro $u_{kl}(r)$ rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1(1+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (25)$$

s okrajovou podmínkou

$$u_{kl}(0) = 0 \quad (26)$$

Další postup řešení je v hlavních rysech shodný s postupem, který jsme uplatnili u harmonického oscilátoru a stručněji zopakovali v předchozí kapitole při řešení úlohy o momentu hybnosti; zde ho proto uvedeme jen heslovitě.

Je výhodné přepsat (25) tak, aby délka byla měřena v jednotkách

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (27a)$$

a energie v jednotkách

$$E_I = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (27b)$$

Tyto veličiny jsme získali v kap.I (vztahy (I.18),(I.19)) při řešení Bohrova modelu atomu vodíku; a_0 je poloměr 1.Bohrovy orbity a $E_I = -E_1$ je ionizační energie pro elektron v základním stavu atomu H.

Zavedeme tedy bezrozměrné veličiny

$$\rho = r / a_0 \quad (27c)$$

$$\lambda_{kl} = \sqrt{-E_{kl}/E_I} \quad (27d)$$

(výraz pod $\sqrt{}$ je kladný, neboť se zajímáme o vázané stavy pro něž je $E_{kl} < 0$).

V těchto proměnných přejde rovnice (25) v

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1(1+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2 \right] u_{kl}(\rho) = 0 \quad (28)$$

Pro $\rho \rightarrow \infty$ se tato rovnice redukuje na (zanedbáme členy $\sim \rho^{-2}$ a ρ^{-1})

$$\frac{d^2 u_{kl}}{d\rho^2} = \lambda_{kl}^2 u_{kl} \quad (29)$$

s řešením $\exp(\pm \lambda_{kl} \rho)$. Exponentu se znaménkem + musíme vyloučit, neboť nevyhovuje požadavkům kladeným na vlnové funkce.

Úplné řešení rovnice (28) potom hledáme ve tvaru

$$u_{kl}(\rho) = f_{kl}(\rho) \exp(-\lambda_{kl} \rho) \quad (30)$$

kde funkce $f_{kl}(\rho)$ musí být taková, aby pro $\rho \rightarrow \infty$ platilo $u_{kl} \rightarrow 0$. Dosazením (30) do (28) obdržíme pro $f_{kl}(\rho)$ rovnici

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{kl} \frac{d}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{1(1+1)}{\rho^2} \right) \right] f_{kl}(\rho) = 0 \quad (31)$$

K rovnici (31) nutno ještě dodat okrajovou podmínku (26) ve tvaru

$$f_{kl}(0) = 0 \quad (32)$$

Funkce $f_{kl}(\rho)$ se nyní hledá ve tvaru řady

$$f_{kl}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} a_q \rho^q, \quad (33)$$

v níž předpokládáme $a_0 \neq 0$. Z podmínky (32) dále vyplývá, že musí být $s > 0$. Řadu (33) dosadíme do rovnice (31) a levou stranu uspořádáme podle mocnin proměnné ρ ; má-li být rovnice splněna pro všechna ρ , musí být koeficienty u všech mocnin ρ rovny nule. Koeficient u nejnižší mocniny (tj. u ρ^{s-2}) tak dá

$$[-1(1+1) + s(s-1)] a_0 = 0 \quad (34)$$

Pro $a_0 \neq 0$ má rovnice dvě řešení:

$$s = 1 + 1, \quad s = -1;$$

přítom pouze první z nich splňuje požadavek $s > 0$. Dosadíme hodnotu $s = 1+1$ do výrazů pro koeficienty u všech zbývajících mocnin ρ a z požadavku rovnosti nule koeficientu u obecné mocniny ρ^{q+s-2} , získáme rekurentní formuli pro a_q

$$a_q = \frac{2[(q+1)\lambda_{kl} - 1]}{q(q+2+1)} a_{q-1} \quad (35)$$

Pro dané a_0 z ní lze vypočítat všechna zbývajících a_q . Koeficient a_0 stanovíme na konec tak, aby byla splněna normalizační podmínka (22).

Pro velká q je poměr následujících koeficientů

$$a_q/a_{q-1} \sim 1/q.$$

Protože stejný poměr dává Taylorův rozvoj funkce e^ρ , je možné předpokládat, že by se $f_{kl}(\rho)$, vyjádřená nekonečnou řadou (33), chovala pro velká ρ jako e^ρ . To je však v rozporu s požadavkem, který jsme na ni kladli. Obtíž zmizí, když řada bude konečná (bude polynomelem). K tomu je třeba takové přirozené číslo k , aby čitatel v (35) byl roven nule pro $q=k$; potom budou všechny koeficienty řady, počínaje a_k , rovny nule.

Pro dané l budeme rozlišovat odpovídající hodnoty λ_{kl} právě tímto k (musí být $k=1,2,\dots$, neboť vždy je $a_0 \neq 0$).

Tak dostáváme

$$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+1} \quad (36)$$

Pro dané l jsou pak podle (27d) možné pouze tyto hodnoty energie vázaných stavů

$$E_{kl} = - \frac{E_I}{(k+1)^2} \quad (37)$$

Funkce $f_{kl}(\rho)$ je polynomem s nejnižší mocninou ρ^{l+1} a nejvyšší ρ^{k+1} ; jeho koeficienty se vypočtou pomocí formule (35). Snadno dokážete, že

$$a_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+1} \right)^q \cdot \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \cdot \frac{(2l+1)}{q!(q+2l+1)!} \cdot a_0 \quad (38)$$

$u_{kl}(\rho)$ je potom dána vztahem (30) a a_0 se stanoví z normalizační podmínky (22a) (předtím se ovšem musíme vrátit k proměnné r). Konečným výsledkem jsou radiální funkce $R_{kl}(r)$, které získáme z (19). Tak obdržíme např.

$$R_{k=1,l=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2} \exp(-r/a_0) \quad (39a)$$

$$R_{k=2,l=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) \exp(-r/2a_0) \quad (39b)$$

$$R_{k=1,l=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0) \quad (39c)$$

Získané výsledky ukazují, že pro vodíkový atom hrají veličiny E_I (ionizační energie), a_0 (Bohrův poloměr) významnou roli, neboť udávají řád velikosti energií a prostorového rozložení hustoty pravděpodobnosti pro vázané stavy elektronu. Přepíšeme je takto:

$$E_I = \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \quad (40a)$$

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \lambda_c, \quad (40b)$$

kde bezrozměrná veličina

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (41)$$

je tzv. konstanta jemné struktury a veličina λ_c definovaná vztahem

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{\mu c} \quad (42)$$

je velmi blízká ($\mu \approx m_e$) Comptonově vlnové délce pro elektron:

$$\frac{\hbar}{m_e c} \approx 0,386 \text{ pm}$$

Výraz (40b) ukazuje, že a_0 je řádově stokrát větší než λ_c , zatímco z formule (40a) vyplývá, že vazební energie elektronu v atomu H leží mezi $10^{-4} \mu c^2$ až $10^{-5} \mu c^2$, kde μc^2 je prakticky rovno klidové energii elektronu

$$m_e c^2 \approx 0,511 \text{ MeV}.$$

Provedené odhady ospravedlňují užití nerelativistické Schrödingery rovnice pro řešení atomu vodíku. Nicméně, relativistické efekty, byť malé, existují (jsou např. pozorovatelné ve spektrech) a jejich vliv na získané řešení může být započten pomocí poruchového počtu.

2.2) Energiové hladiny s vlnové funkce

Pro dané l existuje nekonečně mnoho možných energiových hladin, které odpovídají $k = 1, 2, 3, \dots$ (srov. (37)). Každá z nich je minimálně $(2l + 1)$ -násobně degenerovaná; tato degenerace je důsledkem sférické symetrie potenciálového pole, které se při řešení promítla do faktu, že radiální rovnice (18), resp. (20), závisí na l , nikoliv však na kvantovém čísle m . V coulombovském poli (24) se navíc ukázala náhodná degenerace: energie (37) závisí pouze na součtu $(k+l)$, takže vlastní hodnoty energie $E_{k,l}$, $E_{k',l'}$, odpovídající různým radiálním rovnicím ($l \neq l'$) jsou stejné, jestliže $k+l = k'+l'$. Položíme-li

$$n = k + l, \quad (43)$$

budou různé energiové stavy indexovány $n = 1, 2, 3, \dots$ a (37) přejde v

$$E_n = -\frac{4}{n^2} E_I \quad (44)$$

Podle (43) je ekvivalentní specifikace vlastních funkcí dvojicemi (k, l) , (n, l) ; ve shodě s běžnou konvencí, budeme dále užívat kvantová čísla n, l . Energie je podle (44) určena číslem n , které se nazývá hlavní kvantové číslo; n také určuje tzv. elektronovou slupku.

Protože platilo, že $k=1, 2, \dots$, může l podle (43) nabývat pro dané n pouze konečného počtu hodnot

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (45)$$

Kvantové číslo l se nazývá vedlejší kvantové číslo a určuje, jak již víme, velikost momentu hybnosti elektronu. Ke každému l ještě přísluší $(2l + 1)$ různých hodnot tzv. magnetického kvantového čísla m ($\equiv m_l$), které určuje průmět momentu hybnosti do zvolené osy.

Souhrnně: stavům s vlnovými funkcemi

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

přísluší vlastní hodnota energie (44), která je pro dané n celkem n^2 -násobně degenerovaná, neboť

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (46)$$

Vezmeme-li ještě v úvahu spin elektronu, jehož průmět do zvolené osy se charakterizuje kvantovým číslem $m_s = \pm 1/2$, budou stavy elektronu určeny vlnovými funkcemi (vrátíme se k $m_l = m$)

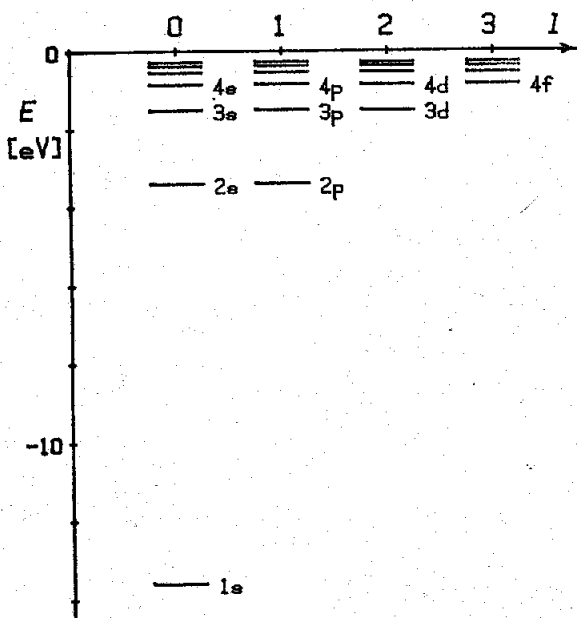
$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$$

a vlastní hodnoty E_n budou $2n^2$ -násobně degenerované.

Připomeňme si ještě spektroskopické značení stavů s různým l (viz (VIII.20)), které se kombinuje s číselným vyjádřením hlavního kvantového čísla n .

Stav:	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...
n	1	2	2	3	3	3	...
l	0	0	1	0	1	2	...

Energiové hladiny pro několik prvních stavů jsou znázorněny v obr.30.



Obr.30

Energiové hladiny pro elektron v atomu vodíku. Ke každému l ($l=0,1,\dots,n-1$) přísluší ještě $(2l+1)$ možných hodnot m_l ($m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$). Znázorněny jsou jen hladiny pro $n \leq 7$ (popsány do $n=4$), neboť pro další n by se zobrazující úsečky silně zhušťovaly (pro $n \rightarrow \infty$ jde $E_n \rightarrow 0$).

Vlnové funkce

mají tvar (17) a s příslušnými kvantovými čísly jsou (spin zatím neuvažujeme)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (47)$$

Sférické funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$ známe již z předchozí kapitoly, takže zbývá určit jen radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$. Postup jsme již ukázali při psaní (39) (tam to bylo pro kvantová čísla k, l); pro elektronové slupky $n=1,2,3$ jsou uvedeny v tab. 6. Grafy těchto funkcí jsou v obr.31.

Obecný výraz pro normalizované radiální vlnové funkce je

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \times e^{-r/na_0} \times \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l \times L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (48a)$$

$$\text{kde} \quad L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \cdot x^k \quad (48b)$$

jsou tzv. přidružené Laguerrovy polynomy [12,13].

Protože funkce $R_{nl}(r)$ jsou vlastními funkcemi hermitovského operátoru \mathcal{H} , jsou ortonormální, takže pro ně platí

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (49)$$

(Protože jsou reálné, je zbytečné vyznačovat komplexní sdružení R_{nl} ; vzpomeňte si, že automaticky ortogonální jsou pouze vlastní funkce příslušející různým vlastním hodnotám; proto je v (49) n a n' , ale nikoliv l a l' !)

Uvedené funkce $R_{nl}(r)$ však netvoří úplný systém (viz odst.IV.1.3), neboť jsou to vlastní funkce pouze pro část spektra operátoru \mathcal{H} (jen pro $E < 0$).

Tabulka 6 Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro atom vodíku (a_0 je Bohrov poloměr)		
n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 a_0^{-3/2} \exp(-r/a_0)$
2	0	$2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp(-r/2a_0)$
	1	$\frac{1}{\sqrt{3}} (2a_0)^{-3/2} \times \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0)$
3	0	$2(3a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp(-r/3a_0)$
	1	$\frac{8}{9\sqrt{2}} (3a_0)^{-3/2} \times \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \exp(-r/3a_0)$
	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}} (3a_0)^{-3/2} \times \frac{r^2}{a_0^2} \exp(-r/3a_0)$

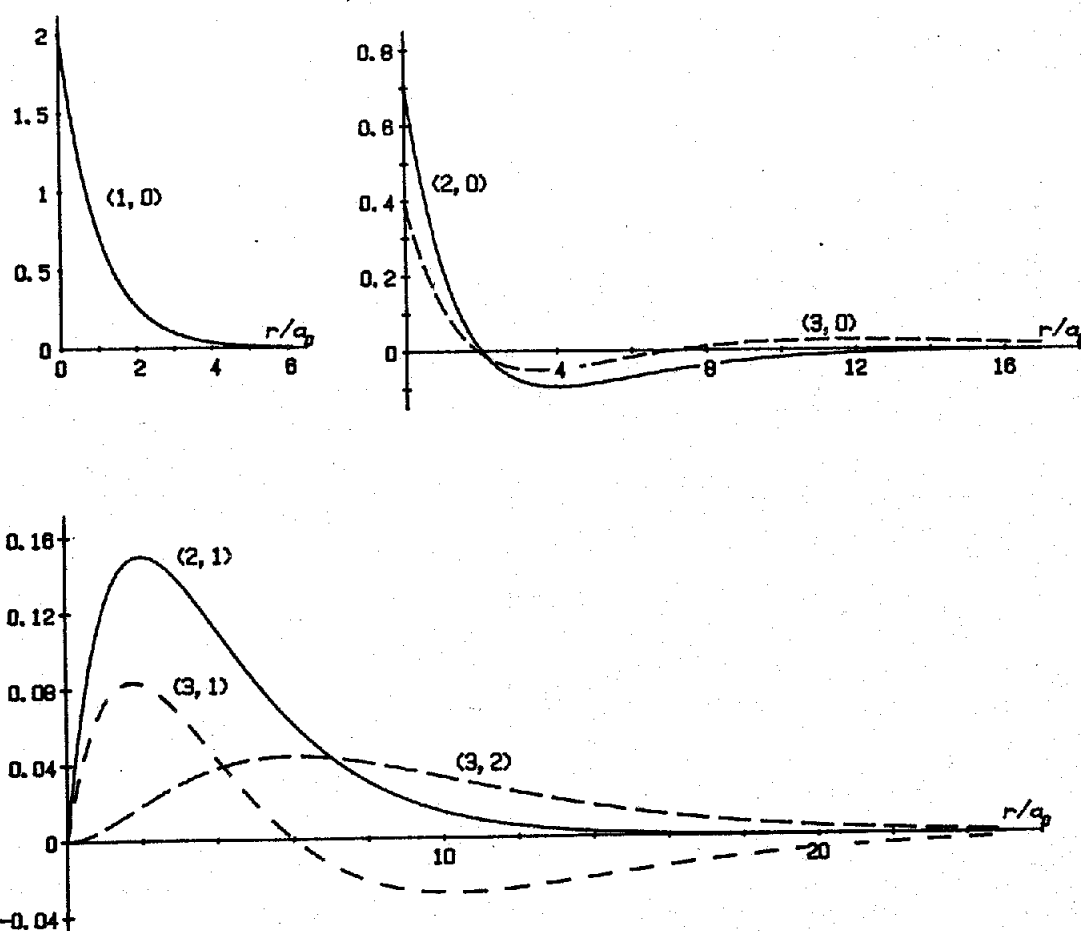
Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ se normalizují podle (22), což zde znamená požadavek

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (50)$$

Dojdeme k němu takto: obecná normalizační podmínka žádá, aby

$$\iiint |\psi_{nlm}(x,y,z)|^2 dx dy dz = 1$$

Přejdeme-li ke sférickým souřadnicím, nesmíme zapomenout přetransformovat i element $dx dy dz$ (přejde v $d\tau$ podle (VIII.5)).



Obr.31

Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ pro $n=1,2,3$ (v závorkách u křivek jsou uvedeny dvojice (n,l)).

Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty $a_0^{3/2} R_{nl}$ (všimněte si, že v grafech jsou na ordinátách různá měřítka).

Pro funkce (47) dostaneme normalizační podmínku

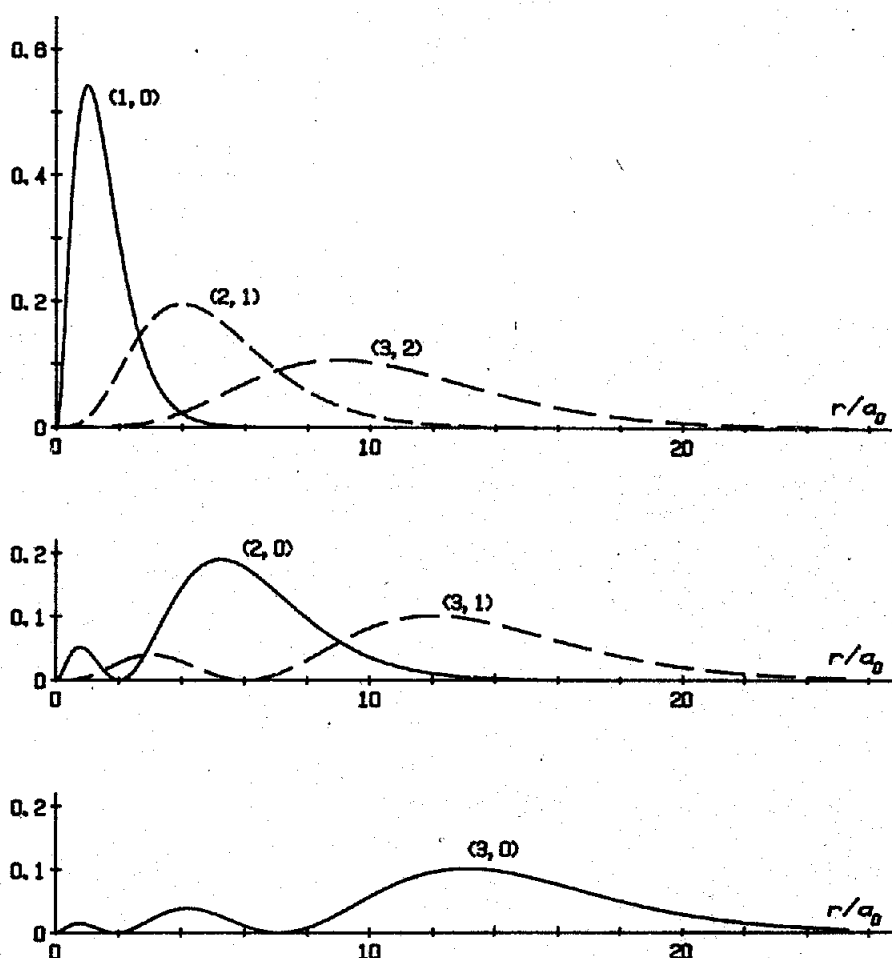
$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (51)$$

podmínka(50) = 1 podle (VIII.33)

Pravděpodobnost, že elektron ve stavu ψ_{nlm} bude nalezen v infinitesimálním objemu $d\tau$ v okolí bodu se sférickými souřadnicemi r, θ, φ je

$$dP_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \quad (52)$$

kde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.



Obr.32

Radiální hustoty pravděpodobnosti výskytu $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ pro funkce R_{nl} z obr.31. Na ordinátu jsou vynášeny hodnoty $a_0 R_{nl}^2 r^2$.

Provedeme-li integraci přes celý interval θ a φ (přes celý prostorový úhel), dostaneme pravděpodobnost, že elektron bude nalezen ve sférické vrstvě mezi r a $r+dr$; vzhledem k (51) to bude

$$dP_{nlm}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (53)$$

Jestliže naopak provedeme integraci přes r od 0 do $+\infty$, získáme pravděpodobnost $dP_{nlm}(\theta, \varphi)$, že elektron bude nalezen v prostorovém úhlu $d\Omega$ ve směru určeném úhly θ, φ ; vzhledem k (50) je

$$dP_{nlm}(\theta, \varphi) = |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (54)$$

Tento výraz jsme však už diskutovali v odst.3.3 předchozí kapitoly, kde jsou také uvedeny grafy $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ (připomeňme znovu, že tyto veličiny nezávisí na φ , takže funkce (54) jsou rotačně symetrické kolem osy z).

2.3) Soustavy podobné vodíku

V řešení provedeném pro atom vodíku je podstatný fakt, že jde o soustavu dvou částic (elektron+proton) jejichž vzájemná přitažlivá interakce je nepřímo úměrná čtverci vzdálenosti mezi nimi. Proto řešení provedené pro vodík bude bez problémů aplikovatelné i na jiné soustavy, které mají tuto vlastnost. Všimneme si zde několika z nich s tím, že se zaměříme především na změnu Bohrova poloměru a_0 a ionizační energie E_I . Připomeňme si, že

$$a_0 = \chi_c \frac{1}{\alpha} = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} ; E_I = \frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \quad (55)$$

kde μ byla redukovaná hmotnost systému elektron+proton

$$\mu \equiv \mu(H) = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (56)$$

Pro vodík dostáváme

$$a_0(H) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} , \quad E_I(H) = 13,606 \text{ eV}$$

Budeme-li mít soustavu tvořenou dvěma částicemi s hmotnostmi m_1, m_2 a s přitažlivou interakční energií

$$V(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (57)$$

kde Z je bezrozměrný parametr, potom vše co je potřebné udělat, je nahradit redukovanou hmotnost výrazem $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ a e^2 nahradit Ze^2 .

a) Deuterium a tritium

V těchto izotopech je proton nahrazen jádrem v němž je kromě protonu ještě jeden, resp. dva, neutrony. Hmotnost deuteriového jádra je přibližně $2m_p$ a tritiového $3m_p$, takže

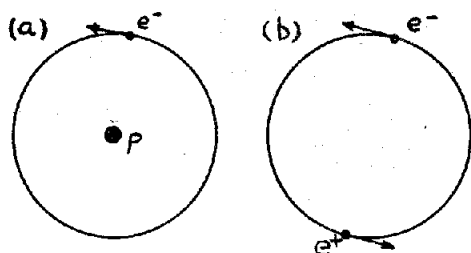
$$\mu(\text{deuterium}) \approx m_e (1 - m_e / 2m_p) , \quad \mu(\text{tritium}) \approx m_e (1 - m_e / 3m_p)$$

Protože $m_e / m_p \approx 1/1836 \ll 1$, je jasné, že redukované hmotnosti deuteria a tritia jsou velmi blízké $\mu(H)$. Přesto je možné spektroskopicky zjistit malé posuny spektrálních čar: vlnové délky vodíkových čar jsou nepatrně větší než deuteriových a ty pak větší než u odpovídajících čar tritiových.

b) Positronium

je soustava tvořená elektronem e^- a positronem e^+ . Zde se situace výrazně liší od atomu H v tom, že positron (který nahrazuje proton) má stejnou hmotnost jako elektron a nelze tedy předpokládat, že je v klidu (obr.33). Platí

$$\mu(\text{positronium}) = m_e / 2 ; a_0(\text{positronium}) \approx 2a_0(H) ; E_I(\text{positronium}) \approx E_I(H) / 2$$



Obr.33

Schematické znázornění (a) H a (b) positronia. Jelikož $m_p \gg m_e$, je proton prakticky lokalizován v těžišti a elektron "obíhá" kolem něho ve vzdálenosti $a_0(H)$. U positronia obě částice (e^-, e^+) "obíhají" kolem těžiště s tím, že $a_0(\text{positronia}) = 2a_0(H)$

Pro daný stav positronia je tedy střední vzdálenost elektronu od positronu rovna dvojnásobku střední vzdálenosti mezi protonem a elektronem v atomu H. Vzdálenosti energiových hladin jsou poloviční proti H, takže vlnové délky pro čáry v positroniovém spektru jsou dvojnásobkem vlnových délek odpovídajících čar ve spektru H. Positronium je ovšem útvar nestabilní. V základním stavu lze přijde elektron do kontaktu s positronem, takže dochází k anihilaci spojené s emisí fotonů.

c) Ionty podobné vodíku

jsou např.: He^+ , Li^{++} , Be^{+++} ,

Je-li hmotnost jádra M a jeho náboj $+Ze$, potom

$$a_0(Z) \approx a_0(H)/Z \quad a \quad E_I(Z) \approx Z^2 E_I(H) \quad (58)$$

Protože $M \gg m_e$, můžeme zanedbat rozdíl mezi redukovanými hmotnostmi $\mu(H)$, $\mu(Z)$. Ionty podobné vodíku jsou vždy menší než atom H (což je pochopitelné, neboť elektron je silněji přitahován k jádru) a jejich ionizační energie rychle (kvadraticky) roste se Z. Vlnové funkce pro jediný elektron pohybující se v poli jádra s nábojem $+Ze$ dostaneme pouhou záměnou a_0 v (48) za a_0/Z ($a_0 \equiv a_0(H)$).

d) Mezonové atomy

Jsou tvořeny atomovým jádrem v jehož poli se místo elektronu nachází μ^- nebo π^- mezon. Doba života takových systémů je omezena dobou života mezonů, nicméně je možné je na urychlovačích vytvořit a studovat jejich vlastnosti.

Uvažujme např. nejjednodušší mezoatom tvořený μ^- mezonem a protonem (jádre H). Náboj mezonu je $-e$, jeho hmotnost $m_\mu \approx 207m_e$, takže

$$a_0(\mu^-, p^+) \approx \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mu e^2} \approx \frac{a_0(H)}{200} \quad (59a)$$

a ionizační energie

$$E_I(\mu^-, p^+) \approx \frac{m_\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \approx 200 E_I(H) \quad (59b)$$

V takovém mezoatomu se μ^- mezon nachází mnohem blíže jádru než elektron. Existence jaderné interakce mezi mezonem a jádrem vede ke změně energiových hladin (44), které byly získány pro čistě coulombovské elektrostatické pole. Experimentální studium těchto změn dovoluje dělat určité závěry právě o charakteru jaderných sil, působících mezi jádrem a mezonem. Ještě výraznější bude tento jev u mezoatomů s jádrem s velkým Z .

3. Atomy s více elektrony

Řešení atomu vodíku se výrazně zjednodušilo díky dvěma skutečnostem: i) v atomu H je pouze jeden elektron, takže nebylo třeba brát do úvahy Pauliho princip; ii) přechodem k souřadné soustavě spojené s těžištěm se úloha redukuje na problém jedné částice. U atomů s více elektrony tato zjednodušení mizí. Problém mnohaelektronových atomů je možné řešit pouze aproximativně, a to i v případě nejjednoduššího z nich - atomu helia. V tomto odstavci si, spíše jen kvalitativně, všimneme hlavních problémů a cest k jejich řešení. Navážeme přitom na poznatky, které jsme o souborech stejných částic získali v kap. VI.

3.1) Jednoelektronová aproximace a přiblížení centrálního pole

Uvažujme atom se Z elektrony. Protože hmotnost jádra je mnohem větší než elektronu, splývá těžiště atomu prakticky s jádrem, které proto budeme pokládat za nepohyblivé v počátku souřadnic. Označíme-li polohové vektory elektronů $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z$ a zanedbáme-li relativistické korekce (speciálně pak členy závislé na spinu), je hamiltonián souboru elektronů v poli jádra

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (60)$$

První člen reprezentuje celkovou kinetickou energii souboru Z elektronů. Druhá suma vyjadřuje elektrostatickou interakční energii elektronů s jádrem, které má náboj $+Ze$. Poslední člen je coulombovská elektro-elektronová interakční energie.

Přesné (analytické) řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) \quad (61)$$

nelze najít ani pro atom He, tj. pro $Z=2$. Důvodem je právě třetí, elektron-elektronový, člen v (60). Kdyby v hamiltoniánu nebyl, šlo by o soubor Z nezávislých elektronů a řešení by bylo snadné: energie souboru by byla prostě součtem energií jednotlivých elektronů v poli vytvořeném nábojem $+Ze$ a výsledná vlnová funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ by se zapsala jako Slaterův determinant z vlnových funkcí elektronů (viz odst. VI.2).

Pokus chápat třetí člen v (60) jako poruchu k řešení bez elektron-elektronové interakce, nemůže dát uspokojivé výsledky, neboť zde není splněn základní předpoklad teorie poruch, požadující aby poruchový člen byl mnohem menší než neporušený hamiltonián (viz kap.X). Přesvědčí nás o tom následující odhad. Předpokládejme, že střední vzdálenost mezi elektrony $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ je řádově shodná se vzdáleností $|\vec{r}_i|$ elektronů od jádra. Poměr třetího členu v (60) ke druhému pak je

$$\rho = \frac{\frac{1}{2} Z(Z-1)}{Z^2} \quad (62)$$

a ρ se mění mezi $1/4$ (pro $Z=2$) a $1/2$ (pro $Z \gg 1$). Ještě přijatelný výsledek bychom snad mohli získat pro $Z=2$ (tj. pro He), nikoliv však pro ostatní atomy. Je proto třeba vypracovat nějaké jiné přibližné metody řešení.

K objasnění koncepce jednoelektronové aproximace a přiblížení centrálního pole uijeme poloklasický pohled. Uvažujme o jednom, řekněme i -tém, elektronu. V prvním přiblížení ho zbývajících $Z-1$ elektronů ovlivňuje pouze tak, že vytvářejí nějaké prostorové rozložení záporného náboje, který částečně odstíní působení jádra. Vybraný i -tý elektron se tak pohybuje v jakémsi efektivním elektrostatickém poli, v němž jeho potenciální energie závisí pouze na souřadnici \vec{r}_i . Označme tento potenciál, o němž můžeme předpokládat, že závisí pouze na $|\vec{r}_i|$, takže je centrálně symetrický, jako $V_c(r_i)$. Hlavní důvody proč jde pouze o aproximaci jsou následující. Protože pohyb i -tého elektronu ovlivňuje zbývajících $(Z-1)$ elektrony, není možné ignorovat korelace v jejich pohybu. Navíc, je-li i -tý elektron v těsné blízkosti jiného, řekněme j -tého, elektronu, bude odpudivá interakce ze strany tohoto elektronu značná a výsledná síla nebude mít centrální charakter. Skutečnost, že v kvantové mechanice nepracujeme s bodovými náboji ale s nábojem rozloženým úměrně $|\psi|^2$, poněkud oslabuje tuto poloklasickou argumentaci a činí tak zavedené přiblížení (potenciál V_c) nadějnější.

Provedené úvahy vedou k přepsání hamiltoniánu (60) do tvaru

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] + W \quad (63)$$

kde

$$W = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^Z V_c(r_i) \quad (64)$$

Jestliže potenciál $V_c(r_i)$ vhodně vybereme, potom energie W může být tak malá, že ji lze v (63) považovat za korekční (poruchový) člen.

Aproximace nyní spočívá v zanedbání členu W v (63), takže nám zůstane hamiltonián

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] \quad (65)$$

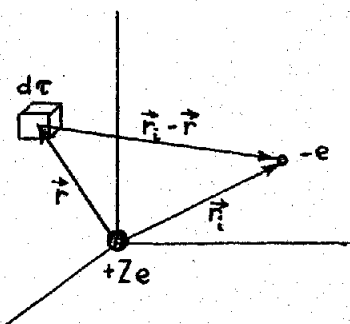
Tím jsme Z -částicový problém převedli na Z jednočásticových úloh (srov. odst.VI.2), neboli, provedli jsme tzv. jednoelektronovou aproximaci. K řešení nyní zbývá již jen jednoduchá jednočásticová Schrödingerova rovnice (viz (VI.23))

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(r) \right) \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}) \quad (66)$$

($i=1,2,\dots,Z$)

Ze získaných jednočásticových vlnových funkcí $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_k(\vec{r}), \dots$ by se potom sestavovaly Slaterovy determinanty, tak jak to bylo popsáno v odst.VI.2.

Věc však není tak jednoduchá, jak se může na první pohled zdát. Zatím jsme totiž vůbec neuvažovali o tom, jak najít potenciál $V_c(r)$. Z provedené úvahy je jasné, že $V_c(r)$ sám závisí na stavu soustavy elektronů, tj. na vlnových funkcích, které z (66) chceme určit. Ukážeme to následující poloklasickou úvahou. Předpokládejme, že každému elektronu v soustavě je možné připsat individuální (jednoelektronovou) normalizovanou vlnovou funkci $\varphi(r)$, která je řešením (66). Dále předpokládejme, že s každým elektronem lze spojit hustotu náboje rovnou náboji elektronu $-e$ násobenému hustotou pravděpodobností jeho výskytu $|\varphi(r)|^2$; $-e |\varphi(r_j)|^2 d\tau$ je tedy náboj, kterým do infinitesimálního elementu $d\tau$ přispívá j -tý elektron (obr.34).



Obr.34

K úvaze vedoucí k efektivnímu potenciálu (67). Bodový elektron s nábojem $-e$ v místě \vec{r}_i interaguje elektrostaticky s nábojem zbývajících $Z-1$ elektronů. Náboj v $d\tau$ je

$$-e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z |\varphi_j(r)|^2 d\tau$$

Coulombovská interakční energie i -tého elektronu v bodě \vec{r}_i s nábojem v elementu $d\tau$ v místě \vec{r} je

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \frac{e^2 |\varphi_j(r)|^2 d\tau}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}|}$$

kde $\varphi_j(\vec{r})$ je vlnová funkce (získaná řešením (66)) pro j -tý elektron (j zastupuje soubor kvantových čísel určujících stav tohoto elektronu). Integrací přes celý prostor (přes \vec{r}) obdržíme interakční energii i -tého elektronu se zbývajících $Z-1$ elektrony. Přidáme-li ještě interakci i -tého elektronu s jádrem, máme celkem

$$V(\vec{r}_1) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int d\tau \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (67)$$

Tak jsme dospěli k jednoelektronovému efektivnímu poli, které však nemusí být centrálně symetrické.

Přiblížení centrálně symetrického pole spočívá v záměně potenciálu (67) potenciálem $V_c(r_1)$, který získáme z $V(\vec{r}_1)$ středováním přes celý prostorový úhel

$$V_c(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}_1) d\Omega_1 \quad (68)$$

Úvahy, které jsme právě provedli, jsou blízké Hartreeho přístupu k řešení mnohaelektronových atomů (v letech 1926-27). Rovnice (66) s potenciálem (68) představují tzv. Hartreeho aproximaci. Dnes se k ní v učebnicích dochází zpravidla přes variační princip (viz dále odst.X.2). Tento přístup pochází od Foka, který Hartreeho řešení navíc doplnil v tom, že bral v úvahu Pauliho princip. V Hartreeho aproximaci jsou vlnové funkce souboru prostým součinem

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_Z(\vec{r}_Z),$$

který není obecně antisymetrický. V nejobecnější jednoelektronové aproximaci, tj. v Hartreeho-Fokově aproximaci, se hledají vlnové funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ ve tvaru Slaterových determinantů (VI.28). Důsledkem započtení spinu (Pauliho principu) je, že v Hartreeho-Fokově aproximaci se ve $V_c(r)$ objeví, vedle členu (68), navíc tzv. výměnná energie. Její původ je snadno pochopitelný. Pauliho princip totiž nedovoluje, aby elektrony se stejně orientovaným spinem byly v témže bodě (odst.VI.2) a jen s malou pravděpodobností mohou být blízko sebe. Každý z elektronů je proto obklopen okolím, v němž je snižená koncentrace záporného náboje (tato oblast se nazývá výměnná díra). Je přirozené, že coulombovská interakční energie pro takto přerozdělenou hustotu náboje bude jiná, než v původní úvaze bez započtení Pauliho principu. V tomto smyslu je původ výměnné energie kvantový; v podstatě jde ovšem zase o známou elektrostatickou interakci.

Hartreeho a Hartreeho-Fokovu aproximaci je samozřejmě možné použít na libovolný soubor stejných fermionů: soubor elektronů v molekule, soubor elektronů v krystalové mřížce, soubor fermionů v atomovém jádře atd. Pochopitelně v těchto případech se již neprovede aproximace

centrálního pole (68), ale využije se naopak jiných symetrií systému. Podrobné odvození Hartreeho a Hartreeho-Fockovy aproximace najdete v literatuře, např. v [18,19] .

Nyní je již zřejmé, že rovnice (66) jsou integrodiferenciální (hledané funkce ψ vystupují za \int v (67) a také na ně působí diferenciální operátor ∇^2 v (66)) a navíc jsou i nelineární (v (67) je $|\psi|^2$); výměnná energie má z matematického hlediska strukturu ještě komplikovanější než (67). Pro řešení získaných rovnic přichází v úvahu jediné iterační postup, tvořený následujícími kroky:

- i) na základě fyzikálního rozboru předpokládáme nějaký tvar hledaných vlnových funkcí; označme je symbolicky $\psi^{(0)}$.
- ii) s funkcemi $\psi^{(0)}$ vypočteme $V_c(r)$ a dosadíme ho do (66).
- iii) najdeme řešení, nyní již jen diferenciálních, rovnic (66); označme je $\psi^{(1)}$.
- iv) nyní jsou dvě možnosti:
 - a) funkce $\psi^{(1)}$ se rovnají $\psi^{(0)}$; našli jsme tzv. selfkonzistentní řešení, iterační proces je ukončen.
 - b) funkce $\psi^{(1)}$ se nerovnají funkcím $\psi^{(0)}$; místo $\psi^{(0)}$ vezmeme funkce $\psi^{(1)}$ a vrátíme se k bodu ii).

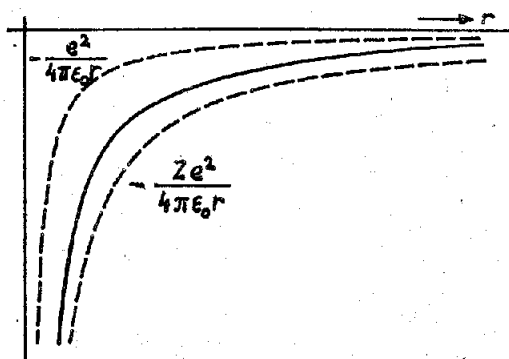
V matematice se dokazuje, že tento postup vždy konverguje. Záleží ovšem na volbě startovacích funkcí $\psi^{(0)}$, jak rychle bude konvergovat (kolik cyklů ii)-iv) bude třeba).

Přesný výpočet selfkonzistentního potenciálu je z výpočetního hlediska dosti náročný. Jeho chování pro $r \rightarrow 0$ a $r \rightarrow \infty$ však můžeme snadno předpovědět. Pro $r \rightarrow 0$ bude sledovaný (i-tý) elektron uvnitř prostorově rozloženého náboje ostatních elektronů, takže bude "pociťovat" pouze náboj jádra. Naopak pro $r \rightarrow \infty$ bude vně náboje ostatních elektronů, který se bude chovat jako bodový náboj (je-li sfericky symetrický) $-(Z-1)e$ v počátku, kde je ještě náboj jádra $+Ze$. Z toho můžeme uzavřít, že bude platit

$$V_c(r) \approx - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro velká } r$$

$$V_c(r) \approx - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro malá } r$$
(69)

Pro ostatní hodnoty r se $V_c(r)$ bude pohybovat mezi těmito mezemi (obr.35).



Obr.35

Schematické znázornění centrálního potenciálu $V_c(r)$. Čárkované křivky vyznačují meze (69) pro malá a velká r .

3.2) Energiové hladiny a elektronové konfigurace atomů

Protože potenciál $V_c(r)$ v (66) je centrálně symetrický, platí pro řešení této rovnice úvahy z odst.1. Jelikož ale $V_c(r)$ není prostě úměrný $1/r$, nelze očekávat náhodnou degeneraci vlastních hodnot energie vzhledem ke kvantovému číslu l . Vlastní hodnoty hamiltoniánu

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_c(r). \quad (70)$$

budou proto záviset jak na n , tak i na l . Degenerace vzhledem k číslu m_l zůstane zachována, neboť je důsledkem sférické symetrie potenciálu. I nadále charakterizuje l vlastní hodnoty \mathcal{H}^2 a n (stejně jako u atomu vodíku) je definováno jako součet radiálního kvantového čísla k a čísla l podle (43); stále proto platí:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ jsou řešením rovnice (18), resp. (20). Přitom kvantové číslo k se určí z požadavku, aby funkce R_{kl} měla $k-1$ uzlových bodů, nepočítaje v to uzly $r=0$ a $r \rightarrow \infty$; vyjádřeno pomocí $n=k+l$ (srov. (43)) to u funkce $R_{nl}(r)$ znamená $(n-l-1)$ uzlových bodů. Uvedený požadavek vede k takovému uspořádání vlastních hodnot E_{nl} , že pro danou hodnotu l roste energie E_{nl} s n :

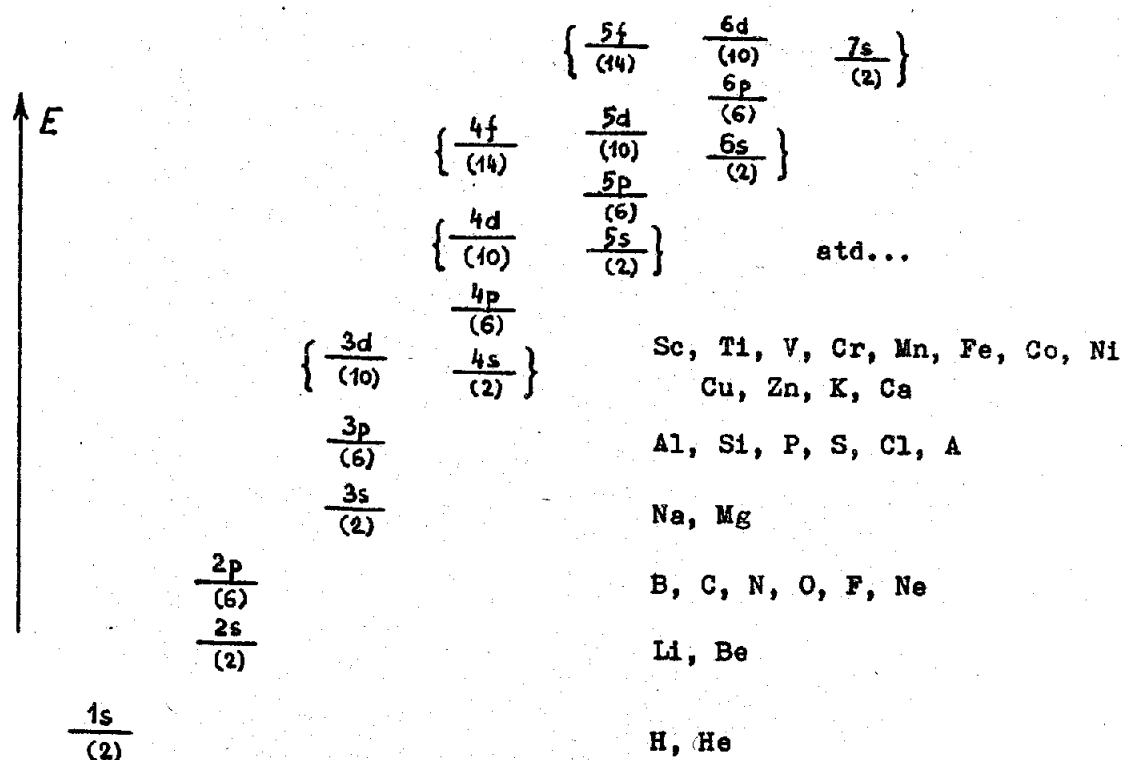
$$E_{nl} > E_{n'l} \quad \text{pro } n > n' \quad (71)$$

Pro dané n je energie nižší, jestliže odpovídající vlastní stav (resp. pravděpodobnost výskytu) více "proniká" do blízkosti jádra (stínící vliv elektronů je podle (69) menší). Proto platí

$$E_{n0} < E_{n1} < \dots < E_{n,n-1} \quad (72)$$

Schematické znázornění E_{nl} je v obr.36.

Vlastní funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ souboru Z elektronů v poli jádra jsou v Hartreeho-Fokově aproximaci Slaterovými determinanty (VI.28), vytvořenými z jednoelektronových vlastních funkcí operátoru (70).



Obr.36

Schematické znázornění energiových hladin v centrálně symetrickém poli $V_c(r)$. Degenerace vzhledem k m_l a m_s (tj. $2(2l+1)$) je uvedena v závorkách. Hladiny uvedené v $\{ \}$ jsou velmi blízké a jejich vzájemná poloha se může měnit od jednoho atomu k druhému. Vpravo jsou uvedeny chemické značky některých prvků, pro něž jsou tyto hladiny posledními obsazenými hladinami v základním stavu atomu. Obrázek je vskutku schematický, žádné měřítko ve svislém směru nebylo užito.

V základním stavu atomu se, v souladu s Pauliho principem, musí Z elektronů rozmístit na nejnižší možné hladiny tak, aby žádné dva neměly shodný soubor kvantových čísel (n, l, m_l, m_s) . Stavy s týmž kvantovým číslem n tvoří elektronovou slupku; tyto slupky se často označují písmeny takto:

n	1	2	3	4	5
písmeno	K	L	M	N	O

Maximální počet elektronů s energií E_{nl} je $2(2l+1)$. Soubor hladin příslušejících téže energii E_{nl} nazveme elektronovou podslupkou¹⁾.

¹⁾ Názvosloví není jednotné. Často se mluví o elektronové slupce i v tomto případě. Velice častý je případ, kdy se elektronovou slupkou nazývá skupina stavů s blízkými energiemi, která je od sousedních obdobných skupin oddělena širším intervalem energií; jsou to skupiny: \longrightarrow

Elektronovou konfigurací atomu pak rozumíme soupis obsazených slupek s uvedením počtu elektronů v každé z nich. Zápis pro slupku n, l se provádí takto:

číslo n \rightarrow nl^p \leftarrow počet elektronů ve slupce
spektroskopické značení s, p, d, ...

Příklady:

He: $1s^2$; Li: $1s^2, 2s$; Be: $1s^2, 2s^2$; C: $1s^2, 2s^2, 2p^2$

Postupným obsazováním uvedených energií hladin v souladu s Pauliho principem a požadavkem minimální energie atomu v základním stavu, můžeme dostat elektronové konfigurace všech prvků. Ukazuje se však, že počínaje Ar je třeba určité obezřetnosti a využití experimentálních poznatků (nezapomínejte, že výpočet v jednoelektronové aproximaci je přibližný!), má-li se rozhodnout, do kterého stavu s blízkými energiemi elektron přijde. Týká se to např. již obsazování 3d stavů; tak třeba V s vnější konfigurací $3d^3 4s^2$ je následován Cr s konfigurací $3d^5 4s$ a nikoliv s $3d^4 4s^2$. Podobných případů najdete v tabulkách elektronových konfigurací mnoho.

Samotná konfigurace elektronů neurčuje jednoznačně stav atomu. Tak např. excitovaný stav Be s konfigurací $1s^2 2s 2p$, který leží asi 2,5 eV nad základním stavem $1s^2 2s^2$, může být jedním z 12 možných stavů. Je to proto, že 2s elektron může být ve dvou stavech lišících se spinem ($m_s = \pm 1/2$) a 2p elektron může být v některém z 6 možných stavů lišících se $m_l (=0, \pm 1)$ a $m_s (= \pm 1/2)$. Tyto stavy se obecně energeticky poněkud liší a to ze dvou důvodů: i) v těchto stavech je různá elektron-elektronová odpuzivá interakce, což je snadno pochopitelné, neboť jim odpovídá různé prostorové rozložení záporného náboje; ii) uplatní se spin-orbitální interakce. V lehkých atomech je tento vliv slabší než předchozí a dá se započíst poruchovým počtem.

Tato problematika, která úzce souvisí s otázkami tzv. jemné struktury atomových spekter (při jejím řešení se objeví známá Hundova pravidla) však již leží mimo zamýšlený plán skript a proto zbývá jen odkaz na literaturu, např. [2].

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (4s, 3d, 4p), (5s, 4d, 5p), (6s, 4f, 5d, 6p), (7s, 5f, 6d, 7p) .

Počty elektronů v těchto slupkách v uvedeném pořadí jsou:
2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.

4. Hybridní orbitály

4.1) Orbitály vyjádřené reálnými vlnovými funkcemi

Jednoelektronová vlnová funkce pro elektron v atomu (neuvažujeme-li spin)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (73)$$

se často nazývá (zvláště v chemických aplikacích) atomovým orbitalem ¹⁾. Další úvahy budeme pro určitost provádět pro atom vodíku; případné modifikace pro víceelektronové atomy budou především důsledkem faktu, že energie elektronů v nich závisí i na kvantovém čísle l .

Lineární superpozicí stavů s touž energií, tj. se stejným kvantovým číslem n , můžeme podle principu superpozice (odst. II.4) vytvořit nový stav, kterému ovšem již nebude obecně příslušet přesně určená hodnota l a m . Takovou lineární kombinací atomových orbitalů se stejným n , ale různými l a m , nazveme hybridním orbitalem. Uvidíme, že hybridní orbital může odpovídat jinému prostorovému rozložení náboje (pravděpodobnosti výskytu elektronu) než výchozí atomové orbitály; to je také hlavní důvod proč je, především pro výklad chemické vazby, zavádíme.

Ve výrazu (73) je $R_{nl}(r)$ funkce reálná. Sférické funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$ však jsou (vyjma pro $m=0$) komplexní. Připomeňme si, že jsou součinem dvou funkcí ($F_l^m(\theta)$ dostaneme porovnáním s (VIII.30))

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (74)$$

kde $F_l^m(\theta)$ je reálná funkce proměnné θ .

Atomové orbitály jsou tedy komplexní vlivem součinitele $e^{im\varphi}$.

Superpozicí orbitalů $\psi_{n,l,m}$, $\psi_{n,l,-m}$ můžeme vždy dostat reálný hybridní orbital ²⁾, jehož předností je jednoduchá úhlová závislost, kterou lze znázornit graficky.

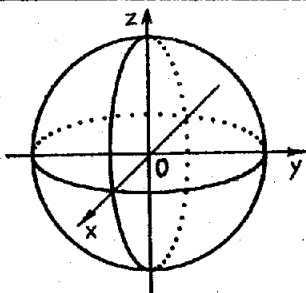
s-orbitály ($l=0$)

jsou reprezentovány vlnovými funkcemi s $l=m=0$, tj. $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$, které jsou reálné. Pro grafické znázornění úhlové závislosti vezmeme pevné r a v příslušném směru θ, φ vyneseme od zvoleného počátku vzdálenost rovnou $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$. Pro s-orbital obdržíme kulovou plochu, neboť

$$\psi_{n00}(r) = (4\pi)^{-1/2} R_{n0}(r) \quad (75)$$

¹⁾ V (73) neuvažujeme spin. Vlnové funkce $\psi_{n,l,m_1,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$, zahrnující i stav spinu, se zpravidla nazývají spinorbitály.

²⁾ Připomeňme, že $e^{i\alpha} - e^{-i\alpha} = 2i \sin \alpha$ a $e^{i\alpha} + e^{-i\alpha} = 2 \cos \alpha$



Obr. 37

s-orbital je sféricky symetrický; vlnová funkce nezávisí ani na θ , ani na φ .

p-orbitaly ($l=1$) P_x, P_y, P_z

Se sférickými funkcemi Y_1^0, Y_1^1, Y_1^{-1} z (VIII.34) máme:

$$\psi_{n,1,1}(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{i\varphi} \quad (76a)$$

$$\psi_{n,1,0}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \cos\theta \quad (76b)$$

$$\psi_{n,1,-1}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{-i\varphi} \quad (76c)$$

Vytvoříme nyní 3 lineární kombinace:

$$|np_x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) - \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77a)$$

$$|np_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) + \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77b)$$

$$|np_z\rangle = \psi_{n,1,0}(r) \quad (77c)$$

Po dosazení z (76) a z transformačních vztahů (VIII.4) pro přechod od kartézských souřadnic ke sférickým, získáme výrazy

$$|np_x\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r} \quad (78a)$$

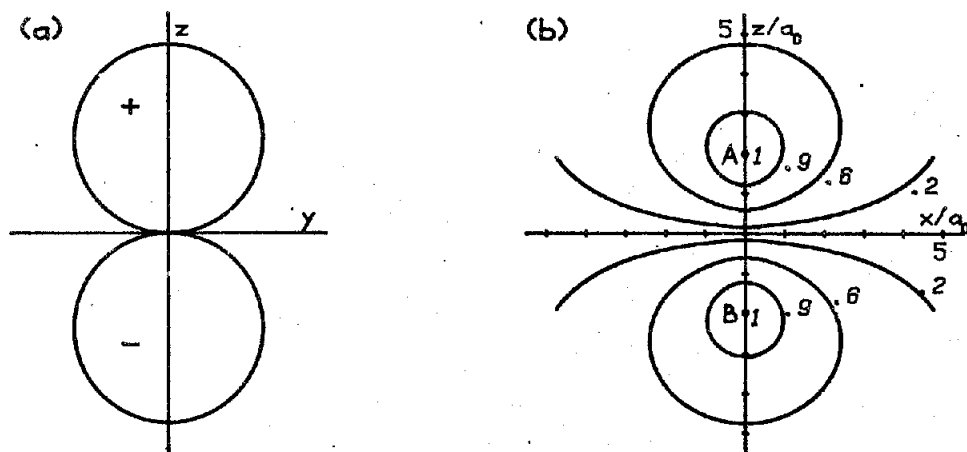
$$|np_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r} \quad (78b)$$

$$|np_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \quad (78c)$$

Tyto tři reálné orbitaly se nazývají p_x, p_y, p_z orbitaly. Pro jejich grafické znázornění se nabízejí dvě možnosti:

a) Jestliže nás zajímá úhlová závislost orbitalu, vynášíme při pevném r ve směrech určených úhly θ, φ , body vzdálené od počátku o $|\psi(r, \theta, \varphi)|$ (vynášíme absolutní hodnotu, znaménko se vyznačí v grafu).

Tak např. pro orbital $\psi = |2p_z\rangle$ je úhlová závislost $z/r = \cos \theta$. Pro $\psi \in \langle 0, 2\pi \rangle$ a $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$ leží body vynášené popsaným způsobem na dvou kulových plochách se středy na ose z ; rovina xOy je k nim tečná a současně je rovinou symetrie (pro absolutní hodnoty $|2p_z\rangle$) (obr.38(a)).



Obr.38

Dvě možnosti zobrazení $|np_z\rangle$ orbitalu.

(a) Úhlová závislost. Pro pevné r vynášíme ve všech směrech (určených θ, φ) velikost $|\psi_{n10}(r, \theta, \varphi)|$; znaménka $+, -$ značí znaménko funkce v příslušné oblasti. Plocha je rotačně symetrická kolem osy z , zobrazen je řez rovinou yOz .

(b) Řezy ploch $||2p_z\rangle| = \text{const}$ rovinou xOz pro $\text{const} = 0.2, 0.6, 0.9 \times \text{max.hodnota } |\psi|$ v bodě A, resp. B.

Na rozdíl od zobrazení (a), závisí tyto grafy na radiální části orbitalu (zde to je $R_{21}(r)$).

b) Druhý způsob spočívá v zobrazení skupiny ploch, z nichž každá odpovídá nějaké hodnotě $|\psi(r, \theta, \varphi)|$. Tyto plochy jsou geometrickým místem bodů se stejnou pravděpodobností výskytu, rovnou $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$. V obr.38(b) jsou řezy několika takovými plochami pro $\psi = |2p_z\rangle$.

Pro orbitály p_x, p_y dostaneme stejné zobrazení, pouze osou symetrie bude Ox , resp. Oy .

Lineární superpozicí orbitalů p_x, p_y, p_z můžeme získat orbital stejného tvaru, avšak s osou symetrie v libovolném směru \vec{u} :

$$|np_u\rangle = \cos\alpha |np_x\rangle + \cos\beta |np_y\rangle + \cos\gamma |np_z\rangle \quad (79)$$

kde $\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma$ jsou směrové kosiny vektoru \vec{u} , pro něž platí

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (80)$$

Užitím vzorců (78) je možné orbital psát

$$|np_u\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x \cos\alpha + y \cos\beta + z \cos\gamma}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{u}{r} \quad (81a)$$

V (81a) značí

$$u = x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma, \quad (81b)$$

což je projekce polohového vektoru $\vec{r}=(x,y,z)$ na osu určenou vektorem \vec{u} .

Orbitaly pro $l > 1$

Postup použitý pro p-orbitaly ($l=1$) je možné užít i pro $l > 1$. Z výrazu (VIII.30) pro sférické funkce plyne platnost relace

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (82)$$

Z ní je bezprostředně zřejmé, že pro $m \neq 0$ je vždy možné místo dvou vlnových funkcí $\psi_{nlm}(\vec{r})$, $\psi_{n,l,-m}(\vec{r})$ brát dvě reálné ortonormální funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) + (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) - (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83b)$$

Tak např. pro $l=2$ můžeme zkonstruovat 5 reálných d-orbitalů

$$|nd_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (84a)$$

$$|nd_{zx}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi \quad (84b)$$

$$|nd_{zy}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi \quad (84c)$$

$$|nd_{x^2-y^2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi \quad (84d)$$

$$|nd_{xy}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi \quad (84e)$$

Jejich tvar je komplikovanější než pro s-, resp. p-, orbitaly, nicméně je možné s nimi provádět konstrukce zcela obdobné těm, které nyní provedeme pro s- a p-orbitaly.

4.2) sp hybridizace

V atomu vodíku patří čtyři vlnové funkce (orbitaly) $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$ stavům se stejnou energií $E_n^{(1)}$. Lineární superpozicí ns a np orbitalů lze vytvářet nové (reálné) orbitaly, které mají vlastnosti užitečné především pro teorii chemické vazby.

¹⁾ Uvedené funkce je možné vzít za ortonormální bázi podprostoru v prostoru stavových vektorů. Z jejich lineárních kombinací lze vytvářet jiné ortonormální báze v tomto podprostoru.

Začneme lineární kombinací ns a np_z orbitalů. To znamená, že místo dvojice $|ns\rangle, |np_z\rangle$ vezmeme dvě jiné ortonormální funkce

$$\cos\alpha |ns\rangle + \sin\alpha |np_z\rangle \quad (85a)$$

$$\sin\alpha |ns\rangle - \cos\alpha |np_z\rangle \quad (85b)$$

Ortonormalitu jsme zajistili tím, že jsme koeficienty lineární kombinace vyjádřili jako $\cos\alpha$ a $\sin\alpha$ (příčemž úhel α může být libovolný). Jestliže navíc budeme požadovat, aby geometrický tvar obou orbitalů (85) byl shodný, musíme zajistit, aby zastoupení s - a p -orbitalů bylo v lineárních kombinacích stejné. V našem případě to znamená požadovat $\cos\alpha = \sin\alpha$, což znamená $\alpha = \pi/4$.

Dva nové orbitály, které takto dostaneme, jsou:

$$|nsp_z\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle + |np_z\rangle) \quad (86a)$$

$$|nsp_z\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle - |np_z\rangle) \quad (86b)$$

Abychom zjistili úhlovou závislost těchto sp -hybridů, zvolíme nějaké pevné r_0 a položíme

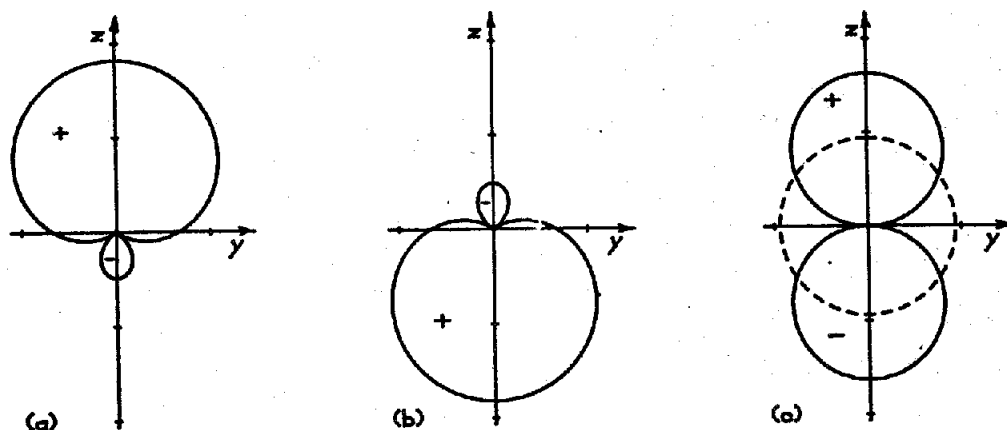
$$A = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r_0) \quad , \quad B = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r_0) \quad (87)$$

Formule (78) spolu s (86) pak dají pro úhlové závislosti funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (A + B \cos\theta) \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (A - B \cos\theta) \quad , \quad (88)$$

kteřé můžeme graficky znázornit způsobem popsaným u obr.38a: ve směru θ, φ vyneseme úsečku délky $|A+B\cos\theta|/\sqrt{2}$ nebo $|A-B\cos\theta|/\sqrt{2}$; koncové body těchto úseček pro všechna θ, φ vyplní hledanou plochu (znaménkem opět vyznačíme znaménko funkce v příslušné oblasti). Řezy těmito plochami jsou v obr.39.

"Protažení" sp -orbitalů v určitém směru má základní význam v teorii chemické vazby. Nesmíme však zapomínat, za jakou cenu jsme toho dosáhli. Vytváření nejhrůznějších hybridních orbitalů nám dovoluje princip superpozice (viz odst.II.4). Získané sp -hybridy jsou podle něho možnými stavy elektronu v atomu H; nepřislují jim však už nejen určité kvantové číslo m , ale ani určité kvantové číslo l (určitá velikost momentu hybnosti), které může být se stejnou pravděpodobností rovno 0 nebo 1. Jestliže vytvoříme sp -orbital z $|ns\rangle$ a $|np_z\rangle$ orbitalů víceelektronových atomů, v nichž i energie závisí na kvantovém čísle l , nebuďe stavu $|nsp_z\rangle$ příslušet již ani jedna určitá energie. Totéž platí i pro sp^2 a sp^3 orbitály (a ovšem obecně i jiné) o nichž se nyní krátce zmíníme.



Obr.39

Úhlová závislost pro sp -orbital: (a) $|nsp_z\rangle_+$, (b) $|nsp_z\rangle_-$.

Zakresleny jsou řezy rovinou yOz (srov. obr.38a; plochy získané popsaným postupem jsou rotačně symetrické vzhledem k ose Oz , neboť (83) nezávisí na φ). V (c) jsou pro srovnání vyneseny s a p_z orbitály, z nichž jsou případy (a), (b) složeny. Srovnáním (a), (b) s (c) je zřejmé, že sp -hybridy mají v určitém směru "větší dosah" (hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu) než původní s -, p -orbitály. ($A=1/\sqrt{4\pi}$, $B=\sqrt{3/4\pi}$; 1 dílek=0,3)

4.3) sp^2 hybridizace

Vraťme se ke čtyřem orbitalům $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$ a nahraďme první tři následujícími lineárními kombinacemi:

$$|nsp_{xy}\rangle_1 = a_1|ns\rangle + b_1|np_x\rangle + c_1|np_y\rangle \quad (89a)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_2 = a_2|ns\rangle + b_2|np_x\rangle + c_2|np_y\rangle \quad (89b)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_3 = a_3|ns\rangle + b_3|np_x\rangle + c_3|np_y\rangle \quad (89c)$$

Požadujeme nyní, aby tyto 3 funkce byly ekvivalentní v tom smyslu, že při rotacích kolem osy Oz o úhly $120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$ by přecházely v sebe (žádáme aby osa Oz byla 3-četnou osou symetrie). Protože $|ns\rangle$ orbital je kulově symetrický, musí být ve všech třech sp^2 orbitalech (89) zastoupen zřejmě stejnou měrou, tj. musí být

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad (90)$$

Dále je vždy možné zvolit orientaci souřadnic tak, aby rovina xOz byla rovinou symetrie orbitalu $|nsp_{xy}\rangle_1$; to nám dovolí položit

$$c_1 = 0 \quad (91)$$

Nakonec pak požadavek, aby orbitály (89) byly normalizované a vzájemně ortogonální dá 6 rovnic pro 6 koeficientů $a_1, b_1, b_2, b_3, c_2, c_3$ (znaménka a_1, b_1, c_2 mohou být libovolná).

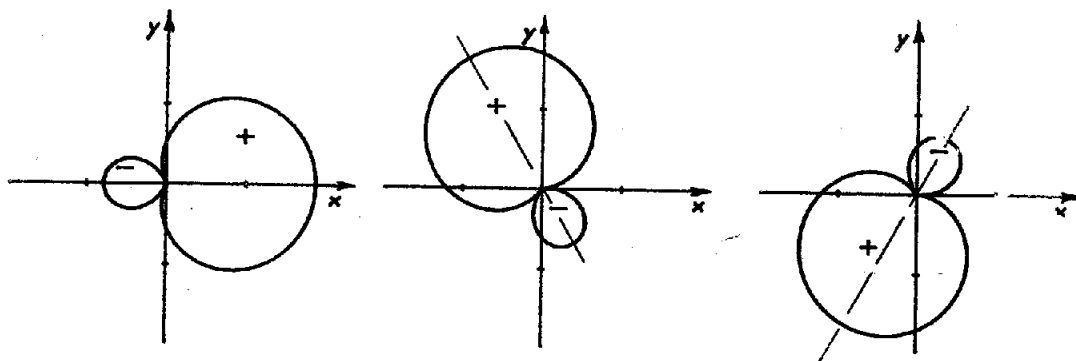
Jednoduchý výpočet dá tři výsledné sp^2 -hybridy:

$$|nsp_xp_y\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|np_x\rangle \quad (92a)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92b)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92c)$$

Pro jejich grafické znázornění použijeme již známý postup (obr.40).



Obr.40

Úhlová závislost tří ortonormálních sp^2 hybridních orbitalů (92).

Zakresleny jsou opět řezy ploch rotačně symetrických kolem vyznačených os, rovinou xOy . (V (92): $|ns\rangle = 1/\sqrt{4\pi}$, $|np_x\rangle = \sqrt{3/4\pi} \cos\varphi$, $|np_y\rangle = \sqrt{3/4\pi} \sin\varphi$)

4.4 sp^3 hybridizace

Superpozici (89) můžeme rozšířit na všechny čtyři orbitály $|ns\rangle$, $|np_x\rangle$, $|np_y\rangle$, $|np_z\rangle$:

$$|nsp_xp_y p_z\rangle_j = a_j|ns\rangle + b_j|np_x\rangle + c_j|np_y\rangle + d_j|np_z\rangle \quad (93)$$

(pro $j = 1, 2, 3, 4$)

Znovu budeme požadovat, aby všechny čtyři hybridní orbitály (93) měly stejný geometrický tvar, což opět přivede k relaci

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 \quad (94)$$

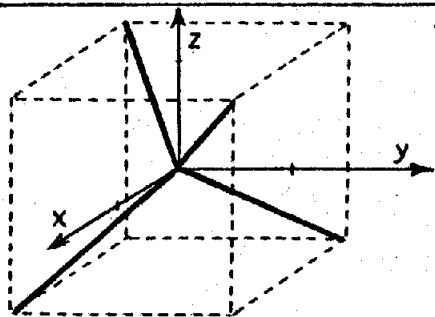
Skutečnost, že osu symetrie jednoho orbitalu můžeme zvolit libovolně a potom též rovinu obsahující tuto osu a osu symetrie druhého orbitalu (osy symetrie dvou orbitalů leží v této rovině), sníží, spolu s (94), počet neurčených koeficientů v (93) na 10; určit je můžeme opět z podmínek ortonormality hybridů (93).

Jeden z možných výsledků (ostatní se získají rotací kolem počátku) je:

$$\begin{aligned} a_1 = b_1 = c_1 = d_1 = 1/2, \quad a_2 = -b_2 = -c_2 = d_2 = 1/2 \\ a_3 = -b_3 = c_3 = -d_3 = 1/2, \quad a_4 = b_4 = -c_4 = -d_4 = 1/2 \end{aligned} \quad (94)$$

Geometrický tvar orbitalů je shodný s sp , resp. sp^2 , orbitaly, osy symetrie sp^3 orbitalů (93) s koeficienty (94) však jsou v prostoru určeny vektory (obr.41)

$(1,1,1)$, $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$, $(1,-1,-1)$.



Obr.41

Směry os symetrie sp^3 orbitalů. Orbitály jsou rotačně symetrické kolem těchto os a jejich geometrický tvar je shodný s sp nebo sp^2 orbitaly.

Obdobně můžeme vytvářet hybridní orbitaly i z ostatních atomových vlnových funkcí. Kombinujeme je přitom tak, aby výsledné hybridní orbitaly měly prostorové rozložení potřebné pro výklad chemické vazby v té které molekule nebo jiné chemické struktuře.

V souvislosti s uvedeným postupem může vzniknout otázka, proč elektrony v atomu přecházejí do stavů reprezentovaných hybridními orbitaly, které se na první pohled zdají energeticky méně výhodné (např. $E_{2s} < E_{2p}$ v atomech se $Z > 1$, takže přechod elektronu z s-stavu do p-stavu vyžaduje dodání energie). Nesmíme však opomenout, že ve chvíli kdy se tvoří z atomů molekula, je každý z elektronů v jednotlivých atomech nejen v poli jádra vlastního atomu, ale i v poli nábojů z ostatních atomů. To samozřejmě modifikuje řešení získané pro izolovaný atom a energie potřebná k excitaci do energeticky vyšších stavů zastoupených v hybridním orbitalu, je nejen plně kompenzována, ale je zde i přebytek určující stabilitu molekuly. Jinými slovy: vlastní stavy elektronu v izolovaném atomu nejsou vlastními stavy elektronu v poli vlastního jádra a okolních elektronů a jader. Vytvářením hybridních orbitalů z atomových vlnových funkcí pouze využíváme možnosti, které nám aparát kvantové mechaniky (jmenovitě princip superpozice) dává k aproximativnímu vyjádření nových vlnových funkcí pro elektron v molekule. S obdobným postupem jsme se ostatně již seznámili v odst. V.2.

X. DVĚ ZÁKLADNÍ PŘÍBLIŽNÉ METODY ŘEŠENÍ STACIONÁRNÍ
SCHRÖDINGEROVY ROVNICE

Protože přesné analytické řešení většiny kvantověmechanických úloh není možné, má pro praktické aplikace kvantové mechaniky základní význam rozvíjení přibližných metod. Vždyť i tak důležité a rozsáhlé disciplíny jako např. kvantová teorie pevných látek nebo kvantová chemie, nejsou v podstatě ničím jiným, než hledáním a rozpracováváním přibližných postupů pro řešení úloh, které vznikají aplikací základních kvantověmechanických principů na systémy, které tyto vědy studují.

V této kapitole si rozebereme dva jednoduché základní aproximativní postupy pro řešení stacionární Schrödingerovy rovnice: teorii poruch a variační metodu. Jejich použitelnost je univerzální v tom smyslu, že nejsou budovány pro nějaký konkrétní kvantověmechanický systém; pro jejich aplikaci je pouze třeba, aby byly splněny předpoklady použité při jejich odvození. V následující kapitole si pak všimneme přibližného řešení nestacionárních úloh.

1. Poruchový počet pro stacionární úlohy

Stacionární poruchový počet je v kvantové fyzice používán velice často, neboť velmi dobře odpovídá obvyklému přístupu fyziků k řešení problému: nejprve se vytvoří co nejjednodušší model studované soustavy, který by měl zahrnout všechny její základní charakteristiky; jakmile je vyřešen a pochopen, přistoupí se k pokusům o vyjasnění "jemnějších" detailů započtením slabších vlivů, které byly v prvním přiblížení zanedbány.

1.1) Základní formule

Předpokládejme, že hamiltonián ve stacionární Schrödingerově rovnici

$$\mathcal{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

je možné psát jako součet dvou členů

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W} \quad (2)$$

Poruchový počet pro řešení rovnice (1) je možné použít, jestliže:

a) známe řešení neporušené Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H}_0 \varphi = \varepsilon \varphi \quad ; \quad (3)$$

b) energie reprezentovaná poruchovým členem \mathcal{W} je značně menší než energie reprezentovaná \mathcal{H}_0 . Požadavek "malosti" \mathcal{W} zde znamená, že přidáním \mathcal{W} k \mathcal{H}_0 se řešení rovnice (3) změní málo.

Úkol, který před námi stojí, spočívá v nalezení korekčních členů k vlastním funkcím a vlastním hodnotám hamiltoniánu \mathcal{H}_0 . Pro jednoduchost budeme předpokládat, že \mathcal{H}_0 má jen diskrétní spektrum. Příslušné vlastní funkce označíme

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots \quad (4a)$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots \quad (4b)$$

Funkce (4a) tvoří úplný systém (můžeme podle nich rozvinout libovolnou funkci závislou na stejných proměnných; viz odst.IV.1.3). O vlastních hodnotách (4b) zatím předpokládáme, že jsou nedegenerované (důvod se záhy objasní; jak postupovat, není-li tento požadavek splněn, ukážeme v následujícím odstavci).

Řešení rovnice (1), tj. funkci ψ , můžeme rozvinout podle funkcí (4a)

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k \quad (5)$$

(Poznámka: kdyby operátor \mathcal{H}_0 měl částečně i spojitě spektrum, musel by se k sumě (5) dodat ještě integrál přes tuto část spektra.)

Dosadíme (5) do rovnice (1)

$$\sum_k c_k \mathcal{H}_0 \psi_k + \sum_k c_k \mathcal{W} \psi_k = E \sum_k c_k \psi_k$$

a upravíme dosazením z (3) (platí: $\mathcal{H}_0 \psi_k = \varepsilon_k \psi_k$) na tvar

$$\sum_k c_k \mathcal{W} \psi_k = \sum_k c_k (E - \varepsilon_k) \psi_k$$

Nyní vynásobíme levou i pravou stranu ψ_m^* a integrujeme obě strany přes celou definiční oblast proměnných. Protože funkce (4a) jsou ortonormální, platí

$$\int \psi_m^* \psi_k d\tau = \delta_{mk} \quad (6)$$

takže obdržíme

$$c_m (E - \varepsilon_m) = \sum_k W_{mk} c_k \quad , m=1,2,3,\dots \quad (7)$$

kde W_{mk} jsme označili maticový element

$$W_{mk} \equiv \langle m | \mathcal{W} | k \rangle = \int \psi_m^* \mathcal{W} \psi_k d\tau \quad (8)$$

Rovnice (7) představují soustavu homogenních (bez pravé strany) lineárních algebraických rovnic pro koeficienty $c_1, c_2, \dots, c_k, \dots$:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_1 + W_{11} - E)c_1 + W_{12}c_2 + \dots + W_{1k}c_k + \dots &= 0 \\
W_{21}c_1 + (\varepsilon_2 + W_{22} - E)c_2 + \dots + W_{2k}c_k + \dots &= 0 \\
\vdots &\vdots \\
W_{k1}c_1 + W_{k2}c_2 + \dots + (\varepsilon_k + W_{kk} - E)c_k + \dots &= 0 \\
\vdots &\vdots
\end{aligned} \quad (9)$$

Kdybychom dokázali tyto rovnice přesně vyřešit, znamenalo by to přesné řešení rovnice (1) ve tvaru řady (5).

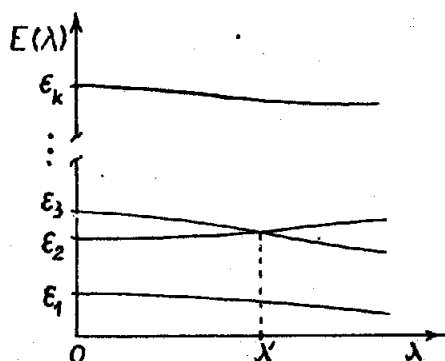
Nyní přikročíme k přibližnému řešení. Pro rozlišení korekcí jednotlivých řádů je přitom vhodné (nikoliv však nutné) zavést reálný parametr $\lambda \leq 1$ a místo (2) psát

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{W} \quad (10)$$

V závěru odvození pak znovu položíme $\lambda = 1$.

Předpokládáme, že poruchový člen \mathcal{W} jen málo změní vlastní funkce (4a) a vlastní hodnoty (4b) tak, že přejde

$$\varphi_k \text{ v } \psi_k \text{ a } \varepsilon_k \text{ v } E_k \quad (k=1,2,3,\dots) \text{ (obr.42).}$$



Obr.42

Schematické znázornění závislosti vlastních hodnot $E_k(\lambda)$ hamiltoniánu $\mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{W}$ na λ . Pro $\lambda = 0$ máme spektrum \mathcal{H}_0 . Pro $\lambda = \lambda'$ se působením \mathcal{W} objevila náhodná dvojnásobná degenerace.

Rozvíňme nyní ψ_k a E_k v řady podle mocnin λ :

$$\psi_k = \varphi_k + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \quad (11a)$$

$$E_k = \varepsilon_k + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (11b)$$

kde $\psi_k^{(j)}, E_k^{(j)}$ ($j=1,2,\dots$) budou korekční členy j-tého řádu.

Naším úkolem nyní je, najít formule pro výpočet těchto korekcí. Funkce ψ_k a hodnoty E_k vyhovují rovnici (1), tj. platí

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{W}) \psi_k = E_k \psi_k \quad (12)$$

Přítom vlnové funkce ψ_k budeme normalizovat tak, aby platilo

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \int \psi_k^* \psi_k d\tau = 1 \quad (13a)$$

Dosadíme-li za ψ_k rozvoj (11a), dostaneme

$$\underbrace{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}_{=1} = \underbrace{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}_{=1} + \lambda \langle \psi_k | \psi_k^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_k | \psi_k^{(2)} \rangle + \dots$$

takže musí platit také

$$\langle \psi_k | \psi_k^{(j)} \rangle = 0 \quad \text{pro } j=1,2,3,\dots \quad (13b)$$

Dosadíme-li do (12) rozvoje (11) a uspořádáme levou i pravou stranu podle mocnin λ , obdržíme

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 \psi_k + \lambda (\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + \mathcal{W} \psi_k) + \lambda^2 (\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + \mathcal{W} \psi_k^{(1)}) + \dots = \\ = \varepsilon_k \psi_k + \lambda (\varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k) + \lambda^2 (\varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k) + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Aby byla rovnice (14) splněna pro všechna λ , musí se rovnat koeficienty u jednotlivých mocnin λ , takže musí platit

$$\mathcal{H}_0 \psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (15a)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + \mathcal{W} \psi_k = \varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k \quad (15b)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + \mathcal{W} \psi_k^{(1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k \quad (15c)$$

Obecně pro řád $j \geq 1$ platí

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(j)} + \mathcal{W} \psi_k^{(j-1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(j)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(j-1)} + \dots + E_k^{(j)} \psi_k \quad (15d)$$

Rovnice (15a) odpovídá neporušenému problému ($\mathcal{W} \equiv 0$).

Korekce $\psi_k^{(i)}$ ($i=1,2,3,\dots$) můžeme opět rozložit podle vlastních funkcí operátoru \mathcal{H}_0 (tj. podle funkcí (4a))

$$\psi_k^{(1)} = \sum_m' c_{km}^{(1)} \psi_m \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \psi_k^{(2)} &= \sum_m' c_{km}^{(2)} \psi_m \\ \vdots & \end{aligned} \quad (16b)$$

kde 'u \sum značí, že se vynechává člen s $m=k$ (ψ_k již v (11) je; počítáme "příměs" ostatních stavů k ψ_k).

Dosažením (16a) do (15b) získáme (s využitím (15a))

$$\sum_m' c_{km}^{(1)} (\varepsilon_m - \varepsilon_k) \psi_m - E_k^{(1)} \psi_k = -\mathcal{W} \psi_k \quad (17a)$$

Podobně (16b) dosazené do (15c) dá

$$\sum_m' c_{mk}^{(2)} (\epsilon_m - \epsilon_k) \varphi_m - E_k^{(2)} \varphi_k = -W \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} \quad (17b)$$

Korekci 1.řádu k hladině ϵ_k (tj. $E_k^{(1)}$) dostaneme vynásobením (17a) funkcí φ_k^* a integrací přes celý definiční obor; užijeme-li ještě (6) a označení (8), dostaneme

$$E_k^{(1)} = \langle k | W | k \rangle \quad (18)$$

Korekční člen $E_k^{(1)}$ je tedy roven střední hodnotě W ve stavu φ_k .

Vynásobíme-li (17a) funkcí φ_m^* ($m \neq k$) a provedeme integraci, získáme koeficienty do rozvoje (16a)

$$c_{km}^{(1)} = \frac{\langle m | W | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_m} \quad (19)$$

Obdobným postupem z rovnic (17b) dostaneme pro korekci 2.řádu k energii

$$E_k^{(2)} = \sum_m' \frac{\langle k | W | m \rangle \langle m | W | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_m} = \sum_m' \frac{|\langle k | W | m \rangle|^2}{\epsilon_k - \epsilon_m} \quad (20)$$

Všimněte si, že korekční člen 2.řádu pro základní stav je vždy záporný, neboť pro všechna $m > k$ je $\epsilon_k - \epsilon_m < 0$.

Formuli pro $c_{km}^{(2)}$ (kterou je možné také získat z rovnic (17)) neuvádíme, neboť při praktických výpočtech se zpravidla omezujeme na výpočet energie v aproximaci 2.řádu a výpočet vlastních funkcí v přiblížení 1.řádu. To, že vlnovou funkci určujeme v aproximaci o jednotku nižší než energii, má dobrý důvod. Všimněte si, že korekce 1.řádu k energii je rovna střední hodnotě W , počítané s vlnovými funkcemi φ (tj. s $\psi_k^{(0)}$). Z rovnic (17) je možné odvodit obecný závěr

$$E_k^{(j)} = \langle \varphi_k | W | \psi_k^{(j-1)} \rangle = \int \varphi_k^* W \psi_k^{(j-1)} d\tau \quad ; \quad (21)$$

takže k výpočtu korekčního členu j -tého řádu pro energii potřebujeme znát vlnovou funkci v $(j-1)$ aproximaci.

Za zaznamenání stojí i výsledek, který dostaneme z (21), jestliže obě strany vynásobíme λ^j a sečteme přes j od 1 do ∞ :

$$E_k = \epsilon_k + \lambda \langle \varphi_k | W | \psi_k \rangle \quad (22)$$

Shrňme získané výsledky. Vlastní hodnoty hamiltoniánu (2) jsou v aproximaci 2.řádu rovny:

$$E_k = \varepsilon_k + \langle k | W | k \rangle + \sum_{\substack{m \\ m \neq k}} \frac{|\langle k | W | m \rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \quad (23)$$

Vlastní funkce hamiltoniánu (2) v přiblížení 1.řádu jsou:

$$\psi_k = \varphi_k + \sum_{\substack{m \\ m \neq k}} \frac{\langle m | W | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \varphi_m \quad (24)$$

Užití teorie poruch je oprávněné jen v tom případě, že řady postupných aproximací (11) konvergují. K tomu je ale třeba, aby každá oprava byla ve srovnání s předešlou malá. Z uvedených vztahů (24), (25) (i z tvaru dalších členů poruchové řady) pak vyplývá, že poruchový počet můžeme použít, jestliže je splněna podmínka

$$|\langle m | W | k \rangle| \ll |\varepsilon_k - \varepsilon_m| \quad (25)$$

pro všechna $m \neq k$. Vyjádřeno slovy: maticové prvky operátoru poruchy musí být mnohem menší než vzdálenosti mezi odpovídajícími energiovými hladinami neporušené soustavy.

1.2) Postup při výpočtu korekcí k degenerovaným hladinám

Projdete-li pozorně výpočty v předchozím odstavci zjistíte, že výsledné vzorce (23), (24) jsou použitelné, jestliže energiová hladina ε_k je nedegenerovaná. Degenerace ostatních hladin (pro $m \neq k$) není na závalu, pouze by bylo třeba sumace přes m ještě rozšířit o součty přes degenerované stavy: místo φ_m bychom měli φ_{mi} ($i=1, 2, \dots, g_m$, kde g_m je stupeň degenerace m -té hladiny ε_m), ve vzorcích by vystupovali maticové prvky

$$\langle m i | W | k \rangle = \int \varphi_{mi}^* W \varphi_k d\tau \quad (26)$$

a v (23) i (24) by se doplnily ještě sumy $\sum_{i=1}^{g_m}$.

Předpokládejme však, že hladina ε_k , k níž chceme počítat korekce, je f -násobně degenerovaná (pro přehlednost píšeme f místo g_k). Znamená to, že existuje f lineárně nezávislých stavů, reprezentovaných ortonormálními funkcemi

$$\varphi_{k1}, \varphi_{k2}, \dots, \varphi_{kf} \quad (27)$$

a ve všech má soustava energií ε_k .

Výše uvedené vzorce pro nede degenerovanou hladinu jsou nepoužitelné především proto, že při jejich odvození jsme vycházeli z předpokladu o přechodu funkce ψ_k vlivem poruchy W ve funkci ψ_k ; v nulté aproximaci platilo $\psi_k^{(0)} = \varphi_k$. V případě degenerované hladiny ε_k však může být $\psi_k^{(0)}$ nějakou lineární kombinací funkcí (27). Další důvod, proč jsou formule (23), (24) bezprostředně nepoužitelné, je následující. Protože počítáme vždy korekci pro určitý stav - řekněme φ_{kj} - objevily by se nám ve vzorcích (23), (24) maticové prvky (zobecnění (26))

$$\langle k_i | W | k_j \rangle = \int \varphi_{ki}^* W \varphi_{kj} d\tau \quad (i \neq j) \quad (28)$$

Každý z těchto prvků by se kombinoval se jmenovatelem $\varepsilon_k - \varepsilon_k = 0$ a jestliže by některé prvky (28) byly nenulové, odpovídající sčítanci by divergovaly. Poznatek, že hlavní potíž spočívá v nenulových maticových prvcích $\langle k_i | W | k_j \rangle$ ukazuje také cestu k řešení.

Víme, že každá lineární kombinace funkcí (27) reprezentuje možný stav soustavy s energií ε_k . Jestliže tedy najdeme soubor f ortogonálních funkcí ϕ_{ki}

$$\phi_{ki} = \sum_{j=1}^f b_{kj} \varphi_{kj} \quad \text{pro } i=1,2,\dots,f \quad (29)$$

takových, že bude platit

$$\langle \phi_{ki} | W | \phi_{kj} \rangle = \int \phi_{ki}^* W \phi_{kj} d\tau = 0 \quad (30)$$

pro $i \neq j$, $i, j=1,2,\dots,f$,

můžeme soubor $\phi_{k1}, \phi_{k2}, \dots, \phi_{kf}$ užít místo souboru (27) a při výpočtu korekcí ke stavům s energií ε_k podle (23), (24) již nebudou vznikat obtíže.

Jestliže tedy chceme počítat poruchovým počtem opravy k degenerované hladině ε_k , musí být prvním krokem nalezení takových koeficientů b_{kj} do (29), aby funkce ϕ_{kj} splňovaly podmínky (30).

Abychom další formule zbytečně nekomplikovali mnoha indexy, nebudeme přechodně vypisovat index k (označuje jen, že se vše provádí pro degenerovanou hladinu ε_k).

Ukážeme, že splnění uvedeného úkolu, tj. nalezení koeficientů b_j ($j=1,\dots,f$) do (29), tak aby platilo

$$\langle \phi_i | W | \phi_j \rangle = 0 \quad \text{pro } i \neq j \text{ a } i, j=1,\dots,f,$$

vyžaduje nalezení vlastních vektorů a vlastních hodnot hermitovské matice

$$W = \begin{pmatrix} \langle 1|W|1 \rangle & \langle 1|W|2 \rangle & \dots & \langle 1|W|f \rangle \\ \langle 2|W|1 \rangle & \langle 2|W|2 \rangle & \dots & \langle 2|W|f \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle f|W|1 \rangle & \langle f|W|2 \rangle & \dots & \langle f|W|f \rangle \end{pmatrix} \quad (31)$$

kde $\langle 1|W|j \rangle$ je dáno (28).

Z lineární algebry je známo ([11,13,23]), že hermitovská matice dimenze $f \times f$ má f reálných vlastních hodnot; v našem případě je označíme (i u nich by měl být index k)

$$E_1, E_2, \dots, E_f \quad (32)$$

K nim přísluší f vlastních vektorů

$$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \dots, \vec{b}_f, \quad (33)$$

které mohou být vždy vybrány tak, že jsou ortonormální a tedy platí

$$\langle b_q | b_p \rangle = \sum_{j=1}^f b_{qj}^* b_{pj} = \delta_{qp} \quad (34)$$

kde $p, q=1, 2, \dots, f$ (druhý index u b rozlišuje f složek příslušného vektoru).

Protože jde o vlastní hodnoty a vektory matice W (31), platí

$$W \vec{b}_p = E_p \vec{b}_p \quad (35a)$$

nebo ve složkách

$$\sum_{i=1}^f \langle i|W|i \rangle b_{pi} = E_p b_{pj} \quad (j=1, 2, \dots, f) \quad (35b)$$

Vynásobíme-li (35b) zleva b_{qj}^* a sečteme přes $j=1, 2, \dots, f$, dostaneme (za maticový prvek dosadíme vyjádření pomocí integrálu (28) a zaměníme integraci a sumaci)

$$\int \left[\underbrace{\left(\sum_{j=1}^f b_{qj}^* \psi_j^* \right)}_{= \phi_q^* \text{ (podle (29))}} W \underbrace{\left(\sum_{i=1}^f b_{pi} \psi_i \right)}_{= \phi_p} d\tau = E_p \underbrace{\sum_{j=1}^f b_{qj}^* b_{pj}}_{= \delta_{pq} \text{ (podle (34))}} ,$$

takže platí (doplníme-li opět index k, srov. (30))

$$\langle \phi_{kq} | W | \phi_{kp} \rangle = E_{kp} \delta_{qp} \quad (36)$$

Získaný výsledek ukazuje, že nalezením vlastních vektorů a vlastních hodnot matice W (31) získáme:

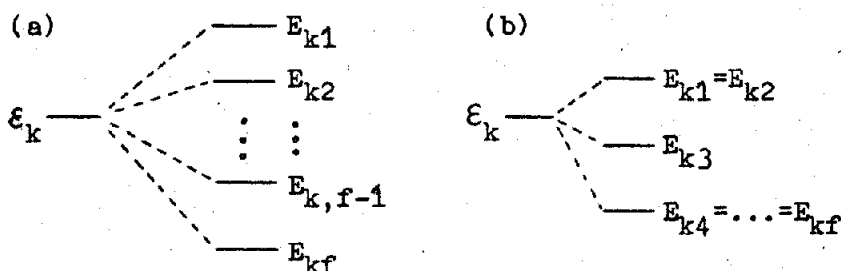
a) koeficienty b_{kj} do rozvoje (29); pro funkci ϕ_{k1} to budou složky vlastního vektoru \vec{b}_1 ;

b) soubor vlastních hodnot (energií)

$$E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kf},$$

které vlastně představují korekce 1. řádu k energii ϵ_k . Ověříte to tak, že (ve shodě s původním záměrem) použijete funkce $\phi_{k1}, \dots, \phi_{kf}$ místo funkcí (27) a budete počítat korekce ze vzorců (23), (24); korekce 1. řádu k energii ϵ_k pak jsou právě $\langle \phi_{ki} | W | \phi_{ki} \rangle$, vyjádřené vztahy (36).

Právě popsanou procedurou jsme tedy nejen odstranili obtíže spojené s použitím formulí (23), (24) na degenerované hladiny, ale současně jsme i našli korekce 1. řádu k energii. Proto také již v tomto kroku dojde zpravidla k částečnému nebo i úplnému sejmutí degenerace vlivem poruchového členu (obr. 43).



Obr. 43

Vlivem poruchy W se může z původně f -násobně degenerované hladiny ϵ_k sejmut (a) úplně nebo (b) částečně degenerace (schematické znázornění).

Z předchozích kapitol již víme, že degenerace (vyjma náhodnou) je důsledkem symetrie studovaného systému. Tato symetrie se projeví v tom, že hamiltonián soustavy je invariantní vzhledem k operacím symetrie soustavy (tj. nemění se, jestliže provedeme transformaci souřadnic odpovídající provedení operace symetrie, která převádí soustavu v sebe). Jestliže systém s hamiltoniánem \mathcal{H}_0 měl určitou symetrii, potom systém s hamiltoniánem $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W$ může mít symetrii stejnou nebo nižší; rozhodující je symetrie poruchového členu W . Hamiltonián \mathcal{H} je totiž invariantní pouze k těm operacím symetrie, k nimž je invariantní jak \mathcal{H}_0 tak W .

Ke snímání degenerace dochází proto, že poruchový člen má zpravidla nižší symetrii než \mathcal{H}_0 (např. \mathcal{H}_0 v případě elektronu v atomu má nejvyšší, tj. sférickou, symetrii a W je nějaké dodatečné pole, které již kulovou symetrii nemá). Rozhodnout na kolik hladin se degenerovaná hladina rozštěpí (a jakou symetrii budou mít odpovídající vlnové funkce ϕ_{ki}) je možné bez provádění konkrétních výpočtů, v podstatě pouze na základě znalostí grup symetrie operátorů \mathcal{H}_0, W (grupa symetrie operátoru je množina všech operací symetrie k nimž je operátor invariantní); je k tomu ovšem třeba znalost základních vět z teorie grup. Elementární úvod do této problematiky je v [9], skutečné příklady užití najdete např. v [10].

1.3) Poznámka o téměř degenerovaných hladinách

Často se stává, že v energiovém spektru studované soustavy jsou dvě (případně i více) hladiny - řekněme ϵ_k, ϵ_m - blízko sebe a ostatní jsou od nich dosti vzdálené. Přímá aplikace vzorců (23), (24) na tyto hladiny, i když nejsou degenerované, není obvykle možná; rozdíl $\epsilon_k - \epsilon_m$, který by se objevil v některých jmenovateli vzorců (23), (24), je malý a odpovídající členy by byly proto velké. Jinými slovy: není splněna podmínka (25) pro užití poruchového počtu. Postup, který se v tomto případě volí, je blízký tomu, který jsme právě užili na degenerovanou hladinu. Nebudeme ho zde uvádět i proto, že jsme mu již vlastně věnovali odst.V.2 v I.dílu skripty.

První krok spočívá v tom, že se vyřeší přesně vliv \mathcal{W} na blízké hladiny za předpokladu, že jsou to jediné hladiny energiového spektra (zanedbá se interakce s ostatními stavy); právě toto jsme dělali ve zmíněném odst.V.2.

V druhém kroku pak již můžeme, opět bez problémů, použít standardní poruchový počet, neboť v řadách (23), (24) se již nebudou objevovat (ze stejných důvodů jako u degenerované hladiny) velké členy; místo vlnových funkcí ψ_k, ψ_m budeme totiž pracovat s funkcemi (V.56).

1.4) Příklady použití poruchového počtu

1.4.1) Anharmonický lineární oscilátor

Potenciální energie harmonického oscilátoru je dána výrazem (VII.6): $V = kx^2/2$. V odst.VII.5 jsme viděli, že tuto potenciální energii často dostáváme jako 1. aproximaci, jestliže funkci $V(x)$ rozvine-
me v Taylorovu řadu okolo rovnovážné polohy a ukončíme ji kvadratickým členem (srov.(VII.87)). Jsou-li výchylky z rovnovážné polohy větší (např. při vyšších teplotách), začnou se výrazněji uplatňovat další, tzv. anharmonické, členy Taylorova rozvoje.

Předpokládejme, že jako další (poruchový) člen vezmeme člen úměrný x^3 . Přejdeme-li opět k proměnným χ, \mathcal{P} a za \mathcal{H}_0 vezmeme hamiltonián (VII.10a), tj.

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} (\mathcal{P}^2 + \chi^2), \quad (37a)$$

bude poruchový operátor

$$\mathcal{W} = \lambda \chi^3 \quad (37b)$$

kde $\lambda \ll 1$ je bezrozměrný parametr.

Dříve, než začneme mechanicky aplikovat vzorce poruchového počtu, musíme si ověřit, zda jsou splněny všechny předpoklady, které jsme při jejich odvození udělali.

Na potenciálu $X^2/2$ s poruchou (37b) si můžeme ukázat, že pouhý požadavek aby porucha byla malá, nemusí být postačující.

Pro $\lambda = 0$ má hamiltonián (37a) diskrétní energiové spektrum

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (38)$$

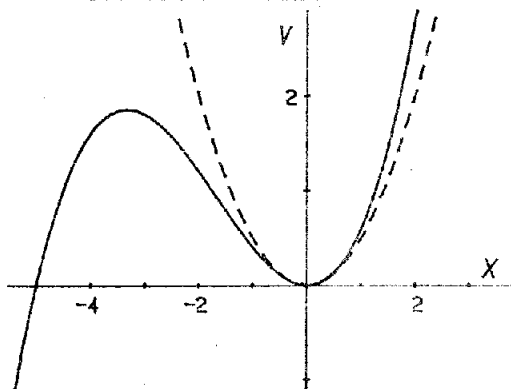
Dá se ukázat, že platí

$$\lambda | \langle k | X^3 | m \rangle | \ll | \epsilon_k - \epsilon_m | = | k - m |, \quad (39)$$

takže podmínka (25) je pro $\lambda \ll 1$ vždy splněna a použití poruchového počtu by zdánlivě nemělo nic bránit. Obezřetností při jeho aplikaci je však třeba proto, že pro $\lambda \neq 0$ má hamiltonián s potenciální energií

$$V = X^2/2 + \lambda X^3$$

spojitou část energiového spektra. Pro dostatečně velké záporné hodnoty proměnné X je totiž potenciální energie menší než celková energie částice (obr.44). Vlnové funkce a energie získané poruchovým počtem pak popisují vlastně nestacionární stavy. Částice totiž může projít potenciálovým valem a postupovat do $-\infty$. Pro malá λ je však tento proces málo pravděpodobný (bariéra je vysoká a pro stavy s malými kvantovými čísly n je značně široká) a proto budou řešení získaná metodou teorie poruch prakticky shodná se stacionárními stavy; v těchto případech se zpravidla mluví o kvazistacionárních stavech.



Obr.44

Potenciální energie

$$V = \frac{1}{2} X^2 + \lambda X^3 \quad \text{pro } \lambda = 0.1$$

Diskrétní energiové spektrum má částice vždy, když $V(X) > E$ pro $X \rightarrow \pm\infty$, což v našem případě není pro $X \rightarrow -\infty$ splněno. Čárkovane je vyznačen neporušený potenciál.

Vzorce poruchového počtu jsme odvodili v souřadnicové reprezentaci. Je samozřejmě možné postupovat při odvozování naprosto stejně a neodvolávat se přitom na žádnou konkrétní reprezentaci; vše se prostě provádí v Diracově vektorové symbolice. Výsledek, který tak získáme, je, vzhledem k označení které jsme užili pro maticové elementy, shodný s formulami (23), (24). Využijeme toho a provedeme řešení naší úlohy v reprezentaci kreačních a anihilačních operátorů s níž jsme se seznámili v kap.VII. Uvidíme, že je to elegantní algebraická cesta, která dovoluje snadno nalézt potřebné maticové prvky (podrobné řešení v souřadnicové reprezentaci najdete např. v I.dílu[5]).

Podle (VII.34) je operátor souřadnice χ vyjádřen takto:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a})$$

takže poruchový člen \mathcal{W} je v této reprezentaci vyjádřen operátorem

$$\mathcal{W} = \frac{\lambda}{2^{3/2}} (\hat{a}^+ + \hat{a})^3 \quad (40a)$$

S použitím komutační relace (VII.33) a definice operátoru \hat{n} podle (VII.32), můžeme (40a) snadno upravit na tvar

$$\mathcal{W} = \frac{\lambda}{2^{3/2}} [\hat{a}^{+3} + \hat{a}^3 + 3\hat{n}\hat{a}^+ + 3(\hat{n}+1)\hat{a}] \quad (40b)$$

Označíme-li $|m\rangle$ ket-vektor příslušející stavu s vlastní hodnotou ε_m (v souřadnicové reprezentaci je $|m\rangle \equiv \varphi_m$), potom obecný maticový prvek $\langle k|\mathcal{W}|m\rangle$ je součtem 4 členů (maticových prvků):

$$\begin{aligned} \langle k|\mathcal{W}|m\rangle = \lambda \cdot 2^{-3/2} [& \langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle + \langle k|\hat{a}^3|m\rangle + \\ & + 3\langle k|\hat{n}\hat{a}^+|m\rangle + 3\langle k|(\hat{n}+1)\hat{a}|m\rangle] \end{aligned} \quad (41)$$

Pro výpočet jednotlivých členů je třeba si uvědomit, že vlastní vektory \mathcal{H}_0 jsou ortonormální, tzn., že platí

$$\langle k|m\rangle = \delta_{km} \quad (42)$$

Vezměme např. první z maticových prvků v (41), tj. $\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle$.

Podle definice působení operátorů \hat{a}^+, \hat{a} (VII.48) je

$$\hat{a}^{+3}|m\rangle \equiv \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a}^+|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} |m+3\rangle,$$

takže (maticový prvek je skalárním součinem $|k\rangle$ s $(\hat{a}^{+3}|m\rangle)$)

$$\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} \langle k|m+3\rangle.$$

Vzhledem k platnosti (42) bude tedy nenulový pouze ten maticový prvek $\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle$, v němž je $k=m+3$. V tomto případě dostaneme

$$\langle m+3|\hat{a}^{+3}|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} \quad (43a)$$

Stejnou úvahou získáme nenulové maticové prvky pro zbývající tři sčítance v (41):

$$\langle m-3|\hat{a}^3|m\rangle = \sqrt{m(m-1)(m-2)} \quad (43b)$$

$$\langle m+1|\hat{n}\hat{a}^+|m\rangle = (m+1)^{3/2} \quad (43c)$$

(neboť $\hat{a}^+|m\rangle = \sqrt{m+1}|m+1\rangle$, $\hat{n}|m+1\rangle = (m+1)|m+1\rangle$)

$$\langle m-1|(\hat{n}+1)\hat{a}|m\rangle = m^{3/2} \quad (43d)$$

Nyní můžeme přistoupit k výpočtu korekčních členů pro vlastní hodnotu ε_k . Protože všechny diagonální prvky $\langle k|\mathcal{W}|k\rangle$ jsou rovny nule, je i korekce 1. řádu rovna nule. Čtyři nenulové maticové prvky (43) se uplatní až při výpočtu korekce 2. řádu. Ze sumy přes všechna $m \neq k$ zůstanou jen 4 členy s nenulovými maticovými prvky (43).

Jednoduchý (ale pozorný) výpočet dá pro energii E_k v aproximaci 2. řádu (přejdeme od ε_k k $E_k = \hbar\omega\varepsilon_k$; viz (VII.23))

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{15}{4} \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega - \frac{7}{16} \lambda^2 \hbar\omega \quad (44)$$

Porucha \mathcal{W} se tedy projeví snížením energiových hladin (bez ohledu na znaménko λ), přičemž tento pokles poroste s k . Energiové hladiny proto už nebudou ekvidistantně vzdálené, ale s rostoucím k se budou k sobě přibližovat; platí totiž

$$E_k - E_{k-1} = \hbar\omega \left[1 - \frac{15}{2} \lambda^2 k\right] \quad (45)$$

Korigovaný stavový vektor v aproximaci 1. řádu dostaneme dosazením maticových prvků ((41)+(43)) do vzorce (24):

$$\begin{aligned} \psi_k = & |k\rangle - 3\lambda \left(\frac{k+1}{2}\right)^{3/2} |k+1\rangle + 3\lambda \left(\frac{k}{2}\right)^{3/2} |k-1\rangle - \\ & - \frac{\lambda}{3} \left[\frac{(k+3)(k+2)(k+1)}{8}\right]^{1/2} |k+3\rangle + \\ & + \frac{\lambda}{3} \left[\frac{k(k-1)(k-2)}{8}\right]^{1/2} |k-3\rangle \end{aligned} \quad (46)$$

1.4.2) Atom vodíku v homogenním elektrickém poli. Starkův jev

Energiové hladiny elektronu, který se nachází pouze v elektrostatickém poli protonu, jsou (IX.44)

$$\varepsilon_n = -E_I \frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (47)$$

Pro $n \geq 2$ jsou hladiny n^2 -násobně degenerované (neuvažujeme-li spin).

Mějme nyní vodíkový atom vložený do homogenního elektrického pole s intenzitou \vec{E} ve směru osy z . Protože elektrické pole nemění stav spinu, nebudeme explicitně spinovou proměnnou σ a spinové kvantové číslo m_s uvažovat. K hamiltoniánu \mathcal{H}_0 pro izolovaný atom vodíku musíme dodat člen, který vyjadřuje interakční energii dipólového momentu atomu $\vec{d} = -e\vec{r}$ s polem $\vec{E} = (0,0,E)$:

$$\mathcal{W} = -\vec{d} \cdot \vec{E} = e\vec{r} \cdot \vec{E} = eEz \quad (48)$$

I pro velmi silná pole E bude energie (48) mnohem menší než energie (47). Vezměme např. $E = 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$; potom

$$|eEz| \approx eEa_0 \approx e \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1} \cdot 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,05 \text{ eV},$$

což je energie mnohem menší než ionizační energie $E_I = 13,6 \text{ eV}$. Je proto možné chápat \mathcal{W} jako poruchu a užít poruchový počet.

Energiová hladina pro $n=1$ (stav $1s$)Korekce 1. řádu je

$$\langle 1s | W | 1s \rangle = e \mathcal{E} \langle 1s | z | 1s \rangle \quad (49)$$

Na základě jednoduché úvahy můžeme bez počítání dospět k závěru, že maticový prvek (49) je roven nule: stav $1s$ je sféricky symetrický, takže elektron může být se stejnou pravděpodobností v bodech se souřadnicí z a $-z$. Maticový element (49) však vyjadřuje též střední hodnotu velkého počtu měření souřadnice z ve stavu $1s$ (viz (IV.113)), která musí být z uvedeného důvodu rovna nule. Neobjeví se proto žádný efekt úměrný \mathcal{E} .

Korekce 2. řádu je podle (20)

$$E_1^{(2)} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{\substack{n,l,m \\ n \neq 1}} \frac{|\langle 1,0,0 | z | n,l,m \rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_n} \quad (50)$$

Nebudeme ji explicitně počítat, je však jasné, že bude od nuly různá, neboť mezi stavy $|n,l,m\rangle$ existují takové, které mají opačnou paritu než stav $|1,0,0\rangle$, takže příslušný maticový prvek bude nenulový. Protože $\epsilon_1 - \epsilon_n < 0$ pro $n \geq 2$, bude korekce (50) záporná a základní stav $1s$ se v poruchovém poli (48) sníží.

Energiová hladina pro $n = 2$

je 4-násobně degenerovaná. Patří k ní stavy

$$\begin{aligned} &\psi_{2,0,0}, \quad \psi_{2,1,1}, \quad \psi_{2,1,-1}, \quad \psi_{2,1,0}, \text{ které označíme} \\ &|2s_0\rangle, \quad |2p_1\rangle, \quad |2p_{-1}\rangle, \quad |2p_0\rangle \end{aligned} \quad (51)$$

Protože jde o degenerovanou hladinu, musíme postupovat podle odst.1.2, tzn. nejprve najít vlastní vektory a vlastní hodnoty matice (31).

V našem případě je to matice 4×4 s maticovými prvky poruchy (48) mezi stavy (51). Většina těchto maticových elementů je rovna nule. Týká se to především těch prvků, v nichž vystupují vlnové funkce pro různé vlastní hodnoty \mathcal{L}_z (s různými kvantovými čísly m). Je tomu tak proto, že $e \mathcal{E} z$ komutuje s operátorem \mathcal{L}_z (platí $[z, \mathcal{L}_z] = 0$); potom totiž můžeme např. psát

$$0 = \langle 2p_{-1} | [e \mathcal{E} z, \mathcal{L}_z] | 2p_1 \rangle = \langle 2p_{-1} | e \mathcal{E} z (\mathcal{L}_z | 2p_1 \rangle) - (\langle 2p_{-1} | \mathcal{L}_z) e \mathcal{E} z | 2p_1 \rangle =$$

$$= \hbar | 2p_1 \rangle = -\hbar \langle 2p_{-1} |$$

$$= 2 \hbar \langle 2p_{-1} | e \mathcal{E} z | 2p_1 \rangle, \text{ takže}$$

$$\langle 2p_{-1} | e \mathcal{E} z | 2p_1 \rangle = 0 \quad (52)$$

Výsledek je konkrétním případem obecného pravidla: jestliže operátor W komutuje s nějakým integrálem pohybu \mathcal{A} hamiltoniánu \mathcal{H}_0 , jsou maticové prvky W mezi různými vlastními stavy operátoru \mathcal{A} rovny nule.

Závěr k němuž jsme právě došli, spolu s dřívějším poznatkem, že všechny diagonální prvky jsou rovny nule (viz úvahu za (49)), znamená, že v matici (31) zůstanou jen 2 nenulové maticové prvky:

$$\langle 2s_0 | e \mathcal{E} z | 2p_0 \rangle, \quad \langle 2p_0 | e \mathcal{E} z | 2s_0 \rangle \quad (53)$$

Protože jsou hermitovsky sdružené, stačí vypočítat pouze jeden z nich:

$$\begin{aligned} \langle 2s_0 | e \mathcal{E} z | 2p_0 \rangle &= \\ &= e \mathcal{E} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{200}^*(r, \theta, \varphi) r \cos \theta \psi_{210}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta = \\ &= \frac{e \mathcal{E}}{16\pi a_0^4} \int_0^\infty \exp(-r/a_0) \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r^4 dr \cdot \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

V integrálu přes r provedeme substituci $t = r/a_0$:

$$\int_0^\infty \exp(-r/a_0) \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r^4 dr = a_0^5 \int_0^\infty e^{-t} \left(1 - \frac{t}{2}\right) t^4 dt$$

Protože platí $\int_0^\infty e^{-x} x^n dx = n!$ ($n > 0$)

je tento integrál roven $-36a_0^5$.

Dále je

$$\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 t^2 dt = \frac{2}{3} \quad \text{a} \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

Celkem tedy

$$\langle 2s_0 | e \mathcal{E} z | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | e \mathcal{E} z | 2s_0 \rangle = -3e \mathcal{E} a_0 \quad (54)$$

a matice (31) je

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -3e \mathcal{E} a_0 & 0 & 0 \\ -3e \mathcal{E} a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (55)$$

takže stačí najít vlastní vektory a vlastní hodnoty vyznačené submatice dimenze 2×2 .

Vlastní hodnoty jsou kořeny charakteristické rovnice

$$\begin{vmatrix} -E & -3e \mathcal{E} a_0 \\ -3e \mathcal{E} a_0 & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (56)$$

takže (srov. (32))

$$E_1 = -3e \mathcal{E} a_0, \quad E_2 = +3e \mathcal{E} a_0 \quad (57)$$

Odpovídající ortonormální vlastní vektory \vec{b}_1, \vec{b}_2 (33) můžeme vybrat takto

$$\vec{b}_1 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (58)$$

Potom stav, kterému v nulté aproximaci přísluší vlnová funkce

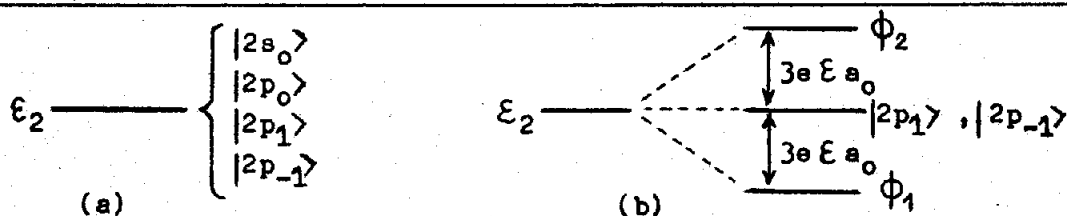
$$\phi_1 = 2^{-1/2} (|2s_0\rangle + |2p_0\rangle) \quad (59a)$$

bude mít v aproximaci 1.řádu posunutou energii o $-3e\xi a_0$ a stav s vlnovou funkcí

$$\phi_2 = 2^{-1/2} (|2s_0\rangle - |2p_0\rangle) \quad (59b)$$

bude mít energii posunutou o $+3e\xi a_0$.

Degenerace hladiny ε_2 se tedy sejme jen částečně, zůstane ještě nezměněný dvojnásobně degenerovaný stav (obr.45).



Obr.45

Vliv homogenního elektrického pole na vodíkovou hladinu ε_2 :
(a) bez pole, (b) v poli ξ .

Rozštěpení hladiny ε_2 se projeví v optickém spektru tak, že místo jediné čáry, odpovídající přechodu z hladiny ε_2 na ε_1 , se objeví 3 čáry, které přísluší přechodům z třech hladin v obr.45b na hladinu ε_1 .

Rozštěpení spektrálních čar vlivem elektrického pole se nazývá Starkův jev. Za povšimnutí ještě stojí, že zatímco pro nedegenerovaný stav 1s neexistoval Starkův jev úměrný ξ (korekce 1.řádu byly nulové), pro degenerované hladiny se objeví.

2. Variační metoda

Variační metoda, kterou si nyní popíšeme, má široké použití zejména v kvantové teorii atomů a molekul. Není to metoda poruchová, takže nevyžaduje dělení hamiltoniánu na \mathcal{H}_0 a malou dodatečnou energii \mathcal{W} ; zato však, jak uvidíme, její úspěšné a efektivní využití vyžaduje trochu fyzikální intuice a zkušenosti při odhadu vlnové funkce, která má být řešením studované stacionární Schrödingerovy rovnice. Nejčastěji se užívá pro nalezení přibližné energie a vlnové funkce základního stavu soustavy, je však možné ji snadno rozšířit i na excitované stavy.

2.1) Princip metody

Mějme libovolnou, kvadraticky integrovatelnou funkci ϕ , závislou na těchže souřadnicích jako sledovaná soustava. Předpokládejme pouze, že je normalizovaná, takže platí

$$\langle \phi | \phi \rangle \equiv \int \phi^* \phi \, d\tau = 1 \quad (60)$$

Poznámka:

Pro procvičení i přehlednost zápisu, budeme v dalším používat i Diracovu symboliku; v ní by $|\phi\rangle$ byl libovolný stavový vektor z prostoru stavových vektorů studované soustavy. Alternativně budeme používat pojmy vlnová funkce a stavový vektor. Abychom ještě více zjednodušili zápis, nebudeme explicitně uvádět index, který by vyjadřoval případnou degeneraci. Energiové spektrum soustavy budeme předpokládat diskretní.

Rozvíňme ϕ podle ortonormálního souboru vlastních funkcí (vektorů) hamiltoniánu soustavy :

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k \quad \text{nebo} \quad |\phi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle \quad (61)$$

kde ψ_k ($|k\rangle$) vyhovuje Schrödingerově rovnici

$$\mathcal{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad \text{nebo} \quad \mathcal{H} |k\rangle = E_k |k\rangle \quad (62)$$

$$\langle \psi_k | \psi_m \rangle = \delta_{km} \quad \text{nebo} \quad \langle k | m \rangle = \delta_{km} \quad (63)$$

Z normalizační podmínky (60) a relací (63) plyne

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{k,m} c_k^* c_m \langle k | m \rangle = \sum_{k,m} c_k^* c_m \delta_{km} = 1$$

takže

$$\sum_k |c_k|^2 = 1 \quad (64)$$

Vypočtíme nyní kvantověmechanickou střední hodnotu \mathcal{H} ve stavu ϕ (srov. (IV.113))

$$\begin{aligned} \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle &\equiv \int \phi^* \mathcal{H} \phi \, d\tau = \sum_{k,m} c_k^* c_m \underbrace{\langle k | \mathcal{H} | m \rangle}_{= E_m \delta_{km}} = \\ &= \sum_{k,m} c_k^* c_m E_m \underbrace{\langle k | m \rangle}_{= \delta_{km}} = \sum_k |c_k|^2 E_k \end{aligned} \quad (65)$$

Pravá strana (65) se evidentně zmenší, jestliže za všechna E_k dosadíme energii základního stavu E_0 . Potom platí

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 = E_0$$

Rovnost nastane pouze pro případ $c_0=1$, $c_2=c_3=\dots=0$, což podle (61) značí, že $\phi \equiv \psi_0$.

Souhrnně:

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \geq E_0 \quad \text{a} \quad \langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (66)$$

a znaménko rovnosti platí pouze v případě $\phi = \psi_0$ ($|\phi\rangle = |0\rangle$).

Získaný výsledek (66) ukazuje, že úloha nalézt energii a vlnovou funkci základního stavu soustavy je ekvivalentní úloze najít absolutní minimum funkcionálu

$$E[\phi] = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$$

s doplňující podmínkou

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (67)$$

Přibližné určení energie E_0 a odpovídající vlnové funkce ψ_0 se provede tak, že se zvolí "zkusmá funkce", která vedle souřadnic soustavy obsahuje určitý počet parametrů - řekněme $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$.

Vypočteme-li s touto funkcí funkcionál (67), bude také výsledek záviset na těchto parametrech (přes proměnné se integruje), tj.

$$E(\lambda_1, \dots, \lambda_m) = \int \phi^*(\vec{\xi}; \lambda_1, \dots, \lambda_m) \mathcal{H} \phi(\vec{\xi}; \lambda_1, \dots, \lambda_m) d\vec{\xi} \quad (68)$$

kde jsme symbolem $\vec{\xi}$ označili soubor souřadnic systému.

Minimum funkcionálu $E(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ pak dostaneme řešením soustavy

m rovnic, které získáme napsáním standardních podmínek pro extrém funkce:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda_m} = 0 \quad (69)$$

Uvedený postup se nazývá přímá variační metoda nebo Ritzova metoda. Při volbě zkusmé funkce se vychází z kvalitativní analýzy problému, při níž významnou roli hrají i poznatky o symetrii soustavy. Zdařile zvolená zkusmá funkce dá často velmi dobré výsledky i s jedním nebo několika málo parametry. Nahrazovat nedostatečné fyzikální znalosti, zkušenost a intuici zaváděním velkého počtu parametrů není dobré; jasně si to asi uvědomí každý, kdo alespoň trochu poznal, jaká úskalí a problémy přináší konkrétní numerické řešení minimalizačních úloh s mnoha proměnnými na počítači.

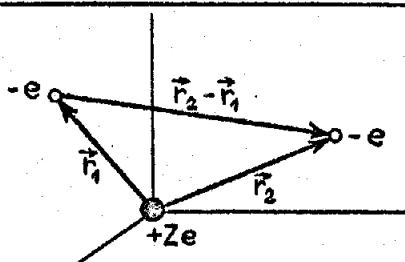
2.2) Příklad: základní stav atomu He a iontů podobných He

Hamiltonián pro 2 elektrony v poli jádra s nábojem $+Ze$, umístěným v počátku souřadnic, je (viz(VI.9))

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (70)$$

V hamiltoniánu (70) má $\nabla_1^2 \equiv \Delta_1$ obvyklý význam

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (i=1,2)$$



obr.46

Dva elektrony v poli jádra s nábojem $+Ze$. Jádro se předpokládá pevné v počátku souřadnic.

$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ pro $i=1,2$

Zkusmou funkci zvolíme ve tvaru

$$\phi(r_1, r_2) = \frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3} \exp \left[-Z^* \frac{r_1 + r_2}{a_0} \right] \quad (71)$$

Pro $Z^* = Z$ je to součin dvou funkcí $\psi_{100}(\vec{r}_i)$ ($i=1,2$) pro elektron v poli jádra s náboje $+Ze$ (srov. (IX.47)+(IX.58)); jestliže by v hamiltoniánu (70) nebyl poslední, elektron-elektronový, interakční člen, byla by to přesná vlnová funkce základního stavu. Náhrada Z (pro He je $Z=2$) parametrem Z^* vychází z představy, že žádný z elektronů "nepociťuje" celý náboj jádra $+Ze$, ale jakýsi efektivní náboj $+Z^*e$, protože elektrostatické pole jádra je vždy částečně odstíněno druhým z elektronů. Velikost Z^* se tak stává parametrem, který určíme z variační metody.

Střední hodnota $\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$ se rozpadá na tři členy: kinetickou energii elektronů E_k , potenciální energii elektronů v poli jádra s nábojem $+Ze$, kterou označíme E_c a konečně interakční energii E_1 mezi elektrony. Celkem jednoduchý výpočet dá (viz např. [5, vol. II])

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{Z^{*2} e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72a)$$

$$E_c = -\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = -\frac{2ZZ^* e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72b)$$

$$E_1 = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \frac{Z^* e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72c)$$

Celková energie $E = E_k + E_c + E_1$ je tedy (srov. (68))

$$E(Z^*) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \left(Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right) \quad (73)$$

Z podmínky pro minimum $\frac{dE}{dZ^*} = 0$ dostaneme

$$Z_o^* = Z - \frac{5}{16}, \quad (74)$$

takže energie základního stavu soustavy je

$$E_o = E(Z_o^*) = - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} \quad (75)$$

Z výrazu (74) je vidět, že efektivní náboj jádra je pro každý z elektronů skutečně menší než $+Ze$.

Odečteme-li hodnotu (75) od energie $Z^2 e^2 / 8\pi\epsilon_o a_o$ (určuje energii jediného elektronu v poli jádra s nábojem $+Ze$; viz (IX.58)), dostaneme ionizační energii

$$I_{var} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o a_o} \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right) \quad (76)$$

Poznamenejme ještě, že energie základního stavu počítaná v 1. aproximaci poruchového počtu s tím, že za poruchu považujeme elektron-elektronovou interakci (poslední člen) v (70) dá (viz např. [2]) energii (73) v níž je $Z^* = Z$. Ionizační energie pak je

$$I_{por} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_o a_o} \left(Z - \frac{5}{4} \right) \quad (77)$$

Porovnání hodnot (76), (77) s experimentálně zjištěnými hodnotami je pro He a několik iontů v tab.7.

Tabulka 7 Porovnání vypočtených ionizačních energií s hodnotami zjištěnými experimentálně (energie je uváděna v jednotkách $e^2/4\pi\epsilon_o a_o$)			
	I_{por}	I_{var}	I_{exp}
He	0,750	0,848	0,903
Li ⁺	2,625	2,723	2,780
Be ⁺⁺	5,500	5,598	5,656
B ⁺⁺⁺	9,375	9,473	9,532
C ⁴⁺	14,250	14,348	14,41

Z tabulky je vidět, že jednoduchá variační metoda dává uspokojivou shodu s experimentem, mnohem lepší než poruchová metoda (což je pochopitelné, neboť elektron-elektronový člen není malý).

2.3) Lineární kombinace funkcí jako zkusmá funkce

Často se zkusmá funkce volí ve tvaru lineární kombinace

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_p f_p \quad (78)$$

kde f_1, f_2, \dots, f_p jsou známé funkce a koeficienty c_1, c_2, \dots, c_p představují parametry, které se mají variační metodou určit. Takováto volba zkusmé funkce je velice častá v teorii chemické vazby v molekulách. Molekulový orbital ϕ (jednoelektronová vlnová funkce pro elektron v molekule) se hledá jako superpozice vhodně vybraných atomových orbitalů f_1, \dots, f_p ; metoda je známa pod zkratkou LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Při užití ϕ ve tvaru (78) se zpravidla nevyžaduje ani normalizace funkcí f_1, \dots, f_p , ani jejich vzájemná ortogonalita (obecně tedy může být $\langle f_i | f_j \rangle \neq 0$ pro všechna $i, j=1, \dots, p$). Z normalizační podmínky (60) pro funkci ϕ získáme pro koeficienty c_1, \dots, c_p podmínku (na rozdíl od (64), kde ovšem ψ_k byly vlastní funkce \mathcal{H} !)

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j = 1 \quad (79)$$

kde

$$S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau \quad (80)$$

Funkcionál (68) po dosazení z (78) je

$$E(c_1, \dots, c_p) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j \quad (81)$$

kde

$$H_{ij} = \langle f_i | \mathcal{H} | f_j \rangle = \int f_i^* \mathcal{H} f_j d\tau \quad (82)$$

Úkolem opět je, určit minimum (81) při současném splnění podmínky (79). Provést se to dá tzv. metodou Lagrangeových multiplikátorů [11,13,14]. Podle ní se podmínka (79), vynásobená zatím neurčeným koeficientem ε (Lagrangeovým multiplikátorem), přičte k funkcionálu (81) a hledá se pak minimum tohoto nového funkcionálu, již bez dalších omezujících podmínek. Mějme tedy funkcionál

$$W(c_1, \dots, c_p) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p [H_{ij} - \varepsilon S_{ij}] c_i^* c_j \quad (83)$$

Z podmínek pro extrém

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0, \dots, \frac{\partial W}{\partial c_p} = 0$$

dostaneme soustavu p homogenních algebraických rovnic pro c_1, \dots, c_p :

$$\sum_{j=1}^p (H_{1j} - \varepsilon S_{1j}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,p) \quad (84)$$

Aby tato soustava měla netriviální (tj. jiné než $c_1=c_2=\dots=c_p=0$) řešení, musí být determinant soustavy roven nule, tj. musí platit

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1p} - \varepsilon S_{1p} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2p} - \varepsilon S_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{p1} - \varepsilon S_{p1} & H_{p2} - \varepsilon S_{p2} & \dots & H_{pp} - \varepsilon S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (85)$$

Rozvedeme-li determinant, bude (85) algebraickou rovnicí stupně p v proměnné ε . Ke každému z p kořenů

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p \quad \text{potom stanovíme řešení}$$

$$c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \dots, c_p^{(1)} \quad (i = 1, 2, \dots, p),$$

která nejsou identicky rovna nule.

Ujasněme si ještě fyzikální význam veličin ε . Vynásobením rovnic (84) c_i^* a sečtením přes $i=1,2,\dots,p$ obdržíme

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j - \varepsilon \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j = 0 \quad (86)$$

První člen je podle (81) roven $E(c_1, \dots, c_p)$, ve druhém je dvojná suma podle (79) rovna 1, takže

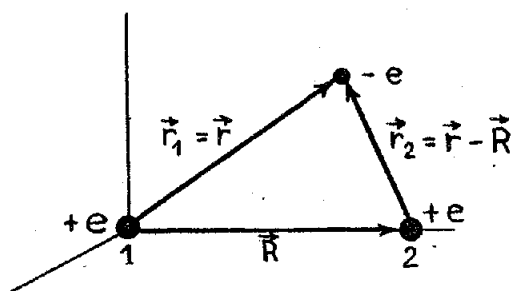
$$\varepsilon = E(c_1, \dots, c_p).$$

Při uspořádání $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_p$ je ε_1 energie základního stavu E_0 s vlnovou funkcí $\phi_0 = c_1^{(1)} f_1 + \dots + c_p^{(1)} f_p$. Veličiny $\varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$ s příslušnými funkcemi $\phi_{1-1} = c_1^{(1)} f_1 + \dots + c_p^{(1)} f_p$ odpovídají energiím a vlnovým funkcím excitovaných stavů. Pro ně však bývá získané přiblížení zpravidla horší než pro základní stav.

2.4) Molekulární iont H_2^+

2.4.1) Řešení

Iont H_2^+ je nejjednodušším systémem s chemickou vazbou. Tvořen je elektronem vázaným ke dvěma protonům (obr.47). Výsledný náboj soustavy je $+e$ a podle klasické elektrodynamiky nemá takový systém stabilní vázaný stav. Kvantová mechanika nejen objasňuje jeho existenci, ale dává i hodnoty pro disociační energii a rovnovážnou vzdálenost protonů.



Obr.47

Molekulární iont H_2^+ . Elektron v poli dvou nepohyblivých protonů ve vzdálenosti R . Jeden z protonů umístíme do počátku souřadnic. V textu značí $r_1 = |\vec{r}_1| = |\vec{r}|$, $r_2 = |\vec{r}_2| = |\vec{r} - \vec{R}|$.

S označením proměnných podle obr.47 je hamiltonián iontu H_2^+ s nepohyblivými jádry ve vzdálenost R (viz adiabatickou aproximaci, odst.VII.5.1.1)

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (87)$$

kde v ∇^2 vystupují derivace podle \vec{r} (polohový vektor elektronu).

Nachází-li se elektron v blízkosti některého z protonů, pohybuje se v elektrostatickém poli velmi podobném tomu, které je v atomu H. To nás přivádí na myšlenku, vzít za zkusmou funkci (78) pro základní stav H_2^+ lineární kombinaci vodíkových 1s-orbitalů:

$$\phi(\vec{r}) = c_1 \psi_{100}(\vec{r}_1) + c_2 \psi_{100}(\vec{r}_2) = c_1 \psi_{100}(\vec{r}) + c_2 \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (88)$$

kde

$$\psi_{100}(\vec{r}_i) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r_i/a_0) \quad (i=1,2) \quad (89)$$

Zde i v dalším proměnnými r_1, r_2 rozlišujeme vzdálenost elektronu od protonu 1, resp. 2. Tyto veličiny však nejsou nezávislé (viz obr.47). V následujících integrálech se provádí integrace přes proměnnou \vec{r} ($d\tau = dx dy dz$).

V soustavě rovnic (84) pro neznámé c_1, c_2 se objeví veličiny

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \\ H_{12} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S - A \\ H_{21} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S - A \\ H_{22} &= \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \end{aligned} \quad (90)$$

Při psaní výrazů (90) jsme využili toho, že $\psi_{100}(\vec{r}_1)$ vyhovuje Schrödingerově rovnici pro atom vodíku s vlastní hodnotou

$$-E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

a zavedli jsme označení

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_2} |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 d\tau \quad (91)$$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau \quad (92)$$

$$S = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau \quad (93)$$

Tyto integrály se zpravidla nazývají: coulombovský (C), rezonanční (A) a překryvový (S).

Z výrazů (90) je vidět, že

$$H_{11} = H_{22} \quad \text{a} \quad H_{12} = H_{21} \quad (94)$$

což je přirozeným důsledkem symetrie H_2^+ vzhledem k rovině kolmé ke spojnici protonů a procházející půlícím bodem R. Z hlediska hamiltoniánu (87) to znamená, že je invariantní k záměně r_1, r_2 , takže musí být invariantní k této záměně i maticové prvky (90). Totéž platí i pro maticové elementy S_{ij} (80), takže

$$S_{11} = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = 1 \quad (95)$$

(neboť funkce ψ_{100} podle (89) jsou normalizované)

a překryvové integrály jsou

$$S_{12} = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) d\tau = \int \psi_{100}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_1) d\tau = S_{21} = S \quad (96)$$

Dosadíme-li nyní z(90)-(96) do rovnice (85), získáme kvadratickou rovnici pro ϵ , jejíž kořeny jsou

$$\epsilon_B = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{C+A}{1+S} \quad (97)$$

$$\epsilon_A = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{C-A}{1-S} \quad (98)$$

S kořenem ϵ_s mají rovnice (84) řešení $c_1 = c_2 = N_s$, takže stavu s touto energií přísluší vlnová funkce (88)

$$\phi_s = N_s [\psi_{100}(r_1) + \psi_{100}(r_2)] \quad (99)$$

Kořenu ϵ_a přísluší řešení $c_1 = -c_2 = N_a$ a tedy vlnová funkce

$$\phi_a = N_a [\psi_{100}(r_1) - \psi_{100}(r_2)] \quad (100)$$

Normalizační konstanty N_s, N_a získáme z normalizační podmínky ($\psi_i = \psi_{100}(r_i)$)

$$|N_{s,a}|^2 \int (\psi_1 \pm \psi_2)^2 d\tau = |N_{s,a}|^2 \int (\psi_1^2 + \psi_2^2 \pm 2\psi_1\psi_2) d\tau = |N_{s,a}|^2 2(1 \pm S) = 1$$

takže

$$N_s = [2(1+S)]^{-1/2}, \quad N_a = [2(1-S)]^{-1/2} \quad (101)$$

K závěru, že funkce (80) musí být symetrická nebo antisymetrická jsme ovšem mohli dojít bez počítání, pouze na základě symetrie iontu H_2^+ . Jak víme (odst. II.4.3 a postulát 4 v kap. IV), veličiny $|c_1|^2, |c_2|^2$ určují pravděpodobnost, že elektron bude nalezen ve stavu $\psi_{100}(r_1)$, resp. $\psi_{100}(r_2)$. Vzhledem k symetrii systému však jsou tyto pravděpodobnosti stejné, takže musí platit $|c_1|^2 = |c_2|^2$, což lze splnit s $c_1 = c_2$ nebo $c_1 = -c_2$.

2.4.2) Překryvový, coulombovský a rezonanční integrál

Chceme-li získat numerické výsledky, musíme spočítat integrály S, C, A . Poměrně snadno to můžeme provést po transformaci k eliptickým souřadnicím ξ, η, φ podle vztahů

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_1 - r_2)/R, \quad \varphi \quad (102)$$

kde φ označuje azimutální úhel při rotaci kolem osy určené spojnicí protonů. Eliptické souřadnice se mění v těchto intervalech

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (103)$$

Infinitesimální objemový element v těchto souřadnicích (obdoba výrazu (VIII.5) pro sférické souřadnice) je [13]

$$d\tau = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (104)$$

Přechodem k těmto souřadnicím se výrazy pro S, C, A redukuje na elementární integrály. Ukažme si výpočet na překryvovém integrálu S :

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_{100}^*(r_1) \psi_{100}(r_2) d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp[-(r_1+r_2)/a_0] d\tau = \\ &= \frac{\rho^3}{8\pi} \int_1^\infty d\xi e^{-\rho\xi} \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\rho^3}{2} \int_1^\infty \xi^2 e^{-\rho\xi} d\xi - \frac{\rho^3}{6} \int_1^\infty e^{-\rho\xi} d\xi = \\ &= (1 + \rho + \rho^2/3) e^{-\rho} \end{aligned} \quad (105)$$

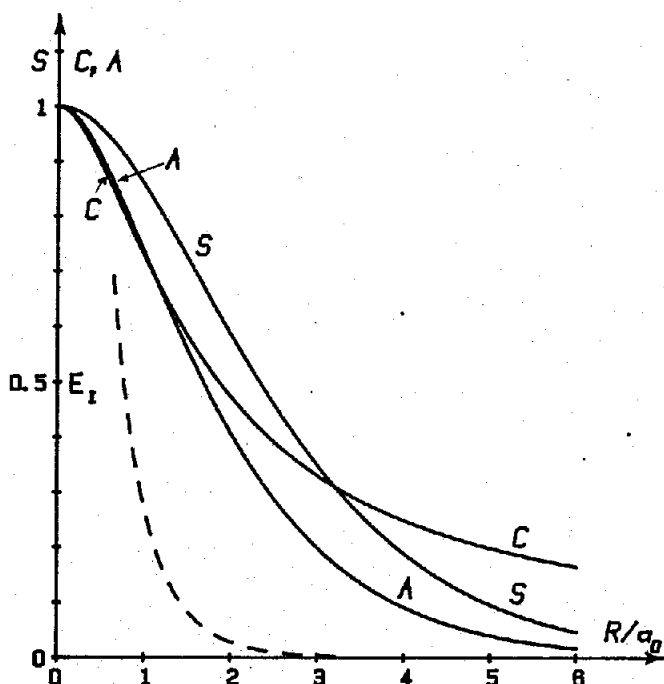
kde $\rho = R/a_0$ je vzdálenost mezi protony měřená v Bohrových poloměrech.

Podobně pro C a A dostaneme bez obtíží výrazy

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho} [1 - (1+\rho)e^{-2\rho}] = \frac{2}{\rho} [1 - (1+\rho)e^{-2\rho}] E_I \quad (106)$$

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho} (1+\rho)e^{-\rho} = 2e^{-\rho}(1+\rho) E_I \quad (107)$$

Výrazy (105)-(107) spolu s funkcí $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho a_0} - C$ jsou v obr.48.



Obr.48

Závislost S(překryvový integrál), C(coulombovský integrál) a A(rezonanční integrál) na vzdálenosti protonů ρ měřené v Bohrových poloměrech ($\rho = R/a_0$). Pro $R \rightarrow \infty$ klesají S a A k nule exponenciálně, zatímco C klesá $\sim 1/\rho$. "Stíněná" interakce protonu 1 s atomem H v místě 2 (obr.47) daná výrazem $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 \rho} - C$ klesá rovněž exponenciálně (čára - - - -).

Všimněme si ještě blíže jednotlivých integrálů.

Překryvový integrál S

Jeho velikost závisí na tom, do jaké míry se funkce vystupující v integrandu (80) překrývají; výrazný příspěvek do hodnoty S přináší pouze ty části prostoru, v nichž jsou obě funkce od nuly různé (přesněji: kde obě nabývají nezanedbatelných hodnot; klesají exponenciálně, takže nejsou nikdy rovny přesně nule).

Coulombovský integrál C

vyjadřuje elektrostatickou interakci (až na znaménko) mezi jedním z protonů a elektronem ve stavu ψ_{100} u druhého protonu (tj. atom H ve stavu $1s$). Integrand v (91) můžeme totiž chápat jako interakční energii náboje v elementárním objemu $d\tau$ (tj. $-e|\psi_{100}(r_1)|^2 d\tau$) s nábojem protonu $+e$ ve vzdálenosti r_2 . Integrací přes všechna \vec{r} ($\vec{r}_1 = \vec{r}, \vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}$) pak dostaneme celkovou energii protonu 2 s elektronem v atomu H v místě 1.

Ve vzorci (90) pro H_{11} ($=H_{22}$) je možné chápat C jako veličinu modifikující odpudivou interakční energii $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ mezi protony: je-li elektron ve stavu $\psi_{100}(\vec{r}_1)$, odpovídá mu prostorové rozložení záporného náboje kolem protonu 1, které odstíňuje jeho interakci s protonem 2. Protože ve stavu ψ_{100} je náboj rozložen se sférickou symetrií, musí se soustava proton 1 + záporný náboj v jeho okolí, projevovat ve vzdálenostech $R \gg a_0$ jako dva bodové náboje $+e$, $-e$ v témže místě; to znamená, že musí platit

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C \right] = 0 \quad (108)$$

Pro konečná R je stínící efekt záporného náboje pouze částečný, takže musí platit

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C > 0 \quad (109)$$

Závislost výrazu na levé straně (109) na proměnné R je v obr. 48.

Je jasné, že samotný člen H_{11} , resp. H_{22} , nemůže objasnit chemickou vazbu, neboť funkce $H_{11}(R)$ nemá minimum pro konečná R .

Rezonanční integrál A

Skutečnost, že H_{12} ($=H_{21}$) není rovno nule, vyjadřuje možnost "přeskoku" elektronu z okolí jednoho protonu do okolí druhého; jinými slovy: jsou možné přechody mezi stavy $\psi_{100}(r_1)$, $\psi_{100}(r_2)$. Tímto problémem jsme se ostatně již zabývali v kap.V, odst.2 a nebudeme proto výklad opakovat. Zde jen zdůrazníme, že i rezonanční integrál představuje elektrostatickou interakci (nejde o žádný nový typ silového působení), která však nemá tak průhlednou klasickou interpretaci jako v případě integrálu C ; je typickým důsledkem kvantověmechanického pojetí, reprezentovaného zde především principem superpozice. Z obr.48 je zřejmé, že (na rozdíl od C) se uplatňuje na malých vzdálenostech R ; je to pochopitelné, neboť závisí na stupni překrytí vlnových funkcí $\psi_{100}(\vec{r}_1)$, $\psi_{100}(\vec{r}_2)$.

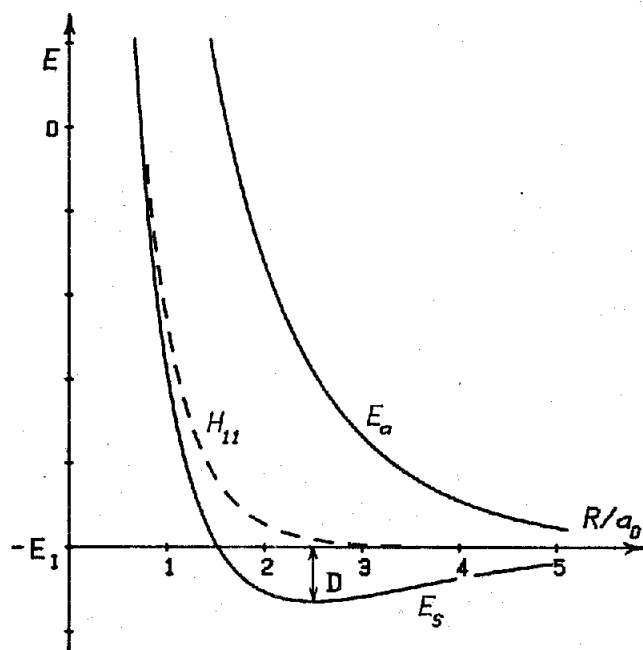
2.4.3) Vazební a antivazební stavy

Celkovou energii iontu H_2^+ , jako funkci vzdálenosti protonů R , získáme dosazením (105)-(107) do (97), (98):

$$E_{s,a} = \left\{ -1 + \frac{2}{\varrho} \left[1 - \frac{1 - (1+\varphi)e^{-2\varphi} \pm (1+\varphi)e^{-\varphi}}{1 \pm (1+\varphi + \varphi^2/3)e^{-\varphi}} \right] \right\} E_I \quad (110)$$

kde horní znaménko platí pro E_s a spodní pro E_a . Závislosti (110) jsou vyneseny v obr.49.

Pro velká R , tj. pro $\varrho \rightarrow \infty$, $E_s = E_a = -E_I$; to je pochopitelný a správný výsledek, protože při zvětšování R zůstane elektron lokalizován u jednoho z protonů s nímž vytvoří atom H .



Obr.49

Závislost energie E molekulárního iontu H_2^+ na vzdálenosti protonů $\varphi = R/a_0$. Vedle energií E_s, E_a podle (110) je zakreslena ještě funkce $H_{11}(\varphi)$ ($=H_{22}(\varphi)$). D je disociační energie. Rovnovážná vzdálenost protonů odpovídá minimu na křivce E_s .

Vlnové funkce ϕ_s, ϕ_a (viz (99), (100)), příslušející ke stavům s energií E_s , resp. E_a , jsou příkladem molekulových orbitalů. Z grafu 49 je vidět, že ve stavu ϕ_s má závislost $E_s = E_s(R)$ minimum v bodě $R_0 \approx 2,5a_0 = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Tato vzdálenost by měla podle našeho výpočtu být rovnovážnou vzdáleností protonů v iontu H_2^+ ; energie soustavy pro toto R_0 je

$$E_{s0} = -1,13 E_I = -15,36 \text{ eV}.$$

Disociační energie, tj. energie potřebná k rozdělení H_2^+ na proton + H, vychází

$$D = -E_I - E_{s0} = 1,76 \text{ eV}.$$

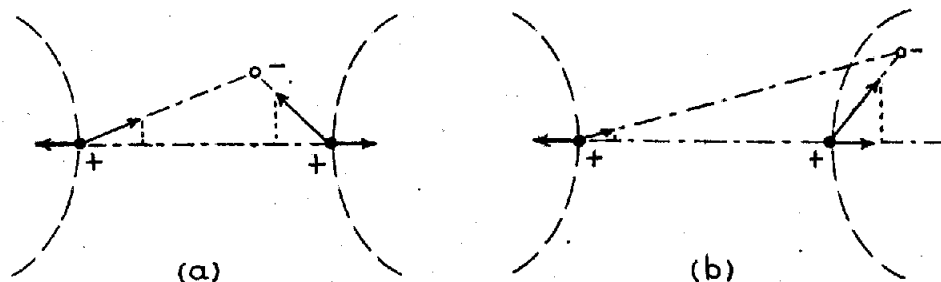
Experimentálně zjištěné hodnoty jsou

$$R_{\text{exp}} = 1,06 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{a} \quad D_{\text{exp}} = 2,791 \text{ eV}.$$

O příčinách rozdílů se ještě zmíníme v závěru odstavce.

Elektron, který je ve stavu ϕ_s , realizuje vazbu mezi protony iontu H_2^+ a ϕ_s se proto nazývá vazební orbital. Naproti tomu ve stavu ϕ_a neexistuje na křivce $E_a = E_a(R)$ minimum, v němž by se mohla realizovat stabilní konfigurace (má-li soustava energii v minimu, je potřeba energii dodat aby se vyvedla ze stavu s touto energií). Proto se ϕ_a nazývá antivazební orbital.

Proč se může prostřednictvím elektronu uskutečnit vazba mezi odpuzujícími se kladnými náboji (zde protony s nábojem $+e$) si můžeme ujasnit na základě jednoduché klasické úvahy, schematicky znázorněné na obr.50. Jak je z obrázku vidět, záporný náboj rozmístěný v určité části prostoru mezi kladnými náboji, může přispívat k vytvoření vazby, zatímco ve zbývající části prostoru má spíše antivazební vliv.



Obr.50

Schematické znázornění skutečnosti, že záporný náboj může přispívat k vazbě mezi kladnými náboji (a) nebo jen modifikovat odpudivou sílu (b); (a) kladné náboje se vzájemně odpuzují, současně však na ně působí přitažlivá síla od záporného náboje, jejíž průmět do směru spojnice kladných nábojů se skládá se zmíněnou odpudivou silou. Při vhodné poloze záporného náboje může být výslednice sil taková, že odpovídá přitažlivé síle mezi kladnými náboji. Nejsilnější vazebný efekt vykazuje záporný náboj na spojnici kladných nábojů.

(b) znázornění polohy záporného náboje, v níž jen modifikuje odpudivou sílu mezi kladnými náboji.

V prostoru lze vyznačit plochy (v obrázku schematicky znázorněny čárkovane), které oddělují prostor v němž se záporný náboj projevuje vazebně, od prostoru v němž působí antivazebně.

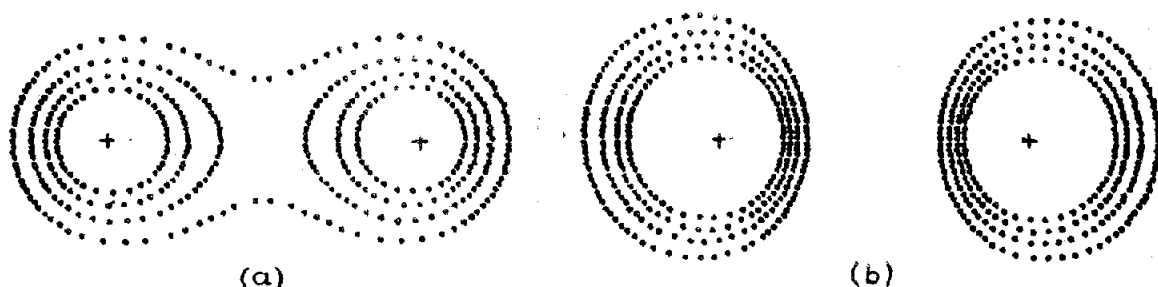
Rozdělení záporného náboje v H_2^+ , určené pravděpodobností výskytu elektronu ve stavu ϕ_s , resp. ϕ_a , jasně ukazuje, proč stav ϕ_s je stavem vazebním a ϕ_a stavem antivazebním (obr. 51,52). Ve stavu ϕ_s je velká pravděpodobnost výskytu elektronu mezi protony, zatímco pro stav ϕ_a je rovina symetrie kolmá na spojnici protonů dokonce plochou, na níž je nulová pravděpodobnost výskytu elektronu.

Je dobré si ještě uvědomit, že získaná přibližná řešení nejsou v pořádku pro $R \rightarrow 0$. Z obr.48 je vidět, že pro $R \rightarrow 0$ jde S k 1 a A, C jdou k $2E_I$. Odečteme-li odpudivou energii protonů rovnou $e^2/4\pi\epsilon_0 R$, dostaneme pro energii elektronu z (97)

$$\lim_{R \rightarrow 0} E_s(R) = -3E_I.$$

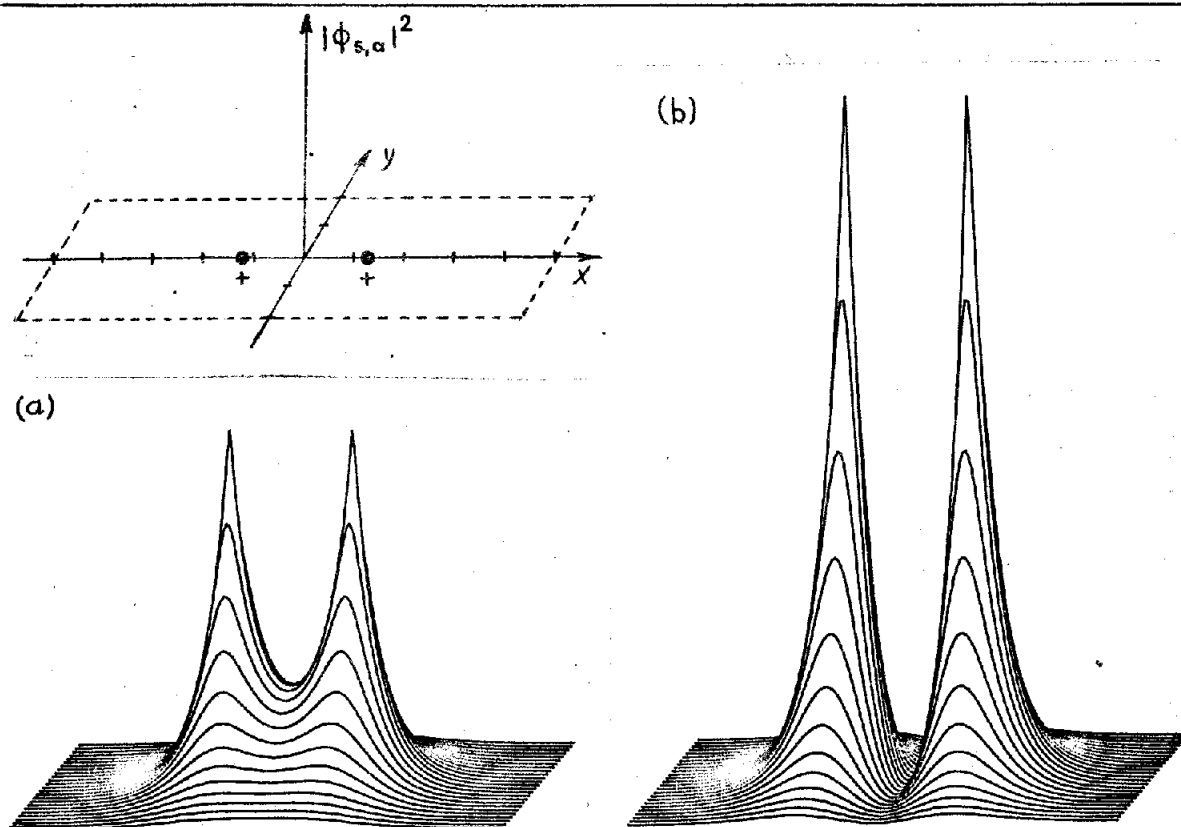
Pro $R \rightarrow 0$ však systém H_2^+ přechází v iont He^+ (přítomnost jednoho nebo dvou neutronů v jádře He nic nemění na naší úvaze) v němž je podle (IX.58) energie elektronu v základním stavu $-4E_I$ a nikoliv $-3E_I$. Navíc, jak snadno ověříte, ani vlnová funkce ϕ_s nepřechází pro $R \rightarrow 0$ ve správnou vlnovou funkci pro elektron v He^+ . Z těchto výsledků je pochopitelné, proč vypočtené hodnoty jsou menší než experimentálně zjištěné: vypočtené křivky $E(R)$ leží nad reálnými závislostmi a mají povlovnější pokles při $R \rightarrow 0$. Jestliže k nim znovu přidáme člen $e^2/4\pi\epsilon_0 R$, bude na reálné závislosti $E(R)$ minimum hlubší, ostřejší a při menší hodnotě R než na vypočtené závislosti.

Závěrem ještě poznamenejme, že problém H_2^+ jde vyřešit exaktně, přejde-li se ve Schrödingerově rovnici s hamiltoniánem (87) k parabolickým souřadnicím. Výsledky, které se z těchto výpočtů získají pro R_0 a D , jsou ve velmi dobré shodě s experimentem.



Obr.51

Plochy $|\phi_{s,a}|^2 = \text{const}$ jsou rotačně symetrické kolem osy určené spojnici protonů. V obrázku jsou řezy 4 těchto ploch (pro $\text{const} = .03, .04, .05, .06$) rovinou obsahující spojnici protonů pro : (a) vazební orbital ϕ_s , (b) antivazební orbital ϕ_a . Poloha protonů je vyznačena +.



Obr.52

Funkce $|\phi_{s,a}|^2$ v libovolné rovině (zde xOy) obsahující oba protony v H_2^+ pro: (a) vazební orbital ϕ_s , (b) antivazební orbital ϕ_a . V levém horním rohu je vyznačena použitá souřadná soustava (1 dílek = a_0).

XI. PORUCHY ZÁVISLÉ NA ČASE . PŘECHODY

1. Formulace úlohy

Ústředním tématem této kapitoly je výpočet pravděpodobnosti přechodu soustavy z jednoho stacionárního stavu do druhého pod vlivem nějaké vnější, na čas závislé, poruchy. S úlohami tohoto typu se v praxi setkáváme velice často. Značná část experimentů je totiž uspořádána tak, že na zkoumanou fyzikální soustavu působíme nějakými vnějšími vlivy (elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem apod.) a sledujeme odezvu soustavy na působící vnější podněty. Vyhodnocení experimentu pak spočívá ve vytvoření modelu studované soustavy, vypočítání reakce modelu na působící vnější vlivy a porovnání s naměřenými hodnotami; přijatelný souhlas vypočtených a naměřených hodnot pak svědčí ve prospěch přijatého modelu.

Připomeňme si ještě, že v jednoduché podobě jsme již úlohu tohoto typu řešili v odst. VI.2.3; výsledkem provedených výpočtů tam byla tzv. Rabiho formule. Problém, který budeme řešit nyní, je mnohem obecnější. Budeme uvažovat systémy s libovolným počtem diskretních stavů (v odst. VI.2.3 jsme měli soustavu pouze se dvěma stavy), případně i se spojitým spektrem. Porucha $W(t)$, působící na takovou soustavu, bude libovolnou funkcí času. Na druhé straně je ovšem pochopitelné, že při tak obecném přístupu bude možné získávat pouze přibližná řešení.

Mějme tedy kvantovou soustavu s hamiltoniánem \mathcal{H}_0 a označme jeho vlastní hodnoty E_n a vlastní funkce φ_n , takže platí

$$\mathcal{H}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (1)$$

Pro jednoduchost budeme nejprve předpokládat, že spektrum je diskretní a nedegenerované; zobecnění není obtížné a bude provedeno později.

Nechť v čase $t=0$ začne na soustavu působit nějaká porucha $W(t)$. Výsledný hamiltonián pak je

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + W(t) \quad (2a)$$

Z obdobných důvodů jako v předchozí kapitole, zavedeme bezrozměrný reálný parametr $\lambda \leq 1$ a budeme psát místo (2a)

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \lambda W(t) \quad (2b)$$

Energie reprezentovaná operátorem $W(t)$ je pro $t < 0$ rovna nule.

Předpokládejme dále, že v čase $t=0$ byla soustava ve stavu φ_i s energií E_i . Jestliže začala v $t=0$ působit porucha $W(t)$, stav φ_i již nebude obecně vlastním stavem porušeného hamiltoniánu $\mathcal{H}(t)$. V dalším se zaměříme na výpočet pravděpodobnosti, že v čase $t > 0$ bude soustava nalezena v nějakém stavu φ_f s energií E_f . Jinými slovy: budeme se zabývat přechody mezi stacionárními stavy neporušené soustavy, indukovanými poruchou.

Pouhá formulace úlohy je snadná. V čase $t > 0$ se stav soustavy vyvíjí ve shodě se Schrödingerovou rovnicí (IV.83)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(t) = [\mathcal{H}_0 + \lambda W(t)] \psi(t), \quad (3)$$

která má s počáteční podmínkou

$$\psi(t=0) = \varphi_1 \quad (4)$$

jediné řešení.

Hledaná pravděpodobnost $P_{1f}(t)$, že soustava bude v čase t ve stavu φ_f je (viz (IV.73))

$$P_{1f}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \int \varphi_f^* \psi(t) d\tau \right|^2 \quad (5)$$

K výpočtu $P_{1f}(t)$ je tudíž třeba nalézt řešení rovnice (3), které vyhovuje podmínce (4). Přesné řešení je obecně nemožné, takže opět přichází ke slovu přibližné metody. V dalším budeme hledat $\psi(t)$ ve tvaru mocninové řady v λ a vypočteme explicitně $\psi(t)$ i $P_{1f}(t)$ v přiblížení 1. řádu (vzhledem k λ). Získané obecné formule budeme pak aplikovat na dva důležité speciální případy: poruchu měnící se v čase periodicky a poruchu působící jen po určitou dobu, avšak během této doby konstantní. V následující kapitole si ještě podrobněji všimneme důležitého tématu - interakce atomu s elektromagnetickým polem.

2. Přibližné řešení

Rozvííme hledanou funkci $\psi(t)$ podle vlastních funkcí operátoru \mathcal{H}_0 :

$$\psi(t) = \sum_k c_k(t) \varphi_k \quad (6)$$

Časová závislost $\psi(t)$ je soustředěna v koeficientech $c_k(t)$, pro něž platí (srov. (IV.8))

$$c_k(t) = \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle \quad (7)$$

Rovnice pro koeficienty $c_k(t)$ získáme obvyklým postupem. Rozvoj (6) dosadíme do (3), místo $\mathcal{H}_0 \varphi_k$ dosadíme podle (1) $E_k \varphi_k$, levou i pravou stranu rovnice vynásobíme funkcí φ_n^* a zintegrujeme přes celý prostor proměnných ve funkcích φ (provedeme tím vlastně projekci obou stran rovnice (3) na stav φ_n ; srov. díl I, str. 108). Označíme-li

$$W_{nk}(t) = \langle \varphi_n | W(t) | \varphi_k \rangle = \int \varphi_n^* W(t) \varphi_k d\tau \quad (8)$$

a využijeme ještě podmínku ortonormality vlastních funkcí operátoru \mathcal{H}_0 :

$$\langle \varphi_n | \varphi_k \rangle = \int \varphi_n^* \varphi_k d\tau = \delta_{nk}, \quad (9)$$

obdržíme soustavu rovnic

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda W_{nk}(t) c_k(t) \quad (10)$$

Rovnice v soustavě (10) jsou vzájemně "svázané" přes maticové prvky W_{nk} . Jestliže by všechny prvky W_{nk} byly nulové (porucha W by nepůsobila), rovnice by byly vzájemně nezávislé a jejich řešení by bylo

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (11)$$

Jestliže jsou prvky W_{nk} obecně nenulové, ale porucha je slabá, očekáváme, že řešení $c_n(t)$ rovnic (10) se bude málo lišit od (11). Jinými slovy: napíšeme-li

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (12)$$

potom by $b_n(t)$ měla být funkce měnící se s časem jen velmi málo. Dosazením (12) do (10) obdržíme

$$\begin{aligned} i\hbar e^{-iE_n t/\hbar} \frac{d}{dt} b_n(t) + E_n b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} = \\ = E_n b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_k \lambda W_{nk} b_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned}$$

Vynásobíme-li obě strany $\exp(+iE_n t/\hbar)$ a zavedeme

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}, \quad (13)$$

máme

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk} t} W_{nk}(t) b_k(t) \quad (14)$$

Zatím jsme neprovedli žádnou aproximaci, takže soustava rovnic (14) je ekvivalentní Schrödingerově rovnici (3).

Rozvedeme nyní $b_n(t)$ v řadu podle mocnin λ

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (15)$$

Rozvoj dosadíme do rovnic (14) a napíšeme podmínky, že koeficienty u λ^r ($r=0,1,2,\dots$) na obou stranách rovnice se musí sobě rovnat:

(a) pro $r=0$ dostaneme

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0, \quad (16)$$

takže $b_n^{(0)}$ nezávisí na t a pro $\lambda=0$ dostáváme výsledek (11).

(b) pro $r \neq 0$ získáme

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk} t} W_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) \quad (17)$$

Získané rovnice (17) zřejmě dovolují iterační řešení. Koeficienty $b_n(t)$ v aproximaci $(r-1)$ -řádu dosadíme na pravou stranu a řešením získaných diferenciálních rovnic 1.řádu obdržíme b_n v aproximaci r -tého řádu. Celý proces začneme s koeficienty $b_n^{(0)}$ vybranými tak, aby byla splněna počáteční podmínka (4).

Řešení v aproximaci 1.řádu

Předpokládali jsme, že pro $t < 0$ je soustava ve stacionárním stavu ψ_1 . Z toho ale plyne, že všechny koeficienty $b_n(t)$, kromě $b_1(t)$, musí být pro $t < 0$ rovny nule (b_1 je navíc konstantní), takže

$$b_n(t=0) = \delta_{n1} \quad (18)$$

Protože v čase $t=0$ to musí být pravda pro všechna λ , platí pro koeficienty rozvoje (15)

$$b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{n1} \quad (19a)$$

$$b_n^{(r)}(t=0) = 0 \quad \text{pro } r \geq 1 \quad (19b)$$

Rovnice (16) pak pro všechna $t > 0$ dává řešení v nulté aproximaci

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{n1} \quad (20)$$

Dosadíme-li ho na pravou stranu (17), obdržíme pro $r = 1$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) \delta_{k1} = e^{i\omega_{n1}t} W_{n1}(t), \quad (21)$$

což je diferenciální rovnice, kterou lze bez problémů integrovat. Vezme-li ještě v úvahu počáteční podmínku (19b), máme

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{n1}t'} W_{n1}(t') dt' \quad (22)$$

Dosadíme-li (20) a (22) do (12) a potom ještě do (6), získáme hledanou vlnovou funkci $\psi(t)$ v čase t , vypočtenou v přiblížení 1.řádu (vzhledem k parametru λ).

Spojení (5) a (7) dává pravděpodobnost $P_{if}(t)$ přechodu ze stavu ψ_i do stavu ψ_f rovnu $|c_f(t)|^2$. Protože $|c_f(t)| = |b_f(t)|$

$$P_{if}(t) = |b_f(t)|^2 \quad (23)$$

kde $b_f(t)$ je vyjádřeno rozvojem (15) ($n=f$). Je-li koncový stav ψ_f odlišný od ψ_1 , je $b_f^{(0)}(t)=0$ a

$$P_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 \quad (24)$$

Dosazením z (22) dostaneme (pro $\lambda = 1$) 1. přiblížení pro hledanou pravděpodobnost přechodu ze stavu φ_1 do stavu φ_f za čas t

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2 \quad (25)$$

3. Dva významné speciální případy: periodická a konstantní porucha

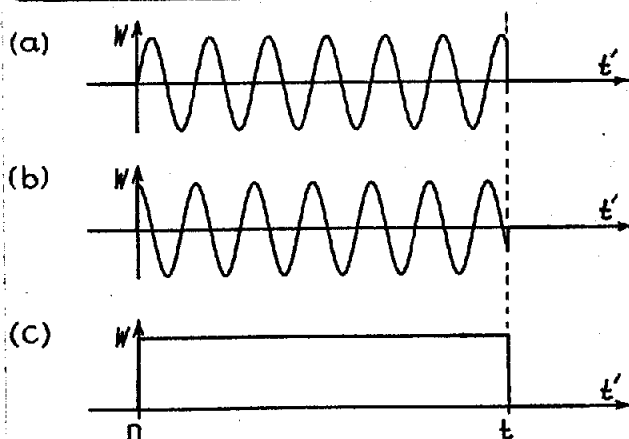
Budeme nyní aplikovat předchozí výsledky na dva konkrétní typy poruch: poruchu periodickou v čase a její speciální případ- poruchu v daném časovém intervalu konstantní.

3.1) Aplikace obecných formulí

Předpokládejme, že porucha $W(t)$ má jednu z těchto dvou jednoduchých závislostí na čase:

$$W(t) = w \sin \omega t \quad (26a)$$

$$W(t) = w \cos \omega t \quad (26b)$$



Obr.53

Znázornění uvažovaných poruch.

$W(t')$ má uvedený průběh pro $t' \in \langle 0, t \rangle$, vně tohoto intervalu je $W(t') = 0$. (a) porucha (26a), (b) porucha (26b), (c) speciální případ (26b) pro $\omega = 0$; porucha konstantní pro $t' \in \langle 0, t \rangle$.

Ve výrazech (26) je w na čase nezávislá měřitelná veličina a ω je konstantní kruhová frekvence (obr.53). S podobnými poruchami se ve fyzice setkáváme často; hned v následující kapitole se např. budeme podrobněji zabývat interakcí atomu s monochromatickou elektromagnetickou vlnou.

Pro poruchu (26a) má maticový prvek W_{fi} (v (8) se integruje přes prostorové (resp. i spinové) souřadnice, nikoliv přes t !) tvar

$$W_{fi}(t) = w_{fi} \sin \omega t = \frac{w_{fi}}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (27)$$

kde w_{fi} je obecně komplexní, na čase nezávislé, číslo.

Vypočtíme nyní vlnovou funkci v přiblížení 1. řádu. Dosazením (27) do obecného vzorce (22) získáme

$$b_n^{(1)}(t) = -\frac{w_{ni}}{2\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_{ni} + \omega)t'} - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t'}] dt'$$

Výpočet integrálu je snadný a dá výsledek

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{w_{ni}}{2i\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \right] \quad (28)$$

Pravděpodobnost přechodu ze stavu ψ_i do stavu ψ_f za čas t je podle (24)

$$P_{if}(t; \omega) = |b_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|w_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \quad (29a)$$

(U P_{if} je explicitně vypsán parametr ω , aby se zřetelně zdůraznila závislost na frekvenci poruchy.)

Jestliže vybereme poruchu (26b), změní se jen znaménko mezi zlomky z - na + , takže

$$P_{if}(t; \omega) = \frac{|w_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \quad (29b)$$

Význam tohoto řešení je v tom, že porucha (26b) pro $\omega = 0$ dává poruchu nezávislou na čase (obr.53c). Pravděpodobnost přechodu indukovaná časově konstantní poruchou ($W(t)=w$ pro $t > 0$) se tudíž získá z (29b) dosazením $\omega = 0$:

$$P_{if}(t) = \frac{|w_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{if}^2} \left| 1 - e^{i\omega_{fi}t} \right|^2 = \frac{|w_{fi}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{fi}) \quad (30)$$

kde (po jednoduché úpravě)

$$F(t, \omega_{fi}) = \left[\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}/2} \right]^2 \quad (31)$$

Fyzikální obsah formulí (29), (30) rozebereme nejprve pro dva diskretní stavy ψ_i , ψ_f a potom pro případ, kdy koncový stav ψ_f patří do kontinua stavů.

3.2) Přechody mezi dvěma diskretními stavy

Pro pevné t je pravděpodobnost přechodu $P_{if}(t; \omega)$ funkcí proměnné ω . Uvidíme, že tato funkce má maximum pro

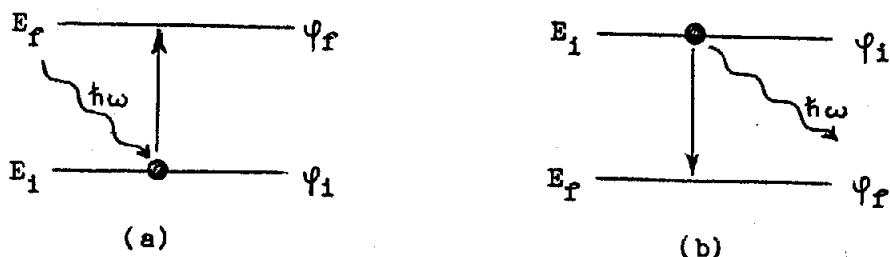
$$\omega = \omega_{fi} \quad (32a)$$

nebo pro

$$\omega = -\omega_{fi} \quad (32b)$$

Objevuje se nám tedy jakýsi rezonanční jev, jestliže se frekvence poruchového pole rovná Bohrově frekvenci ω_{fi} pro stavy ψ_i , ψ_f .

Vybereme-li $\omega \gg 0$, potom relace (32) dávají rezonanční podmínku pro $\omega_{f1} > 0$, resp. $\omega_{f1} < 0$. V prvním případě ($\omega_{f1} > 0$) přechází soustava ze stavu s nižší energií E_i do stavu s vyšší energií E_f (srov.(13)), takže jde o rezonanční absorpci kvanta $\hbar\omega$ (obr.54a). Ve druhém případě ($\omega_{f1} < 0$) stimuluje porucha přechod s vyšší hladiny E_i na nižší hladinu E_f ; přechod je doprovázen indukovanou emisí kvanta $\hbar\omega$ (obr.54b). Všimněme si podrobněji prvního případu s tím, že analogické řešení druhého případu ponecháme za cvičení.



Obr.54

Schematické znázornění vzájemné polohy energií hladin E_i, E_f (pro stavy ψ_i, ψ_f). (a) Pro $E_f > E_i$ dochází absorpcí kvanta $\hbar\omega$ k přechodu $\psi_i \rightarrow \psi_f$. (b) Pro $E_i > E_f$ je přechod $\psi_i \rightarrow \psi_f$ spojen s indukovanou emisí kvanta $\hbar\omega$. V obou případech je $\omega \approx \omega_{f1}$.

Výraz pro P_{if} podle (29) je úměrný čtverci modulu dvou komplexních sčítanců:

$$A_+ = \frac{1 - e^{i(\omega_{f1} + \omega)t}}{\omega_{f1} + \omega} = -i \exp\left[\frac{i(\omega_{f1} - \omega)t}{2}\right] \frac{\sin[(\omega_{f1} + \omega)t/2]}{(\omega_{f1} + \omega)/2} \quad (33a)$$

$$A_- = \frac{1 - e^{i(\omega_{f1} - \omega)t}}{\omega_{f1} - \omega} = -i \exp\left[\frac{i(\omega_{f1} - \omega)t}{2}\right] \frac{\sin[(\omega_{f1} - \omega)t/2]}{(\omega_{f1} - \omega)/2} \quad (33b)$$

Jmenovatel výrazu A_- jde pro $\omega \rightarrow \omega_{f1}$ k nule. Proto pro ω blízká k ω_{f1} budeme uvažovat pouze člen A_- a budeme o něm mluvit jako o rezonančním členu (člen A_+ převezme tuto roli pro ω jdoucí k $-\omega_{f1}$).

Uvažujme nyní případ, kdy

$$|\omega - \omega_{f1}| \ll |\omega_{f1}| \quad (34)$$

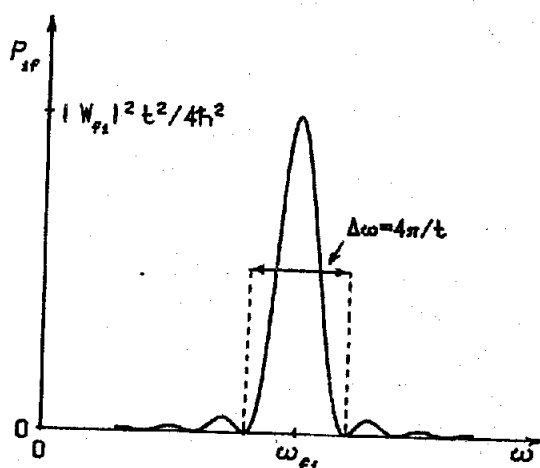
a zanedbejme "antirezonanční" člen A_+ . S výrazem (33b) dostaneme

$$P_{if}(t; \omega) = \frac{|\omega_{f1}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{f1}) \quad (35)$$

kde

$$F(t, \omega - \omega_{f1}) = \left[\frac{\sin[(\omega_{f1} - \omega)t/2]}{(\omega_{f1} - \omega)/2} \right]^2 \quad (36)$$

Závislost $P_{if}(t; \omega)$ na ω pro pevné t je v obr.55; je z něho zřetelně vidět rezonanční charakter pravděpodobnosti přechodu. Pravděpodobnost P_{if} nabývá maxima pro $\omega = \omega_{fi}$, kdy je rovna $|w_{fi}|^2 t^2 / 4\hbar^2$ a pro ω vzdalující se od ω_{fi} je výrazně menší, osciluje a má průběh připomínající difrakční závislosti z optiky.



Obr.55

Závislost pravděpodobnosti přechodu P_{if} (v 1. aproximaci) na frekvenci ω "sinusové" poruchy (26a) pro dané t . Pro $\omega \approx \omega_{fi}$ se objevuje rezonance úměrná t^2 , jejíž šířka je úměrná $1/t$.

Za povšimnutí stojí souvislost mezi šířkou $\Delta\omega$ hlavního maxima P_{if} a relacemi neurčitosti. Šířku rezonančního maxima $\Delta\omega$ můžeme přibližně definovat jako vzdálenost dvou nulových bodů P_{if} , nejbližších $\omega = \omega_{fi}$. Uvnitř tohoto intervalu nabývá P_{if} největší hodnoty; není těžké ověřit, že nejbližší sousední maxima (viz obr.55), v bodech pro něž je $(\omega - \omega_{fi})t/2 = 3\pi/2$, jsou rovna $|w_{fi}|^2 t^2 / 9\pi^2 \hbar^2$, což je méně než 5% P_{if} v bodě $\omega = \omega_{fi}$. Vezměme tedy

$$\Delta\omega \approx \frac{4\pi}{t} \quad (37)$$

Čím delší čas působení poruchy, tím menší je šířka $\Delta\omega$. Výsledek (37) velice připomíná relace neurčitosti pro dvojici energie-čas (viz odst. II.5.5). Předpokládejme, že chceme měřit rozdíl energií $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ tak, že na soustavu necháme působit poruchové pole se "sinusovou" závislostí (26a) a budeme měnit ω až zaregistrujeme rezonanci. Jestliže potom bude porucha působit po dobu t , bude neurčitost ΔE určení rozdílu $E_f - E_i$ podle (37) řádu

$$\Delta E = \hbar \Delta\omega \approx \frac{\hbar}{t} \quad (38)$$

Odtud je zřejmé, že součin $t \Delta E$ nemůže být menší než \hbar .

Konečně je ještě třeba se zabývat otázkou, do jaké míry jsou provedené aproximace oprávněné. Nejprve si přitom všimneme zanedbání členu A_+ a potom faktu, že vše počítáme v aproximaci 1. řádu.

Srovnajme absolutní hodnoty A_+ a A_- . Průběh funkce $|A_-(\omega)|^2$ je v obr.55.

Protože $|A_+(\omega)|^2 = |A_-(-\omega)|^2$, můžeme $|A_+(\omega)|^2$ získat tak, že nakreslíme $|A_-(\omega)|^2$ symetricky vzhledem k $\omega = 0$. Jestliže maxima těchto dvou křivek jsou v mnohem větší vzdálenosti než je $\Delta\omega$, potom je evidentní, že modul A_+ je v bodě $\omega \approx \omega_{f1}$ zanedbatelný vzhledem k $|A_-|$. Zanedbání členu A_+ je tedy oprávněné, jestliže

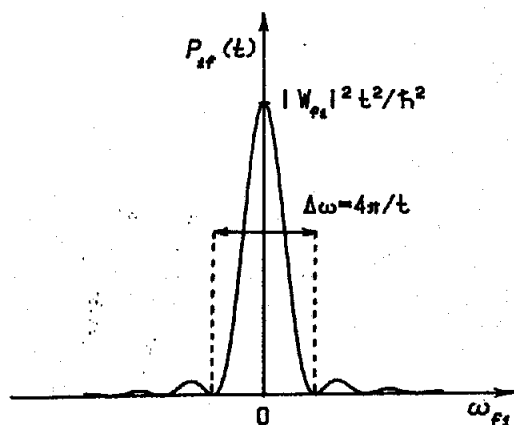
$$2|\omega_{f1}| \gg \Delta\omega \quad (39)$$

což spolu s (37) dá

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{f1}|} \approx \frac{1}{\omega} \quad (40)$$

Formule (35) pro P_{if} tedy dobře platí pouze tehdy, jestliže doba po níž působí "sinusová" porucha je velká ve srovnání s ω^{-1} . Fyzikální význam této podmínky je jasný: během intervalu $\langle 0, t \rangle$ musí porucha realizovat mnoho oscilací, aby se to na soustavě projevilo jako "sinusová" porucha. Jestliže, z druhé strany, bude t malé ve srovnání s ω^{-1} , nebude mít porucha čas projevit svůj oscilační charakter a bude téměř ekvivalentní poruše měnící se lineárně s časem (v případě (26a)) nebo poruše v čase konstantní (v případě (26b)).

Pro časově konstantní poruchu nemůže být podmínka (40) ovšem nikdy splněna, neboť $\omega = 0$. Není však obtížné modifikovat předcházející úvahu na tento případ. Poruchu nezávislou na čase jsme dostali tak, že jsme v (29b) položili $\omega = 0$. Všimněte si, že v tomto případě $A_+ = A_-$, což znamená, že při splnění podmínky (40) není "antirezonanční" člen zanedbatelný. Závislost pravděpodobnosti přechodu P_{if} na energiové diferencii $\hbar\omega_{f1}$ (pro pevné t) je v obr.56. Maximum této křivky je v bodě $\omega_{f1}=0$, což je ve shodě s tím, co jsme zjistili: je-li $\omega = 0$, objeví se "rezonance" při $\omega_{f1}=0$ (musí jít o degenerovanou hladinu s $E_f=E_i$).



Obr.56

Závislost P_{fi} na $\omega_{f1} = (E_f - E_i)/\hbar$ pro pevné t a poruchu nezávislou na čase. Rezonance se objevuje při $\omega_{f1}=0$ (zákon zachování energie) se stejnou šířkou $\Delta\omega$ jako v obr.55, ale "intenzitou" 4x větší (je to důsledkem "konstruktivní" interference A_+ a A_- , které se v tomto případě rovnají).

Zvažme nyní ještě meze použitelnosti výpočtů P_{if} v aproximaci 1. řádu. Předně si uvědomme, že nestačí požadovat aby porucha byla malá. Uvidíme to např. na výrazu (35), jestliže ho napíšeme pro $\omega = \omega_{f1}$:

$$P_{if}(t; \omega = \omega_{f1}) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2 \quad (41)$$

Pro $t \rightarrow \infty$ dostáváme absurdní výsledek $P_{if} \rightarrow \infty$, zatímco víme, že P_{if} musí být vždy menší než 1.

Rozumné praktické kritérium pro použitelnost 1. aproximace spočívá v tomto případě v požadavku $P_{if} \ll 1$, tj.

$$t \ll \frac{\hbar}{|\omega_{fi}|} \quad (42)$$

Zpravidla bude třeba ještě požadovat, aby podmínka (42) byla kompatibilní s požadavkem (40). Pak musí platit

$$\frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll \frac{\hbar}{|\omega_{fi}|} \quad (43)$$

což znamená, že energiový rozdíl $|E_f - E_i| = \hbar |\omega_{fi}|$ je mnohem větší než maticový prvek $|w_{fi}|$ (obdobná podmínka vystupovala ve stacionárním poruchovém počtu).

V případě, že podmínka (42) není splněna, je vhodné zvolit jiný postup řešení než pracně počítat korekce vyšších řádů v rozvoji (15). Vychází se přitom z toho, že při rezonanci $\omega \approx \omega_{fi}$ jsou poruchou $W(t)$ vázány prakticky jen stavy φ_i, φ_f . Pravděpodobnost přechodu do ostatních stavů je zanedbatelná. Pak je ale možné volit postup blízký tomu, který nás v odst. V.2.3 přivedl k Rabiho formuli. Takto se např. také řeší úloha o elektronové spinové rezonanci.

3.3) Přechod do kontinua stavů

Patří-li energie E_f do spojitě části spektra hamiltoniánu \mathcal{H}_0 (koncové stavy jsou "indexovány" spojitě se měnící proměnnou), nelze mluvit o pravděpodobnosti nalezení soustavy v přesně definovaném stavu

φ_f v čase t . Z kap. IV, odst. 2 víme (viz (IV.77)), že v tomto případě bude veličina $|\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$ představovat hustotu pravděpodobnosti.

Hodnotu, kterou chceme srovnávat s experimentem, pak získáme integrací přes odpovídající skupinu možných koncových stavů (integrační proměnná by byla f). Objasníme si to nejprve na příkladě.

Konkrétní příklad : rozptyl částice

Předpokládejme, že studujeme rozptyl částice s hmotností m na potenciálu $W(r)$ (spin neuvažujeme). Vlnovou funkci částice $\psi(t)$ v čase t můžeme rozvinout podle rovinných vln (II.35), resp. (D12)

$$\varphi_{\vec{p}}(r) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \quad (44)$$

Každé z těchto vln odpovídá stav s přesně určeným impulsem \vec{p} a energií

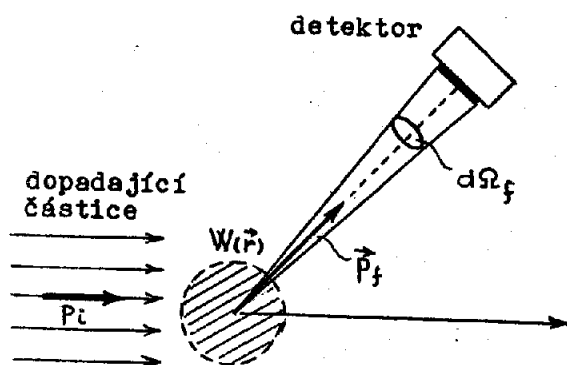
$$E_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (45)$$

Hustota pravděpodobnosti naměření impulsu \vec{p} ve stavu $\psi(t)$ je

$$|\langle \varphi_{\vec{p}} | \psi(t) \rangle|^2 \quad (46)$$

Detektor použitý pro sledování rozptylu (obr.57) má však konečnou úhlovou aperturu a jeho citlivost na energii dopadajících částic také není dokonalá; tzn., že bude registrovat částici vždy, když její impuls \vec{p} bude ležet v prostorovém úhlu $d\Omega_f$ kolem směru vektoru \vec{p}_f a energie částice bude v nějakém intervalu δE_f kolem bodu $E_f = \vec{p}_f^2/2m$. Označíme-li D_f oblast \vec{p} -prostoru která splňuje tyto podmínky, potom pravděpodobnost, že detektor zaregistruje částici bude

$$\delta P(\vec{p}_f, t) = \int_{D_f} d^3\vec{p} |\langle \varphi_p | \psi(t) \rangle|^2 \quad (47)$$



Obr.57

Částice přicházející s daným impulsem \vec{p}_i do oblasti působení potenciálu $W(\vec{r})$ se s určitou pravděpodobností rozptýlí do prostorového úhlu $d\Omega_f$ kolem \vec{p}_f , v němž je detektor schopen registrovat dopad částic.

Rozptyl částice může být pružný (její energie se nemění), takže se mění pouze její impuls (stav). Takovéto měření je příkladem přechodu částice z daného stavu \vec{p}_i do kontinua stavů \vec{p}_f . Přestože $W(\vec{r})$ nezávisí na čase, lze úlohu řešit poruchovým počtem závislým na čase, neboť potenciál $W(\vec{r})$ působí na částici pouze v určitém časovém intervalu, když prochází vyznačenou oblastí.

Abychom mohli užít výsledky z předchozího odstavce, musíme přejít k integraci přes energii E . Provedeme to snadno, když si uvědomíme, že je možné psát (jde o přechod ke sférickým souřadnicím v \vec{p} -prostoru; srov. (VIII.5))

$$d^3\vec{p} = p^2 dp d\Omega \quad (48)$$

a za p dosadíme z (45). Potom

$$d^3\vec{p} = \varphi(E) dE d\Omega \quad (49)$$

kde $\varphi(E)$ je hustota koncových stavů rovná (z(45)+(48)+(49))

$$\varphi(E) = p^2 \frac{dp}{dE} = p^2 \frac{m}{p} = m\sqrt{2mE} \quad (50)$$

Výraz (47) pak je

$$\delta P(p_f, t) = |\langle \varphi_p | \psi(t) \rangle|^2 \cdot \varphi(E) dE d\Omega \quad (51)$$

Obecná formulace.

Sformulujeme nyní získané výsledky v obecné formě. Nechť určitá část spektra \mathcal{H}_0 je spojitá a odpovídající stavy $\varphi(k)$ jsou rozlišovány spojitě se měnící proměnnou k . Ortonormalizační podmínka pro stavy $\varphi(k)$ je (srov. (IV.79))

$$\langle k | k' \rangle = \langle \varphi(k) | \varphi(k') \rangle = \delta(k - k') \quad (52)$$

Stav soustavy s hamiltoniánem $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W$ je v čase t určen normalizovanou vlnovou funkcí $\psi(t)$. Úkolem je určit pravděpodobnost $\delta P(k_f, t)$, že soustava bude nalezena v dané množině koncových stavů D_f kolem hodnoty k_f za předpokladu, že energie příslušející těmto stavům se mění spojitě. Z postulátů kvantové mechaniky (viz odst. IV.2) plyne, že

$$\delta P(k_f, t) = \int_{D_f} |\langle \varphi(k) | \psi(t) \rangle|^2 dk \quad (53)$$

Stejně jako v předchozím příkladu, přejdeme od k k proměnné E , doplněné podle potřeby o další parametry - označme je souhrnně β - nutné k úplnému určení stavu (srov. $d\Omega$ v předcházejícím příkladu). Element dk vyjádříme takto

$$dk = \varphi(\beta, E) d\beta dE, \quad (54)$$

čímž také zavedeme hustotu koncových stavů $\varphi(\beta, E)$ (velice často, stejně jako v uvedeném příkladu, závisí φ pouze na E). Označíme-li ještě $\delta\beta_f$ a δE_f intervaly v nichž jsou hodnoty β a E z oblasti D_f , máme

$$\delta P(k_f, t) = \int_{\substack{\beta \in \delta\beta_f \\ E \in \delta E_f}} |\langle \varphi(\beta, E) | \psi(t) \rangle|^2 \varphi(\beta, E) dE d\beta \quad (55)$$

3.4) Fermiho zlaté pravidlo

V závěrech předchozího odstavce figuruje přesná vlnová funkce $\psi(t)$. Vyjádříme nyní získané výsledky opět v aproximaci 1. řádu. Výchozí stav soustavy (před působením poruchy) bude odpovídat opět diskretnímu stavu φ_1 hamiltoniánu \mathcal{H}_0 . Abychom tuto skutečnost zdůraznili, budeme místo $\delta P(k_f, t)$ psát $\delta P(\varphi_1, k_f, t)$.

Uvažujme nejdříve poruchu konstantní v daném časovém intervalu.

Pro ni jsme, v případě přechodu mezi dvěma diskretními stavy, obdrželi výsledek (30), který zůstává v platnosti i pro spojitě se měnící koncové stavy. Podle (30) tudíž platí v aproximaci 1. řádu

$$|\langle \varphi(\beta, E) | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \varphi(\beta, E) | W | \varphi_1 \rangle|^2 F\left(t, \frac{E - E_1}{\hbar}\right) \quad (56)$$

kde E je energie ve stavu $\varphi(\beta, E)$, E_1 je energie v počátečním stavu φ_1 a funkce F je definována výrazem (31).

Pro pravděpodobnost $\delta P(\varphi_1, k_f, t)$ tak dostáváme

$$P(\varphi_1, k_f, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\substack{\beta \in \delta\beta_f \\ E \in \delta E_f}} |\langle \varphi(\beta, E) | \mathcal{W} | \varphi_1 \rangle|^2 \varphi(\beta, E) F(t, \frac{E-E_1}{\hbar}) \quad (57)$$

Jedna z možných reprezentací δ -funkce (neúvedená v dod.C) je

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{\varepsilon}{\pi} \frac{\sin^2(x/\varepsilon)}{x^2}$$

Porovnáme-li ji s (31), vidíme, že pro velká t ($1/\varepsilon = t$, $t \rightarrow \infty$) se bude funkce F chovat jako δ -funkce (při úpravě použijeme ještě (C10))

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t, \frac{E-E_1}{\hbar}) = \pi t \delta(\frac{E-E_1}{2\hbar}) = 2\pi\hbar t \delta(E-E_1) \quad (58)$$

Z druhé strany, funkce $|\langle \varphi(\beta, E) | \mathcal{W} | \varphi_1 \rangle|^2 \varphi(\beta, E)$ se obecně mění, v závislosti na E , mnohem pomaleji. Budeme předpokládat t tak velké, že v intervalu $4\pi\hbar/t$ se středem v $E=E_1$ (obr.56), bude možné pokládat tuto funkci za konstantní. Jestliže potom nahradíme $F(t, (E-E_1)/\hbar)$ v (57) δ -funkcí podle (58), můžeme výsledek integrace přes E napsat okamžitě (viz (C7)). Když navíc bude $\delta\beta_f$ velmi malé, nemusíme provádět integraci přes β (v integrandu nahradíme β hodnotou β_f , vytkneme a $\int_{\delta\beta_f} d\beta$ dá $\delta\beta_f$). Tak nakonec obdržíme výsledek

$$\delta P(\varphi_1, k_f, t) = \delta\beta_f \frac{2\pi}{\hbar} t |\langle \varphi(\beta_f, E_f=E_1) | \mathcal{W} | \varphi_1 \rangle|^2 \varphi(\beta_f, E_f=E_1) \quad (58)$$

pro energii E_1 z δE_f

$$\delta P(\varphi_1, k_f, t) = 0 \quad \text{pro } E_1 \text{ vně intervalu } \delta E_f$$

Skutečnost, že časově konstantní porucha může indukovat pouze přechody do stavů se stejnou energií (přesněji: ještě $\pm 2\pi\hbar/t$) jsme již zaznamenali (viz např. obr.56).

Pravděpodobnost (58) roste lineárně s časem. Vypočteme-li pravděpodobnost přechodu za jednotku času jako

$$\frac{d}{dt} \delta P(\varphi_1, k_f, t), \quad (59)$$

bude konstantní. Obdobně se spočte pravděpodobnost připadající na jednotkový interval proměnné β_f .

Hustota pravděpodobnosti přechodu za jednotku času a na jednotkový interval proměnné β_f tedy je ($\langle \beta, E | \equiv \varphi(\beta, E)$)

$$w(\varphi_1, k_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta_f, E_f=E_1 | \mathcal{W} | \varphi_1 \rangle|^2 \varphi(\beta_f, E_f=E_1) \quad (60)$$

Formule (60) byla odvozena pro časově konstantní poruchu. Její použití je tak široké, že ji E. Fermi nazval zlatým pravidlem. Později se začala uvádět jako Fermiho zlaté pravidlo.

Závisí-li W na čase periodicky podle (26), váže taková porucha mezi sebou stavy ψ_i a stavy z oblasti kontinua $\psi(\beta_F, E_F)$, jejichž energie E_F je blízká k $E_i + \hbar\omega$ (absorpce; pro emisi $E_i - \hbar\omega$). Vyjdeme-li z (35), dovede nás stejný postup k výsledku

$$w(\psi_i, k_F) = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \beta_F, E_F = E_i + \hbar\omega | W | \psi_i \rangle|^2 \rho(\beta_F, E_F = E_i + \hbar\omega) \quad (61)$$

Při praktických výpočtech pravděpodobnosti přechodu ze stavu ψ_i do stavu ψ_F se zpravidla začíná výpočtem maticového prvku $\langle \psi_F | W | \psi_i \rangle$. Často se totiž dá ukázat (většinou bez počítání, pouze na základě symetrie soustavy s využitím závěrů teorie grup), že tento maticový prvek je roven nule. Potom se říká, že přechod je zakázaný (ovšem v aproximaci 1. řádu ! ; ve vyšších aproximacích může vycházet pravděpodobnost přechodu nenulová, vždy však bude menší než hodnoty vycházející v 1. řádu, takže např. příslušné čáry ve spektru budou slabé). Takovýmto způsobem se také získávají známá výběrová pravidla s nimiž se setkáme i v následující kapitole.

XII. INTERAKCE ATOMU S ELEKTROMAGNETICKÝM POLEM

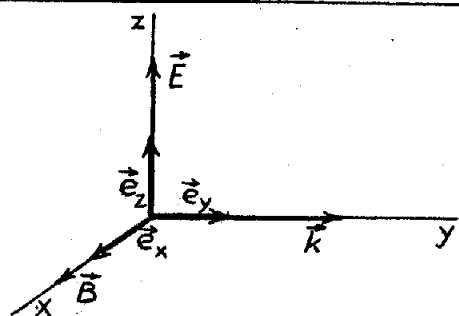
Rigorózně vzato, nepatří problematika emise a absorpce fotonů do okruhu úloh, pro něž jsme zatím kvantovou mechaniku budovali. Elektromagnetické pole se řídí relativistickými zákony a navíc jsme dosud nepři-
pouštěli kreaci nebo anihilaci částic (zde fotonů) ve studované soustavě. Přesto je možný a úspěšný postup, který zvolíme v této kapitole: elektromagnetické pole se bere do počtu v klasické podobě a částice s nímž interaguje kvantově mechanicky. Tento tzv. poloklasický přístup nemůže samozřejmě dát ve všech směrech uspokojivé výsledky. Dá se ukázat, že dovolu-
je názorně, jednoduše a správně popsat vliv vnějšího pole na částice (např. absorpci a indukovanou emisi), nedává však správnou představu o vlivu částic na pole (např. spontánní emise); nicméně i v tomto posled-
ním případě je možné výsledky získané na základě klasického pohledu ko-
rektně přenést do kvantové teorie. Nebudeme se zde zabývat všemi problémy které tato semiklasická teorie dovolu-
je řešit, ale omezíme se pouze na několik základních úloh o interakci atomu s elektromagnetickým polem.

1. Interakční hamiltonián

1.1) Rovinná vlna: pole a potenciály

Pro jednoduchost se omezíme na interakci atomu s monochromatickou rovinnou vlnou; následující zobecnění na libovolné elektromagnetické pole lze provést bez zvláštních obtíží.

Uvažujme tedy rovinnou elektromagnetickou vlnu s vlnovým vektorem \vec{k} ve směru osy Oy , s elektrickou složkou \vec{E} ve směru Oz a s magnetickou složkou \vec{B} ve směru Ox (obr.58).



Obr.58

Přijatá orientace vektorů určujících rovinnou elektromagnetickou vlnu v kartézské souřadné soustavě. $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ jsou jednotkové vektory ve směru odpovídajících souřadných os.

Pro popis elektromagnetického pole v kvantové mechanice je výhodné užívat skalární potenciál $U(\vec{r}, t)$ a vektorový potenciál $\vec{A}(\vec{r}, t)$, místo vektorů \vec{E}, \vec{B} (viz dod.H). Pro naši vlnu je vždy možné zvolit takovou kalibraci, aby byl potenciál $U(\vec{r}, t)$ roven nule. Vektorový potenciál $\vec{A}(\vec{r}, t)$ je pak dán reálným výrazem

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0 \vec{e}_z e^{-i(ky - \omega t)} \quad (1)$$

V (1) je A_0 komplexní číslo, jehož argument (fázový faktor) je závislý na volbě počátku pro odečítání času.

Vektory $\vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ pak jsou (viz dod.H, (H.21), (H.25))

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) = i\omega A_0 \vec{e}_z e^{i(ky - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \text{rot } \vec{A}(\vec{r}, t) = ikA_0 \vec{e}_x e^{i(ky - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (3)$$

kde c.c. značí výraz komplexně sdružený s předchozím členem.

Časový počátek zvolíme tak, aby A_0 bylo čistě imaginární a položíme

$$i\omega A_0 = \frac{E}{2}, \quad ikA_0 = \frac{B}{2} \quad (4)$$

kde E, B jsou dvě reálné veličiny pro něž platí

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = c \quad (5)$$

Dosazením (4) do rovnic (2), (3) získáme

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \vec{e}_z \cos(ky - \omega t) \quad (6)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B \vec{e}_x \cos(ky - \omega t) \quad (7)$$

odkud je zřejmé, že E je amplituda elektrického pole (intenzity elektrického pole) a B amplituda magnetického pole (magnetické indukce) v uvažované rovinné vlně.

Pro úplnost si ještě připomeneme Poyntingův vektor

$$\vec{G} = \epsilon_0 c^2 \vec{E} \times \vec{B}, \quad (8)$$

což po dosazení z (6), (7) a vystředování přes velký počet period dá

$$\langle \vec{G} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2 \vec{e}_y \quad (9)$$

1.2) Interakční hamiltonián pro slabá pole

Elektromagnetická vlna, popsaná v předchozím odstavci, interaguje s elektrony v atomu. Předpokládejme, že jádro je pevné v počátku souřadnic 0 a soubor elektronů berme v jednoelektronové aproximaci; každý z elektronů se pak pohybuje v nějakém efektivním jednočásticovém selfkonzistentním poli.

Kvantověmechanický hamiltonián pro elektron pak je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e \vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + V(\vec{r}) - \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (10)$$

První dva členy v (10) představují hamiltonián částice s hmotností m a nábojem -e v potenciálovém poli $V(\vec{r})$ (zde je to selfkonzistentní pole) a v elektromagnetickém poli charakterizovaném vektorovým potenciálem $\vec{A}(\vec{r}, t)$ (zde je to pole vlny popsané v předchozím odstavci); s tímto hamiltoniánem jsme se již setkali v odst.IV.3.1.

Poslední člen v (10) reprezentuje energii spojenou s interakcí spinového magnetického momentu s oscilujícím magnetickým polem (3) (magnetický moment \vec{M}_s je dán (V.10), interakční energie je $-\vec{M}_s \cdot \vec{B}$). V hamiltoniánu (10) jsou $\vec{A}(\vec{R}, t)$, $\vec{B}(\vec{R}, t)$ operátory, které se získají tak, že se v klasických výrazech (1), (3) nahradí polohový vektor $\vec{r}=(x, y, z)$ operátorem $\vec{R}=(X, Y, Z)$.

Při rozvedení dvojčlenu na pravé straně (10) nesmíme zapomenout, že operátor \vec{P} obecně nekomutuje s funkcí operátoru \vec{R} (srov. (IV.108); o funkcích operátoru viz dod.I). Protože jsme v našem případě zvolili \vec{A} rovnoběžné s osou Oz (viz(1)), objeví se nám při rozepsání dvojčlenu pouze operátor složky P_z a ten komutuje s operátorem y-ové složky \vec{R} , tj. s Y , který jediný vystupuje v (1). Problém nekomutativnosti operátorů se nám proto neobjeví a máme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W}(t) \quad (11)$$

kde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(R) \quad (12)$$

je hamiltonián pro elektron v poli jádra a ostatních elektronů a

$$\mathcal{W}(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) + \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) + \frac{e^2}{2m} [\vec{A}(\vec{R}, t)]^2 \quad (13)$$

je interakční hamiltonián vyjadřující energii vzájemného působení elektronu s rovinnou elektromagnetickou vlnou (1).

První dva členy v (13) závisí lineárně na A_0 , třetí závisí na A_0 kvadraticky. Intenzita běžných světelných zdrojů je tak nízká, že třetí člen ($\sim A_0^2$) je možné zanedbat proti členům úměrným A_0 . Potom můžeme klást

$$\mathcal{W}(t) \approx \mathcal{W}_1(t) + \mathcal{W}_2(t) \quad (14)$$

kde

$$\mathcal{W}_1(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) \quad (15)$$

$$\mathcal{W}_2(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) \quad (16)$$

Odhadněme poměr velikosti maticových prvků $\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2$ mezi dvěma vázanými stavy elektronu. Ve $\mathcal{W}_2(t)$ je \vec{P} řádově \hbar a \vec{B} podle (3) je řádu kA_0 takže

$$\frac{\mathcal{W}_2(t)}{\mathcal{W}_1(t)} \approx \frac{\frac{e}{m} \hbar k A_0}{\frac{e}{m} p A_0} = \frac{\hbar k}{p} \quad (17)$$

Podle relací neurčitosti je \hbar/p řádově rovno atomovým rozměrům (tj. a_0) a velikost vlnového vektoru $k=2\pi/\lambda$, kde λ je vlnová délka elektromagnetické vlny. V optické oblasti (a tím spíše v radiové) je $\lambda \gg a_0$ takže

$$\frac{\mathcal{W}_2(t)}{\mathcal{W}_1(t)} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (18)$$

1.3) Dipólová aproximace

S vektorovým potenciálem (1) získáme $\mathcal{W}_1(t)$ ve tvaru

$$\mathcal{W}_1(t) = \frac{e}{m} \hat{P}_z [A_0 e^{ik\hat{Y}} e^{-i\omega t} + A_0 e^{-ik\hat{Y}} e^{i\omega t}] \quad (19)$$

kde \hat{P}_z je z-ová složka operátoru \vec{P} a \hat{Y} je y-ová složka operátoru \vec{R} .

Vzhledem k odhadu (18) je $kY \approx a_0/\lambda \ll 1$, takže můžeme $\exp(\pm ik\hat{Y})$ rozvinout v řady a omezit se jen na několik počátečních členů. Platí

$$\exp(\pm ik\hat{Y}) = 1 \pm ik\hat{Y} - \frac{1}{2} k^2 \hat{Y}^2 + \dots \quad (20)$$

Vezmeme-li z rozvoje pouze první člen (tj. 1), získáme z (19) a (4) přibližný výraz pro $\mathcal{W}_1(t)$:

$$\mathcal{W}_D(t) = - \frac{eE}{m\omega} \hat{P}_z \sin \omega t \quad (21)$$

Operátor \mathcal{W}_D je interakční hamiltonián \mathcal{W} v dipólové aproximaci. V literatuře ho často najdeme ve tvaru (při naší orientaci pole \hat{A})

$$\mathcal{W}_D(t) = -\vec{d} \cdot \vec{E} = eE\hat{Z} \cos \omega t \quad (22)$$

kde $\vec{d} = -e\vec{R}$ je elektrický dipólový moment elektronu; z tohoto vyjádření je také zřejmý původ názvu aproximace. Dá se dokázat, že výrazy (21), (22) jsou fyzikálně ekvivalentní. Dospěje se k nim jen různou volbou kalibrační podmínky (viz dod.H), čímž se ale nemění fyzikální obsah řešené úlohy. Nebudeme se tímto důkazem zabývat a v dalším budeme znovu vycházet ze tvaru (21).

Všimněme si nyní maticových prvků \mathcal{W} v dipólové aproximaci mezi vlastními stavy ψ_i, ψ_f hamiltoniánu \mathcal{H}_0 (12). S \mathcal{W}_D ve tvaru (21) jsou maticové elementy rovny

$$\langle \psi_f | \mathcal{W}_D | \psi_i \rangle = - \frac{eE}{m\omega} \sin \omega t \langle \psi_f | \hat{P}_z | \psi_i \rangle \quad (23)$$

Jiné vyjádření, obsahující \hat{Z} místo \hat{P}_z , najdeme takto. Pro hamiltonián \mathcal{H}_0 a operátor souřadnice \hat{Z} platí (ověříme přímým výpočtem s tím, že \hat{Z} nekomutuje pouze s \hat{P}_z a platí $[\hat{Z}, \hat{P}_z^2] = 2i\hbar\hat{P}_z$; srov. kap.IV,7.postulát a dod.I):

$$[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] = i\hbar \frac{\hat{P}_z}{m} \quad (24)$$

Dále platí

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | [\hat{Z}, \mathcal{H}_0] | \psi_i \rangle &= \langle \psi_f | \hat{Z} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \hat{Z} | \psi_i \rangle = -(E_f - E_i) \langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_i \rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{m} \langle \psi_f | \hat{P}_z | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

(Využili jsme toho, že platí: $[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] = -[\mathcal{H}_0, \hat{Z}]$, $\mathcal{H}_0|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ a

$$\langle \psi_f | \mathcal{H}_0 = E_f \langle \psi_f | \quad .)$$

Zavedeme-li opět Bohrovu frekvenci

$$\omega_{fi} = (E_f - E_i) / \hbar,$$

dostaneme

$$\langle \varphi_f | \hat{P}_z | \varphi_i \rangle = i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \quad (26)$$

a platí tedy také

$$\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle = -ie \frac{\omega_{fi}}{\omega} E \sin \omega t \langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \quad (27)$$

Dvojí vyjádření $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle$ vzorcí (23), (27) do značné míry již potvrzuje fyzikální ekvivalenci výrazů (21), (22).

To, že v (27) vystupuje pouze maticový prvek operátoru souřadnice \hat{Z} je důsledkem volby orientace souřadné soustavy tak, že $\vec{E} \parallel O_z$. V praktických výpočtech se častěji orientuje souřadná soustava tak, aby v ní byla dobře vyjádřena symetrie stavů φ_i, φ_f . V maticovém prvku (27) se pak místo \hat{Z} objeví obecně nějaká lineární kombinace operátorů $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$.

1.4) Výběrová pravidla v dipólové aproximaci

Je-li maticový prvek $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle$ různý od nuly, tzn. $\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \neq 0$, (při obecné orientaci pole \vec{E} to znamená, že je alespoň jeden z prvků $\langle \varphi_f | \hat{X} | \varphi_i \rangle$, $\langle \varphi_f | \hat{Y} | \varphi_i \rangle$, $\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle$ nenulový), je nenulová pravděpodobnost přechodu ze stavu φ_i do stavu φ_f ; tyto přechody se pak stručně nazývají dipólové přechody.

Je-li $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle = 0$, je přechod v dipólové aproximaci zakázán.

Pravděpodobnost přechodu (určovaná $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_1 | \varphi_i \rangle$) může být ovšem nenulová až v aproximacích vyšších řádů. Pravděpodobnosti, které takto vycházejí, jsou však malé, takže i odpovídající čáry ve spektrech jsou slabé. Ve skutečnosti značná část spektrálních čar emitovaných atomy v optické části spektra odpovídá dipólovým přechodům. Může se ovšem stát, že $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_1 | \varphi_i \rangle$ je roven nule v přiblížení libovolného řádu, takže přechod je zcela zakázán. Dá se ukázat, že to nastane např. tehdy, když oběma stavům φ_f, φ_i přísluší nulový moment hybnosti.

Nechť

$$\begin{aligned} \varphi_i &\equiv \psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \\ \varphi_f &\equiv \psi_{n_f, l_f, m_f}(r) = R_{n_f, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (28)$$

Protože (viz (VIII.4) a (VIII.34b))

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta),$$

je maticový prvek \hat{Z} mezi stavy φ_i, φ_f úměrný integrálu

$$\int Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (30)$$

V teorii sférických funkcí se dokazuje, že integrál (viz např. [13])

$$\int Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (31)$$

je od nuly různý pouze v těchto případech:

$$(i) m_1 + m_2 + m_3 = 0,$$

což je evidentní, neboť v tomto případě je integrál přes φ roven

$$\int_0^{2\pi} \exp[i(m_1+m_2+m_3)\varphi] d\varphi = 2\pi \delta_{0, m_1+m_2+m_3}$$

(ii) z úseček délky l_1, l_2, l_3 lze vytvořit trojúhelník

(iii) $l_1 + l_2 - l_3$ je sudé, což znamená, že součin tří sférických funkcí v integrandu (31) je funkce sudá (srov. (VIII.31)).

Při důkazu těchto tvrzení se s výhodou užije teorie grup. Získaný výsledek tvoří základ pro tzv. vektorový model atomu a teorii Clebschových-Gordanových koeficientů (zmínka o nich je v odst. VIII.4.2). Vraťme se však k našemu problému.

Na základě vyslovených tvrzení lze říci, že integrál (30) bude od nuly různý pouze když

$$a \quad l_f = l_1 \pm 1 \quad (32)$$

$$m_f = m_1 \quad (33)$$

Kdybychom vybrali jinou polarizaci pole E, např. ve směru Ox nebo Oy , dostali bychom ještě

$$m_f = m_1 \pm 1 \quad (34)$$

Docházíme tak k závěru, že dipólové přechody jsou povoleny (pravděpodobnost, že k takovému přechodu dojde je nenulová) pouze mezi stavy splňujícími výběrová pravidla

$$\Delta l = l_f - l_1 = \pm 1, \quad \Delta m = m_f - m_1 = -1, 0, +1 \quad (35)$$

K získanému výsledku dodejme ještě poznámku. Jestliže vezmeme v úvahu spin-orbitální interakci vyjádřenou v hamiltoniánu členem $\xi(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S}$ ($\xi(\vec{r})$ je nějaká funkce \vec{r}), rozlišují se kvantové stavy elektronu kvantovými čísly l, s, j, m_j (viz ještě odst. VIII.4.2). Pravděpodobnost přechodu v dipólové aproximaci pak určuje maticový prvek operátoru \vec{R} mezi stavy typu $|l, s, j, m_j\rangle$. V tomto případě se dojde k výběrovým pravidlům

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (36)$$

Všimněte si, že je zde povolen přechod $\Delta j = 0$ (ovšem s výjimkou $j_1 = j_f = 0$).

1.5) Členy vyšších řádů v interakčním hamiltoniánu

Interakční hamiltonián (14) můžeme přepsat takto:

$$\mathcal{W}(t) \approx \mathcal{W}_1(t) + \mathcal{W}_2(t) = \mathcal{W}_D(t) + [\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t)] + \mathcal{W}_2(t) \quad (37)$$

Zatím jsme se zabývali pouze členem \mathcal{W}_D . Jak jsme viděli, poměry $(\mathcal{W}_1 - \mathcal{W}_D)/\mathcal{W}_D$, $\mathcal{W}_2/\mathcal{W}_D$ jsou řádu a_0/λ .

Pro výpočet $\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t)$ nahradíme v (19) prostě $e^{\pm i k \hat{Y}}$ výrazem $e^{\pm i k \hat{Y}} - 1 \approx \pm i k \hat{Y}$. Tak dostaneme

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) \approx \frac{e}{m} [i k A_0 e^{-i \omega t} - i k A_0^* e^{i \omega t}] \hat{P}_z \hat{Y} + \dots \quad (38)$$

nebo užitím (4)

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) = \frac{e}{m} \hat{P}_z \hat{Y} B \cos \omega t \quad (39)$$

Napišeme-li $\hat{P}_z \hat{Y}$ ve tvaru (srov.(VIII.3))

$$\hat{P}_z \hat{Y} = \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} - \hat{Z} \hat{P}_y) + \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y) = \frac{1}{2} \mathcal{L}_x + \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y), \quad (40)$$

potom

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) = \frac{e}{2m} \mathcal{L}_x B \cos \omega t + \frac{e}{2m} B \cos \omega t [\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y] + \dots \quad (41)$$

Ve výrazu pro $\mathcal{W}_2(t)$ můžeme plným právem zaměnit $e^{\pm i k \hat{Y}}$ za 1; získáme tak člen řádu a_0/λ vzhledem k \mathcal{W}_1 , tj. téhož řádu jako $\mathcal{W}_1 - \mathcal{W}_D$:

$$\mathcal{W}_2(t) = \frac{e}{m} \mathcal{J}_x B \cos \omega t + \dots \quad (42)$$

Dosadíme-li nyní (41), (42) do (37), dostaneme

$$\mathcal{W}(t) = \mathcal{W}_D(t) + \mathcal{W}_{DM}(t) + \mathcal{W}_Q(t) + \dots \quad (43)$$

kde

$$\mathcal{W}_{DM}(t) = \frac{e}{2m} (\mathcal{L}_x + 2 \mathcal{J}_x) B \cos \omega t \quad (44)$$

je magnetický dipólový hamiltonián a

$$\mathcal{W}_Q(t) = \frac{e}{2mc} (\hat{Y} \hat{P}_z + \hat{Z} \hat{P}_y) E \cos \omega t \quad (45)$$

je kvaadrupólový hamiltonián (v (45) jsme zaměnili B za E/c; viz (5)).

Magnetické dipólové přechody

Vezměme nejdříve \mathcal{W}_{DM} , který reprezentuje interakci celkového (orbitální+spinový) magnetického momentu s oscilujícím magnetickým polem spojeným s dopadající vlnou. Výběrová pravidla zjistíme následující úvahou: k přechodům bude docházet pro $\langle \psi_f | \mathcal{W}_{DM} | \psi_i \rangle \neq 0$. Protože ani působením \mathcal{L}_x , ani působením \mathcal{J}_x na $|\psi_i\rangle$ se nezmění kvantové číslo l, musí být zřejmě $\Delta l = l_f - l_i = 0$ (srov.(VIII.33)).

Podíváte-li se na \mathcal{L}_x vyjádřené vzorcem (VIII.6), je zřejmé, že \mathcal{L}_x působící na $|\psi_1\rangle$ mění kvantové číslo m_l o ± 1 , takže $\Delta m_l = \pm 1$.

Podobně \mathcal{Y}_x mění m_s o ± 1 , takže $\Delta m_s = \pm 1$ (viz \mathcal{Y}_x ve tvaru (V.27)).

Jestliže dále bude magnetické pole dopadající vlny rovnoběžné s Oz, dostaneme ještě $\Delta m_l = 0$ a $\Delta m_s = 0$. Souhrnně dostáváme pro magnetické dipólové přechody výběrová pravidla:

$$\Delta l = 0, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0, \pm 1 \quad (46)$$

Jestliže existuje spin-orbitální interakce a vlastní stavy \mathcal{H}_0 se rozlišují kvantovými čísly l, j , vypadá situace takto: protože \mathcal{L}_x a \mathcal{Y}_x nekomutují s γ^2 , \mathcal{W}_{DM} může spojovat stavy se stejným l a různým j . Pomocí součtových pravidel pro momenty hybnosti se dá dokázat, že místo (46) dostaneme

$$\Delta l = 0, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (47)$$

Elektrické kvadrupólové přechody

Použijeme-li znovu (24), můžeme psát

$$\begin{aligned} \hat{Y}\hat{P}_z + \hat{Z}\hat{P}_y &= \hat{Y}\hat{P}_z + \hat{P}_y\hat{Z} = \frac{m}{i\hbar} \{ \hat{Y}[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] + [\hat{Y}, \mathcal{H}_0]\hat{Z} \} = \\ &= \frac{m}{i\hbar} (\hat{Y}\hat{Z} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \hat{Y}\hat{Z}) \end{aligned} \quad (48)$$

Odtud, podobně jako v případě (26), dostaneme

$$\langle \varphi_f | \mathcal{W}_Q(t) | \varphi_i \rangle = - \frac{e}{2ic} \omega_{fi} \langle \varphi_f | \hat{Y}\hat{Z} | \varphi_i \rangle E \cos \omega t \quad (49)$$

Maticový prvek operátoru \mathcal{W}_Q je tedy úměrný maticovému prvku jedné složky elektrického kvadrupólového momentu atomu. V (49) dále vystupuje veličina

$$\frac{-e \omega_{fi}}{c} E = - e \frac{\omega_{fi}}{\omega} \frac{\omega}{c} E = - e \frac{\omega_{fi}}{\omega} kE, \quad (50)$$

která je podle (2) řádově rovna $-e(\partial E_z / \partial y)$. Člen \mathcal{W}_Q můžeme proto interpretovat jako interakci elektrického kvadrupólového momentu atomu s gradientem elektrického pole rovinné vlny.

Abychom pro kvadrupólové přechody získali výběrová pravidla, stačí si uvědomit, že v souřadnicové reprezentaci je $\hat{Y}\hat{Z}$ lineární superpozicí $r^2 Y_2^1(\theta, \varphi)$ a $r^2 Y_2^{-1}(\theta, \varphi)$. V maticovém prvku se proto objeví integrály

$$\int Y_{1f}^{m_f}(\theta, \varphi) Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) Y_{1i}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (51)$$

které jsou, podle tvrzení uvedených u (31), nenulové pouze pro $\Delta l = 0, \pm 2$ a $\Delta m = \pm 1$. Přitom pro obecnou polarizaci se poslední relace rozšíří na $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Souhrnně dostáváme pro elektrické kvadrupólové přechody výběrová pravidla:

$$\Delta l = 0, \pm 2, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (52)$$

Závěrem uveďme k získaným výsledkům ještě několik poznámek.

(a) Oba operátory \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q jsou sudé a mohou proto svazovat (dávát nenulový maticový prvek) stavy téže parity, které navíc vyhovují (46) a (52). Protože operátor \mathcal{W}_D byl lichý, dával přechody jen mezi stavy s různou paritou. Přechody způsobené \mathcal{W}_D a \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q si proto nikdy nekonkurují, což značně ulehčuje pozorování magnetických dipólových a elektrických kvadrupólových přechodů. Většina přechodů sledovaných v mikrovlnné nebo radiové oblasti, konkrétně např. přechody při magnetické rezonanci, jsou magnetické dipólové přechody.

(b) Jak \mathcal{W}_{DM} , tak \mathcal{W}_Q , dávají přechody s $\Delta l=0$, $\Delta m=0, \pm 1$. Je však možné vytvořit takové experimentální podmínky, aby se projevily pouze magnetické dipólové přechody. K tomu stačí, aby atom nebyl v dráze rovinné vlny, ale uvnitř dutiny v místě, kde je B velké a gradient \vec{E} zanedbatelný.

(c) Při přechodu s $\Delta l=2$ se z dvojice \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q uplatní pouze \mathcal{W}_Q , takže dostáváme čistě kvadrupólový přechod. Příkladem emise z takového přechodu je zelená čára atomárního kyslíku ($\lambda = 557,7\text{nm}$), pozorovaná ve spektru severní polární záře.

(d) Jestliže bychom z rozvoje $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ využili další členy, dostávali bychom elektrické oktapólové přechody, magnetické kvadrupólové přechody atd. Ve zbývajících částech této kapitoly se budeme zabývat již jen dipólovými přechody.

2. Nerezonanční excitace atomu

Věnujme se nyní krátce problému excitace atomu v základním stavu ψ_0 působením elektromagnetické vlny, jejíž frekvence nekoinciduje (ani přibližně) s žádnou bohrovskou frekvencí ω_{of} . V důsledku takové excitace získává atom elektrický dipólový moment $\langle \vec{d} \rangle(t)$, který osciluje s frekvencí ω a pro slabá pole je úměrný intenzitě E . K výpočtu tohoto momentu použijeme poruchový počet. Dále ukážeme, že získané výsledky jsou blízké klasickým výpočtům, které vycházely z představy elektronu elasticky vázaného k jádru. Tento model hraje stále významnou roli při studiu optických vlastností látek. Dovoluje vypočítat polarizaci indukovanou v látce dopadající vlnou; tato polarizace potom vystupuje v Maxwellových rovnicích, jejichž řešením dojdeme k závěru, že elektromagnetická vlna se v látce šíří rychlostí menší než c . Tak je možné nalézt závislost indexu lomu na různých charakteristikách elektronů, elasticky vázaných k jádru. Začneme stručným řešením klasického modelu.

2.1) Klasický model

Mějme elektron, který je vázán k počátku souřadnic O (jádro) silou úměrnou výchylce; to je závislost typická pro harmonický oscilátor, jímž jsme se zabývali v kap.VII. Potenciální energie elektronu v tomto případě je (VII.6)

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 \quad (53)$$

kde ω_0 je vlastní frekvence elektronu.

Při polarizaci pole \vec{E} ve směru Oz (obr.58) se budeme zajímat jen o pohyb ve směru osy z; z-ová složka elastické síly je

$$F = - \frac{\partial V}{\partial z} = - m \omega_0^2 z \quad (54)$$

Kromě této síly působí na elektron ještě síla ze strany elektrického pole rovná $-e\vec{E}$ (ve směru osy z). Klasická pohybová rovnice je

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \omega_0^2 z(t) = - \frac{eE}{m} \cos \omega t \quad (55)$$

Jistě v ní poznáte rovnici pro vynucené kmity harmonického oscilátoru, jejíž obecné řešení je

$$z(t) = C \cos(\omega_0 t - \alpha) - \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (56)$$

kde C, α jsou konstanty, které se určí z počátečních podmínek. První člen na pravé straně (56) představuje obecné řešení homogenní rovnice (elektron jen pod vlivem síly (54)); druhý člen je partikulárním řešením rovnice (55).

Zatím jsme vůbec nebrali v úvahu tlumení. Nebudeme zde opakovat řešení ze základního kursu fyziky (viz např. [4], díl I), pouze připomeneme, že při slabém tlumení dojde za určitý čas τ k vymizení vlastních kmitů a zůstanou pouze lehce modifikované vynucené kmity (pro frekvence ω dosti vzdálené od rezonance platí $|\omega - \omega_0| \gg \tau^{-1}$). V (56) proto ponecháme pouze druhý člen, takže

$$z(t) = \frac{-eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (57)$$

Jelikož dipólový moment je $d = -ez$, dostaneme z (57)

$$d = -ez = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} E \cos \omega t = \chi E \cos \omega t \quad (58)$$

Přitom jsme zavedli "susceptibilitu"

$$\chi = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (59)$$

2.2) Kvantověmechanické řešení

Vypočteme nejdříve vlnovou funkci $\psi(t)$ pro elektron v čase t ; výpočet provedeme v 1. přiblížení vzhledem E . Za interakční hamiltonián vezmeme \mathcal{W}_D vyjádřený formulí (21). Dále budeme předpokládat, že v čase $t=0$

$$\psi(0) = \varphi_0, \quad (60)$$

kde φ_0 je vlnová funkce základního stavu elektronu v atomu.

Využijeme obecné výsledky předchozí kapitoly s tím, že za maticový prvek W_{n1} vezmeme $(-eE/m\omega) \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_1 \rangle$ a za výchozí stav φ_1 budeme brát φ_0 . Protože \mathcal{W}_D je funkce lichá, je $\langle \varphi_0 | \mathcal{W}_D(t) | \varphi_0 \rangle = 0$, takže i $b_0^{(1)}(t) = 0$. Potom

$$\psi(t) = e^{-iE_0 t/\hbar} \varphi_0 + \sum_{n \neq 0} \lambda b_n^{(1)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n \quad (61)$$

(E_n s $n=0,1,2,\dots$ jsou vlastní hodnoty \mathcal{H}_0 ; nezaměňujte s E !)

Použijeme-li výsledek (XI.28) a vynásobíme (fyzikálně nepodstatným) faktorem $\exp(iE_0 t/\hbar)$, máme:

$$\begin{aligned} \psi(t) = \varphi_0 - \sum_{n \neq 0} \frac{eE}{2im\hbar\omega} \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle \times \\ \times \left\{ \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{no} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{no} - \omega} \right\} \varphi_n \quad (62) \end{aligned}$$

S touto přibližnou vlnovou funkcí můžeme vypočítat střední hodnotu z-ové složky dipólového momentu $\langle d_z \rangle(t) = \langle \psi(t) | -e\hat{Z} | \psi(t) \rangle$.

Při výpočtu zachováme pouze členy úměrné intenzitě pole E a zanedbáme ty, které oscilují s frekvencí $\pm \omega_{no}$ (jde o vlastní kmity, které jak jsme řekli, při slabém tlumení vymizí). Jestliže ještě nahradíme $\langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle$ pomocí formule (26) maticovým prvkem $\langle \varphi_n | \hat{Z} | \varphi_0 \rangle$, obdržíme

$$\langle d_z \rangle(t) = \frac{2e^2}{\hbar} E \cos \omega t \sum_n \omega_{no} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{Z} | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{no}^2 - \omega^2} \quad (63)$$

2.3) Síly oscilátorů. Diskuse

Je zvykem definovat bezrozměrné veličiny

$$f_{no} = \frac{2m\omega_{no} |\langle \varphi_n | \hat{Z} | \varphi_0 \rangle|^2}{\hbar}; \quad (64)$$

f_{no} je reálné číslo charakterizující přechod ze stavu φ_0 do stavu φ_n .

Nazývá se síla oscilátoru.

Reprezentuje-li ψ_0 základní stav, potom $f_{no} > 0$, neboť $\omega_{no} > 0$. Tvar (64) je opět důsledkem speciální volby polarizace podle obr.58. Sílu oscilátoru je samozřejmě možné definovat i pro zcela obecnou polarizaci dopadající vlny; odpovídající výrazy najdete v literatuře.

Snadno dokážeme, že pro síly oscilátoru platí součtové pravidlo

$$\sum_n f_{no} = 1 \quad (65)$$

Důkaz provedeme takto: vztah (26) dovolu je psát

$$f_{no} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{Z} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{P}_z | \psi_0 \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{P}_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{Z} | \psi_0 \rangle$$

Užitím podmínek úplnosti ve tvaru (IV.50), tj. $\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$, dostáváme

$$\begin{aligned} \sum_n f_{no} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{Z} \left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \right) \hat{P}_z | \psi_0 \rangle - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{P}_z \left(\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \right) \hat{Z} | \psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \underbrace{\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}}_{= i\hbar} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

Dosaďme nyní (64) do (63) a vynásobme získaný výraz počtem N atomů v nějakém objemu, jehož lineární rozměry jsou mnohem menší než vlnová délka λ elektromagnetické vlny. Celkový elektrický dipólový moment indukovaný v tomto objemu můžeme psát

$$N \langle d_z \rangle(t) = \sum_n N f_{no} \frac{e^2}{m(\omega_{no}^2 - \omega^2)} E \cos \omega t \quad (66)$$

Porovnáme-li tuto formuli s klasickým výrazem (58) je vidět, že představuje jakoby přítomnost N klasických oscilátorů ($\sum_n N f_{no} = N$) s vlastními frekvencemi ω_{no} ; podle (66) je příspěvek oscilátoru s frekvencí ω_{no} úměrný f_{no} .

Získaný výsledek dovolu je pochopit, proč byla tak úspěšná klasická teorie optických vlastností látek, která stavěla právě na představě elasticky vázaných elektronů. Kvantová mechanika nyní dovolu je určit frekvence jednotlivých oscilátorů (je k tomu třeba znát energiové spektrum) a příslušné síly oscilátorů.

3. Rezonanční excitace

V předchozím odstavci jsme se zabývali situací, kdy frekvence elektromagnetické vlny ω je dosti vzdálená od všech bohrvských frekvencí ω_{no} . Nyní si krátce všimneme opačného případu.

Předpokládejme, že atom, který je v počátečním stavu ψ_1 , je umístěn do pole elektromagnetické vlny jejíž frekvence ω je blízká některé z bohrských frekvencí ω_{f1} .

K výpočtu pravděpodobnosti přechodu jsou přímo použitelné výsledky předchozí kapitoly. Vztahy (XI.61) dají (v dipólové aproximaci)

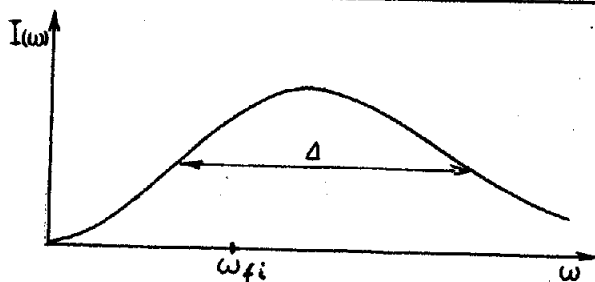
$$P_{1f}(t, \omega) = \frac{e^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 E^2 F(t, \omega - \omega_{f1}) \quad (67)$$

kde

$$F(t, \omega - \omega_{f1}) = \left[\frac{\sin \frac{\omega_{f1} - \omega}{2} t}{\frac{\omega_{f1} - \omega}{2}} \right]^2 \quad (68)$$

Rezonanční charakter této závislosti jsme již diskutovali v kap. XI; v rezonanci je $P_{1f} \sim E^2$, tj., podle (9), toku elektromagnetické energie.

V praxi ovšem nebývá dopadající vlna čistě monochromatická. Nechť tok energie z intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ je $I(\omega)d\omega$. Závislost $I(\omega)$ na ω je znázorněna na obr. 59. Jednotlivé monochromatické složky v dopadajícím záření jsou obecně nekoherentní (není mezi nimi přesně určený fázový posun).



Obr. 59

Schematické znázornění spektrálního rozdělení toku elektromagnetické energie. Δ je šířka tohoto spektrálního rozdělení.

Celková pravděpodobnost přechodu P_{1f} se pak dá získat sečtením pravděpodobností přechodu pro jednotlivé monochromatické složky. Znamená to, že v (67) musíme nahradit E^2 výrazem $2I(\omega)d\omega / \epsilon_0 c$, který získáme z (9), a potom integrovat přes ω :

$$\bar{P}_{1f}(t) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 I(\omega) F(t; \omega - \omega_{f1}) d\omega \quad (69)$$

Ve srovnání s funkcemi proměnné ω které jsou v okolí $\omega = \omega_{f1}$ "širší" než $4\pi/t$, se funkce $F(t; \omega - \omega_{f1})$ chová jako δ -funkce $\delta(\omega - \omega_{f1})$.

Pro t tak velká aby bylo $\Delta \gg 4\pi/t$ (obr. 55 a obr. 59) (přičemž ovšem porucha zůstane dostatečně malá, aby bylo možné použít poruchový počet) můžeme do (69) dosadit

$$F(t; \omega - \omega_{f1}) \approx 2\pi t \delta(\omega - \omega_{f1}) \quad (70)$$

Integraci pak snadno provedeme s výsledkem

$$\bar{P}_{if}(t) = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) t \quad (71)$$

To můžeme psát:

$$\bar{P}_{if}(t) = C_{if} I(\omega_{fi}) t \quad (72)$$

kde jsme označili

$$C_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \alpha ,$$

kde α je konstanta jemné struktury (IX.41).

Pravděpodobnost přechodu $P_{if}(t)$ tedy roste lineárně s časem a pravděpodobnost přechodu za jednotku času w_{if} je

$$w_{if} = C_{if} I(\omega_{fi}) \quad (73)$$

V celé této kapitole jsme předpokládali, že elektromagnetická vlna interagující s atomem má přesně určený směr šíření a rovněž přesně definovanou polarizaci. Vystředováním koeficientů C_{if} přes všechny možné směry šíření vlny a přes všechny možné polarizace bychom mohli získat koeficienty B_{if} , které určují pravděpodobnost přechodu za jednotku času v izotropním elektromagnetickém poli. Koeficienty B_{if} (a též B_{fi}) byly zavedeny Einsteinem k popisu absorpce (a indukované emise). Výše uvedený výpočet naznačuje, jak lze tyto Einsteinovy koeficienty vypočítat pomocí kvantové mechaniky.

Existuje ještě třetí Einsteinův koeficient A_{fi} popisující spontánní emisi fotonu; dojde k ní při přechodu atomu z excitovaného stavu φ_i do nižšího stavu φ_f . V teorii kterou jsme se zabývali v této kapitole se spontánní emise vůbec neobjeví. Neexistuje-li dopadající vlna, je interakční hamiltonián roven nule ($\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_0$) a vlastní stavy \mathcal{H}_0 jsou stacionární. Důvod proč náš přístup neobjasňuje spontánní emisi spočívá v dříve zmíněné asymetrii: klasicky chápané elektromagnetické pole a kvantověmechanicky pojímaný atom, který s ním interaguje. Jestliže kvantujeme oba systémy zjistíme, že i při absenci dopadající vlny stále existuje vazba mezi atomem a elektromagnetickým polem. Naznačme závěrem alespoň v hlavních rysech, proč tomu tak je.

Energie elektromagnetického pole se dá ve vhodných souřadnicích (jsou jimi Fourierovy koeficienty vektorového potenciálu \vec{A}) vyjádřit jako součet energií nezávislých harmonických oscilátorů. Jakmile máme tento krok proveden, můžeme dále postupovat tak, jak bylo popsáno v odst. VII.3; i k pojmu foton dojdeme v podstatě způsobem, který byl uveden v odst. VII.3.2. Pro nás je však v tuto chvíli podstatné, že energie elektromagnetického pole není nikdy rovna nule. V základním stavu je

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} / 2 .$$

Střední hodnoty intenzity elektrického pole a magnetické indukce jsou v tomto stavu rovny nule, ale střední hodnoty kvadrátů těchto veličin jsou nenulové. To znamená, že elektromagnetické pole ve vakuu kmitá; o těchto kmitech se obvykle mluví jako o "nulbodových" oscilacích elektromagnetického pole.

Nyní už můžeme odpovědět na častou otázku: proč atomy nezůstávají libovolně dlouho v excitovaném stavu? Vždyť přece excitované stavy (viz např. řešení pro atom H) jsou stacionárními stavy. Důvod je v tom, že atom není nikdy izolovaný, tak jak jsme to předpokládali třeba při řešení atomu vodíku nebo úvahách o energiovém spektru víceelektronových atomů. Ve vakuu je vždy elektromagnetické pole s nímž atom interaguje a výsledkem této interakce je konečná doba života excitovaných stavů a spontánní emise fotonů. Tato problematika však již leží mimo oblast použitelnosti nerelativistické kvantové mechaniky částic, které jsme věnovali toto skriptum. Úplné a korektní řešení úloh tohoto typu je předmětem relativistické kvantové mechaniky a kvantové elektrodynamiky.

DODATKY

F) Fundamentální konstanty

Konstanta	Symbol (definiční vztah)	Hodnota v soustavě SI
Rychlost světla	c	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konstanta	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Elementární náboj	e	$1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Hmotnost elektronu	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Hmotnost protonu	m_p	$1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Hmotnost neutronu	m_n	$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Permeabilita vakua	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Permitivita vakua	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Konstanta jemné struktury	$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ α^{-1}	$0,00729735$ $137,03604$
Comptonova vlnová délka elektronu	$\lambda_c = \hbar/m_e c$	$3,86159 \cdot 10^{-13} \text{ m}$
Bohrův poloměr	$a_0 = \lambda_c/\alpha$	$0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Ionizační energie pro atom H ($m_p \rightarrow \infty$)	$E_{I\infty} = \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2}$	$13,60580 \text{ eV (= 1 rydberg)}$
Rydbergova konstanta	$R_\infty = E_{I\infty}/hc$	$1,097373 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
Bohrův magneton	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$	$9,27408 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	k	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

1 eV odpovídá	vyjádřeno ze vztahu
$1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	
$\nu = 2,41797 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$	$E = h\nu$
$\lambda = 1239,852 \text{ nm}$	$\lambda = c/\nu$
$\lambda^{-1} = 8065,48 \text{ cm}^{-1}$	
$T = 11604,5 \text{ K}$	$E = kT$

G) Tabulky Clebschových-Gordanových koeficientů pro skládání
orbitálního momentu hybnosti a spinu elektronu

(V tabulkách je vlastně druhý sloupec zbytečný, neboť $m_j = m_l + m_s$;
uveden je jen pro úplnost.)

i) $l = 0$, $s = 1/2$

j	m_j	m_l	m_s	$C_{0,0,1/2,m_s}^{j,m_j}$
1/2	1/2	0	1/2	1
1/2	-1/2	0	-1/2	1

ii) $l = 1$, $s = 1/2$

j	m_j	m_l	m_s	$C_{1,m_l,1/2,m_s}^{j,m_j}$
3/2	3/2	1	1/2	1
3/2	1/2	1	-1/2	$(1/3)^{1/2}$
		0	1/2	$(2/3)^{1/2}$
3/2	-1/2	0	-1/2	$(2/3)^{1/2}$
		-1	1/2	$(1/3)^{1/2}$
3/2	-3/2	-1	-1/2	1
1/2	1/2	1	-1/2	$(2/3)^{1/2}$
		0	1/2	$-(1/3)^{1/2}$
1/2	-1/2	0	-1/2	$(1/3)^{1/2}$
		-1	1/2	$-(2/3)^{1/2}$

iii) obecné l , $s = 1/2$

j	m_j	m_l	m_s	$C_{l,(m_j-m_s),1/2,m_s}^{j,m_j}$
$l+1/2$	$m_j \left\{ \right.$	$m_j+1/2$	-1/2	$(1-m_j+1/2)^{1/2} (2l+1)^{-1/2}$
		$m_j-1/2$	1/2	$(1+m_j+1/2)^{1/2} (2l+1)^{-1/2}$
$l-1/2$	$m_j \left\{ \right.$	$m_j+1/2$	-1/2	$(1+m_j+1/2)^{1/2} (2l+1)^{-1/2}$
		$m_j-1/2$	1/2	$-(1-m_j+1/2)^{1/2} (2l+1)^{-1/2}$

Poznámka:

Nenulové jsou pouze vyznačené koeficienty s odmocninou z kladné hodnoty.

H) Některé základní vztahy z teorie elektromagnetického pole

Maxwellovy rovnice jsou matematickým vyjádřením zákonů elektřiny a magnetismu, jejichž poznání bylo výsledkem usilovné práce řady velkých vědců 1. poloviny minulého století. Maxwellův vlastní příspěvek spočíval v přidání členu do jedné z rovnic, který nemohl být tehdy dostupnými přístroji experimentálně pozorován, ale bez něhož by rovnice nedávaly jako řešení elektromagnetické vlnění.

Ve vakuu bez nábojů a elektrických toků mají Maxwellovy rovnice tvar

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{H.1})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{H.2})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{H.3})$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{H.4})$$

kde \vec{E} je intenzita elektrického pole,

\vec{B} je magnetická indukce,

ϵ_0 je permitivita vakua a

μ_0 je permeabilita vakua.

Číselná hodnota μ_0 se v soustavě SI definuje

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1} \quad (\text{H.5})$$

(H je označení pro jednotku indukčnosti nazvanou henry.)

Číselná hodnota ϵ_0 se pak musí stanovit experimentálně :

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \quad (\text{H.6})$$

Součin $\mu_0 \epsilon_0$ má rozměr (rychlost)⁻¹ a jeho hodnota je

$$\mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2 \quad (\text{H.7})$$

$$\text{kde } c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{H.8})$$

je rychlost světla ve vakuu.

Maxwellovým příspěvkem je dodání členu na pravé straně (H.4).

Je-li v prostoru nějaká látka a případně existují i náboje a toky, mají Maxwellovy rovnice tvar:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_f \quad (\text{H.9})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{H.10})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{H.11})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_f \quad (\text{H.12})$$

V rovnicích (H.9)-(H.12) je

ρ_f hustota volného elektrického náboje,

j_f hustota toku volných nábojů,

\vec{D} vektor elektrické indukce a

\vec{H} intenzita magnetického pole.

Fyzikální obsah rovnice (H.9) si můžeme ilustrovat na dielektriku tvořeném polarizovatelnými molekulami. Každá z molekul získá nějaký střední dipólový moment \vec{d} , úměrný lokálnímu elektrickému poli \vec{E}^{loc} . Je-li v jednotkovém objemu N takových molekul, je makroskopická polarizace \vec{P} dána vztahem

$$\vec{P} = N\vec{d} = N\alpha\epsilon_0\vec{E}^{\text{loc}} \quad (\text{H.13})$$

kde α je molekulární polarizibilita.

Lokální elektrické pole působící na molekulu je součtem vnějšího elektrického pole \vec{E} a pole produkovaného okolními polarizovanými molekulami; pro izotropní prostředí je posledně jmenované pole úměrné \vec{E} (pokud není vnější pole příliš silné), takže lze psát

$$\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E} \quad (\text{H.14})$$

Tato rovnice definuje elektrickou susceptibilitu dielektrika χ .

Elektrická indukce \vec{D} se potom definuje vztahem

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = (1 + \chi)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_r\epsilon_0\vec{E} \quad (\text{H.15})$$

kde ϵ_r je relativní permitivita.

Zdrojem vnějšího pole \vec{E} jsou volné náboje rozložené s hustotou ρ_f , zatímco polarizace \vec{P} má původ v polarizačních (vázaných) nábojích rozložených s hustotou ρ_v . Výsledná hustota elektrického náboje je součtem těchto dvou hustot. Divergence \vec{D} je potom určována pouze hustotou volných nábojů ρ_f .

Druhá a třetí rovnice není přítomností látky v prostoru dotčena. Je tomu tak proto, že neexistují volné magnetické póly (monopóly).

Čtvrtá rovnice (H.12) obsahuje intenzitu magnetického pole \vec{H} na místě magnetické indukce \vec{B} . Nejsou-li v prostoru magnetické látky, je prostě

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (\text{H.16})$$

V přítomnosti magnetických materiálů indukuje aplikované pole \vec{B} magnetizační proudy s hustotou \vec{j}_M a tím magnetizaci materiálu \vec{M} (je to analogie vzniku polarizace \vec{P} vlivem elektrického pole). Pro neferomagnetické materiály je vztah mezi $\vec{B}, \vec{H}, \vec{M}$:

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \vec{M} = \mu_r\mu_0\vec{H} \quad (\text{H.17})$$

kde μ_r je relativní permeabilita.

Energie elektromagnetického pole ve vakuu se vyjadřuje integrálem

$$U = \frac{1}{2} \int (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}) d\tau \quad (H.18)$$

S tím je konsistentní a obecně užitečná představa, že energie je rozložena v poli s hustotou

$$u = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}) \quad (H.19)$$

Tok elektromagnetické energie (energie prošlá jednotkovou plochou kolmou ke směru šíření za jednotku času) je dán Poyntingovým vektorem

$$\vec{G} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (H.20)$$

Skalární a vektorový potenciál

Začneme s rovnicí (H.10): $\text{div } \vec{B} = 0$. Z vektorové analýzy (viz též dod.E) je známo, že $\text{div rot } \vec{A} = 0$ pro libovolný vektor \vec{A} . Rovnice (H.10) tedy ukazuje, že \vec{B} je rotací nějakého vektoru, tj. je možné psát

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad (H.21)$$

Protože ale také platí $\text{rot grad } \psi = 0$ pro libovolné skalární pole ψ , budou dávat týž vektor magnetické indukce vektory

$$\vec{A} \quad , \quad \vec{A}' = \vec{A} + \nabla \psi \quad (H.22)$$

Vezměme nyní rovnici (H.11): $\text{rot } \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$. Dosadíme-li do ní \vec{B} ve tvaru (H.21) a zaměníme pořadí derivací podle souřadnic a času, dostaneme

$$\text{rot} \left(\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$$

Výraz v závorce je vektor a jeho rotace má být rovna nule; to však znamená, že tento vektor musí být gradientem nějakého pole φ :

$$\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\text{grad } \varphi \quad (H.23)$$

(znaménko - je konvence výhodná v dalším).

V případě, že jde o statické pole kde nic nezávisí na čase, dává (H.23) vztah známý z elektrostatiky

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi \quad (H.24)$$

Obecně pak

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (H.25)$$

Rovnice (H.21), (H.25) představují jistou formu řešení dvou Maxwellových rovnic. Je z nich patrné, že k popisu elektromagnetického pole stačí jeden vektor \vec{A} a skalární veličina φ ; \vec{A} se nazývá vektorový potenciál a φ je skalární elektrostatičtý potenciál.

Co se však stane, zaměníme-li \vec{A} na \vec{A}' podle (H.22)? Obecně by se mělo změnit \vec{E} . Jestliže však budeme vždy měnit současně \vec{A} na \vec{A}' a φ na φ' takto

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } \psi, \quad \varphi' = \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (\text{H.26})$$

potom se nebude ani \vec{E} , ani \vec{B} , měnit.

Relace (H.26) se nazývají kalibrační transformace. V teorii elektromagnetického pole se zpravidla užívá jedna z těchto kalibrací (ve vakuu; $\epsilon_r = \mu_r = 1$):

i) Lorentzova kalibrace

$$\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (\text{H.27})$$

ii) coulombovská kalibrace

$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad (\text{H.28})$$

K určení potenciálů \vec{A}, φ se užijí dvě zbývající Maxwellovy rovnice; pro \vec{A} a φ dají s Lorentzovou kalibrací rovnice (stále je $\epsilon_r = \mu_r = 1$!)

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = - \frac{\vec{j}_f}{\epsilon_0 c^2} \quad (\text{H.29})$$

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\rho_f}{\epsilon_0} \quad (\text{H.30})$$

Rovnice (H.29) je vlastně vektorovým zápisem tří rovnic téhož tvaru pro složky A_x, A_y, A_z . Rovnice (H.29), (H.30) představují jiné vyjádření elektromagnetických zákonů, ekvivalentní Maxwellovým rovnicím. Práce s nimi je většinou pohodlnější než s rovnicemi pro \vec{E}, \vec{B} .

Ve vakuu, když $\rho_f = 0$, má rovnice pro φ nulové řešení. Potom je možné zvolit v druhé rovnici (H.26) $\psi = \int \varphi dt$, takže $\varphi' = 0$. K popisu elektromagnetického pole v tomto případě tak stačí vektorový potenciál $\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } \psi$.

I) Funkce operátorů

Nechť \mathcal{A} je libovolný lineární operátor. Není obtížné definovat operátor \mathcal{A}^n ; je to prostě operátor, jehož působení je ekvivalentní n -násobné aplikaci operátoru \mathcal{A} . Inverzní operátor \mathcal{A}^{-1} , pokud existuje, se definuje tak, že musí splňovat relaci

$$\mathcal{A}^{-1} \mathcal{A} = \mathcal{A} \mathcal{A}^{-1} = 1 \quad (\text{I.1})$$

Nechť dále je F funkce proměnné z , kterou lze v okolí nějakého bodu rozvinout v mocninnou řadu

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \quad (\text{I.2})$$

K ní můžeme definovat funkci operátoru \mathcal{A} - $F(\mathcal{A})$ - takto

$$F(\mathcal{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \mathcal{A}^n \quad (I.3)$$

Např. operátor $e^{\mathcal{A}}$ je definován řadou (ponecháváme zde stranou otázku konvergence řady (I.3), která závisí na vlastních hodnotách operátoru \mathcal{A} a na poloměru konvergence řady (I.2))

$$e^{\mathcal{A}} = 1 + \mathcal{A} + \frac{1}{2!} \mathcal{A}^2 + \frac{1}{3!} \mathcal{A}^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \mathcal{A}^n \quad (I.4)$$

Je-li funkce $F(z)$ reálná, potom jsou i koeficienty f_n reálné. Dále, je-li operátor \mathcal{A} hermitovský, je z (I.3) vidět, že operátor $F(\mathcal{A})$ je též hermitovský.

Nechť $|\varphi_a\rangle$ je vlastní vektor \mathcal{A} , příslušející k vlastní hodnotě a , takže platí

$$\mathcal{A} |\varphi_a\rangle = a |\varphi_a\rangle \quad (I.5)$$

Postupným, n -násobným, působením operátoru \mathcal{A} na obě strany (I.5) dostaneme

$$\mathcal{A}^n |\varphi_a\rangle = a^n |\varphi_a\rangle \quad (I.6)$$

Nyní již je zřejmé, že působením operátoru $F(\mathcal{A})$ (je definován řadou (I.3)) na $|\varphi_a\rangle$ obdržíme

$$F(\mathcal{A}) |\varphi_a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f_n a^n |\varphi_a\rangle = F(a) |\varphi_a\rangle \quad (I.7)$$

Platí tedy:

je-li $|\varphi_a\rangle$ vlastním vektorem operátoru \mathcal{A} , příslušejícím vlastní hodnotě a , potom $|\varphi_a\rangle$ je též vlastním vektorem operátoru $F(\mathcal{A})$ a odpovídající vlastní hodnota je $F(a)$.

Všimněme si ještě komutátorů v nichž vystupují funkce operátorů. Z definice (I.3) je zřejmé, že operátor \mathcal{A} komutuje se všemi funkcemi $F(\mathcal{A})$, tj.

$$[\mathcal{A}, F(\mathcal{A})] = 0 \quad (I.8)$$

Podobně, jestliže \mathcal{A}, \mathcal{B} komutují, potom také

$$[\mathcal{B}, F(\mathcal{A})] = 0 \quad (I.9)$$

Situaci, kdy operátor \mathcal{A} nekomutuje s \mathcal{B} si předvedeme na konkrétním příkladu dvojice operátorů pro souřadnici a impuls. Postulovaný komutátor pro tyto operátory je

$$[\mathcal{X}, \mathcal{P}] = i\hbar$$

Pro libovolné tři operátory $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$ platí

$$[\mathcal{A}, \mathcal{B}\mathcal{C}] = [\mathcal{A}, \mathcal{B}]\mathcal{C} + \mathcal{B}[\mathcal{A}, \mathcal{C}] \quad (I.10)$$

Užijeme-li vztah (I.10) na komutátor $[\mathcal{X}, \mathcal{P}^2]$, dostaneme

$$[\mathcal{X}, \mathcal{P}^2] = [\mathcal{X}, \mathcal{P}] \mathcal{P} + \mathcal{P} [\mathcal{X}, \mathcal{P}] = 2i\hbar \mathcal{P}$$

Indukcí je nyní možné dokázat, že

$$[\mathcal{X}, \mathcal{P}^n] = i\hbar n \mathcal{P}^{n-1} \quad (\text{I.11})$$

Potom ale platí

$$[\mathcal{X}, F(\mathcal{P})] = \sum_n [\mathcal{X}, f_n \mathcal{P}^n] = \sum_n i\hbar n f_n \mathcal{P}^{n-1} = i\hbar F'(\mathcal{P})$$

kde $F'(z) = dF/dz$.

(I.12)

Naprosto stejně dokážeme, že

$$[\mathcal{P}, G(\mathcal{X})] = -i\hbar G'(\mathcal{X}) \quad (\text{I.13})$$

LITERATURA

- [1] J.Mathews, R.L.Walker: Mathematical Methods of Physics;(ruský překlad: Atomizdat, Moskva 1972)
- [2] K.Rektorys et al.: Přehled užité matematiky, SNTL, Praha 1968
- [3] G.Goertzel, N.Tralli: Některé matematické metody fyziky, SNTL, Praha 1970 (překlad z angličtiny)
- [4] E.M.Purcell: Electricity and Magnetism, Berkeley Physics Course 2; (ruský překlad: Nauka, Moskva 1971)
- [5] F.S.Grawford,Jr: Waves, Berkeley Physics Course 3 (ruský překlad: Nauka, Moskva 1974)
- [6] E.H.Wichmann: Quantum Physics, Berkeley Physics Course 4 (ruský překlad: Nauka, Moskva 1974)
- [7] R.P.Feynman, R.B.Leighton, M.Sands: The Feynman Lectures on Physics (ruský překlad: Mir, Moskva 1967,sv.3,8,9; slovenský překlad se připravuje)
- [8] A. Beiser: Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1978 (překlad z angličtiny; existuje i ruský překlad)
- [9] L.N.Cooper: An Introduction to the Meaning and Structure of Physics, vol.2 (ruský překlad: Fyzika dlja vseh,tom 2, Mir,Moskva 1974)
- [10] P.T.Matthews: Základy kvantové mechaniky, SNTL, Praha 1976 (překlad z angličtiny)
- [11] A.S. Davydov: Kvantová mechanika, SPN, Praha 1978 (překlad z ruštiny)
- [12] L.D.Landau, E.M.Lifšic: Kvantovaja mechanika,Teoretičeskaja fizika tom 3, Nauka, Moskva 1974
- [13] A. Messiah: Mécanique quantique, t.I,II (ruský překlad: Nauka, Moskva 1979)
- [14] D.Bohm: Quantum Theory (ruský překlad: GIFML, Moskva 1961)
- [15] Ch. Kittel: Thermal Physics (ruský překlad: Statističeskaja termodinamika, Nauka, Moskva 1977)
- [16] Pišút J., Gomolčák L.: Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa, Bratislava 1975
- [17] E.Fermi: Notes on Quantum Mechanics (ruský překlad: Kvantovaja mechanika, Mir, Moskva 1968)
- [18] L.Schwartz: Matematické metody ve fyzice, SNTL, Praha 1972 (překlad z francouzštiny)

Poznámka: některé tituly, např. [2], [4]-[8], existují i v novějších vydáních.