

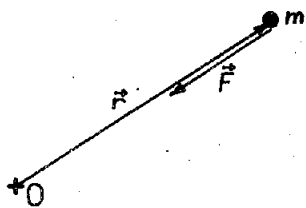
## VII. HARMONICKÝ OSCILÁTOR

### 1. Úvod

Ne náhodou věnujeme úvodní kapitulu významné fyzikální soustavě - jednorozměrnému (lineárnímu) harmonickému oscilátoru. Detailní rozbor kvantověmechanického řešení harmonického oscilátoru je neobyčejně důležitý z fyzikálního hlediska, neboť existuje velký počet nejrozličnějších 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

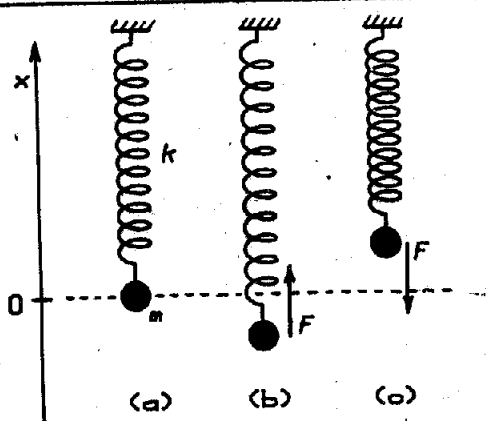
$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -k \vec{r} \quad (2a)$$

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 zavěšeno 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  $B, \varphi$  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  $\omega$  souvisí vztahem  $\omega = 2\pi/T$ . Každý oscilátor má svou vlastní frekvenci  $\omega$ , 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  $\xi$  do místa se souřadnicí  $\xi + d\xi$  je  $k \xi d\xi$  ( $-k\xi$  je síla působící v místě se souřadnicí  $\xi$  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  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$ ; 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  $2\varepsilon$  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  $\infty$  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  $\varepsilon$ ; položíme-li  $\varepsilon$  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  $\varepsilon_n$  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  $\Delta p$ , 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])

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

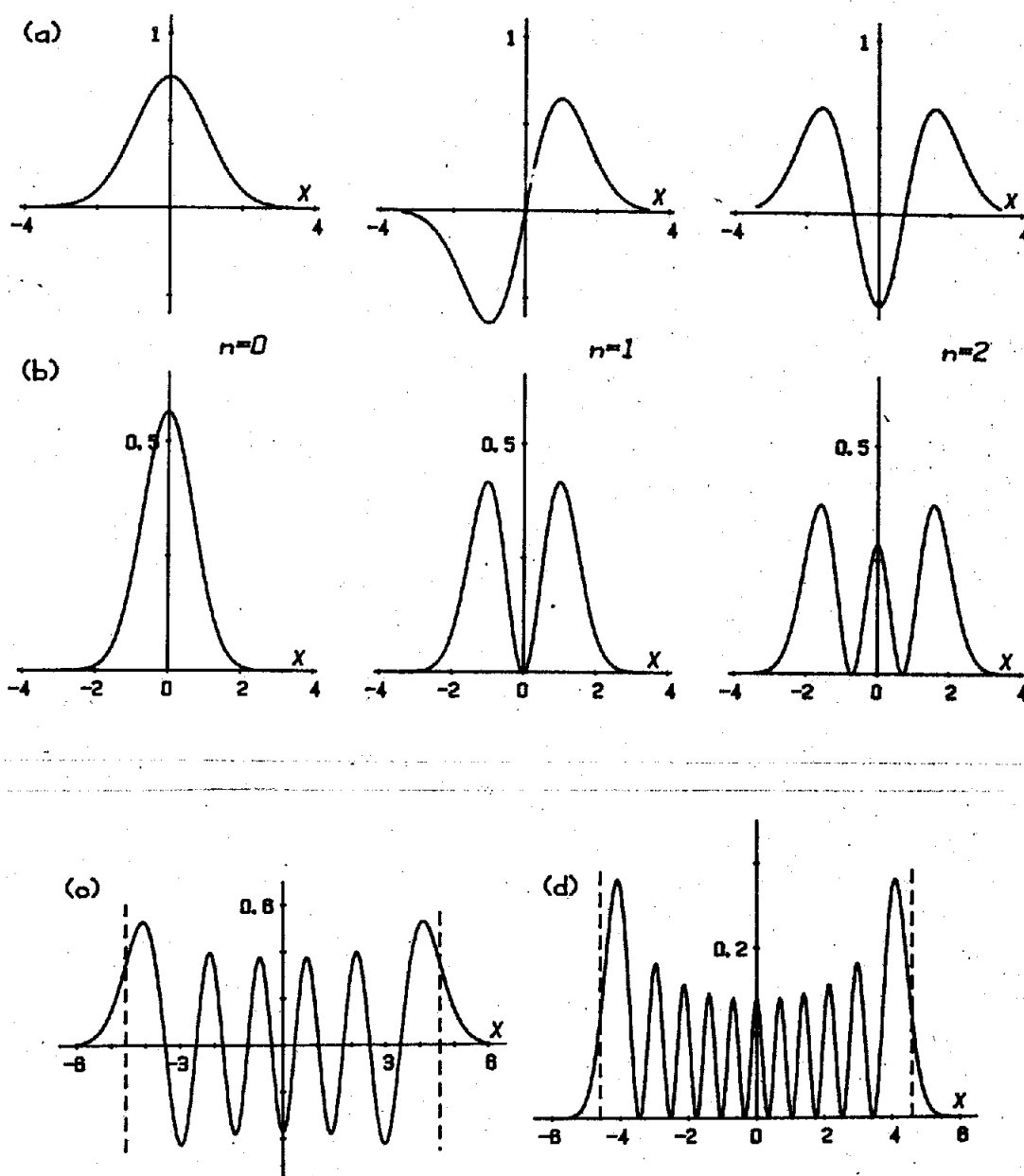
Vrátíme-li se k původní proměnné  $x = (\hbar/m\omega)^{1/2} X$ , budou normalizované vlnové funkce harmonického oscilátoru rovny

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

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  $\varepsilon_\nu$ . Tyto veličiny vyhovují Schrödingerově stacionární rovnici (11), takže platí

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

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

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

$$\hat{a} \mathcal{H} |v\rangle = (\mathcal{H} \hat{a} + \hat{a}) |v\rangle = \mathcal{H} \hat{a} |v\rangle + \hat{a} |v\rangle = \varepsilon_v \hat{a} |v\rangle$$

takže

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

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

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

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  $\hat{a} |v\rangle$ ,  $\hat{a}^+ |v\rangle$  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  $\varepsilon_0$ . 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:

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

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  $\omega_i$ .

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

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

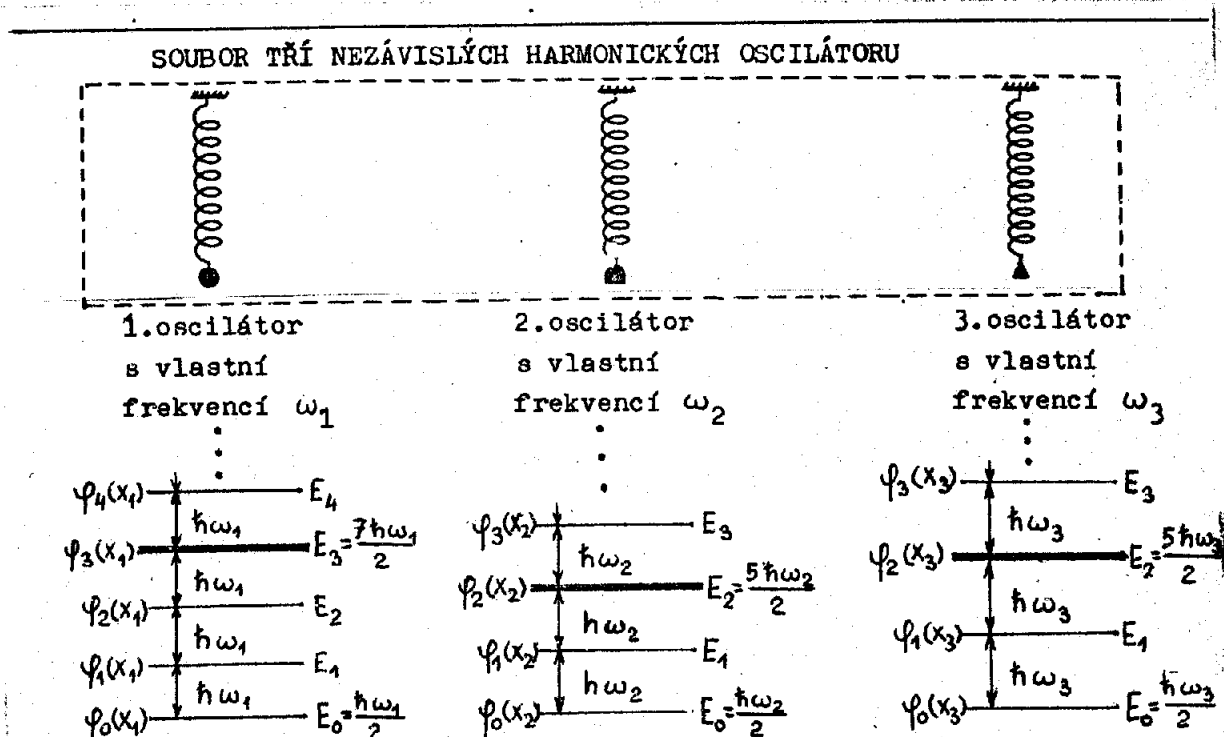
Vlnová funkce (stavový vektor) (59) odpovídá stavu souboru v němž 1. oscilátor (s frekvencí  $\omega_1$ ) je ve stavu  $\varphi_{n_1}(x_1)$ , 2. oscilátor

(s frekvencí  $\omega_2$ ) je ve stavu  $\varphi_{n_2}(x_2)$ , ..., N-tý oscilátor (s frekvencí

$\omega_N$ ) 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

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

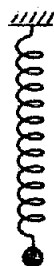
Energie oscilátoru v excitovaném stavu  $|n\rangle$  (tj.  $E'_n$ ) je tedy součtem  $n$  kvant energie velikosti  $\hbar\omega$ . Působením operátoru  $\hat{a}^+$  na stav  $|n\rangle$  dostáváme (viz (48)) stav  $|n+1\rangle$ , kterému přísluší energie  $(n+1)\hbar\omega$ ; energie oscilátoru je tedy 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).

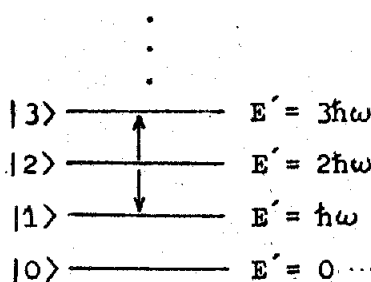
Zobecnění na soubor  $N$  nezávislých harmonických oscilátorů s vlastními frekvencemi  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$  je již snadné. Z energetického hlediska je soubor  $N$  oscilátorů ve stavu (59) (energií všech oscilátorů odečítáme od základního stavu)

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

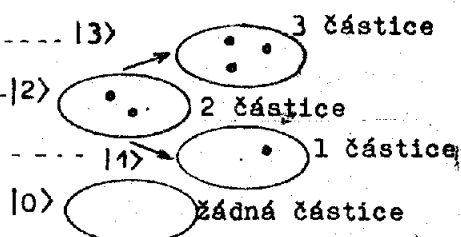
Harmonický  
oscilátor  
s vlastní  
frekvencí  $\omega$



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  $\hbar\omega$ . Přechemu 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). Přechod 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 <sup>1)</sup>, 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  $\kappa$  Boltzmannova konstanta a  $T$  absolutní teplota (vyjádřená v K).

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

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

takže

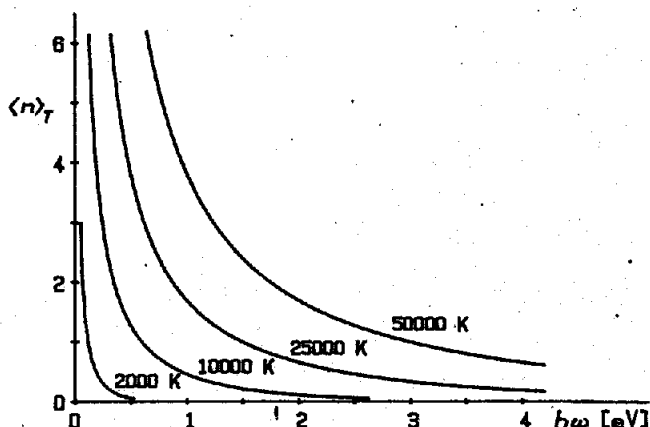
$$\langle E \rangle_T = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / \kappa T) - 1} \quad (65)$$

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 vysvitne 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  $A$

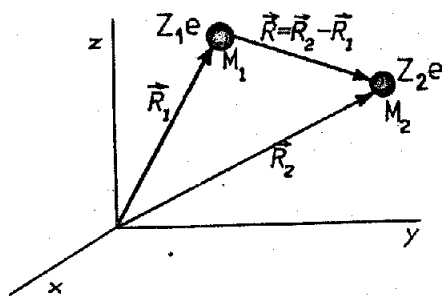
$$\langle A \rangle_T = Z^{-1} \sum_i \langle i | \mathcal{A} | i \rangle \exp(-E_i/kT) \quad (68)$$

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  $Z_1e, Z_2e$ .<sup>1)</sup> ( $Z_1, Z_2$  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  $\mathcal{H}_e$ .

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

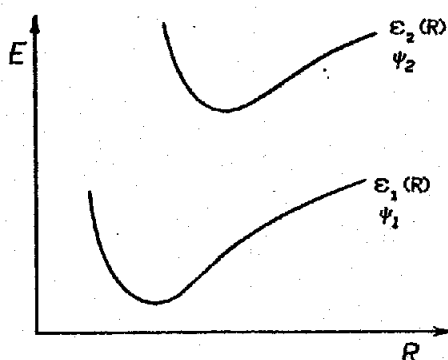
a jim odpovídající vlastní hodnoty energie, tzv. elektronové termy

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

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  $\psi_1$  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 ( $\psi_1$ ) a 1. excitovaného ( $\psi_2$ ) 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  $\psi_i$  (72a).

Naše aproximace spočívá v tom, že ze sumy (73) ponecháme pouze jediný člen (pro stav o němž 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  $\Phi_1$ ,  $\mathcal{H}_e$  jen na  $\psi_1$  a  $\mathcal{H}_e \psi_1 = E_1 \psi_1$ )

$$\mathcal{H} \Phi_1 \psi_1 = (\mathcal{T}_n + \mathcal{H}_e) \Phi_1 \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + \Phi_1 \mathcal{H}_e \psi_1 = \psi_1 \mathcal{T}_n \Phi_1 + E_1 \psi_1 \Phi_1$$

a potom levou i pravou stranu vynásobíme  $\psi_1^*$  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  $\Phi_1(R)$  :

$$(\mathcal{T}_n + E_1(\vec{R})) \Phi_1(\vec{R}) = E \Phi_1(\vec{R}) \quad (75)$$

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.

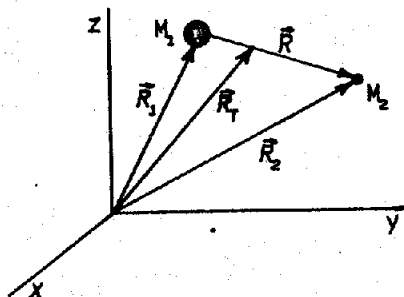
### 5.1.2) Problém dvou těles. Vibrační a rotační pohyb

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  $\mu$ , impuls  $\vec{P}$  a rychlost  $\vec{P}/\mu$  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  $F, \varphi$  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  $\mu$ . 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  $\mu$  v poli  $V(R)$ . Znamená to, řešit Schrödingerovu rovnici

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

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  $\infty$ , 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)

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

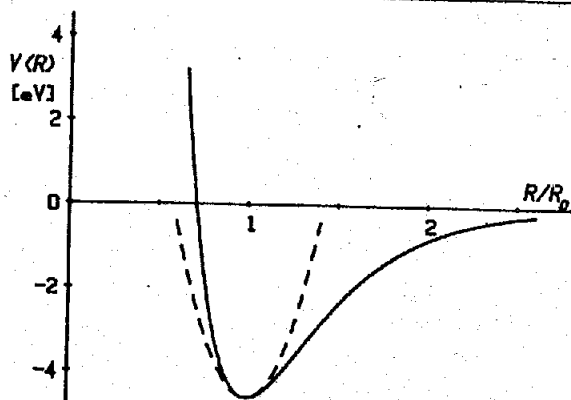
kde

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

Pro  $x=0$ , tj.  $R=R_0$ , má minimum  $V(R_0) = -D$ ;  $D$  je zřejmě disociační energie molekuly a konstanta  $\alpha$  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  $\text{cm}^{-1}$ )

Tabulka 2

Molekula	$\hbar^2/2\mu R_0^2 [\text{cm}^{-1}]$	$D [\text{cm}^{-1}]$	$\alpha$
$\text{H}_2$	60,8296	38292	1,440
$\text{HCl}$	10,5930	37244	2,380
$\text{I}_2$	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  $R = R_0$  ( $x=0$ )

$$V(x) = V(0) + \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x=0} \cdot x^2 + \dots =$$

$$= D(-1 + \alpha^2 x^2 + \dots) = -D + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots \quad (87)$$

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 funkcí 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  $\text{cm}^{-1}$ , budou ležet v rozmezí několika desítek až tisíc  $\text{cm}^{-1}$ . Tomu odpovídají vlnové délky od několika  $\mu\text{m}$  do stovek  $\mu\text{m}$ , takže se jedná o infračervenou oblast. Z (88) je vidět, že  $\omega$  roste s poklesem redukované hmotnosti  $\mu$  a s růstem konstant  $D, \alpha$ . Tak např. pro molekuly  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  jsou frekvence

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

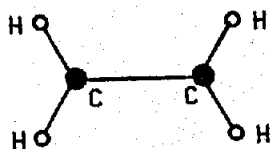
Chemická vazba mezi jádry je určována elektronovým obalem, který by měl být u obou molekul stejný, takže by měla být stejná i funkce  $V(R)$  (tzn. konstanty  $D, \alpha$ ). Protože však  $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{D}_2} / 2$ , mělo by platit

$\nu_{\text{H}_2} = \sqrt{2} \nu_{\text{D}_2}$ , což skutečně souhlasí s uvedenými experimentálními hodnotami. Naproti tomu u molekul s blízkými redukovanými hmotnostmi, ale různou stabilitou (různými  $D, \alpha$ ), bude frekvence vyšší pro stabilnější molekulu (je větší  $D$  a  $\alpha$ ); 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.

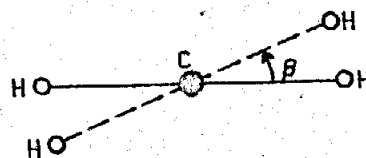
### 5.2) Torzní kmity

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<sub>2</sub> skupin kolem osy vytyčené C=C vazbou o úhel  $\beta$  vzhledem k druhé CH<sub>2</sub> skupině (obr.12). Protože stabilní konfigurace je



Obr.11

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

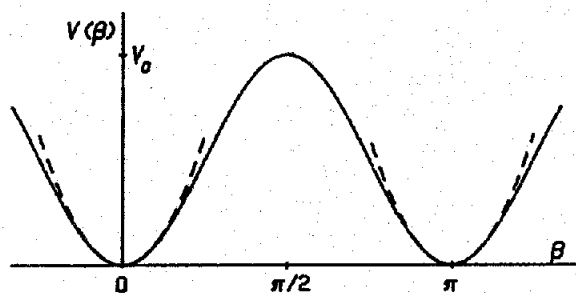


Obr.12

Torze molekuly ethyleny ( v pohledu ve směru C=C vazby). Jedna z CH<sub>2</sub> skupin je pootočena o úhel  $\beta$  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  $\beta$  ( 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

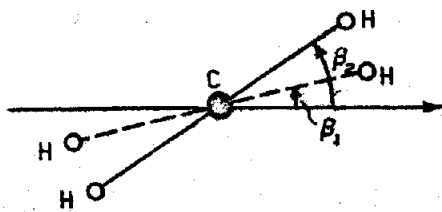
$$V(\beta) \approx V_0 \beta^2 \quad (91)$$

Molekula potom koná malé torzní kmity kolem rovnovážných poloh.

#### Klasické řešení

Označme  $\beta_1, \beta_2$  úhly, které svírají CH<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> skupiny vzhledem k ose C=C.





Obr.14

Ke klasickému řešení: úhly  $\beta_1, \beta_2$  které svírají  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_2$  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  $\omega_t \approx 825 \text{ cm}^{-1}$ .

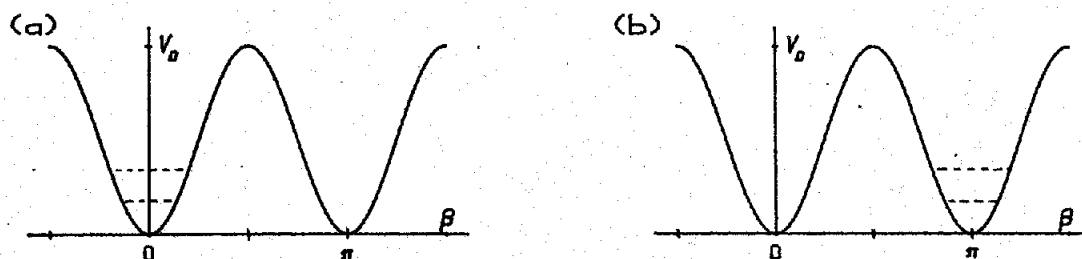
#### Kvantověmechanický přístup

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

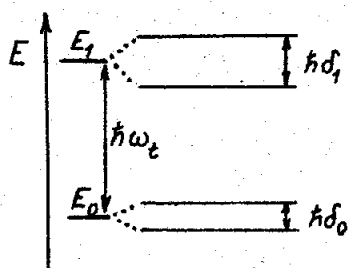
$\varphi_n^{(0)}(\beta)$ ,  $\varphi_n^{(\pi)}(\beta)$ , lokalizované v okolí  $\beta = 0$ , resp.  $\beta = \pi$ .



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  $\text{NH}_3$  v odst. V.2.4.1. Výpočty, obdobné těm které jsme prováděli u  $\text{NH}_3$ , 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  $\omega_t$  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

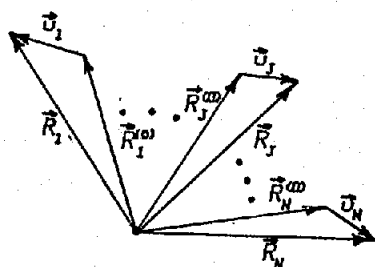
Kmity dvouatomové molekuly znamenaly pouhé zvětšování nebo zmenšování vzdálenosti jader ve směru jejich spojnice. Ve víceatomových molekulách je situace mnohem složitější, neboť vedle pouhé změny vzdálenosti dvojice jader se mění i úhly vazeb, může docházet k pootočení molekuly kolem některých vazeb 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].