

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  $\psi$ , můžeme rozvinout podle funkcí (4a)

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k \quad (5)$$

(Poznámka: kdyby operátor  $\mathcal{H}_0$  měl částečně i spojité 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  $\psi_m^*$  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).

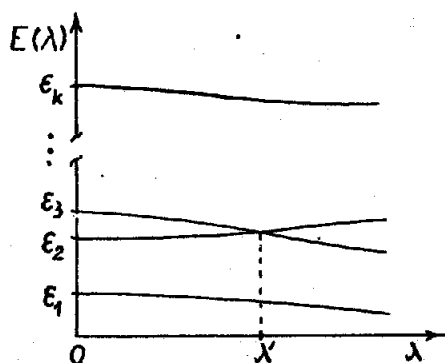
Nyní přikročíme k přibližnému řešení. Pro rozlišení korekcí jednotlivých řádů je přitom vhodné (nikoliv však nutné) zavést reálný parametr  $\lambda \leq 1$  a místo (2) psát

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{W} \quad (10)$$

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  $\lambda$ . Pro  $\lambda = 0$  máme spektrum  $\mathcal{H}_0$ . Pro  $\lambda = \lambda'$  se působením  $\mathcal{W}$  objevila náhodná dvojnásobná degenerace.

Rozvíňme nyní  $\psi_k$  a  $E_k$  v řady podle mocnin  $\lambda$ :

$$\psi_k = \varphi_k + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \quad (11a)$$

$$E_k = \varepsilon_k + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (11b)$$

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  $\psi_k$  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  $\psi_k$  budeme normalizovat tak, aby platilo

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \int \psi_k^* \psi_k d\tau = 1 \quad (13a)$$

Dosadíme-li za  $\psi_k$  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  $\lambda$ , obdržíme

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 \psi_k + \lambda (\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + W \psi_k) + \lambda^2 (\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + W \psi_k^{(1)}) + \dots = \\ = \varepsilon_k \psi_k + \lambda (\varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k) + \lambda^2 (\varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k) + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Aby byla rovnice (14) splněna pro všechna  $\lambda$ , musí se rovnat koeficienty u jednotlivých mocnin  $\lambda$ , takže musí platit

$$\mathcal{H}_0 \psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (15a)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + W \psi_k = \varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k \quad (15b)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + W \psi_k^{(1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k \quad (15c)$$

Obecně pro řád  $j \geq 1$  platí

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(j)} + W \psi_k^{(j-1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(j)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(j-1)} + \dots + E_k^{(j)} \psi_k \quad (15d)$$

Rovnice (15a) odpovídá neporušenému problému ( $W \equiv 0$ ).

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  $m=k$  ( $\psi_k$  již v (11) je; počítáme "příměs" ostatních stavů k  $\psi_k$ ).

Dosažením (16a) do (15b) získáme (s využitím (15a))

$$\sum_m' c_{km}^{(1)} (\varepsilon_m - \varepsilon_k) \psi_m - E_k^{(1)} \psi_k = -W \psi_k \quad (17a)$$

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  $\epsilon_k$  (tj.  $E_k^{(1)}$ ) dostaneme vynásobením (17a) funkcí  $\varphi_k^*$  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  $\varphi_k$ .

Vynásobíme-li (17a) funkcí  $\varphi_m^*$  ( $m \neq k$ ) 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  $\varphi$  (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  $\lambda^j$  a sečteme přes  $j$  od 1 do  $\infty$ :

$$E_k = \epsilon_k + \lambda \langle \varphi_k | W | \psi_k \rangle \quad (22)$$

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  $\varepsilon_k$  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  $\varphi_m$  bychom měli  $\varphi_{mi}$  ( $i=1, 2, \dots, g_m$ , kde  $g_m$  je stupeň degenerace  $m$ -té hladiny  $\varepsilon_m$ ), 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  $\varepsilon_k$ , 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  $\varepsilon_k$ .

Výše uvedené vzorce pro nedegenerovanou hladinu jsou nepoužitelné především proto, že při jejich odvození jsme vycházeli z předpokladu o přechodu funkce  $\psi_k$  vlivem poruchy  $W$  ve funkci  $\psi_k$ ; v nulté aproximaci platilo  $\psi_k^{(0)} = \varphi_k$ . V případě degenerované hladiny  $\varepsilon_k$  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  $\varphi_{kj}$  - 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  $\varepsilon_k$ . Jestliže tedy najdeme soubor  $f$  ortogonálních funkcí  $\phi_{ki}$

$$\phi_{ki} = \sum_{j=1}^f b_{kj} \varphi_{kj} \quad \text{pro } i=1,2,\dots,f \quad (29)$$

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  $\varepsilon_k$  podle (23), (24) již nebudou vznikat obtíže.

Jestliže tedy chceme počítat poruchovým počtem opravy k degenerované hladině  $\varepsilon_k$ , musí být prvním krokem nalezení takových koeficientů  $b_{kj}$  do (29), aby funkce  $\phi_{kj}$  splňovaly podmínky (30).

Abychom další formule zbytečně nekomplikovali mnoha indexy, nebudeme přechodně vypisovat index  $k$  (označuje jen, že se vše provádí pro degenerovanou hladinu  $\varepsilon_k$ ).

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  $\phi_{k1}$  to budou složky vlastního vektoru  $\vec{b}_1$  ;

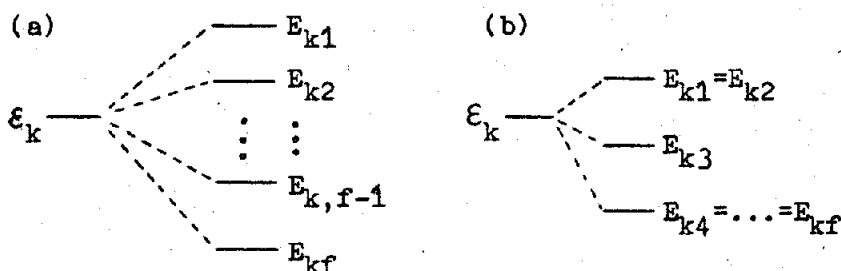


b) soubor vlastních hodnot (energií)

$$E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kf},$$

které vlastně představují korekce 1. řádu k energii  $\varepsilon_k$ . 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  $\varepsilon_k$  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  $\varepsilon_k$  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  $\phi_{ki}$ ) 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  $\epsilon_k, \epsilon_m$  - 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 jmenovatelích 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  $\psi_k, \psi_m$  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  $\chi, \mathcal{P}$  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

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (38)$$

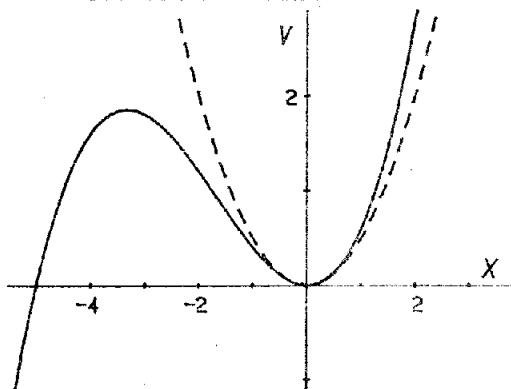
Dá se ukázat, že platí

$$\lambda | \langle k | X^3 | m \rangle | \ll | \epsilon_k - \epsilon_m | = | k - m |, \quad (39)$$

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  $\lambda$  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 formulemi (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  $\chi$  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  $\varepsilon_m$  (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) buďe 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  $\varepsilon_k$ . 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  $\varepsilon_k$  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  $\lambda$ ), 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  $\vec{\mathcal{E}}$  ve směru osy  $z$ . Protože elektrické pole nemění stav spinu, nebudeme explicitně spinovou proměnnou  $\sigma$  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  $\vec{\mathcal{E}} = (0,0,\mathcal{E})$ :

$$\mathcal{W} = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z \quad (48)$$

I pro velmi silná pole  $\mathcal{E}$  bude energie (48) mnohem menší než energie (47). Vezměme např.  $\mathcal{E} = 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ ; potom

$$|e\mathcal{E}z| \approx e\mathcal{E}a_0 \approx e \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1} \cdot 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,05 \text{ eV},$$

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  $4 \times 4$  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  $2 \times 2$ .

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

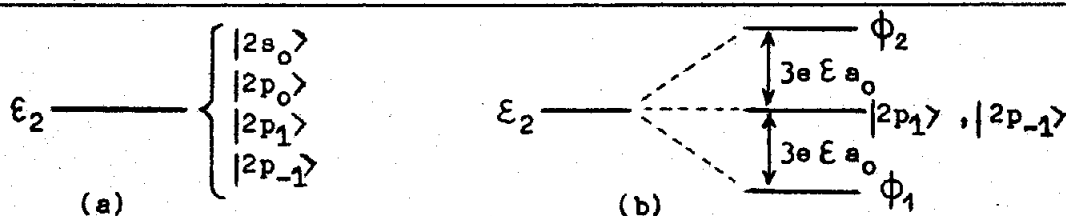
$$\phi_1 = 2^{-1/2} ( |2s_0\rangle + |2p_0\rangle ) \quad (59a)$$

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  $\varepsilon_2$  se tedy sejme jen částečně, zůstane ještě nezměněný dvojnásobně degenerovaný stav (obr.45).



Obr.45

Vliv homogenního elektrického pole na vodíkovou hladinu  $\varepsilon_2$ :  
(a) bez pole, (b) v poli  $\xi$ .

Rozštěpení hladiny  $\varepsilon_2$  se projeví v optickém spektru tak, že místo jediné čáry, odpovídající přechodu z hladiny  $\varepsilon_2$  na  $\varepsilon_1$ , se objeví 3 čáry, které přísluší přechodům z třech hladin v obr.45b na hladinu  $\varepsilon_1$ .

Rozštěpení spektrálních čar vlivem elektrického pole se nazývá Starkův jev. Za povšimnutí ještě stojí, že zatímco pro nedegenerovaný stav 1s neexistoval Starkův jev úměrný  $\xi$  (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  $\phi$ , 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  $\phi$  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  $\psi_k$  ( $|k\rangle$ ) 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  $\phi$  (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  $\psi_0$  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.

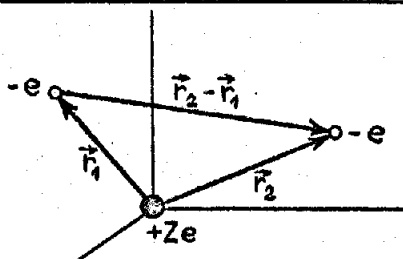
## 2.2) Příklad: základní stav atomu He a iontů podobných He

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  $i=1,2$

Zkusnou 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])

$$E_k = - \frac{\hbar^2}{2m} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{Z^{*2} e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72a)$$

$$E_c = - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = - \frac{2ZZ^* e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72b)$$

$$E_1 = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \iint \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \frac{Z^{*2} e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \quad (72c)$$

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 <sup>+</sup>	2,625	2,723	2,780
Be <sup>++</sup>	5,500	5,598	5,656
B <sup>+++</sup>	9,375	9,473	9,532
C <sup>4+</sup>	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  $\phi$  (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 Orbital).

Při užití  $\phi$  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  $\phi$  získáme pro koeficienty  $c_1, \dots, c_p$  podmínku (na rozdíl od (64), kde ovšem  $\psi_k$  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  $\varepsilon$  (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  $c_1, \dots, c_p$ :

$$\sum_{j=1}^p (H_{1j} - \epsilon S_{1j}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,p) \quad (84)$$

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

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & H_{1p} - \epsilon S_{1p} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \dots & H_{2p} - \epsilon S_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{p1} - \epsilon S_{p1} & H_{p2} - \epsilon S_{p2} & \dots & H_{pp} - \epsilon S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (85)$$

Rozvedeme-li determinant, bude (85) algebraickou rovnicí stupně  $p$  v proměnné  $\epsilon$ . Ke každému z  $p$  kořenů

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_p \quad \text{potom stanovíme řešení}$$

$$c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \dots, c_p^{(1)} \quad (i = 1, 2, \dots, p),$$

která nejsou identicky rovna nule.

Ujasněme si ještě fyzikální význam veličin  $\epsilon$ . Vynásobením rovnic (84)  $c_i^*$  a sečtením přes  $i=1,2,\dots,p$  obdržíme

$$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p H_{ij} c_i^* c_j - \epsilon \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p S_{ij} c_i^* c_j = 0 \quad (86)$$

První člen je podle (81) roven  $E(c_1, \dots, c_p)$ , ve druhém je dvojná suma podle (79) rovna 1, takže

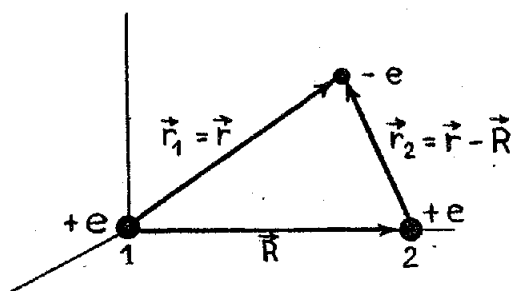
$$\epsilon = E(c_1, \dots, c_p).$$

Při uspořádání  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_p$  je  $\epsilon_1$  energie základního stavu  $E_0$  s vlnovou funkcí  $\phi_0 = c_1^{(1)} f_1 + \dots + c_p^{(1)} f_p$ . Veličiny  $\epsilon_2, \dots, \epsilon_p$  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  $\nabla^2$  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  $\psi_{100}$  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  $\epsilon$ , 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  $\epsilon_s$  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  $\epsilon_a$  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  $\xi, \eta, \varphi$  podle vztahů

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_1 - r_2)/R, \quad \varphi \quad (102)$$

kde  $\varphi$  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  $S$ :

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_{100}^*(r_1) \psi_{100}(r_2) d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp[-(r_1+r_2)/a_0] d\tau = \\ &= \frac{\rho^3}{8\pi} \int_1^\infty d\xi e^{-\rho\xi} \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\rho^3}{2} \int_1^\infty \xi^2 e^{-\rho\xi} d\xi - \frac{\rho^3}{6} \int_1^\infty e^{-\rho\xi} d\xi = \\ &= (1 + \rho + \rho^2/3) e^{-\rho} \end{aligned} \quad (105)$$

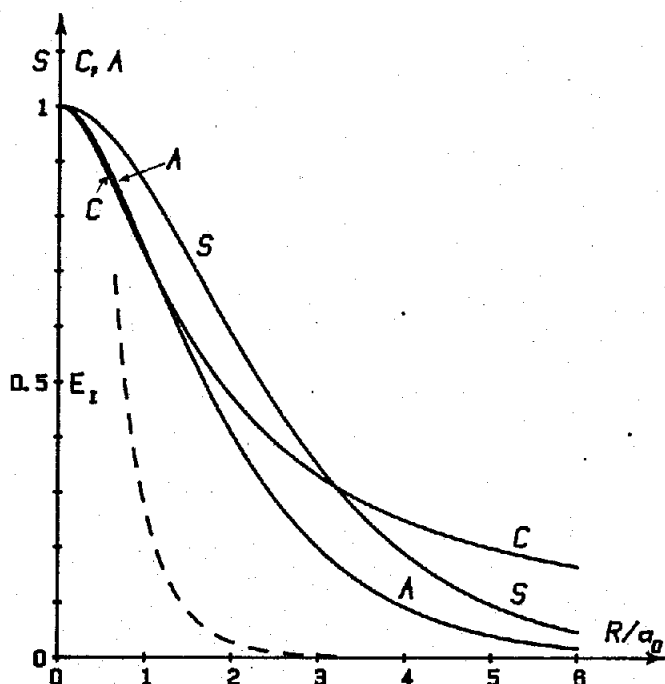
kde  $\rho = R/a_0$  je vzdálenost mezi protony měřená v Bohrových poloměrech.

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  $\rho$  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  $\psi_{100}$  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  $\psi_{100}$  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  $\psi_{100}(\vec{r}_1)$ ,  $\psi_{100}(\vec{r}_2)$ .

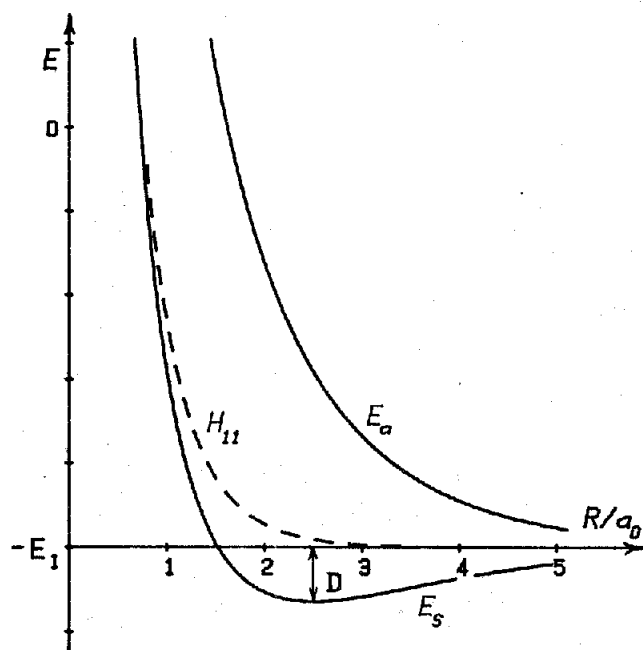
#### 2.4.3) Vazební a antivazební stavy

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  $\phi_s, \phi_a$  (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  $\phi_s$  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

$$D = -E_I - E_{s0} = 1,76 \text{ eV}.$$

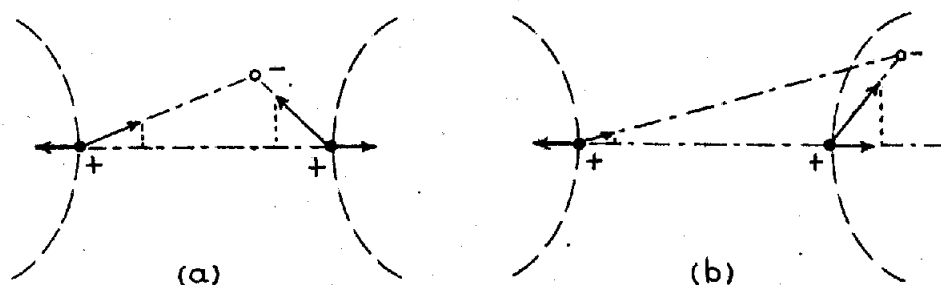
Experimentálně zjištěné hodnoty jsou

$$R_{\text{exp}} = 1,06 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{a} \quad D_{\text{exp}} = 2,791 \text{ eV}.$$

O příčinách rozdílů se ještě zmíníme v závěru odstavce.

Elektron, který je ve stavu  $\phi_s$ , realizuje vazbu mezi protony iontu  $H_2^+$  a  $\phi_s$  se proto nazývá vazební orbital. Naproti tomu ve stavu  $\phi_a$  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  $\phi_a$  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 čárkovaně), které oddělují prostor v němž se záporný náboj projevuje vazebně, od prostoru v němž působí antivazebně.

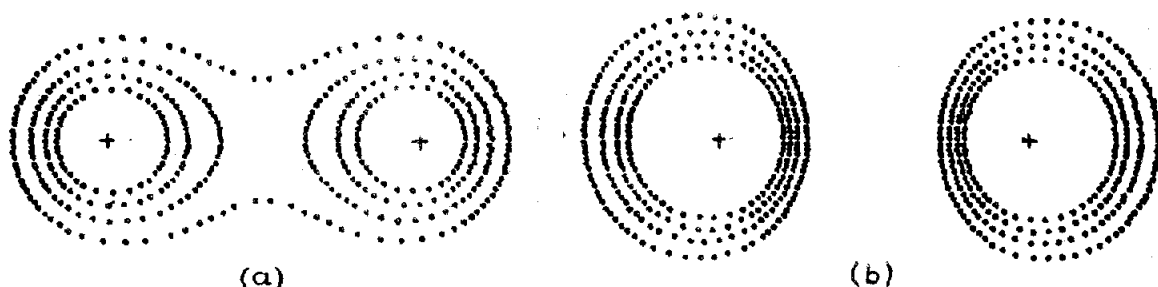
Rozdělení záporného náboje v  $H_2^+$ , určené pravděpodobností výskytu elektronu ve stavu  $\phi_s$ , resp.  $\phi_a$ , jasně ukazuje, proč stav  $\phi_s$  je stavem vazebním a  $\phi_a$  stavem antivazebním (obr. 51,52). Ve stavu  $\phi_s$  je velká pravděpodobnost výskytu elektronu mezi protony, zatímco pro stav  $\phi_a$  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)

$$\lim_{R \rightarrow 0} E_s(R) = -3E_I.$$

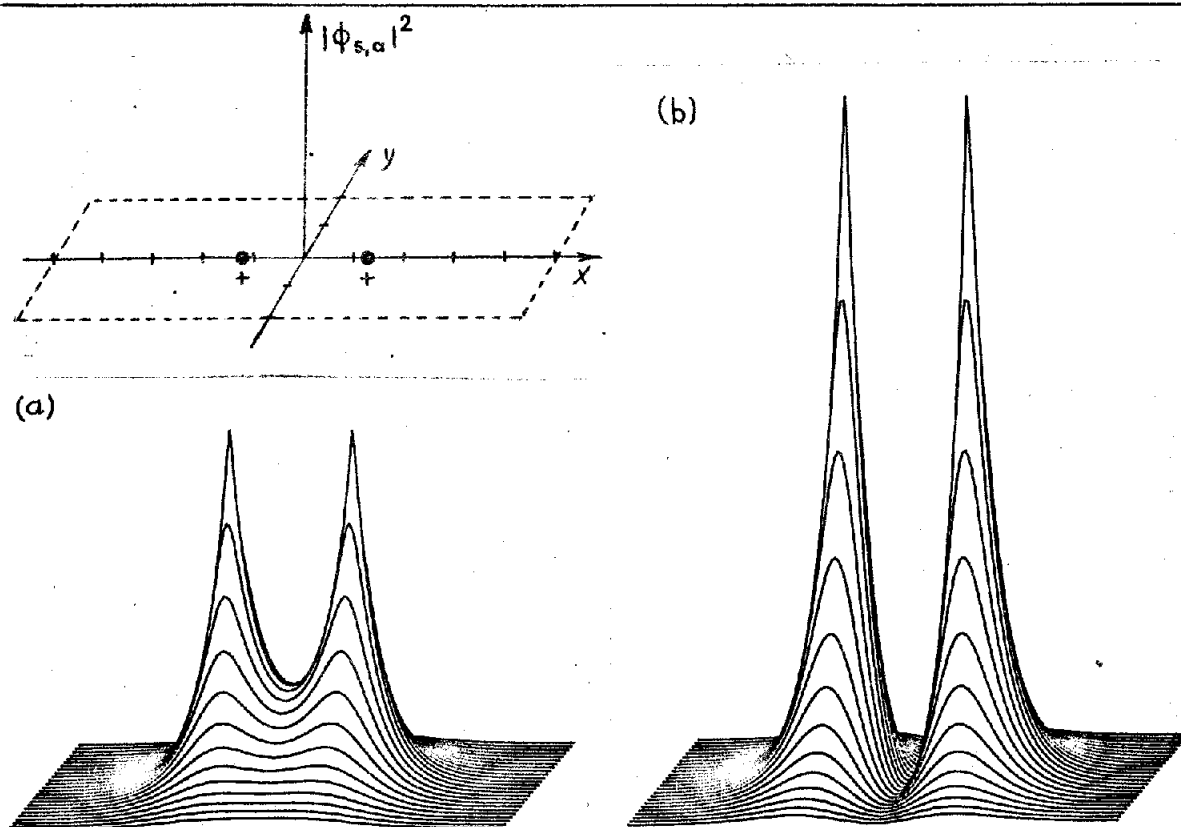
Pro  $R \rightarrow 0$  však systém  $H_2^+$  přechází v iont  $He^+$  (přítomnost jednoho nebo dvou neutronů v jádře He nic nemění na naší úvaze) v němž je podle (IX.58) energie elektronu v základním stavu  $-4E_I$  a nikoliv  $-3E_I$ . Navíc, jak snadno ověříte, ani vlnová funkce  $\phi_s$  nepřechází 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  $\phi_s$ , (b) antivazební orbital  $\phi_a$ . 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  $\phi_s$ , (b) antivazební orbital  $\phi_a$ . V levém horním rohu je vyznačena použitá souřadná soustava (1 dílek =  $a_0$ ).